

18.394

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA I



* 5 3 0 9 5 6 4 9 0 0 *
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

PROPIEDADES EN DISOLUCION DE
POLI(ARILOXIFOSFAZENOS)

MARIA JOSE FABRE GONZALEZ

DIRECTORA: Dra. IRMINA HERNANDEZ FUENTES

Catedrática de Química Física

Madrid, 1998

A mi madre

A mi esposo e hijo

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Física I de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección de la Dra. Dña. Irmina Hernández Fuentes, a quien quiero expresar mi gratitud por su dedicación a mi formación, así como por su continuo apoyo y la amistad que en ella siempre he encontrado.

Asimismo, deseo expresar mi agradecimiento:

Al Departamento de Química Física I, dirigido por el Dr. D. Javier Núñez Delgado, por todas las facilidades que me han sido dispensadas.

A la Dra. Dña. Inés Fernández de Piérola, cuyas sugerencias han supuesto una gran aportación a la realización de este trabajo.

Al Dr. D. Evaristo Riande, por su interés, colaboración y apoyo demostrados a lo largo de esta Tesis Doctoral.

Al Dr. D. Francisco Ortega, quien ha contribuido notablemente en la caracterización de los polímeros.

A los Dres. D. Arturo Horta y D. Enrique Saiz, por sus siempre acertados consejos y sugerencias.

Al Dr R. C. Haddon por la síntesis de algunos de los polímeros que han sido utilizados en esta Tesis, así como a la Dra. M. A. Gómez por habernos puesto en contacto

con él.

Al Dr. D. Gabino A. Carriedo y su equipo, por la síntesis de los compuestos modelo.

A D. Angel González González por la rápida y perfecta ejecución de los trabajos de delineación.

A D. David de Miguel por su eficaz trabajo en la edición de esta Memoria.

De forma muy especial quiero mencionar a mis compañeras de laboratorio:

A la Dra. Dña. Cristina Abradelo de Usera con quien he compartido muchas de las incidencias de este trabajo y en quien siempre he encontrado las palabras y el apoyo de una amiga.

A Dña. María Fernanda Rey-Stolle Valcarce, quien ha contribuido de una forma muy especial a la realización de esta Tesis Doctoral con su dedicación y continua ayuda y amistad.

A Dña. Isabel Carrillo Ramiro, por su apoyo, estímulo y amistad, desde que se incorporó a nuestro laboratorio.

A D. Angel Pérez y Dña. Carmen Sánchez, mis compañeros en la UNED, por toda la ayuda prestada.

Asimismo, quiero recordar a todas las personas que forman y han formado parte del grupo experimental de macromoléculas por su continuo interés y apoyo.

A mis compañeros del Departamento de Química Física I y a todas las personas que de una u otra forma han contribuido a la realización de este trabajo, deseo

expresarles mi sincero agradecimiento.

De forma muy especial quiero recordar a mi familia, a quienes dedico este trabajo, por haber sabido compartir y soportar pacientemente todas las incidencias del mismo. Sin ellos nunca hubiese sido posible llegar hasta aquí.

Finalmente quiero agradecer a la Universidad Complutense de Madrid la concesión de una Beca de Formación de Personal Investigador, así como al Ministerio de Educación y Ciencia por haber subvencionado este trabajo a través de los proyectos PR83-2953-C02-02 y PB89-0089.

INDICE

INDICE

	<u>Pag.</u>
I. INTRODUCCION.....	1
II. VISCOSIDAD.....	9
II.1. FUNDAMENTO TEORICO.....	9
II.1.1. Viscosidad de disoluciones macromoleculares.....	9
II.1.2. Determinación de la viscosidad intrínseca y constante de Huggins.....	10
II.1.3. Ecuación de Mark-Houwink-Sakurada.....	12
II.1.4. Dimensiones macromoleculares.....	13
II.2. EXPERIMENTAL.....	17
II.2.1. Materiales.....	17
II.2.1.1. Compuestos estudiados.....	17
II.2.1.2. Fraccionamiento del PBPP.....	17
II.2.1.3. Caracterización de las fracciones de PBPP por difusión de luz.....	19
<i>i) Equipo de medida.....</i>	22
<i>ii) Método operativo.....</i>	23
<i>iii) Resultados.....</i>	24
II.2.1.4. Disolventes.....	26
II.2.2. Equipo de medida.....	27
II.2.3. Método operativo.....	28
II.3. RESULTADOS.....	30
II.4. DISCUSION.....	49

II.4.1. Efecto del peso molecular en el comportamiento viscosimétrico del PBPP en Bz.....	50
II.4.2. Efecto de la temperatura en el comportamiento viscosimétrico del PBPP en Bz.....	51
II.4.3. Efecto del disolvente en la viscosidad del PBPP...	52
II.4.4. Parámetros K y a de Mark-Houwink-Sakurada para el PBPP en Bz a 25°C.....	54
II.4.5. Dimensiones sin perturbar y razón característica del PBPP.....	56
II.4.6. Efecto del grupo lateral en la viscosidad de poli(fosfazenos).....	58
III. VOLUMEN ESPECIFICO.....	60
III.1. FUNDAMENTO TEORICO.....	60
III.2. EXPERIMENTAL.....	63
III.2.1. Materiales.....	63
III.2.1.1. Compuestos estudiados.....	63
III.2.1.2. Disolventes.....	63
III.2.2. Equipo de medida.....	64
III.2.2.1. Limpieza y secado de la célula de medida.....	65
III.2.2.2. Calibrado.....	65
III.2.2.3. Método operativo.....	66
III.3. RESULTADOS.....	67
III.4. DISCUSION.....	85
IV. MOMENTO DIPOLAR.....	89

IV.1. FUNDAMENTO TEORICO: POLARIZACION DE UN DIELECTRICO.....	89
IV.1.1. Conceptos previos.....	89
IV.1.2. Dipolos permanentes o inducidos.....	90
IV.1.3. Vectores polarización y desplazamiento dieléctrico. Constante dieléctrica.....	91
IV.1.4. Relación entre la polarización y los campos interno y director.....	94
IV.1.5. Polarización de dieléctricos apolares. Ecuación de Clausius-Mossotti.....	96
IV.1.6. Aplicación de la ecuación de Clausius-Mossotti a dieléctricos polares.....	97
IV.1.7. Teoría de Debye. Aplicación al cálculo de momentos dipolares.....	99
IV.1.8. Método de extrapolación de Halverstadt y Kumler...	102
IV.1.9. Método de extrapolación de Guggenheim y Smith.....	104
IV.2. EXPERIMENTAL.....	106
IV.2.1. Materiales.....	106
IV.2.1.1. Compuestos estudiados.....	106
IV.2.1.2. Disolventes.....	107
IV.2.2. Determinación experimental de momentos dipolares.....	107
IV.2.2.1. Constante dieléctrica.....	107
<i>i) Equipo de medida.....</i>	107
<i>ii) Secado y control de la humedad.....</i>	111
<i>iii) Calibrado.....</i>	112
<i>iv) Método operativo.....</i>	114
IV.2.2.2. Incremento del índice de refracción.....	116
<i>i) Equipo de medida.....</i>	116

	<i>ii) Calibrado.....</i>	116
	<i>iii) Método operativo.....</i>	117
	IV.2.2.3. Volumen específico.....	117
IV.3.	RESULTADOS.....	118
	IV.3.1. Selección de la frecuencia de medida.....	118
	IV.3.2. Efecto del grupo lateral en el momento dipolar de poli(ariloxifosfazenos) y compuestos modelo....	121
IV.4.	DISCUSION.....	140
V.	FLUORESCENCIA.....	142
	V.1. FUNDAMENTOS TEORICOS.....	142
	V.1.1. Introducción a la fotofísica de polímeros.....	142
	V.1.2. Tipos de excímeros.....	144
	V.1.3. Formación de excímeros: migración de energía en sistemas poliméricos.....	147
	V.1.4. Esquemas cinéticos propuestos para la formación de excímero en sistemas poliméricos.....	150
	V.1.5. Variables que influyen en la emisión de excímero en sistemas poliméricos.....	154
	<i>i) Concentración.....</i>	154
	<i>ii) Peso molecular.....</i>	155
	<i>iii) Tacticidad.....</i>	155
	<i>iv) Temperatura.....</i>	155
	V.1.6. Movilidad de los grupos laterales.....	157
	V.1.7. Relación viscosidad-movilidad segmental.....	158
	V.1.8. Excímeros intramoleculares de largo alcance.....	161
V.2.	EXPERIMENTAL.....	163

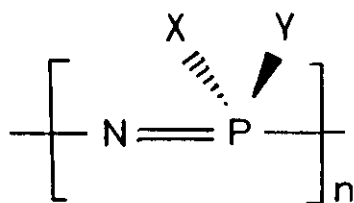
V.2.1. Materiales.....	163
V.2.2. Equipos de medida.....	164
V.3. RESULTADOS.....	166
V.4. DISCUSION DE RESULTADOS.....	182
V.4.1. Influencia de la temperatura en la razón de fluorescencia de poli(ariloxifosfazenos) y compuestos modelo.....	183
V.4.2. Influencia de la viscosidad en la razón de fluorescencia del PBPP.....	184
VI. RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	189
VII. BIBLIOGRAFIA.....	195

I. INTRODUCCION

I. INTRODUCCION

En las últimas décadas se ha producido un desarrollo espectacular en el campo de los materiales poliméricos de naturaleza inorgánica debido a las ventajas que presentan en comparación con las macromoléculas orgánicas, ya que subsanan deficiencias propias de las mismas al presentar mayor estabilidad térmica y oxidativa, sin perder las cualidades elásticas y flexibles que hacen útiles a muchos materiales poliméricos. Todo lo anterior hace que el estudio de los polímeros inorgánicos sea muy atractivo, no sólo desde el punto de vista tecnológico, sino también desde la investigación básica ya que, al ampliarse el conocimiento sobre el enlace químico a nuevos sistemas moleculares, se puede profundizar en el análisis de la relación estructura química-propiedades de los sistemas poliméricos. Asimismo, las características conformacionales de las cadenas inorgánicas son interesantes debido a que, tanto la longitud como el ángulo de enlace covalente entre la mayoría de los átomos inorgánicos son superiores a los que corresponden a cadenas carbonadas, y consecuentemente estos materiales presentarán distintas propiedades tanto en estado sólido como en disolución.

Entre todos los polímeros inorgánicos destacan los poli(fosfazenos) caracterizados por presentar propiedades químicas y físicas que habían sido atribuidas tradicionalmente a las moléculas de cadena orgánica. Los poli(fosfazenos) tienen en su esqueleto una alternancia de átomos de fósforo y nitrógeno formando estructuras cuya fórmula general se presenta en el Esquema I.1. donde x e y son dos grupos laterales, iguales o distintos, cuya naturaleza puede ser orgánica o inorgánica, responsables de las distintas propiedades físicas y químicas de estos polímeros¹⁻⁶.



Esquema I.1. Unidad repetitiva de poli(fosfazeno)

El método de síntesis más utilizado para obtener poli(fosfazenos) transcurre a través de un intermedio polimérico, llamado poli(dicloro-fosfazeno), PDCP, que actúa como sustrato en una reacción de sustitución nucleófila en la que los átomos de cloro son reemplazados por grupos orgánicos nucleófilos, generando los poli(organofosfazenos)¹⁻⁴, polímeros que combinan la naturaleza inorgánica (esqueleto) con la orgánica (grupos laterales). El polímero diclorado de partida se obtiene polimerizando el trímero cíclico hexaclorofosfazeno, a su vez generado térmicamente a partir de pentacloruro de fósforo y cloruro amónico⁷.

En general, el esqueleto de un poli(fosfazeno) no presenta la deslocalización electrónica que la alternancia de dobles enlaces -N=P-N=P- debería provocar, ni posee las restricciones conformacionales típicas de los sistemas π -conjugados de las cadenas orgánicas. Estos hechos son consecuencia de la unión $3d_{\pi}-2p_{\pi}$ entre los átomos de fósforo y nitrógeno que limita la deslocalización de electrones π a sólo tres átomos de la cadena siendo interrumpida en el nodo orbital del siguiente átomo de fósforo, y no impone severas restricciones rotacionales. Estas características son comunes a todos los poli(fosfazenos), por tanto las diferencias existentes en sus propiedades deben atribuirse a la naturaleza de los grupos laterales.

Entre todos los poli(organofosfazenos) destacan aquellos cuyos

grupos laterales son de tipo alcoxi o ariloxi. Estos polímeros tienen aplicaciones de alto interés tecnológico en función de la naturaleza del grupo lateral. Así, pueden ser materiales flexibles, formadores de fibras y films incoloros, elastómeros con temperaturas de transición vítrea muy bajas, o incluso presentar estructuras microcristalinas. La mayoría son más resistentes al fuego y a la oxidación que las fibras orgánicas, lo que permite su utilización como materiales ignífugos y de relleno para embalaje. Asimismo, con estos polímeros se fabrican sistemas hidráulicos y oleoductos, así como juntas y piezas para los mismos, incluso se utilizan como electrodos sólidos en baterías⁸. Por su bioestabilidad y biocompatibilidad se emplean como portadores de agentes bioquímicamente activos (fármacos) y anestésicos al igual que en la fabricación de órganos artificiales y piezas de reemplazo en el cuerpo humano⁴.

A pesar de la gran influencia que los grupos laterales ejercen en las propiedades de estos polímeros son escasos los estudios encaminados a averiguar el efecto que su tamaño, flexibilidad y polaridad tienen en sus propiedades⁹⁻¹². Siendo la mayoría de ellos estudios realizados en estado sólido¹⁰⁻¹². Esta polarización es común a todas las familias de poli(fosfazenos) tal y como lo demuestra la extensa bibliografía al respecto. En ella se abordan temas relacionados con transiciones térmicas¹⁰⁻¹⁹, morfología cristalina²⁰⁻²³, emisión fluorescente^{24,25} y propiedades dieléctricas y mecánicas¹³. Más reducida es la información existente sobre su comportamiento en disolución^{9,13,23-26} centrada básicamente en su caracterización utilizando para ello técnicas básicas en el estudio de macromoléculas. En trabajos anteriores se han puesto de manifiesto las dificultades experimentales existentes en su estudio en disolución, derivadas de su elevado peso molecular y razón de polidispersidad, así como de la posible asociación de las cadenas de

fosfazeno, hechos que provocan un comportamiento anómalo en cromatografía de permeación de gel, GPC^{34,35} y en la determinación de los parámetros viscosimétricos y de Mark-Houwink-Sakurada^{13,26,29,34}.

Con el fin de profundizar en el conocimiento del comportamiento en disolución de los poli(organofosfazenos) se ha seleccionado para este estudio un grupo de poli(ariloxifosfazenos) y se ha procedido a determinar algunas de sus propiedades en disolución.

La relación entre las conformaciones de una macromolécula y sus características estructurales (longitudes y ángulos de enlace, barreras de rotación interna, etc...) puede establecerse determinadas magnitudes, como la razón característica, $C_{\infty} = \langle r^2 \rangle_0 / nl^2$, siendo $\langle r^2 \rangle_0$ la distancia extremo-extremo cuadrática media de la cadena sin perturbar, y n el número de enlaces del esqueleto de longitud l, o el momento dipolar efectivo, μ_{ef} , que refleja el modo de rotación del grupo polar y está estrechamente relacionado con la conformación media de la macromolécula, que, por otra parte, tendrá influencia sobre magnitudes termodinámicas como el volumen específico parcial de las cadenas. Además de las magnitudes mencionadas, interesa abordar un estudio molecular utilizando una técnica espectroscópica como la fluorescencia que permita obtener información dinámico-conformacional relacionada con las características estructurales y locales del polímero y sobre los fenómenos que en él se producen en microdominios de, aproximadamente, 100 Å y cuya duración es del orden de nanosegundos.

Todo lo mencionado anteriormente ha llevado a realizar un estudio viscosimétrico, de difusión de luz, de volumen específico, dieléctrico y fotofísico sobre poli(ariloxifosfazenos) en disolución. Concretamente han sido seleccionados cuatro poli[bis(fenoxi)fosfazenos] con distintos sustituyentes en posición 4- del grupo fenoxi:

- Poli[bis(fenoxi)fosfazenos], PBPP; $x = y = -O-\text{C}_6\text{H}_5$
- Poli[bis(4-etilfenoxi)fosfazeno], PBEPP; $x = y = -O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CH}_3$
- Poli[bis(4-terc-butilfenoxi)fosfazeno], PBTBPP;

$$x = y = -O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_3$$
- Poli[bis(4-metoxifenoxi)fosfazeno], PBOMPP; $x = y = -O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$

Todos ellos responden al Esquema I.1.

Dichos polímeros se han sintetizado mediante reacciones de sustitución nucleófila realizadas sobre poli(diclorofosfazeno), PDCP, utilizando distintos agentes nucleófilos, según se haya seguido el método descrito por H. R. Allcock¹⁻⁴ o el modificado por R. C. Haddon³⁶.

El PBPP, muestra comercial suministrada por Aldrich Chemie, ha sido sintetizado siguiendo el método de Allcock, utilizando como agente nucleófilo fenóxido sódico y como sustrato de la sustitución el PDCP. Previamente a su utilización se ha sometido a un proceso de fraccionamiento y purificación descrito en el Capítulo II de esta Memoria.

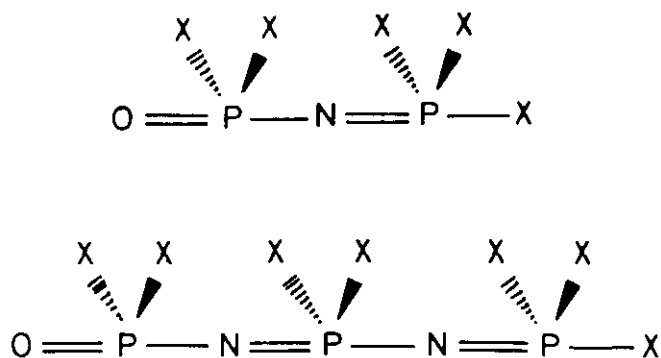
Las muestras de PBEPP, PBTBPP y PBOMPP, generosamente suministradas por el Dr. R. C. Haddon de los Laboratorios AT & T Bell, fueron sintetizadas empleando como agentes nucleófilos las correspondientes sales de talio, consiguiendo con ello un elevado porcentaje de sustitución de átomos de cloro por grupos arilóxido³⁶, superior al conseguido utilizando el método de Allcock sin modificar, tal y como ponen de manifiesto los espectros de resonancia magnética nuclear de fósforo, ³¹P-RMN, e infrarrojo, IR, de estos polímeros.

El método de Allcock genera poli(ariloxifosfazenos) en los que es muy posible la presencia de átomos de cloro no reemplazados en la reacción de sustitución nucleófila. Dichos átomos son susceptibles de hidrólisis con lo que en las cadenas pueden aparecer grupos capaces de formar enlaces de hidrógeno entre ellas, y por tanto provocar la formación de agregados³⁷. La

mencionada hidrólisis puede producirse, junto con fenómenos de entrecruzamiento o reordenamiento de las cadenas, tanto en el proceso de síntesis como en manipulaciones posteriores del polímero.

Todos estos hechos, nos han obligado a preparar las disoluciones poliméricas con muestra de polímero sin recuperar, para evitar obtener resultados no reproducibles. También se ha seguido este criterio en el caso de los polímeros sintetizados por el método de Haddon porque aunque la eficacia de la sustitución nucleófila es mayor no se verifica totalmente.

Asimismo, se han seleccionado los correspondientes compuestos modelo de los polímeros seleccionados anteriormente con el fin de obtener información sobre el auténtico efecto de los grupos laterales eliminando los posibles efectos de cadena en las propiedades en estudio. Estos compuestos son estructuras lineales con una o dos unidades repetitivas de ariloxifosfazeno, y que responden al Esquema I.2.

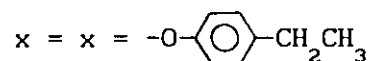


Esquema I.2. Esquema de los compuestos modelo: a) dímero y b) trímero.

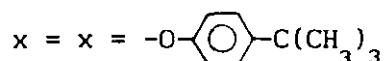
Concretamente han sido:

- Penta-(fenoxi)-oxodifosfazeno, PPODP; $x = x = -\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$

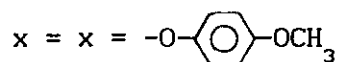
- Penta-(4-etilfenoxi)-oxodifosfazeno, PEPODP;



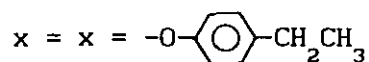
- Penta-(4-terc-butilfenoxi)-oxodifosfazeno, PTBPODP;



- Penta-(4-metoxifenoxi)-oxodifosfazeno, POMPODP;



- Hepta-(4-etilfenoxi)-oxotrifosfazeno, HEPOTP;



Estos compuestos han sido sintetizados por el Dr. G. A. Carriedo y colaboradores en el Dpto. de Química Organometálica de la Facultad de Química de la Universidad de Oviedo, siguiendo la síntesis propuesta por Allcock^{38,39}, con algunas modificaciones. Asimismo, dicho grupo ha procedido a su caracterización mediante análisis elemental y espectroscópico (IR, ¹H-RMN, ¹³C-RMN, ³¹P-RMN).

En el Capítulo II de esta Memoria se ha procedido a realizar un estudio viscosimétrico de los polímeros anteriormente citados. En primer lugar se presenta el fraccionamiento del PBPP y la caracterización por difusión de luz de las fracciones obtenidas, con el fin de poder determinar los parámetros de la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada, y las dimensiones sin perturbar, según el método de Stockmayer-Fixman para dicho polímero en benceno a 25°C. Por otra parte se ha analizado el comportamiento viscosimétrico del PBPP en función de la naturaleza del disolvente y la temperatura, finalizando con el análisis del efecto del grupo lateral.

En el Capítulo III se compara el volumen específico parcial de los poli(ariloxifosfazenos) seleccionados en benceno a distintas temperaturas de trabajo, con el fin de obtener la influencia del grupo lateral y la temperatura sobre dicha magnitud. Asimismo, se comparan con el correspondiente volumen específico obtenido para el respectivo compuesto modelo.

El estudio dieléctrico en función del grupo lateral realizado sobre

polímeros y compuestos modelo se incluye en el Capítulo IV.

Finalmente, el Capítulo V, relativo a fotofísica, se ocupará de la variación de la emisión fluorescente con el grupo lateral, disolvente, temperatura y viscosidad, así como, de la determinación del mecanismo dominante en la formación de excímero en estos polímeros.

En el Capítulo VI se resume el trabajo realizado destacando las conclusiones más significativas y el Capítulo VII incluye la bibliografía consultada.

Bibliografía Introducción:

1. H.R. Allcock, R.L. Kugel; *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 4216; *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 1716
2. H.R. Allcock, R.L. Kugel, K.J. Valau; *Inorg. Chem.*, 1966, 5, 1709
3. H.R. Allcock; "*Phosphorus-Nitrogen Comounds*", Academic Press, New York, 1972
4. H.R. Allcock; *Chem. Eng. News*, 1985, 63, 22
5. M. Zeldin, K.J. Wynne, H.R. Allcock; *Inorganic and Organometallic Polymer*, ACS Symposium Series 360; American Chemical Society, Washinton, DC, 1988
6. N.S. Schneider, C.R. Desper, J.J. Beres; "*In Liquid Cristalline Order in Polymers*", A. Buumstein Ed.; Academic Press: New York, 1978, Capítulo 9
7. H.N. Stokes; *J. Am. Chem. Soc.*, 1897, 19, 782
8. P.M. Blonsky, D.F. Shriver, P.E. Austin, H.R. Allcock; *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, 106, 6854; *Polym. Mater. Eng.*, 1985, 53, 118
9. R.E. Singler, G.L. Hagnauer, N.S. Schneider, B.R. Laliberte, R.E. Sacher, R.W. Matton; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1974, 12, 433
10. H.R. Allcock, M.S. Connolly, J.T. Sisko, S. Alshali; *Macromolecules*, 1988, 21, 323
11. H. Tanaka, M.A. Gómez, A.E. Tonelli, S.V. Chichester-Hicks, R.C. Haddon; *Macromolecules*, 1988, 21, 2301; 1989, 22, 1031
12. M.A. Gómez, C. Marco, J.G. Fatou, T.N. Bowmer, R.C. Haddon, S.V. Chichester-Hicks; *Macromolecules*, 1991, 24, 3276; 1991, 24, 4827
13. G. Allen, C.J. Lewis, S.M. Todd; *Polymer*, 1970, 11, 44
14. N.S. Schneider, C.R. Desper, R.E. Singler; *J. Appl. Polym. Sci.*, 1976, 20, 3078

15. D.C. Sun, J.H. Magill; *Polymer*, 1987, 28, 1243
16. S.R.Kozmiski, I.R. Harrison; *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, 27, 1783
17. T. Masuko, R.L. Simeone, J.H. Magill, D.J. Plazek; *Macromolecules*, 1984, 17, 2857
18. M. Kojima, J.H. Magill; *Makromol. Chem.*, 1985, 186, 649
19. S.G. Young, J.H. Magill; *Macromolecules*, 1989, 22, 2549
20. T.P. Russell, D.P. Anderson, R.S. Stein, L.R. Desper, J.J. Beres, N.S. Schneider; *Macromolecules*, 1984, 17, 1795
21. M. Kojima, J.H. Magill; *Polym. Commun.*, 1983, 24, 329
22. M. Kojima, W. Kluge, J.H. Magill; *Macromolecules*, 1984, 17, 1421
23. M. Kojima, J.H. Magill; *Polymer*, 1989, 30, 1856
24. J.S. Hargreaves, S.E. Webber; *Polym. Photochem.*, 1982, 2, 329
25. A.S. Yeung, C.W. Frank; *Polym. Prepr.*, 1986, 27, 214
26. G.L. Hagnauer, B.R. Laliberte; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1976, 14, 367
27. D.P. Tate; *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1974, 48, 33
28. D.W. Carlson, E. O'Rourke, J.K. Valaitis, A.G. Altenau; *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1976, 14, 1379
29. A.L. Andrady, J.E. Mark; *Eur. Polym. J.*, 1981, 17, 323
30. J. Bravo, M.P. Tarazona, A. Roig, E. Saíz; *An. Quim.*, 1991, 87, 27
31. J. Bravo, M.P. Tarazona, E. Saíz; *Macromolecules*, 1991, 24, 4089
32. M.P. Tarazona, J. Bravo, M.M. Rodrigo, E. Saíz; *Polym. Bull.*, 1991, 26, 465
33. A.S. Yeung, C.W. Frank, R.E. Singler; *Polymer*, 1990, 31, 1092
34. T.H. Mourey, S.M. Miller, W.T. Ferrar, T.R. Molaire; *Macromolecules*, 1989, 22, 4286
35. R.H. Neilson, R.R. Ford, R. Hani, A.K. Roy, G.M. Scheide, U.G. Wettermark, P. Wisian-Neilson; *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div.*

Polym. Chem.) 1987, 28, 442

36. R.C. Haddon, S.V. Chichester-Hicks; *Macromolecules*, 1989, 22, 1027
37. G.L. Hagnauer, N.S. Schneider; *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1972, 10, 69
38. H.R. Allcock, N.M. Tollefson, R.R. Whittle; *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, 107, 5166
39. H.R. Allcock, D.C. Ngo, M. Parvez, R.R. Whittle, W.J. Birdsall; *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, 113, 2628

II. VISCOSIDAD

II. VISCOSIDAD

II.1. FUNDAMENTO TEORICO

II.1.1. Viscosidad de disoluciones macromoleculares

La viscosidad es una propiedad de los fluidos que refleja la resistencia, debida al rozamiento, que unas partes del fluido oponen al desplazamiento relativo de otras.

Desde un punto de vista microscópico, las fuerzas intermoleculares son las responsables de la viscosidad y según el tipo de fuerzas intermoleculares presentes en el fluido, se pueden distinguir distintos comportamientos viscosos.

En las disoluciones el disolvente ve incrementada su viscosidad por la presencia del soluto. Este incremento es todavía más acusado cuando el soluto es un compuesto macromolecular. Debido a su gran tamaño estas moléculas se extienden sobre regiones del líquido muy amplias, dificultando su desplazamiento relativo.

Tres son los factores determinantes de la viscosidad de una disolución polimérica: el peso molecular del polímero, la conformación que adopta el mismo en la disolución y las interacciones entre los componentes de la disolución. Por tanto, analizar el comportamiento viscoso de sistemas polímero-disolvente es fundamental para la caracterización de las macromoléculas¹.

Para un determinado peso molecular, el tamaño del ovillo macromolecular depende de las interacciones polímero-disolvente y de la temperatura.

Si el disolvente es de buena calidad termodinámica en relación al polímero, el ovillo tiende a extenderse sobre un volumen mayor en la

disolución, que cuando el disolvente no interacciona favorablemente con el soluto. Hay una situación en la que las interacciones polímero-disolvente y polímero-polímero se compensan, entonces la macromolécula ocupa el mismo volumen que si los eslabones de la cadena se supusieran penetrables, es decir, no existiera volumen excluido. En estas condiciones, la cadena se encuentra en estado no perturbado, también conocido como *estado theta*. Esta situación se alcanza a una cierta temperatura: *temperatura theta*. Cuando la temperatura de la disolución es mayor que la temperatura theta las interacciones polímero-disolvente son favorables, de modo que las cadenas tienden a ocupar el mayor espacio posible. Esto provoca una expansión del ovillo en la disolución porque los eslabones de la cadena se repelen unos a otros. Por tanto, para temperaturas superiores a la temperatura theta existe volumen excluido positivo.

II.1.2. Determinación de la viscosidad intrínseca y la constante de Huggins

La forma más conveniente y general de expresar la relación entre la viscosidad de una disolución diluida de polímero, η , la viscosidad del disolvente, η_0 , y la concentración, c , es a través del polinomio

$$\eta/\eta_0 - 1 = \eta_r - 1 = \eta_{sp} = a_0 c + a_1 c^2 + a_2 c^3 + \dots \quad (\text{II.1})$$

siendo η_r y η_{sp} las viscosidades relativa y específica, respectivamente, y a_0 la viscosidad intrínseca, $[\eta]$. Dicha ecuación puede reescribirse en la forma

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k_H [\eta]^2 c + k_2 [\eta]^3 c^2 + \dots \quad (\text{II.2})$$

en la que η_{sp}/c es la viscosidad específica reducida. Si se prescinde del tercer término y siguientes, la ec. (II.2) toma la forma más común de la ecuación de Huggins², siendo k_H la constante de Huggins.

La dependencia entre la viscosidad intrínseca y la concentración también puede describirse con la ecuación de Kraemer³

$$\ln \eta_r/c = [\eta] - k_K [\eta]^2 c - k'_2 [\eta]^3 c^2 + \dots \quad (\text{II.3})$$

siendo k_K la llamada constante de Kraemer. Debiéndose cumplir que la suma de las constantes k_H y k_K debe valer 0,5.

Cuando los pesos moleculares de los polímeros no son excesivamente altos los resultados de viscosidad para concentraciones inferiores al 1% pueden ser descritos correctamente con las ec. (II.2) y (II.3) prescindiendo de los términos cuadráticos y superiores. Sin embargo, ocurre frecuentemente que ambas extrapolaciones no tienen un valor común de sus ordenadas en el origen y el valor de $k_H + k_K$ obtenido a partir de ellas difiere de 0,5⁴⁻⁶. La causa de estas desviaciones, según pone de manifiesto Bohdanecky⁷, puede ser debida a lo inadecuado de las extrapolaciones lineales, incluso para disoluciones con viscosidades específicas bajas, $\eta_{sp} < 0,7$, especialmente si $k_H > 0,5$. El error en el valor de k_H puede llegar a ser mayor del 100%

Otras ecuaciones han sido propuestas con el fin de evitar las deficiencias de la aproximación lineal. Entre ellas cabe mencionar la propuesta por Schulz-Blaschke⁸

$$\eta_{sp}/c = [\eta] (1 + k_{SB} \eta_{sp} + \dots) \quad (\text{II.4})$$

siendo k_{SB} la constante de Schulz-Blaschke. Asimismo, Heller establece las extrapolaciones⁹

$$c/\eta_{sp} = 1/[\eta] - k_H c + \dots \quad (II.5)$$

$$c/\ln\eta_r = 1/[\eta] + k_K c + \dots \quad (II.6)$$

obtenidas de las ec. (II.2) y (II.3).

II.1.3. Ecuación de Mark-Houwink-Sakurada

La viscosidad intrínseca de un polímero en disolución depende del disolvente utilizado y de la temperatura. Para un determinado disolvente a una cierta temperatura, la viscosidad intrínseca del polímero, $[\eta]$, aumenta con el peso molecular. Esta dependencia responde a la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada

$$[\eta] = KM^a \quad (II.7)$$

donde K y a son constantes típicas para cada sistema polímero-disolvente-temperatura. Cuando el polímero se encuentra en condiciones theta, $a = 0,5$ y para temperaturas superiores a la temperatura θ , a adopta valores comprendidos entre 0,5 y 0,8, incluso puede superarlos como ocurre en el caso de cadenas rígidas.

Dado que la ecuación de Mark-Houwink-Sakurada proporciona una dependencia entre la viscosidad intrínseca del polímero y su peso molecular, en aquellos sistemas en los que los parámetros K y a de Mark-Houwink-Sakurada sean conocidos, se puede utilizar la técnica

viscosimétrica para determinar el peso molecular de muestras de polímero. El peso molecular así obtenido es el peso molecular promedio viscoso, \bar{M}_v .

Este método de determinación de pesos moleculares no es absoluto, puesto que para poder obtener el peso molecular hay que determinar previamente los parámetros K y a . Estos parámetros se obtienen de la extrapolación lineal de $\ln[\eta]$ vs $\ln M$ para muestras del mismo polímero, cuyos pesos moleculares absolutos sean conocidos y sus viscosidades intrínsecas se hayan determinado en el disolvente y temperatura seleccionados.

II.1.4. Dimensiones macromoleculares

La magnitud más utilizada para caracterizar el tamaño de una macromolécula en disolución es la distancia extremo-extremo de la cadena en su valor cuadrático medio, $\langle r^2 \rangle$, ya que refleja la dimensión efectiva de la cadena de polímero.

Las dimensiones de una macromolécula en disolución dependen de las interacciones polímero-polímero, tanto de corto como de largo alcance, y de las interacciones polímero-disolvente. En buenos disolventes las interacciones polímero-disolvente están favorecidas frente a las polímero-polímero y, por tanto, la cadena evita conformaciones compactas en las que el contacto entre eslabones es mayor. Para ello tiende a expandirse, aumentando así sus dimensiones. Por el contrario en malos disolventes las interacciones polímero-polímero son dominantes, con lo que la cadena tiende a replegarse sobre sí misma y, por tanto, sus dimensiones disminuyen. En condiciones theta, la macromolécula se encuentra en el estado no perturbado, en el que las interacciones polímero-disolvente se

compensan con las de largo alcance y, por lo tanto, la cadena tiende a adoptar todas las conformaciones que su geometría molecular (longitudes y ángulos de enlace) le permita. Las dimensiones de la cadena en estas condiciones son las dimensiones sin perturbar, $\langle r^2 \rangle_0$.

Las dimensiones sin perturbar de un polímero se pueden obtener experimentalmente determinando su viscosidad intrínseca, $[\eta]$. Esta magnitud refleja el volumen hidrodinámico efectivo del polímero, V_e ($V_e \propto R_e^3$, R_e es el radio hidrodinámico efectivo de la cadena).

$$[\eta] \propto R_e^3/M \quad (\text{II.8})$$

Distintas teorías¹⁰⁻¹² han demostrado que para cadenas suficientemente largas, el radio hidrodinámico efectivo varía directamente con un parámetro lineal de la macromolécula con distribución gaussiana. Este parámetro puede ser la raíz cuadrada del valor cuadrático medio de la distancia extremo-extremo de la cadena, $\langle r^2 \rangle^{1/2}$, y entonces se puede obtener la relación entre $[\eta]$ y las dimensiones de la cadena, $\langle r^2 \rangle$,

$$[\eta] = \Phi_0 \frac{\langle r^2 \rangle^{3/2}}{M} \quad (\text{II.9})$$

Si se consideran condiciones theta, la ec. (II.9) puede escribirse

$$[\eta]_{\theta} = \Phi_0 \left(\frac{\langle r^2 \rangle_0}{M} \right)^{3/2} M^{1/2} \quad (\text{II.10})$$

siendo Φ_0 la constante universal de Flory, cuyo valor experimental es $2,5 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, si $\langle r^2 \rangle$ se expresa en cm^2 y $[\eta]_{\theta}$ en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Esta

constante es independiente de la temperatura, disolvente y características de la cadena. Teniendo en cuenta que en condiciones θ , $\langle r^2 \rangle_0$ es directamente proporcional a M , el cociente $\langle r^2 \rangle_0 / M$ es una constante. Esto permite designar a $\Phi_0 [\langle r^2 \rangle_0 / M]^{3/2}$ como K_θ , constante característica de las interacciones de corto alcance de los segmentos de la cadena y dependiente de la temperatura, con lo que la ec. (II.10) se transforma en

$$[\eta]_\theta = K_\theta M^{1/2} \quad (\text{II.11})$$

Esta expresión indica que las dimensiones sin perturbar de un polímero pueden obtenerse mediante medidas de viscosidad, en condiciones theta.

Cuando la cadena está en estado perturbado (buenos o malos disolventes) también se puede determinar $\langle r^2 \rangle_0$ teniendo en cuenta la relación de Flory-Fox¹³

$$\langle r^2 \rangle = \alpha^2 \langle r^2 \rangle_0 \quad (\text{II.12})$$

en la que α es el coeficiente de expansión lineal de la cadena, que adopta valores superiores, inferiores o es igual a la unidad, según que la temperatura de la disolución sea mayor, menor o igual que la temperatura theta.

Combinando adecuadamente las ecs. (II.10), (II.11) y (II.12) se puede escribir

$$[\eta] = \alpha^3 [\eta]_\theta \quad (\text{II.13})$$

y considerando la ec. (II.11) resulta

$$[\eta] = \alpha^3 K_{\theta} M^{1/2} \quad (\text{II.14})$$

Esta expresión permite determinar $\langle r^2 \rangle_0$ a través de K_{θ} , siempre que α sea conocido.

Cuando el peso molecular del polímero tiende a cero, α tiende a la unidad¹⁴. Este hecho permite obtener las dimensiones sin perturbar extrapolando a peso molecular cero los datos de $[\eta]$ obtenidos fuera de condiciones theta para un intervalo amplio de pesos moleculares. Existen distintos métodos de extrapolación según la dependencia entre α y el peso molecular propuesta. De todos ellos destaca, por su sencillez, el de Stockmayer y Fixman¹⁵, ec. (II.15)

$$[\eta]/M^{1/2} = K_{\theta} + 0,51 \phi_0 B M^{1/2} \quad (\text{II.15})$$

en el que B es un parámetro característico de las interacciones polímero-disolvente. Este método permite obtener $\langle r^2 \rangle_0$ a través de K_{θ} , ordenada en el origen de la representación $[\eta]/M^{1/2}$ vs $M^{1/2}$ y conduce a buenos resultados siempre que las $[\eta]$ se hayan determinado en condiciones no muy alejadas del estado theta.

A pesar de ser $\langle r^2 \rangle_0$ la magnitud más utilizada para describir el tamaño de una macromolécula, no es la más adecuada, ya que es función del peso molecular de la cadena. Para evitar esta dependencia se suele utilizar otra magnitud conformacional, propia de cada estructura polimérica, llamada razón característica, C_{∞} , y definida por

$$C_{\infty} = \lim_{n \rightarrow \infty} C_n \quad (\text{II.16})$$

siendo C_n el cociente $\langle r^2 \rangle_0 / (nl^2)$, donde n es el número de eslabones de la cadena y l la longitud de los mismos. Para una macromolécula esta magnitud refleja la desviación de sus dimensiones sin perturbar respecto a las que le corresponderían según el modelo de rotación libre¹⁵.

II.2. EXPERIMENTAL

II.2.1. Materiales

II.2.1.1. Polímeros

Los polímeros seleccionadas para el estudio viscosimétrico han sido:

- Poli[bis(fenoxi)fosfazeno], PBPP, fracciones de distinto peso molecular.
- Poli[bis(4-etilfenoxi)fosfazeno], PBEPP
- Poli[bis(4-terc-butilfenoxi)fosfazeno], PBTBPP

Los pesos moleculares del PBEPP y PBTBPP han sido previamente determinados por cromatografía de permeación de gel, GPC, resultando ser en ambos casos de varios millones^{16,17}.

II.2.1.2. Fraccionamiento del PBPP

Antes de ser utilizada, la muestra de PBPP comercial se ha sometido a un proceso simultáneo de purificación y fraccionamiento por precipitación fraccionada, tanto para eliminar posibles impurezas procedentes de la síntesis, como para obtener fracciones de distinto peso molecular, con una

distribución de pesos moleculares más estrecha que la de el polímero inicial.

El método de fraccionamiento utilizado ha sido la precipitación fraccionada realizándole en triángulo a temperatura constante. La etapa básica de todo fraccionamiento por precipitación es la separación de la disolución polimérica en dos fases. Esta separación se consigue por adición de un precipitante del polímero, provocando una inmiscibilidad escalonada que permite aislar fracciones sucesivas. La ley de reparto seguida por las fracciones de distinto peso molecular es

$$\ln(\phi_1''/\phi_1') = A M_1 \quad (\text{II.17})$$

donde ϕ_1'' es la fracción en volumen de cadenas cuyo peso molecular es M_1 en la fase más concentrada, ϕ_1' es la fracción en volumen de M_1 en la fase más diluida y A viene dado por la expresión

$$A = (v_2/V_1) [2\chi (\phi_1' - \phi_1'') - \ln(\phi_1''/\phi_1')] \quad (\text{II.18})$$

siendo v_2 el volumen específico del polímero, V_1 el volumen molar del disolvente y χ el parámetro de interacción polímero-disolvente.

La ec. (II.17) indica que las dos fases consideradas tienen distinta concentración de polímero de tal forma que las cadenas van a la fase más concentrada en tanta mayor proporción cuanto más elevado es su peso molecular, M_1 .

Mediante esta técnica de fraccionamiento se han obtenido las siguientes fracciones de PBPP: PBPP-2, PBPP-3, PBPP-4, PBPP-5 y PBPP-6. Para las tres primeras el sistema disolvente/precipitante utilizado ha sido el formado por tolueno/metanol. Las fracciones PBPP-5 y PBPP-6 se han

obtenido empleando el par tetrahidrofurano/metanol¹⁸. En ambos casos se ha partido de una disolución de PBPP y sobre ella se ha añadido el precipitante provocando la separación de dos fases en la disolución: fase disuelta, o sobrenadante, y fase precipitada, que han sido separadas por decantación tras varios días de espera a baja temperatura. Disolvente y precipitante de la fase disuelta han sido eliminados por evaporación para así aislar el polímero. Con las dos fracciones obtenidas se procedía a preparar sendas disoluciones que se sometían al mismo proceso descrito anteriormente. Repitiendo sucesivamente este tratamiento se ha conseguido aislar un conjunto de fracciones del polímero de distintos pesos moleculares.

La fracción PBPP-1 se ha obtenido a partir de la PBPP-4 por fraccionamiento por tamaño.

II.2.1.3. Caracterización de las fracciones de PBPP por difusión de luz

Las fracciones de PBPP obtenidas se han caracterizado por difusión de luz.

La difusión de luz es un fenómeno observable cuando la luz atraviesa un medio material. Si dicho medio es un líquido o una disolución, la difusión observada se debe a las fluctuaciones locales de densidad y concentración en la disolución provocadas por la agitación térmica. Si la disolución es macromolecular la intensidad de luz difundida es mayor que si el soluto es de bajo peso molecular, tanto por su elevado tamaño, como por las fluctuaciones suplementarias procedentes de los cambios de forma de la macromolécula, también ocasionados por la agitación térmica.

La difusión de luz clásica aplicada al estudio de disoluciones

macromoleculares permite obtener¹⁹ el peso molecular promedio en peso del polímero, \bar{M}_w , relacionado con el tamaño de la partícula difusora, el segundo coeficiente del virial, A_2 , relacionado con las interacciones polímero-disolvente existentes en la disolución, y el radio de giro cuadrático medio, $\langle s^2 \rangle$, magnitud conformacional de elevada importancia, ya que es el promedio de las distancias de los átomos de la cadena respecto al centro de masas de la misma.

Las magnitudes macromoleculares descritas anteriormente se obtienen midiendo al intensidad de luz difundida por disoluciones del polímero de distinta concentración, c , a varios ángulos de observación, θ , mediante el método gráfico ideado por Zimm²⁰, más conocido por diagrama de Zimm. Este método propone la obtención de \bar{M}_w a partir de la doble extrapolación de la intensidad de luz difundida por la macromolécula en disolución a ángulo de observación cero ($\theta \rightarrow 0$) y a concentración de polímero cero ($c \rightarrow 0$), mediante las expresiones

$$[Kc/\Delta R_\theta]_{\theta \rightarrow 0} = \frac{1}{\bar{M}_w} + 2A_2c + \dots \quad (\text{II.19})$$

$$[Kc/\Delta R_\theta]_{c \rightarrow 0} = \frac{1}{\bar{M}_w} + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2 \bar{M}_w} \langle s^2 \rangle \sin^2(\theta/2) + \dots \quad (\text{II.20})$$

K es la llamada constante óptica del sistema y viene dada por

$$K = \frac{4\pi^2 n_0^2}{\lambda_0^4 N_A} \left(\frac{dn}{dc} \right)^2 \quad (\text{II.21})$$

siendo n_0 el índice de refracción del disolvente puro, λ_0 la longitud de onda de la luz incidente en el vacío y (dn/dc) la variación del índice de

refracción con la concentración del sistema polímero-disolvente en estudio.

ΔR_{θ} es el incremento de la razón Rayleigh de la disolución respecto al disolvente puro, $\Delta R_{\theta} = R_{\theta}(\text{disolución}) - R_{\theta}(\text{disolvente})$. La razón Rayleigh está definida por la expresión

$$R_{\theta} = i_{\theta} \frac{r^2}{I_0} \quad (\text{II.22})$$

siendo i_{θ} la intensidad de luz difundida por unidad de volumen al ángulo de observación θ , r la distancia entre la muestra y el detector e I_0 la intensidad de la radiación incidente. Teniendo en cuenta las leyes del electromagnetismo que regulan el mecanismo de difusión de la luz se puede relacionar la intensidad de la luz difundida, I' , con I_0 . En el caso de utilizar luz polarizada en un plano perpendicular al de la difusión la relación existente entre I' e I_0 viene dada por

$$I' = \frac{I_0}{r^2} \alpha^2 \left(\frac{2\pi}{\lambda_0} \right)^4 \quad (\text{II.23})$$

donde α es la polarizabilidad de la molécula causante de la difusión. Si por unidad de volumen hay N moléculas, la intensidad total de luz difundida, i_{θ} , será N veces I' ($i_{\theta} = NI'$). Teniendo ésto en cuenta la ec. (II.22) se transforma en

$$R_{\theta} = \frac{16\pi^4}{\lambda_0^4} N\alpha^2 \quad (\text{II.24})$$

Todo lo expuesto obliga a determinar la variación del índice de refracción con la concentración, (dn/dc) , para el sistema

polímero-disolvente objeto de estudio. Asimismo, hay que medir la intensidad de luz difundida por el disolvente y por disoluciones de diferente concentración para hallar ΔR_θ a distintas concentraciones y poder extrapolar a $c \rightarrow 0$. Además, dado que ΔR_θ depende también del ángulo de observación, θ , las medidas de intensidad de luz difundida hay que realizarlas, para cada concentración, a varios ángulos de observación, para poder extrapolar a $\theta \rightarrow 0^\circ$

La representación de $Kc/\Delta R_\theta$ frente a la variable combinada $x = \text{sen}^2(\theta/2) + \beta c$ ($\beta =$ constante numérica) que contempla tanto la influencia del ángulo de observación como de la concentración en el incremento de la razón Rayleigh, da lugar al diagrama de Zimm ya mencionado. El peso molecular \bar{M}_w se obtiene por extrapolación a $x \rightarrow 0$. El segundo coeficiente del virial, A_2 , se obtiene a partir de la pendiente de la representación $[Kc/\Delta R_\theta]_{\theta \rightarrow 0}$ vs c , ec. (II.19) y el radio de giro cuadrático medio, $\langle s^2 \rangle$, a partir de la pendiente de la representación de $[Kc/\Delta R_\theta]_{c \rightarrow 0}$ en función de $\text{sen}^2(\theta/2)$, ec. (II.20).

i) Equipo de medida

El montaje de difusión de luz utilizado permite realizar determinaciones tanto elásticas como dinámicas. Está dotado de una fuente de radiación láser de Ar^+ de la firma Coherent modelo Innova 70, que proporciona luz coherente polarizada verticalmente. El láser está montado en un banco óptico solidario con un goniómetro Malvern PCS 100, que permite el movimiento lateral y vertical con el fin de poder conseguir un alineamiento apropiado. La longitud de onda de trabajo ha sido $\lambda = 514,5 \text{ nm}$. A la salida del láser se ha colocado un divisor de haz ORTEL ($R = 75\%$ y $T = 25\%$) para poder seleccionar el régimen óptimo de potencia del láser, utilizando sólo 1/4 de la misma y controlar la estabilidad del láser.

La célula que contiene la muestra está sumergida en agua cuya temperatura se ha controlado desde un termorregulador Techne Th-16D, con una precisión de $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$. El agua, utilizada como líquido termostático, es recirculada por una bomba que contiene en su interior dos filtros Millipore de $25\ \mu\text{m}$ para evitar la presencia de polvo en el baño. La célula se sitúa en el centro del goniómetro montado en un brazo giratorio, controlado por un motor Malvern PCS 7 en el que se encuentran un sistema óptico y un fotomultiplicador Hamamatsu, que combina una buena relación señal/ruido con una baja corriente de fondo. La señal analógica del fotomultiplicador es amplificada y transformada en impulsos TTL (AID) que alimentan un correlador Malvern modelo K7032 con 128 canales, cuyo tiempo de apertura puede variarse entre 50 ns y $1000\ \mu\text{s}$.

El equipo, una vez alineado y optimizado por la detección de máxima intensidad con tolueno y agua filtrada, se ha sometido a una prueba de funcionamiento utilizando para ello varias muestras de poli(estireno) estandar.

ii) Método operativo

Las disoluciones de las fracciones PBPP-1, PBPP-2 y PBPP-4 se han preparado en benceno, Bz, Carlo Erba calidad RPE, de forma independiente, salvo en el caso de la fracción PBPP-3 en la que a partir de una disolución inicial se han obtenido las restantes. En todos los casos las disoluciones se han mantenido a 40°C durante 72 horas para conseguir la máxima solubilización del PBPP, que en ningún caso fue total.

Tanto el disolvente como cada una de las disoluciones se han filtrado directamente en las células de medida, con un equipo Millipore utilizando filtros de teflón Millipore de $0,2\ \mu\text{m}$ para las fracciones PBPP-1, PBPP-2 y PBPP-3 y Gelman TF-450 de $0,45\ \mu\text{m}$ para PBPP-4. Para evitar

problemas de contaminación entre las disoluciones se ha utilizado un filtro nuevo para cada una de ellas.

Dada la baja solubilidad de estas muestras, no sólo en Bz, sino también en cualquier disolvente comúnmente utilizado, ha sido preciso determinar la concentración de cada una de las disoluciones *a posteriori* por gravimetría a partir de una alícuota del filtrado.

Las células se colocan sucesivamente en el equipo de medida, dejando que se termostaticen antes de efectuar la medida.

iii) Resultados

Se ha procedido a caracterizar por difusión de luz las fracciones PBPP-1, PBPP-2, PBPP-3 y PBPP-4, obtenidas según se describe en el apartado II.2.1.2. En la Figura II.1 se muestra, a título de ejemplo, el diagrama de Zimm correspondiente a la fracción PBPP-2.

La Tabla II.1 recoge los valores de \bar{M}_w , A_2 y $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ obtenidos para las cuatro fracciones de PBPP en Bz a 25°C.

Tabla II.1.- Peso molecular, \bar{M}_w , segundo coeficiente del virial, A_2 , y radio de giro, $\langle s^2 \rangle^{1/2}$, de fracciones de PBPP en Bz a 25°C.

Fracción	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$ (g·mol ⁻¹)	$A_2 \cdot 10^4$ (mol·cm ³ ·g ⁻²)	$\langle s^2 \rangle^{1/2}$ (nm)
PBPP-1	1,27	1,8	69,6
PBPP-2	3,79	1,0	98,1
PBPP-3	4,78	0,9	110,7
PBPP-4	6,82	1,2	175,0

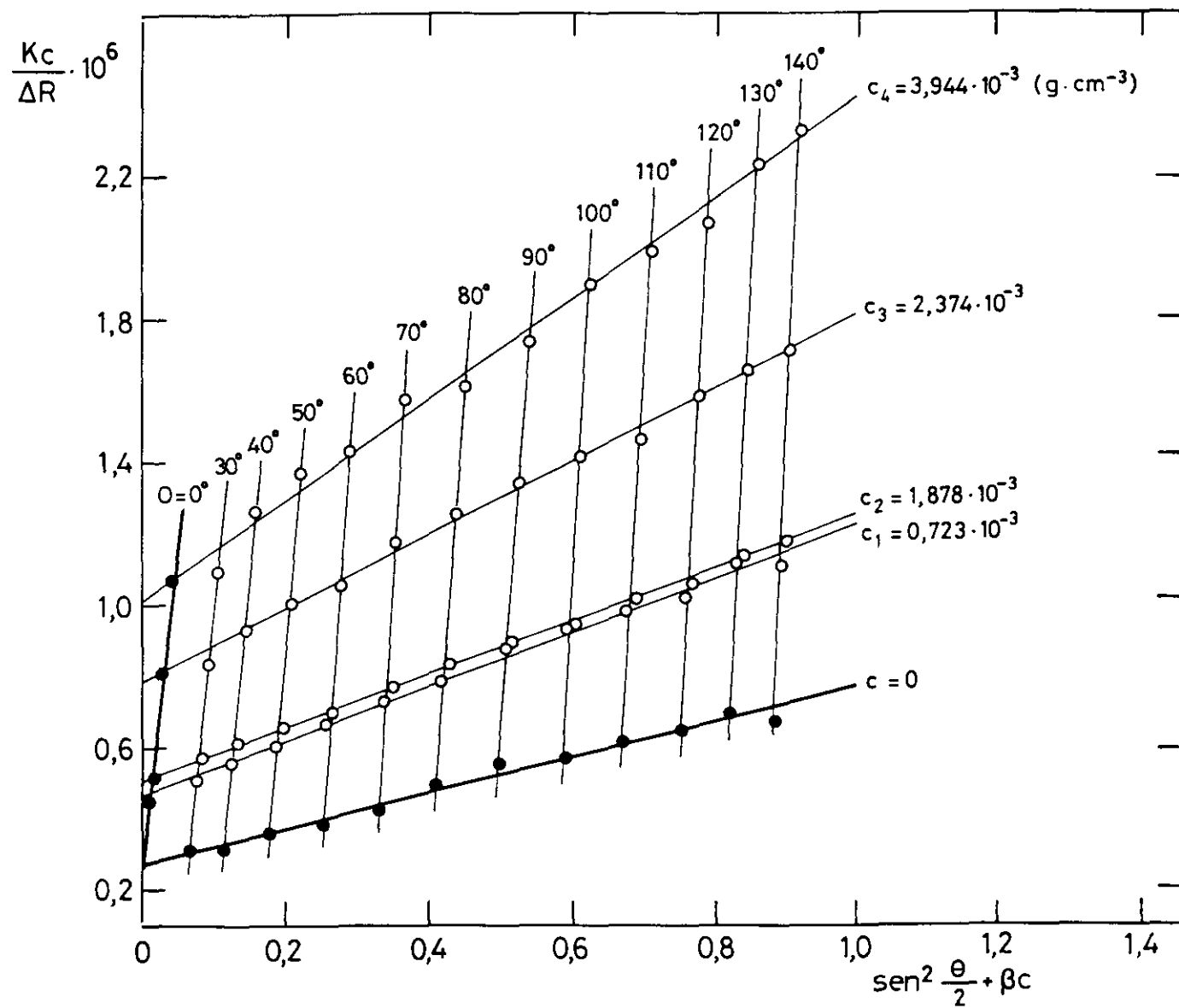


Figura II.1. - Diagrama de Zimm de la fracción PBPP-2 en Bz a 25°C.

Los resultados incluidos en la Tabla II.1 para la fracción PBPP-4 son los más inciertos, dado que la determinación experimental ha estado perturbada por una fuerte contaminación de polvo que pasaba a través de los poros de los filtros utilizados. Esta situación no ha podido evitarse ya que una disminución en el tamaño del poro hubiera provocado ineludiblemente el fraccionamiento de la muestra de polímero. Por tanto, el peso molecular límite que se puede determinar por difusión de luz para este polímero es el correspondiente al de la fracción PBPP-4. Consecuentemente, se ha desestimado obtener el peso molecular de la fracción PBPP-5 y PBPP-6 por difusión de luz ya que, de acuerdo con el fraccionamiento, le correspondería un \bar{M}_w muy elevado. Por este motivo se ha caracterizado por viscosidad, apartado II.4.7., resultando tener un peso molecular promedio viscoso, $\bar{M}_v = 8,12 \cdot 10^6$ y $11,16 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente.

La misma dificultad se ha planteado en el caso de las muestras de PBEPP y PBTBPP.

II.2.1.4. Disolventes

Los disolventes utilizados en el calibrado del viscosímetro han sido acetona, acetato de etilo, benceno, metanol, tetracloruro de carbono y tolueno, todos ellos Carlo Erba, calidad RPE.

Los disolventes empleados en la preparación de las disoluciones poliméricas han sido benceno, Bz, tetrahidrofurano, THF, Carlo Erba RPE, y una disolución de bromuro de tetra-n-butilamonio, $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$, en THF del 0,08%

II.2.2 Equipo de medida

El equipo de medida utilizado ha sido un viscosímetro automático formado por una unidad de medida Lauda Viscometer S de dos canales S/2 y un viscosímetro capilar fabricado en vidrio Pyrex del tipo Ubbelohde modificado. El sistema regulador de la temperatura ha sido un baño termostático electrónico Unicontrol R 325 Lauda, en el cual se ha sumergido el viscosímetro, conectado al sistema automático de medida.

El soporte del viscosímetro en el baño termostático lleva incorporado dos células fotoeléctricas que detectan el paso de líquido por dos puntos fijos situados en la parte superior e inferior del bulbo que contiene el líquido que fluye. Mediante la unidad Viscometer es posible programar tanto la velocidad de ascenso del líquido por el capilar, como el número de medidas a realizar.

La determinación del tiempo de caída se obtiene con una precisión de $\pm 0,02$ s. El control de temperatura ha sido, en todos los casos, de $\pm 0,02^\circ\text{C}$.

La expresión que permite relacionar la viscosidad de un líquido, η , con el tiempo de flujo o de caída libre, t , y su densidad, ρ , en un viscosímetro capilar es²¹

$$\eta t / \rho = - B + A t^2 \quad (\text{II.25})$$

donde A y B son las constantes de calibrado del viscosímetro que se obtienen midiendo el tiempo de caída de un conjunto de líquidos cuyas viscosidades y densidades sean conocidas a la temperatura de trabajo, en nuestro caso los mencionados en el apartado II.2.1.4.

El calibrado se ha efectuado a $25,00^\circ\text{C}$, tomando los valores de las

densidades y viscosidades de los disolventes de la bibliografía²¹⁻²⁵. Las constantes de calibrado así obtenidos han sido:

$$A = 1,01 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$$

$$B = 3,13 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$$

II.2.3 Método operativo

Las disoluciones iniciales utilizadas en las medidas de viscosidad han sido preparadas con distinta anticipación en función de la solubilidad de los polímeros en los disolventes de trabajo. Para el PBPP se han preparado según el método descrito en el apartado II.2.1.3. Sin embargo, para el PBEPP y PBTBPP, dada su solubilidad total a las concentraciones de trabajo, el tiempo de disolución se ha reducido a 24 horas, a la temperatura de 40°C. La concentración de la disolución inicial se ha determinado gravimétricamente resultando ser en todos los casos inferior a 0,6 g·dl⁻¹.

Antes de introducir la disolución en el viscosímetro, se ha filtrado a través de una placa de vidrio sinterizado de la casa Pobel de diámetro medio de poro 100-160 μm.

Las sucesivas diluciones se han obtenido añadiendo volúmenes conocidos de disolvente. Las medidas de volumen, tanto de disolución como de disolvente puro, se han llevado a cabo a la misma temperatura de trabajo. El cálculo de las densidades para cada una de las disoluciones se realiza suponiendo que no hay volumen de exceso.

Se ha observado en las medidas de viscosidad de PBPP-5 y PBPP-6 una ligera disminución progresiva del tiempo de caída de las distintas disoluciones a medida que se repetía el proceso. Esta anomalía es más

acusada cuanto mayor es el peso molecular del polímero y la concentración del mismo en la disolución, disminuyendo al aumentar la temperatura. Las diferencias máximas en tiempo de caída para la disolución de mayor concentración en las medidas de viscosidad ha sido de un 3% en el caso de la fracción PBPP-6 y de un 0,3% en la PBPP-5. Este efecto no se ha detectado en las fracciones de menor peso molecular y tampoco aparece en el PBEPP ni en el PBTBPP.

Este comportamiento observado para la fracción de mayor peso molecular del poli[bis(fenoxi)fosfazeno] se ha atribuido a vario factores. En primer lugar, es posible la ruptura de las cadenas de polímero por el simple ascenso y descenso de la disolución por el capilar³³ dado el elevado peso molecular del PBPP-6 ($\bar{M}_v = 11,16 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) y PBPP-5 ($\bar{M}_v = 8,12 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Un segundo causante de las fluctuaciones en el tiempo de caída de la disolución polimérica puede ser la presencia de agregados en la misma. En los poli(fosfazenos), sintetizados según el método de Allcock, es probable la presencia de grupos capaces de formar enlaces de hidrógeno entre las cadenas²⁷. Dichos grupos pueden generarse por hidrólisis de cloros residuales procedentes de la síntesis, por entrecruzamiento o reordenamiento de las cadenas³⁴, hechos que pueden producirse tanto en el proceso de síntesis como en manipulaciones posteriores del polímero²⁷. Estos agregados pueden estar presentes en el PBPP ya que es una muestra comercial sintetizada siguiendo el método de Allcock, y en la PBPP-6 en una proporción más elevada, como consecuencia del largo proceso de purificación al que ha sido sometida. Sin embargo, las muestras de PBEPP y PBTBPP no muestran ese comportamiento, pese a su elevada viscosidad intrínseca, esto puede ser debido a que al haberse obtenido según el método de Haddon¹⁶, que consigue una mayor eficacia en la reacción de sustitución nucleófila, disminuya la posibilidad de formación de agregados.

Se ha estimado la repercusión que tiene en el valor de $[\eta]$ la elección de un tiempo de caída u otro para cada dilución. Dicha magnitud se ha calculado tomando el mayor de los tiempos de caída obtenidos para cada concentración y seleccionando el menor de ellos, resultando que la diferencia, con respecto a la $[\eta]$ obtenida con el valor medio de los tiempos registrados a cada dilución, es inferior al 1%. Por tanto, a pesar de las fluctuaciones encontradas, la repercusión en la viscosidad intrínseca de la muestra es mínima.

Dado que las variaciones detectadas en el tiempo de caída de las disoluciones de PBPP han resultado ser función de la concentración, se ha estimado que la concentración límite de la disolución inicial de todas las fracciones de PBPP ha de ser $0,4 \text{ g}\cdot\text{dl}^{-1}$.

II.3. RESULTADOS

Se ha estudiado el comportamiento viscosimétrico del PBPP, fracciones PBPP-2, PBPP-3, PBPP-4, PBPP-5 y PBPP-6. Para ello, se han determinado las viscosidades específica, η_{sp} , reducida, η_{sp}/c , e inherente, $\ln \eta_r / c$, de disoluciones de distinta concentración, c , de las citadas fracciones, en Bz a 25°C . Asimismo, para la fracción PBPP-6 se ha determinado también las citadas magnitudes a 35 y 50°C . Los resultados obtenidos se incluyen en las Tablas II.2 y II.3. En las Figuras II.2 a II.8 se muestran las extrapolaciones de Schulz-Blaschke (η_{sp}/c vs η_{sp}), Huggins (η_{sp}/c vs c), Kraemer ($\ln \eta_r / c$ vs c) y Heller ($c/\ln \eta_r$ vs c y c/η_{sp} vs c) obtenidas para todas las fracciones en las condiciones de trabajo anteriormente mencionadas, respectivamente.

Se ha procedido a analizar la influencia del disolvente en el

Tabla II.2.- Viscosidades específica, η_{sp} , específica reducida, η_{sp}/c , e inherente, $\ln \eta_r /c$, del PBPP, fracciones PBPP-2, PBPP-3 y PBPP-4, en Bz a 25°C, en función de la concentración, c

Fracción	c (g·dl ⁻¹)	η_{sp}	η_{sp}/c (dl·g ⁻¹)	$\ln \eta_r /c$ (dl·g ⁻¹)
PBPP-2	0,271	0,370	1,366	1,162
	0,232	0,312	1,347	1,172
	0,187	0,246	1,314	1,175
	0,143	0,183	1,280	1,176
	0,106	0,134	1,263	1,186
	0,074	0,090	1,247	1,193
PBPP-3	0,229	0,339	1,485	1,278
	0,169	0,242	1,432	1,282
	0,134	0,188	1,404	1,286
	0,100	0,137	1,373	1,287
	0,071	0,100	1,357	1,295
PBPP-4	0,260	0,540	2,078	1,662
	0,212	0,425	1,999	1,666
	0,167	0,324	1,942	1,682
	0,130	0,246	1,893	1,692
	0,090	0,171	1,830	1,689
	0,070	0,120	1,800	1,700

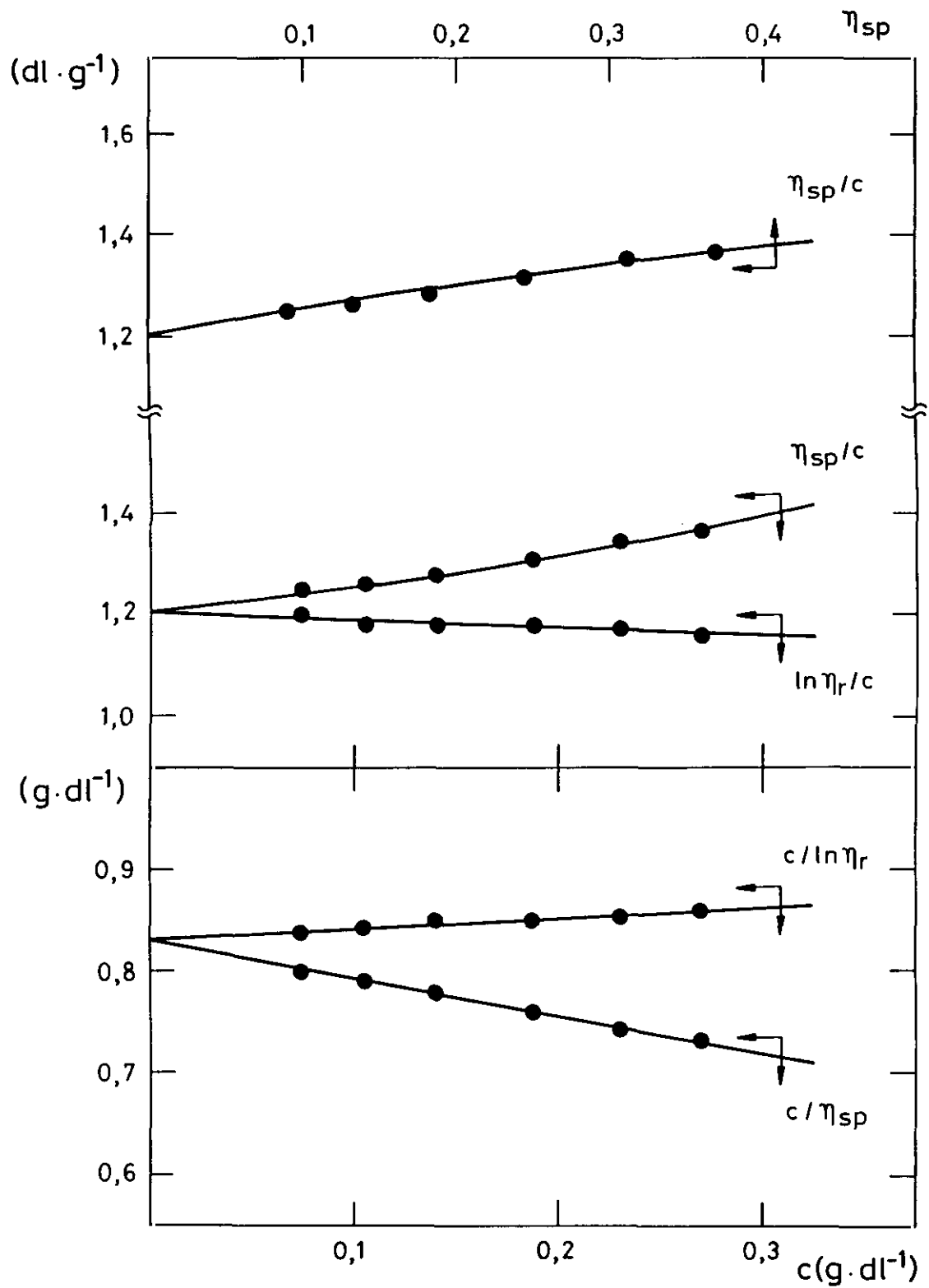


Figura II.2.- Extrapolaciones de Schulz-Blaschke, Huggins, Kraemer y Heller para el PBPP-2 en Bz a 25°C.

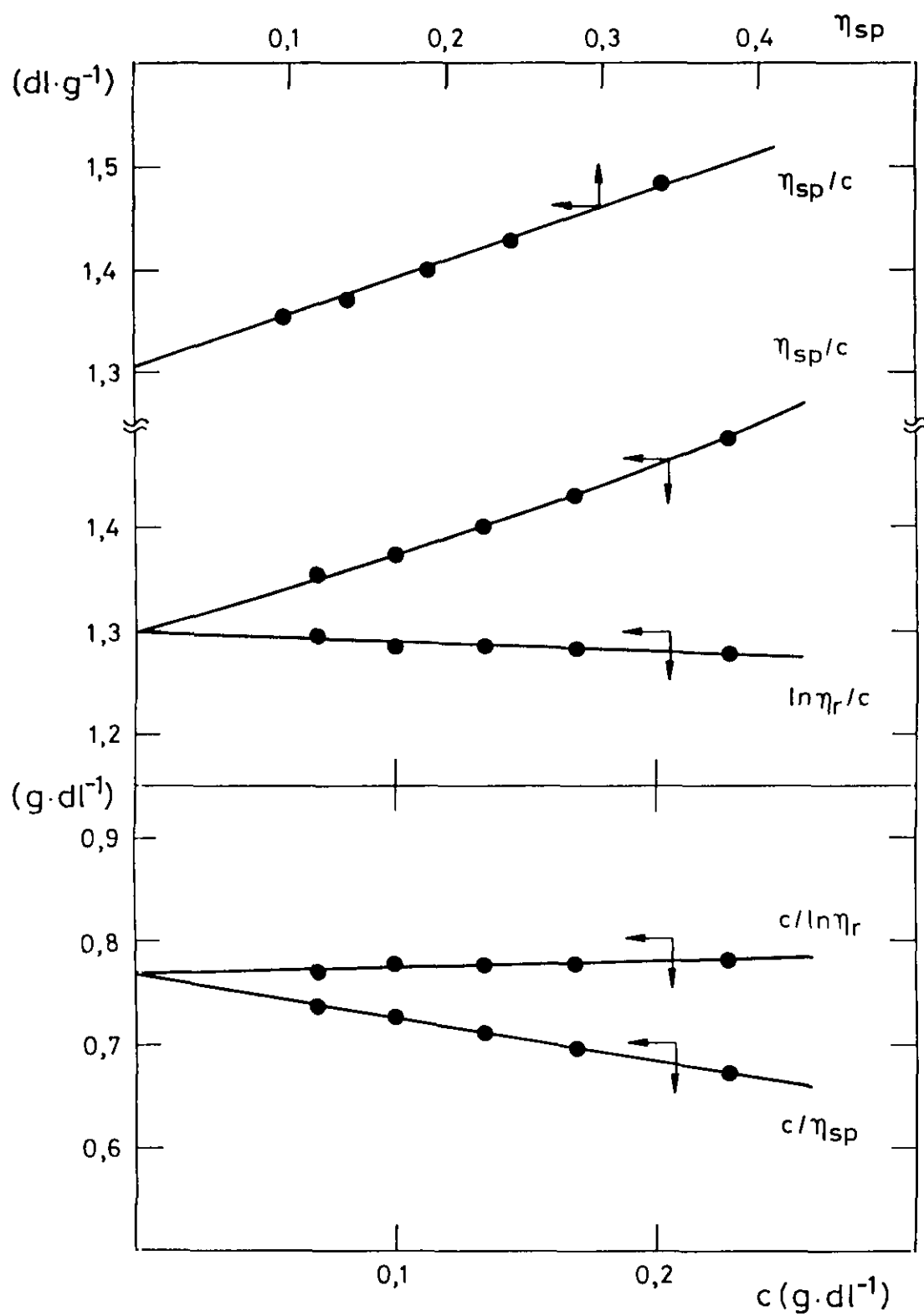


Figura II.3.- Extrapolaciones de Schulz-Blaschke, Huggins, Kraemer y Heller para el PBPP-3 en Bz a 25°C.

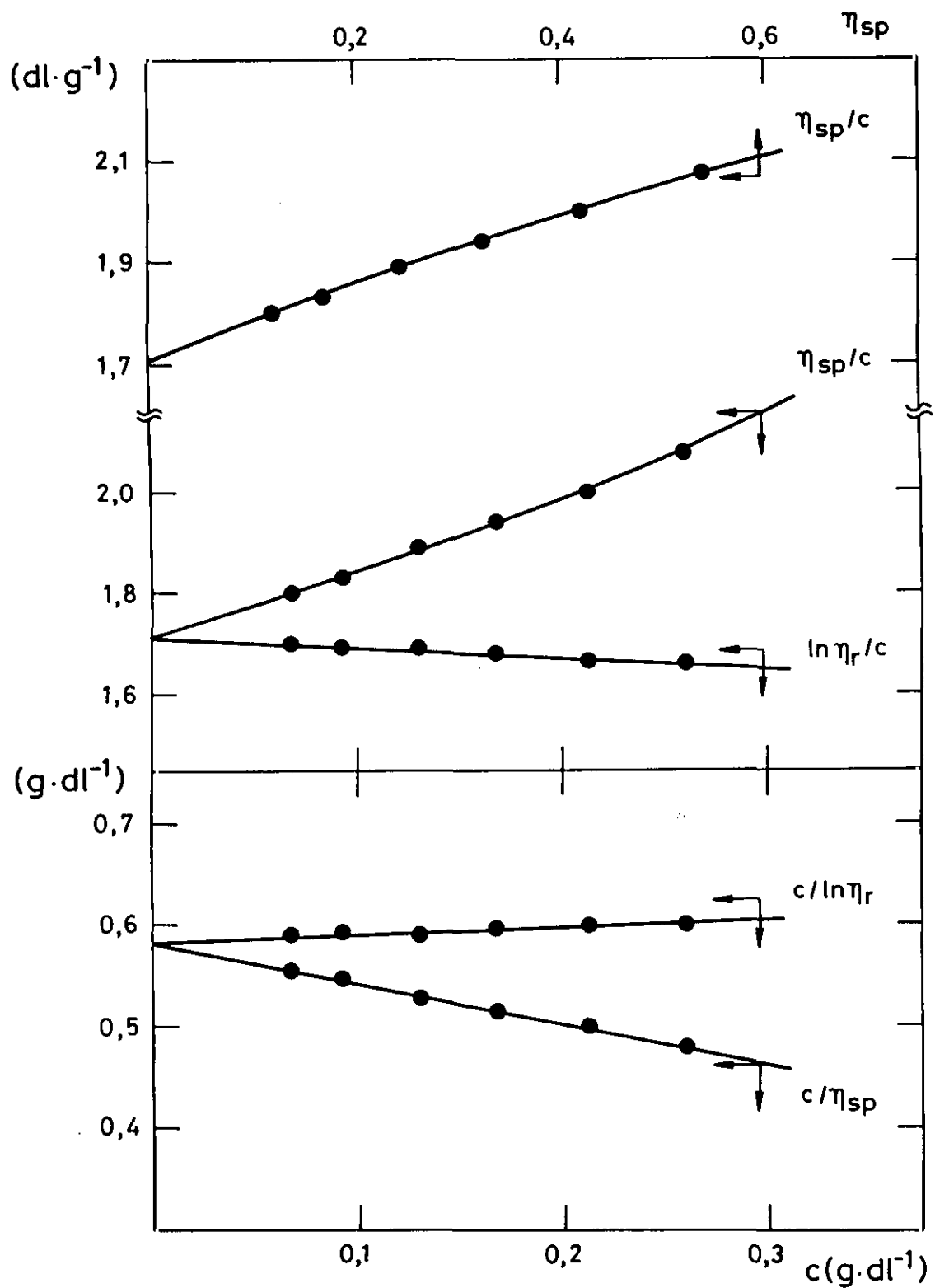


Figura II.4.- Extrapolaciones de Schulz-Blaschke, Huggins, Kraemer y Heller para el PBPP-4 en Bz a 25°C.

Tabla II.3.- Viscosidades específica, η_{sp} , específica reducida, η_{sp}/c , e inherente, $\ln \eta_r / c$, del PBPP en Bz, fracción PBPP-5 a 25°C y fracción PBPP-6 a 25, 35 y 50°C, en función de la concentración, c.

Fracción	T (°C)	c (g·dl ⁻¹)	η_{sp}	η_{sp}/c (dl·g ⁻¹)	$\ln \eta_r / c$ (dl·g ⁻¹)
PBPP-5	25	0,243	0,572	2,356	1,862
		0,229	0,527	2,306	1,852
		0,205	0,459	2,241	1,845
		0,162	0,346	2,137	1,835
		0,114	0,233	2,034	1,828
PBPP-6	25	0,288	1,036	3,594	2,467
		0,237	0,770	3,246	2,406
		0,192	0,573	2,984	2,359
		0,155	0,435	2,800	2,325
		0,122	0,324	2,647	2,293
	35	0,429	1,775	4,136	2,379
		0,330	1,158	3,508	2,331
		0,268	0,855	3,189	2,304
		0,214	0,630	2,938	2,278
		0,172	0,477	2,777	2,271
	50	0,123	0,319	2,604	2,260
		0,366	0,966	2,640	1,848
		0,274	0,674	2,459	1,880
		0,219	0,517	2,357	1,900
		0,173	0,389	2,246	1,897
		0,137	0,298	2,173	1,902

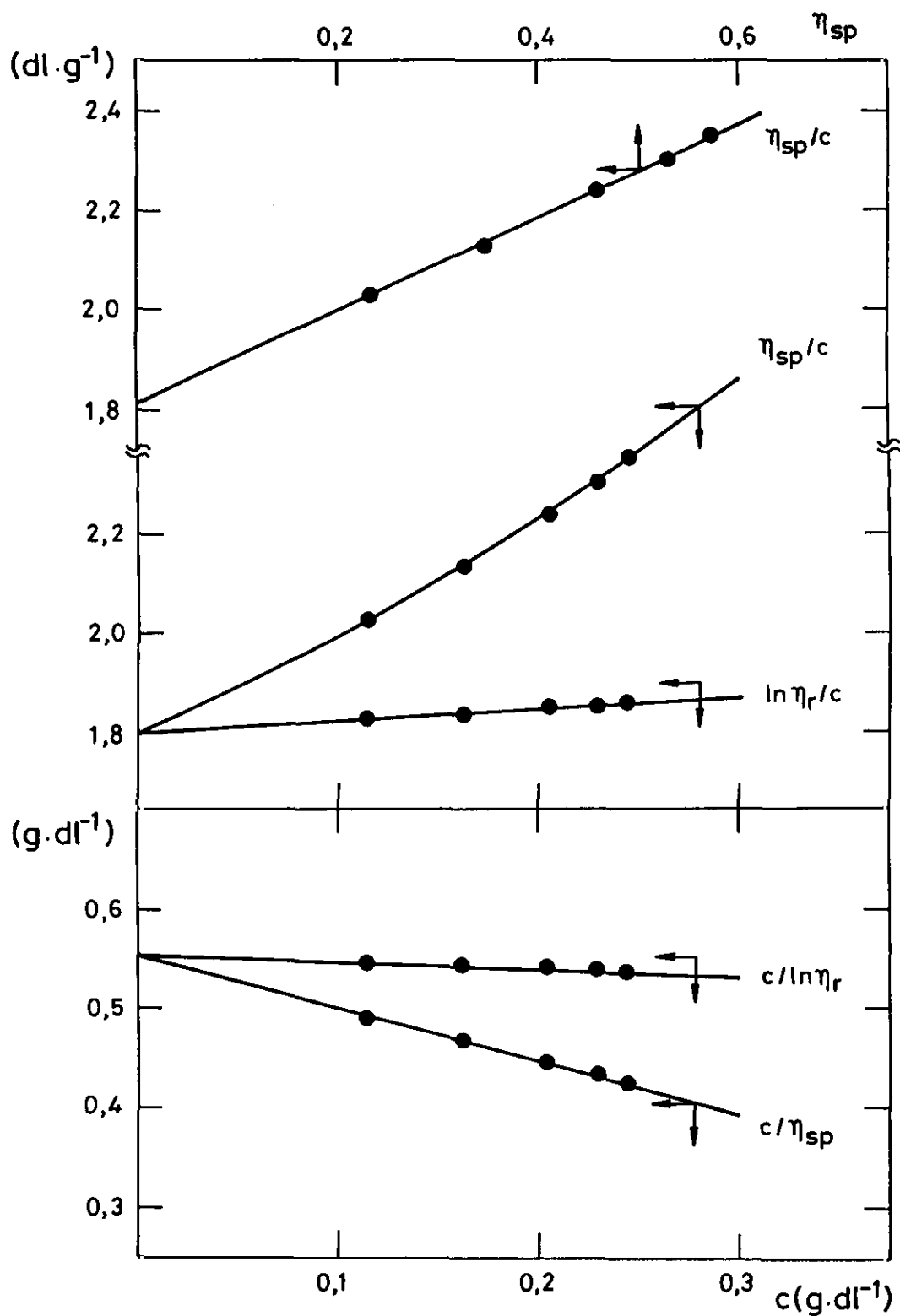


Figura II.5.- Extrapolaciones de Schulz-Blaschke, Huggins, Kraemer y Heller para el PBPP-5 en Bz a 25°C.

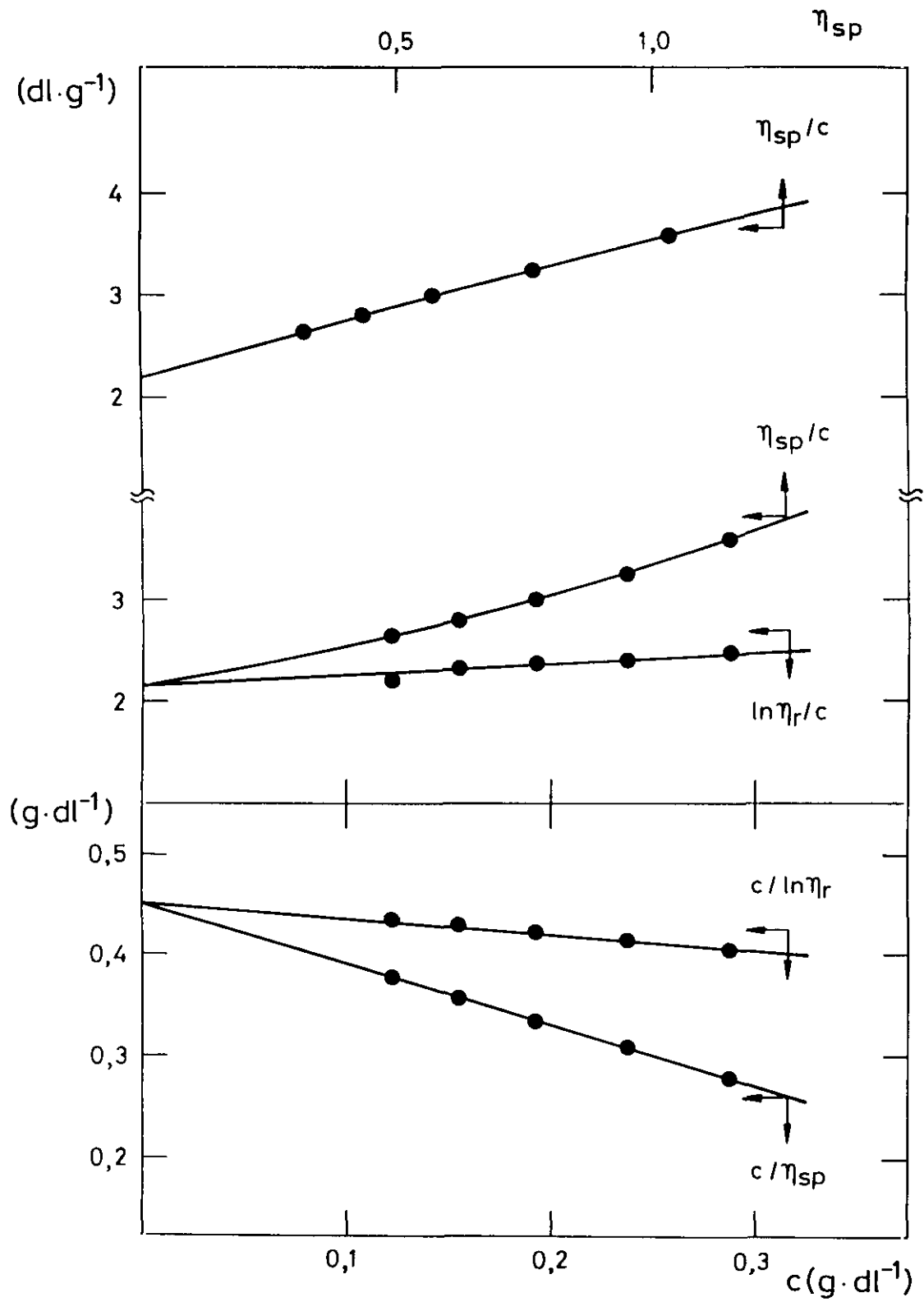


Figura II.6. - Extrapolaciones de Schulz-Blaschke, Huggins, Kraemer y Heller para el PBPP-6 en Bz a 25°C.

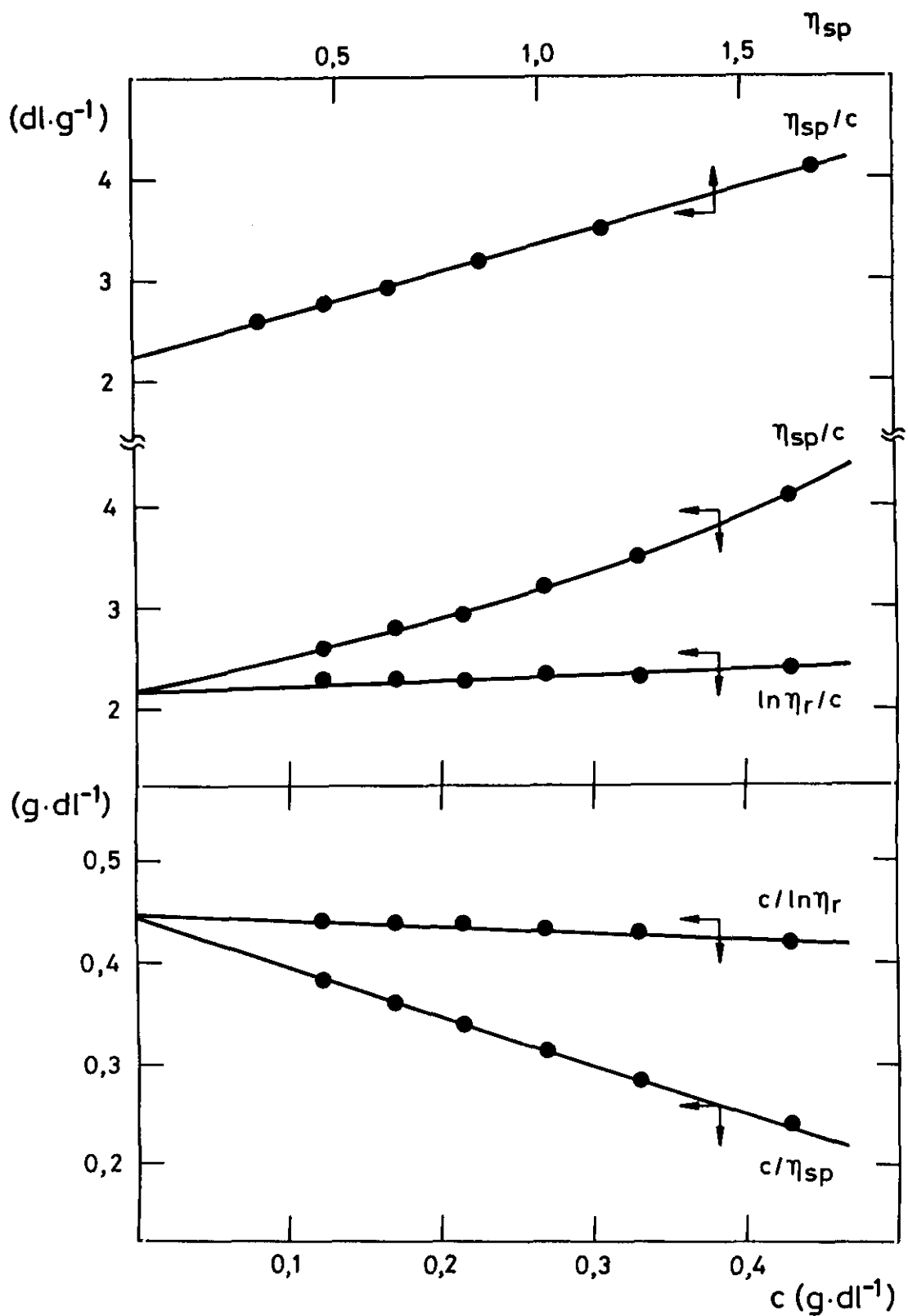


Figura II.7.- Extrapolaciones de Schulz-Blaschke, Huggins, Kraemer y Heller para el PBPP-6 en Bz a 35°C.

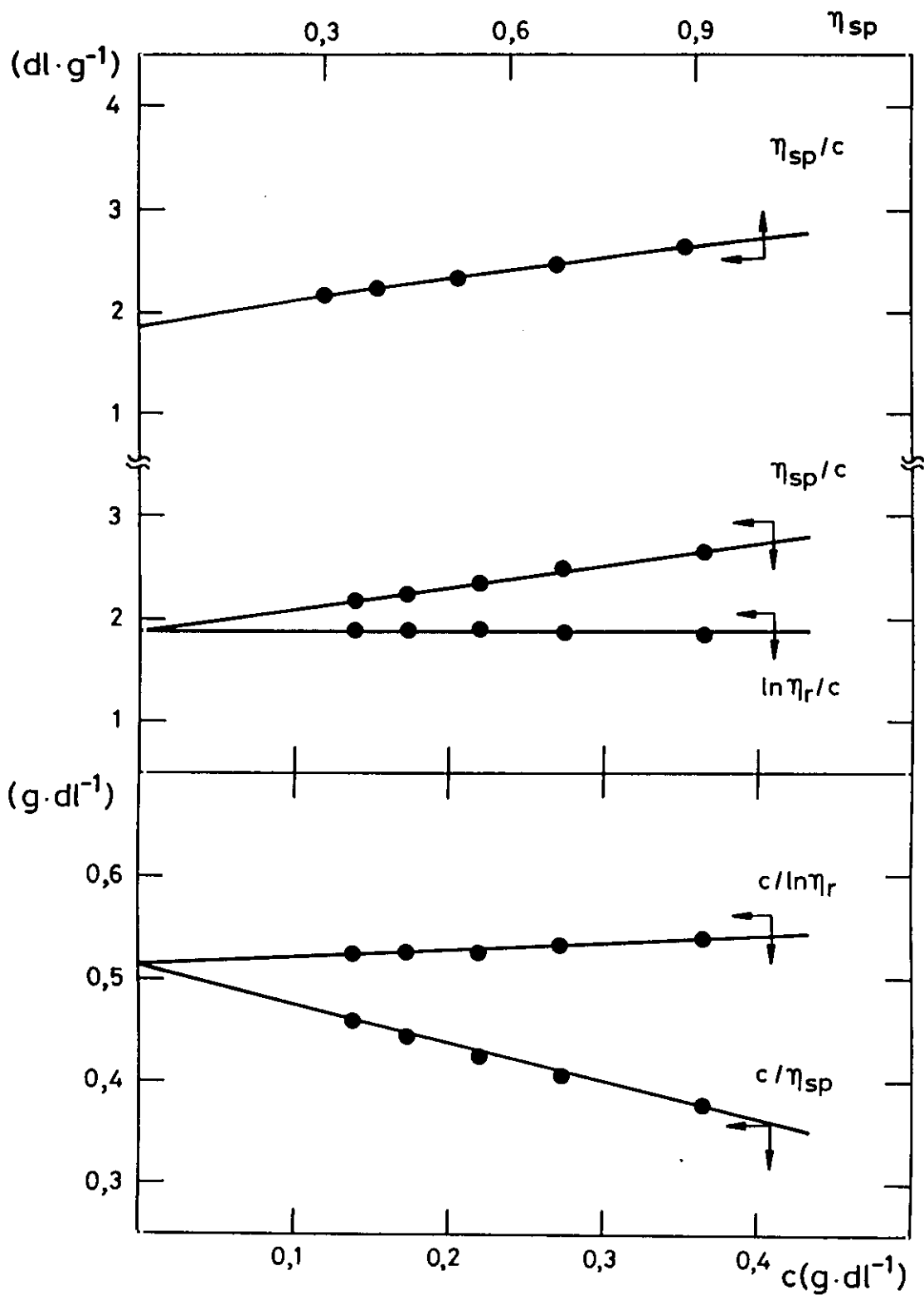


Figura II.8.- Extrapolaciones de Schulz-Blaschke, Huggins, Kraemer y Heller para el PBPP-6 en Bz a 50°C .

comportamiento viscosimétrico del PBPP, determinando para ello η_{sp} , η_{sp}/c y $\ln \eta_r/c$ de las fracciones PBPP-3 y PBPP-5, en THF a 25°C. Asimismo, se han obtenido las citadas magnitudes para la fracción PBPP-5 en una disolución al 0,08% de (n-Bu)₄NBr en THF a 25°C. La Tabla II.4 incluye los valores de las mencionadas magnitudes obtenidas en función de la concentración, c, para las dos fracciones, en THF a 25°C. Las Figuras. II.9 a II.11 muestran las extrapolaciones de Schulz-Blaschke, Huggins, Kraemer y Heller obtenidas en cada caso, respectivamente.

Con el fin de determinar la influencia que el grupo lateral tiene sobre los hábitos viscosimétricos de los poli(fosfazenos) se ha procedido a obtener η_{sp} , η_{sp}/c y $\ln \eta_{sp}/c$ para el PBEPP y PBTBPP en Bz a 25°C. Estos resultados se resumen en la Tabla II.5. y las correspondientes representaciones gráficas en las Figuras II.12 y II.13, respectivamente.

En todas las determinaciones mencionadas se ha obtenido la viscosidad intrínseca, $[\eta]$, del polímero en estudio en el disolvente de trabajo y a la temperatura seleccionada, a partir del término de grado cero de las extrapolaciones empleadas. Asimismo, se han calculado las constantes de Huggins, k_H , Kraemer, k_K , y Schulz-Blaschke, k_{SB} , a partir del coeficiente correspondiente al término de primer grado de las extrapolaciones. En el caso de las constantes k_H y k_K también se han empleado las extrapolaciones propuestas por Heller, ecs. (II.5) y (II.6). En la Tabla II.6 se recogen los valores de $[\eta]$, k_H , k_K y k_{SB} para las distintas fracciones de PBPP estudiadas en varios disolventes y a cada temperatura de trabajo, y para el PBEPP y PBTBPP en Bz a 25°C.

Tabla II.4.- Viscosidades específica, η_{sp} , específica reducida, η_{sp}/c , e inherente, $\ln \eta_r /c$, del PBPP a 25°C en THF, fracciones PBPP-3 y PBPP-5, y en THF 0.08% (n-Bu)₄NBr, fracción PBPP-5, en función de la concentración, c.

Fracción	Disolvente	c (g·dl ⁻¹)	η_{sp}	η_{sp}/c (dl·g ⁻¹)	$\ln \eta_r /c$ (dl·g ⁻¹)
PBPP-3	THF	0,347	0,433	1,278	1,058
		0,327	0,416	1,273	1,064
		0,292	0,367	1,256	1,070
		0,241	0,297	1,228	1,076
		0,185	0,221	1,195	1,079
		0,139	0,162	1,167	1,082
		0,100	0,114	1,153	1,092
PBPP-5	THF	0,319	0,762	2,387	1,775
		0,286	0,661	2,314	1,776
		0,247	0,553	2,243	1,786
		0,209	0,455	2,181	1,796
		0,170	0,357	2,107	1,802
		0,136	0,277	2,040	1,801
		0,109	0,215	1,984	1,797
		THF + *	0,338	0,625	1,850
	0,319		0,582	1,821	1,435
	0,240		0,408	1,703	1,428
	0,192		0,314	1,638	1,424
	0,151		0,239	1,579	1,416
			0,120	0,183	1,530

* 0.08% (n-Bu)₄NBr

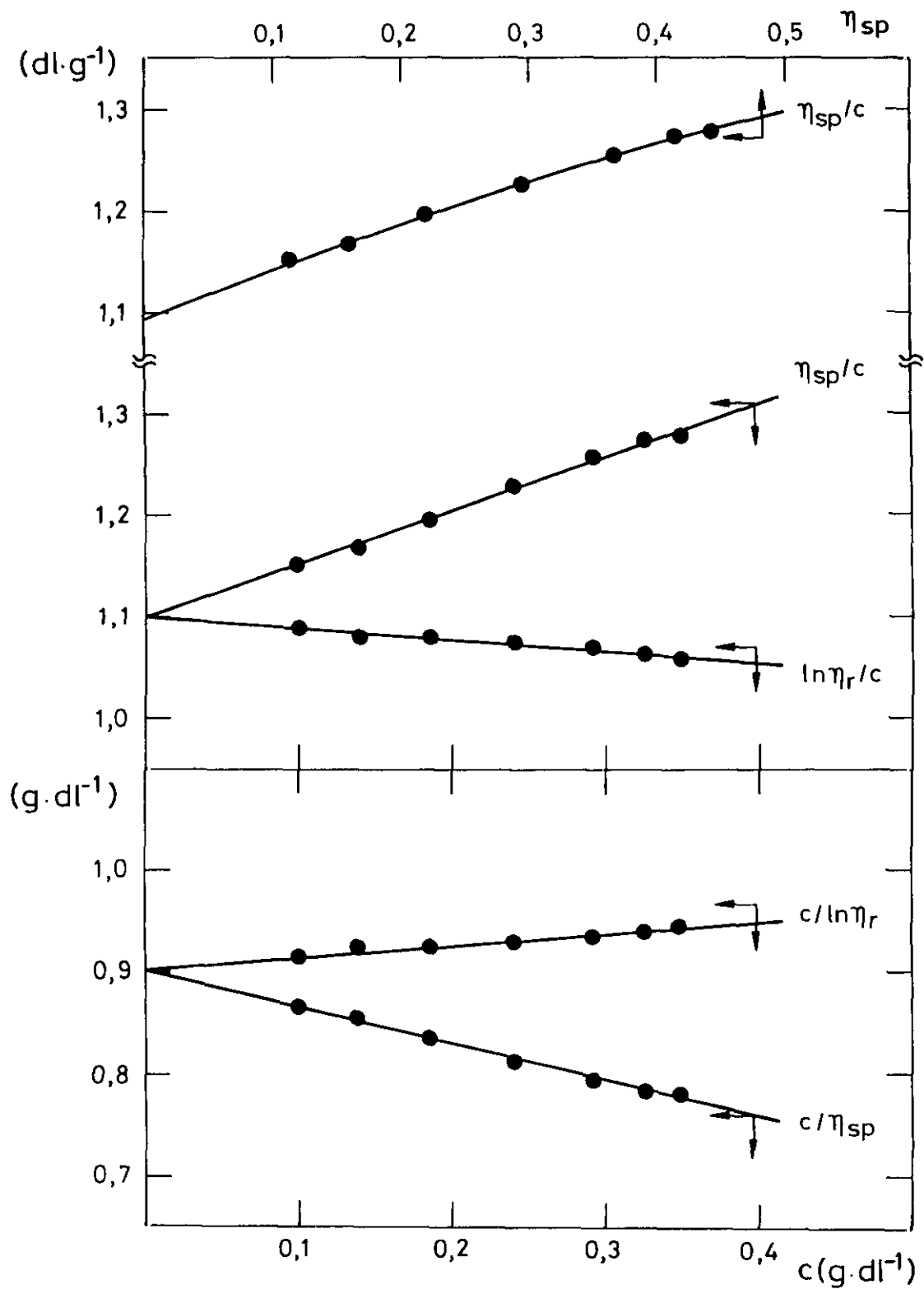


Figura II.9.- Extrapolaciones de Schulz-Blaschke, Huggins, Kraemer y Heller para el PBPP-3 en THF a 25°C.

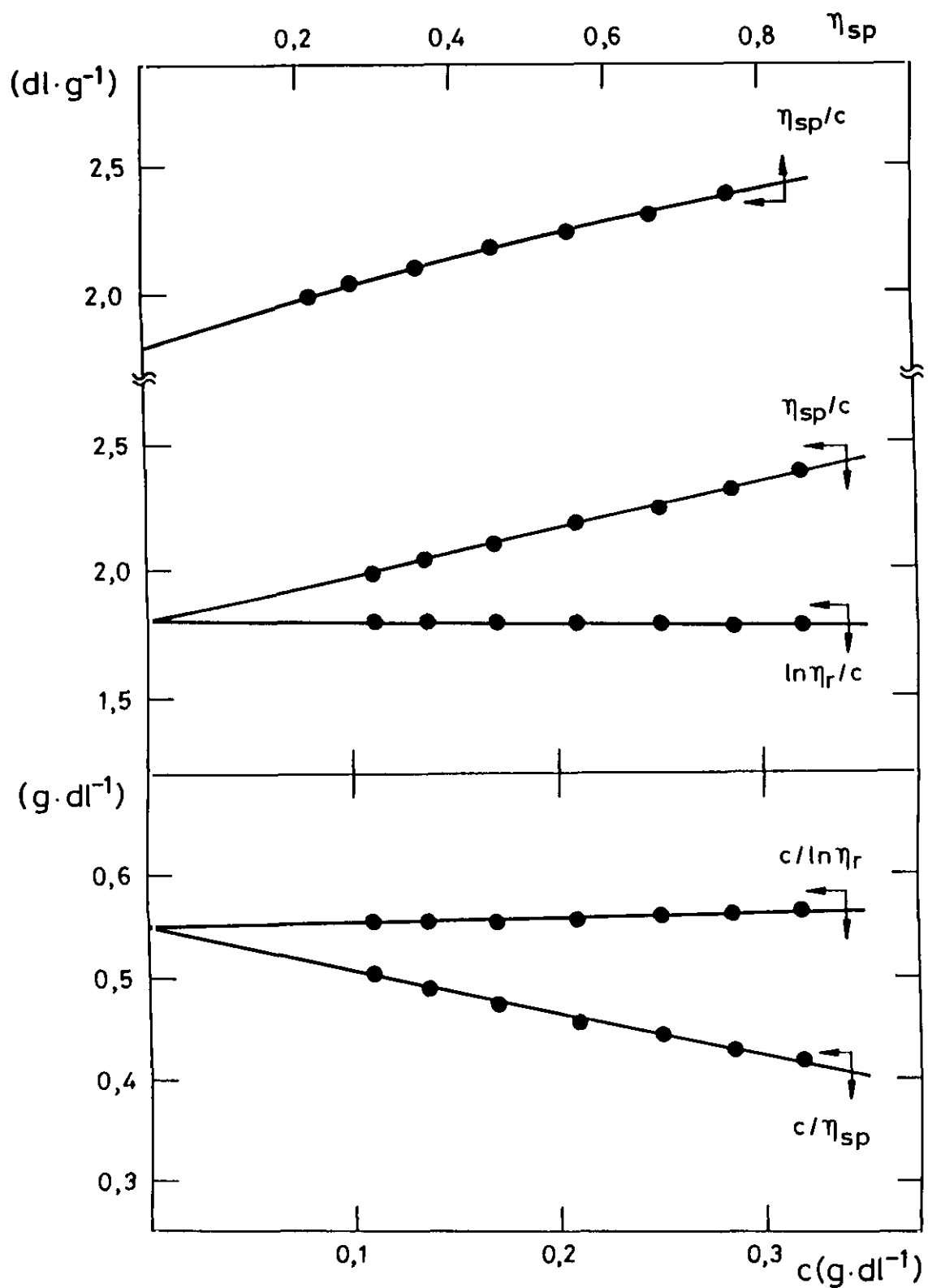


Figura II.10.- Extrapolaciones de Schulz-Blaschke, Huggins, Kraemer y Heller para el PBPP-5 en THF a 25°C.

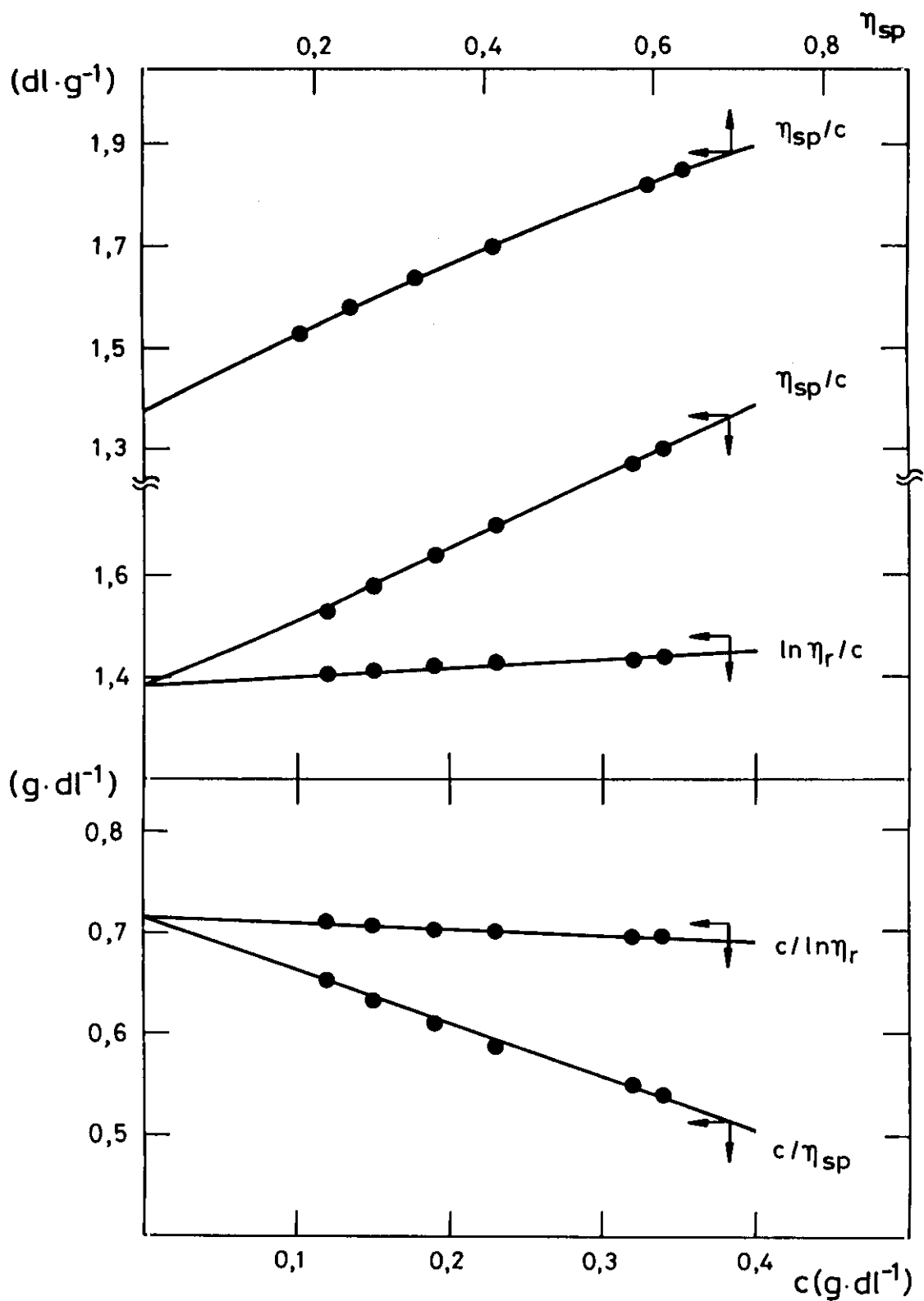


Figura II.11.- Extrapolaciones de Schulz-Blaschke, Huggins, Kraemer y Heller para el PBPP-5 en THF + 0.08% (n-Bu)₄NBr a 25°C.

Tabla II.5.- Viscosidades específica, η_{sp} , específica reducida, η_{sp}/c , e inherente, $\ln \eta_r /c$, del PBEPP y PBTBPP en Bz a 25°C, en función de la concentración, c.

Polímero	c (g·dl ⁻¹)	η_{sp}	η_{sp}/c (dl·g ⁻¹)	$\ln \eta_r /c$ (dl·g ⁻¹)
PBEPP	0,592	3,024	5,109	2,352
	0,395	1,696	4,300	2,513
	0,296	1,149	3,882	2,585
	0,219	0,791	3,609	2,659
PBTBPP	0,380	1,293	3,403	2,184
	0,340	1,123	3,302	2,214
	0,294	0,932	3,173	2,242
	0,249	0,754	3,033	2,260
	0,202	0,589	2,915	2,289
	0,162	0,455	2,815	2,320
	0,129	0,354	2,739	2,345
	0,104	0,280	2,683	2,366

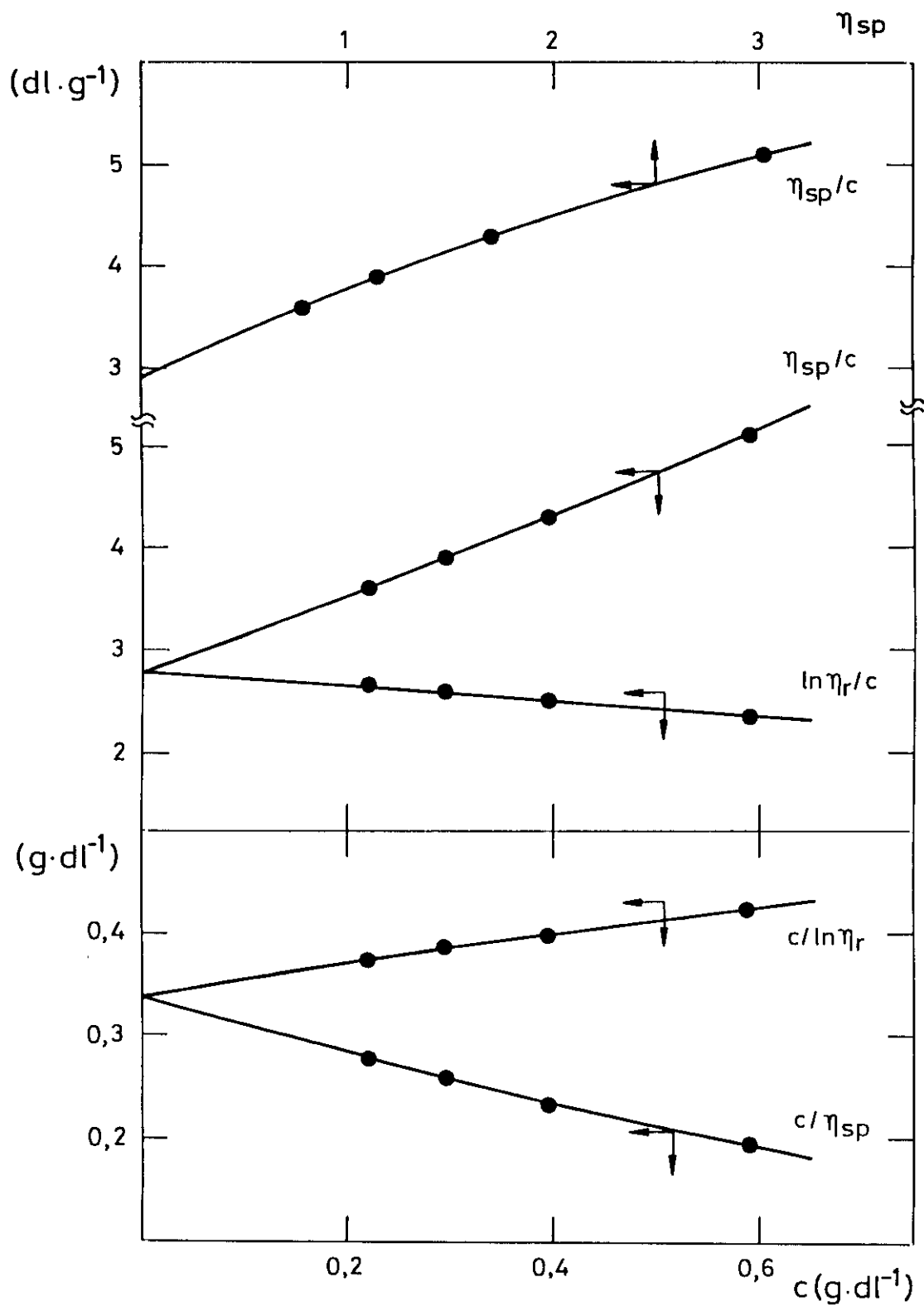


Figura II.12.- Extrapolaciones de Schulz-Blaschke, Huggins, Kraemer y Heller para el PBEPP en Bz a 25°C.

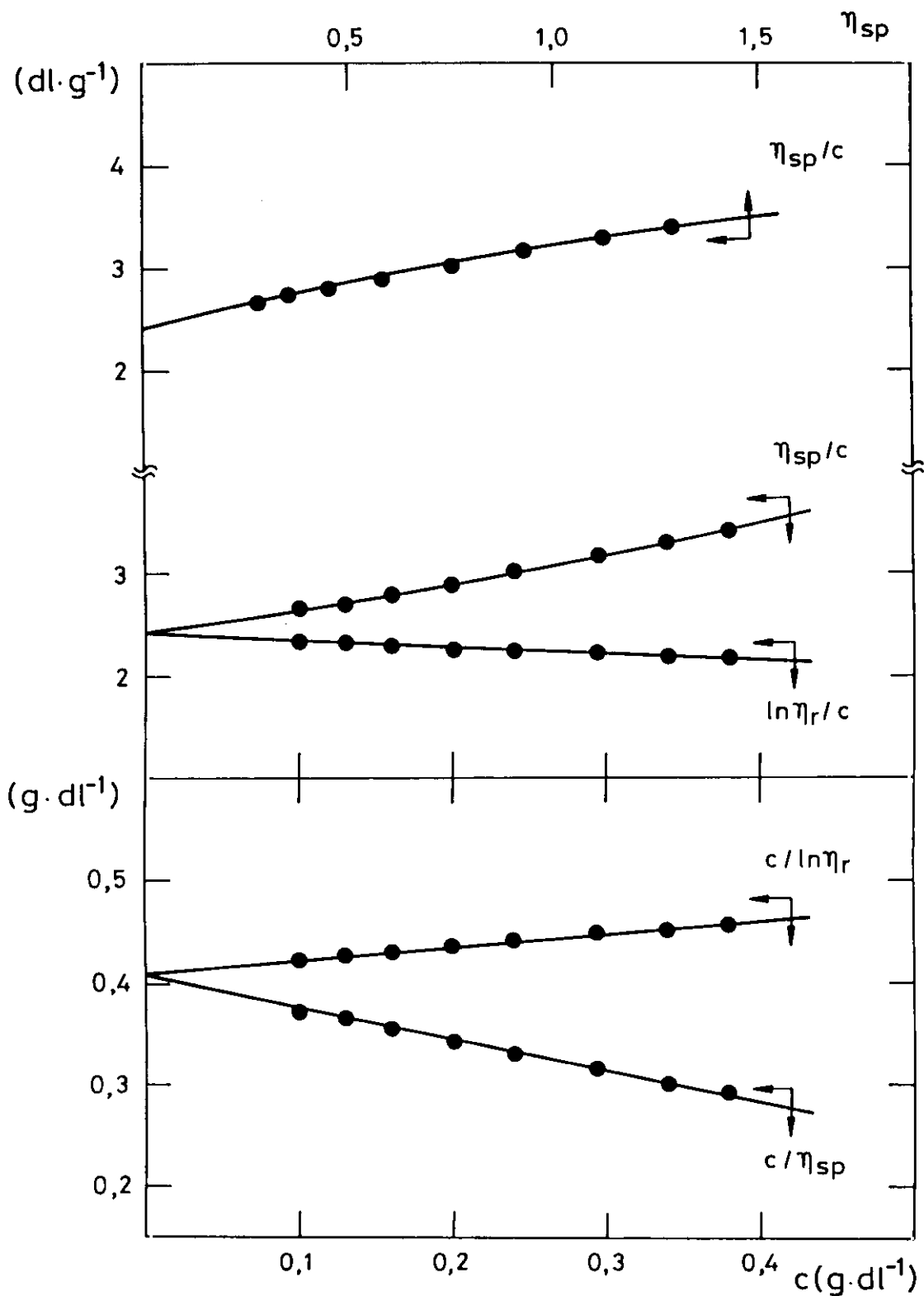


Figura II.13.- Extrapolaciones de Schulz-Blaschke, Huggins, Kraemer y Heller para el PBTBPP en Bz a 25°C.

Tabla II.6.- Viscosidades intrínsecas, $[\eta]$, y constantes de Huggins, k_H , Kraemer, k_K , y Schulz-Blaschke, k_{SB} , de los distintos poli(ariloxifosfazenos) en función del disolvente y la temperatura.

Polímero	Disolvente	T (°C)	$[\eta]$ (dl·g ⁻¹)	k_H		k_K		k_{SB}
				ec(II.2)	ec(II.5)	ec(II.3)	ec(II.6)	
PBPP-2	Bz	25	1,204	0,33	0,37	0,10	0,10	0,35
PBPP-3	Bz	25	1,304	0,34	0,41	0,06	0,06	0,34
	THF	25	1,100	0,48	0,36	0,10	0,10	0,45
PBPP-4	Bz	25	1,713	0,46	0,39	0,07	0,07	0,44
PBPP-5	Bz	25	1,820	0,24	0,52	-0,08	-0,08	0,52
	THF	25	1,810	0,62	0,40	0,04	0,04	0,52
	THF+*	25	1,387	0,76	0,51	-0,07	-0,06	0,66
PBPP-6	Bz	25	2,210	0,36	0,60	-0,22	-0,18	0,63
	Bz	35	2,251	0,28	0,47	-0,08	-0,07	0,51
	Bz	50	1,929	0,57	0,36	0,06	0,07	0,54
PBEPP	Bz	25	2,856	0,44	0,35	0,10	0,11	0,32
PBTBPP	Bz	25	2,452	0,33	0,29	0,11	0,12	0,34

* 0,08% (n-Bu)₄NBr

II.4. DISCUSION

Tal y como se ha mencionado en el apartado II.1.2 se han propuesto distintas expresiones para obtener la viscosidad intrínseca de macromoléculas en disolución. Las ecuaciones de Huggins y Kraemer, ecs. (II.2) y (II.3), proporcionan resultados de viscosidad aceptables, prescindiendo de términos cuadráticos y superiores, siempre que la concentración del polímero en la disolución sea inferior al 1% y su peso molecular no sea muy elevado. Generalmente, ambas extrapolaciones conducen al mismo valor de la viscosidad intrínseca y el valor de $k_H + k_K$ obtenido es 0,5. Sin embargo, en ocasiones se desvían de este comportamiento. Estas deficiencias en la aproximación lineal se han encontrado en el estudio viscosimétrico de los poli(ariloxifosfazenos) seleccionados en esta Memoria, tal y como puede observarse en las Figuras II.2 a II.13, debido posiblemente a los elevados pesos moleculares de las muestras y a la posible asociación de las cadenas. Todo lo mencionado ha obligado a introducir las extrapolaciones de Schulz-Blaschke, ec.(II.4), y Heller, ecs.(II.5) y (II.6) con el fin de dar mayor fiabilidad a las extrapolaciones.

Se ha observado que en los casos en los que la extrapolación de Huggins es lineal, los resultados que se obtienen a través de ella, tanto $[\eta]$ como k_H , son aceptables; sin embargo, cuando dicha extrapolación muestra una dependencia más complicada con la concentración, es necesario considerar los valores de $[\eta]$ y k_H que proporciona la extrapolación lineal de Heller, ec.(II.5). Además, al tener en cuenta esta última extrapolación la suma $k_H + k_K$ se aproxima más al valor teórico 0,5 ($0,39 \leq k_H + k_K \leq 0,47$).

A partir de los resultados recogidos en la Tabla II.6 se puede analizar el efecto que sobre la viscosidad de los poli(ariloxifosfazenos)

tienen variables como el peso molecular, la temperatura, el disolvente y el grupo lateral.

II.4.1. Efecto del peso molecular en el comportamiento viscosimétrico del PBPP en Bz

Los valores de viscosidad intrínseca, $[\eta]$, obtenidos para las distintas fracciones de PBPP (PBPP-2 a PBPP-6) en Bz a 25°C, se corresponden con la secuencia de pesos moleculares esperada del fraccionamiento, y pueden verse en la Tabla II.6. Asimismo, dicha Tabla incluye las constantes de Huggins, Kraemer y Schulz-Blaschke que se han obtenido para cada fracción. En todos los casos la dependencia de η_{sp}/c con c encontrada ha sido de segundo grado, por lo que ha sido necesario obtener k_H a través de la extrapolación lineal de Heller.

Este comportamiento anómalo se ha observado con anterioridad para otros poli(fosfazenos)²⁷⁻²⁹ y se ha interpretado en términos de la posible formación de agregados o como consecuencia de la gran dificultad que supone obtener fracciones con distribuciones de pesos moleculares estrechas³⁰ para estas cadenas -P=N-.

En el caso de las fracciones PBPP-2 a PBPP-4 la presencia de agregados puede descartarse, ya que los diagramas de Zimm obtenidos para las mismas no presentan anomalías indicativas de efectos de agregación o gelificación. Para las fracciones PBPP-5 y PBPP-6 no se puede hacer tal aseveración dada la imposibilidad experimental para obtener el correspondiente diagrama de Zimm. Por ello, se ha procedido a medir la viscosidad modificando temperatura y disolvente con el fin de dilucidar si existen agregados en disolución.

Los valores de k_H , Tabla II.6, obtenidos para las distintas fracciones de PBPP corresponden a los típicos de ovillos flexibles ($0,3 \leq k_H \leq 0,7$)³¹ adoptando para las fracciones PBPP-2 a PBPP-4 los propios de ovillos flexibles no asociados en buenos disolventes ($k_H \approx 0,4$)³². Asimismo, el valor de k_{SB} encontrado para cada fracción se corresponde con el esperado para buenos disolventes³² ($k_{SB} \approx 0,3$) salvo para las fracciones PBPP-5 y PBPP-6. Este hecho se ha atribuido a su elevado peso molecular y posible asociación. Los resultados obtenidos concuerdan con el valor de A_2 correspondiente a cada fracción en Bz a 25°C, determinados por difusión de luz ($A_2 \approx 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-2}$, propio de buenos disolventes).

En todas las fracciones estudiadas se verifica, aproximadamente, la relación teórica $k_H + k_K = 0,5$, cuando se consideran las k_H obtenidas por el método propuesto por Heller, lo que confirma que para realizar el estudio viscosimétrico de este polímero es más conveniente aplicar las extrapolaciones de Heller en lugar de la propuesta por Huggins.

II.4.2. Efecto de la temperatura en el comportamiento viscosimétrico del PBPP en Bz

Con el fin de determinar la influencia que la temperatura tiene en la viscosidad de las disoluciones de PBPP en Bz se ha procedido a obtener $[\eta]$, y las constantes de Huggins, Kraemer y Schulz-Blaschke para la fracción PBPP-6, a 35 y 50°C y comparar los resultados con los correspondientes a la misma muestra a 25°C. En la Tabla II.6 se recogen dichas magnitudes.

Cabe destacar que a medida que la temperatura aumenta la dependencia entre η_{sp}/c y c se aproxima más a la linealidad (Figuras II.6 a

II.8). Este comportamiento parece indicar la existencia de agregación a 25°C, que desaparece progresivamente al aumentar la temperatura. La existencia de agregados puede deberse a la presencia en el polímero de grupos hidroxilo que se generarían por hidrólisis de restos de poli(diclorofosfazeno), polímero precursor del PBPP que, aunque en mínima proporción, puede estar presente.

Debido a todo lo mencionado la viscosidad intrínseca y las constantes de viscosidad no se pueden interpretar de manera tradicional, sino que informan sobre los agregados presentes en el medio. Por tanto, no ha de extrañar ni la secuencia de valores resultante para k_H ni el valor de $[\eta]$ obtenido para esta fracción a 50°C, ya que corresponde a una situación donde los agregados se han destruido (Tabla II.6). En la misma Tabla se pueden observar los valores de k_{SB} obtenidos para PBPP-6 en Bz a 25, 35 y 50°C. El correspondiente a 25°C es típico de disoluciones en las que hay agregados presentes. Este valor disminuye al pasar a 35 y 50°C, aún cuando no es tan clara la variación en k_H .

II.4.3. Efecto del disolvente en la viscosidad del PBPP

A la vista de los resultados obtenidos para la fracción PBPP-6 en Bz en función de la temperatura se ha procedido a confirmar la presencia de agregados en las disoluciones de PBPP-5. En este caso se ha utilizado la polaridad del disolvente como detector de los agregados en disolución. En los poli(fosfazenos) se ha comprobado que al aumentar la polaridad del disolvente se dificulta la formación de agregados^{27,28}. Este efecto es más intenso si en el medio está presente una sal y tanto más efectivo cuanto más voluminoso es el catión de la misma^{28,30}. Por ello, se ha procedido a

efectuar medidas viscosimétricas de PBPP-3 y PBPP-5 en THF y en una disolución 0,08% de bromuro de tetra-n-butilamonio en THF para PBPP-5, a 25°C y a compararlas con las ya existentes en Bz a la misma temperatura para las citadas fracciones.

Los resultados obtenidos (Figuras II.9 a II.11) indican que al aumentar la polaridad del disolvente, la dependencia de η_{sp}/c vs c se aproxima más a la linealidad y de una manera más acusada en el caso de la fracción PBPP-5. Este hecho se ha atribuido a la disminución del número de agregados presentes en la disolución, provocado por el aumento de las interacciones electrostáticas entre el disolvente y el polímero frente a las interacciones polímero-polímero causadas por los grupos -OH, que posiblemente se hayan generado por hidrólisis de los átomos de cloro residuales. Nuevamente, lo mencionado obliga a no tratar las viscosidades intrínsecas de forma habitual, sino que hay que interpretarlas de acuerdo a la desaparición de agregados en relación con la calidad termodinámica del disolvente y el peso molecular del polímero.

En la Tabla II.6 se puede observar que al pasar de Bz a THF en ambas fracciones la viscosidad intrínseca disminuye, pero no con igual importancia en la PBPP-5 que en la PBPP-3, hecho que parece confirmar la presencia de agregados en PBPP-5. A pesar de que la calidad termodinámica de ambos disolventes para el PBPP es similar, tal y como revelan los valores de k_H y k_{SB} obtenidos en ambos casos. Cuando en el medio está presente una sal, como ocurre en el caso de PBPP-5 / THF + (n-Bu)₄NBr, la disminución en la $[\eta]$ es importante; sin embargo, la desaparición de la asociación no debe ser total ya que se mantiene la dependencia de segundo grado entre η_{sp}/c y c .

II.4.4. Parámetros K y a de Mark-Houwink-Sakurada para el PBPP en Bz a 25°C

A partir de los valores de $[\eta]$ y \bar{M}_w , determinados para las fracciones PBPP-2 a PBPP-4 en Bz a 25°C (Tablas II.1 y II.6), se han calculado los parámetros K y a de Mark-Houwink-Sakurada, M-H-S, de acuerdo con la ec. (II.7), a través del ajuste por mínimos cuadrados lineales de $\log [\eta]$ vs $\log \bar{M}_w$, donde $[\eta]$ se ha expresado en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. La representación gráfica correspondiente se muestra en la Figura II.14, en ella puede observarse el comportamiento lineal obtenido, indicativo de la ausencia de ramificaciones en las fracciones seleccionadas^{30,35}. Los valores de K y a de M-H-S obtenidos para el PBPP en Bz a 25°C son: $K = 1,11 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ y $a = 0,61$. El exponente a de M-H-S es típico de ovillos estadísticos en relativamente buenos disolventes y, por tanto, está en buen acuerdo con los valores de A_2 obtenidos en difusión de luz y con los de k_H y k_{SB} que corresponden a dichas fracciones.

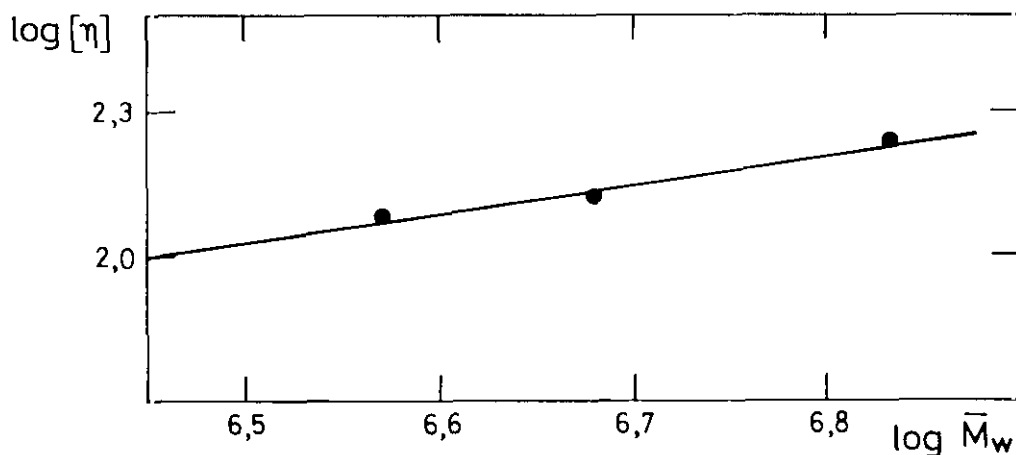


Figura II.14. Representación de Mark-Houwink-Sakurada para las fracciones PBPP-2 a PBPP-4, en Bz a 25°C.

A partir de la ecuación de M-H-S obtenida se ha calculado el peso molecular promedio viscoso, \bar{M}_v , para las fracciones PBPP-5 y PBPP-6

resultando ser $8,12 \cdot 10^6$ y $11,16 \cdot 10^6$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente. Es de esperar que estos pesos moleculares no sean reales, ya que para su obtención se ha utilizado un dato de viscosidad intrínseca poco apropiado porque refleja la asociación existente en las disoluciones de dichas fracciones.

La relación entre el segundo coeficiente del virial, A_2 , y el peso molecular, \bar{M}_w , permite obtener información sobre la conformación adoptada por las cadenas de polímero en disolución. La expresión que relaciona ambas magnitudes es

$$A_2 = B \cdot \bar{M}_w^b \quad (\text{II.27})$$

siendo B una constante que depende del sistema polímero-disolvente y b un parámetro que adopta distintos valores según la conformación preferida por la macromolécula en el disolvente. Krigbaum-Flory²² predicen valores de b comprendidos entre -0,05 y -0,25 para ovillos estadísticos, b = -1 para cadenas rígidas y b = 0 cuando la macromolécula adopta la forma de glóbulo. Para polímeros con pesos moleculares superiores a 10^5 se han obtenido experimentalmente valores de b = -0,2 en buenos disolventes. Para poli(fosfazenos) los valores bibliográficos son más negativos^{23,24,25} que los que Krigbaum y Flory predicen en su teoría. Este hecho se ha interpretado teniendo en cuenta que a medida que \bar{M}_w aumenta, la distribución de pesos moleculares se ensancha, lo que se traduce en un aumento en el valor de A_2 ²³. Otro factor que puede provocar menores valores en b es la proximidad a condiciones θ ²⁴.

Para el PBPP, Figura II.15, resulta una dependencia $A_2 - \bar{M}_w$ en la que b = -0,33, valor comparable al proporcionado para poli(alcoxfosfazenos) por Bravo y col³³. Este resultado es, asimismo, más próximo al que corresponde a polímeros en forma de ovillo estadístico, por lo que podemos

decir que el Bz es un disolvente de una relativa buena calidad termodinámica para el PBPP, a 25°C.

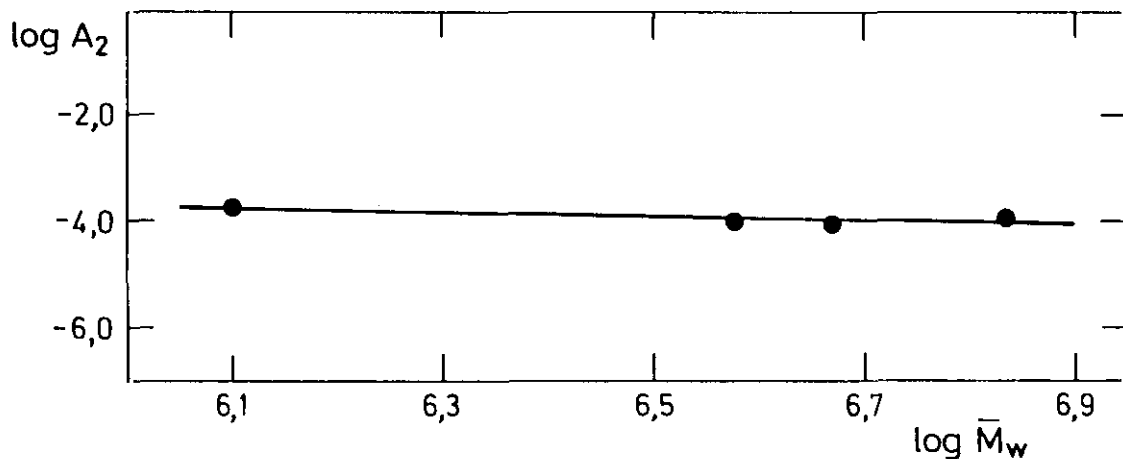


Figura II.15.- Representación de $\log A_2$ vs $\log \bar{M}_w$ para las fracciones PBPP-1 a PBPP-4, en Bz a 25°C.

II.4.5. Dimensiones sin perturbar y razón característica del PBPP

Se han obtenido las dimensiones sin perturbar del PBPP en Bz a 25°C mediante la extrapolación de Stockmayer-Fixman, ec.(II.16), utilizando los valores de \bar{M}_w y $[\eta]$ obtenidos experimentalmente para las fracciones PBPP-2 a PBPP-4, Tablas II.1 y II.6. La extrapolación de Stockmayer-Fixman, Figura II.16, para el PBPP en Bz a 25°C proporciona un valor de $4,78 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ para K_θ .

A partir del mismo se ha determinado la razón característica, C_n , utilizando la relación $C_n = \langle r^2 \rangle_o / nl^2$. Teniendo en cuenta las relaciones de Flory-Fox y Mark-Houwink, la razón característica puede obtenerse

$$C_n = \frac{\langle r^2 \rangle_o}{nl^2} = \frac{\langle r^2 \rangle_o M_r}{2l^2 M} = \frac{M_r K_\theta^{2/3}}{2l^2 \Phi^{2/3}} \quad (\text{II.28})$$

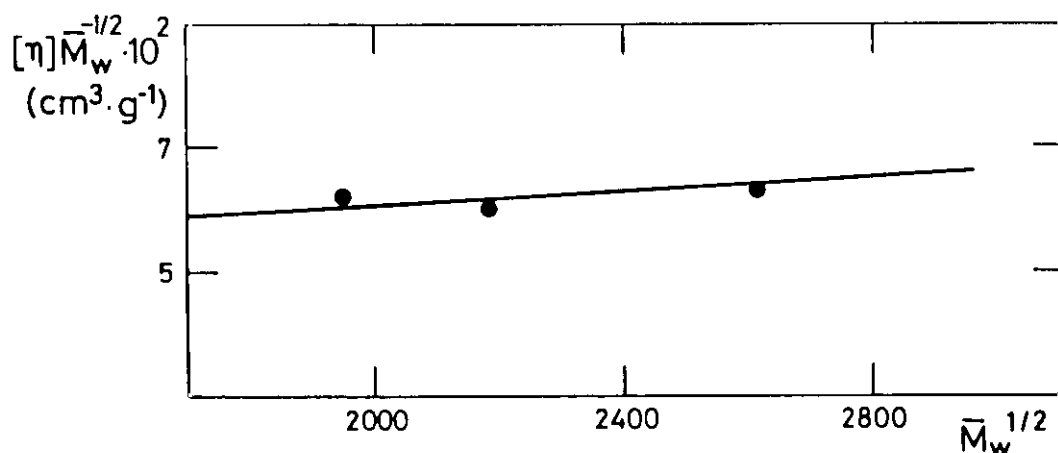


Figura II.16. - Extrapolación de Stockmayer-Fixman para las fracciones PBPP-1 a PBPP-4, en Bz a 25°C.

donde l es la longitud del enlace P-N (0,152 nm)³³, n , el número de enlaces de la unidad repetitiva y M_r , la masa molecular de la unidad repetitiva. El valor de C_n obtenido para el PBPP a 25°C, que se corresponde con C_w , es 16,6. Este valor es típico de cadenas flexibles en conformación de ovillo estadístico y está comprendido entre los valores aportados por distintos autores para poli(fosfazenos) del tipo $-[P(OR)(OR')N-]_n$ ^{30,33}.

Asimismo, a partir de la Tabla II.1 se puede establecer la relación existente entre $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ y \bar{M}_w , con el fin de obtener mayor información conformacional del PBPP. Si la dependencia entre $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ y M es del tipo $\langle s^2 \rangle^{1/2} \approx M^{0,5-0,6}$ estamos ante cadenas lineales que adoptan la conformación de ovillo estadístico. La Figura II.17 muestra la dependencia entre $\langle s^2 \rangle^{1/2}$ y \bar{M}_w obtenida para PBPP en Bz a 25°C, resultando un exponente para el peso molecular de 0,48. Este valor está en buena concordancia con los obtenidos para otros poli(alcofosfazenos)³³ y permite afirmar que dichas cadenas son lineales en conformación de ovillo estadístico, en Bz a 25°C, tal y como ya se había apuntado.

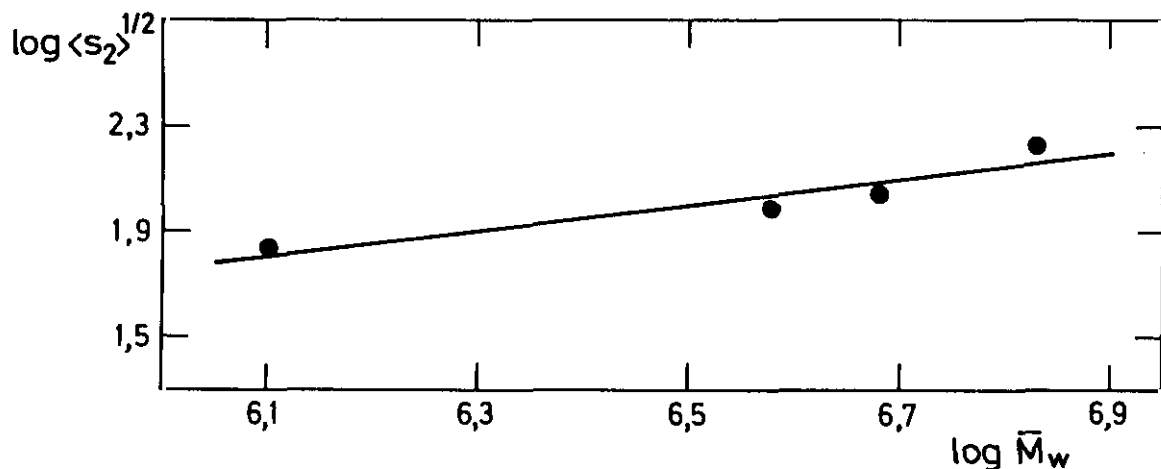


Figura II.17.- Representación de $\log \langle s^2 \rangle^{1/2}$ vs $\log \bar{M}_w$ para las fracciones PBPP-1 a PBPP -4 en Bz a 25°C.

II.4.6. Efecto del grupo lateral en la viscosidad de poli(ariloxifosfazenos)

Los resultados viscosimétricos obtenidos para el PBEPP Y PBTBPP en Bz a 25°C, Figuras II.12 y II.13, indican que se mantiene la no linealidad de las extrapolaciones de Huggins. En estos polímeros no debe atribuirse a la asociación, ya que el contenido en cloro residual es prácticamente nulo, como se describe en la bibliografía¹⁶, sino que posiblemente sea debido a que, en ambos casos, se ha determinado $[\eta]$ en el límite del régimen diluido al semidiluido ($[\eta]c_0 > 1$). Los valores de k_H obtenidos a partir de la extrapolación lineal de Heller (Tabla II.6) son típicos de ovillos flexibles no asociados³² y el valor de k_{SB} corresponde al esperado para buenos disolventes³² y en ambos casos se verifica aproximadamente que $k_H + k_K = 0,5$. Todo lo anteriormente mencionado parece indicar que la calidad termodinámica del Bz en los tres poli(ariloxifosfazenos) estudiados es similar, siempre que se comparen con los resultados obtenidos para las

fracciones PBPP-2 a PBPP-4, donde se ha descartado la asociación entre cadenas por medidas de difusión de luz. Hay que recordar que los parámetros viscosimétricos correspondientes a PBPP-5 y PBPP-6 en Bz a 25°C no son comparables con los obtenidos para PBEPP y PBTBPP debido a la asociación que se ha detectado en sus disoluciones.

BIBLIOGRAFIA DE VISCOSIDAD

1. A. Horta; "Macromoléculas", Unidades Didácticas de la UNED, Madrid, 1982
2. M.L. Huggins; *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, 64, 2716
3. E.O. Kramer; *Ind. Eng. Chem.*, 1938, 30, 1200
4. S.H. Maron, R.B. Reznik; *J. Polym. Sci.*, Part A-2, 1969, 7, 309
5. D.J. Streeter, F.F. Boyer; *Ind. Eng. Chem.*, 1951, 43, 1790
6. N. Sütterlin, en *Polymer Handbook*. J. Brandrup y E.H. Immergot, Eds. Wiley, New York, 1975, 2nd ed., pag. IV-135
7. M. Bohdanecky; *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1979, 35, 1972
8. G.V. Schulz, J.F. Blaschke; *J. Prakt. Chem.*, 1941, 158, 130
9. W. Heller; *J. Colloid Sci.*, 1954, 9, 547
10. P. Debye, A.M. Bueche; *J. Chem. Phys.*, 1948, 16, 573
11. J.Kirkwood, J. Riseman; *J. Chem. Phys.*, 1948, 16, 565
12. H.C. Brinkman; *Applied Sci. Res.*, 1947, A1, 27
13. P.J. Flory, P.J. Fox; *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 1904
14. W.H. Stockmayer, M. Fixman; *J. Polym. Sci.*, 1963, C1, 137
15. H. Eyring; *Phys. Rev.*, 1932, 39, 746
16. R.C. Haddon, S.V. Chichester-Hicks; *Macromolecules*, 1989, 22, 1027
17. H. Tanaka, M.A. Gómez, A.E. Tonelli, S.V. Chichester-Hicks, R.C. Haddon; *Macromolecules*, 1989, 22, 1031
18. R.E. Singler, G.L. Hangnauer, N.S. Schneider, B.R. Laliberte, R.E. Sacher, R.W. Matton; *J. Polym. Sci. Polym. Chem*, 1974, 12, 433
19. M.B. Huglin; "Light Scattering From Polymer Solutions", Academic Press, London, 1972.
20. B.H. Zimm; *J. Chem. Phys.*, 1948, 16, 1099
21. G. Champetier, L. Monerie; "Introducción a la Química Macromolecular"

Ed. Espasa Calpe, 1973

22. J. Brandup, E.H. Immergut; "*Polymer Handbook*", 2^a Ed., Wiley Intersc., New York, 1975
23. J.A. Riddik, W.B. Bunger; "*Technics of Chemistry Vol. II Organic Solvents*", Wiley Intersc., New York, 1970
24. F. Mato, J. Coca; *An. Quim.*, 1972, 68, 17
25. J. Timmermans; "*Physico Chemical Constants of Pure Organic Compounds*" Elsevier, Amsterdam, 1965
26. M.Muthukumar, K.F. Freed; *Macromolecules*, 1977, 10, 899
27. G.L. Hagnauer, N.S. Schneider; *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1972, 10, 699
28. W.T. Ferrar, A.S. Marshall, E.C. Flood, K.E. Goppert, D.I. Myers; *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)*, 1987, 28, 444
29. K. Kamide, M. Saito; "*Determination of Molecular Weight*"; Cooper R., Ed. Wiley; New York, 1989, Capítulo 8
30. D.W. Carlson, E. O'Rourke, J.K. Valaitis, A.G. Altenau; *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1976, 14, 1379
31. J. Bandrup, E.H. Immergat; "*Polymer Handbook*", Wiley-Interscience, New York, 1969
32. M.G. Prolongo, R.M. Masegosa, I. Hernández-Fuentes, A. Horta; *Macromolecules*, 1981, 14, 1526
33. J. Bravo, M.P. Tarazona, E. Saíz; *Macromolecules*, 1991, 24, 4089; *Macromolecules*, 1992, ,

III. VOLUMEN ESPECIFICO

III. VOLUMEN ESPECIFICO

III.1. FUNDAMENTO TEORICO

El volumen específico de una molécula en disolución, \bar{v}_2 , es una magnitud que refleja su volumen geométrico, el espacio excluido entre moléculas y las interacciones entre los distintos componentes de la mezcla.

Esta magnitud física permite revelar la presencia de procesos que supongan cambio en el volumen molecular y que se traducen en la variación del volumen específico del soluto, tales como transiciones hélice-ovillo,^{1,2} sol-gel^{3,4} o la formación de micelas⁵.

En polímeros esta magnitud, además de ser un dato necesario en algunas técnicas de caracterización, tiene importancia en sí misma, ya que encierra información sobre el sistema polímero-disolvente, debido a que entre otros factores depende de las interacciones segmento-segmento de las cadenas y de las interacciones segmento-disolvente, determinantes del estado y conformación de las macromoléculas en disolución.

A diferencia de lo que ocurre con solutos convencionales, en los que generalmente a dilución infinita las interacciones predominantes son las soluto-disolvente, en el caso de solutos poliméricos, las interacciones soluto-soluto no desaparecen con la dilución, porque los ovillos macromoleculares conservan una concentración finita de segmentos incluso a dilución infinita. La concentración típica de segmentos es aproximadamente del 1%.

Los resultados experimentales de volumen específico parcial han puesto de manifiesto su posible dependencia con la naturaleza del disolvente^{6,7}, concentración⁸⁻¹⁴ y temperatura^{11,13-15}.

El valor del volumen específico parcial a dilución infinita, \bar{v}_2^0 , de un polímero en un disolvente determinado y a una cierta temperatura es

independiente del peso molecular del mismo, siempre y cuando éste sea suficientemente elevado. Los resultados obtenidos para distintos polímeros como poli(estireno)¹⁶, poli(metacrilato de metilo)¹⁷, poli(carbonatos)¹⁸⁻²⁰ y poli(tiocarbonatos)^{7,21}, confirman dicha afirmación.

Además, el volumen específico parcial a dilución infinita, \bar{v}_2^0 , de una macromolécula es sensible a la naturaleza y estructura de sus cadenas laterales. Estas pueden estar formadas por grupos más o menos voluminosos que pueden conferir mayor o menor rigidez a la cadena polimérica, hecho que se refleja en el valor de \bar{v}_2^0 , tal y como muestran distintos estudios realizados sobre varias familias de polímeros tales como poli(siloxanos)⁸, poli(metacrilatos)²², poli(ditaconatos)²² y poli(tiocarbonatos)^{7,21}.

Para estos polímeros, siempre que las cadenas laterales sean alquílicas, el valor de \bar{v}_2^0 es progresivamente mayor a medida que el tamaño del sustituyente lateral aumenta. Sin embargo, la sustitución de dichos grupos alquílicos por grupos aromáticos (grupos fenílicos) provoca una contracción de la cadena, reflejada en una disminución de \bar{v}_2^0 .

El volumen específico parcial de un polímero puede obtenerse a partir del volumen específico aparente, v_2^* , definido según la relación:

$$\bar{v}_2 = w_1 v_1 + w_2 v_2^* = v_1 + w_2 (v_2^* - v_1) \quad (\text{III.1})$$

donde v_1 es el volumen específico del disolvente puro, y w_1 y w_2 son las fracciones en peso del disolvente y del soluto en la disolución, respectivamente.

La expresión termodinámica rigurosa que relaciona las magnitudes parciales y aparentes es:

$$\bar{v}_2 = v_2^* + w_1 w_2 (\partial v_2^* / \partial w_2) \quad (\text{III.2})$$

dicha ecuación en el límite a concentración de soluto cero en la disolución ($w_2 \rightarrow 0$), conduce al volumen específico parcial del soluto a dilución infinita, \bar{v}_2^0

$$\lim_{w \rightarrow 0} \bar{v}_2 = (v_2^*)^0 = \bar{v}_2^0 \quad (\text{III.3})$$

El volumen específico aparente del soluto puede obtenerse a partir de la medida de la densidad ($\rho = v^{-1}$) de disoluciones diluidas de distinta concentración en función de su concentración, w_2 , y de la densidad del disolvente puro, ($\rho_1 = v_1^{-1}$)

$$v_2^* = (v - v_1)/w_2 + v_1 \quad (\text{III.4})$$

Otro método para el cálculo de \bar{v}_2^0 , a partir de los mismos datos experimentales es utilizando la expresión exacta:

$$\bar{v}_2^0 = \rho_1^{-1} \left(1 - \rho_1^{-1} (\partial \rho / \partial w_2)^0 \right) \quad (\text{III.5})$$

Este método supone determinar la pendiente en el origen de la representación de la variación de la densidad de las disoluciones con la concentración, $(\partial \rho / \partial w_2)^0$.

Ambos métodos de cálculo conducen a valores muy similares de \bar{v}_2^0 . Las pequeñas discrepancias que puedan existir radican en la importancia relativa que se da al disolvente en cada uno de ellos. En el primer caso, los valores de v_2^* se obtienen considerando cada vez el volumen específico del disolvente, mientras que en el segundo método, al disolvente se le da

el mismo peso que a cada uno de los datos correspondientes a las distintas disoluciones.

III.2. EXPERIMENTAL

III.2.1. Materiales

III.2.1.1. Compuestos estudiados

Los polímeros seleccionados para este estudio han sido:

Poli[bis(etoxi)fosfazeno], PBEP

Poli[bis(fenoxi)fosfazeno], PBPP

Poli[bis(4-etilfenoxi)fosfazeno], PBEPP

Poli[bis(4-terc-butilfenoxi)fosfazeno], PBTBPP.

Asimismo, se ha determinado el volumen específico de los siguientes compuestos modelo:

Penta-(fenoxi)-oxodifosfazeno, PPODP

Penta-(4-etilfenoxi)-oxodifosfazeno, PEPODP

Penta-(4-terc-butilfenoxi)-oxodifosfazeno, PTBPODP

Penta-(4-metoxifenoxi)-oxodifosfazeno, POMPODP

Hepta-(4-etilfenoxi)-oxotrifosfazeno, HEPOTP.

III.2.1.2. Disolventes

El disolvente empleado ha sido benceno, Bz, Carlo Erba RPE, secado sobre tamices moleculares Merck de 4 Å antes de su utilización.

III.2.2. Equipo de medida

La determinación experimental del volumen específico parcial de todos los compuestos ha sido realizada a partir de la medida de la densidad de disoluciones diluidas de distinta concentración del compuesto objeto de estudio. Tanto las densidades de las disoluciones como del disolvente puro, han sido medidas en un densímetro digital Anton Paar DMA 55. Este aparato permite obtener la densidad de líquidos y gases a partir de la determinación del periodo de oscilación de un oscilador hueco relleno con la sustancia a estudiar.

La célula de medida, Figura III.1, está fabricada en vidrio Duran-50 y se encuentra montada en un cilindro de doble pared soldado por ambos lados y lleno de un gas de alta conductividad térmica.



Figura III.1.- Esquema de la célula de medida del densímetro Anton Paar DMA 55.

El control de la temperatura en la célula se consigue haciendo fluir entre las caras interna y externa del cilindro, un líquido controlado termostáticamente, en concreto, agua procedente de un baño termostático de la casa Heto que permite una precisión en el control de la temperatura de $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$.

III.2.2.1. Limpieza y secado de la célula de medida

Es preciso limpiar cuidadosamente la célula de medida con buenos disolventes antes de introducir cada muestra. La presencia de restos de disolvente, conduce a resultados falsos. Con el fin de eliminar este problema el densímetro digital lleva incorporada una bomba que suministra una corriente de aire filtrado que permite secar la célula de medida. Este proceso se ve facilitado si el último disolvente empleado en la limpieza es de alta volatilidad, por ejemplo, acetona.

III.2.2.2. Calibrado

Calibrar el densímetro consiste en determinar el valor de las dos constantes A y B que relacionan el periodo de oscilación de la célula de medida y la densidad de la sustancia introducida en ella, a la temperatura y presión de trabajo. Estas constantes se obtienen según las siguientes expresiones

$$A = \frac{T_{H_2O}^2 - T_{aire}^2}{\rho_{H_2O} - \rho_{aire}} \quad B = T_{aire} - \rho_{aire} A \quad (III.6)$$

Por tanto, para determinar A y B es necesario medir el periodo del oscilador cuando la célula está llena de agua, T_{H_2O} , y cuando contiene aire, T_{aire} , así como disponer de los valores de la densidad del agua y del aire a la temperatura de trabajo.

La densidad del aire se calcula a través de la siguiente ecuación²³

$$\rho_{\text{aire}} = \frac{0,0012930}{1 + 0,00367T} \frac{p}{760} \quad (\text{III.7})$$

donde p es la presión atmosférica en mm de Hg y T la temperatura en grados centígrados. La densidad del agua se toma de la bibliografía^{24,25}.

El agua utilizada para el calibrado ha de tener un alto grado de pureza, por ello se ha utilizado un sistema Milli Q de Millipore. Asimismo, antes de introducir en la célula de medida el agua tiene que ser desgasificada, manteniéndola en un baño de ultrasonidos durante 10 minutos.

III.2.2.3. Método operativo

Las disoluciones de polímero se preparan de forma independiente y su concentración se determina por pesada. El intervalo de concentraciones utilizado, expresadas éstas en fracción en peso de soluto en la disolución, w_2 , ha sido: $0,5 \cdot 10^{-4} \leq w_2 \leq 7 \cdot 10^{-3}$.

Las disoluciones de PBPP se han preparado con 72 horas de antelación a la realización de la medida. En el caso de las disoluciones de PBEP, PBEPP y PBTBPP, así como de los compuestos modelo, el tiempo necesario para conseguir su disolución ha sido de 24 horas. Las disoluciones poliméricas han sido mantenidas a 40°C en una estufa durante 72 ó 24 horas, respectivamente.

Las muestras se introducen en el densímetro utilizando jeringas hipodérmicas de vidrio, asegurándose siempre que en la célula no se formen burbujas. Una vez llena la célula, se espera hasta que se consigue alcanzar la temperatura de medida. Cuando esto ocurre, se obtiene el valor de la densidad con una precisión de $\pm 1 \cdot 10^{-5} \text{ g.cm}^{-3}$.

III.3. RESULTADOS

Con el fin de analizar la influencia que la estructura de los grupos laterales tiene en el valor del volumen específico parcial de algunos poli(fosfazenos), se ha determinado dicha magnitud física, a partir de la medida de la densidad de disoluciones de distinta concentración de PBEP, PBPP, PBEPP y PBTBPP, en Bz a 25°C.

En la Tabla III.1 se recogen los valores de la densidad de disoluciones de distinta concentración, expresada en fracción en peso, w_2 , de PBEP, PBPP, PBEPP y PBTBPP en Bz a 25°C, así como los volúmenes específicos aparentes obtenidos para estos polímeros haciendo uso de la ec.(III.4). En la Figura III.2 se muestran las correspondientes representaciones gráficas de v_2^* en función de w_2 , cuyos valores extrapolados a concentración cero, $(v_2^*)^0$, se recogen en la primera columna de la Tabla III.2.

Asimismo, en la Tabla III.2 se incluyen, junto con los valores de $(\partial\rho/\partial w_2)^0$, calculados mediante regresión lineal de los datos experimentales de densidad, los volúmenes específicos parciales a dilución infinita de cada polímero obtenidos por el método descrito en la ec.(III.5). Dichos valores aparecen representados en la Figura III.2 por símbolos vacíos.

Para poder establecer la influencia que pueda tener la temperatura sobre el valor del volumen específico parcial a dilución infinita en Bz, se ha determinado también esta magnitud a 30, 35, 50 y 65°C para los siguientes poli(fosfazenos): PBPP, PBEPP y PBTBPP.

Los valores de las densidades de las disoluciones de distinta concentración, para PBPP, PBEPP y PBTBPP a las distintas temperaturas se recogen en las Tablas III.3, III.5 y III.7, respectivamente. En las Figuras III.3 a III.5 se muestran las correspondientes representaciones de v_2^* vs w_2

Las Tablas III.4, III.6 y III.8 incluyen los volúmenes específicos parciales a dilución infinita, así como los valores de $(\partial\rho/\partial w_2)^\circ$, obtenidos mediante regresión lineal y utilizados en cada caso en el cálculo de \bar{v}_2° . Asimismo, en dichas tablas aparecen recogidos los valores de $(v_2^*)^\circ$ obtenidos de los datos de v_2^* en función de w_2 . En las Figuras III.3 a III.5 se representan por símbolos vacíos los valores de \bar{v}_2° .

También se han medido las densidades de disoluciones de distinta concentración de los compuestos modelo en Bz a 25°C. Los resultados se recogen en la Tabla III.9 para PPODP, PEPODP, PBTBPODP, POMPODP y HEPOTP. Las correspondientes representaciones gráficas de v_2^* vs w_2 aparecen en la Figura III.6.

En la Tabla III.10 se incluyen tanto los valores de $(\partial\rho/\partial w_2)^\circ$ como los de \bar{v}_2° calculados mediante el segundo método propuesto ec.(III.5). Dicha Tabla también figuran los valores de $(v_2^*)^\circ$.

Tabla III.1.- Densidad, ρ , y volumen específico aparente, v_2^* , de disoluciones de PBEP, PBPP, PBEPP y PBTBPP en Bz a 25°C, en función de la concentración, w_2 .

POLIMERO	$w_2 \cdot 10^3$	ρ (g. cm ⁻³)	v_2^* (cm ³ . g ⁻¹)
PBEP	0	0,87368	—
	0,629	0,87376	0,832 ± 0,020
	1,152	0,87390	0,815 ± 0,012
	2,172	0,87416	0,813 ± 0,006
	3,134	0,87440	0,817 ± 0,004
PBPP	0	0,87368	—
	1,077	0,87396	0,804 ± 0,012
	2,058	0,87422	0,801 ± 0,006
	3,063	0,87449	0,798 ± 0,004
	4,210	0,87479	0,800 ± 0,003
	5,181	0,87505	0,799 ± 0,003
	6,303	0,87535	0,798 ± 0,002
PBEPP	0	0,87368	—
	0,996	0,87389	0,868 ± 0,013
	2,090	0,87415	0,850 ± 0,006
	3,042	0,87436	0,852 ± 0,004
	4,134	0,87463	0,845 ± 0,003
	4,838	0,87476	0,852 ± 0,002

Tabla III.1.- (Continuación).

POLIMERO	$w_2 \cdot 10^3$	ρ (g. cm ⁻³)	v_2^* (cm ³ .g ⁻¹)
PBTBPP	0	0,87370	—
	0,500	0,87379	0,909 ± 0,026
	0,795	0,87384	0,914 ± 0,017
	1,096	0,87389	0,918 ± 0,012
	1,394	0,87395	0,910 ± 0,010
	1,690	0,87400	0,912 ± 0,008
	1,994	0,87404	0,915 ± 0,006

Tabla III.2.- $(v_2^*)^0$, $(\partial\rho/\partial w_2)^0$ y \bar{v}_2^0 para distintos poli(fosfazenos) en Bz a 25°C.

POLIMERO	$(v_2^*)^0$ (cm ³ .g ⁻¹)	$(\partial\rho/\partial w_2)^0$ (g. cm ⁻³)	\bar{v}_2^0 (cm ³ .g ⁻¹)
PBEP	0,815	0,2521	0,814
PBPP	0,800	0,2651	0,797
PBEPP	0,848	0,2264	0,848
PBTBPP	0,915	0,1731	0,918

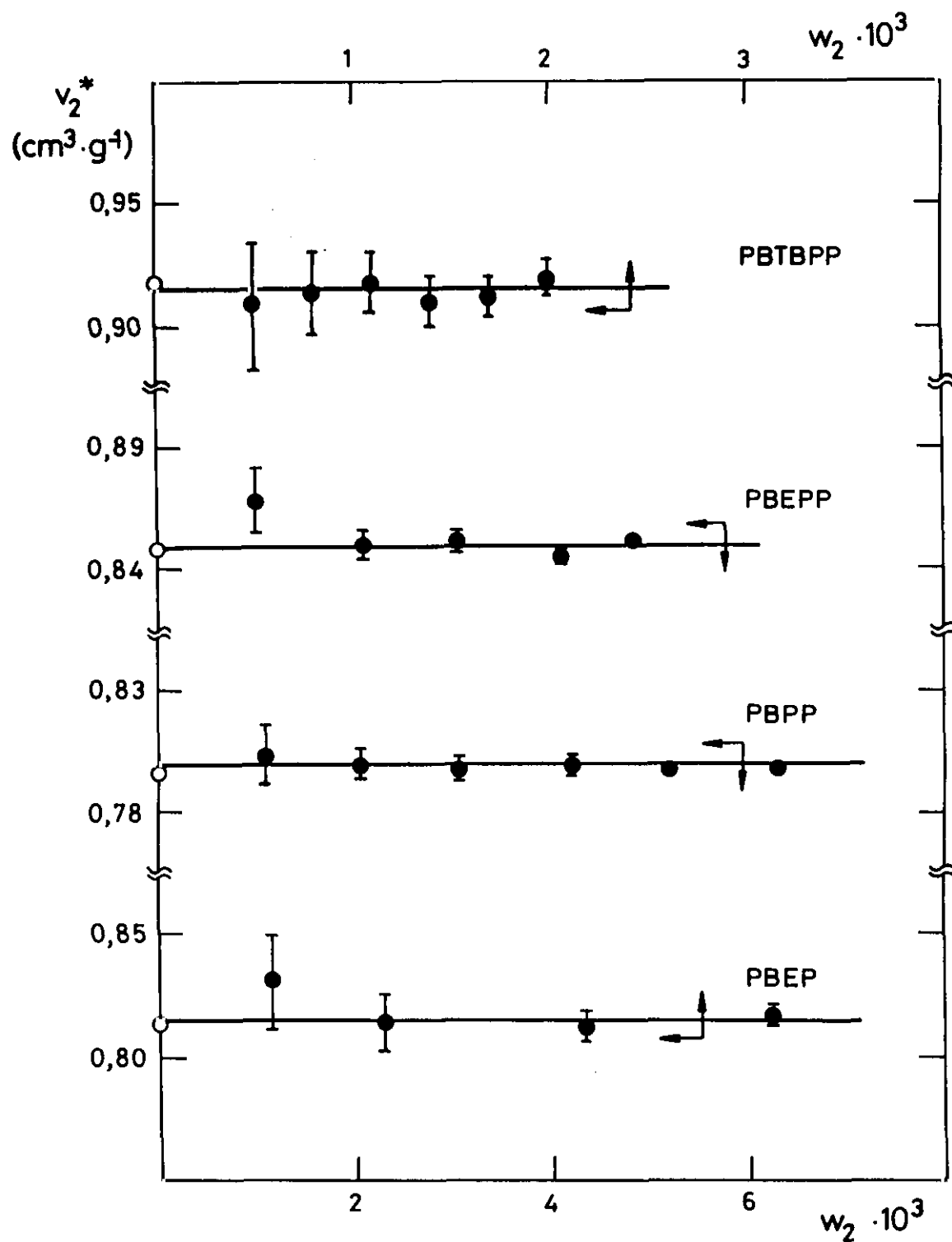


Figura III.2.- Variación del volumen específico aparente, v_2^* , () con la concentración, w_2 , y \bar{v}_2^0 () del PBEP, PBPP, PBEPP y PBTBPP en Bz a 25°C

Tabla III.3.- Densidad, ρ , y volumen específico aparente, v_2^* , de disoluciones de PBPP en Bz a 30, 35, 50 y 65°C en función de la concentración.

T (°C)	$w_2 \cdot 10^3$	ρ (g. cm ⁻³)	v_2^* (cm ³ . g ⁻¹)
30	0	0,86835	—
	1,030	0,86862	0,804 ± 0,013
	2,016	0,86891	0,783 ± 0,006
	3,035	0,86916	0,798 ± 0,004
	4,025	0,86943	0,796 ± 0,003
	5,103	0,86972	0,796 ± 0,003
35	0	0,86297	—
	1,077	0,86326	0,797 ± 0,012
	2,058	0,86354	0,787 ± 0,006
	3,063	0,86381	0,791 ± 0,004
	4,221	0,86412	0,792 ± 0,003
	5,181	0,86438	0,794 ± 0,003
	6,303	0,86469	0,794 ± 0,002
50	0	0,84670	—
	1,030	0,84698	0,806 ± 0,013
	2,016	0,84726	0,796 ± 0,007
	3,035	0,84752	0,806 ± 0,005
	4,025	0,84780	0,801 ± 0,003
	5,103	0,84811	0,799 ± 0,003

Tabla III.3. - (Continuación).

T (°C)	$w_2 \cdot 10^3$	ρ (g. cm ⁻³)	v_2^* (cm ³ . g ⁻¹)
65	0	0,83036	—
	1,032	0,83067	0,762 ± 0,014
	2,018	0,83093	0,791 ± 0,007
	3,039	0,83124	0,782 ± 0,004
	4,034	0,83151	0,790 ± 0,004
	5,114	0,83182	0,790 ± 0,003

Tabla III.4. - $(v_2^*)^0$, $(\partial\rho/\partial w_2)^0$, y \bar{v}_2^0 del PBPP en Bz a 30, 35, 50 y 65°C

T (°C)	$(v_2^*)^0$ (cm ³ . g ⁻¹)	$(\partial\rho/\partial w_2)^0$ (g. cm ⁻³)	\bar{v}_2^0 (cm ³ . g ⁻¹)
30	0,796	0,2683	0,796
35	0,793	0,2721	0,793
50	0,801	0,2737	0,799
65	0,788	0,2874	0,788

Tabla III.5.- Densidad, ρ , y volumen específico aparente, v_2^* , de disoluciones de PBEPP en Bz a 30, 35, 50 y 65°C en función de la concentración, w_2 .

T (°C)	$w_2 \cdot 10^3$	ρ (g. cm ⁻³)	v_2^* (cm ³ .g ⁻¹)
30	0	0,86837	—
	0,801	0,86853	0,887 ± 0,017
	1,765	0,86875	0,866 ± 0,007
	2,510	0,86892	0,861 ± 0,005
	3,920	0,86924	0,858 ± 0,004
35	0	0,86300	—
	0,991	0,86323	0,847 ± 0,013
	2,091	0,86350	0,841 ± 0,006
	3,043	0,86372	0,841 ± 0,004
	4,136	0,86399	0,838 ± 0,003
	4,841	0,86415	0,840 ± 0,003
50	0	0,84683	—
	0,981	0,84709	0,819 ± 0,017
	2,122	0,84731	0,866 ± 0,007
	3,168	0,84759	0,849 ± 0,005
	4,112	0,84782	0,846 ± 0,004
	5,011	0,84804	0,845 ± 0,003
	5,904	0,84825	0,845 ± 0,003

Tabla III.5. - (Continuación).

T (°C)	$w_2 \cdot 10^3$	ρ (g. cm ⁻³)	v_2^* (cm ³ .g ⁻¹)
65	0	0,83042	—
	1,360	0,83076	0,842 ± 0,017
	2,852	0,83115	0,833 ± 0,007
	3,734	0,83139	0,828 ± 0,005
	6,660	0,83208	0,843 ± 0,004

Tabla III.6. - $(v_2^*)^\circ$, $(\partial\rho/\partial w_2)^\circ$ y \bar{v}_2° del PBEPP en Bz a 30, 35, 50 y 65°C.

T (°C)	$(v_2^*)^\circ$ (cm ³ .g ⁻¹)	$(\partial\rho/\partial w_2)^\circ$ (g. cm ⁻³)	\bar{v}_2° (cm ³ .g ⁻¹)
30	0,856	0,2234	0,855
35	0,840	0,2387	0,838
50	0,847	0,2410	0,845
65	0,839	0,2504	0,841

Tabla III.7.- Densidad, ρ , y volumen específico aparente, v_2^* , de disoluciones de PBTBPP en Bz a 30, 35, 50 y 65°C en función de la concentración, w_2 .

T (°C)	$w_2 \cdot 10^3$	ρ (g. cm ⁻³)	v_2^* (cm ³ . g ⁻¹)
30	0	0,86838	—
	0,996	0,86856	0,912 ± 0,013
	1,261	0,86860	0,920 ± 0,010
	1,640	0,86866	0,921 ± 0,008
	1,758	0,86869	0,918 ± 0,008
	1,993	0,86872	0,925 ± 0,006
	2,256	0,86876	0,928 ± 0,006
	2,500	0,86880	0,929 ± 0,005
35	0	0,86297	—
	1,474	0,86324	0,908 ± 0,009
	2,478	0,86342	0,912 ± 0,005
	2,957	0,86352	0,907 ± 0,005
	4,046	0,86373	0,905 ± 0,003
	4,926	0,86390	0,904 ± 0,003
50	0	0,84686	—
	1,526	0,84714	0,923 ± 0,009
	1,988	0,84725	0,907 ± 0,007
	2,483	0,84734	0,911 ± 0,005
	2,980	0,84743	0,914 ± 0,004
	3,445	0,84755	0,904 ± 0,004

Tabla III.7. - (Continuación).

T (°C)	$w_2 \cdot 10^3$	ρ (g. cm ⁻³)	v_2^* (cm ³ · g ⁻¹)
65	0	0,83046	—
	1,526	0,83077	0,908 ± 0,010
	1,988	0,83088	0,902 ± 0,008
	2,483	0,83098	0,901 ± 0,006
	2,980	0,83108	0,903 ± 0,005
	3,445	0,83118	0,902 ± 0,004

Tabla III.8. - $(v_2^*)^0$, $(\partial\rho/\partial w_2)^0$ y \bar{v}_2^0 del PBTBPP en Bz a 30, 35, 50 y 65°C.

T (°C)	$(v_2^*)^0$ (cm ³ · g ⁻¹)	$(\partial\rho/\partial w_2)^0$ (g. cm ⁻³)	\bar{v}_2^0 (cm ³ · g ⁻¹)
30	0,930	0,1675	0,930
35	0,907	0,1899	0,904
50	0,908	0,1977	0,905
65	0,902	0,2091	0,901

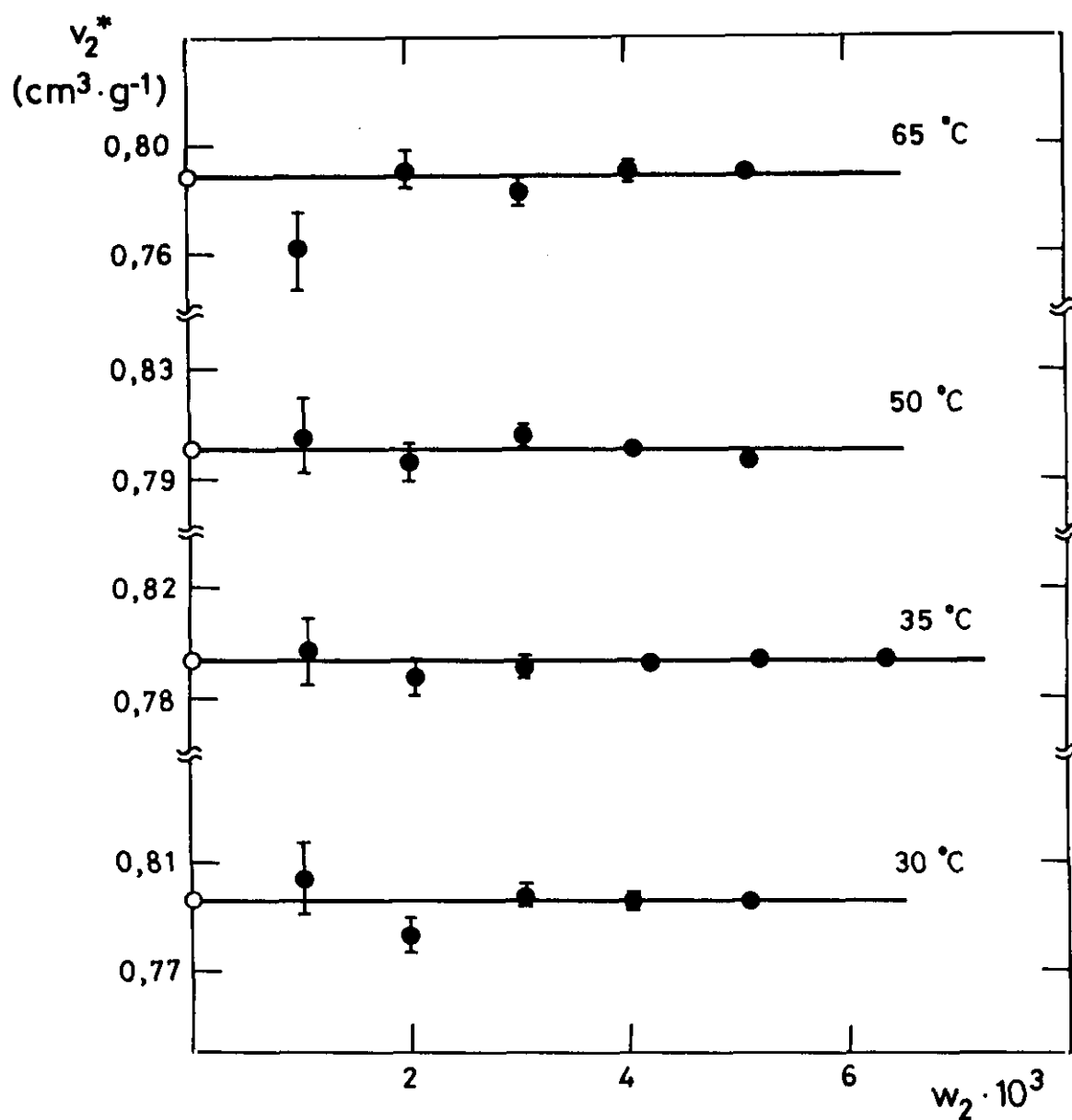


Figura III.3.- Variación del volumen específico aparente, v_2^* , (●) con la concentración, w_2 , y \bar{v}_2^0 (○) del PBPP en Bz a 30, 35, 50 y 65°C.

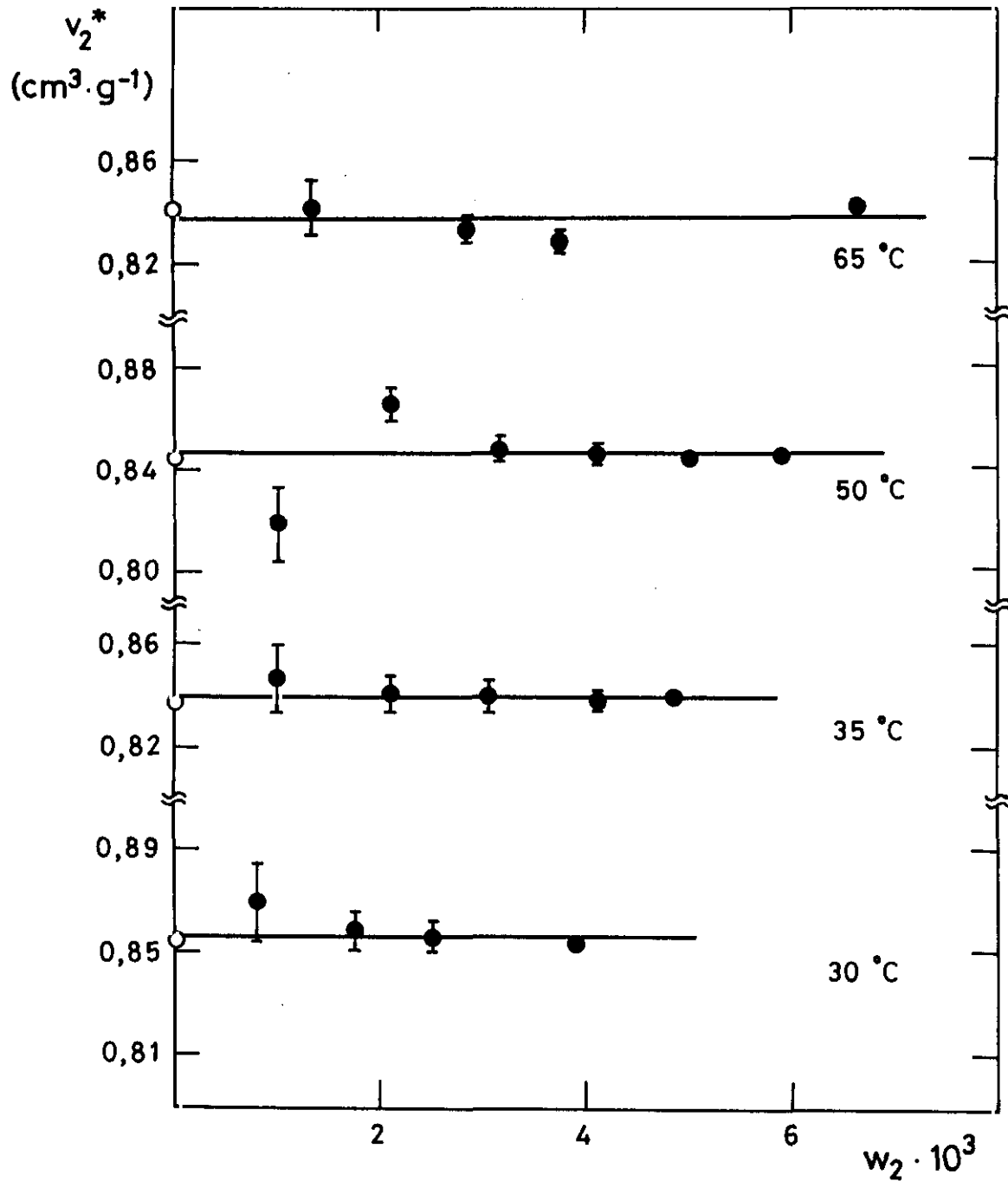


Figura III.4.- Variación del volumen específico aparente, v_2^* , (●) con la concentración, w_2 , y \bar{v}_2° (O) del PBEPP en Bz a 30, 35, 50 y 65°C.

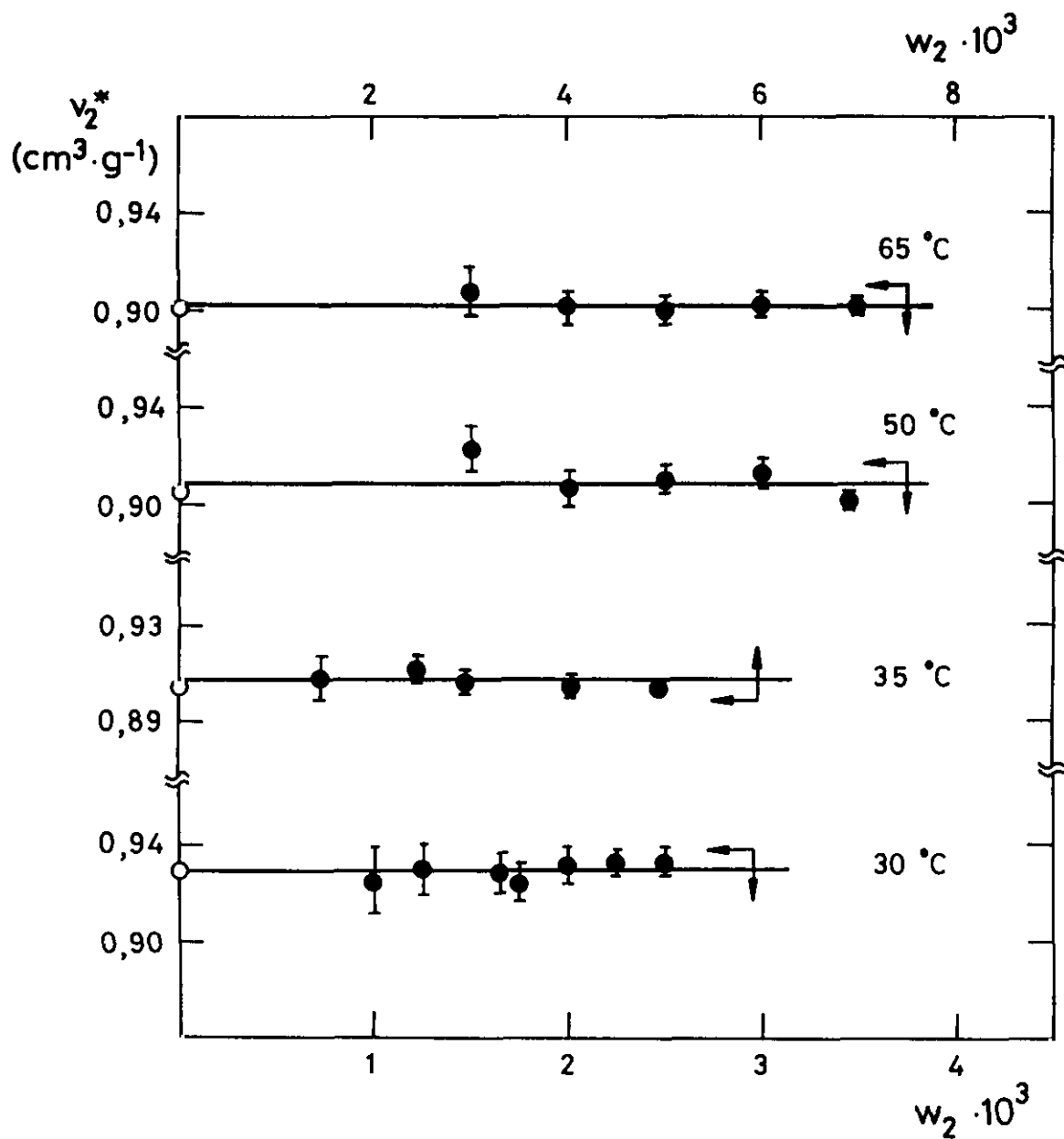


Figura III.5.- Variación del volumen específico aparente, v_2^* , (●) con la concentración, w_2 , y \bar{v}_2^0 (O) del PBTBPP en Bz a 30, 35, 50 y 65°C.

Tabla III.9.- Densidad, ρ , y volumen específico aparente, v_2^* , de disoluciones de PPODP, PEOPODP, PTBPODP, POMPODP y HEPOTP en Bz a 25°C en función de la concentración.

COMPUESTO	$w_2 \cdot 10^3$	ρ (g. cm ⁻³)	v_2^* (cm ³ . g ⁻¹)
PPODP	0	0,87366	—
	1,021	0,87395	0,773 ± 0,013
	2,020	0,87423	0,775 ± 0,006
	3,018	0,87448	0,789 ± 0,004
	4,091	0,87480	0,780 ± 0,003
	4,598	0,87494	0,780 ± 0,002
PEPODP	0	0,87368	—
	0,899	0,87389	0,846 ± 0,015
	1,740	0,87406	0,859 ± 0,008
	3,029	0,87434	0,859 ± 0,004
	4,045	0,87455	0,863 ± 0,003
	5,049	0,87477	0,862 ± 0,002
	6,048	0,87498	0,863 ± 0,002
PTPODP	0	0,87365	—
	0,995	0,87380	0,947 ± 0,013
	2,045	0,87398	0,932 ± 0,004
	3,020	0,87414	0,926 ± 0,002
	4,068	0,87448	0,929 ± 0,002
	6,213	0,87470	0,923 ± 0,002

Tabla III.9.- (Continuación).

COMPUESTO	$w_2 \cdot 10^3$	ρ (g. cm ⁻³)	v_2^* (cm ³ . g ⁻¹)
POMPODP	0	0,87359	—
	1,007	0,87384	0,820 ± 0,014
	1,454	0,87399	0,784 ± 0,009
	2,071	0,87415	0,791 ± 0,007
	2,531	0,87431	0,772 ± 0,005
	4,030	0,87473	0,775 ± 0,004
HEPOTP	0	0,87359	—
	0,245	0,87362	0,984 ± 0,053
	0,490	0,87368	0,904 ± 0,027
	0,983	0,87376	0,918 ± 0,013
	1,437	0,87384	0,917 ± 0,009

Tabla III.10.- $(v_2^*)^\circ$, $(\partial\rho/\partial w_2)^\circ$ y \bar{v}_2° del PPODP, PEPODP, PTBPODP, POMPODP y HEPOTP en Bz a 25°C.

COMPUESTO	$(v_2^*)^\circ$ (cm ³ .g ⁻¹)	$(\partial\rho/\partial w_2)^\circ$ (g.cm ⁻³)	\bar{v}_2° (cm ³ .g ⁻¹)
PPODP	0,780	0,2771	0,782
PEPODP	0,861	0,2142	0,864
PTBPODP	0,925	0,1691	0,923
POMPODP	0,770	0,2861	0,770
HEPOTP	0,912	0,1769	0,913

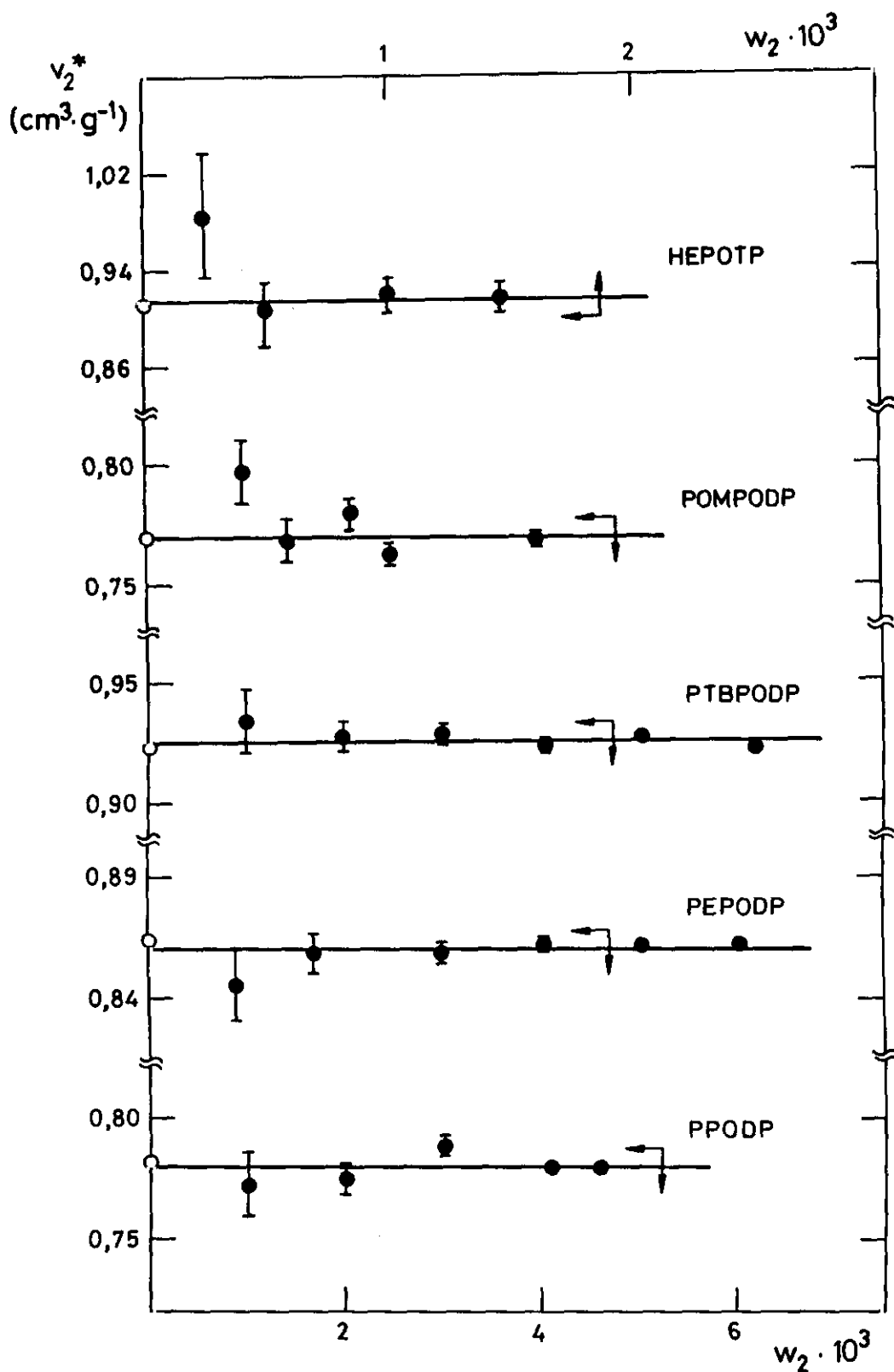


Figura III.6.- Variación del volumen específico aparente, v_2^* , (●) con la concentración, w_2 , y \bar{v}_2^0 (○) del PPODP, PEPODP, PTBPODP, POMPODP y HEPOTP en Bz a 25°C.

III.4. DISCUSION

Al analizar los resultados obtenidos experimentalmente para el volumen específico parcial de los compuestos modelo y de los polímeros estudiados en esta Memoria se observa una buena concordancia entre los valores de \bar{v}_2^0 proporcionados por los dos métodos de cálculo propuestos, ecs. (III.2), (III.3) y (III.5).

De la comparación de los valores de \bar{v}_2^0 para los distintos polímeros estudiados en Bz a 25°C se deduce, en primer lugar, que la sustitución de los grupos etoxi por fenoxi en la cadena principal de un poli(fosfazeno) provoca una disminución en el valor de \bar{v}_2^0 , lo que supone una contracción de la cadena. Este comportamiento es análogo al encontrado cuando los grupos laterales alquílicos de moderado tamaño son sustituidos por grupos fenílicos en polímeros tales como poli(metacrilatos)²², poli(siloxanos)⁸, poli(carbonatos)¹⁸⁻²⁰ y poli(tiocarbonatos)^{7,21}.

En segundo lugar, se observa que cuando el anillo aromático de los grupos fenoxi unidos a la cadena principal, es sustituido en posición 4- con grupos alquílicos de distinto tamaño, etilo y terc-butilo, el valor del volumen específico parcial experimenta un aumento a medida que el volumen del sustituyente es mayor.

Puesto que las diferencias estructurales en las cadenas de poli(fosfazeno) estudiados radican en la naturaleza de los grupos laterales puede pensarse que las variaciones relativas entre los volúmenes específicos parciales de estos polímeros sean causadas por los distintos valores entre los volúmenes específicos de los grupos laterales. Con el fin de confirmar dicha suposición se han calculado los volúmenes específicos que corresponden a los grupos etoxi, fenoxi, 4-etilfenoxi y 4-terc-butilfenoxi por el método de aditividad de contribuciones de grupos propuesto por Van

Krevelen²⁶. A partir de ellos, y tomando como referencia el volumen específico calculado para el grupo fenoxi, se han calculado los incrementos relativos de dicha magnitud para los restantes grupos, habiéndose obtenido los siguientes incrementos positivos: 2, 6,4, y 15,2% para los grupos etoxi, 4-etilfenoxi y 4-terc-butilfenoxi, respectivamente. Dichos resultados se han comparado con los correspondientes incrementos relativos de volumen específico parcial para los poli(fosfazenos) objeto de estudio, obteniéndose también incrementos positivos de 34, 14,6 y 22% para los poli(fosfazenos) con grupos laterales etoxi, 4-etilfenoxi y 4-terc-butilfenoxi, respectivamente. Estos resultados parecen indicar que las variaciones encontradas en el valor de \bar{v}_2^0 de los polímeros no sólo reflejan la influencia de los grupos laterales, sino que también sufren la influencia del esqueleto de poli(fosfazeno), de la mayor o menor contribución ponderal relativa de las cadenas respecto a las unidades -N=P- y del posible efecto del disolvente.

El análisis de los resultados de volumen específico parcial de los poli(ariloxifosfazenos) en función de la temperatura indica que no existe una clara influencia de dicha variable en el valor de \bar{v}_2^0 en el intervalo de temperaturas estudiado, ya que las máximas diferencias encontradas nunca alcanzan valores superiores al 3%

Los resultados experimentales de \bar{v}_2^0 obtenidos para los compuestos modelo indican que en los compuestos modelo diméricos existe un comportamiento paralelo al encontrado en los polímeros, ya que a medida que aumenta el tamaño del sustituyente no polar en posición 4- del grupo fenoxi, el valor de \bar{v}_2^0 crece. Si dicho sustituyente es polar, como en el caso del POMPODP, la molécula adopta un estado más contraído. Este comportamiento se ha encontrado en otras familias de polímeros como poli(tiocarbonatos) y poli(carbonatos)²¹.

Al abordar el análisis de resultados obtenidos para los compuestos modelo hay que considerar que no corresponden exactamente a dímeros de los polímeros PBPP, PBEPP, PBTBPP, ni tampoco al trímero del PBEPP. Sin embargo, sus estructuras son similares a los análogos dimérico y trimérico de la cadena del polímero. Debido a estas diferencias es más conveniente, antes de efectuar la comparación entre los volúmenes específicos experimentales de los polímeros y los respectivos compuestos modelo, sustraer a los volúmenes específicos de éstos la contribución del grupo fenoxi ó 4-alkilfenoxi sustituido que llevan en exceso en relación al dímero o trímero correspondiente (Esquema I.a y I.b). Para ello, al volumen molar experimental del correspondiente compuesto se le ha restado el volumen molar del citado grupo en exceso, haciendo uso de las contribuciones de grupo de Van Krevelen²⁵. En la Tabla III.11 se recogen los valores experimentales de \bar{v}_2^0 en Bz a 25°C de los polímeros y compuestos modelo, así como los valores modificados, según se ha indicado previamente, para estos últimos. En todos los casos, y dada la proximidad entre los valores de volumen específico del compuesto modelo y del grupo sustraído, se observa que esta sustracción no altera significativamente los valores experimentales de \bar{v}_2^0 ya que la diferencia máxima producida es inferior al 1%

La comparación de los valores de \bar{v}_2^0 de cada polímero con su compuesto modelo muestra que la diferencia entre ambos es menor o igual al 2%. Sin embargo, el compuesto modelo trimérico del PBEPP tiene un valor de \bar{v}_2^0 un 8% mayor que el polímero debido a que se está considerando un compuesto de mayor tamaño, pero en el que la longitud de la cadena no es lo suficientemente larga como para permitir que se repliegue sobre ella misma.

Tabla III.11.- Comparación entre los valores experimentales de \bar{v}_2^0 en Bz a 25°C (polímeros y compuestos modelo) y los modificados, según e indica en el texto, para los compuestos modelo.

COMPUESTO	\bar{v}_2^0 (exp) (cm ³ ·g ⁻¹)	\bar{v}_2^0 (modificado) (cm ³ ·g ⁻¹)
Polímero		
PBPP	0,797	
PBEPP	0,848	
PBTBPP	0,918	
Compuestos modelo		
PPODP	0,782	0,781
PEPODP	0,864	0,856
PTBPOPP	0,923	0,914
HPOTP	0,913	0,919

Bibliografía de volumen específico

1. J. Roots, K. Edsman, B. Nyström; *Makromol. Chem.*, 1980, 181, 2395
2. H. Noguchi, J.T. Yang; *Biopolymers*, 1963, 1, 359
3. E. Heymann; *Trans. Faraday Soc.*, 1936, 32, 462
4. E. Heymann; *Trans. Faraday Soc.*, 1935, 31, 846
5. H. B. Klevens; *J. Chem. Phys.*, 1946, 14, 567
6. O. Bodmann; *Makromol. Chem.*, 1969, 122, 196
7. M.J. Fabre, L.H. Tagle, L. Garagallo, D. Radic, I. Hernández-Fuentes; *Eur. Polym. J.*, 1989, 25, 1315
8. M.R. Gómez Antón, A. Horta, I. Hernández-Fuentes; *Polym. Commun.*, 1986, 27, 5
9. J. Bernhardt, H. Pauly; *J. Phys. Chem.*, 1975, 79, 584
10. W. Heller, C. Thompson; *J. Colloid Sci.*, 1951, 657
11. B. Nyström, J. Roots; *Polymer*, 1977, 18, 1289
12. L. Boje, A. Hwidt; *Biopolymers*, 1972, 11, 2357
13. Th.G. Scholte; *J. Polym. Sci.*, (A-2), 1970, 8, 841
14. I. Pilz, G. Czorwanka; *Makromol. Chem.*, 1957, 23, 220
15. R.W. Richards; *Polymer*, 1977, 18, 114
16. T.G. Fox, P.J. Flory; *J. Appl. Phys.*, 1950, 21, 581
17. G.V. Schultz, M. Hoffman; *Makromol. Chem.*, 1957, 23, 220
18. Z. Dobkowski, D. Grezlak; *Polymery*, 1983, 28, 44
19. Z. Dobkowski; *Eur. Polym. J.*, 1984, 20, 399
20. Z. Dobkowski, D. Grezlak; *Eur. Polym. J.*, 1984, 20, 1045
21. J. Mogín, C. Abradelo, M.F. Rey-Stolle, L.H. Tagle, I. Hernández-Fuentes; *Eur. Polym. J.*, 1992, 28, 187
22. L. Gargallo, D. Radic, N. Hamidi, L. Cárdenas, A. Horta, I. Hernández-Fuentes; *J. Appl. Polym. Sci.*, 1988, 36, 1495
23. "CRC Handbook of Chemistry and Physics", CRC Press, Florida, 1984

24. H. Wagenbreth y W. Blanke; *"The Density of Water in I.S Units and in the International Practical Temperature Scale"*, 1968
25. D. Eisenberg y W. Kauzmann; *"The Structure and Properties of Water"*
26. D.W. Van Krevelen; *"Properties of Polymers"*, 2nd Ed.; Elsevier, Amsterdam, Netherlands, 1976

IV. MOMENTO DIPOLAR

IV. MOMENTO DIPOLAR

IV.1. FUNDAMENTO TEORICO: POLARIZACION DE UN DIELECTRICO

IV.1.1. Conceptos previos

Antes de iniciar el estudio de la polarización de un dieléctrico conviene recordar algunos conceptos físicos elementales como son el de momento eléctrico y dipolo eléctrico.

Así, se define el momento eléctrico, \vec{m} de una carga puntual e con respecto a un punto fijo o , como el producto de la carga por el radio vector \vec{r} que une o con el punto donde se encuentra situada la carga.

$$\vec{m} = e\vec{r} \quad (\text{IV.1})$$

En el caso de un sistema de cargas puntuales, el momento eléctrico total del sistema vendrá dado por la suma de los n -ésimos productos $e_i \vec{r}_i$

$$\vec{m} = \sum_{i=1}^N e_i \vec{r}_i \quad (\text{IV.2})$$

Si además dicho sistema de cargas puntuales posee una carga neta nula, es decir, tiene el mismo número de cargas positivas que negativas, el momento eléctrico resulta ser independiente del punto de referencia o escogido. En ese caso el momento eléctrico puede determinarse en función del vector \vec{l} que une los centros de cargas positivas y negativas, \vec{l}

$$\vec{m} = e(\vec{r}_p - \vec{r}_n) = e\vec{l} \quad (\text{IV.3})$$

donde \vec{r}_p y \vec{r}_n son los vectores posición de los centros de cargas positivas

y negativas con respecto al origen o, respectivamente.

Esta magnitud \vec{m} , particularizada para un sistema con carga neta nula, se conoce como momento dipolar eléctrico del sistema y, restringiendo aún más, si el sistema está formado sólo por dos cargas puntuales, el momento eléctrico del mismo se llama dipolo eléctrico.

El sentido del dipolo eléctrico se considerará de la carga negativa a la positiva, es decir, se adoptará el criterio utilizado en Física. En Química Orgánica, convencionalmente, se orientan los vectores dipolo eléctrico en sentido opuesto.

Esta magnitud en el Sistema Internacional tiene unidades de C.m, pero tradicionalmente se suele expresar en Debyes (D). 1 Debye equivale a $3,3356 \cdot 10^{-30}$ C.m.

IV.1.2. Dipolos permanentes e inducidos

Al someter a un material cualquiera, conductor o aislante, a la acción de un campo eléctrico externo \vec{E} , se produce una redistribución de sus cargas. En el primer caso, esta redistribución conduce a que el campo eléctrico en el interior del material se anule, transformándose en un volumen equipotencial.

Si el material es un dieléctrico, se produce un desplazamiento de núcleos y electrones que provoca un debilitamiento del campo eléctrico en el interior del mismo, pero no le anula. Si las moléculas del dieléctrico son polares y sobre ellas actúa un campo eléctrico externo, se orientan según dicho campo, es decir, experimentan una polarización por orientación, además de la polarización por desplazamiento de cargas. Si por el contrario, las moléculas del dieléctrico son apolares, la acción del campo

externo sólo provoca un desplazamiento relativo de cargas que siempre está limitado por la intensidad de las fuerzas recuperadoras que actúan sobre las mismas. Por tanto, bajo la acción de un campo eléctrico externo, las cargas se separan hasta el punto en que las fuerzas de ligadura y la fuerza ejercida por el campo eléctrico externo sobre ellas sean de igual magnitud. Estas fuerzas recuperadoras o de ligadura dependen de la naturaleza del dieléctrico.

IV.1.3. Vectores polarización y desplazamiento dieléctrico. Constante dieléctrica

El vector polarización \vec{P} es una magnitud vectorial que refleja el momento dipolar del medio por unidad de volumen

$$\vec{P} = n\vec{p} \quad (\text{IV.4})$$

siendo n el número de átomos o moléculas por unidad de volumen y \vec{p} , el momento dipolar inducido en cada átomo o molécula.

Esta magnitud \vec{P} está relacionada con el campo eléctrico macroscópico en el interior del dieléctrico o campo de Maxwell, \vec{E} , a través de un parámetro típico del material llamado susceptibilidad eléctrica, χ . En general, se puede establecer una relación de proporcionalidad

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (\text{IV.5})$$

Sin embargo, en ciertos casos como son sistemas no isotrópicos,

valores elevados de \vec{E} o campos externos rápidamente variables no se satisface.

Las unidades en que se expresa la polarización en el SI son $C.m^{-2}$.

La determinación del campo eléctrico en el interior de la materia depende del modelo particular considerado para la misma: medio continuo o estructura microscópica.

En la aproximación de materia como medio continuo, se puede definir el campo \vec{E} en un punto, suponiendo una superficie imaginaria que rodea a dicho punto. En esa situación, dicho campo no satisface las ecuaciones de Maxwell simultáneamente, con lo que hay que definir dos vectores campo: \vec{E} , vector intensidad de campo eléctrico, y \vec{D} , desplazamiento eléctrico, de tal modo que cada vector satisfaga una de las ecuaciones de Maxwell de forma independiente:

$$\begin{aligned} \text{rot } \vec{E} &= 0 \\ \text{div } \vec{D} &= 4\pi\rho \end{aligned} \tag{IV.6}$$

donde ρ es la densidad dipolar de la materia.

Los vectores \vec{E} y \vec{D} están relacionados con el vector polarización \vec{P} a través de la siguiente expresión:

$$\vec{D} - \vec{E} = 4\pi\vec{P} \tag{IV.7}$$

válida para gases y líquidos, siempre que los campos sean estáticos o variables de baja frecuencia y moderada intensidad.

Considerando las ecuaciones (IV.5) y (IV.7), se puede establecer la relación entre los vectores \vec{D} y \vec{E} , ya que combinándolas adecuadamente y teniendo en cuenta la definición de permitividad o constante dieléctrica,

$\epsilon = 1 + 4\pi\chi$, puede obtenerse que

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} \quad (\text{IV.8})$$

expresión que establece una relación de proporcionalidad entre el campo en el interior del dieléctrico, \vec{E} , y el campo externo, \vec{D} , a través de un parámetro típico del material llamado constante dieléctrica, ϵ . Esta constante es independiente de \vec{E} , pero es función de la temperatura, densidad (o presión) y de la composición química del sistema.

A través de las expresiones (IV.7) y (IV.8), se deduce la relación entre el campo de Maxwell y el vector polarización

$$\vec{P} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E} \quad (\text{IV.9})$$

A moderada intensidad, el vector polarización \vec{P} puede calcularse como suma vectorial de la polarización generada por traslación de cargas o desplazamiento, \vec{P}_α , y de la polarización generada por rotación u orientación de dipolos permanentes, \vec{P}_μ ,

$$\vec{P} = \vec{P}_\alpha + \vec{P}_\mu \quad (\text{IV.10})$$

A su vez, la polarización por traslación o de desplazamiento también se debe a dos contribuciones: la correspondiente al desplazamiento de los electrones respecto a las cargas positivas, llamada polarización electrónica, \vec{P}_e , y la que es consecuencia del desplazamiento relativo de unos grupos atómicos respecto a otros o polarización atómica, \vec{P}_a .

$$\vec{P}_\alpha = \vec{P}_e + \vec{P}_a \quad (\text{IV.11})$$

con lo que la polarización total puede expresarse como

$$\vec{P} = \vec{P}_e + \vec{P}_a + \vec{P}_\mu \quad (\text{IV.12})$$

La polarización de desplazamiento, \vec{P}_α , es independiente de la temperatura, pues es el resultado de un desplazamiento intramolecular. Por el contrario, la polarización de orientación sí depende de la temperatura, ya que la agitación térmica tiende a oponerse al fenómeno de orientación de dipolos. En el caso de moléculas apolares, \vec{P} es igual a \vec{P}_α , ya que \vec{P}_μ es nula.

Cuando el campo aplicado es alterno, la orientación de dipolos y el desplazamiento de las cargas varía con la polaridad del campo, siempre que la frecuencia no sea excesivamente elevada, para evitar la aparición de fenómenos de relajación.

Para calcular las contribuciones de desplazamiento \vec{P}_α y de orientación \vec{P}_μ , pueden utilizarse distintos métodos según el modelo que se elija para describir la materia: macroscópico o microscópico. El primer método no considera las interacciones moleculares específicas, mientras que el segundo método sí, complicando mucho el cálculo de las polarizaciones.

En esta Memoria se va a suponer la materia como un medio continuo, es decir, se va a aplicar el modelo de Maxwell.

IV.1.4. Relación entre la polarización y los campos interno y director

Si se supone un material dieléctrico formado por k clases de moléculas, la polarización de desplazamiento, \vec{P}_α , puede expresarse como

$$\vec{P}_\alpha = \sum_k N_k \alpha_k (\vec{E}_1)_k \quad (\text{IV.13})$$

donde N_k , es el número de partículas de la clase k por unidad de volumen; α_k es la polarizabilidad de las partículas de la clase k y $(\vec{E}_1)_k$ es el campo eléctrico interno que actúa sobre la partícula k .

La polarización de orientación, \vec{P}_μ , está relacionada con $\langle \vec{\mu}_k \rangle$, momento dipolar de cada clase de partículas, promediado sobre todas las orientaciones posibles:

$$\vec{P}_\mu = \sum_k N_k \langle \vec{\mu}_k \rangle \quad (\text{IV.14})$$

puesto que $\langle \vec{\mu}_k \rangle$ depende del campo director que orienta a los dipolos y que es diferente del campo de Maxwell y del campo interno $(\vec{E}_1)_k$,

$$\langle \vec{\mu}_k \rangle = \frac{1}{3kT} \mu_k^2 (\vec{E}_d)_k \quad (\text{IV.15})$$

la polarización de orientación puede expresarse en la forma

$$\vec{P}_\mu = \sum_k N_k \frac{\mu_k^2 (\vec{E}_d)_k}{3kT} \quad (\text{IV.16})$$

En ausencia de efectos de relajación, la polarización \vec{P} , que se crea en un dieléctrico, por la acción de un campo uniforme alterno, es de la forma:

$$\vec{P} = \sum_k N_k \alpha_k (\vec{E}_1)_k + \sum_k N_k \frac{\mu_k^2 (\vec{E}_d)_k}{3kT} \quad (\text{IV.17})$$

Combinando las ecuaciones (IV.9) y (IV.17), se obtiene la ecuación fundamental de la polarización

$$\frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E} = \sum_k N_k \alpha_k (\vec{E}_1)_k + \sum_k N_k \frac{\mu_k^2 (\vec{E}_1)_k}{3kT} \quad (\text{IV.18})$$

IV.1.5. Polarización de dieléctricos apolares. Ecuación de Clausius-Mossotti

Si el dieléctrico está formado por moléculas apolares, la ecuación (IV.18) se reduce a

$$\frac{\epsilon - 1}{4\pi} \vec{E} = \sum_k N_k \alpha_k (\vec{E}_1)_k \quad (\text{IV.19})$$

En esta expresión aparece el campo interno para cada una de las k moléculas, $(\vec{E}_1)_k$. El cálculo de esta magnitud es complejo por lo que para llegar a conocerla es necesario utilizar modelos aproximados como el modelo de Lorentz¹, que permite sustituir el campo interno, \vec{E}_1 , por el llamado campo de Lorentz, \vec{E}_L , admitiendo que:

- a) Las moléculas están orientadas al azar y en constante movimiento.
- b) Una molécula concreta no modifica el estado de polarización de otras moléculas próximas a ella.

El campo de Lorentz, \vec{E}_L , está relacionado con la polarización del siguiente modo

$$\vec{E}_L = \vec{E} + \frac{4\pi}{3} \vec{P} \quad (\text{IV.20})$$

Por tanto, combinando las expresiones (II.19) y (II.20) se obtiene la ecuación que se conoce como ecuación de Clausius-Mossotti^{2,3}

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_k N_k \alpha_k \quad (\text{IV.21})$$

Teniendo en cuenta la definición de polarización molar, [P],

$$[P] = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{\bar{M}}{d} \quad (\text{IV.22})$$

donde d es la densidad de la mezcla y \bar{M} , es el promedio molar de la masa molecular que viene dado por $\bar{M} = \sum_k x_k M_k$. la ecuación de Clausius-Mossotti puede escribirse en la forma:

$$[P] = \frac{4\pi}{3} N_A \sum_k x_k \alpha_k \quad (\text{IV.23})$$

ecuación que se cumple en el caso de gases a presiones moderadas.

IV.1.6. Aplicación de la ecuación de Clausius-Mossotti a dieléctricos polares

Cuando el dieléctrico es polar y se somete a campos eléctricos de alta frecuencia se pueden llegar a producir fenómenos de relajación, en el proceso de orientación de los dipolos. En esas condiciones podrá aplicarse la ecuación de Clausius-Mossotti a este tipo de dieléctricos adoptando la

siguiente forma:

$$\frac{\epsilon_{\infty} - 1}{\epsilon_{\infty} + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_k N_k \alpha_k \quad (\text{IV.24})$$

donde ϵ_{∞} , es la constante dieléctrica correspondiente a la polarización inducida, en sus contribuciones electrónica, P_{α}^e , y atómica, P_{α}^a , y α_k es la polarizabilidad de la partícula k , que engloba a la polarizabilidad electrónica, α_{ek} y atómica, α_{ak} . A frecuencias todavía mayores, los átomos tampoco seguirán al campo.

La ecuación de Clausius-Mossotti adquiere la forma indicada en la ec. (IV.25) al considerar la relación de Maxwell, $\epsilon = n^2$

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_k N_k \alpha_k \quad (\text{IV.25})$$

Esta expresión recibe el nombre de ecuación de Lorenz-Lorentz⁴. En ella aparece el índice de refracción del dieléctrico, parámetro físico que se puede determinar con mayor precisión que ϵ_{∞} . Según el valor de la longitud de onda a la que se determine el índice de refracción, la polarizabilidad que se obtiene a partir de la ecuación (IV.25), corresponde a la polarizabilidad total de inducción de la molécula, si la longitud de onda corresponde al infrarrojo lejano, y si la longitud de onda corresponde al visible, la polarizabilidad que se obtiene con la ecuación (IV.25), es la polarizabilidad electrónica. Hay que considerar que en la zona del visible, resulta prácticamente imposible determinar exclusivamente la polarización electrónica sin absorción atómica. Para obviar este problema se procede a determinar el índice de refracción a varias frecuencias y se extrapola a longitud de onda infinita.

Generalmente, la contribución de la polarizabilidad atómica a la polarizabilidad total de inducción es baja, aproximadamente del 5-15%, es decir, el aporte de mayor peso corresponde a la contribución electrónica. Por ello, se suele determinar la polarizabilidad electrónica e incrementarla en el porcentaje adecuado para incluir así la contribución atómica a la polarizabilidad total.

IV.1.7. Teoría de Debye. Aplicación al cálculo de momentos dipolares

La teoría de Debye supone que tanto el campo interno como el director pueden ser sustituidos por el campo de Lorentz, ec. (IV.20). Así, la ecuación de Debye para mezclas⁵ resulta ser:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_k N_k \left(\alpha_k + \frac{\mu_k^2}{3kT} \right) \quad (\text{IV.26})$$

Dicha ecuación, combinada con la expresión (IV.22), permite relacionar la polarización total con la temperatura, variable de la que depende. Así,

$$[P] = \frac{4\pi}{3} N_A \sum_k \left(\alpha_k + \frac{\mu_k^2}{3kT} \right) \quad (\text{IV.27})$$

La teoría de Debye es válida para calcular momentos dipolares de gases a bajas presiones. Para sistemas más complejos, donde las interacciones intermoleculares son mayores, como sistemas gaseosos a altas presiones o sistemas condensados, hay que recurrir a la teoría de Onsager⁶, para poder determinar el momento dipolar.

A pesar de las limitaciones que la teoría de Debye posee, conduce a resultados aceptables al utilizarla para calcular el momento dipolar de solutos polares en disolventes apolares, en el límite de bajas concentraciones. En estos casos, la ec. (IV.26) adopta la forma:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \left(N_1 \alpha_1 + N_2 \alpha_2 + N_2 \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (\text{IV.28})$$

donde el subíndice 1 se refiere al disolvente y el 2 al soluto. Esta ecuación se puede expresar en términos de la polarización molar total de la forma

$$[P] = \frac{4\pi}{3} N_A \left(x_1 \alpha_1 + x_2 \alpha_2 + x_2 \frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (\text{IV.29})$$

siendo la polarización molar total el resultado de tres contribuciones:

- Polarización molar de desplazamiento del disolvente, en sus contribuciones electrónica y atómica

$$[P_\alpha]_1 = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha_1 = [P_e]_1 + [P_a]_1 \quad (\text{IV.30})$$

- Polarización molar de desplazamiento del soluto en sus contribuciones electrónica y atómica

$$[P_\alpha]_2 = \frac{4\pi}{3} N_A \alpha_2 = [P_e]_2 + [P_a]_2 \quad (\text{IV.31})$$

- Polarización molar de orientación del soluto, única especie polar

$$[P]_{\mu} = \frac{4\pi}{3} N_A \frac{\mu^2}{3kT} \quad (\text{IV. 32})$$

Con la ecuación de Debye se calcula el momento dipolar de un sistema esférico consistente en una molécula de soluto inmersa en una cantidad macroscópica de disolvente. Así, se obtiene el momento dipolar del soluto en disolución. Normalmente su valor difiere del momento dipolar que corresponde a esa misma molécula aislada, debido a las interacciones específicas entre soluto y disolvente y a la constante dieléctrica de éste. Es decir, suele existir un efecto de disolvente sobre el momento dipolar.

A pesar de todas las limitaciones expuestas, inherentes a la aplicación de la teoría de Debye a la determinación de momentos dipolares en disolución, es la más utilizada para obtener dicha magnitud.

Existen dos métodos para evaluar el momento dipolar con ayuda de la ecuación de Debye basados en el diferente desdoblamiento de la polarización molar total del sistema soluto-disolvente. El primero descompone la polarización molar total en dos contribuciones, una debida al disolvente y otra debida al soluto, con lo que $[P]$ puede escribirse como

$$[P] = x_1 [P]_1 + x_2 [P]_2 \quad (\text{IV. 33})$$

siendo $[P]_1$ y $[P]_2$ las polarizaciones molares aparentes del disolvente y del soluto, respectivamente. Dichas magnitudes se definen como

$$[P]_1 = [P] - x_2 (\partial [P] / \partial x_2)$$

$$[P]_2 = [P] + x_1 (\partial [P] / \partial x_2) \quad (\text{IV. 34})$$

teniendo sólo significado físico a dilución infinita, situación en la que

se designan por $[P]_1^0$ y $[P]_2^0$, respectivamente, es decir, son las polarizaciones molares aparentes a dilución infinita del disolvente y del soluto

$$[P]_2^0 = [P]_1^0 + (\partial[P]/\partial x_2)^0 \quad (\text{IV.35})$$

Combinando las ecuaciones (IV.29) y (IV.35), se puede deducir que:

$$[P]_2^0 = \frac{4\pi}{3} N_A \left(\alpha_2 + \frac{\mu_2^2}{3kT} \right) \quad (\text{IV.36})$$

Esta expresión sugiere, para determinar el momento dipolar del soluto, calcular la polarización molar, $[P]$, de disoluciones de diferente concentración y entonces determinar la pendiente y la ordenada a dilución infinita. Una alternativa fue sugerida por Hedestrand⁷ y después por Halverstadt y Kumler⁸. Estos autores expresan la polarización molar aparente a dilución infinita en términos de la constante dieléctrica y volumen específico. Dicho método será analizado en el siguiente apartado.

El segundo método para evaluar el momento dipolar, también basado en la ecuación de Debye, desdobra, así mismo, la polarización molar total en dos contribuciones: la de desplazamiento y la de orientación, y constituye el método de extrapolación de Guggenheim-Smith^{9,10}.

IV.1.8. Método de extrapolación de Halverstadt y Kumler

El método de extrapolación de Halverstadt y Kumler surge tal y como se ha dicho anteriormente, como una modificación al propuesto por Hedestrand⁷. Supone el desdoblamiento de la polarización molar total en las

contribuciones correspondientes al disolvente y al soluto.

Para abordar el cálculo del momento dipolar, la magnitud que interesa obtener es la polarización de orientación del soluto a dilución infinita, $[P_o]_2^o$, y se verifica

$$[P_o]_2^o = [P]_2^o - [P_a]_2^o - [P_e]_2^o \quad (\text{IV.37})$$

donde $[P]_2^o$ es la polarización molar total del soluto, $[P_a]_2^o$ es la polarización atómica y $[P_e]_2^o$ su polarización electrónica o refracción molar, también simbolizada por $[R]_2^o$, todas ellas a dilución infinita.

En este método, $[P]_2^o$ se relaciona con las variaciones a dilución infinita de la constante dieléctrica, ϵ , y del volumen específico, v , con la concentración del soluto, expresada en fracción en peso, w_2 , $(\partial\epsilon/\partial w_2)^o$ y $(\partial v/\partial w_2)^o$, según la siguiente expresión

$$[P]_2^o = M_2 \left(\frac{3v_1}{(\epsilon_1 + 2)^2} (\partial\epsilon/\partial w_2)^o + \frac{\epsilon_1 + 1}{\epsilon_1 + 2} (v_1 + (\partial v/\partial w_2)^o) \right) \quad (\text{IV.38})$$

siendo M_2 la masa molecular del soluto.

El cálculo de la polarización atómica del soluto a dilución infinita, $[P_a]_2^o$, puede obviarse y considerarla como un porcentaje de la electrónica, comprendido entre un 5 y un 15% , según el sistema en estudio. Generalmente el porcentaje utilizado es el 5% .

La polarización molar electrónica o refracción molar del soluto a dilución infinita, $[R]_2^o$, se obtiene considerando la relación de Maxwell, $\epsilon = n^2$, válida para frecuencias ópticas y sustituyéndola en la ec. (IV.38)

$$[R]_2^{\circ} = M_2 \left(\frac{3v_1}{(n_1^2 + 2)^2} (\partial n^2 / \partial w_2)^{\circ} + \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} (v_1 + (\partial v / \partial w_2)^{\circ}) \right) \quad (\text{IV.39})$$

donde se puede considerar $(\partial n^2 / \partial w_2)^{\circ} \approx 2n_1 (\partial n / \partial w_2)^{\circ}$, y por tanto,

$$[R]_2^{\circ} = M_2 \left(\frac{6v_1 n_1}{(n_1^2 + 2)^2} (\partial n / \partial w_2)^{\circ} + \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} (v_1 + (\partial v / \partial w_2)^{\circ}) \right) \quad (\text{IV.40})$$

Determinada la polarización de orientación del soluto a dilución infinita, se puede proceder al cálculo del momento dipolar por aplicación de la teoría de Debye,

$$[P_o]_2^{\circ} = \frac{4\pi}{3} N_A \frac{\mu_2^2}{3kT} \quad (\text{IV.41})$$

Por tanto, a partir de medidas experimentales de constante dieléctrica, índice de refracción y volumen específico en función de la concentración del soluto polar en un disolvente apolar, se puede llegar a obtener el momento dipolar de dicho soluto.

IV.1.9. Método de extrapolación de Guggenheim y Smith

Este método propone calcular la polarización molar total como suma de dos contribuciones: la de orientación, $[P_{\mu}]$, y la de desplazamiento, $[P_{\alpha}]$, esta última incluye las aportaciones del disolvente y del soluto

$$[P] = [P_{\mu}] + [P_{\alpha}] \quad (\text{IV.42})$$

De acuerdo con la hipótesis de Debye resulta

$$[P] = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{\bar{M}}{d} = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \frac{M_1}{d_1} + \frac{4\pi}{3} N_A (\alpha_{a2} + \alpha_{e2} + \frac{\mu_2^2}{3kT}) x_2 \quad (\text{IV. 43})$$

como $\bar{V} = \bar{M}/d$, y $\bar{V}_1 = M_1/d_1$, la ecuación (IV.43) puede transformarse en

$$[P] = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} V = \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} V_1 x_1 + \frac{4\pi}{3} N_A (\alpha_{a2} + \alpha_{e2} + \frac{\mu_2^2}{3kT}) x_2 \quad (\text{IV. 44})$$

A altas frecuencias, las contribuciones de desplazamiento atómico y de orientación a la polarización se anulan y, además, suponiendo válida la relación de Maxwell la ec. (IV.44) puede escribirse

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} V = \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} V_1 x_1 + \frac{4\pi}{3} N_A \alpha_{e2} x_2 \quad (\text{IV. 45})$$

Si se combina esta ecuación con la anterior y se supone que las polarizabilidades atómicas del disolvente y del soluto están en igual relación que sus volúmenes molares, se llega a la ecuación de Guggenheim y Smith para el cálculo del momento dipolar

$$\mu_2^2 = \frac{27kTM_2 v_1}{4\pi N_A (\epsilon_1 + 2)^2} \left((\partial\epsilon/\partial w_2)^\circ - 2n_1 (\partial n/\partial w_2)^\circ \right) \quad (\text{IV. 46})$$

donde ϵ_1 , v_1 y n_1 son la constante dieléctrica, volumen específico e índice de refracción del disolvente, respectivamente; M_2 es la masa molecular del soluto, que en el caso de disoluciones poliméricas se toma como la masa molecular de la unidad repetitiva, y la ec. (IV.46) proporcionará el momento dipolar por unidad repetitiva de la cadena, μ_{ef} , llamado momento dipolar efectivo.

El método propuesto por Guggenheim y Smith para el cálculo del momento dipolar, no supone medidas de volumen específico, ya que no es necesario conocer $(\partial v/\partial w_2)^0$. Es un método aplicable al cálculo del momento dipolar de solutos que cumplan los supuestos realizados sobre la polarizabilidad atómica, α_{a2} . Para sistemas soluto-disolvente, donde esta condición no se verifique, hay que efectuar otras suposiciones sobre la misma.

IV.2 EXPERIMENTAL

IV.2.1. Materiales

IV.2.1.1. Compuestos estudiados

Las muestras de polímero seleccionadas para el estudio dieléctrico han sido:

- Poli[bis(fenoxi)fosfazeno], PBPP, fracción PBPP-6
- Poli[bis(4-etilfenoxi)fosfezeno], PBEPP
- Poli[bis(4-terc-butilfenoxi)fosfazeno], PBTBPP

Asimismo, se ha realizado el estudio dieléctrico de todos los compuestos modelo:

- Penta-(fenoxi)-oxodifosfazeno, PPODP
- Penta-(4-etilfenoxi)-oxodifosfazeno, PEPODP
- Penta-(4-terc-butilfenoxi)-oxodifosfazeno, PTBPODP
- Penta-(4-metoxifenoxi)-oxodifosfazeno, POMPODP
- Penta-(4-etilfenoxi)-oxotrifosfazeno, HEPOTP

IV.2.1.2. Disolventes

Para la preparación de las disoluciones de los compuestos anteriormente citados, se ha utilizado como disolvente benceno, Carlo Erba RPE, secado sobre tamices moleculares Merck de 4 Å, para eliminar la humedad que pudiera contener. Asimismo, los disolventes empleados en el calibrado del equipo de medida de constante dieléctrica: Bz, tolueno, Tl, y ciclohexano, Ch, han sido también Carlo Erba RPE y se han sometido al mismo tratamiento.

IV.2.2. Determinación experimental de momentos dipolares

IV.2.2.1. Constante dieléctrica

1) *Equipo de medida*

El método de Debye exige conocer la constante dieléctrica estática de disoluciones diluidas del soluto cuyo momento dipolar se quiere determinar, así como del disolvente puro apolar que se emplee. La constante dieléctrica en ambos casos puede obtenerse mediante la relación:

$$\epsilon = \frac{C}{C_0} \quad (\text{IV.47})$$

siendo C la capacidad del condensador utilizado como célula de medida y en la que actúa como dieléctrico la sustancia a medir y C_0 la capacidad del condensador en el vacío. Es decir, la medida de la constante dieléctrica se reduce a determinar la capacidad de un condensador.

Los métodos generales para medir la constante dieléctrica son: el de puente, el de resonancia y el de batido heterodino. En este trabajo se ha utilizado casi exclusivamente el último, cuyo fundamento se expone a continuación. En la Figura IV.1, se muestra un esquema del mismo, en el que se representa un circuito oscilante de frecuencia fija y muy estable, ν_0 , por ejemplo, un oscilador de cristal de cuarzo, y otro del tipo L-C formado por una inductancia, L , y dos condensadores, uno de ellos es la célula de medida, C , y el otro es un condensador patrón de capacidad variable, C_p . La frecuencia de este circuito puede calcularse mediante

$$\nu = (1/2\pi)(LC_t)^{1/2} \quad (\text{IV.48})$$

siendo $C_t = C + C_p$, ya que los condensadores están conectados en paralelo.

Las señales de ambos circuitos van a un comparador que indica la diferencia $|\nu - \nu_0|$, que a su vez es transformada en las conocidas figuras de Lissajous en la pantalla de un osciloscopio. De esta forma se consigue conocer el punto en el que se alcanza el equilibrio.

De los componentes reseñados C y C_p son variables, mientras que resistencias e inductancias son constantes.

La lectura de la capacidad se consigue equilibrando ambos osciladores y leyendo cuanto vale C en ese momento. Este método es cómodo y preciso, ya que el equilibrio entre ambos osciladores se puede conseguir

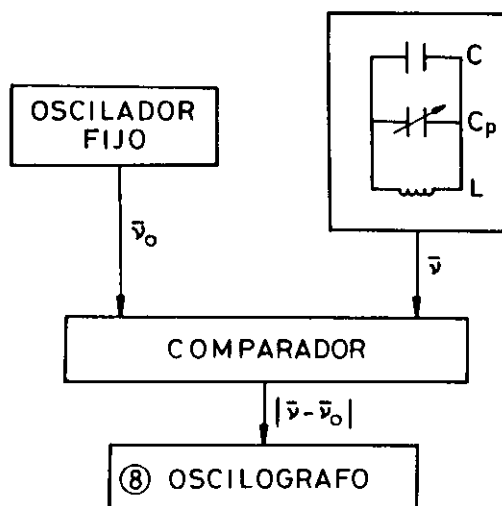


Figura IV.1.- Esquema del batido heterodino.

perfectamente dada la alta sensibilidad del método.

El aparato utilizado en las medidas ha sido un Multidekometer mod. DK 06 de la casa WTW, en el que el oscilador fijo puede adoptar valores de frecuencia comprendidos entre 0,1 y 12 MHz, en seis intervalos distintos, lo que le capacita para poder determinar ϵ en función de la frecuencia. La sensibilidad relativa del aparato es del orden de $5 \cdot 10^{-4}$ y el intervalo total de medida de 40 pF en capacidad y de 2 K Ω a 100 M Ω en resistencia. Dispone, además, de un ajuste de cero y la detección se hace mediante un tubo de rayos catódicos. La estabilidad del cero es excelente, lo que facilita mucho las medidas.

La medida se realiza siempre por sustitución, ya que el aparato enfrenta una capacidad fija a la suma de las capacidades de la célula de medida y del condensador variable. Esta viene expresada en unidades arbitrarias, por lo que es necesario un calibrado.

La célula de medida utilizada es de dos terminales, Figura IV.2, y es en realidad un condensador cilíndrico fabricado en vidrio Pyrex que consta de dos cilindros concéntricos que han sido plateados, por depósito

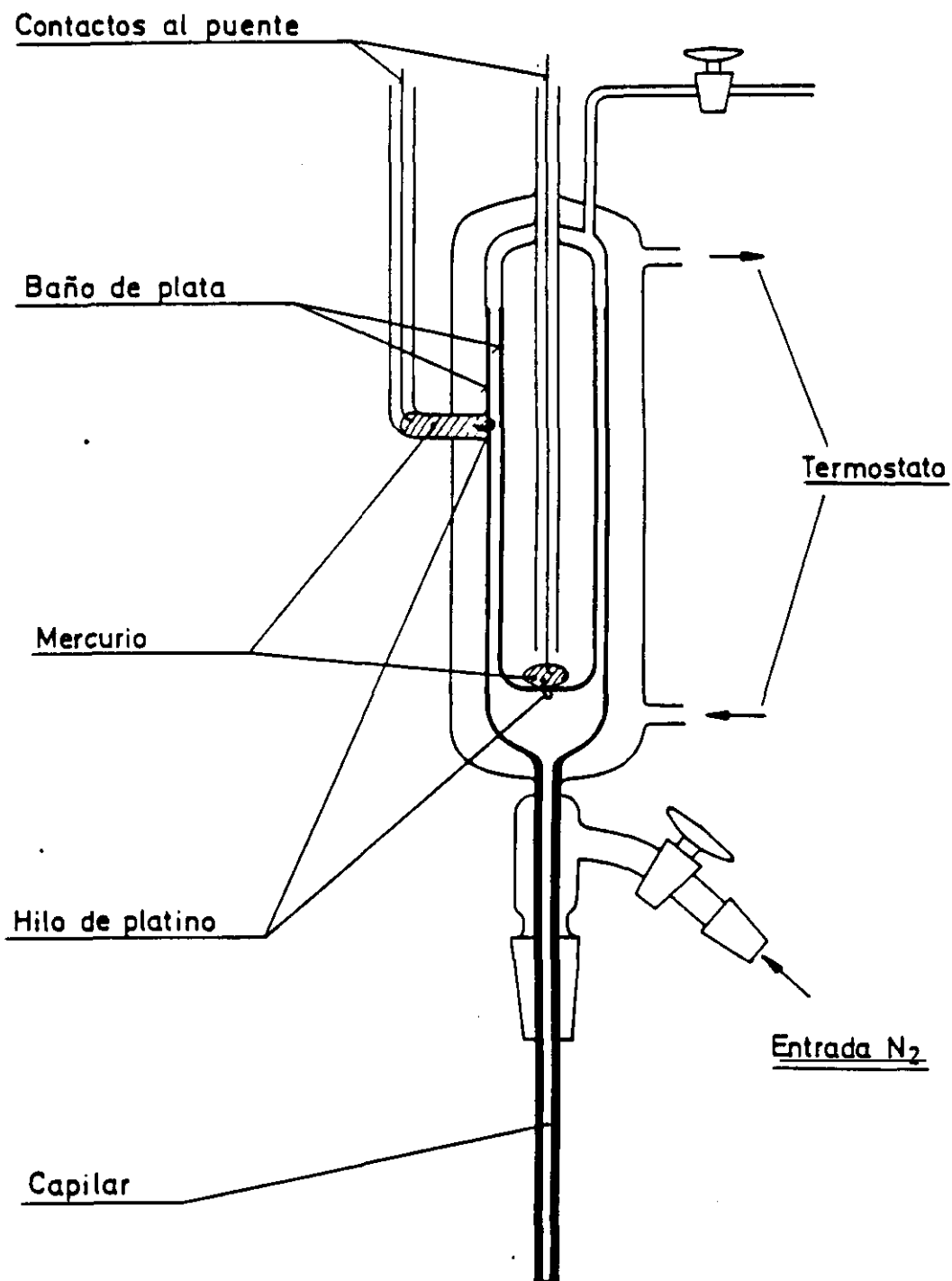


Figura IV.2. - Célula de medida.

de plata metálica, siguiendo el método descrito por Sudgen¹¹, en las caras que van a estar en contacto con el líquido cuya constante dieléctrica se quiere determinar. El plateado se ha hecho hasta una altura fija en ambas paredes para que el campo eléctrico entre los electrodos sea lo más uniforme posible. Además, la parte inferior del cilindro externo baja bastante más que la del interno, para que la intensidad del campo en la curvatura sea despreciable por efecto de la distancia entre ambas. La célula acaba en su parte inferior en un capilar por el que asciende el líquido a medir impulsado por presión de nitrógeno, que además lo mantiene a la altura deseada durante toda la medida. La célula va provista de una camisa termorregulable por la que circula el líquido termostático, que siempre ha sido agua. La precisión en el control de la temperatura ha sido de $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$.

Los contactos entre la lámina de plata y el adaptador que une la célula al aparato de medida se efectúan a través de hilos de platino incrustados en el vidrio. El adaptador está apantallado y conectado directamente al enchufe del aparato. Las conexiones a tierra apantallan la célula totalmente, haciéndola insensible a capacidades parásito.

ii) Secado y control de la humedad

Dado el alto valor de la constante dieléctrica del agua, en relación con el de los sistemas medidos hay que evitar su presencia, tanto en las disoluciones a medir, como en todo el entorno de ellas. Por ello, es necesario secar, tanto los solutos como los disolventes utilizados en la preparación de las disoluciones o en el calibrado del aparato. Asimismo, el nitrógeno, usado para introducir los líquidos en la célula de vidrio, es preciso hacerlo pasar por un tren de desecantes constituido por torres separadas de cloruro cálcico, hidróxido sódico, y pentóxido de fósforo

separadas de cloruro cálcico, hidróxido sódico, y pentóxido de fósforo soportado sobre gel de sílice. El paso del nitrógeno por dichas torres se produce en el orden indicado, según avanza el nitrógeno en dirección a la célula.

El aire es otro de los enemigos a evitar en las medidas dieléctricas, sobre todo a temperaturas de trabajo superiores a la ambiente. En esos casos, se procede a eliminarlo desgasificando las disoluciones y los disolventes puros. El procedimiento para eliminar el aire depende de si se trata de un disolución macromolecular o de un compuesto de bajo peso molecular. En el primer caso, las disoluciones se desgasifican, bien hirviéndolas a reflujo sobre tamices moleculares, bien sometiéndolas a vacío. Si las disoluciones son de bajo peso molecular, o se quiere desgasificar un disolvente puro, basta con someterlos a ultrasonidos.

iii) Calibrado

Dado que el aparato no permite obtener directamente la capacidad del condensador cuyo dieléctrico es la disolución o disolvente a medir, sino que suministra su valor en unidades arbitrarias, hay que realizar un calibrado previo, para establecer la relación entre la lectura directa del aparato y la capacidad incógnita. Dicha relación es lineal y el calibrado permite obtener los valores de la pendiente, b , y de la ordenada en el origen, a , de la expresión

$$C = a + bL \quad (\text{IV. 49})$$

La capacidad así obtenida engloba la capacidad de la célula de medida llena con la disolución o disolvente, ϵC_0 , y la de las conexiones,

C_x , de tal modo que C puede escribirse como

$$C = C_x + \epsilon C_0 \quad (\text{IV.50})$$

Igualando las ecs. (IV.49) y (IV.50) se obtiene

$$L = n + k\epsilon \quad (\text{IV.51})$$

siendo $n = \frac{C_x - a}{b}$ y $k = \frac{C_0}{b}$

De acuerdo con la ecuación (IV.51) puede establecerse la relación entre la lectura, L , obtenida directamente del aparato y la constante dieléctrica de la disolución siendo n y k las constantes de calibrado del equipo dieléctrico que hay que obtener.

Para tal fin, se utilizan líquidos de constante dieléctrica perfectamente conocida a la temperatura de trabajo. Como anteriormente se ha indicado, los líquidos seleccionados en nuestro caso han sido Bz, Tl, y Ch. Los valores de sus constantes dieléctricas a las temperaturas de trabajo, aparecen recogidas en la Tabla IV.1. Una vez conocido el valor de la constante k cualquier incremento de constante dieléctrica puede hallarse a partir de ΔL ya que

$$\Delta L = k \Delta\epsilon \quad (\text{IV.52})$$

Por este método nunca se puede llegar a saber los valores absolutos de las capacidades, así como tampoco sabremos los valores de las capacidades de las conexiones, si bien estas dos magnitudes carecen de interés.

En la Tabla IV.2, se resumen las constantes de calibrado, k , de la

Tabla IV.1.- Constante dieléctrica de los líquidos de calibrado a las temperaturas de trabajo.

T (°C)	ϵ		
	Bz	Tl	Ch
25,0	2,2736 ¹²	2,3726 ¹³	2,0159 ¹³
30,0	2,2637 ¹²	2,3613 ¹³	2,0083 ¹³

célula de medida utilizada en este trabajo cuyos valores fueron obtenidos en las distintas medidas realizadas de constante dieléctrica, para cada soluto y temperatura. La constancia en los valores de k en las distintas medidas realizadas con la célula es indicativa del buen estado en que se encuentra el plateado de la misma.

iv) Método operativo

Las disoluciones, tanto en el caso de los compuestos modelo como de los polímeros, se han preparado con un día de antelación, siendo la única excepción el PBPP, que requiere mayor tiempo. Por ello, las disoluciones de PBPP en Bz se han preparado con una antelación de 72 horas respecto a la medida. En todos los casos han sido mantenidas a 40°C durante el proceso de disolución y todas ellas se han preparado por pesada de forma independiente, salvo en el caso del PBTBPP en el que las disoluciones de distinta concentración se han obtenido por dilución, a partir de una inicial, dada la escasa cantidad de muestra disponible.

En todos los casos se han filtrado las disoluciones antes de ser

Tabla IV.2. - Constantes de calibrado del dipolómetro.

SOLUTO	T(°C)	k
PBPP	25,0	1562,8
PBEPP	25,0	1559,7
PBEPP	30,0	1562,9
PBTBPP	25,0	1565,8
PPODP	25,0	1566,1
PEPODP	25,0	1564,0
PTBPODP	25,0	1565,3
POMPODP	25,0	1566,1
HEPOTP	25,0	1566,5

medidas para retirar restos insolubles de polímero, si los hubiera, como en el caso del PBPP. Esto ha supuesto la determinación gravimétrica de la concentración *a posteriori*, por evaporación del disolvente a vacío.

El intervalo de concentraciones utilizado, expresado en fracción en peso del soluto en la disolución, w_2 , ha sido $0,5 \cdot 10^{-3} \leq w_2 \leq 7 \cdot 10^{-3}$.

Antes de proceder a la determinación de la constante dieléctrica de las disoluciones, se ha realizado el calibrado del equipo. Las disoluciones se introducen en la célula en orden creciente de concentración, excepto en el caso en que se parta de una disolución inicial de concentración conocida y las sucesivas disoluciones se obtengan diluyéndola progresivamente.

Mediante regresión lineal de los datos experimentales de constante dieléctrica en función de la concentración, se obtiene $(\partial L / \partial w_2)^0$, que con ayuda de la constante de calibrado k , conduce a $(\partial \epsilon / \partial w_2)^0$, magnitud

necesaria para el cálculo del momento dipolar en ambos métodos de extrapolación.

IV.2.2.2. Incremento del índice de refracción

i) Equipo de medida

La diferencia entre el índice de refracción de cada una de las disoluciones, n , y del disolvente puro, n_1 , se ha determinado en un refractómetro diferencial Brice Phoenix 2000 V provisto de una lámpara de mercurio como fuente de iluminación. Dicho equipo posee un sistema de filtros para seleccionar la longitud de onda de trabajo, λ . En este estudio, todas las determinaciones se han realizado a $\lambda = 546 \text{ nm}$.

La célula de medida, fabricada en cuarzo, tiene forma de paralelepípedo y está dividida en dos compartimentos por un plano diagonal. Dichos compartimentos se cierran con tapones de teflón para evitar la evaporación durante la medida. El sistema de termostatación es por aire, con un control de la temperatura de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

ii) Calibrado

El incremento de índice de refracción, Δn , entre los líquidos introducidos en los dos compartimentos de la célula se obtiene en unidades arbitrarias, Δd , lo que hace necesario un calibrado previo para obtener Δn .

EL calibrado se realiza con disoluciones de distinta concentración de cloruro potásico, KCl, anhidro de la casa Riedel Häen p.a. en agua ultrapura. El KCl fue previamente tratado a vacío a 90°C durante 48 horas. Los valores de Δn para las disoluciones acuosas de KCl de distinta concentración, c , se han tomado de la bibliografía¹⁴. A partir de los

resultados del calibrado, se ha obtenido que cada unidad arbitraria en la escala del refractómetro equivale a $9,83 \cdot 10^{-4}$ unidades de índice de refracción, a 546 nm y 25°C de temperatura.

El límite máximo de Δn que se puede detectar es de 0,01, siendo la sensibilidad $3 \cdot 10^{-6}$ unidades de índice de refracción.

III) Método operativo

Las disoluciones utilizadas para determinar la variación del índice de refracción con la fracción en peso del soluto a dilución infinita, $(\partial n / \partial w_2)^0$, han sido preparadas de la misma forma que las correspondientes para medidas dieléctricas.

Las medidas experimentales se han realizado introduciendo en un compartimento de la célula el disolvente y en el otro las diferentes disoluciones, siempre en orden creciente de concentración. Tras su termostatación se procede a obtener Δd para cada disolución. Mediante regresión lineal de los datos experimentales en función de la concentración, expresada en fracción en peso, se obtiene $(\partial d / \partial w_2)^0$, que con ayuda de la constante de calibrado proporciona $(\partial n / \partial w_2)^0$, magnitud necesaria para el cálculo del momento dipolar.

IV.2.2.3. Volumen específico

La determinación de $(\partial v / \partial w_2)^0$ se ha realizado a partir de las densidades de las disoluciones de soluto en función de la concentración, obtenidas en el Capítulo III.

IV.3. RESULTADOS

IV.3.1. Selección de la frecuencia de medida

La frecuencia de trabajo óptima se ha obtenido determinando la variación de la constante dieléctrica con la concentración, $(\partial\epsilon/\partial w_2)^\circ$, a distintas frecuencias utilizando para ello un puente de capacitancias General Radio (10 - 100 KHz) y el Multidekometer DK 06 (200 - 3000 KHz).

En el intervalo de bajas frecuencias se ha medido la constante dieléctrica de dos disoluciones de PBPP, en Bz a 25°C, de concentraciones $w_2 = 0,73 \cdot 10^{-3}$ y $1,04 \cdot 10^{-3}$, tomando como referencia el disolvente puro. Con estos datos se ha evaluado la influencia de la frecuencia sobre $(\partial\epsilon/\partial w_2)^\circ$. Los resultados obtenidos, que se incluyen en la Tabla IV.3, revelan la existencia de un fuerte efecto de la frecuencia sobre $(\partial\epsilon/\partial w_2)^\circ$.

Tabla IV.3.- Constante dieléctrica en unidades arbitrarias de medida, L, y $(\partial\epsilon/\partial w_2)^\circ$ de disoluciones de PBPP en Bz a 25°C a distintas frecuencias.

L ν (KHz)	$w_2 \cdot 10^3$			$(\partial\epsilon/\partial w_2)^\circ$
	0	0,73	1,04	
10	80.654	81.350	81.950	33,64
20	80.654	81.100	81.650	25,24
50	80.655	80.925	81.250	15,10
100	80.655	80.845	80.990	8,77

Por otra parte, a frecuencias más altas, se ha obtenido el incremento de la constante dieléctrica entre una única disolución de PBPP, en Bz a 25°C ($w_2 = 0,65 \cdot 10^{-3}$) y el disolvente puro. En la Tabla IV.4 se resumen estos resultados. Del análisis de los mismos puede deducirse que $(\partial\epsilon/\partial w_2)^0$ se mantiene constante en el intervalo de frecuencias considerado, ya que las diferencias encontradas son aleatorias y debidas a que dicha magnitud viene afectada por un fuerte error experimental por ser determinada a partir de una única disolución.

El comportamiento observado con la frecuencia puede ser debido a la presencia de efectos conductivos causados bien por las cadenas de poli(fosfazenos) o por agentes externos a ellas, pero presentes en el medio de trabajo (impurezas polares procedentes de la síntesis).

Con el fin de intentar aclarar las razones de este comportamiento y su posible influencia en los valores de los momentos dipolares a determinar en este trabajo se ha procedido a investigar el efecto de la frecuencia sobre el valor de la constante dieléctrica de una disolución bencénica con trazas de una sal (bromuro de tetra-n-butilamonio, $(n\text{-Bu})_4\text{NBr}$, situación que reproduciría la existente en las disoluciones de polímero, caso de que en ellas estuvieran presentes impurezas procedentes de la síntesis. Hecho, por otra parte, muy improbable dada la exhaustiva purificación de todas las muestras. Se ha observado, Tabla IV.5, que la presencia de efectos conductivos provocados por iones presentes en el medio relajan a frecuencias muy bajas ($\nu < 20$ KHz). Este resultado pone de manifiesto que si nuestras muestras de polímero contuvieran alguna impureza de esta naturaleza no afectaría a la medida del momento dipolar, siempre que la determinación se realizara a $\nu > 20$ KHz.

Por otra parte, para determinar si los efectos conductivos observados a bajas frecuencias son debidos a la naturaleza de las cadenas

Tabla IV.4.- Constante dieléctrica en unidades arbitrarias de medida, L, y $(\partial\epsilon/\partial w_2)^\circ$ de una disolución de PBPP en Bz a 25°C ($w_2 = 0.65 \cdot 10^{-3}$), a distintas frecuencias.

ν (KHz)	$w_2 \cdot 10^3$		$(\partial\epsilon/\partial w_2)^\circ$
	0	0,65	
200	2567,1	2570,8	4,2
300	2566,7	2570,4	2,9
500	2565,8	2569,5	3,8
1000	2563,6	2567,3	2,5
1500	2561,5	2565,1	4,2
2000	2559,3	2562,8	4,2
3000	2555,0	2558,4	2,8

Tabla IV.5.- Constante dieléctrica en unidades arbitrarias de medida, L, de una disolución de bromuro de tetra-n-butilamonio en Bz a 25°C a distintas frecuencias.

ν (KHz)	L	ν (KHz)	L
0,5	80.833	10	80.807
1,0	80.821	20	80.802
2,0	80.814	50	80.802
5,0	80.807	100	80.802

de poli(fosfazeno) se ha procedido a determinar el efecto de la frecuencia sobre la constante dieléctrica de una disolución del compuesto modelo, PTBPODP, en Bz a 25°C, ($w_2 = 0,67 \cdot 10^{-3}$). En dicho compuesto modelo sólo se reproduce una vez la secuencia -P=N-. En la Tabla IV.6 se muestran los resultados obtenidos. De ellos se deduce que los efectos conductivos deben atribuirse a efectos de la cadena, dada la constancia obtenida en los valores de $(\partial\epsilon/\partial w_2)^0$ para el PTBPODP.

Todo lo anteriormente expuesto obligó a seleccionar una frecuencia de medida superior a 100 KHz, escogiéndose 2 MHz, frecuencia comúnmente utilizada por nosotros en otros casos.

Tabla IV.6.- Constante dieléctrica en unidades arbitrarias de medida, L, y $(\Delta\epsilon/\Delta w_2)$ de una disolución de PBPP en Bz, $w_2 = 6.67 \cdot 10^{-3}$, a 25°C.

ν (KHz)	L	$(\Delta\epsilon/\Delta w_2)$
0,2	80.766	4,2
0,5	80.765	4,1
1,0	80.765	4,1
2,0	80.766	4,2
5	80.767	4,2
10	80.767	4,2
20	80.768	4,2
50	80.768	4,3
100	80.767	4,2

IV.3.2. Efecto del grupo lateral en el momento dipolar de poli(ariloxifosfazenos) y compuestos modelo

Con el fin de determinar la influencia que las cadenas laterales tienen en el valor del momento dipolar efectivo de poli(ariloxifosfazenos) se ha procedido a determinar dicha magnitud conformacional para PBPP, PBEPP y PBTBPP en benceno a 25°C. En el caso del PBEPP, también se ha obtenido el momento dipolar efectivo en Bz a 30°C.

Asimismo, se ha estudiado el comportamiento dieléctrico de los compuestos modelo PPDOP, PEPODP, PTBPODP, POMPODP y HEPOTP, en Bz a 25°C.

Se ha realizado el cálculo del momento dipolar efectivo con las extrapolaciones de Halverstadt-Kumler y Guggenheim-Smith.

En la Tabla IV.7 se recogen los resultados experimentales de constante dieléctrica, L , incremento del índice de refracción entre la disolución y el disolvente puro, Δd , ambos en unidades arbitrarias de medida y volumen específico, v , todos ellos para distintas concentraciones de soluto en la disolución expresadas en fracción en peso, w_2 , en Bz para PBPP y PBTBPP a 25°C y para PBEPP a 25 y 30°C. Las representaciones gráficas de $(\epsilon - \epsilon_1)$, $(n - n_1)$ y v en función de la concentración, w_2 , para cada uno de los polímeros se muestran en las Figuras IV.3 a IV.6.

Las magnitudes necesarias para el cálculo del momento dipolar $(\partial\epsilon/\partial w_2)^\circ$, $(\partial n/\partial w_2)^\circ$ y $(\partial v/\partial w_2)^\circ$, en cada caso, se han obtenido mediante la correspondiente regresión lineal de los resultados experimentales y haciendo uso de la constante de calibrado apropiada en las medidas dieléctricas y refractométricas. En la Tabla IV.8 se recogen los valores de dichas magnitudes para los polímeros en Bz y a las temperaturas de trabajo seleccionadas. La misma Tabla incluye los valores de la polarización y refracción molares del soluto a dilución infinita, $[P]_2^\circ$, $[R]_2^\circ$,

Tabla IV.7.- Constante dieléctrica, L , e incremento del índice de refracción, Δd , en unidades arbitrarias, y volumen específico, v , de disoluciones de PBPP, PBEPP y PBTBPP, en Bz en función de la concentración, w_2 .

POLIMERO	T (°C)	$w_2 \cdot 10^3$	L	Δd	v ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
PBPP	25	0	2499,9	-0,045	1,14458 ^{a1}
		1,057	2595,3	0,029	1,14422 ^{a2}
		2,095	2510,4	0,108	1,14388 ^{a3}
		3,252	2515,3	0,178	1,14352 ^{a4}
		4,101	2517,2	0,231	1,14313 ^{a5}
		5,183	2525,2	0,331	1,14279 ^{a6}
PBEPP	25	0	2500,7	-0,040	1,14458
		0,996	2503,5	0,020	1,14438
		2,090	2506,5	0,097	1,14397
		3,042	2508,9	0,161	1,14369
		4,134	2512,1	0,230	1,14335
		4,838	2514,2	0,275	1,14317

^{a1-a7} corresponden a volúmenes específicos a las concentraciones $w_2 \cdot 10^3 = 0$; 1,077; 2,058; 3,063; 4,210; 5,101; 6,303, respectivamente.

Tabla IV.7.- (Continuación).

POLIMERO	T (°C)	$w \cdot 10^3$ 2	L	Δd	v ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
PBEPP	30	0	2486,6	-0,053	1,15158
		0,801	2489,5	-0,001	1,15137
		1,765	2492,4	0,062	1,15108
		2,510	2495,0	0,115	1,15085
		3,920	2499,4	0,207	1,15043
PBTBPP	25	0	2549,8	-0,033 ^{b1}	1,14456 ^{c1}
		0,815	2553,5	-0,005 ^{b2}	1,14444 ^{c2}
		1,828	2558,0	0,046 ^{b3}	1,14437 ^{c3}
		2,791	2562,0	0,081 ^{b4}	1,14431 ^{c4}
		3,757	2566,5	0,120 ^{b5}	1,14423 ^{c5}
		5,028	2571,1	0,165 ^{b6}	1,14416 ^{c6}
		6,067	2575,4		1,14411 ^{c7}

b1-b6 corresponden a Δn a las concentraciones $w_2 \cdot 10^3 = 0; 0,506; 1,518; 2,535; 3,542$ y $4,557$, respectivamente

c1-c7 corresponden a volúmenes específicos a las concentraciones $w_2 \cdot 10^3 = 0; 0,500; 0,795; 1,096; 1,394; 1,690$ y $1,994$.

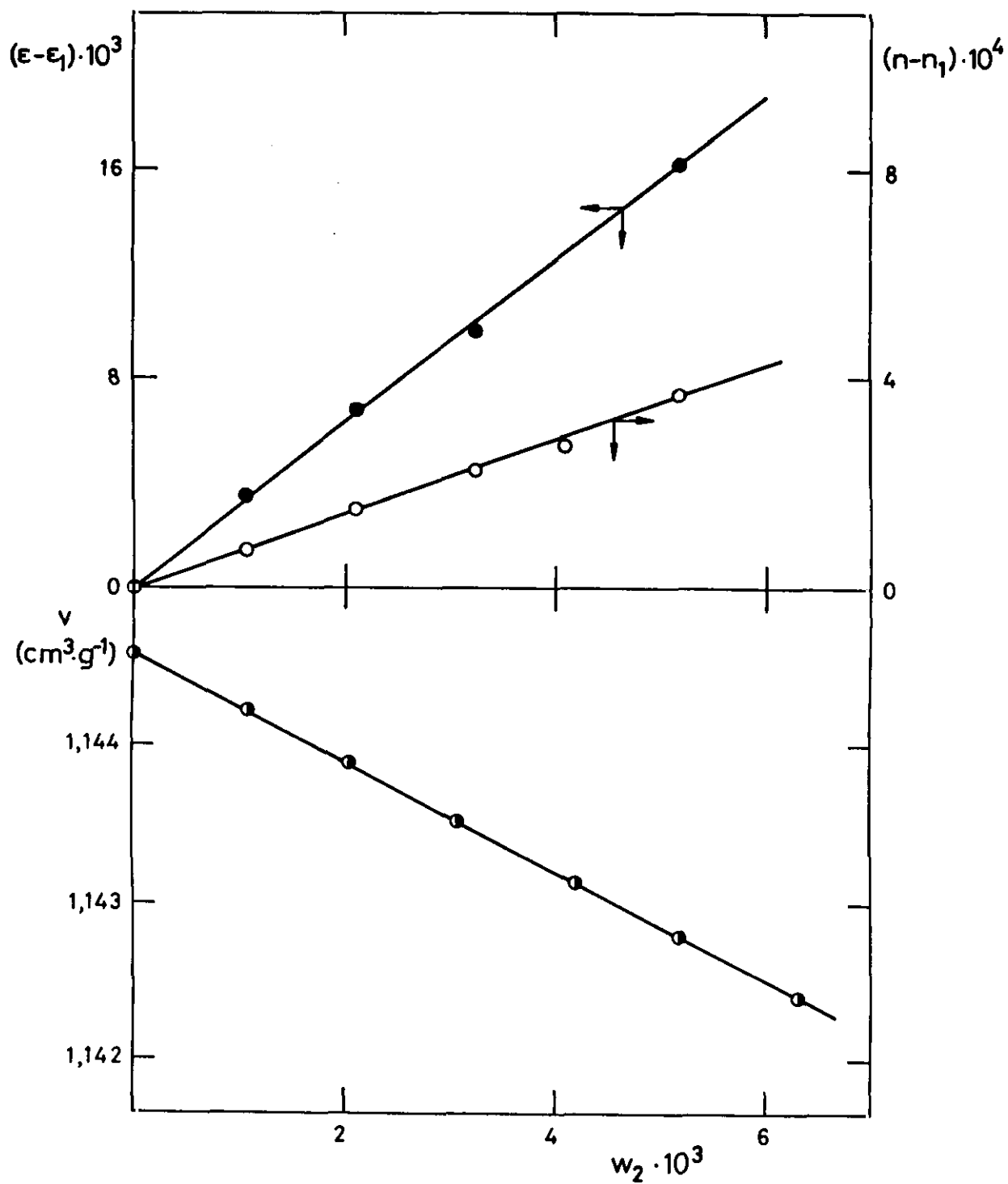


Figura IV.3.- Variación con la concentración de la constante dieléctrica (●), índice de refracción (○) y volumen específico (○) de disoluciones de PBPP en Bz a 25°C.

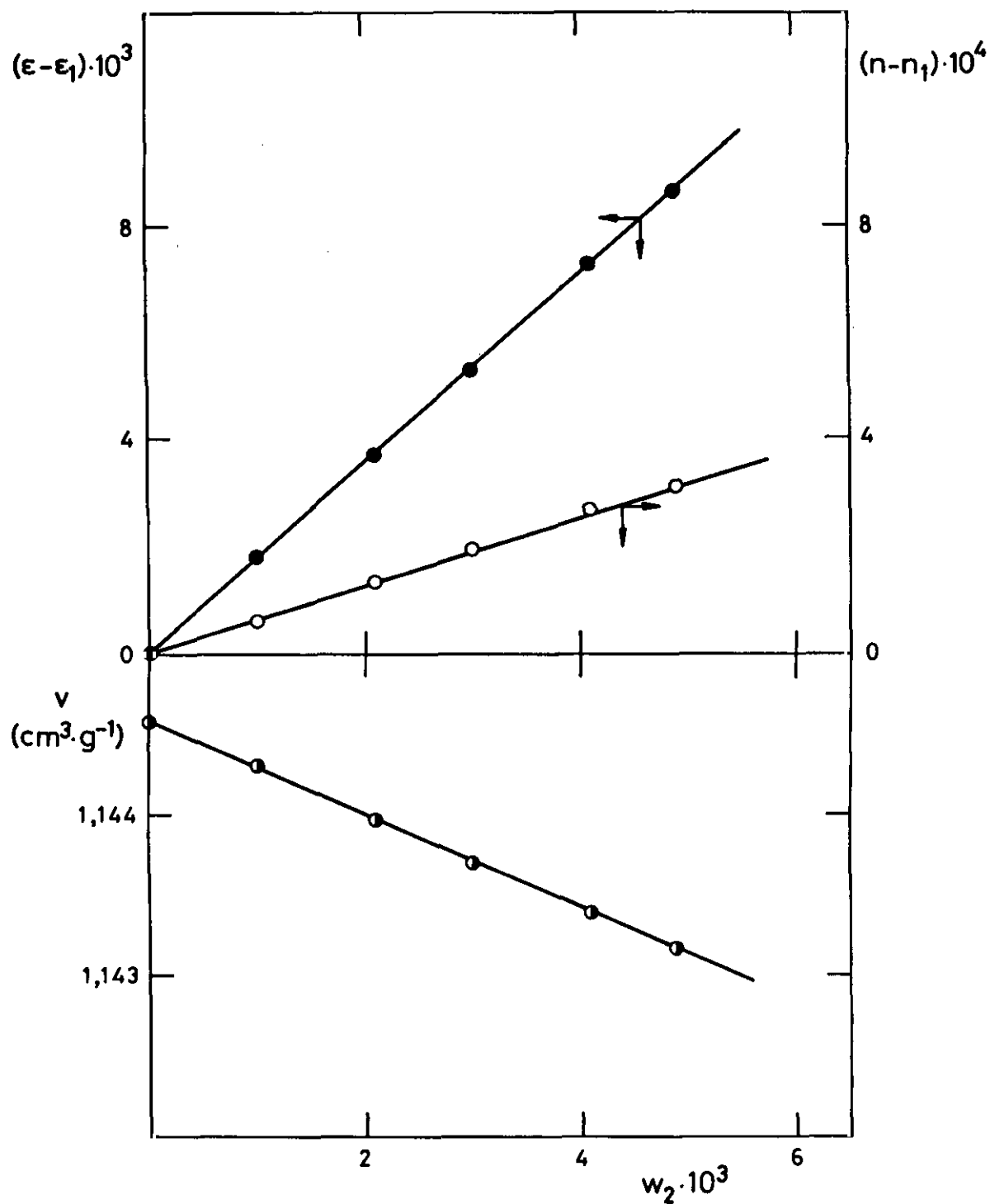


Figura IV.4.- Variación con la concentración de la constante dieléctrica (●), índice de refracción (○) y volumen específico (○) de disoluciones de PBEPP en Bz a 25°C.

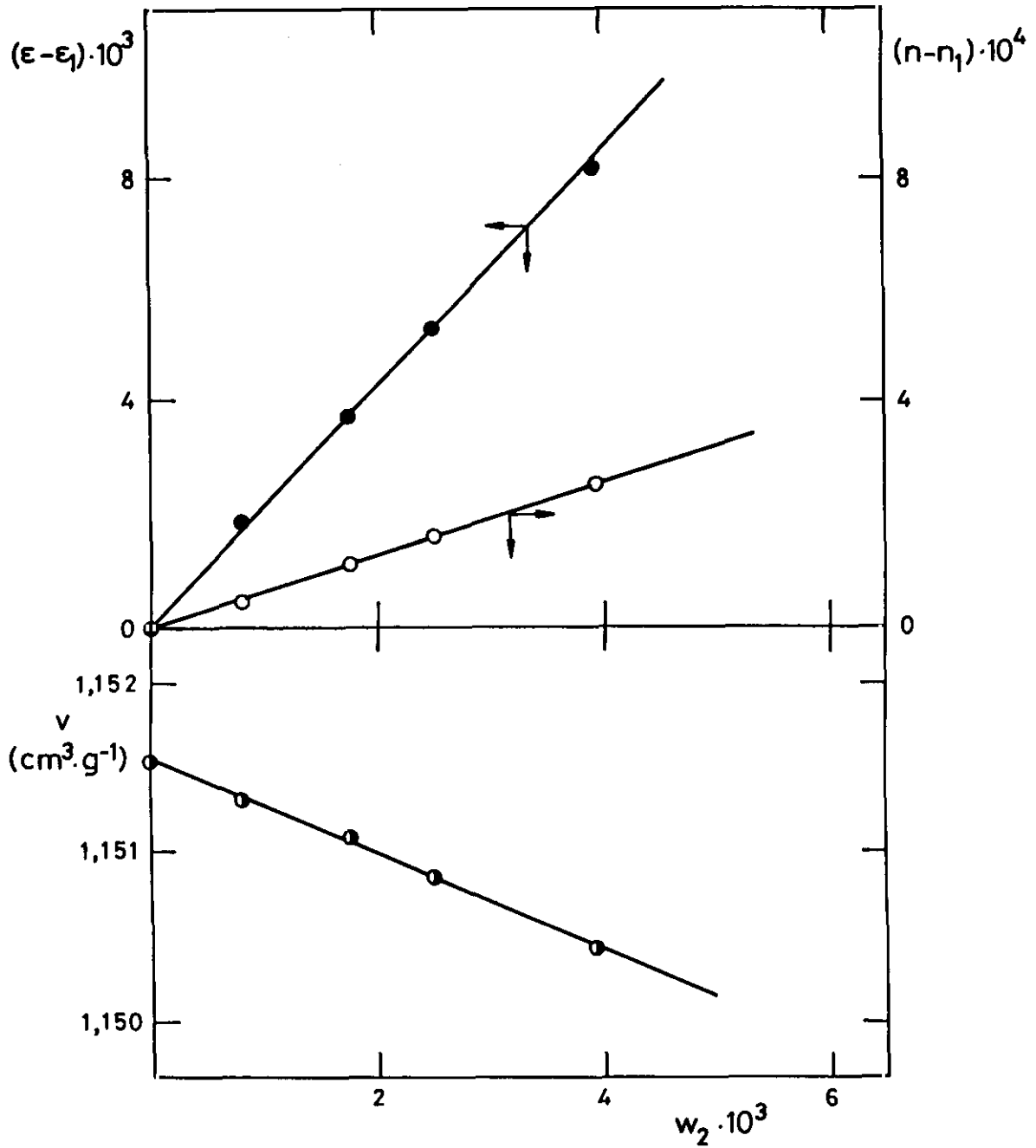


Figura IV.5.- Variación con la concentración de la constante dieléctrica (●), índice de refracción (○) y volumen específico (○) de disoluciones de PBEPP en Bz a 30°C.

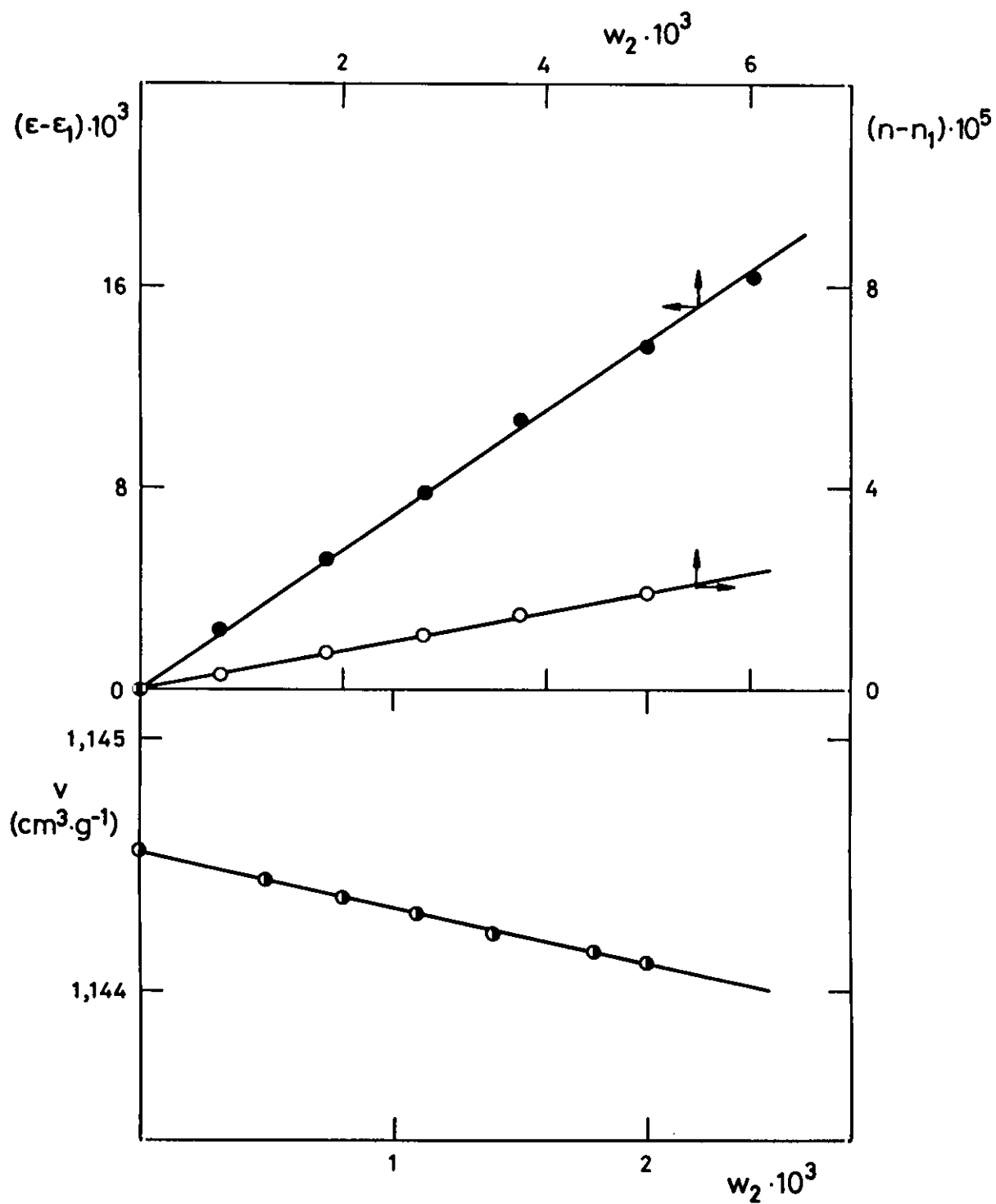


Figura IV.6.- Variación con la concentración de la constante dieléctrica (●), índice de refracción (○) y volumen específico (●) de disoluciones de PBTBPP en Bz a 25°C.

Tabla IV.8.- Valores de $(\partial\epsilon/\partial w_2)^\circ$, $(\partial n/\partial w_2)^\circ$ y $(\partial v/\partial w_2)^\circ$ y polarización y refracción molares para los diferentes poli(ariloxifosfazenos) en Bz.

Polímero	T (°C)	$(\partial\epsilon/\partial w_2)^\circ$	$(\partial n/\partial w_2)^\circ$	$(\partial v/\partial w_2)^\circ$ (cm ³ ·g ⁻¹)	$[P]_2^\circ$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	$[R]_2^\circ$ (cm ³ ·mol ⁻¹)
PBPP	25	3,091	0,0707	-0,3467	189,34	63,41
PBEPP	25	1,775	0,0644	-0,2935	168,72	82,24
	30	2,079	0,0652	-0,2958	186,40	82,45
PBTBPP	25	2,691	0,0416	-0,2267	267,65	100,55

respectivamente, calculados mediante las ecs. (IV.38) y (IV.40), correspondientes al método de Halverstadt-Kumler.

Los resultados experimentales de constante dieléctrica, L , incremento del índice de refracción entre la disolución y el disolvente puro, Δd , ambos en unidades arbitrarias de medida y el volumen específico, v , a distintas concentraciones de soluto en la disolución, expresadas en fracción en peso, w_2 , obtenidas para los compuestos modelo PPODP, PEPODP, PTBPODP, POMPODP y HEPOTP, en Bz a 25°C, se muestran en la Tabla IV.9. Las Figuras IV.7 a IV.11 muestran las variaciones de $(\epsilon - \epsilon_1)$, $(n - n_1)$ y de v con la concentración, w_2 , para los compuestos modelo anteriormente citados.

Las magnitudes $(\partial\epsilon/\partial w_2)^\circ$, $(\partial n/\partial w_2)^\circ$ y $(\partial v/\partial w_2)^\circ$ y $[P]_2^\circ$ y $[R]_2^\circ$ para cada compuesto modelo, en Bz a 25°C, se incluyen en la Tabla IV.10

Los valores, a 25 y 30°C, de la constante dieléctrica ($\epsilon_1^{25} = 2,2736^{12}$ y $\epsilon_1^{30} = 2,2637^{12}$), índice de refracción ($n_1^{25} = 1,49792^{15}$ y $n_1^{30} = 1,49472^{15}$) y densidad ($\rho_1^{25} = 0,87368^{16}$ g·cm⁻³ y $\rho_1^{30} = 0,86837^{17}$ g·cm⁻³) para el benceno fueron tomados de la bibliografía.

Tanto para los polímeros como para los compuestos modelo la polarización molar atómica del soluto, $[P_a]_2^\circ$, se ha estimado en un 5% de la refracción molar, $[R]_2^\circ$ y con ayuda de la ec. (IV.37) se ha determinado la polarización molar de orientación del soluto a dilución infinita, $[P_o]_2^\circ$. Evaluada esta magnitud por el método de Halverstadt-Kumler y utilizando la ec. (IV.41) se ha calculado el momento dipolar, μ^{HK} . También se ha obtenido esta magnitud según el método de Guggenheim-Smith, μ^{GS} , ec. (IV.46).

En las Tablas IV.11 y IV.12 aparecen los valores de los momentos dipolares de los polímeros y compuestos modelo, respectivamente. Para los polímeros esta magnitud se ha referido a la unidad repetitiva de la cadena, momento dipolar efectivo, μ_{ef} .

Tabla IV.9.- Constante dieléctrica, L , e incremento del índice de refracción, Δd , en unidades arbitrarias, y volumen específico, v , de disoluciones de PPODP, PEPODP, PTBPODP, POMPODP y HEPOTP en Bz a 25°C en función de la concentración, w_2 .

COMPUESTO	$w_2 \cdot 10^3$	L	Δd	v ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
PPODP	0	2546,2	-0,037	1,14461
	1,021	2555,5	0,075	1,14423
	2,020	2563,5	0,164	1,14386
	3,018	2572,1	0,238	1,14354
	4,091	2581,4	0,344	1,14312
	4,598	2586,0	0,399	1,14294
PEPODP	0	2555,0	-0,028	1,14458
	0,899	2556,5	0,014	1,14432
	1,740	2563,2	0,062	1,14409
	3,029	2572,5	0,122	1,14372
	4,045	2580,0	0,170	1,14345
	5,049	2587,0	0,215	1,14316
	6,077	2594,0	0,283	1,14288
PTBPODP	0	2545,3	-0,026	1,14462
	0,995	2551,5	0,015	1,14443
	2,045	2558,0	0,056	1,14419
	3,020	2564,5	0,090	1,14398
	4,068	2577,2	0,129	1,14373
	5,043	2570,6	0,162	1,14354
	6,213	2582,9	0,214	1,14325

Tabla IV.9.- (Continuación).

COMPUESTO	$w_2 \cdot 10^3$	L	Δd	v ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
POMPODP	0	2546,1	-0,017	1,14470
	1,008	2553,5	0,048	1,14437
	1,454	2556,5	0,072	1,14418
	2,071	2560,5	0,112	1,14397
	2,531	2563,5	0,136	1,14376
	4,030	2574,2	0,254	1,14321
HEPOTP	0	2546,3	-0,022	1,14470
	0,245	2548,6	-0,009	1,14467
	0,490	2551,0	0,013	1,14458
	0,983	2555,4	0,031	1,14448
	1,437	2558,9	0,059	1,14437

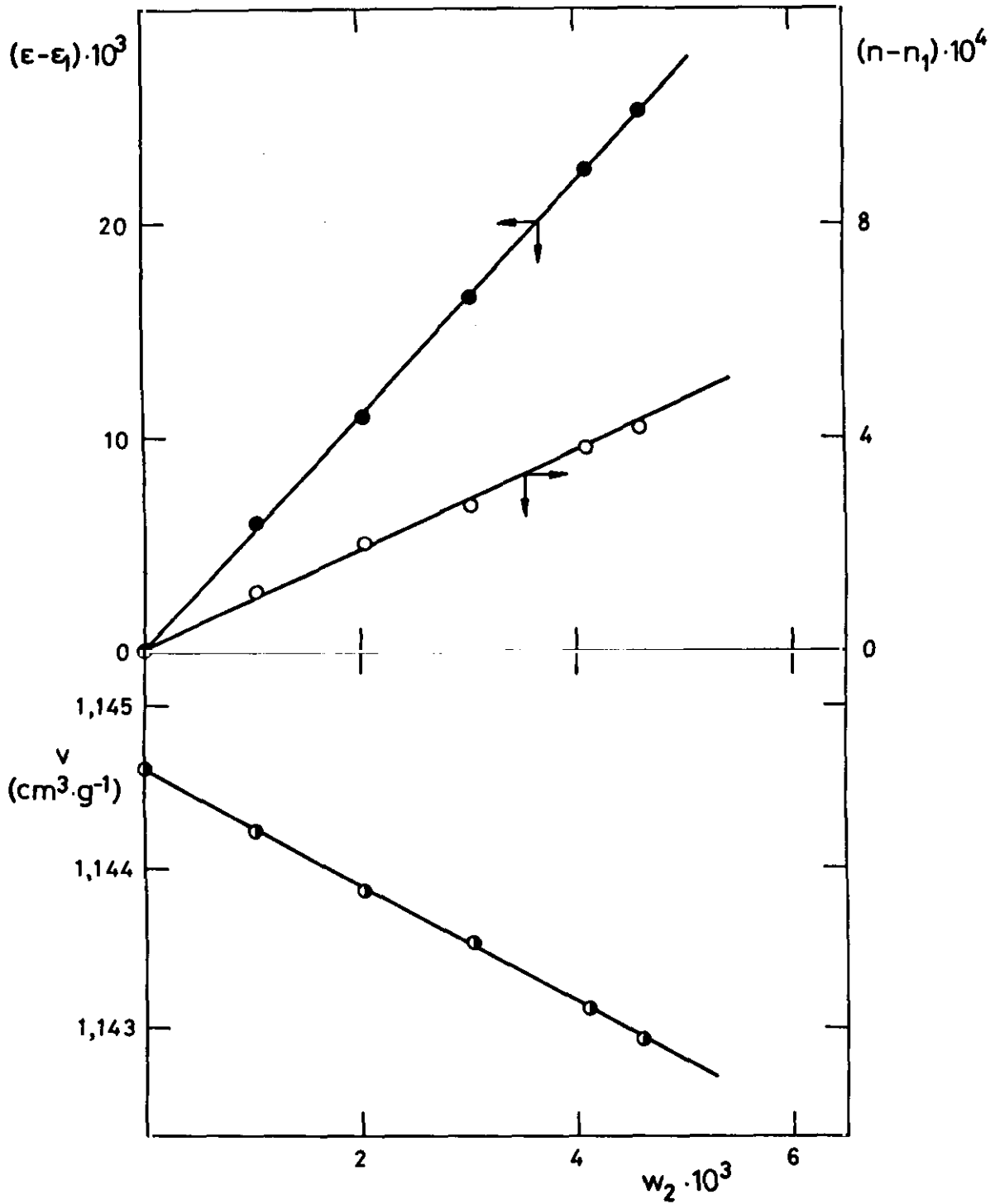


Figura IV.7.- Variación con la concentración de la constante dieléctrica (), índice de refracción () y volumen específico () de disoluciones de PPODP en Bz a 25°C.

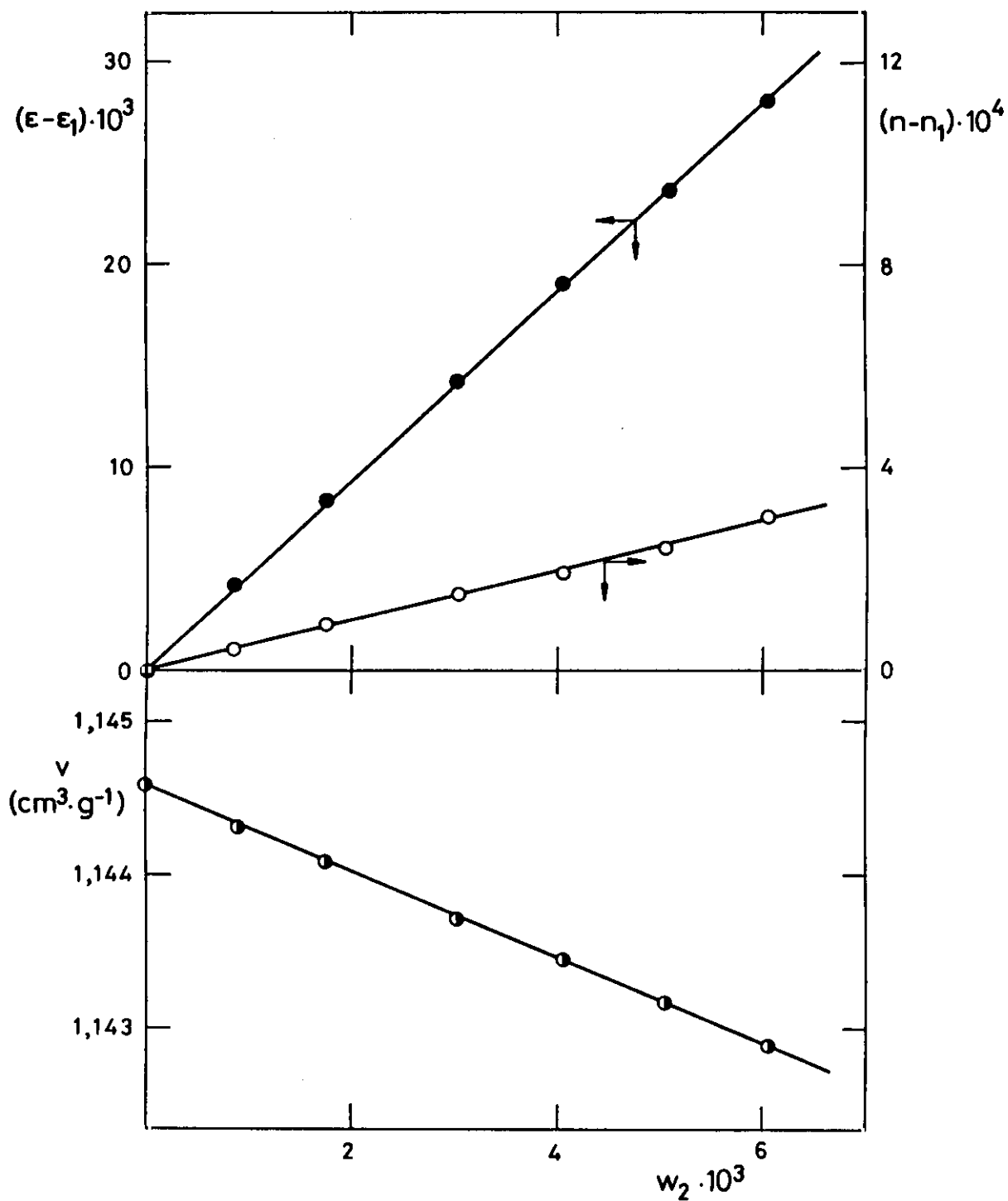


Figura IV.8.- Variación con la concentración de la constante dieléctrica (●), índice de refracción (○) y volumen específico (○) de disoluciones de PEPODP en Bz a 25°C.

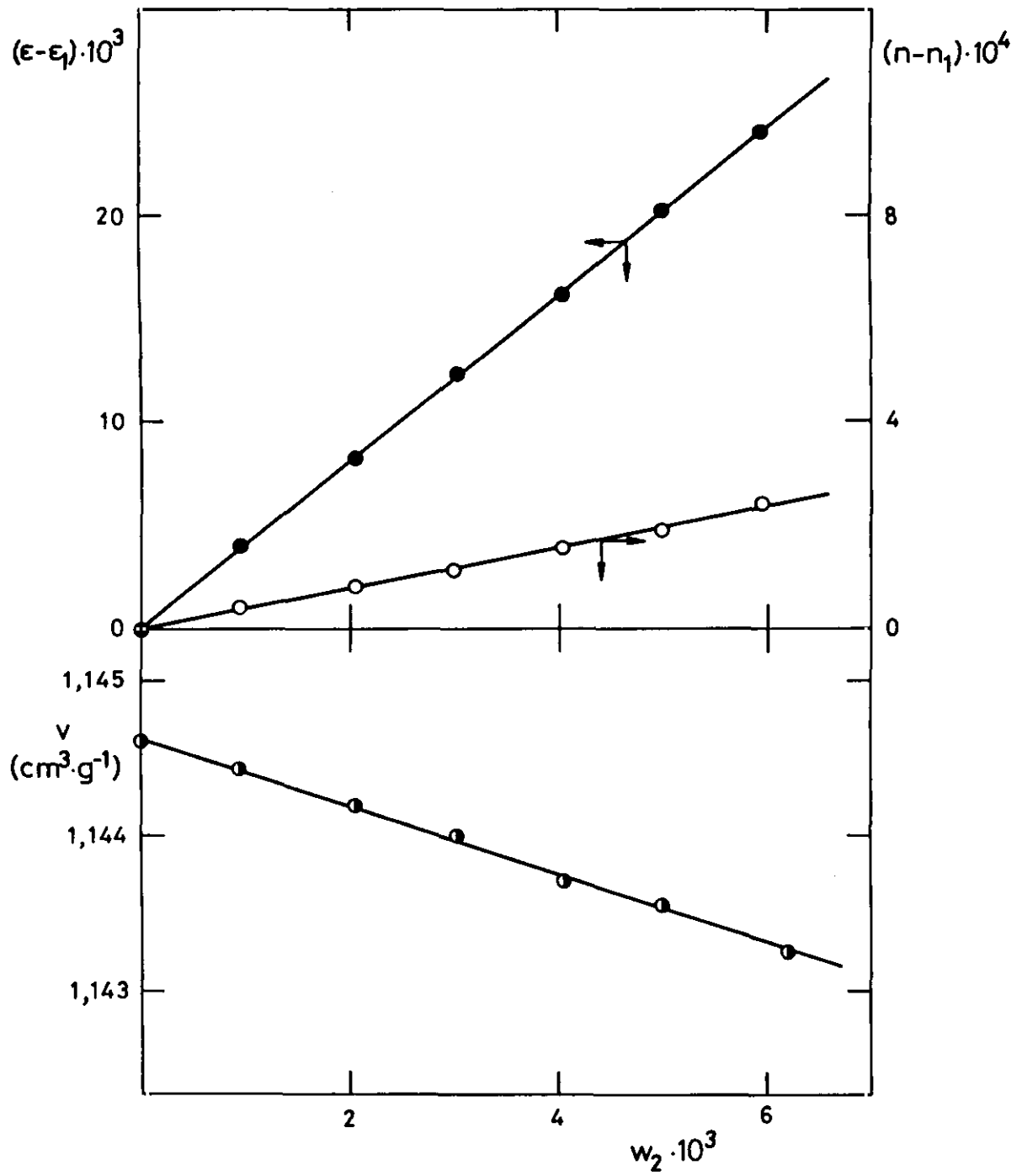


Figura IV.9.- Variación con la concentración de la constante dieléctrica (●), índice de refracción (○) y volumen específico (●) de disoluciones de PTBPODP en Bz a 25°C.

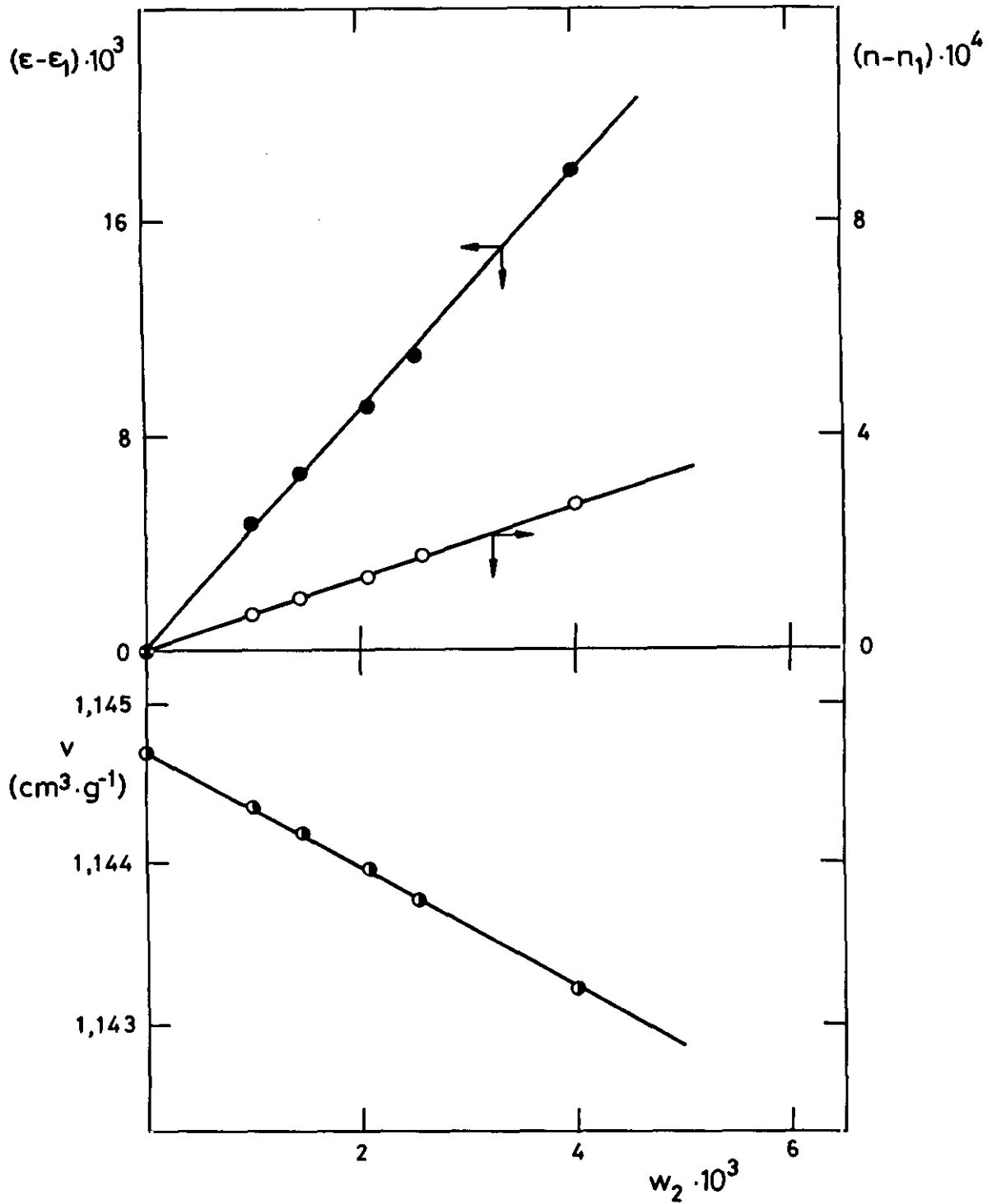


Figura IV.10.- Variación con la concentración de la constante dieléctrica (), índice de refracción () y volumen específico () de disoluciones de POMPODP en Bz a 25°C.

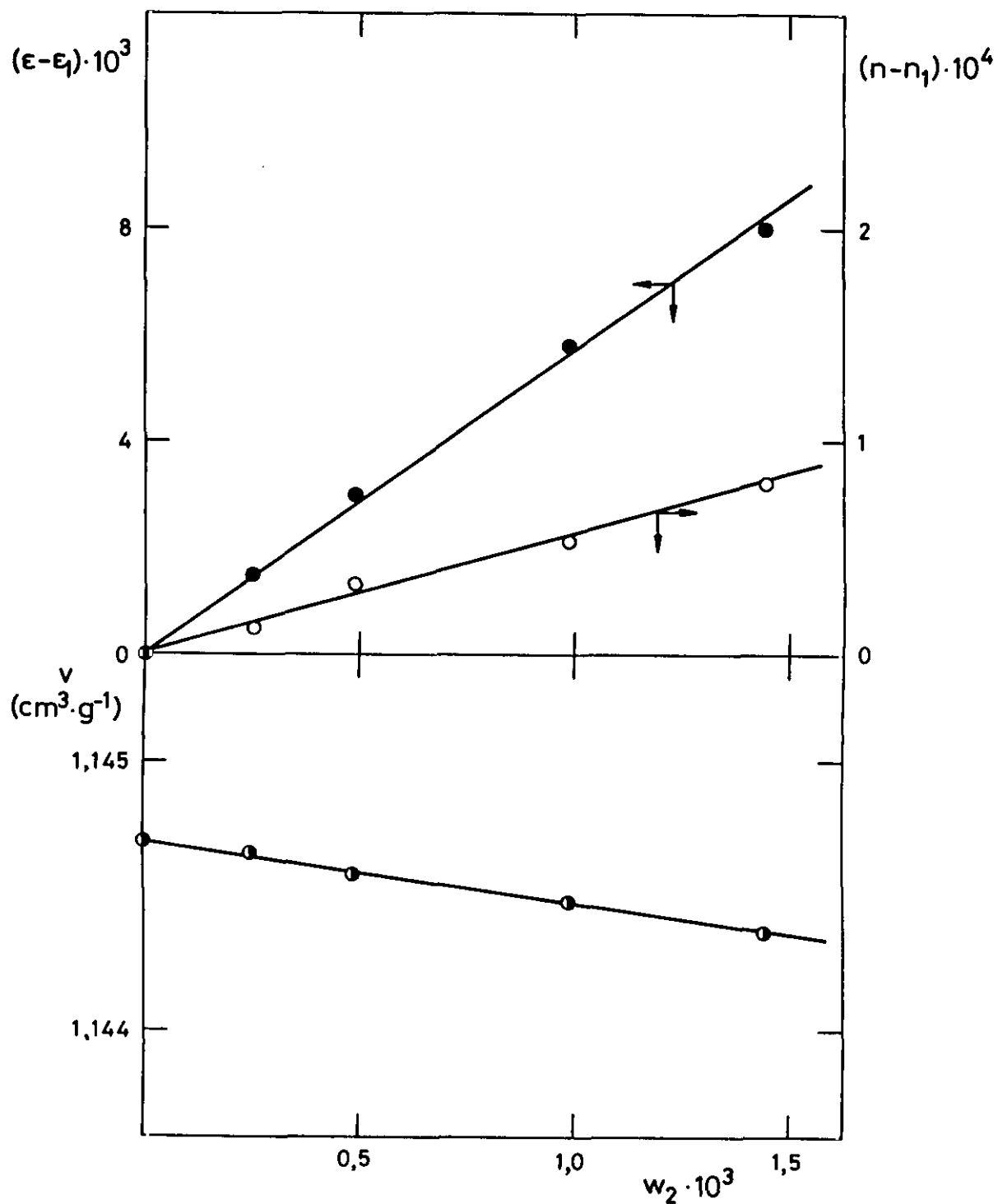


Figura IV.11. - Variación con la concentración de la constante dieléctrica (), índice de refracción () y volumen específico () de disoluciones de HEPOTP en Bz a 25°C.

Tabla IV.10.- Valores de $(\partial\epsilon/\partial w_2)^\circ$, $(\partial n/\partial w_2)^\circ$ y $(\partial v/\partial w_2)^\circ$ y polarización y refracción molares para los diferentes compuestos modelo en Bz a 25°C.

Compuesto modelo	$(\partial\epsilon/\partial w_2)^\circ$	$(\partial n/\partial w_2)^\circ$	$(\partial v/\partial w_2)^\circ$ (cm ³ ·g ⁻¹)	$[P]_2^\circ$ (cm ³ ·mol ⁻¹)	$[R]_2^\circ$ (cm ³ ·mol ⁻¹)
PPODP	5,485	0,0906	-0,3624	704,82	156,63
PEPODP	4,652	0,0493	-0,2803	790,02	196,39
PTBPODP	3,931	0,0372	-0,2212	728,19	209,54
POMPODP	4,400	0,0653	-0,3744	747,86	186,13
HEPOTP	5,624	0,0546	-0,2317	1645,05	369,71

Tabla IV.11. - Momentos dipolares calculados mediante las extrapolaciones de Halverstadt-Kumler, μ_{ef}^{HK} , y Guggenheim-Smith, μ_{ef}^{GS} , para los distintos poli(ariloxifosfazenos), en Bz.

POLIMERO	T (°C)	μ_{ef}^{HK} (D)	μ_{ef}^{GS} (D)
PBPP	25	2,45	2,48
PBEPP	25	2,01	2,04
PBEPP	30	2,21	2,24
PBTBPP	25	2,82	2,85

Tabla IV.12. - Momentos dipolares calculados mediante las extrapolaciones de Halverstadt-Kumler, μ^{HK} , y Guggenheim-Smith, μ^{GS} , para los distintos compuestos modelo, en Bz a 25°C.

COMPUESTO	μ^{HK} (D)	μ^{GS} (D)
PPODP	5,14	5,17
PEPODP	5,35	5,38
PTBPODP	4,99	5,02
POMPODP	5,20	5,23
HEPOTP	7,84	7,89

IV.4. DISCUSION

Con anterioridad a este trabajo, el único estudio dipolar en disolución sobre cadenas de poli(fosfazeno) ha sido el realizado sobre el poli[bis(etoxi)fosfazeno], PBEP, en Bz a 25°C¹⁸. Este polímero no es comparable a los poli(ariloxifosfazenos), ya que los grupos laterales no ejercen el mismo efecto sobre el esqueleto -P=N- dada su distinta naturaleza. En el caso del PBEP la flexibilidad del grupo lateral (-O-CH₂CH₃) es la característica diferencial frente a la presencia de electrones π en los grupos laterales (-O- -R) de los poli(ariloxifosfazenos). Sin embargo, esta diferencia estructural no modifica sensiblemente el valor del momento dipolar en relación al PBPP ($\mu_{\text{PBEP}} = 2,32 \text{ D}$).

Al comparar los resultados obtenidos para los poli(ariloxifosfazenos) estudiados, en Bz a 25°C, se observa que el momento dipolar efectivo disminuye en un 22% al pasar del PBPP al PBEPP. Este hecho se ha atribuido al aumento de la rigidez de la cadena al estar presente el grupo etilo en posición 4- del anillo fenoxi. Por otra parte, el valor del momento dipolar del PBEPP es muy sensible a la temperatura, puesto que un aumento de la misma en 5°C incrementa el momento dipolar en un 10%. Esto es consecuencia de la mayor flexibilidad adquirida al elevar la temperatura.

En el PBTBPP el gran volumen del grupo terc-butilo presumiblemente altera la disposición relativa de los grupos laterales en la cadena de polímero en comparación con PBPP y PBEPP, pudiendo tener este hecho influencia en la conformación adoptada por el esqueleto de la macromolécula, siendo ésta la causa del aumento en el valor de su momento dipolar con respecto al del PBPP. En el Capítulo V se discutirá la modificación en la posición relativa de los grupos 4-fenoxisustituidos en

función del tamaño del sustituyente en relación a la formación de excímeros.

Una valiosísima información adicional la hubiera aportado la determinación del momento dipolar de PBOMPP, poli(fosfazeno) con grupos laterales 4-metoxilfenoxi. Desgraciadamente, dicho polímero es altamente insoluble en disolventes apolares y no ha sido posible abordar su medida.

Los compuestos de bajo peso molecular seleccionados no son buenos modelos de las cadenas poliméricas estudiadas por la presencia en ellos de grupos terminales polares que afectarán sensiblemente a sus propiedades dieléctricas. Dificultades sintéticas impiden obtener compuestos modelo más adecuados. Conscientes de esta limitación se ha evaluado su momento dipolar sin pretender establecer comparaciones con los polímeros, pero sí con el fin de eliminar el efecto de cadena en la comparación momento dipolar-naturaleza grupo lateral.

A partir de los resultados recogidos en la Tabla IV.12 se concluye que los momentos dipolares de los compuestos pentafenoxisustituídos crecen siguiendo la secuencia $t\text{Bu} \rightarrow \text{H} \rightarrow \text{OMe} \rightarrow \text{Et}$ en los sustituyentes en posición 4- del grupo fenoxi. La inclusión de una secuencia adicional en el heptafenoxisustituído aumenta sensiblemente el valor del momento dipolar.

Bibliografía de Momento Dipolar

1. M.A. Lorentz; *"Theory of Electrons"*, Leipzig, 1909
2. O.F. Mossotti; *"Mem. di Mathem. e Fisic, Moder."*, 1850, 24, 49
3. R. Clausius; *Die Mechanische Wärme Theorie II*, Braunschweig, 1879
4. a) H.A. Lorentz; *Wied. Am. Phys.*, 1880, 9, 641
b) L.H. Lorenz; *Loc. Cit.*, 1880, 2, 70
5. P. Debye; *Phys. Z.*, 1912, 13, 97; *Collected Papers*, Interscience, New York, 1954, 173 ; *Polar Molecules*, Dover, New York
6. L. Onsager; *J. Am. Chem.*, 1936, 58, 1486
7. G.Z. Hedestrand; *Phys. Chem.*, 1929, 82, 428
8. I.F. Halverstadt, W.D. Kumler; *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, 64, 2988
9. E.A. Guggenheim; *Trans. Faraday Soc.*, 1949, 45, 714; 1951, 47, 573
10. J.W. Smith; *Trans. Faraday Soc.*, 1950, 46, 394
11. S. Sudgen; *J. Chem. Soc.*, 1933, 768
12. W.M. Heston, C.P. Smith; *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 99
13. A.J. Petro, C.P. Smith; *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79, 6142
14. A. Kruis; *Z., Physik. Chem.*, 1936, 13, 3413
15. J.A. Riddik, B. Bunger; *"Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification"*, 4th Ed., Wiley, New York, 1986
16. M.B. Hugglin; *"Light Scattering from Polymer Solutions"*, Academic Press, New York, 1972
17. Este trabajo
18. C. Salom; *"Momento Dipolar, Dimensiones y Emisión Fluorescente del Poli(metilfenilsiloxano) y copolímeros"*. Tesis Doctoral, Univ. Complutense, Madrid, 1987.

V. FLUORESCENCIA

V. FLUORESCENCIA

V.1. FUNDAMENTO TEORICO

V.1.1. Introducción a la fotofísica de polímeros

El comportamiento fotofísico de polímeros sintéticos es referible, en primera aproximación, al de sus compuestos modelo de bajo peso molecular¹ ya que los procesos que involucran estados excitados son esencialmente los mismos para ambos. La absorción de un fotón de longitud de onda correspondiente al visible o al ultravioleta próximo por parte de una molécula conduce a la promoción de un electrón desde el estado fundamental S_0 , al primer estado electrónicamente excitado, S_1 . A partir de ese estado pueden verificarse procesos de desactivación por vía química (fotoquímicos) o decaer nuevamente al estado fundamental siguiendo mecanismos de desactivación que no supongan cambios en la composición y estructura del cromóforo, es decir, a través de mecanismos puramente fotofísicos, como son la fluorescencia y la fosforescencia. La Figura V.1 muestra los posibles procesos de desactivación fotofísica. Todos ellos son unimoleculares, es decir, en todo el tiempo de vida del estado excitado no se implica a una segunda molécula.

En polímeros el mecanismo de desactivación más interesante es el de formación de complejos.

Se distinguen dos tipos de complejos: exciplejos y excímeros.

- 1) Exciplejos: son complejos de transferencia de carga formados por moléculas excitadas y estados fundamentales de otras moléculas. Suelen aparecer como intermedios de reacciones químicas y pueden no ser fluorescentes. Su espectro de fluorescencia se caracteriza por presentar una banda ancha

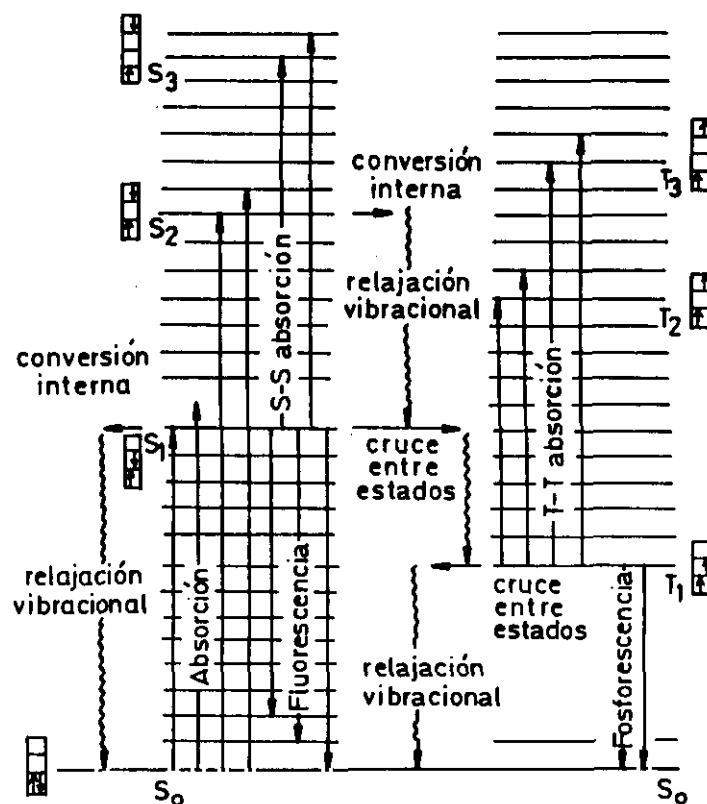


Figura V.1.- Diagrama de Jablonski.

no estructurada y localizada a mayor longitud de onda que la que corresponde a la molécula sin complejar.

- 2) Excímeros: formados por un estado excitado y el estado fundamental de una misma molécula cuando ambos se encuentran a una distancia de 3 \AA^2 , aproximadamente, consiguiendo así el máximo solapamiento de sus nubes π . De esta forma se logra estabilizar al complejo respecto al cromóforo aislado en estado excitado (monómero), lo que supone un desplazamiento hacia el rojo de la banda de excímero respecto a la de monómero (Figura V.2). Este desplazamiento es tanto mayor cuanto mas estable es el complejo así formado en comparación

con el monómero, es decir, cuanto más perfecto sea el paralelismo entre cromóforos y menor sea la distancia entre ellos. Así, conocer el desplazamiento de la banda de excímero respecto a la de monómero informa sobre la geometría de los conformeros creadores de excímero en un determinado polímero³.

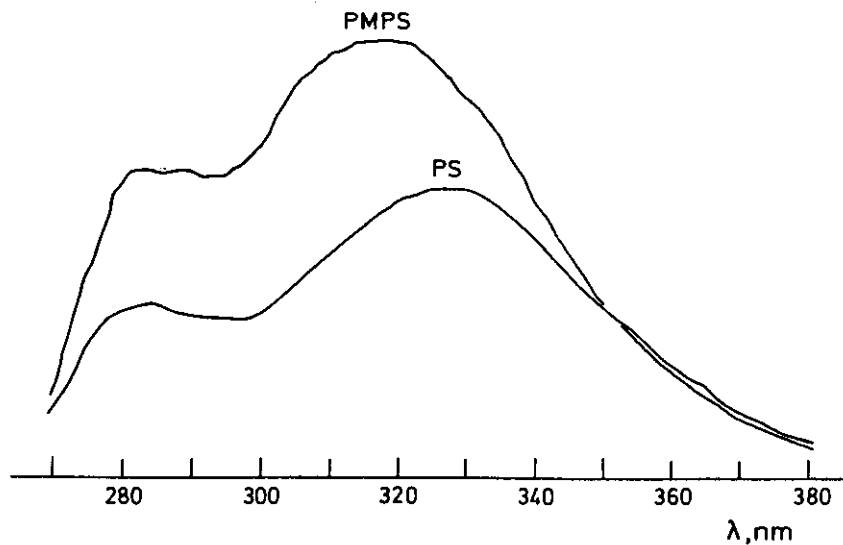


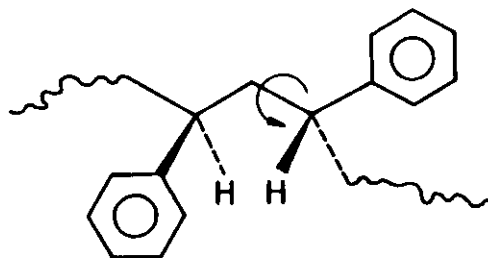
Figura V.2.- Espectros de emisión del poli(estireno), PS, y poli(metilfenilsiloxano), PMPS, en disolución diluida.

V.1.2. Tipos de excímeros

Se distinguen dos tipos de excímeros dependiendo del número de cromóforos que presente una molécula. Si la molécula presenta un único cromóforo la formación del excímero es intermolecular, mientras que si posee más de un cromóforo pueden formarse excímeros entre dos cromóforos iguales de la misma molécula, es decir, se genera un excímero intramolecular.

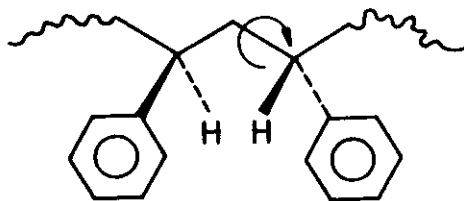
Los excímeros intermoleculares han sido poco estudiados, a pesar de la valiosa información que, por ejemplo, aportan sobre el comportamiento de sistemas a altas concentraciones, al permitir determinar la concentración crítica de solapamiento de las cadenas⁴. Por el contrario, los excímeros intramoleculares han sido centro de atención porque pueden estudiarse trabajando en medios muy diluidos, con el fin de evitar la formación de excímeros intermoleculares.

Los excímeros intramoleculares pueden ser de distinto tipo según la posición relativa de los grupos cromóforos en la cadena polimérica. Así, si los cromóforos están en unidades monoméricas contiguas, mediante la rotación en torno a un enlace del esqueleto se puede alcanzar la conformación adecuada para que la interacción cromofórica sea óptima y se forme un excímero de corto alcance (Figura V.3).



(Diada Meso)

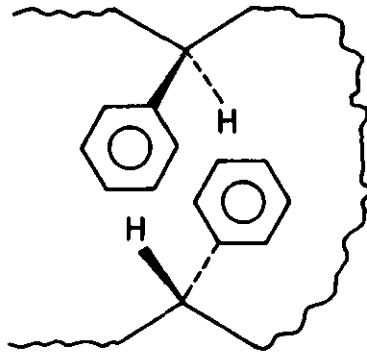
ROTACION DURANTE EL
TIEMPO DE VIDA DE S_1^*



(Diada Racemica)

Figura V.3.- Formación de excímeros de corto alcance en una diada de PS.

Si los cromóforos están separados por un grupo de átomos enlazados dotados de flexibilidad, también se puede formar otro tipo de excímeros llamados de largo alcance. Su aparición requiere que la cadena adquiera una conformación propicia para su formación, por lo que si no la posee deberá adoptarla previamente (Figura V.4).



INTERACCION DE LARGO ALCANCE

Figura V.4.- Formación de excímeros de largo alcance del tipo extremo-extremo.

Otro tipo de excímero es el formado a partir de la absorción de un fotón por un cromóforo que forma parte de un dímero en estado fundamental o dímero preformado. Tal es el caso de los conformeros tt de las diadas meso y de los $\bar{t}g$ de las diadas racémicas en el PS, (Figura V.5).

Un último tipo se forma por migración, a través de la cadena, de un fotón absorbido por un cromóforo aislado. Esta migración se produce hasta que se encuentra un conformero con la estructura de dímero, que permita la formación de excímero. En estos dos últimos casos se producen también excímeros de corto alcance.

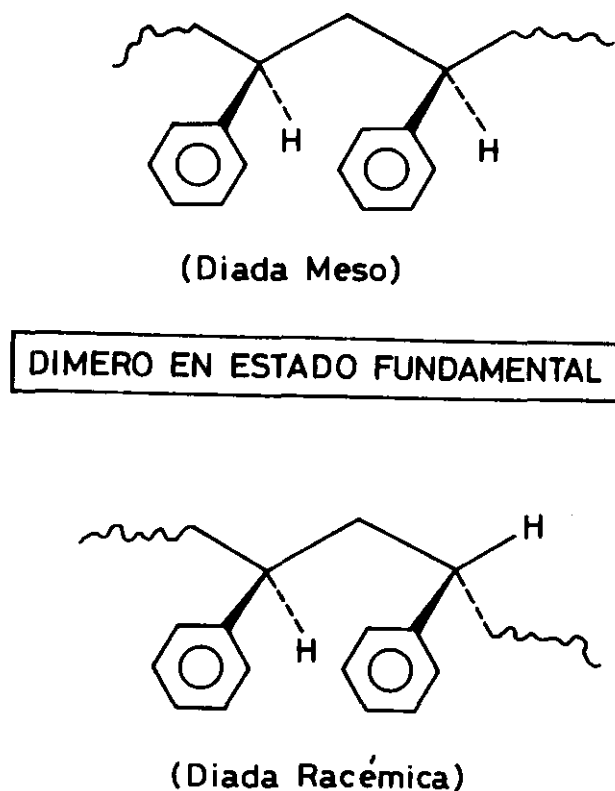


Figura V.5.- Dímeros preformados del poli(estireno).

V.1.3. Formación de excímeros: migración de energía en sistemas poliméricos

En moléculas de bajo peso molecular con cromóforos idénticos, suficientemente próximos, puede producirse migración de energía entre las especies dadora y aceptora estableciéndose una distribución estadística de energía entre los cromóforos implicados.

En las moléculas poliméricas existe un número elevado de cromóforos en la cadena facilitando la migración de energía dentro de la macromolécula. Esta migración es un factor a tener en cuenta, junto con la movilidad molecular, a la hora de considerar la formación de excímeros, por ello, es interesante conocer el mecanismo de migración energética entre la

especie dadora o cromóforo excitado y la especie aceptora o especie en estado fundamental. Este tipo de migración se conoce por migración a saltos.

Cuando la interacción intercromofórica es fuerte, la energía se considera deslocalizada entre los cromóforos. Este tipo de migración recibe el nombre de deslocalización excitónica⁵ y tiene mucha importancia en sistemas cristalinos⁶, provocando diferencias en los espectros de absorción de polímeros y análogos de bajo peso molecular.

La formación de excímeros también depende de la movilidad molecular y de la viscosidad del medio, ya que puede dificultar o facilitar los cambios conformacionales que conduzcan a la formación del complejo. Para algunos polímeros la formación del excímero es vía conformación de dímeros preformados, es decir, la emisión se produce después de una excitación inicial del cromóforo, generalmente de tipo aromático, seguida de una migración de energía intra o intermolecular del singlete, hasta que la excitación es competitivamente atrapada por una conformación de la cadena cuya geometría favorece la aparición del excímero. Esta conformación recibe el nombre de estado de formación del excímero (EFS).

En disoluciones poliméricas de baja viscosidad, los cambios conformacionales se producen con cierta rapidez y el tiempo de vida de una conformación depende de los procesos de colisión y de la barrera energética que haya que superar en el cambio conformacional.

Cuando una conformación no es geoméricamente favorable para la formación del excímero, pero el tiempo de vida del estado excitado es suficientemente alto, es posible que se alcance la disposición espacial óptima, como consecuencia de las colisiones del disolvente con el polímero. Esto quiere decir que, en disoluciones diluidas, la migración de energía es, en un porcentaje muy alto, intramolecular y estará condicionada por la

interacción polímero-disolvente, que puede afectar a los cambios conformacionales que conduzcan a la especie excímero. Por el contrario, si el tiempo de vida del estado excitado es corto y/o el medio no favorece los cambios conformacionales (medios muy viscosos o temperaturas bajas) el excímero sólo será posible si existe una conformación de dímeros preformados antes de la excitación.

En polímeros en estado sólido la rotación está prácticamente impedida. Sin embargo, es posible que cromóforos adyacentes, con una disposición geométrica inadecuada para la formación de excímero (excímero marginal), adquieran la conformación óptima mediante pequeños movimientos rotacionales. Así se pueden distinguir dos tipos de procesos de formación de excímeros en polímeros en estado sólido:

- Migración de energía hasta encontrar un dímero preformado.
- Migración de energía hasta encontrar un estado excímero marginal.

Este proceso se verifica cuando existiendo cromóforos adyacentes, éstos presentan una disposición geométricamente inadecuada para la formación del excímero (excímeros marginales), pero mediante pequeños movimientos rotacionales adquieren la conformación óptima.

Cuando la viscosidad del medio no es la de los casos extremos propuestos hay coexistencia de los dos tipos de formación de excímeros⁷.

El mejor método para determinar la influencia de la migración de energía y de las interacciones de largo y corto alcance entre cromóforos en la emisión de excímeros intramoleculares es estudiar la emisión fluorescente de copolímeros donde se consigue variar, según se desee, la concentración de cromóforo intramolecular⁸⁻¹⁶. Estos estudios aportan información sobre el mecanismo de formación de excímero en macromoléculas, ya que la concentración de cromóforos altera la eficiencia de la migración de energía y, por tanto, la concentración de posibles estados excímero.

V.1.4. Esquemas cinéticos para la formación de excímeros en disoluciones de polímeros

El esquema cinético de Birks¹ (Figura V.6) se suele utilizar para explicar el mecanismo de formación de excímeros intramoleculares en polímeros. En él, K_{FX} , K_{IX} (x representando a monómero, M, o excímero, E) son constantes de velocidad de primer orden que gobiernan la fluorescencia y el decaimiento no radiativo; K_{MD} , controla la disociación del excímero y K_{DM} es la constante de velocidad de segundo orden que controla el proceso difusional de formación de los excímeros intermoleculares.

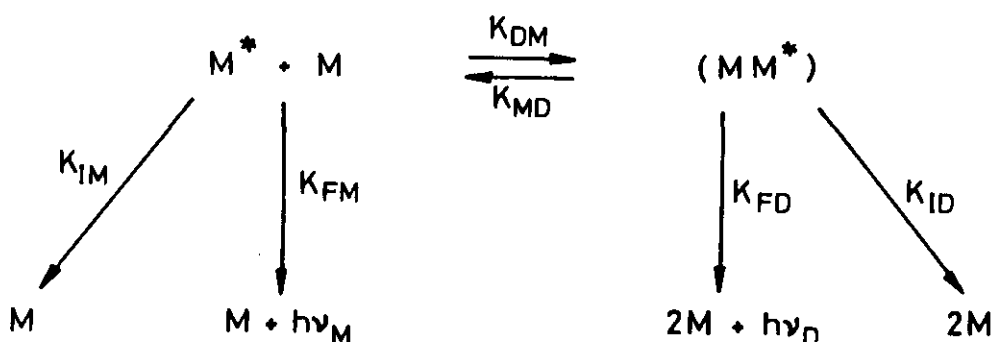


Figura V.6.- Esquema cinético de Birks.

Sin embargo, este esquema no es estrictamente válido a la hora de explicar cinéticamente los procesos de rotación de enlace y cambios conformacionales que se pueden producir en las macromoléculas. Por ello, se han planteado otros que responden mejor al comportamiento real de los sistemas poliméricos.

El primero de ellos, propuesto por Klöpffer¹⁷, Morawetz y col.¹⁸ es aplicable a la cinética de emisión de excímeros intramoleculares de compuestos bicromofóricos. En él se propone la formación de excímeros sólo para compuestos 1,3-bicromofóricos a través del conformero trans-gauche

(tg). Este esquema implica facilidad en la rotación de enlace, es decir, es válido para sistemas poliméricos sometidos a altas temperaturas (Figura V.7).

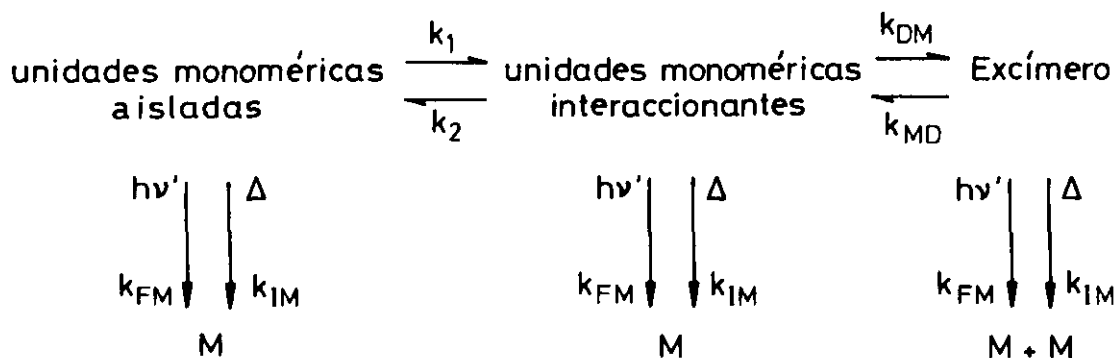


Figura V.7.- Esquema cinético propuesto por Klöpffer, Morawetz y col.

Posteriormente, debido a lo limitado del esquema anterior, Holden y Guillet¹³ propusieron uno nuevo aplicable a polímeros en los que los cromóforos no estén en la posición relativa 1,3 y, además presenten dificultades tanto a la rotación alrededor de enlaces como en el cambio conformacional. En estos polímeros los cromóforos tienen un comportamiento análogo al de cromóforos aislados (Figura V.8).

Los tres tipos de esquemas propuestos suponen que el decaimiento de la fluorescencia del monómero no es cinéticamente exponencial para la mayoría de los polímeros formadores de excímero. Sin embargo, hay polímeros en los que se han obtenido decaimientos monoexponenciales⁷. En ellos la tendencia del excímero a disociarse a monómero excitado es menor debido a efectos estéricos de la cadena.

Generalmente, suele ser interesante considerar la absorción competitiva de luz por parte de dímeros preformados y cromóforos aislados. Para ello, se utiliza un esquema cinético basado en el propuesto por Birks, pero modificado, tal y como se muestra en la Figura V.9. Esta modificación

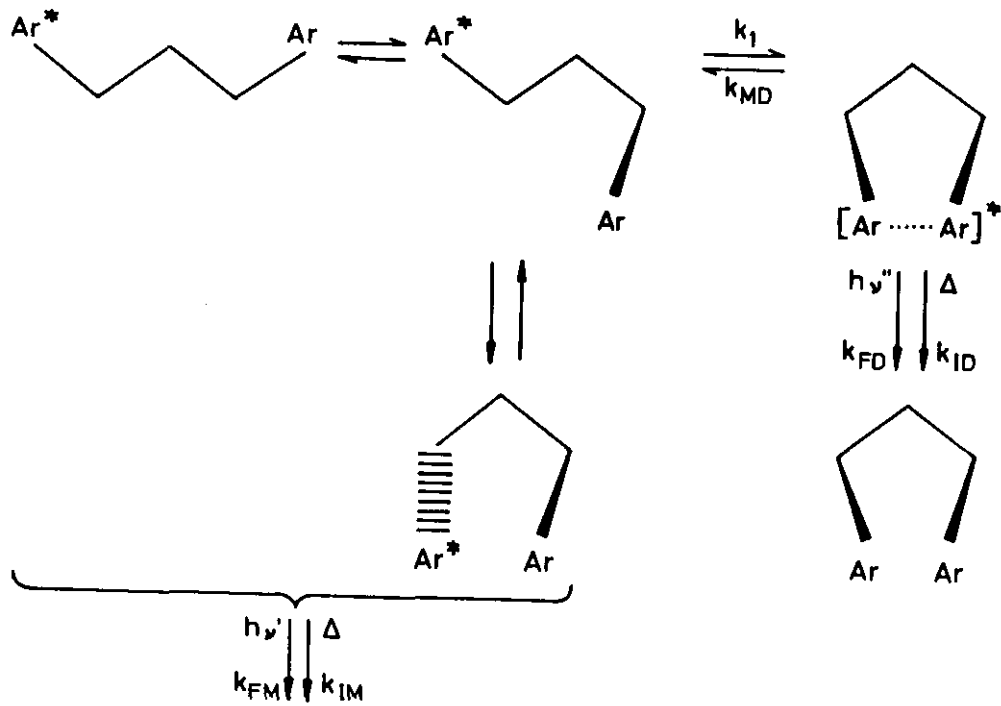


Figura V.8.- Esquema cinético propuesto por Holden y Guillet.

recoge tanto los procesos de formación-disociación de excímero, con sus respectivas constantes de velocidad, k_a y k_d , como los procesos de

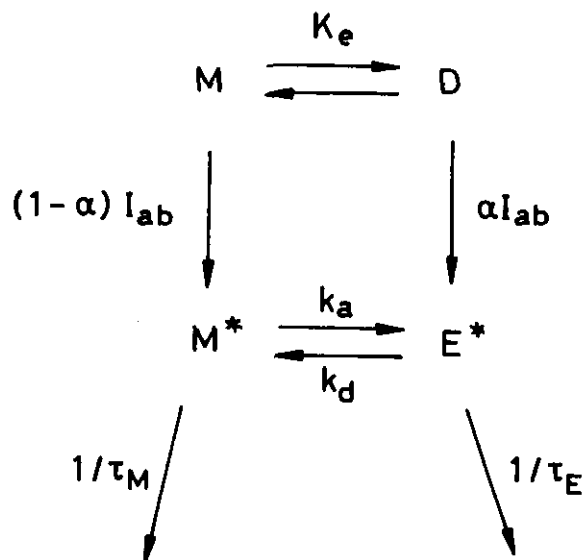


Figura V.9.- Esquema cinético de Birks modificado.

desactivación del estado excitado, bien por vía radiativa (k_{FM} , k_{FE}), bien por vía no radiativa (k_{IM} , k_{IE}).

La razón de fluorescencia, I_E/I_M , en la que se establece una relación entre la intensidad de emisión del excímero, I_E , y la del monómero, I_M , puede determinarse suponiendo estado estacionario en este esquema y teniendo en cuenta la dependencia de I_E e I_M con las constantes de velocidad implicadas. Todo ello permite expresar I_E/I_M como:

$$I_E/I_M = \frac{k_{FE}}{k_{FM}} \frac{k_a [M] + \alpha k_M}{k_d + (1-\alpha)k_E} = \frac{Q_E}{Q_M} \frac{\tau_M k_a [M] + \alpha}{\tau_E k_d + (1-\alpha)} \quad (V.1)$$

donde k_M y k_E son dos constantes que representan la desactivación radiativa (K_{FM} , K_{FE}) y no radiativa (K_{IM} , K_{IE}) de las especies monómero y excímero, respectivamente. Q_i es el rendimiento cuántico de fluorescencia intrínseco al monómero ($i=M$) o al excímero ($i=E$); τ_i su tiempo de vida y α la fracción de luz absorbida por dímeros preformados. α está relacionada con la fracción de unidades monoméricas que forman parte de los dímeros preformados, β , y con los coeficientes de extinción de dímeros, ϵ_D , y cromóforos aislados, ϵ_M , de la siguiente forma

$$\alpha = \frac{\epsilon_D \beta}{\epsilon_D \beta + \epsilon_M (1-\beta)} \quad (V.2)$$

Este esquema cinético es válido para una situación general donde se suponga la coexistencia de todo tipo de excímeros y en la que no se imponga condición alguna a la disociación de excímero, ni a su tiempo de vida. Su mayor limitación es no distinguir entre las distintas conformaciones de la macromolécula.

V.1.5. Variables que influyen en la emisión de excímero en sistemas poliméricos

Las variables que afectan a la emisión de excímero son básicamente las siguientes: peso molecular, tacticidad y naturaleza de los grupos laterales en las cadenas poliméricas, concentración, temperatura y viscosidad del medio.

Dada la importancia en el presente trabajo del estudio de la movilidad de los grupos laterales y su relación con la viscosidad del medio se hará una introducción al mismo en los apartados V.6 y V.7, respectivamente. En este apartado se analiza la influencia de las otras variables mencionadas.

1) Concentración

Experimentalmente^{19,20} se ha puesto de manifiesto que en disoluciones diluidas de polímero ($c < 10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) la razón de fluorescencia es independiente de la concentración de polímero, ya que en estas condiciones las interacciones intermoleculares son poco probables y, por tanto, no se detecta aumento en la emisión de excímero por aparición de excímeros intermoleculares.

Cuando la concentración de trabajo es superior a la concentración crítica^{20,21} el número de excímeros intermoleculares aumenta, los mecanismos de formación de excímeros intramoleculares se modifican y la migración de energía se hace más eficaz. Todo ello se traduce en la aparición de una suave dependencia de I_E/I_M con la concentración de polímero.

En disoluciones semidiluidas²² también se observa esta dependencia de I_E/I_M vs c y se ha atribuido a la disminución del tamaño del

ovillo macromolecular debido a las interacciones segmento-segmento de la cadena.

ii) *Peso molecular*

La formación de los distintos tipos de excímero está supeditada al tamaño de la macromolécula y en definitiva a su peso molecular. Un aumento de esta magnitud provoca un incremento en el porcentaje de dímeros preformados, al mismo tiempo se altera la probabilidad de excitaciones múltiples, incluso modifica la formación de excímeros de largo alcance.

Dentro de las variaciones que el peso molecular puede inducir en la emisión fluorescente destacan las que pueden causar los grupos terminales de la cadena, en el caso de muestras con pesos moleculares bajos, ya que dichos grupos pueden actuar como trampas para la energía que migra por la cadena.

En definitiva, la variación de I_E/I_M con el tamaño de la macromolécula se debe a cambios en el promedio de dímeros preformados y en la velocidad de migración de la energía²³.

iii) *Tacticidad*

Las características configuracionales de una cadena polimérica pueden condicionar el tipo de mecanismo predominante en la formación de excímero. Según sea la forma táctica del polímero las especies capaces de formar excímero pueden estar en su conformación media de equilibrio en la disposición geométrica adecuada o deberán experimentar una rotación segmental para que se adquiera la orientación adecuada^{7, 24-27}.

iv) *Temperatura*

Otro factor externo del que es función la razón de fluorescencia

es la temperatura. Esta dependencia permite obtener información de tipo dinámico realizando experimentos en estado estacionario y aplicando el modelo cinético de Birks, incluso en aquellos casos en los que la mencionada dependencia presente cambios bruscos de comportamiento.

Las relaciones cinéticas propuestas en el apartado V.1.4. se simplifican al considerar dos casos límite de dependencia de I_E/I_M con la temperatura: régimen de alta temperatura (HTL) y de baja temperatura (LTL), existiendo una zona de comportamiento intermedio en la que I_E/I_M alcanza su valor máximo^{1,3}.

Las representaciones tipo Arrhenius de la razón de fluorescencia permiten obtener parámetros cinéticos y termodinámicos del sistema en estudio, puesto que las constantes radiativas son independientes de la temperatura.

En LTL puede considerarse despreciable el proceso de disociación del excímero, con lo que k_d , constante de disociación del excímero, es mucho menor que las constantes de otros procesos de desactivación del excímero, resultando así que en el modelo de Birks el proceso dominante sea la formación del excímero. Esta suposición permite obtener, a partir de la pendiente de las representaciones tipo Arrhenius de I_E/I_M (que en LTL siempre es negativa) la energía de activación del proceso de formación de excímero, E_a

$$I_E/I_M \propto \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (V.3)$$

En HTL, se suele suponer la existencia de un equilibrio entre el monómero en estado excitado y el excímero, es decir, el proceso de formación del excímero está controlado termodinámicamente. Esto supone que en el modelo de Birks puede considerarse como proceso dominante el de

disociación del excímero. Así, a través de la pendiente de la representación $\ln(I_E/I_M)$ vs $1/T$ (siempre positiva en HTL) puede obtenerse la entalpía de enlace del excímero, ΔH ,

$$I_E/I_M \propto \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT}\right) \quad (V.4)$$

La hipótesis que se ha hecho en este régimen ha sido duramente criticada, ya que en disoluciones de polímero el decaimiento no radiativo del excímero y del monómero es destacable y el equilibrio entre monómero y excímero se ve alterado.

V.1.6. Movilidad de los grupos laterales

Estudios realizados sobre distintas familias de polímeros han demostrado la fuerte influencia que los grupos laterales pueden ejercer sobre la emisión fluorescente de la macromolécula²⁸⁻³². Esto se debe a que son capaces de modificar los mecanismo de formación y desactivación de excímeros.

Las razones de estas modificaciones son múltiples yendo desde la influencia que pueda tener la mayor o menor flexibilidad de estas cadenas laterales²⁸ hasta la inducción de impedimentos estéricos tales que impidan la formación de excímero³⁰. Incluso la polaridad del sustituyente puede alterar la emisión fluorescente de un polímero, tal y como se ha demostrado para los derivados halogenados del poli(estireno)³⁰. Junto a este hecho, el volumen del sustituyente también puede impedir la formación del excímero por rotación, al provocar un aumento en las barreras de torsión de la cadena.

La forma del sustituyente, esférica como en el caso de los halógenos y grupo terc-butilo, o articulada como en el caso de los grupos alquilo o metoxilo, también condiciona la aparición de excímero³⁰.

Un último factor a tener en cuenta es el propio esqueleto de la macromolécula, tal y como muestran los estudios realizados en poli(metilfenilsiloxanos)³³. En ellos se concluye, al ser comparados con el poliestireno, que las distancias de enlace influyen tanto en la formación de dímeros en el estado fundamental^{29,30} como en la velocidad de rotación en torno a los enlaces del esqueleto e incluso en la movilidad de los grupos laterales.

V.1.7. Relación viscosidad-movilidad segmental

De todos los procesos de activación y desactivación indicados en el esquema cinético de Birks modificado (Figura V.8) sólo los procesos de formación de excímeros, k_a , y desactivación, k_d , dependen de la viscosidad del medio.

Para disolventes orgánicos típicos ($\eta < 2$ cp) se puede suponer³⁴ que:

$$k_a [M] = k'_a \eta^{-1} + k_a^0 \quad (V.9)$$

$$k_d = k'_d \eta^{-1} \quad (V.10)$$

donde k_a^0 representa la contribución de la migración de energía a la formación de excímeros y k'_a y k'_d son dos constantes independientes de la viscosidad del medio. Teniendo en cuenta estas expresiones, la ec.(V.1)

puede escribirse como sigue:

$$I_E/I_M = \frac{Q_E}{Q_M} \frac{\tau_M (k'_a \eta^{-1} + k_a^0) + \alpha}{\tau_E k'_d \eta^{-1} + (1-\alpha)} \quad (V.11)$$

Esta ecuación adopta distintas formas según que el sistema polimérico se esté estudiando en HTL o en LTL.

En el regimen de bajas temperaturas la ecuación (V.11) puede expresarse

$$I_E/I_M = k_{PE} + k_{RE} \eta^{-1} \quad (V.12)$$

donde k_{PE} representa la contribución de los dímeros preformados en el estado fundamental a la emisión y $k_{RE} \eta^{-1}$ la contribución dinámica del movimiento de la cadena

$$k_{PE} = \frac{Q_E}{Q_M} \frac{\tau_M k_a^0 + \alpha}{1-\alpha} \quad (V.14)$$

$$k_{RE} = \frac{Q_E}{Q_M} \frac{\tau_M k'_a}{1-\alpha} \quad (V.15)$$

Para los polímeros que a temperatura ambiente se encuentren en el regimen de bajas temperaturas se puede calcular el porcentaje de cada una de dichas contribuciones mediante

$$\% PE = \frac{100 k_{PE}}{I_E/I_M} = \frac{\alpha + \tau_M k_a^0}{\alpha + \tau_M k'_a} \quad (V.15)$$

Así, por ejemplo, para el poli(estireno) la contribución de la migración de energía a la emisión fluorescente es muy elevada sobre todo para el PS atáctico⁷. Esto se debe a que en diadas meso la barrera rotacional que hay que vencer para que la cadena adopte la conformación tt y forme un excímero es mucho menor^{35,36} que en las diadas racémicas donde la conformación adecuada es $t\bar{g}$. Esto se traduce en que el polímero atáctico e isotáctico tengan una velocidad de migración del excitón doble o mitad, respectivamente, que la velocidad de rotación en torno a los enlaces del esqueleto.

Para otros polímeros como el poli(acenaftileno), (PAN), estas contribuciones varían incluso con el peso molecular del polímero³⁷ porque al aumentar el peso molecular también disminuye la concentración intramolecular de segmentos ($[\eta]^{-1}$) y por tanto el porcentaje de dímeros preformados de largo alcance.

Para aquellos polímeros que se encuentren en el régimen de altas temperaturas la razón de fluorescencia aumenta al aumentar la viscosidad del medio de tal modo que puede escribirse

$$\phi_E / \phi_H = k_{PE} \eta + k_{RE} \quad (V. 16)$$

$$k_{PE} = \frac{Q_E}{Q_H} \frac{\tau_H k_a + \alpha}{k'_d \tau_E} \quad (V. 17)$$

$$k_{RE} = \frac{Q_E}{Q_H} \frac{\tau_H k'_a}{\tau_E k'_d} = \frac{k_{FE}}{k_{FH}} \frac{k'_a}{k'_d} \quad (V. 18)$$

En estos sistemas el porcentaje de dímeros preformados se calcula

$$\% PE = \frac{100k_{PE}\eta}{\Phi_E/\Phi_M} = \frac{\alpha + \tau_M k_a^0}{\alpha + \tau_M k_a} \quad (V.19)$$

Generalmente suelen presentar bajas contribuciones de dímeros preformados a la emisión fluorescente a pesar de que la proporción de dímeros preformados en estado fundamental sea grande, como en el caso de los poli(fenilsiloxanos)³⁴. Este comportamiento anómalo se ha interpretado considerando la gran flexibilidad dinámica de estas cadenas.

V.1.8. Excímeros intramoleculares de largo alcance

Algunos polímeros son incapaces de formar excímeros intramoleculares de corto alcance porque su unidad monomérica se lo impide. En ellos es importante la contribución que a la emisión fluorescente tienen los excímeros generados entre unidades monoméricas alejadas en la cadena. La mayor o menor participación de estos dímeros a la emisión depende de los contactos segmento-segmento de la cadena en estado fundamental y de los movimientos de difusión segmental.

El esquema cinético utilizado para determinar la contribución de dímeros preformados en el estado fundamental a la emisión es, así mismo, válido para obtener el porcentaje con que contribuyen los excímeros intramoleculares de largo alcance. Sólo hay que tener en cuenta que en este caso α representa la fracción de cromóforos que el reovillamiento de la cadena dispone de forma adecuada para la formación de excímero, y que k_a y k_d representan constantes de velocidad de difusión y no de rotación^{38,39}.

El tanto por ciento de dímeros preformados de largo alcance es, como cabe esperar, bajo, sobre todo en cadenas muy rígidas. Esto hace que

la velocidad de migración de energía determine su contribución a la emisión fluorescente. A medida que aumenta la longitud de la cadena se detecta que la concentración intramolecular de segmentos disminuye, lo que supone una baja probabilidad de formación de dímeros intramoleculares de largo alcance, sin embargo, la migración de energía se ve favorecida^{40,41}. Todo esto hace que la dependencia del tanto por ciento de dímeros intramoleculares de largo alcance con la longitud de cadena sea compleja.

La mayor o menor contribución que los excímeros intramoleculares de largo alcance tienen a la emisión de excímero depende fundamentalmente de la velocidad de ciclación de la cadena. Esta magnitud es proporcional a $x^{-3/2}$, siendo x el número de eslabones de la cadena, sin considerar efectos de volumen excluido^{38,39}. Para determinar la velocidad de ciclación y relacionarla con la longitud de la cadena, se suele suponer que la velocidad observada es la media aritmética de las de cada ciclación interna, que son del mismo tipo que las extremo-extremo.

Esta dependencia, en definitiva, es la que tiene la razón de fluorescencia con el peso molecular, ya que k_d es independiente del peso molecular. Este resultado explica por qué en los polímeros con alto peso molecular, la contribución a la emisión de los excímeros de largo alcance es muy baja, a no ser que la migración compita en velocidad con los otros procesos cinéticos que se producen.

En esta Memoria se ha procedido a realizar un estudio del comportamiento fotofísico de los poli(ariloxifosfazenos) y algunos de sus compuestos modelo en disolución con el fin de determinar la influencia que los distintos sustituyentes del anillo aromático pueden tener sobre los parámetros cinéticos y termodinámicos que regulan la formación de excímero. Así mismo, se ha intentado determinar qué mecanismo de formación de excímero es el dominante para esta familia de polímeros y cómo éste se ve

afectado por la estructura del sustituyente. Con este fin se ha determinado la razón de fluorescencia del poli[bis(fenoxi)fosfazeno] en función de la temperatura en mezclas de disolventes de distinta composición, variando así la viscosidad del medio y alterando por tanto los movimientos segmentales de estas cadenas.

V.2. EXPERIMENTAL

V.2.1. Materiales

Los polímeros seleccionados han sido:

- Poli[bis(fenoxi)fosfazeno], PBPP
- Poli[bis(4-etilfenoxi)fosfazeno], PBEPP
- Poli[bis(4-metoxifenoxi)fosfazeno], PBOMPP

Los compuestos modelo utilizados han sido:

- Penta-(fenoxi)-oxodifosfazeno, PPODP
- Penta-(4-metoxifenoxi)-oxodifosfazeno, POMPODP

Se han empleado como disolventes tetrahidrofurano, THF, y cloruro de metileno, CH_2Cl_2 , Carlo Erba, calidad HPLC y 1,4-dioxano, Dx, Carlo Erba RS para fluorimetría.

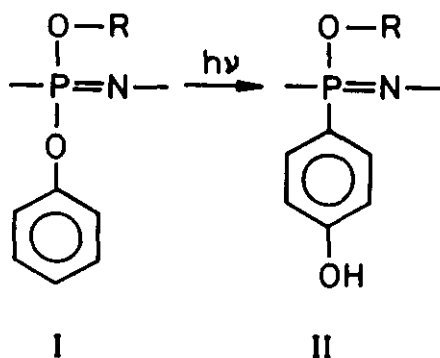
Las disoluciones de los polímeros y compuestos modelo en los disolventes citados se han preparado según el procedimiento descrito en los capítulos anteriores. Las disoluciones del PBPP en la mezcla Dx/THF se han preparado a partir de disoluciones de igual densidad óptica del polímero en los disolventes puros. Se ha supuesto aditividad de volúmenes en las mezclas.

V.2.2. Equipos de medida

Los espectros de absorción se han obtenido en un espectrofotómetro de doble haz Shimadzu UV-240. Las medidas se han realizado a temperatura ambiente, utilizando cubetas de cuarzo de 1 cm de paso óptico y 3 ml de capacidad. La rendija del monocromador se ajustó a 2 mm y la exposición de las muestras a la radiación se ha minimizado para evitar fotodegradación.

Los espectros de fluorescencia se han registrado en un espectrofluorímetro Hitachi F-4000. La longitud de onda de excitación utilizada ha sido 265 nm (excepto para el PBOMPP en THF, en que ha sido 275 nm) y la densidad óptica de las muestras ha sido siempre inferior a 0,5, con el fin de evitar autoabsorción e independizar la razón de fluorescencia de la concentración de polímero.

En trabajos anteriores⁴²⁻⁴⁵ se ha encontrado gran similitud entre los espectros de absorción de poli(fosfazenos) con sustituyentes ariloxi y los de análogos fenólicos de dichos sustituyentes, dado que es posible una fotorreacción similar a la reacción fotoquímica de Fries⁴⁶, según la cual



Se ha procedido a analizar el efecto de la radiación sobre el comportamiento fluorescente del PBPP. Para ello, se han registrado los espectros de emisión fluorescente de este polímero en disolución en CH_2Cl_2 para la disolución recién preparada, tras 15 minutos de exposición a la

radiación de excitación y, finalmente, después de 5 horas de irradiación. La Figura V.10. muestra los espectros obtenidos en las condiciones anteriormente mencionadas, en ella se observa la influencia de la irradiación, hecho que ha condicionado el método operativo seguido en este trabajo. Con el fin de minimizar el tiempo de exposición a la radiación de las disoluciones durante el tiempo de termostatación se ha interpuesto entre la fuente luminosa y la célula un filtro de absorción total, para reforzar el efecto producido por el obturador que lleva incorporado el fluorímetro.

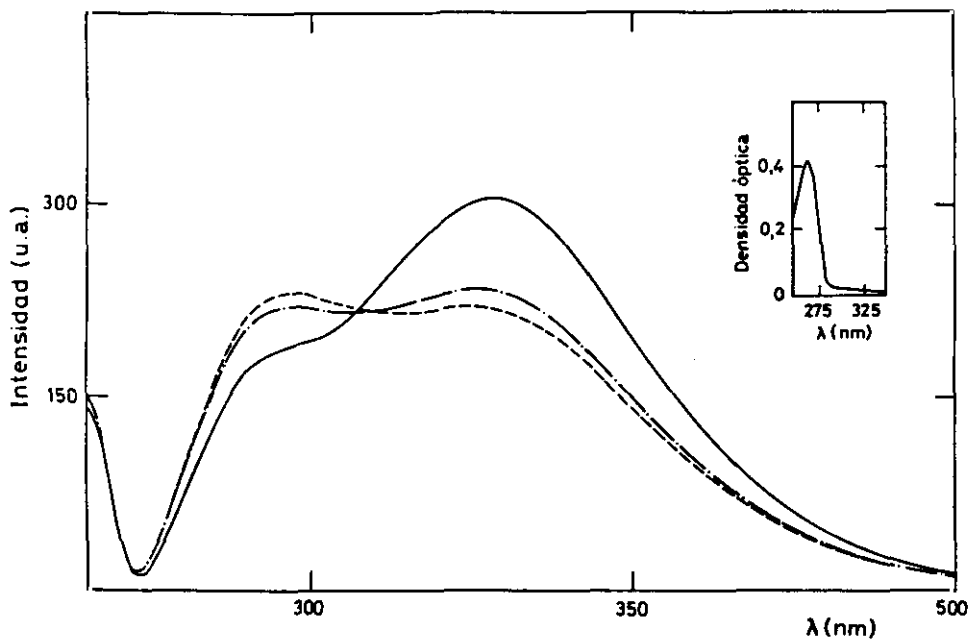


Figura V.10.- Espectro de emisión fluorescente de PBPP en CH_2Cl_2 : () muestra sin irradiar, () muestra irradiada 15 min. y () muestra irradiada 5 horas.

Se ha estimado innecesario desplazar el oxígeno de las disoluciones poliméricas, pues se ha comprobado que, aunque tanto la intensidad de emisión de monómero como la de excímero aumentan al burbujear nitrógeno a

través de la disolución, sin embargo, este aumento es pequeño y, por tanto, no afecta significativamente a los valores de los parámetros cinéticos que se pretenden obtener⁴⁷.

El control de temperatura se ha realizado recirculando agua procedente de un baño termostático Lauda R30, a través del soporte de las células y en todos los casos la precisión ha sido de $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

V.3. RESULTADOS

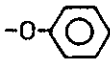

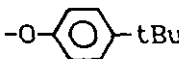
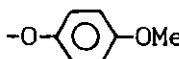
Con el fin de determinar la influencia que la estructura de los grupos laterales de las cadenas de poli(fosfazeno) tiene en el valor de la razón de fluorescencia, I_E/I_M , se han obtenido los espectros de emisión fluorescente del PBPP, PBEPP y PBOMPP, en disolución diluida en THF a 25°C . Análogo análisis comparativo se ha realizado con tres compuestos modelo, concretamente PPODP, PTBPODP y POMPODP. En la Tabla V.1 se recogen los valores de I_E/I_M obtenidos tanto para los polímeros como para los compuestos modelo.

Asimismo, se ha determinado la influencia del disolvente en el valor de I_E/I_M a partir de los espectros de emisión fluorescente del PBPP en disolución diluida en CH_2Cl_2 y en D_x y del PBEPP en disolución diluida en CH_2Cl_2 , en todos los casos a 25°C . Estos resultados se incluyen también en la Tabla V.1.

Dado el gran interés que tiene establecer la dependencia de I_E/I_M con la temperatura, para así poder determinar la energía involucrada en la formación o disociación del excímero, se han obtenido los espectros de emisión fluorescente del PBPP, PBEPP y PBOMPP en disolución diluida en THF

en el intervalo de temperaturas 5-55°C, así como los espectros del PBPP y PBEPP en CH₂Cl₂ en el intervalo 5-30°C y del PBPP en Dx, en el intervalo 10-70°C. Los espectros obtenidos para PBPP, PBEPP y PBOMPP en THF en función de la temperatura se muestran en las Figuras V.11 a V.13,

Tabla V.1.- Razón de fluorescencia, I_E/I_H , a 25°C y parámetro de Arrhenius*, ΔE , de poli(fosfazenos) y compuestos modelo con distintos sustituyentes en diferentes disolventes.

GRUPO LATERAL	COMPUESTO	DISOLVENTE	$(I_E/I_H)_{25^\circ C}$	REGIMEN	ΔE (Kcal·mol)
	PBPP	THF	1,2	LTL	0,3
		Dx	1,0	LTL	0,5
		CH ₂ Cl ₂	1,4	LTL	1,9
	PPODP	THF	1,9	HTL	-2,8
	PBEPP	THF	0,9	LTL	0,7
	PBTPPP	THF	0	—	—
	PTBPODP	THF	0	—	—
	PBOMPP	THF	0,9	LTL	0,5
	POMPODP	THF	7,8	HTL	-0,1

* $\Delta E = E_a$ ó ΔH en régimen LTL ó HTL, respectivamente.

respectivamente. Las Figuras V.14 y V.15 recogen los espectros de emisión fluorescente correspondientes a PBPP y PBEPP en CH₂Cl₂ obtenidos a distintas temperaturas en el citado intervalo, así como la Figura V.16 las

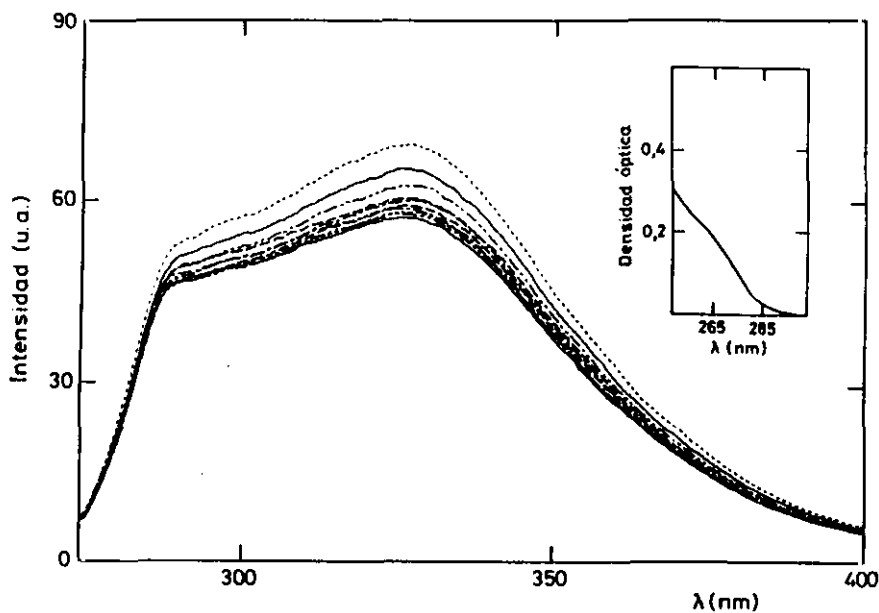


Figura V.11.- Espectros de emisión fluorescente del PBPP en THF a temperaturas comprendidas entre 5-55°C y espectro de absorción a temperatura ambiente.

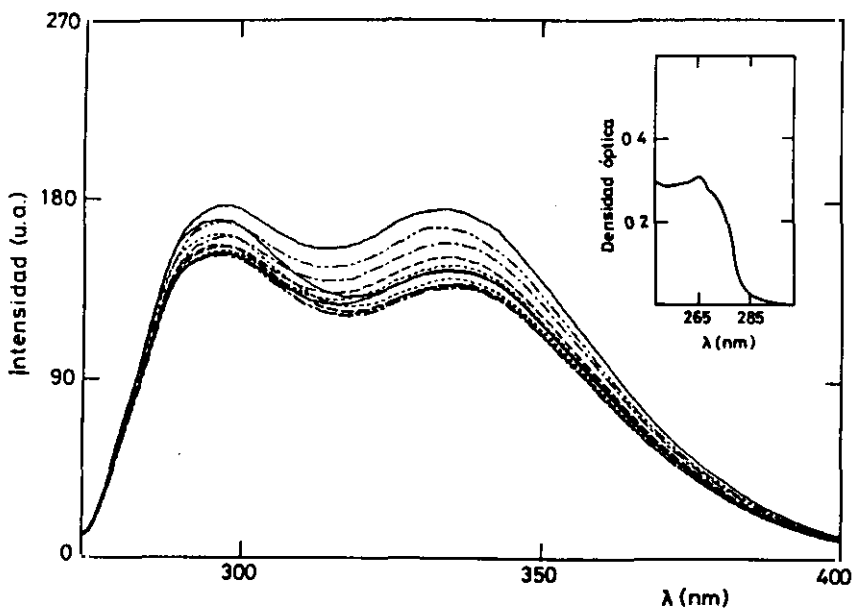


Figura V.12.- Espectros de emisión fluorescente del PBEPP en THF a temperaturas comprendidas entre 5-55°C y espectro de absorción a temperatura ambiente.

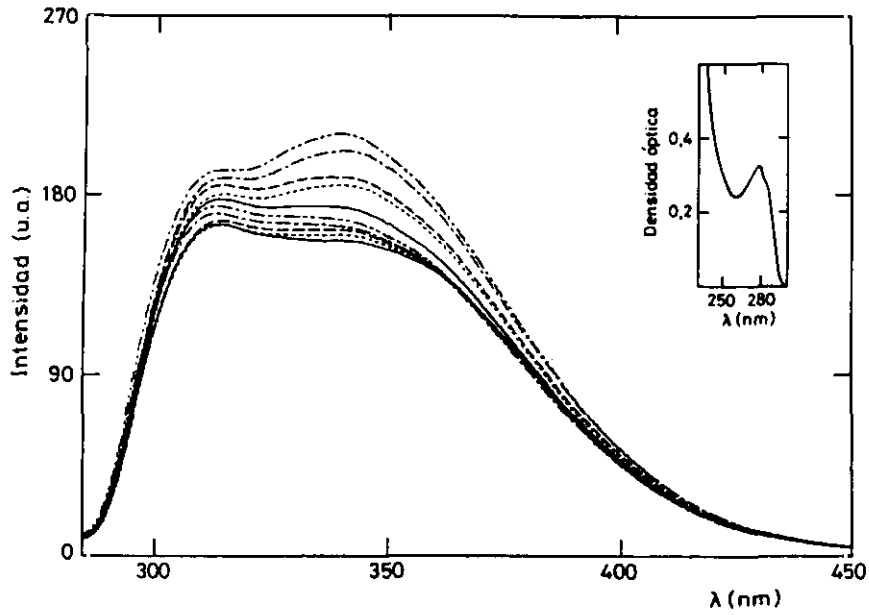


Figura V.13.- Espectros de emisión fluorescente del PBOMPP en THF a temperaturas comprendidas entre 5-55°C y espectro de absorción a temperatura ambiente.

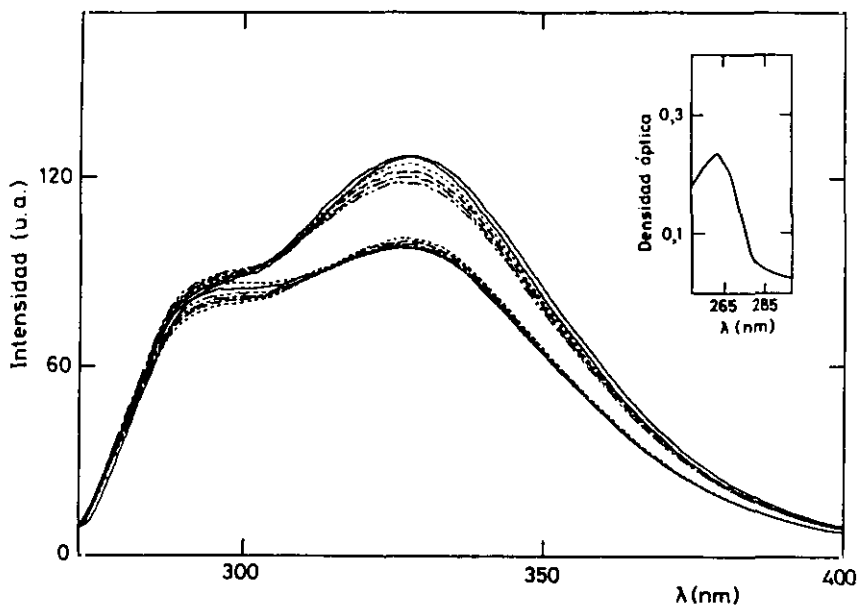


Figura V.14.- Espectros de emisión fluorescente del PBPP en CH_2Cl_2 a temperaturas comprendidas entre 5-30°C y espectro de absorción a temperatura ambiente.

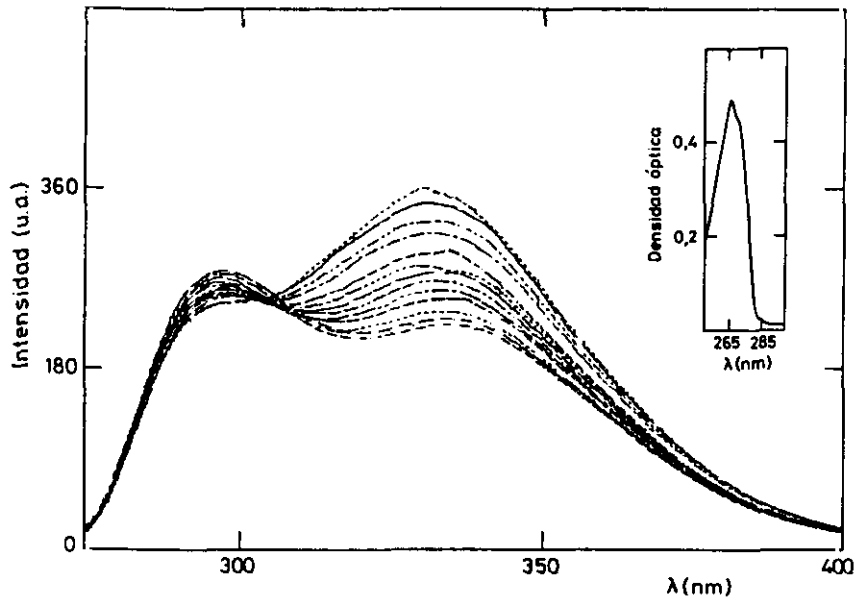


Figura V.15.- Espectros de emisión fluorescente del PBEPP en CH_2Cl_2 a temperaturas comprendidas entre $5\text{-}30^\circ\text{C}$ y espectro de absorción a temperatura ambiente.

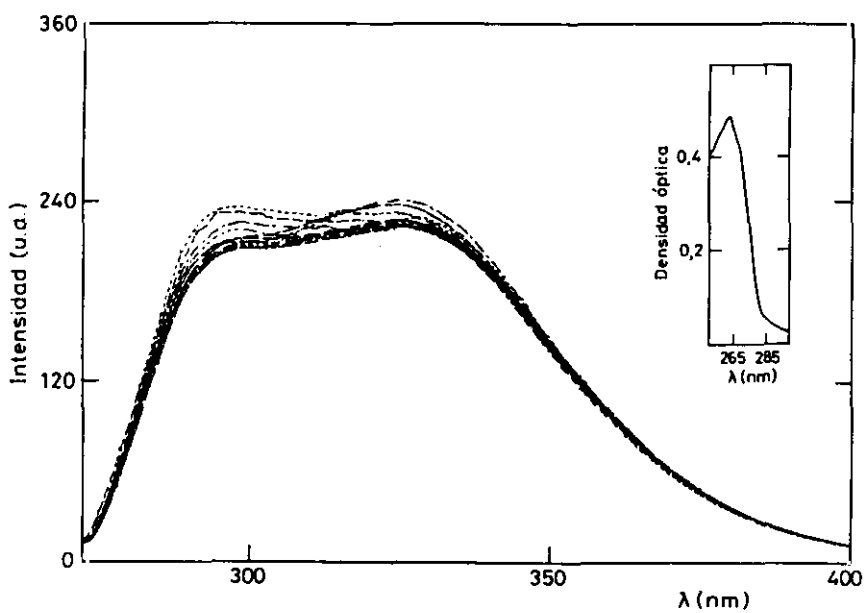


Figura V.16.- Espectros de emisión fluorescente del PBPP en Dx a temperaturas comprendidas entre $10\text{-}70^\circ\text{C}$ y espectro de absorción a temperatura ambiente.

correspondientes al PBPP en Dx registrados a diferentes temperaturas entre 10 y 70°C. En cada Figura se incluye el correspondiente espectro de absorción del polímero, obtenido a temperatura ambiente, en el disolvente de trabajo.

Los espectros de emisión fluorescente de estos polímeros muestran dos bandas. La primera, correspondiente a la emisión de monómero, con el máximo situado a 289-313 nm y la segunda, propia de la emisión del excímero, localizada entre 325 y 340 nm. La posición del máximo en ambos casos depende de los grupos laterales de la cadena polimérica y del disolvente.

Las Figuras V.17 y V.18 muestran las representaciones de Arrhenius de I_E/I_M para cada sistema polímero-disolvente estudiado en función de la temperatura. A partir de la pendiente de estas representaciones, obtenidas en cada caso por regresión lineal, se ha calculado la energía de activación en el proceso de formación del excímero, E_a , en el límite de bajas temperaturas, como corresponde al comportamiento encontrado para estos polímeros en los disolventes estudiados. Los valores de E_a obtenidos en cada caso se incluyen en la Tabla V.1.

Asimismo, se ha analizado la influencia de la temperatura sobre la razón de fluorescencia de algunos compuestos modelo, concretamente PPODP y PDOMPP, eligiendo el THF como disolvente y registrando sus espectros a distintas temperaturas en el intervalo 5-50°C. Las Figuras V.19 y V.20 muestran los espectros de emisión fluorescente correspondientes a dichos compuestos modelo y el espectro de absorción registrado a temperatura ambiente, para cada uno de ellos.

Al igual que en el caso de los polímeros, los espectros de emisión fluorescente de los compuestos modelo presentan dos bandas, una a menor longitud de onda, correspondiente a la emisión de monómero, localizada

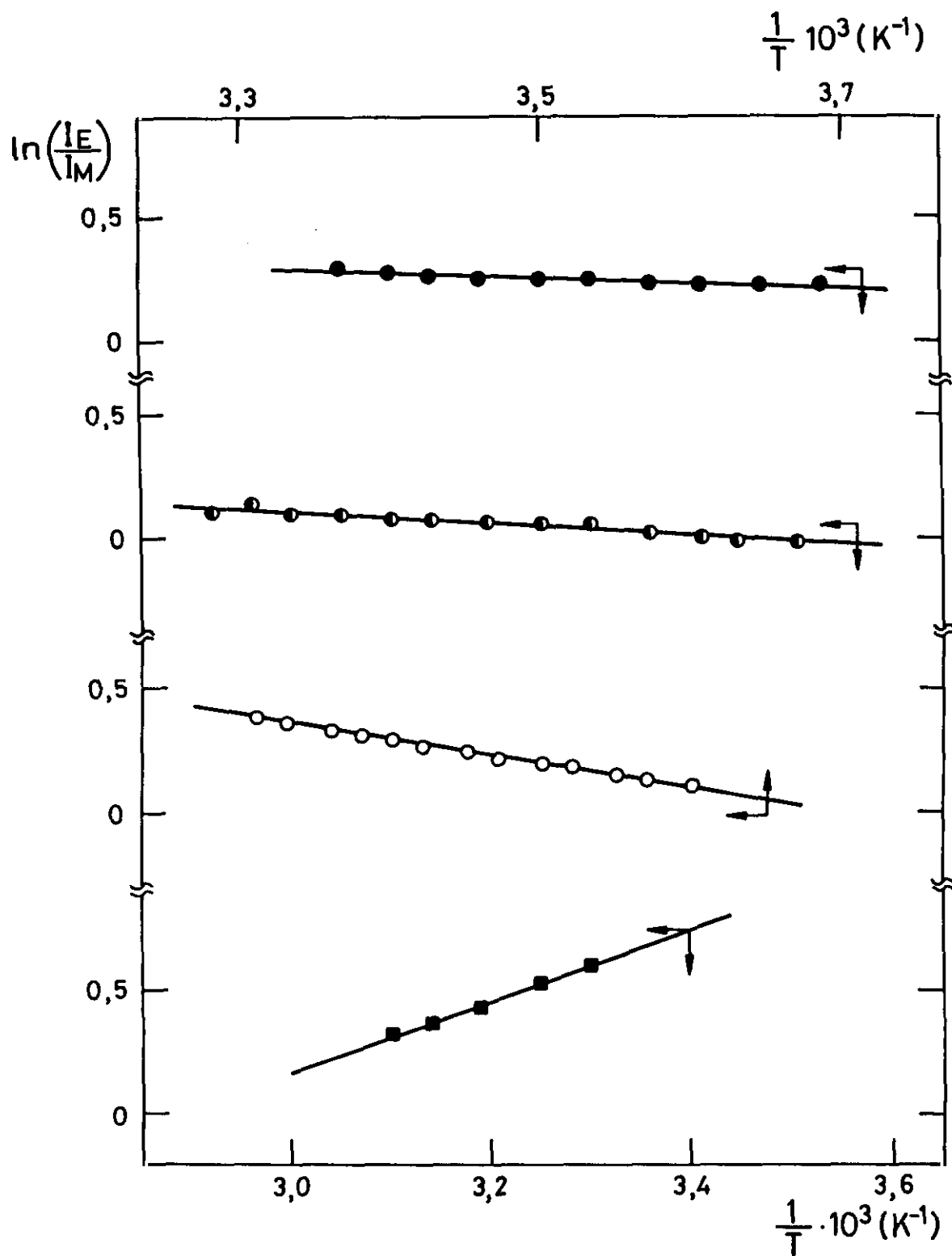


Figura V.17.- Representaciones de Arrhenius de I_E/I_M para el PBPP en THF (●), Dx (○) y CH_2Cl_2 (○) y su compuesto modelo, PPODP en THF (■).

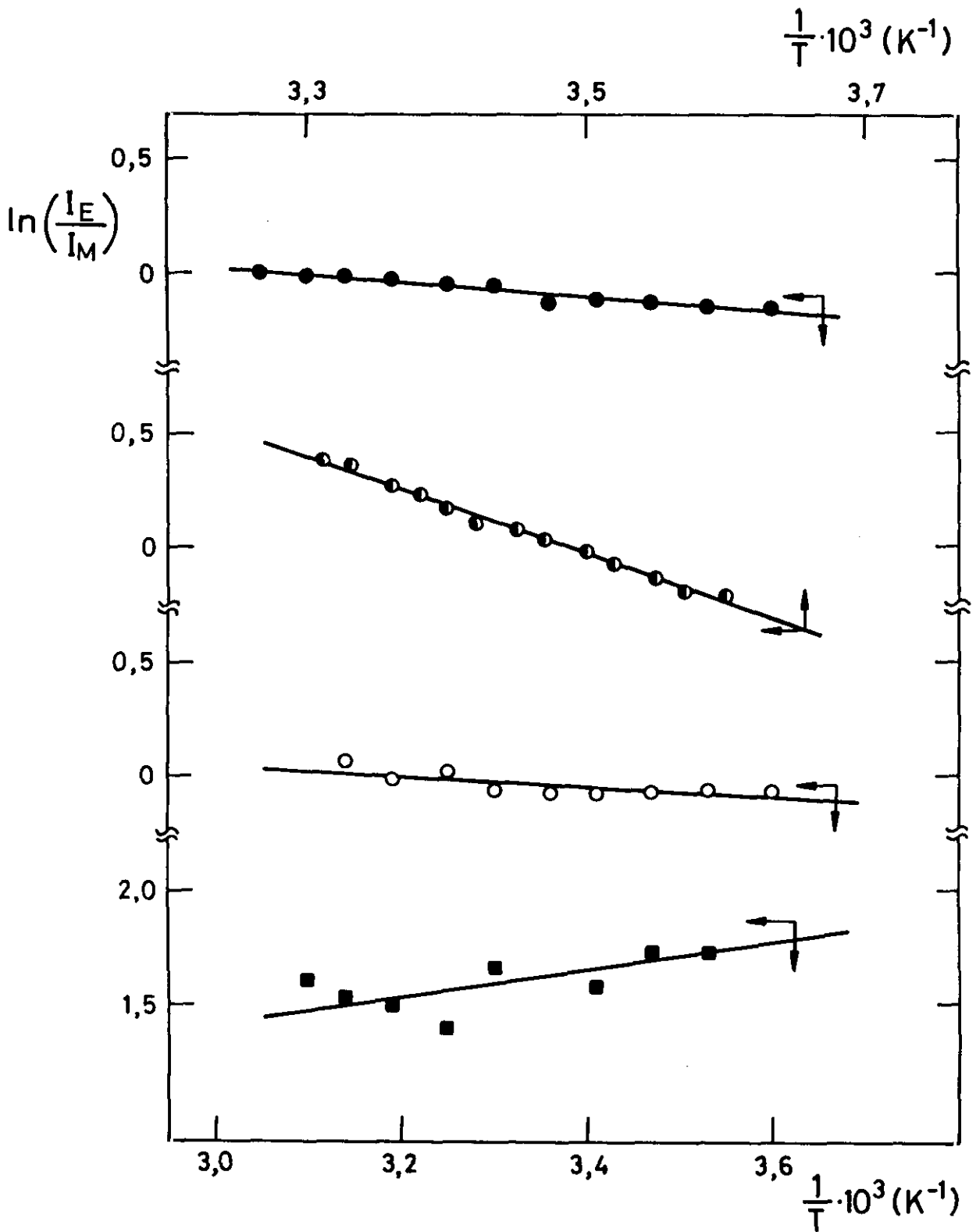


Figura V.18.- Representaciones de Arrhenius de I_E/I_M para el PBEPP en THF (●) y CH_2Cl_2 (○) y PBOMPP en THF (○) y su compuesto modelo, PPOMPODP en THF (■).

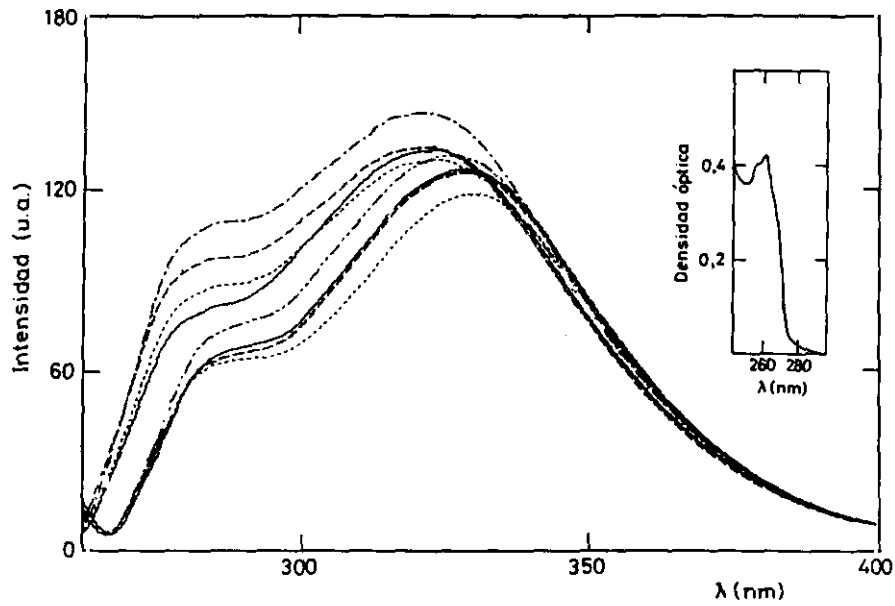


Figura V.19.- Espectros de emisión fluorescente del PDOPP en THF a temperaturas comprendidas entre 5-55°C y espectro de absorción a temperatura ambiente.

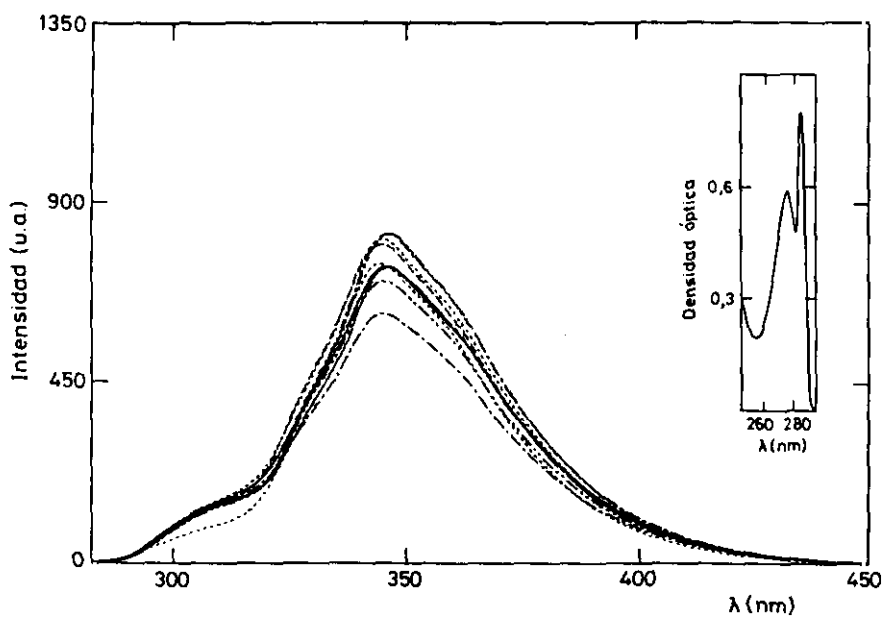


Figura V.20.- Espectros de emisión fluorescente del PDOMPODP en THF a temperaturas comprendidas entre 5-55°C y espectro de absorción a temperatura ambiente.

entre 289-310 nm y otra desplazada hacia el rojo (331-346 nm) propia de la emisión del excímero. La localización del máximo de la banda depende de la naturaleza del sustituyente en posición 4 del grupo fenoxi.

Las representaciones tipo Arrhenius de I_E/I_H para estos compuestos modelo están incluidas en las Figuras V.17 y V.18. A partir de la pendiente, obtenida por regresión lineal, de estas representaciones, típicas de un régimen de altas temperaturas, se ha calculado la entalpía de formación del excímero, ΔH , cuyos valores se incluyen en la Tabla V.1.

Mención aparte merece el comportamiento del polímero y compuesto modelo con sustituyente terc-butílico en posición 4 del grupo lateral fenoxi, PBTBPP y PTBPODP, respectivamente. La Figura V.21 muestra el espectro de emisión obtenido para el compuesto modelo en disolución diluida en THF. En ella se observa una única banda correspondiente a la emisión de

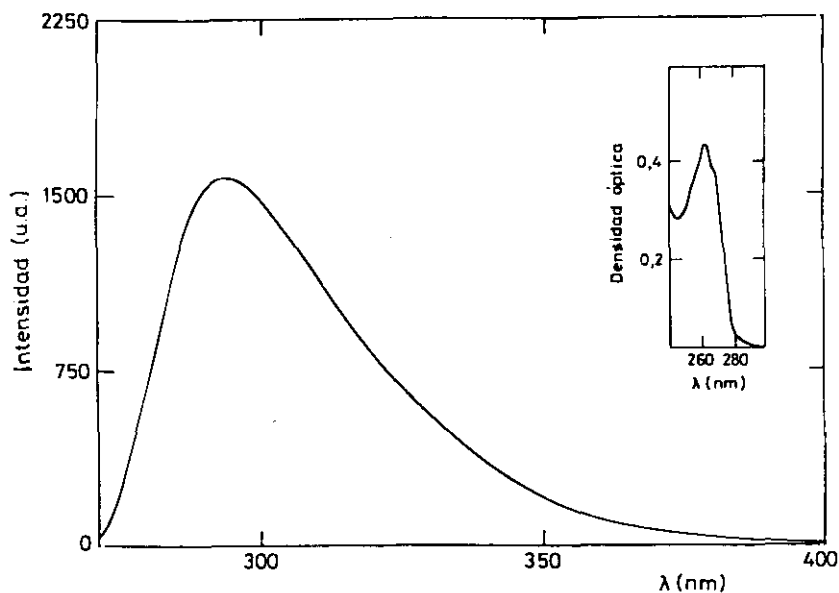


Figura V.21.- Espectros de emisión fluorescente del PTBPODP en THF a temperaturas comprendidas entre 5-55°C y espectro de absorción a temperatura ambiente.

Tabla V.2.- Viscosidad de las mezclas Dx/THF a distintas composiciones a 5, 10, 20, 30 y 40°C

ϕ_{THF}	η (cp)				
	5°C	10°C	20°C	30°C	40°C
0	1,59	1,50	1,29	1,09	0,93
0,1	1,34	1,36	1,14	0,97	0,84
0,2	1,16	1,20	1,02	0,87	0,76
0,3	1,03	1,06	0,91	0,79	0,68
0,4	0,92	0,94	0,82	0,72	0,63
0,5	0,83	0,85	0,75	0,66	0,58
0,6	0,86	0,77	0,68	0,60	0,54
0,7	0,76	0,70	0,62	0,55	0,50
0,8	0,65	0,64	0,57	0,51	0,47
0,9	0,60	0,59	0,53	0,48	0,43
1,0	0,56	0,54	0,49	0,45	0,41

40°C. A título de ejemplo la Figura V.23 muestra los espectros obtenidos para el sistema PBPP + Dx/THF a 5°C, así como los espectros de absorción correspondientes al PBPP en Dx y THF puros a temperatura ambiente.

La Figura V.24 recoge la variación de I_E/I_M con el inverso de la viscosidad del medio, η^{-1} , para el PBPP en la mezcla Dx/THF a 5, 10, 20, 30 y 40°C. La extrapolación de I_E/I_M a $\eta^{-1} = 0$ ($\eta \rightarrow \infty$) a cada temperatura representa el porcentaje en que los dímeros preformados contribuyen a la emisión de excímero, según se ha mencionado (ec. V.15).

La Tabla V.3 muestra los valores de k_{PE} y k_{RE} obtenidos a partir

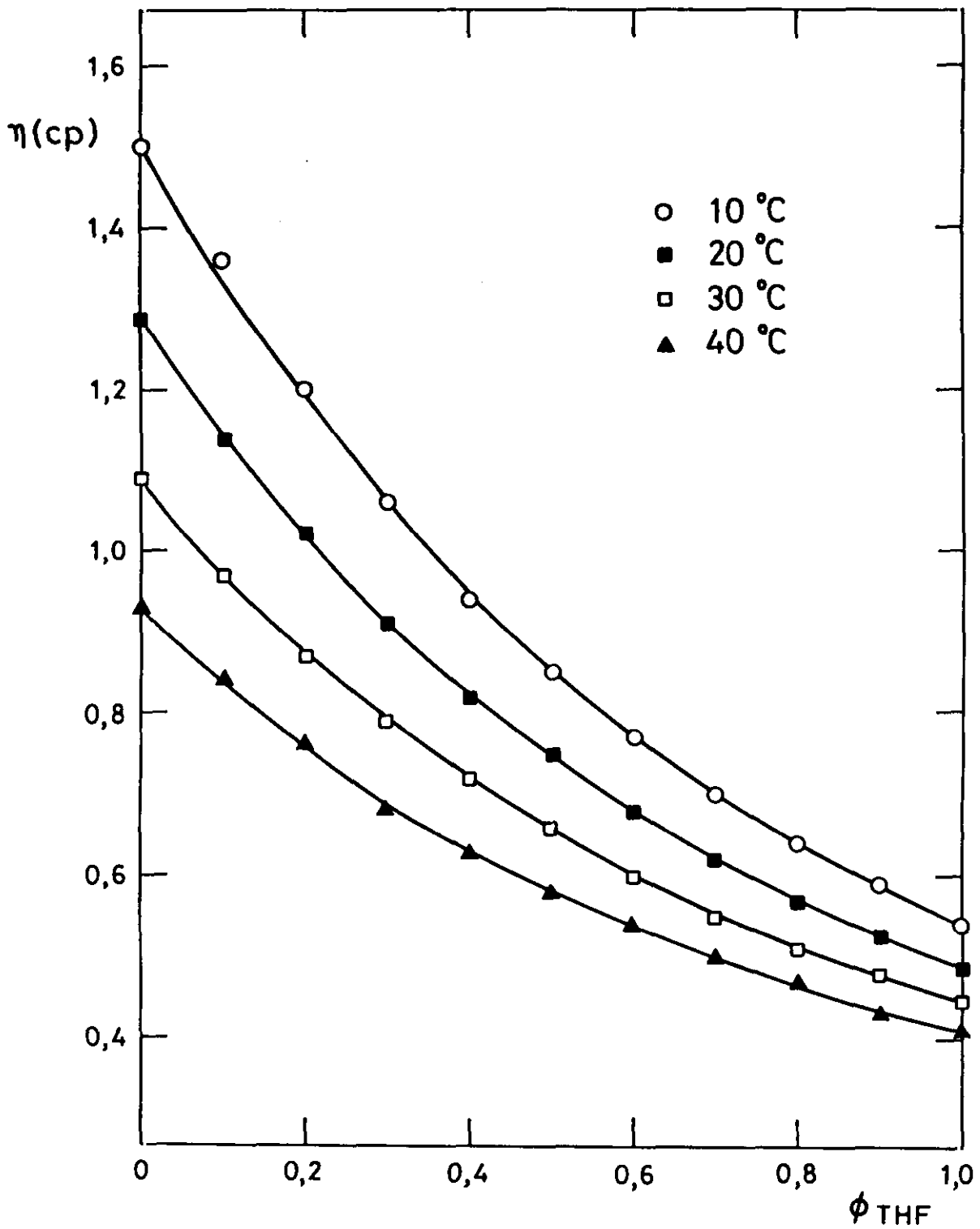


Figura V.22.- Viscosidad de las mezclas Dx/THF en función de la fracción en volumen de THF en la disolución, ϕ_{THF} , a distintas temperaturas.

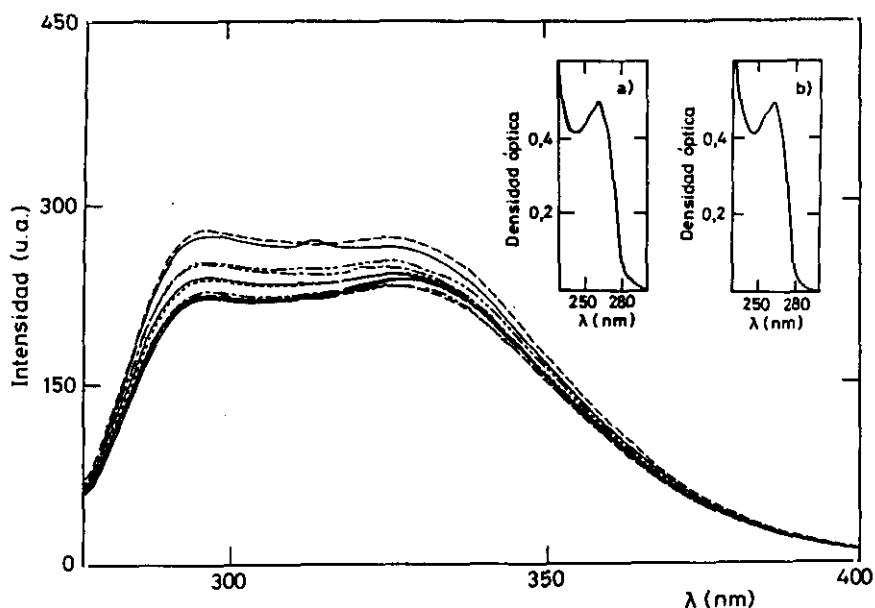


Figura V.23.- Espectros de emisión fluorescente del PBPP en la mezcla Dx/THF en función de la composición a 5°C y espectros de absorción del polímero en a) Dx y b) THF a temperatura ambiente.

del ajuste por mínimos cuadrados lineales de la variación de I_E/I_M con η^{-1} a cada temperatura de trabajo, así como las desviaciones estandar obtenidas en cada caso. También se incluye el % de dímeros preformados, %PE.

A partir de la representación de Arrhenius de K_{PE} para el sistema PBPP + Dx/THF, Figura V.25, se ha obtenido el valor de la entalpía de estabilización del dímero en estado fundamental, ΔH_e , resultando ser igual a -0,6 Kcal/mol.

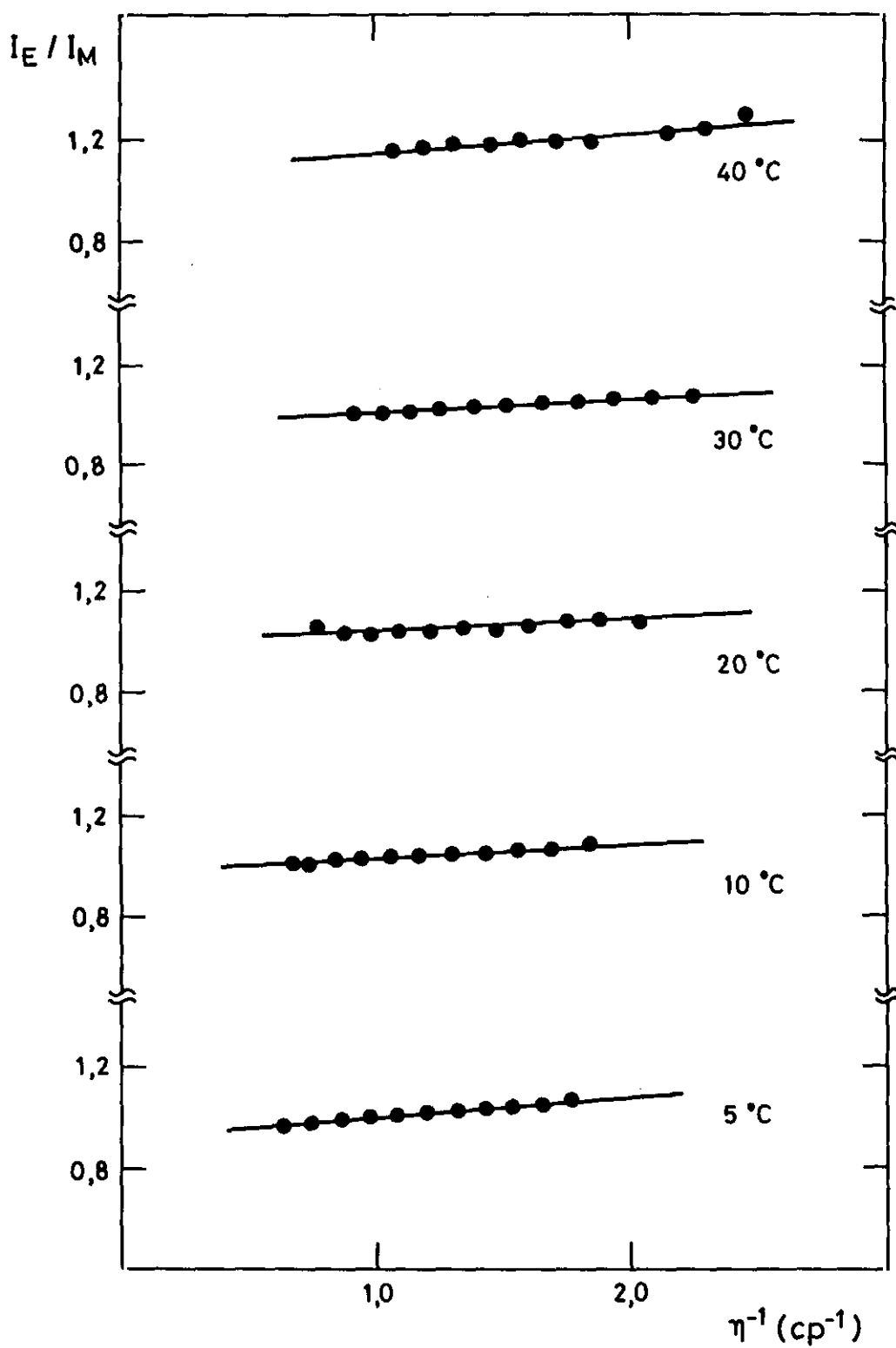


Figura V.24. - Razón de fluorescencia, I_E/I_M , en función del inverso de la viscosidad del disolvente, η^{-1} , para el PBPP en la mezcla Dx/THF a 5, 10, 20, 30 y 40 °C.

Tabla V.23.- Parámetros k_{PE} y k_{RE} obtenidos por regresión lineal de I_E/I_M vs η^{-1} , desviación estandar, σ , y contribución relativa de los dímeros preformados a la emisión de fluorescencia en THF, %PE, para el sistema PBPP + Dx/THF a 5, 10, 20, 30 y 40°C.

T (°C)	k_{PE}	k_{RE}	$\sigma \cdot 10^2$	(%PE) _{THF}
5	0,883	0,12	3,4	83
10	0,975	0,05	2,1	90
20	1,011	0,03	1,8	94
30	0,952	0,05	2,4	84
40	1,071	0,08	4,2	82

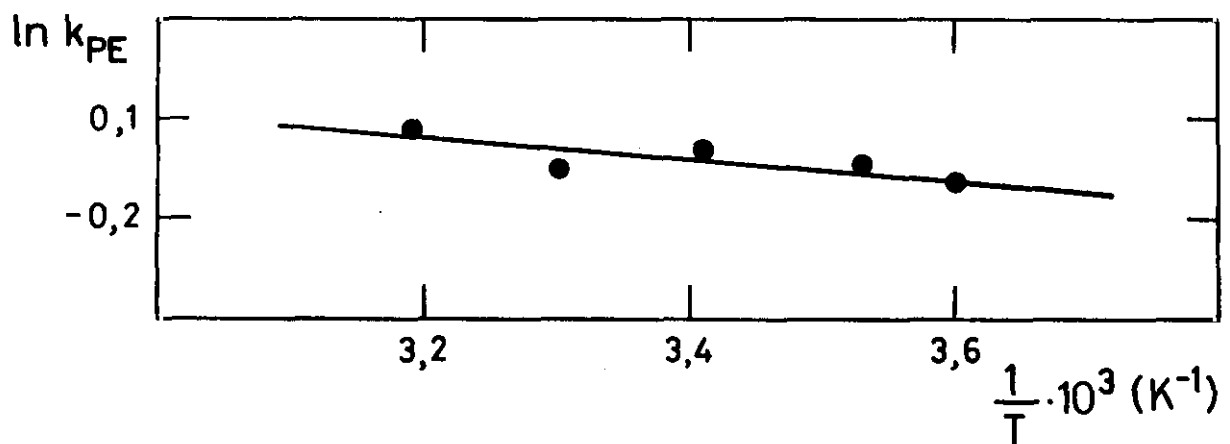


Figura V.25.- Representación de Arrhenius de K_{PE} para el sistema PBPP + Dx/THF

V.4. DISCUSION

En primer lugar hay que destacar la similitud entre los espectros de emisión fluorescente del PS y poli(ariloxifosfazenos), Figuras V.2 y V.11-V.13, en disolución diluida, aunque los máximos de las bandas correspondientes a la emisión de monómero y excímero aparecen desplazadas a mayores longitudes de onda, hecho que puede ser atribuido a la captación electrónica ejercida por el oxígeno en los grupos ariloxi.

Se han obtenido los espectros de emisión fluorescente de los distintos poli(ariloxifosfazenos) en THF a 25°C, con el fin de analizar el efecto del grupo lateral sobre su comportamiento fotofísico. Se ha observado que a aumentar la polaridad del sustituyente se produce un desplazamiento a mayores longitudes de onda, tanto de la absorción, debido al cambio energético provocado en los niveles fundamental y excitado por la presencia de un sustituyente cromóforo, como de la emisión, consecuencia del mayor momento dipolar del grupo $-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ con respecto a $-O-\text{C}_6\text{H}_4-$ y $-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Et}$.

Los valores de la razón de fluorescencia obtenidos para PBPP, PBEPP y PBOMPP en THF a 25°C, Tabla V.1, indican que a medida que aumenta el volumen y/o la polaridad del sustituyente en posición 4- de los anillos fenoxi unidos a la cadena de poli(fosfazeno) I_E/I_M disminuye, llegando a cero en el caso del PBTBPP. Este comportamiento se ha atribuido a que la presencia de sustituyentes más o menos voluminosos dificulta en mayor o menor grado el solapamiento de los grupos cromóforos para formar excímero, incluso puede llegar a impedir su formación, como ocurre en el caso del sustituyente terc-butílico. Análogo comportamiento se ha encontrado para poli(estirenos) sustituidos³⁰.

Los valores de I_E/I_M obtenidos para el PBPP y PBEPP en disolventes

de distintas viscosidades (η : $Dx > THF > CH_2Cl_2$), Tabla V.1, indican que a medida que la viscosidad del medio disminuye, la razón de fluorescencia aumenta. Este comportamiento es consecuencia del aumento de la movilidad segmental, hecho que se traduce en una mayor contribución a la emisión por parte de los excímeros formados por rotación.

V.4.1. Influencia de la temperatura en la razón fluorescente de poli(ariloxifosfazenos) y compuestos modelo

Al analizar la dependencia de la razón de fluorescencia con la temperatura se han obtenido dos comportamientos entre polímeros y compuestos modelo. Mientras que los polímeros se encuentran en el régimen de bajas temperaturas (LTL), los compuestos modelo presentan aumento de la razón fluorescente al disminuir la temperatura, hábito propio del régimen de altas temperaturas (HTL), (Figuras V.17 y V.18), como consecuencia de la mayor movilidad existente en los compuestos modelo en comparación con los polímeros, lo que provoca que, a igualdad de E'_0 , los procesos de disociación estén más favorecidos suponiendo un aumento de K_d con respecto a los polímeros.

Se ha obtenido la energía de activación involucrada en la formación del excímero, E_a , para el caso de los polímeros (LTL) y la entalpía de enlace del excímero, ΔH , para los compuestos modelo (HTL), Tabla V.1.

Al comparar los E_a obtenidos para PBPP, PBEPP y PBOMPP en THF se observa que dicha magnitud aumenta con el impedimento estérico provocado por el sustituyente en posición 4- del cromóforo obteniéndose el mayor valor cuando dicho sustituyente es un grupo etilo y disminuyendo al ser un grupo -OMe el presente en el cromóforo. Esto es debido a que en este último

sustituyente el impedimento estérico se debe sólo al oxígeno dada la flexibilidad del grupo metoxi³⁰. El menor valor corresponde al PBPP, donde no hay sustituyente que impida el solapamiento de los grupos cromóforos. Un caso límite es el del PBTBPP donde el impedimento estérico es máximo y, por tanto, no hay formación de excímero.

El medio también modifica el valor de E_a para los poli(ariloxifosfazenos), como se observa en la Tabla V.1 para el PBPP en Dx y CH_2Cl_2 . En realidad las E_a obtenidas son aparentes ya que, en cierto modo, están reflejando la variación de la viscosidad del disolvente con la temperatura y la repercusión que esta variación tiene en la rotación en torno al enlace C-O del cromóforo. Debido a ello se modifica la contribución de los procesos controlados por difusión a la emisión de excímero, de tal modo que en Dx dichos procesos son dominantes y, por tanto, E_a disminuye; sin embargo, cuando el disolvente es CH_2Cl_2 la contribución de la disociación es menor, ya que el sistema se encuentra más alejado de la temperatura a la que se alcanza el máximo valor en la dependencia $\ln(I_E/I_M)$ vs $1/T$.

Con respecto a los compuestos modelo (HTL) los valores de la entalpía de enlace del excímero obtenidos, $-2,8$ Kcal/mol para el PPODP y $-0,1$ Kcal/mol para el POMOPDP indican la mayor estabilidad del excímero en el caso en que el cromóforo sea un grupo fenoxi sin sustituir debido a la ausencia de impedimentos estéricos que impiden la formación del excímero.

V.4.2. Influencia de la viscosidad en la razón fluorescente del PBPP

Dado que en la serie de los poli(ariloxifosfazenos) el PBPP juega un papel similar al que desempeña el poli(estireno) en los polímeros

vinílicos, se ha seleccionado este polímero para intentar dilucidar el tipo de excímeros que tienen mayor contribución en la emisión de excímero.

En los poli(ariloxifosfazenos) existen tres maneras de generar excímeros. En primer lugar se puede formar un excímero intramolecular entre dos grupos ariloxi unidos al mismo átomo de fósforo (excímeros intramonómero), Figura V.26a. Este tipo de excímeros implica la rotación alrededor de los enlaces C-O y P-O para alcanzar la conformación adecuada para la generación del excímero. Una segunda forma intramolecular de formar excímero es entre grupos ariloxi unidos a átomos de fósforo vecinos. Este tipo de excímeros requiere una conformación *tt* ó *tg* de la cadena para así poder formar excímero (Figura V.26b). El tercer tipo reciben el nombre de excímeros de largo alcance y se puede formar tanto por grupos ariloxi unidos a átomos de fósforo no adyacentes (largo alcance) como por grupos ariloxi de cadenas distintas (intermoleculares), Figura V.26c. Los excímeros intermoleculares quedan descartados trabajando a baja concentración, como es nuestro caso.

Mediante un modelo simple se puede diferenciar la contribución que los excímeros de corto y largo alcance tienen a la emisión de excímero, en el límite de bajas temperaturas^{7,48}. Según este modelo, en el límite de bajas temperaturas la razón de fluorescencia puede expresarse⁴⁸

$$\frac{I_E}{I_M} = k_1 + k_2 [\eta]^{-1} + k_3 \eta^{-1} \quad (V.21)$$

donde los dos primeros sumandos consideran la contribución a la emisión de excímeros generados tanto por reovillamiento de la cadena (dependencia de $[\eta]^{-1}$), como por dímeros preformados, bien por absorción directa o por migración de la energía. El término $k_3 \eta^{-1}$ refleja la contribución de los excímeros generados por rotación o por difusión. Ambos procesos de

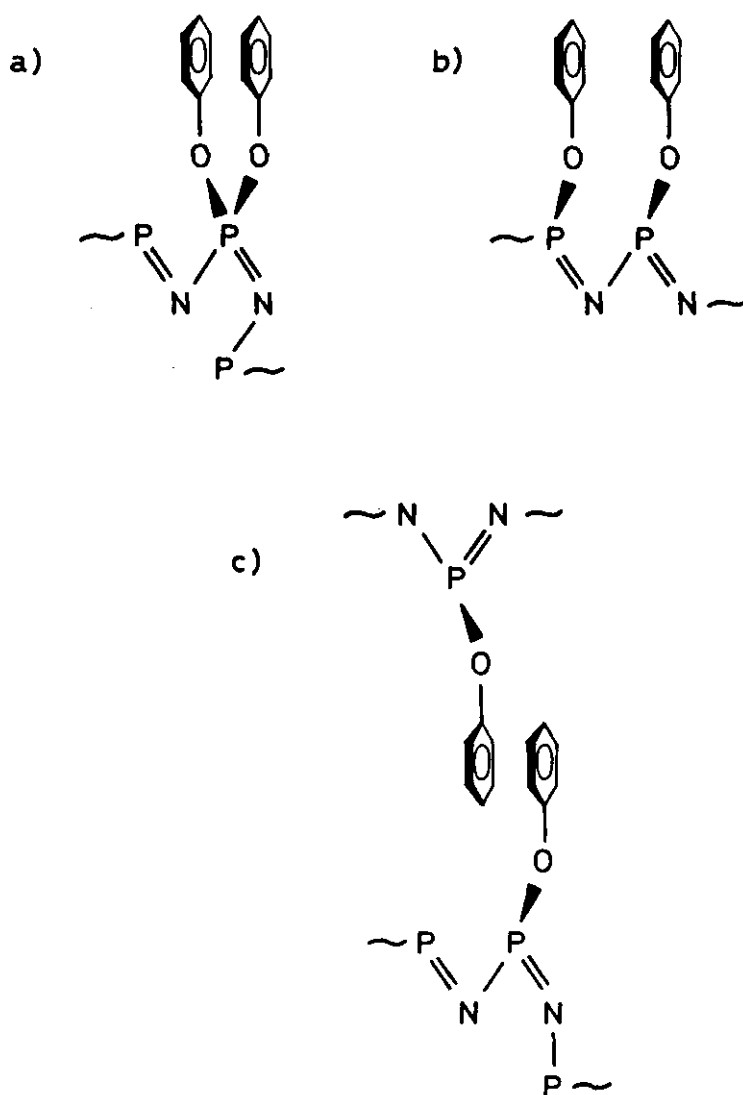


Figura V.26.- Tipos de excímeros en poli(fenoxifosfazenos).

formación de excímeros están en relación inversa con la viscosidad del medio. Mediante la determinación de la razón de fluorescencia de un polímero en mezclas de disolventes a temperatura constante, se puede obtener el tanto por ciento de dímeros preformados que contribuyen a la emisión de excímero con ayuda de las ecuaciones V.15 y V.19 según el régimen de temperaturas al que pertenezca el polímero, LTL ó HTL, respectivamente. Para polímeros de alto peso molecular con cromóforos de tipo fenílico la contribución de los excímeros de largo alcance puede

considerarse despreciable^{7,48} y, por tanto, se puede hacer la hipótesis de que la formación de excímeros es independiente de la viscosidad intrínseca del polímero, $[\eta]$ ^{7,34,49,50}. Esto es lo que ocurre en los poli(ariloxifosfazenos) objeto de estudio. De ahí que a la hora de intentar determinar el mecanismo dominante en la formación de excímero no haya sido necesario determinar la $[\eta]$ del polímero en las mezclas Dx/THF.

Para cubrir el objetivo anteriormente expuesto se han llevado a cabo medidas de I_E/I_M del PBPP en mezclas Dx/THF a distintas temperaturas, concretamente 5, 10, 20, 30 y 40°C. La variación de I_E/I_M con el inverso de la viscosidad del medio, η^{-1} , obtenida en cada caso responde a buenos comportamientos lineales, como puede observarse tanto en la Figura V.24, como en la Tabla V.3. Asimismo, el porcentaje con que contribuyen los dímeros preformados a la emisión de excímero es muy elevado (nunca inferior al 80%), como puede observarse en la Tabla V.3. Este comportamiento está de acuerdo con trabajos anteriores^{45,51} basándose en la preferencia que las cadenas de fosfazeno tienen por adoptar una conformación cis-trans⁵², lo que imprime gran rigidez a estas cadenas (Figura V.27).

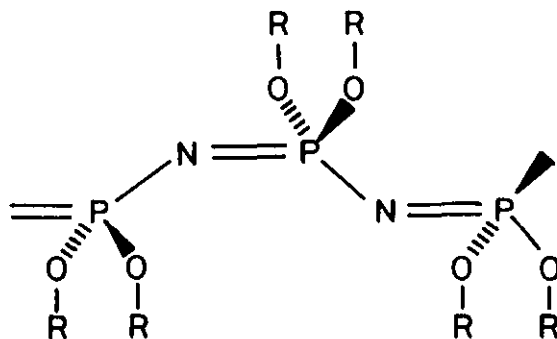


Figura V.27.- Disposición cis-trans de una cadena de poli(fosfazeno).

Con el fin de determinar qué tipo de dímeros preformados son los dominantes (absorción o migración de energía) se han comparado los

porcentajes obtenidos a las distintas temperaturas de trabajo resultando no ser constantes. Este comportamiento es típico de dímeros preformados que generan excímeros por absorción directa. Este hecho viene a confirmar lo ya encontrado por Hargreaves y Webber⁴⁵ mediante experimentos de *quenching* en los que se pone de manifiesto la importancia que los excímeros intramoleculares tienen en la emisión fluorescente del PBPP frente a los excímeros generados a partir de dímeros preformados con migración de energía.

Dado que k_{PE} resulta ser función de la temperatura, mediante la representación tipo Arrhenius de k_{PE} se puede llegar a obtener la entalpía de estabilización del excímero, ΔH_o , a partir de la pendiente de la misma (Figura V.25). EL valor negativo obtenido ($\Delta H_o = -0,6$ Kcal/mol) es indicativo de la mayor estabilidad de la disposición paralela de los grupos cromóforos unidos al mismo átomo de fósforo con respecto a cualquier otra disposición posible.

Bibliografía de Fluorescencia

1. a) U.A. Winnik; *"Photophysical and Photochemical Tools in Polymer Science"*, NATO ASI SERIES, D. Reidel: Dordrecht, 1986
- b) J.F. Rabek; *"Mechanisms of Photophysical Processes and Photochemical Reactions in Polymers"*, Wiley: New York, 1987
- c) D. Phillips; *"Polymer Photophysics"*, Chapman and Hall: Londres, 1985
- d) E. Guillet; *"Polymer Photophysics and Photochemistry"*, Cambridge University Press: New York, 1985
2. H. Brawn, Th. Förster; *Bunsengers, Ber.; Phys. Chem.*, 1966, 70, 1091
3. C. Salom, A. Horta, I. Hernández-Fuentes, I.F. Piérola; *Macromolecules*, 1987, 20, 696
4. E. Morales, *"Concentraciones Críticas y Leyes de Escala de Poli(electrolitos)"*, Tesis de Licenciatura, Univ. Complutense, Madrid, 1989
5. A.A. Lamola, N.J. Turro; *"Energy Transfer and Organic Photochemistry"* Interscience Publisher, 1969, 27
6. L. Gargallo, E.B. Abuin, E.A. Lissi; *Scientia*, 1978, 2, 11
7. R.M. Masegosa, I. Hernández-Fuentes, A. Horta e I.F. Piérola; *Polymer*, 1987, 28, 231
8. Y. Nishijima; *J. Polym. Sci.*, 1970, C31, 353
9. C. David, M. Lempereur G. Geuskens; *Eur. Polym. J.*, 1973, 9, 1315
10. L. Alexandru, L. Somersall; *Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1977, 15, 2013
11. R.F. Reid, I. Soutar; *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 1977, 15, 153
12. R.F. Reid, I. Soutar; *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1978, 16, 231
13. H. Morawetz; *Macromolecules*, 1986, 19, 2091

14. D.A. Holden, P. Y-K, J.E. Guillet; *Macromolecules*, 198, 13, 295
15. D.A. Holden, J.E. Guillet; "*Developments in Polymer Photochemistry*"
Vol 1, Ed. J.V. Dawkins, Applied Science, Barking
16. R.A. Aderson, R.F. Reid, I. Soutar; *Eur. Polym. J.*, 1979, 15, 925
17. W. Klöpffer; "*Organic Molecular Photophysics*", Vol. 1, Ed. J.B. Birks,
Wiley, New York, 1973, Chapter VII
18. M. Goldenberg, J. Emert, H. Morawetz; *J. Am. Chem. Soc.*, 1978, 100,
7171
19. M.T. Vala, J. Haebig, S.A. Rice; *J. Chem. Phys.*, 1965, 43, 886
20. J.M. Torkelson, S. Lipsky, M. Tirrel, D. Tirrel; *Macromolecules*, 1983,
16, 326
21. G. Zanocca, E. Abuin, E. Lissi, L. Gargallo, D. Radic; *Eur. Polym. J.*
1982, 18, 1037
22. R. Quian, T. Cao; *Polym. Commun.*, 1986, 27, 169
23. T. Ishii, T. Handa y S. Matsunaga; *Macromolecules*, 1978, 11, 40
24. J.W. Longworth, F.A. Bovey; *Biopolym.*, 1966, 4, 1115
25. T. Ishii, H. Matsushita, T. Handa; *Kobunshi Robunshu*, 1975, 32, 211
26. T. Ishii, T. Handa, S. Matsunga; *Makromol. Chem.*, 1976, 177, 283; 1977,
178, 2351
27. L. Bokobza, B. Jasse, L. Monnerie; *Eur. Polym. J.*, 1977, 13, 921
28. I.F. Piérola, D. Radic, L. Gargallo; *J. Photochem.*, 1987, 38, 375
29. E. Abuin, E. Lissi, L. Gargallo, D. Radic; *Makromol. Chem., Makromol.*
Symp., 1986, 2, 155
30. A. Osma; "*Influencia de los Sustituyentes Polares en la Fluorescencia
de Derivados del Poli(estireno)*"; Tesis de Licenciatura, Univ.
Complutense, Madrid, 1988
31. I. Bahar, B. M. Baysal, B. Erman; *Macromolecules*, 1986, 19, 1703
32. E. Saiz, J.E. Mark, P.J. Flory; *Macromolecules*, 1977, 10, 967

33. C. Salom, A. Horta, I. Hernández-Fuentes, I.F. Piérola; *Macromolecules*, 1987, 20, 1627; *Macromolecules*, 1989, 22, 1874
34. C. Salom, J.A. Semleyen, S. Clarson, I. Hernández-Fuentes, A.L. Maçanita, A. Horta, I.F. Piérola; *Macromolecules*, 1991, 24, 6827
35. C. Schyver, L. Moens, M. Van der Auweraer, N. Boens, L. Monnerie, L. Bobozka; *Macromolecules*, 1982, 15, 64
36. S. Ito, M. Yamamoto, Y. Nishijima; *Bul. Chem. Soc. Jap.*, 1981, 54, 35
37. C.S. Renamayor, M.R. Gómez Antón, B. Calafate, E. Mano, D. Radic, L. Gargallo, J.J. Freire, I.F. Piérola; *Macromolecules*, 1991, 24, 3328
38. A.M. Rubio, J.J. Freire, A.Horta, I.F. Piérola; *Macromolecules*, 1991, 24, 5167
39. J.L. García Fernández, A. Rey, J.J. Freire, I.F. Piérola; *Macromolecules*, 1990, 22, 2057
40. R. Gelles, C.W. Frank; *Macromolecules*, 1982, 15, 741
41. P.D. Fitzgibbon, C.W. Frank; *Macromolecules*, 1982, 15, 733
42. M. Gleria, F. Minto, S. Lora, P. Bortolus; *Eur. Polym. J.*, 1979, 15, 671
43. P. Bortolus, F. Minto, G. Beggiato, S. Lora; *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, 24, 285
44. M. Gleria, F. Minto, S. Lora, P. Bortolus, R. Ballardini; *Macromolecules.*, 1981, 14, 687
45. J.S. Hargreaves, S.E. Webber; *Polym. Photochem.*, 1982, 2, 359
46. S-K. L. Li, J.E. Guillet; *Macromolecules*, 1977, 10, 840
47. C. Salom; "Momento dipolar, dimensiones y emisión fluorescente del polimetilfenilsiloxano y copolímeros"; Tesis Doctoral, Univ. Complutense, Madrid, 1987
48. C.S. Renamayor, Gómez-Antón, M.R., Piérola, I.F.; *J. Appl. Polym. Sci.; Symp. Sci*; 1990, 28, 231

49. R.B. Fox, T.R. Price, R.F. Cozzens, J.R. McDonald; *J. Phys. Chem.*, 1972, 57, 534
50. R.B. Fox, T.R. Price, R.F. Cozzens, W.M. Echols; *Macromolecules*, 1974, 7, 937
51. A.S. Yeung, C.W. Frank, R.E. Singler; *Polymer*, 1990, 31, 1092
52. A.L. Andrady, J.E. Mark; *Eur. Polym. J.*, 1981, 17, 323

VI. RESUMEN Y CONCLUSIONES

VI. RESUMEN Y CONCLUSIONES

El trabajo expuesto en esta Memoria ha tenido como objetivo investigar el comportamiento en disolución de varios poli(ariloxifosfazenos), analizando el efecto que la naturaleza de los grupos laterales tiene sobre el mismo y comparándole con el de sus compuestos modelo. Para cubrir dicho objetivo se ha procedido a realizar un estudio viscosimétrico, dieléctrico, de volúmenes específicos y fotofísico de cuatro poli[bis(ariloxi)fosfazenos] y de compuestos modelo con una o dos unidades repetitivas.

El esquema seguido ha sido el siguiente:

Viscosidad: se han obtenido, mediante fraccionamiento por precipitación, muestras de PBPP de distinto peso molecular, que han sido caracterizadas por difusión de luz estática. Dichas muestras se han empleado para determinar el comportamiento viscosimétrico en función del peso molecular, polaridad del disolvente y temperatura. Asimismo, se han obtenido los parámetros K y a de Mark-Houwink-Sakurada y la razón característica del mencionado polímero en Bz a 25°C. También se ha analizado el efecto que el grupo lateral tiene sobre el comportamiento viscosimétrico de estos poli(fosfazenos), determinando la viscosidad intrínseca y constantes de viscosidad del PBEPP y PBTBPP en Bz a 25°C.

Volumen específico: se ha determinado la influencia del grupo lateral en el volumen específico parcial de los poli(ariloxifosfazenos): PBPP, PBEPP y PBTBPP y de los compuestos modelo en Bz a 25°C, a través de medidas de densidad en función de la concentración. Asimismo, se ha determinado el efecto de la temperatura sobre \bar{v}_2^0 para el PBPP, PBEPP y PBTBPP en Bz en el intervalo 25-65°C

Momento dipolar: se ha obtenido el momento dipolar efectivo del

PBPP, PBEPP y PBTBPP en Bz a 25°C mediante la determinación experimental de las variaciones de la constante dieléctrica, volumen específico e índice de refracción con la concentración. Análogamente, se ha obtenido el momento dipolar, en Bz a 25°C, de los compuestos modelo: PPODP, PEPODP, PTBPODP, POMPODP y HEPOTP. Tanto en el caso de los polímeros como en el de los compuestos modelo, se han utilizado los métodos de extrapolación de Halverstadt-Kumler y Guggenheim-Smith.

Fluorescencia: se ha procedido a analizar la influencia que el volumen, flexibilidad y polaridad del grupo lateral tienen en el comportamiento fotofísico de estos poli(ariloxifosfazenos). Para ello se han registrado los espectros de absorción y de emisión fluorescente del PBPP, PBEPP, PBTBPP y PBOMPP en THF a 25°C. Asimismo, se ha estudiado el efecto de la temperatura en la razón de fluorescencia de los citados polímeros en THF en el intervalo 5-55°C. Así, se ha obtenido la energía de activación involucrada en el proceso de formación del excímero, mediante representaciones tipo Arrhenius para cada uno de ellos.

Para el PBPP y PBEPP se ha investigado la influencia de la naturaleza del disolvente en la variación de la razón de fluorescencia con la temperatura. Con este fin se han obtenido los espectros de emisión fluorescente del PBPP y PBEPP en CH_2Cl_2 y Dx, en los intervalos 5-30°C y 10-70°C, respectivamente.

Para analizar el comportamiento fluorescente de los compuestos modelo se ha determinado I_E/I_M en función de la temperatura para PPODP y POMPODP en THF en el intervalo 5-50°C, obteniendo la entalpía de formación del excímero en cada caso.

Finalmente, se ha intentado esclarecer el mecanismo dominante en la formación de excímero para el PBPP. Para cubrir este objetivo se ha determinado la razón de fluorescencia del PBPP en mezclas Dx/THF a 5, 10,

20, 30 y 40°C.

Las conclusiones más relevantes se resumen a continuación:

1. Se ha encontrado una dependencia cuadrática entre la viscosidad reducida y la concentración en los poli(ariloxifosfazenos) objeto de estudio en disolución en benceno. Se ha estimado, por tanto, adecuado determinar viscosidades intrínsecas y constantes de Huggins utilizando el método de extrapolación de Heller.
2. En las fracciones de PBPP de peso molecular inferior a cinco millones no se ha detectado, por difusión de luz, la presencia de agregados en sus disoluciones en Bz, pudiéndose atribuir la desviación de la linealidad en las extrapolaciones de Huggins al elevado peso molecular de las muestras. Sin embargo, se ha puesto de manifiesto la presencia de agregados en las fracciones de mayor peso molecular al estudiar el efecto de la temperatura y la polaridad del medio sobre el comportamiento viscosimétrico de las mismas.
3. El parámetro a de Mark-Houwink-Sakurada obtenido para el PBPP en Bz a 25°C es típico de ovillos estadísticos en relativamente buenos disolventes. Este resultado es concordante con los valores del segundo coeficiente del virial, determinado por difusión de luz, de las constantes de Huggins y Schulz-Blaschke y dimensiones sin perturbar, así como en la dependencia entre A_2 y $\langle s^2 \rangle$ y el peso molecular. Todo ello permite afirmar que dichas cadenas son lineales y se encuentran en conformación de ovillo estadístico.
4. La desviación de la linealidad en las extrapolaciones de Huggins encontrada en el PBEPP y PBTBPP puede atribuirse a que sus

disoluciones se encontraban en el límite del régimen diluido al semidiluido. Los valores de k_H obtenidos a partir de la extrapolación lineal de Heller son típicos de ovillos flexibles no asociados en buenos disolventes. Por tanto, en los tres poli(ariloxi- fosfazenos) estudiados la calidad termodinámica del Bz es similar.

5. De la comparación de los valores de volumen específico parcial para los distintos polímeros estudiados en Bz a 25°C se deduce que la sustitución de los grupos etoxi por fenoxi en la cadena principal de un poli(fosfazeno) provoca una contracción de la misma. Así mismo, cuando el anillo aromático de los grupos fenoxi unidos a la cadena principal es sustituido en posición 4- con grupos alquílicos de distinto tamaño, el volumen específico experimenta un incremento en el mismo sentido que el volumen del sustituyente. Sin embargo, las variaciones observadas en \bar{v}_2^0 son reflejo también de la contribución ponderal relativa de los grupos laterales respecto a las unidades -N=P- y del posible efecto del disolvente.
6. Análogo comportamiento se ha encontrado para los compuestos modelo diméricos. Asimismo, la introducción de un sustituyente polar en el grupo lateral provoca una contracción en la molécula, tal y como muestra el valor de \bar{v}_2^0 obtenido para el POMPODP. El volumen específico no se ve afectado sensiblemente por la presencia en estas moléculas de un grupo residual idéntico a los grupos laterales.
7. La diferencia entre los valores de \bar{v}_2^0 de cada polímero y su respectivo compuesto modelo dimérico es del orden de un 2%. Por otra parte, en el intervalo de temperaturas estudiado, no se ha

detectado una clara influencia de la temperatura en el valor de \bar{v}_2^0 de los poli(ariloxifosfazenos), ya que la máxima diferencia encontrada no supera el 3%.

8. Se ha observado una fuerte dependencia entre la constante dieléctrica y la frecuencia de medida en las disoluciones de poli(fosfazenos), que desaparece a frecuencias superiores a 20 KHz. Dicho comportamiento no surge en los compuestos modelo. Por tanto este hecho puede atribuirse a efectos conductivos propios de la cadena de poli(fosfazeno).
9. El volumen y la flexibilidad de los grupos laterales parece ejercer una fuerte influencia sobre el momento dipolar efectivo de los poli(ariloxifosfazenos) estudiados, ya que condicionan la disposición relativa de los grupos laterales, que a su vez puede modificar la conformación adoptada por la macromolécula.
10. Debido a la presencia de grupos terminales polares en los compuestos modelo no se puede comparar el valor de su momento dipolar con el del respectivo polímero, ya que dichos grupos terminales modifican sensiblemente las propiedades dieléctricas. Simplemente puede establecerse la secuencia de variación de μ en función del sustituyente en posición 4- del grupo lateral, habiéndose encontrado que aumenta siguiendo la secuencia tBu \rightarrow H \rightarrow OMe \rightarrow Et.
11. El volumen, flexibilidad y polaridad del grupo lateral también modifican la razón de fluorescencia de los poli(ariloxifosfazenos), así como la energía de activación involucrada en el proceso de formación de excímero, E_a .
12. El comportamiento fluorescente de los poli(ariloxifosfazenos) corresponde al régimen de bajas temperaturas, en el intervalo

estudiado. Asimismo, E_a es función de la naturaleza del disolvente debido a la distinta contribución a la emisión de excímero de los procesos controlados por difusión según la mayor o menor movilidad que cada disolvente permita y que está relacionada con el cambio de su viscosidad con la temperatura.

13 A diferencia de los polímeros, los compuestos modelo estudiados se encuentran en el régimen de altas temperaturas, en el intervalo de temperaturas de trabajo, debido a que en estos compuestos los procesos controlados por difusión están más favorecidos que en los polímeros, por su mayor movilidad. Asimismo, la entalpía de enlace del excímero, ΔH , también resulta dependiente del volumen, flexibilidad y polaridad del grupo lateral.

14. En el caso del PBPP, se ha puesto de manifiesto que la contribución de dímeros preformados a la emisión de excímero es mayoritaria. Dichos dímeros preformados responden al comportamiento típico de los dímeros preformados por absorción directa y tienen una entalpía de estabilización negativa, indicativa de la estabilidad de la disposición adoptada por los grupos cromóforos.