

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO



CAMPUS GUANAJUATO

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

POSGRADO EN QUÍMICA

**“ESTUDIO DE LA DEPENDENCIA DE LAS PROPIEDADES
FISICOQUÍMICAS EN LA CONFORMACIÓN GLOBAL DE
UNA SERIE DE DIALQUILPOLISILOXANOS: UNA
APROXIMACIÓN BASADA EN TEORIAS
COMBINATORIAS”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN QUÍMICA

PRESENTA:

JAVIER VALLEJO MONTESINOS

GUANAJUATO, GUANAJUATO, 28 DE NOVIEMBRE DEL 2012

Agradecimientos

Primeramente quiero agradecer a mi asesor de tesis el Dr. José Antonio Villegas Gasca por haberme presentado este proyecto y guiarme durante todo este tiempo en mi trabajo de tesis, mostrándome este maravilloso mundo que es el de los polímeros.

También quisiera agradecer profundamente al Dr. Jorge Cervantes Jáuregui por estar siempre atento y ayudándome en todo este tiempo. Por su apoyo y guía, por permitirme conocer más acerca de la química del silicio.

A la Dra. Eulalia Ramírez Oliva por su colaboración en el proceso de síntesis de estos materiales.

A la Dra. Araceli Jacobo Azúara por su valiosísima ayuda en todo el proceso de la preparación de los catalizadores inorgánicos sólidos que fueron empleados en este proyecto.

Al Dr. J. Merced Martínez Rosales por colaborar fuertemente en este proyecto proporcionándonos los catalizadores sólidos.

Al Dr. José Alfredo Gutiérrez por su valiosa participación en el proceso de separación de los monómeros obtenidos.

Al Dr. Ramón Zarraga por su ayuda en la caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido de los catalizadores sólidos.

A mi jurado compuesto por el Dr. José Elías Pérez López, el Dr. Roberto Olayo González, la Dra. Eulalia Ramírez Oliva, la Dra. Araceli Jacobo Azúara, el Dr. J. Merced Martínez Rosales y el Dr. José Luis Mata Mata por sus valiosos comentarios y sugerencias hechas a este trabajo de tesis.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico para este proyecto.

Quisiera agradecer a mi madre Esperanza Aura Montesinos Canales y mi padre José Javier Vallejo García por su apoyo incondicional durante todo este tiempo. A mis hermanos Alejandra Vallejo Montesinos y Oscar Vallejo Montesinos por ayudarme varias veces.

Por último y no menos importante quisiera agradecerle a mi novia Elizabeth Medina Ruiz por su ayuda y apoyo durante este tiempo.

Índice General

Contenido

Índice General	I
Glosario de Términos	iii
Lista de Tablas	v
Lista de Figuras	vi
Resumen.....	vii
Abstract	viii
Capítulo I: Antecedentes	1
1.1. Aspectos generales de los polímeros Inorgánicos.....	2
1.1.1. Dos familias de polímeros de Silicio: Polisilanos y Polisiloxanos	3
1.1.2. Polisiloxanos con un grupo lateral abultado (PBSG).....	4
1.2. Hipotesis.....	11
1.3. Objetivos	12
1.3.1. Objetivo General:	12
1.3.2 Objetivos Particulares:.....	12
1.4. Referencias.....	12
Capítulo II: Síntesis de Polidimetilsiloxano usando silicoaluminatos naturales (Bentonita) y sintéticos (Sílica-Alúmina) como catalizadores en la Polimerización por Apertura de Anillo	16
2.1. Síntesis de Polisiloxanos por Polimerización por Apertura de Anillo usando catalizadores sólidos	17
2.1.1. Antecedentes	17
2.2. Metodología	22
2.2.1 Materiales	22
2.2.2. Tratamiento Ácido de la Silica-alumina y la Bentonita	23
2.2.3. Reacciones de Polimerización de D ₃ y D ₄	24
2.3. Resultados y Discusión	26
2.3.1. Caracterización de la Silica-alumina y la Bentonita	26
2.3.2. Análisis de la Polimerización y Caracterización del PDMS	34
2.4. Conclusiones	43
2.5. Referencias.....	44

Capítulo III: Síntesis y propiedades en disolución de homo polisiloxanos asimétricos Gaussianos con un grupo lateral voluminoso	47
3.1. Síntesis de Polisiloxanos con grupos laterales alquilo abultados	48
3.1.1. Metodología	48
3.2. Resultados y Discusión	52
3.2.1. Síntesis y caracterización de muestras de ciclosiloxanos asimétricos con un grupo lateral alquilo abultado (hexil, heptil).....	52
3.2.2. Síntesis y Caracterización de muestras de PMHS y PMHepS	55
3.3. Conclusiones	61
3.4. Referencias.....	62
Capítulo IV: Estudio fisicoquímico de homopolisiloxanos asimétricos Gaussianos en buen disolvente utilizando teorías termodinámicas combinatorias.....	64
4.1. Cálculo de dimensiones no perturbadas para el PMHS y el PMHepS	65
4.1.1. Teoría Analítica de Correlaciones de Conectividad-Inducida (TACCI)	65
4.1.2. Teorías termodinámicas combinatorias y teoría de disoluciones poliméricas de YS	66
4.2. Metodología	67
4.2.1. Materiales	67
4.2.2. Caracterización en disolución del PMHS y del PMHepS: $\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle_z^{1/2}$, M_w y A_2	67
4.3. Discusión de Resultados.....	70
4.3.1. Obtención de dimensiones no perturbadas.....	70
4.3.2. Obtención de los parámetros para la aplicación de las teorías termodinámicas combinatorias	71
4.3.3. Obtención del A_2 para PMHS y PMHepS	73
4.3.4. Análisis teórico-experimental del A_2	74
4.4. Conclusiones	75
4.5. Referencias.....	76
Capitulo V: Conclusiones y Perspectivas	77
5.1. Conclusiones	78
5.2. Perspectivas.....	79
Material Complementario: Publicaciones y Participación en Congresos.....	80
Participación en Congresos	81
Publicaciones	81
Apéndice: Generalidades sobre la Síntesis por Apertura de Anillo Catiónica de polisiloxanos.....	100

A.1. Generalidades de la polimerización por apertura de anillo de ciclosiloxanos como ruta sintetica	101
A1.2. Polimerización por Apertura de Anillo Catiónica.....	101
A.2.1. Mecanismo de Reacción	102
A.2.2. Aspectos Termodinámicos de la Propagación.....	103
A.3 Polimerizacion por apertura de anillo de ciclosiloxanos.	104
A.3.1. Avances recientes	108
A.4. Referencias	113

Glosario de Términos

1,3,5-tri-n-hexil,1,3,5-trimetilciclotrisiloxano (D_3^{Hexa})

1,3,5,7-tetra-n-hexil,1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano (D_4^{Hexa})

1,3,5-tri-n-heptil,1,3,5-trimetilciclotrisiloxano (D_3^{Hepta})

1,3,5,7-tetra-n-heptil,1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano (D_4^{Hepta})

Cromatografía de Permeación en Gel/ Dispersión de luz (GPC/LS)

Cromatografia Liquida de alto rendimiento (HPLC)

Diclorodimetilsilano (DDS)

Dispersión de luz estática (SLS)

Difracción de Rayos X (DRX)

Distribución de Pesos Moleculares (MWD)

Efecto de Coladera (DE)

Espectroscopia infrarroja (FTIR)

Espectrometría de absorción atómica (AA)

Especies de alto peso molecular (HMWS)

Especies de bajo peso molecular (LMWS)

Esquema de dos parámetros (TP)

Estireno Etileno Butileno Estireno (SEBS)

Factor de expansión del radio de giro (α_s)

Fisisorción de nitrógeno (S_{BET})

Hexametildisiloxano (MM)

Hexametiltriclosiloxano (D_3)

Índice de Refracción (RI)

Incremento en el índice de refracción con la concentración (dn/dc)

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Numeral Molecular promedio (M_n)

Octametilciclotetrasiloxano (D_4)

Peso Molecular promedio (M_w)

Polidispersidad pesada (M_w/M_n)

Poli(dimetilsiloxano) (PDMS)

Polidimetilsiloxano 3-(2, 3-dihidroxipropoxi)propil-terminado (DHT-PDMS)

Polimerización por apertura de Anillo (ROP)

Poli(metilheptilsiloxano) (PMHepS)

Poli(metilhexilsiloxano) (PMHS)

Polimetilpentilsiloxano (PMPenS)

Polimetiloctilsiloxano (PMOS)

Polimetiltetradecilsiloxano (PMTDS)

Polimetilhexadecilsiloxano (PMHDS)

Polimetiloctadecilsiloxano (PMODS)

Polisiloxanos con grupo lateral abultado (PBSG)

Potencial del disolvente (z)

Resonancia Nuclear Magnética (NMR)

Radio de giro medio cuadrado no perturbado ($\langle s^2 \rangle_0 / \langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle_0$)

Raíz cuadrada del Radio de Giro Promedio $\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}$

Raíz cuadrada del Radio de Giro Numeral Promedio $\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle_n^{1/2}$

Raíz cuadrada del Radio de Giro Pesado Promedio $\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle_w^{1/2}$

Segundo Coeficiente del Virial (A_2)

Temperatura de Transición Vítreo (T_g)

Teoría Analítica de Correlaciones de Conectividad-Inducida (TACCI)

Teoría original de Flory-Krigbaum-Orofino para ψ (FKO_O)

Teoría modificada de Flory-Krigbaum-Orofino para ψ (FKO_M)

Teoría de Yamakawa-Tanaka para α_s (YT)

Teoría de Kurata-Yamakawa para ψ (KY)

Teoría original de Flory para α_s (F_O)

Teoría modificada de Flory para α_s (F_M)

Teoría de Yamakawa-Stockmayer para A_2 (YS)

Teoría de Stockmayer para ψ (S)

Teoría de Kurata para ψ (K)

Teoría de Fixman–Casassa–Markovitz para ψ (FCM)

Segundo Coeficiente del Virial (A_2)

Lista de Tablas

Tabla 1. Propiedades químicas y texturales de sílica-alúmina y bentonita antes y después del tratamiento ácido.....	26
Tabla 2. Reacciones ROP ilustrativas utilizando D ₃ , D ₄ y sílica-alúmina y bentonita como catalizadores.....	39
Tabla 3. Desplazamientos químicos de NMR de ciclosiloxanos obtenidos a partir de la reacción de los correspondientes n-alquilmetildiclorosilanos con óxido de zinc.....	53
Tabla 4. Incremento en el índice de refracción (dn/dc) de PMHS y PMHepS en tolueno a temperatura ambiente.....	57
Tabla 5. Valores experimentales del A_2 , $\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}$, M_n , M_w , M_w/M_n para Homo polisiloxanos (PMHS y PMHepS).....	61
Tabla 6. Valores experimentales del A_2 , $\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}$, M_n , M_w , M_w/M_n para el PMHS y el PMHepS.....	68
Tabla 7. M_w , $\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle$, pendiente y dn/dc para PMHS y PMHepS.....	69
Tabla 8. $\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle$ no perturbado, α_s (TACCI y por DE), y A_2 para PMHS y PMHepS.....	71
Tabla 9. Valores de z y ψ utilizando diferentes teorías combinatorias para PMHS y PMHepS.....	73
Tabla 10. A_2 para PMHS y PMHepS.....	74

Tabla 11. Valores del A_2 experimental y teóricos usando diversas teorías aproximadas, para PMHS y PMHepS. A_{2D} se refiere a valor del A_2 obtenido utilizando la teoría de DE [6, 17]	75
Tabla 12. Homopolimerización catiónica de ciclosiloxanos	112

Lista de Figuras

Figura 1. Homopolisilanos y copolisilanos.....	4
Figura 2. Esquema ilustrativo de la estructura del PDMS mostrando sus dos ángulos de enlace más característicos.....	4
Figura 3. Diagrama Representativo de un polisiloxano asimétrico.	5
Figura 4. Isotermas de sílica-alúmina sintética antes y después del tratamiento ácido.	27
Figura 5. Isotermas de bentonita antes y después del tratamiento ácido	28
Figura 6. Espectros de infrarrojo de sílica-alúmina sintética, antes y después del tratamiento ácido.....	29
Figura 7. Espectros de infrarrojo de la bentonita antes y después del tratamiento ácido	29
Figura 8. A) SEM de sílica-alúmina sintética B) SEM de sílica-alúmina sintética tratada con ácido	31
Figura 9. A) SEM de bentonita B) SEM de bentonita tratada con ácido	32
Figura 10. Patrones de difracción de rayos X para sílica-alúmina, antes y después del tratamiento ácido.....	33
Figura 11. Patrones de difracción de rayos X para bentonita antes y después del tratamiento ácido.....	34
Figura 12. Espectro de IR del PDMS obtenido a partir de una polimerización ilustrativa utilizando D_4 como un monómero	35
Figura 13. Espectro de IR del PDMS obtenido a partir de una polimerización ilustrativa utilizando D_3 como un monómero	35
Figura 14. Espectro ilustrativo de RNM ^{29}Si en disolución de CDCl_3 de la polimerización del D_4 utilizando sílica-alúmina sintética como catalizador	36
Figura 15. GPC ilustrativo para el PDMS obtenido por ROP utilizando sílica-alúmina sintética como catalizador ácido inorgánico	37
Figura 16. Secuencia INEPT del espectro de ^{29}Si RNM en disolución de CDCl_3 del D_4 . Segunda polimerización utilizando sílica-alúmina reciclado como iniciador.....	41
Figura 17. Secuencia INEPT del espectro de ^{29}Si RNM en disolución de CDCl_3 del D_4 . Tercera polimerización utilizando sílica-alúmina reciclado como iniciador.....	41
Figura 18. Ruta de Síntesis para PMHS y PMHepS	50
Figura 19. Espectro de ^{29}Si NMR de los productos cíclicos obtenidos a partir de la reacción de n-heptilmetildichlorosilano utilizando óxido de zinc	54
Figura 20. Espectro de ^{29}Si NMR en disolución de CDCl_3 de 1,3,5-tri-n-heptil-1,3,5-trimetilciclotrisiloxano purificado con la presencia de ciclotetrasiloxano residual	54
Figura 21. Espectro de NMR de ^{29}Si en disolución de CDCl_3 de la ROP de 1,3,5-tri-n-hexil-1,3,5-trimetilciclotrisiloxano (D_3^{Hexa}) utilizando sílica-alúmina como catalizador para obtener PMHS	56
Figura 22. Los cromatogramas de Homo polisiloxanos (PMHS y PMHepS) obtenidos a partir del sistema acoplado GPC / LS: Primera pendiente identifica HMWS, segunda pendiente LMWS, y tercera pendiente ciclosiloxanos (COS).....	58
Figura 23. Los valores teóricos de ψ como una función de z de diversas teorías aproximadas. Las teorías aproximadas que se observan son Flory-Krigbaun-Orofino (FKO_O), FKO modificada	

(FKO _M), Kurata-Yamakawa (KY), Stockmayer (S), Kurata (K) y Fixman–Casassa–Markovitz (FCM) [1].....	72
Figura 24. Dependencia de la ROP catiónica con la concentración de Agua.....	106

Resumen

En este trabajo de tesis se llevo a cabo la síntesis y el estudio fisicoquímico de homopolisiloxanos asimétricos Gaussianos, en particular del polimetilhexilsiloxano y del polimetilheptilsiloxano. Estos polisiloxanos fueron obtenidos por polimerización por apertura de anillo catiónica heterogenea utilizando un nuevo catalizador sólido ácido que es un material de silica-alumina obtenido por reacciones de precipitación de sulfato de aluminio. La caracterización en disolución (tolueno) de los polisiloxanos así obtenidos se llevo a cabo a través de un sistema acoplado de GPC/LS. El peso molecular, dimensiones perturbadas, polidispersidad, conformación global y segundo coeficiente del virial (A_2) fueron obtenidos en buen disolvente. Por otra parte, las dimensiones no perturbadas de los homopolisiloxanos asimétricos Gaussianos fueron calculadas a través de la Teoria Analitica de las Correlaciones de Conectividad Inducida. El modelo de HW basado en la teoría de los dos parámetros fue utilizado para modelar la función de interpenetrabilidad (ψ) la cual fue cuantificada a través de las teorías termodinámicas combinatorias (F_O , FKO_O , F_M , FKO_M , KY , YT). Para el cálculo del A_2 se aplicó la teoría de disoluciones poliméricas de Yamakawa-Stockmayer (Cadena Gaussiana). Finalmente, se llevó a cabo un análisis comparativo teorico-experimental del segundo coeficiente del virial. Si bien los valores teorico-experimentales del A_2 de los homopolisiloxanos aquí estudiados son del mismo orden, se presentó una dispersión que muy posiblemente se deba a una inconsistencia entre la ψ , calculada a través de las teorías combinatorias, y el valor del factor de expansión, requeridos para el cálculo teórico del A_2 . En base a lo anterior, es necesaria la generación de una ψ que sea más consistente con los resultados experimentales de estos sistemas poliméricos altamente complejos. Para ello se sugiere o bien una modificación a las teorías

combinatorias o la aplicación de una nueva teoría, que pudiera ser la llamada Teoría Universal del A_2 propuesta por Withers *et al.* y que es independiente de la ψ .

Abstract

In this thesis work the synthesis and physicochemical study of asymmetric Gaussian homopolysiloxanes was carried out, in particular polymethylhexylsiloxane and polymethylheptylsiloxane. These polysiloxanes were obtained by cationic heterogeneous ring-opening polymerization using a novel solid acid catalyst which is a silica-alumina material obtained by precipitation reactions of aluminum sulphate. The characterization in solution (toluene) of the polysiloxane thus obtained was conducted through a coupled GPC/LS. The molecular weight, disturbed dimensions, polydispersity, global conformation and the second virial coefficient (A_2) were obtained in good solvent. Moreover, the unperturbed dimensions of asymmetric Gaussian homopolysiloxanes were calculated by the Analytical Theory of Induced Connectivity Correlations. HW model based on the two-parameter theory was used to model the interpenetration function (ψ) which was quantified through combinatorial thermodynamic theories (F_O , FKO_O , F_M , FKO_M , KY , YT). To calculate the A_2 value the Yamakawa-Stockmayer (Chain Gaussian) theory of polymer solutions was applied. Finally, a comparative theoretical-experimental analysis of second virial coefficient was conducted. While the A_2 theoretical-experimental values of homopolysiloxanes studied here are of the same order, dispersion appeared very likely due to an inconsistency between ψ , calculated via combinatorial theories, and the expansion factor value, required for the theoretical calculation of A_2 . Based on this, it is necessary to generate a ψ that is more consistent with the experimental results of these highly complex polymeric systems. This suggests either a modification of combinatorial theory or the implementation of a new theory, which could be the Universal Theory of A_2 proposed by Withers *et al.* and which is independent of ψ .

Capítulo I: Antecedentes

1.1. Aspectos generales de los polímeros Inorgánicos

La mayoría de los polímeros que se sintetizan, caracterizan, y se utilizan en el mundo de hoy son de naturaleza orgánica. Es decir, sus esqueletos de cadena consisten principalmente de átomos de carbono, frecuentemente junto con algunos heteroátomos tales como oxígeno y nitrógeno. Sus atractivas propiedades, como la fácil procesabilidad, alta resistencia y baja densidad, han sido explotadas en todas las sociedades industrializadas en la medida en que ahora es difícil imaginar la vida sin ellos.

A pesar de sus múltiples éxitos, los polímeros orgánicos tienen una serie de deficiencias.

Por un lado, los monómeros de los que se preparan con frecuencia son sujetos a los caprichos de la industria petrolera. Los propios polímeros con frecuencia tienen bajas temperaturas de reblandecimiento o bajas temperaturas de degradación. Muchos son también vulnerables a la degradación por oxígeno, ozono o radiación de alta energía. Algunos están sujetos a disolución o hinchamiento cuando están en contacto con disolventes o fluidos en aplicaciones comerciales.

Por último, numerosos problemas actuales del medio ambiente se deben a la resistencia a la incorporación a la biosfera, o por la formación de productos altamente tóxicos durante la combustión.

Polímeros inorgánicos, con esqueletos normalmente de silicio, fósforo, oxígeno, o átomos de nitrógeno, están siendo más y más intensamente estudiados. Una razón obvia es la búsqueda para encontrar materiales que no sufren de algunas de las limitaciones mencionadas anteriormente. Ningún solo polímero, por supuesto, puede esperarse para cubrir todas las propiedades deseadas para una aplicación, particularmente en el área de alta

tecnología. Sin embargo, la naturaleza química muy diferente de los materiales inorgánicos sugiere que bien podrían ser superiores a sus homólogos orgánicos en una gran variedad de maneras. Los polisiloxanos, con su excelente estabilidad térmica, son un buen ejemplo en este sentido. La degradabilidad controlada y los productos de degradación inocuos de polifosfazenos en sistemas de liberación de fármacos controlados es otra.

Un vistazo a la tabla periódica o en un libro de texto de química inorgánica convencerá al lector de que, de los 100 o más elementos estables de la tabla, por lo menos la mitad tienen una química que podría permitir su incorporación a las estructuras macromoleculares. Esto sin duda va a suceder en los próximos años. Sin embargo, en el momento actual, la mayoría de los sistemas de polímeros inorgánicos conocidos se basan en relativamente pocos elementos que caen dentro de la región de la Tabla Periódica conocidos como el "grupo principal". Estos elementos ocupan los grupos III (13 en la nomenclatura de la IUPAC), IV (14), V (15), y VI (16) e incluyen elementos tales como silicio, germanio, estaño, fósforo y azufre. De éstos, los polímeros basados en el silicio y fósforo han recibido con mucho más atención [1].

1.1.1. Dos familias de polímeros de Silicio: Polisilanos y Polisiloxanos

Dos clases de polímeros sintéticos de silicio son comercialmente importantes: los polisilanos, en los cuales la cadena principal del polímero está constituida completamente de átomos de silicio y los polisiloxanos, con cadena del polímero constituida de átomos alternados de silicio y oxígeno.

- *Polisilanos*: los polisilanos pueden ser utilizados en cerámica como precursores de β -carburo de silicio (β -SiC), como fotoiniciadores para proceso de

polimerización de monómeros vinílicos, y como materiales fotosensibles utilizados en la microelectrónica entre otras.

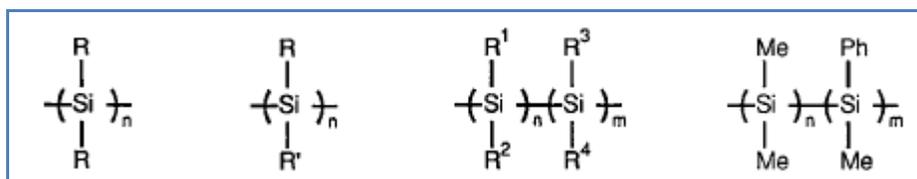


Figura 1. Homopolisilanos y copolisilanos

- *Polisiloxanos:* Los polisiloxanos son compuestos organometálicos de silicio, cuya característica estructural más importante de la cadena principal es su alta flexibilidad; las modificaciones a ésta tiene efectos impredecibles sobre una gran variedad de propiedades físicas del material, tanto en el estado sólido como en disolución. Los polisiloxanos constituyen una familia de los polímeros de silicio para ser estudiados en términos de su flexibilidad torsional.

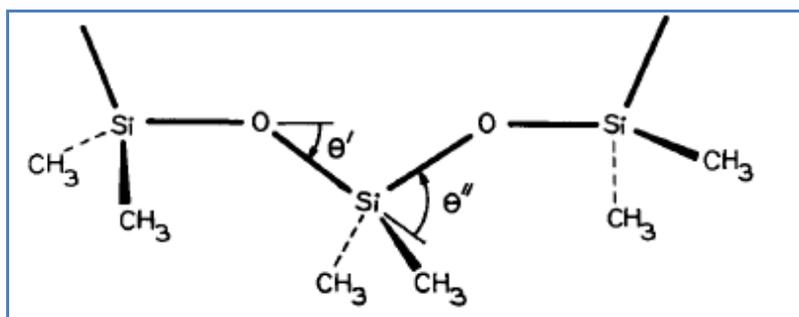


Figura 2. Esquema ilustrativo de la estructura del PDMS mostrando sus dos ángulos de enlace más característicos.

1.1.2. Polisiloxanos con un grupo lateral abultado (PBSG)

En la actualidad, los polisiloxanos son materiales que todavía generan un gran interés debido a sus propiedades inusuales y múltiples y futuras nuevas aplicaciones. Una de las características más importantes de la cadena de polisiloxano es su alta flexibilidad torsional,

como resultado de la diferencia entre los ángulos de enlace Si-O-Si ($\approx 145^\circ$) y O-Si-O ($\approx 110^\circ$) y una barrera torsional de enlace Si-O que es prácticamente $0,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Véase Figura 2). Como consecuencia de su elevada flexibilidad, la T_g es muy baja ($\approx -120^\circ\text{C}$), por lo tanto, los polisiloxanos son amorfos a temperatura ambiente [1, 2].

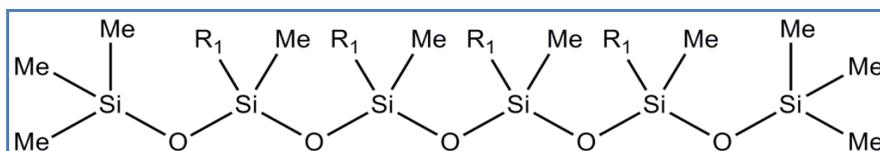


Figura 3. Diagrama Representativo de un polisiloxano asimétrico.

1.1.2.1. Aplicaciones y Propiedades

Los homo polisiloxanos asimétricos con un grupo lateral alquilo abultado (PBSG) (un esquema representativo de este tipo de polisiloxanos se encuentra en la Figura 3) forman una familia interesante de polisiloxanos, pero hasta el momento, poca información sobre ellos se ha reportado [3-5]. Estos materiales presentan propiedades que difieren de los de alquilpolisiloxanos simétricos [3-6]. De acuerdo con la literatura revisada los homo-PBSG asimétricos fueron estudiados con relativa intensidad en los años 60 y durante los años 70. En las décadas que siguieron, los estudios han sido mucho más limitados, y se han dirigido de manera más amplia hacia la formación de copolímeros con PDMS [7]. La dificultad de obtener homo polímeros gaussianos sin duda desalienta estudios más detallados de sus propiedades y por lo tanto, sus potenciales aplicaciones. La siguiente es una descripción representativa de los métodos de síntesis y algunas de las aplicaciones más importantes. El carácter orgánico se imparte a las siliconas mediante la incorporación de grupos alquilo o grupos aromáticos alquilo sustituidos (aril-alquilo). Los alquilsiloxanos modificados se parecen más a los hidrocarburos. Además de su mayor compatibilidad con materiales

orgánicos, se han mejorado las características de lubricación, altos coeficientes de viscosidad-temperatura, baja compresibilidad y la disminución de estabilidad a la oxidación, cuando se compara con polidimetilsiloxanos [8-13].

A medida que el punto de fluidez de los alquil siloxanos modificados aumenta, la semejanza y la compatibilidad con los aceites de hidrocarburos también aumenta [8, 10, 14]. Los poli(metilalquilsiloxanos) reducen la tensión superficial de muchos disolventes no acuosos que les permitan actuar como agentes humectantes y agentes de nivelación en las formulaciones de recubrimiento y el enlace [8-12]. Los usos específicos incluyen formulaciones de sellador de resina epoxi y aisladores eléctricos de bajo coeficiente de fricción [15, 16]

Por otro lado, los homopolisiloxanos asimétricos tales como el polimetilpentilsiloxano (PMPenS) y el PMHS presentan valores de T_g mayores que el de PDMS [3]. Para el PMHS, otros autores han reportado una viscosidad más baja que el polidimetilsiloxano (PDMS), incluso cuando la presión de vapor es la misma [4]. Vale la pena mencionar que el PMHS se ha utilizado como fluido para el funcionamiento de los radiadores por goteo de líquido, así como para la preparación de una membrana de separación de mezclas de nitrógeno/metano, y como material termográfico [17-19]. Otro PBSG con varias aplicaciones es polimetiloctilsiloxano (PMOS), que muestra una disminución en la permeabilidad a algunos gases con respecto a PDMS [20]. El polimetiloctilsiloxano es útil como un lubricante para materiales suaves tales como aluminio, zinc y cobre. También es útil como caucho y plástico lubricante especialmente cuando se acoplan contra el acero o el aluminio. El mismo polímero puede ser empleado en operaciones de maquinado de aluminio y se comporta como una ayuda de proceso y plastificante en poliolefinas y cauchos SEBS [8, 10, 13]. El polimetiltetradecilsiloxano (PMTDS) tiene un mayor grado de compatibilidad con hidrocarburos y mantiene el comportamiento de líquido a temperatura ambiente. El polimetiloctadecilsiloxano (PMODS) y los triacontilmetilsiloxanos son sólidos

cremosos con puntos de fusión justo por encima de la temperatura ambiente. Son compatibles con cera de parafina, y se pueden utilizar como componentes en las formulaciones de lubricantes de hilo y fibra y como auxiliares de proceso en hilado por fusión [8]. La sustitución aromática amplía la estabilidad y la compatibilidad de los alquilsiloxanos [8, 13]. En general, los homo-polisiloxanos asimétricos estudiados y en consecuencia las aplicaciones descritas, se han desarrollado en materiales de bajo peso molecular.

1.1.2.2. Aspectos Generales de Síntesis y propiedades en disolución

En cuanto a la síntesis de polidialquilsiloxanos con un grupo lateral voluminoso (PBSG), los reportes de la literatura indican que la ROP catiónica ha sido utilizado con éxito en la preparación de polidialquilsiloxanos simétricos y asimétricos [2, 3, 21, 22] (Para mayor detalle sobre esta ruta sintética veasé el Apendice al final de este trabajo de tesis). En la síntesis de polidialquilsiloxanos simétricos Out *et al.* han reportado que para la polimerización de hexaalquilciclotrisiloxanos con grupos laterales voluminosos (hexil a decil) utilizando como catalizador ácido trifluorometansulfónico, los rendimientos obtenidos fueron 35 a 47% con M_w que van desde 440 a 4,500 kgmol^{-1} . Por ejemplo, en el caso de polidihexilsiloxano el M_w reportado fue 1,330 kgmol^{-1} [21]. Sin embargo, para PBSG asimétricos $[\text{R}(\text{Me})\text{OSi}]_N$ (R = etilo a n-hexil), Interrante *et al.* reportaron que al usar ácido trifluorometansulfónico como catalizador, los materiales obtenidos estaban en un rango M_w entre 48.4 a 66.8 kgmol^{-1} , mientras que la excepción fue el valor de 161.9 kgmol^{-1} para polimetilpentilsiloxano [3]. Por otro lado, PBSG como el polimetilhexadecilsiloxano (PMHDS) de alto peso molecular ($M_w \geq 10 \text{ kgmol}^{-1}$) no han sido reportados.

Lersch *et. al.* han reportado una ruta sintética diferente de polisiloxano asimétricamente sustituido haciendo reaccionar ciclohexametiltrisiloxano con alquil-litio, haciendo reaccionar después con dimetilclorosilano, y luego realizar una reacción de hidrosililación

con un derivado polioxilalquileno insaturado. El compuesto oleico que contiene el homo polisiloxano asimétricamente sustituido es útil en los herbicidas, insecticidas, productos cosméticos y fármacos, y como agente tensioactivo en la fabricación de papel, plástico y metalurgia [9].

Los catalizadores más comunes utilizados en la ROP catiónica para obtener PBSG, de acuerdo con los informes revisados, son solubles en el medio de reacción, con lo que la separación de los productos es problemática. La sustitución de catalizadores solubles por catalizadores insolubles que son fácilmente separables y de condiciones más amigables con respecto al medio ambiente, es una opción en el caso de la polimerización de los siloxanos cíclicos [1, 2, 7, 23-25]. Varios estudios han demostrado que el uso de estas resinas ácidas [7, 26-31] y arcillas activadas [7, 23-25, 32, 33] en ROP, resultó en PDMS y copolímeros relacionados con alto peso molecular [4, 7, 24, 25, 29] y baja polidispersidad [4, 7, 25, 27, 31]. La síntesis de un catalizador de sílice alúmina nuevo por una ruta conveniente y económica, y la aplicación en ROP catiónica de los ciclosiloxanos D_3 y D_4 (para más detalle veasé el Capítulo II), muestra que cadenas de PDMS con valores de M_w de 3 a 150 kgmol^{-1} y M_w/M_n (1.32 a 2.95) fueron obtenidas [25]. En base a estos resultados se emplearon estos materiales como catalizadores en la polimerización por apertura de anillo del 1,3,5-tri-n-hexil,1,3,5-trimetilciclotrisiloxano (D_3^{Hexa}) y del 1,3,5-tri-n-heptil,1,3,5-trimetilciclotrisiloxano (D_3^{Hepta}) [32]. Estas polimerizaciones fueron promovidas por sílica-alúmina sintética tratada con ácido para obtener homo polisiloxanos asimétricos Gaussianos. El M_w fue superior a 70 kgmol^{-1} , lo que significa que cadenas de homo polisiloxano asimétrico con grupos laterales voluminosos de alto peso molecular se obtuvieron. Cabe resaltar, que el valor del A_2 experimental para los dos polímeros (entre 4 y $6,5 \times 10^{-4} \text{ molmL/g}^2$) indica que el tolueno fue un buen disolvente. En adición, los valores del radio de giro ($\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}$) para PMHS y PMHepS, fueron mayores a 30 nm, lo que indica que cadenas de alto peso molecular se obtuvieron [32].

El interés por sintetizar homopolisiloxanos de cadena Gaussiana, las cuales están definidas como cadenas con una distribución estadística tipo Gaussiana/Normal [5, 33] nacen de un estudio previo realizado por Villegas *et al.* [5] el cual reporta los resultados del análisis del segundo coeficiente del virial A_2 para una serie de cadenas de polisiloxano con diferentes grupos laterales: El efecto del grupo lateral y peso molecular en el valor del A_2 fue analizado a través del modelo de cadena Helicoidal tipo Gusano (HW) [33]. El análisis teórico de la función de interpenetración (ψ) fue llevada a cabo utilizando el esquema de los Dos Parametros (TP) [33].

1.1.2.3. Aspectos generales sobre la teoría termodinámica de disoluciones poliméricas

En disoluciones poliméricas, la contribución al volumen excluido se sabe que no sólo depende del volumen real de la unidad de cadena, sino también de su interacción con las moléculas de disolvente, y las propiedades físicas observables dependen de la longitud de la cadena, la concentración, grupos laterales y terminales, y los parámetros básicos de interacción. Es conocido en teoría de disoluciones poliméricas que los valores de estos parámetros de interacción están contenidos en el A_2 , y antes de evaluar el A_2 del polímero, es necesario comparar las propiedades de las cadenas en un estado no perturbado, esto es, en condiciones θ , con las correspondientes a un buen disolvente. En condiciones θ , definidas como las condiciones donde el A_2 entre dos cadenas finitamente largas se desvanece. Es de notar, los casos en los que el $\langle s^2 \rangle_0$ es igual para un buen solvente que para un disolvente θ , la razón de $\text{RMS}_{\text{radius}}/M_w$ se convierte en una constante, independiente del peso molecular [5]. Con respecto al modelo del A_2 , la teoría del A_2 , basada en el modelo de cadena de forma de gusano helicoidal (HW), explica semi-cuantitativamente el comportamiento de la función de interpenetración (ψ) entre polímeros como una función de los valores de los parámetros del modelo HW determinados a partir de un análisis del radio de giro medio cuadrado no perturbado ($\langle s^2 \rangle_0$) y el factor de expansión del radio de giro (α_s

²) [35]. El modelo de cadena HW puede describirse esencialmente en función de tres parámetros: La constante de curvatura (κ_0), la constante helicoidal de torsión (τ_0) que es tomada en el mínimo de su energía elástica, así como el parámetro de rigidez estática (λ^{-1}). En el caso de ψ , que no es una función universal de α_s^2 , el cambio con respecto a α_s^2 no sólo depende del peso molecular del polímero, sino también de la fuerza del volumen excluido (o poder del disolvente = B) [36]. Así, en el esquema de dos parámetros (TP), ψ es una función sólo de α_s^3 y el parámetro de volumen excluido (z), y B es proporcional a la integral de clúster binario β entre cuentas y un parámetro es innecesario [35-37]. Esta es una característica esencial del esquema de TP. Yamakawa *et al.* proponen un procedimiento para examinar la concordancia entre la teoría y experimentos que implican las interacciones en una disolución polimérica, basado en la correlación entre el α_s y ψ [38]. Aunque se han desarrollado diversas teorías básicas de la α_s^2 y ψ en la termodinámica de disoluciones de polímeros, si se insiste en la consistencia de las teorías intramoleculares e intermoleculares de interacción, existen algunas expresiones para ψ que se pueden elegir para una determinada teoría del α_s^2 . Básicamente, sólo hay tres combinaciones consistentes: (1) La teoría original de Flory-Krigbaum-Orofino teoría de ψ (FKO_O) y la teoría original de Flory para α_s^2 (F_O), (2) la teoría de FKO modificada (FKO_M) para ψ y la teoría de Flory modificada para α_s^2 (F_M), y (3) la teoría Kurata-Yamakawa para ψ (KY) y la teoría Yamakawa-Tanaka para α_s^2 (YT).

Estas teorías se describen en detalle en las Refs. 33 y 39. El valor teórico del A_2 es calculado a partir de la teoría Yamakawa-Stockmayer (YS)

1.1.2.4. Termodinámica de disoluciones para PBSG no Gaussianos

El comportamiento teórico experimental del A_2 para una serie de polisiloxanos asimétricos no Gaussianos fue investigado por Villegas *et al.* considerando los efectos del tipo de grupo lateral unido a la cadena principal de la conformación molecular y del peso molecular del

polímero [5]. Los resultados obtenidos del estudio mostraron una fuerte influencia de la flexibilidad de los grupos laterales y del peso molecular del polímero. En este trabajo los autores encontraron que polisiloxanos con grupos laterales abultados PMHS, PMHDS y PMPS exhibieron una diferencia significativa en el valor del A_2 teórico obtenido a través del esquema de TP con respecto al valor experimental.

En vista del comportamiento inusual presentado por cadenas cortas de polisiloxanos asimétricos con un grupo lateral abultado (hexil y hexadecil) Villegas *et al.* realizaron un estudio teórico donde se analiza el A_2 y el valor de la conformación molecular en buen disolvente [4]. En este estudio el valor de $(RMS_{radius}^2)_\theta$ del PMHS, necesario para la obtención de α_s^2 fue calculado empleando una teoría relativamente nueva llamada Teoría Analítica de Correlaciones de Conectividad-Inducida (TACCI) [40].

Para analizar el comportamiento teórico-experimental del A_2 el cálculo se basó en las teorías siguientes: las dimensiones no perturbadas fueron obtenidas a partir de la TACCI [40], se empleó la función de interpenetración (ψ) de Kurata-Yamakawa [33], el factor de expansión del radio de giro (α_s^2) de Yamakawa-Tanaka [33], y el modelo del A_2 de la teoría de disoluciones para cadenas Gaussianas de Yamakawa-Stockmayer [33]. Para reforzar el análisis se analizaron los valores del A_2 obtenidos utilizando una teoría más reciente para el A_2 que se aplicó para cadenas flexibles y que mostraron buenos resultados [41].

1.2. Hipotesis

Las teorías termodinámicas combinatorias reportadas, así como la teoría de disoluciones poliméricas de Yamakawa-Stockmayer son aplicables a homopolisiloxanos asimétricos Gaussianos con un grupo lateral alquilo abultado.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General:

Analizar la dependencia de la conformación global de una serie de homodialquilpolisiloxanos asimétricos Gaussianos con el tamaño de su grupo lateral aplicando las teorías termodinámicas combinatorias (F_O , FKO_O , F_M , FKO_M , KY , YT).

1.3.2 Objetivos Particulares:

- 1.- Sintetizar y caracterizar a través de técnicas espectroscópicas una serie de homodialquilpolisiloxanos asimétricos Gaussianos de grupo lateral largo (hexil, heptil).
- 2.- Caracterizar en un buen disolvente (tolueno) los polisiloxanos sintetizados empleando un sistema de GPC/LS, a fin de obtener los valores de peso molecular, polidispersidad, dimensiones perturbadas, conformación global y segundo coeficiente del virial.
- 3.- Analizar en los polisiloxanos sintetizados, la dependencia del A_2 , de las dimensiones perturbadas y del peso molecular con su conformación global recurriendo a las teorías termodinámicas combinatorias.
- 4.- Analizar los resultados del punto 2 a través de teoría termodinámicas combinatorias, básicamente modificando las teorías de Flory-Yamakawa-Kurata, de forma tal que los resultados sean consistentes con la teoría de disoluciones poliméricas de Mcmillan-Mayer.

1.4. Referencias

1. West R., Allcock H., Mark J., in *Polysiloxanes and Related Polymers, Inorganic Polymers*, 2nd Ed (Oxford University Press, New York, 2005) p. 154
2. Jones G., Wataru and Chojnowski J., *Silicon Containing Polymers and Technology of their Synthesis and Applications*, (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001) pp. 17-42, 185-213

3. Interrante L., Shen Q., *Macromolecules*, 30, 18, 5485 (1997)
4. Villegas J., Cervantes J., *J. Inorg. Organomet. Polym. And Materials*, 21, 157 (2011)
5. Villegas J. A., Cervantes J. A., Olayo R., *Revista Mexicana de Física*, 52, 6, 507 (2006)
6. Villegas J. A., Olayo R., Cervantes J., *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 13, 4, 205 (2003)
7. Ganachaud François and Boileau in *Siloxane-Containing Polymers* by Dubois P., Coulembier O., Raquez Jean-Marie, *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009) pp. 65-95.
8. Arkles B., Larson G., *Gelest Catalog 3000-A, Organic Compatible Silicone Fluids*, 458 (2004)
9. Lersch P., Knebelkamp A., Simpelkamp J., Kennedy W., Wilkowski S., Patent Number CN 101100514 A, Faming Zhuanli Shenqing China (2008)
10. Jarvis, N. L., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 34, 101-14 (1971)
11. Torkelson A., *App. Polym. Symp.*, 14, 61-9 (1970)
12. Tabor D., Willis R. F., *Wear*, 11, 2, 145-62 (1968)
13. Rim P. B., Rasoul H. A. A., Hurley S.M., Orlor E. B., Scholsky K. M., *Macromolecules*, 20, 1, 208-11 (1987)
14. Gelius R., Heimann O., Gruenberg R., Krauss I., Skorny R., *J. Prakt. Chem.*, 318, 1, 96-104 (1976)
15. Xu C., Zhang L., Zhang Y., Xie B., Lin Z., Wang X., Qin Y., Patent Number CN 1706905 A Faming Zhuanli Shenqing Gongkai Shuomingshu China (2005)
16. Preston J. A., Patent Number DE 2000638, Ger. Offen. (1970)

17. R.R: Buch, A.R. Huntress, Fluids for the liquid droplet radiator, Dow Corning Corporation (1987)
18. B. W. Richard, A. L. Kaaied, P. Ingo, S. Scott, Patent Number 08/608743, Membrane Technology and Research Inc., CA, USA (1997)
19. T. Ishida, Patent Number US07279443, Carestream Health Inc., NY, USA (2007)
20. Stern S. A., Shah V. M., Hardy B. J., *J. Polymer Sci. B Polymer Phys*, 25, 1263 (1987)
21. Out J. J. G., Klok H., Möller M, *Macromol. Chem. Phys.*, 196, 195 (1995)
22. Molenberg A., Klok H., Möller M., Boileau S., Teyssié D., *Macromolecules*, 30, 4, 792 (1997)
23. Vaidya, A.A., Kumar, V.G., *J. Appl. Polym. Sci.*, 70, 629 (1998)
24. Chen Bi, Zhan Xiaoli, Yi Lingmin, Chen Fenshiqu, *Chin. J. Chem. Eng.*, 15, 5, 661 (2007)
25. Vallejo J., Villegas J. A., Cervantes J., Ramírez E., Martínez J. M., Jacobo A., *J. Appl. Organomet. Chem.*, 26, 362-368 (2012)
26. Govedarica , M., *Journal of the Serbian Chemical Society*, 65 , 639 (2000)
27. Djinovic, V.M., Antic, V.V., Djonlagic, J. and Govedarica, M.N., *Reactive and Functional Polymers*, 44, 299 (2000)
28. Govedarica , M.N. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 66 , 429 (2001)
29. Dvornic, P. R., Govedarica , M.N., Jovanovic, J.D. , Gerov, V.V. and Antic , P. M. *Polymer Bulletin*, 35, 539 (1995)
30. Cazacu, M. and Marcu , M., *Macromolecular Reports*, A32 , 1019 (1995)
31. Cazacu, M. , Marcu , M. , Vlad , A. , Caraiman , D. and Racles , C. *European Polymer Journal* , 35 , 1629 (1999)

32. Vallejo J., Villegas J. A., Cervantes J., Ramírez E., Martínez J. M., Jacobo A.,
Inorg. Organomet. Polym. And Materials, 22, 6, 1332-1340 (2012)
33. H. Yamakawa, *Modern Theory of Polymer Solutions* (Harpor & Row, New York, N. Y. 1971)
34. H. Yamakawa and T. Yishizaki, *J. Chem. Phys.* 119, 1257 (2003).
35. H. Yamakawa, *Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions* (Springer, Berlin, 1997).
36. J. Shimada and H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.* 85, 591 (1986)
37. H. Yamakawa, F. Abe, and Y. Einaga, *Macromolecules* 26, 1898 (1993)
38. H. Yamakawa, *Macromolecules* 25, 1912 (1992)
39. K. Horita, N. Sawatari, T. Yoshizaki, Y. Einaga, and H. Yamakawa,
Macromolecules 28, 4455 (1995)
40. Shirvanyants D., Panyukov S., Liao Q., Rubinstein M., *Macromolecules* 41,
1475 (2008)
41. Withers I.A., Dobrynin A.V., Berkowitz M.L., Rubinstein M., *J. Chem. Phys.*
118, 4721 (2003)

**Capítulo II: Síntesis de
Polidimetilsiloxano usando
silicoaluminatos naturales
(Bentonita) y sintéticos (Sílica-
Alúmina) como catalizadores en la
Polimerización por Apertura de
Anillo**

En vista de la complejidad para sintetizar homopolisiloxanos asimétricos Gaussianos a partir de la ROP de ciclosiloxanos correspondientes, se procedió a investigar una metodología diferente a la que utiliza ácido triflúrico. Se seleccionó la ROP catiónica heterogénea que emplea catalizadores sólidos ácidos. Sin embargo, se encontró con la dificultad de disponer de tales catalizadores, por lo que se optó por usar un nuevo material sintético que otro grupo de investigación ha utilizado eficientemente en otras aplicaciones. Lo anterior dio pauta a todo un trabajo de investigación que implicó el desarrollo y el uso de tal material por primera vez como catalizador en la ROP heterogénea usando como reacción modelo para su validación como catalizador la ROP de los ciclosiloxanos de uso industrial D₃ y D₄. A continuación se hace la descripción detallada.

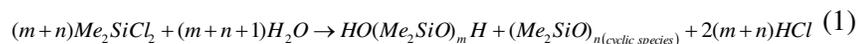
2.1. Síntesis de Polisiloxanos por Polimerización por Apertura de Anillo usando catalizadores sólidos

2.1.1. Antecedentes

En la actualidad los sílico-aluminatos tienen una amplia gama de aplicaciones. Su uso como catalizadores y sistemas de adsorción, además de su bajo costo los hace un material de referencia inorgánico a utilizar en la industria [1, 2, 3]. Sílico-aluminatos, ya sean naturales o sintéticos se han aplicado con éxito como catalizadores en la polimerización de apertura de anillo (ROP) [4, 5, 6, 7]. Algunos ejemplos de reacciones de ROP incluyen diferentes tipos de monómeros tales como ciclosiloxanos, lactonas y olefinas indicando que los sitios ácidos del material juegan un papel clave en el proceso de polimerización.

Por otro lado, los polisiloxanos son obtenidos industrialmente principalmente por dos vías. Las rutas se han revisado en detalle por muchos años [8, 9]. Una de ellas es la policondensación hidrolítica de diclorosilanos sustituidos. Desde la hidrólisis del monómero

más popular diclorodimetilsilano (DDS) una mezcla de oligosiloxanos lineales y cíclicos es obtenida:



Dependiendo de las condiciones, diferentes proporciones de siloxanos lineales o cíclicos se obtienen y separados por destilación. La otra tendencia es la utilización de monómeros cíclicos para producir los polisiloxanos por ROP que puede realizarse con un catalizador ácido (catiónico) o un catalizador básico (aniónico). La polimerización catiónica se prefiere cuando grupos sensibles a las condiciones básicas, tales como enlaces Si-H, están presentes. La ROP catiónica utiliza ácidos de Lewis y próticos como catalizadores, por ejemplo H_2SO_4 , $HClO_4$ y CF_3SO_3H [8, 9]. Los catalizadores catiónicos son solubles en el medio de reacción haciendo problemática la separación de productos. Para evitar problemas en la separación de productos, el uso de catalizadores sólidos se ha sugerido.

La sustitución de catalizadores solubles por catalizadores insolubles y por lo tanto fácilmente separables es una opción en el caso de la polimerización de siloxanos cíclicos [11, 4, 8, 9, 23]. Los investigadores han tendido a buscar otros catalizadores para cumplir la función de catálisis ácida, por lo que la polimerización se lleva a cabo en condiciones más favorables con respecto al medio ambiente [4, 11]. Hay dos tipos principales de catalizadores ácidos sólidos insolubles: resinas ácidas y arcillas activadas [23]. Govedarica *et al.* han reportado varios estudios obteniendo PDMS del D_4 utilizando resinas sulfónicas obteniendo buenas conversiones (80-90%) y M_n entre 0,6 y 43 kDa con polidispersidades bajas (1.2 a 1.6) [23,27-30]. La polimerización catiónica con arcillas como catalizadores se ha estudiado profundamente en términos de los diferentes factores que influyen en el proceso de polimerización. Varios ejemplos con respecto al D_4 se han reportado. Por ejemplo, la polimerización catiónica del D_4 en la presencia de montmorillonita en la forma H fue influenciada por la estructura cristalina y la topoquímica de los centros activos en la

montmorillonita [16]. La polimerización catiónica del mismo monómero fue reportada que es iniciada por cationes de intercambio hidratados de tierra alcalina y otros metales en la superficie de caolinita. La velocidad de polimerización y el rendimiento de los polímeros elastoméricos parece ser dependiente de la naturaleza del catión y la capacidad de intercambio de la caolinita. Se sugiere en este reporte que los protones de las moléculas de H₂O polarizados por los cationes de intercambio actuaron como catalizadores de la polimerización [17].

Por otro lado, utilizando silicatos laminares (la caolinita, montmorillonita en la forma H y Al) 1-10% dispersos, dieron 83-95% de conversión del D₄ después de 3 horas a 90 ° C. Así, los centros activos, situados sólo en las caras laterales de cristales de silicato lamelares, son accesibles a moléculas no polares del monómero y poseen alta actividad catalítica [18].

La polimerización del D₄ en las formas H de caolinita, montmorillonita, y el intercambiador de cationes se investigó como una función de la naturaleza del intercambiador y la naturaleza de los disolventes, incluyendo agua, adsorbida en la superficie de los intercambiadores. La eliminación de agua de la caolinita y la montmorillonita aceleró la polimerización del D₄, mientras que la deshidratación del intercambiador catiónico disminuyó la velocidad de polimerización, la conversión de D₄, y el peso molecular del polímero resultante [19].

En otro reporte las reacciones químicas del D₄ que ocurren en la superficie de la caolinita-Al se han identificado como la escisión del anillo y la iniciación de la polimerización del D₄, la propagación de cadena, terminación de la cadena por el agua absorbida y los grupos OH de la superficie, la condensación de las macromoléculas de polímero a través de OH grupos extremos, la condensación de injerto de macromoléculas en esta superficie sólida, o de-polimerización hidrolítica y gelificación [20].

Otros estudios han sido relacionados con la influencia de la temperatura y la concentración en la polimerización del D₄ en la superficie de la caolinita en la forma H⁺. El efecto era

dependiente de la concentración de caolinita, y el contenido de agua de la caolinita en la cinética de conversión del D₄ y el peso molecular del polímero resultante. Un aumento en la concentración de caolinita (de 1 a 15%) a 90 y 110 °C incrementó la velocidad inicial y la disminución del grado de conversión del D₄. A 140 °C, la velocidad de la reacción fue prácticamente independiente de la concentración de caolinita; la conversión del D₄ alcanzó 90 a 97%. La deshidratación de caolinita resultó en la polimerización rápida incluso a temperatura ambiente y se bajó la conversión del D₄ de 92 a 80% [21].

La influencia de los grupos enlazados H₂O y OH en la superficie de la Al-montmorillonita en la polimerización de apertura de anillo del D₄ se estudió utilizando la montmorillonita de diferentes concentraciones de H₂O y OH obtenidas por secado al aire (deshidratación) o tratamiento térmico (deshidroxilación deshidratación y parcial). La polimerización a cabo en presencia de arcilla tratada térmicamente 5% mostró un aumento en la tasa de la conversión y la disminución del rendimiento del polímero al aumentar la temperatura del tratamiento térmico. Esto indica la presencia de centros activos accesibles en la superficie de Al-montmorillonita, la concentración y la estructura los cuales cambian al aumentar la temperatura del tratamiento térmico. El proceso comprende la apertura del anillo y la iniciación de la polimerización, terminación de la cadena, el injerto, la degradación hidrolítica, y la formación de gel [22].

Estudios similares que utilizan arcillas activadas fueron realizadas por Sawacuchi y Seno [25] y Feng *et al.* [26]. Ellos reportaron la síntesis de copolímeros basados en PDMS. Sawacuchi y Seno sintetizaron muestras de PDMS con dos grupos terminales hidrosilil (SiH) y posteriormente los emplearon para preparar nuevos copolímeros multibloque. Las muestras de PDMS se obtuvieron por ROP del D₄ utilizando arcillas activadas como catalizadores. Estos se prepararon en una relación de masa de 31.5 g de monómero a 1 g de catalizador y se calentaron a 80 °C durante 10 h. Por otro lado, Feng *et al.* sintetizaron y caracterizaron muestras de polidimetilsiloxano 3-(2, 3-dihidroxipropoxi)propil-terminado

(DHT-PDMS) Las muestras se prepararon mediante la copolimerización de octametilciclotetrasiloxano (D_4) y 1,3-bis-[3-(2,3-dihidroxi)propoxi]propil] tetrametildisiloxano en equilibriocatalizada por ácido. Los dicopolimeros obtenidos se caracterizaron por IR, 1H RNM, cromatografía de permeación en gel. Calorimetría diferencial de barrido y análisis termogravimétrico se emplearon para investigar las propiedades termodinámicas y la degradación térmica del DHT-PDMS [26].

El conocimiento de los sitios ácidos y la relación molar Si/Al llevó a Vaidya *et al.* [4] a reportar que existe una relación entre el rendimiento del polímero y la acidez del catalizador. Se sugiere que el agua interlamina en el material influye tanto el rendimiento como en el peso molecular del polímero [4, 11]. Chen *et al.* [11] reportaron que mediante el uso de bentonita tratada con ácido como catalizador en la ROP del octametilciclotetrasiloxano D_4 como monómero, el catalizador era insoluble en la mezcla de reacción, por lo tanto, la separación se realizó fácilmente mediante filtración a vacío. Los investigadores consideran que un paso importante antes de la polimerización se produce, el cual implica la adsorción del monómero sobre la superficie del catalizador. Una vez que este proceso se llevó a cabo, la apertura del anillo y la extensión de la cadena resultó [11]. Polidispersidades de los polímeros obtenidos eran muy estrechas. Tales resultados se atribuyeron a la ausencia de un protón libre y contra-ion y al impedimento estérico de la bentonita que simplifica el proceso de propagación y mantuvo la propagación de la cadena en la superficie de una manera mucho más regular [11]. Sobre la base de tal comportamiento se consideró que estos materiales eran adecuados para ser aplicado en la ROP de ciclosiloxanos [4, 5, 11, 6, 23-26]

A continuación son presentados los resultados de la ROP de ciclosiloxanos D_3 y D_4 para obtener polidimetilsiloxano (PDMS) usando como catalizadores catiónicos una nueva sílica-alúmina sintética y una bentonita natural. El efecto sobre el peso molecular y la polidispersidad se analizaron mediante la variación de la cantidad de sílica-alúmina y

bentonita, en consecuencia, se estudió la posibilidad de reutilizar el catalizador de sílica-alúmina para verificar si la actividad se mantuvo en las reacciones de polimerización posterior. La caracterización de los materiales catalíticos se llevó a cabo a través de la espectroscopia infrarroja (FTIR), fisisorción de nitrógeno (SBET), valoraciones volumétricas de ácido-base, espectrometría de absorción atómica (AA), Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). La caracterización de PDMS se realizó utilizando FTIR, ^{29}Si Resonancia Nuclear Magnética (^{29}Si RNM) en solución, y utilizando un sistema acoplado de Cromatografía de Permeación en Gel/Dispersión de luz (GPC/LS)

2.2. Metodología

2.2.1 Materiales

Los ciclosiloxanos hexametilciclotrisiloxano (D_3) (98%), octametilciclotetrasiloxano (D_4) (98%) y el hexametildisiloxano ($\geq 98\%$), utilizado como bloqueador de cadena se adquirieron de Aldrich y se utilizaron tal como se recibieron sin purificación adicional. El catalizador de sílica-alúmina se sintetizó por un método de co-precipitación utilizando sulfato de aluminio de acuerdo con el siguiente procedimiento: sulfato de aluminio de grado técnico $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ se disolvió en agua destilada en una proporción de 12 mL por gramo de sulfato mantenido bajo agitación y calentamiento hasta una temperatura de 80 °C; posteriormente, una filtración a vacío se llevó a cabo para eliminar las impurezas insolubles. El pH de la solución resultante tenía un valor cercano a 2. En un matraz de fondo redondo de tres bocas, una de ellas fue utilizada para gotear la solución de sulfato y las otras para añadir el agente hidrolizante (gas amoníaco, $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$) y para gotear sílice coloidal (Ludox TM-40, 40% w en agua, Aldrich Chemicals Co.)

El precipitado formado se filtró a vacío y se lavó con una disolución acuosa de 10% de amoníaco y luego con agua caliente y fría para evitar restos de sulfato en el sólido. La

prueba de sulfatos se realizó utilizando una solución acuosa al 2% de BaCl₂. Luego, el sólido se secó a temperatura ambiente durante 24 horas y luego otras 24 horas a 110 °C. La sílica-alúmina así obtenida fue calcinada durante 4 horas a 600 °C. La sílica-alúmina se sintetizó en una proporción de 1:3 molar de Si/Al. De acuerdo con los valores de textura (SBET, V_p y D_p) obtenidas, se consideró adecuado para ser utilizado como catalizador en la ROP de ciclosiloxanos.

En cuanto a la bentonita natural que se utilizó, se obtuvo de un depósito ubicado en San Luis Potosí, México. Los dos materiales se sometieron a tratamiento con ácido antes de la ROP.

2.2.2. Tratamiento Ácido de la Silica-alumina y la Bentonita

Cinco gramos de sílica-alúmina con 50 mL de H₂SO₄ 2.0 N se colocaron en un matraz de 100 ml de tres bocas, de fondo redondo equipado con un condensador. La suspensión se mantuvo bajo agitación magnética durante 4 horas a 75 °C. A continuación el sólido se secó a 70 °C durante 24 horas y se pulverizó en un mortero de porcelana para obtener un tamaño de partícula uniforme. El mismo procedimiento se utilizó para la bentonita.

La química superficial (cantidad de sitios ácidos) de cada material antes y después del tratamiento con ácido se determinó por un método volumétrico ácido-base. El método utilizado fue la valoración ácido-base propuesta por Boehm *et al.* [12]. Los sitios ácidos se neutralizaron con una disolución 1.0 N de NaOH estándar. El procedimiento para determinar los sitios ácidos se describe a continuación:

Un matraz aforado de 50 mL de capacidad se llenó con una solución neutralizante 1.0 N añadiendo un gramo de adsorbente. El matraz se sumerge parcialmente en un baño a temperatura constante (25 °C), causando que la disolución y el adsorbente estén en contacto durante 5 días para alcanzar el equilibrio. Después de 5 días una alícuota de 10 mL se tomó

y se valoró con una disolución de HCl 1.0 N. La titulación se realizó por triplicado utilizando un potenciómetro Orion ROSS Ultra Thermoscientifics.

Las propiedades texturales (SBET, V_p y D_p) de la sílica-alúmina y bentonita antes y después del tratamiento con ácido se determinaron por isothermas de adsorción-desorción nitrógeno a 77 K en un Micromeritics ASAP 2010. El área superficial se calculó utilizando el método BET y el diámetro promedio de poro de aplicar el método BJH a la rama de la isoterma de desorción. Las fases cristalinas y la morfología se determinaron en un microscopio electrónico de barrido Leica S-420σ. La muestra se molió y se homogeniza en un mortero de ágata hasta que las partículas pasaron a través de 200 mallas (0.074 mm). El montaje se realizó en un portamuestras de aluminio con doble cara con película de carbón conductor para proporcionar conductividad eléctrica y por lo tanto la eliminación de cargas estáticas durante la observación. Cada preparación se ha observado y analizado en el microscopio electrónico de barrido (SEM). Los detalles topográficos de la superficie de las partículas se obtuvieron a través de un detector de imagen de electrones secundarios con un voltaje de aceleración de 20 kV.

Los materiales fueron estudiados por difracción de rayos X mediante un equipo Equinox System Equip, modelo Inel 081D, con xRG Program 3000D. La concentración de aluminio se analizó utilizando un espectrómetro a la flama Perkin Elmer Flame AAAnalytcs 200.

La caracterización de los materiales por FTIR se determinó utilizando un instrumento Perkin Elmer Spectrum100 FTIR.

2.2.3. Reacciones de Polimerización de D_3 y D_4

Cinco gramos de monómero (21 mmol D_3 o 17 mmol D_4) con 0.1 g de catalizador inorgánico ácido (sílica-alúmina o bentonita) se añadieron a un matraz de dos bocas de fondo redondo de 100 mL bajo atmósfera de nitrógeno. La temperatura se mantuvo a 70 ° C bajo agitación continua. El tiempo de reacción fue de aproximadamente 24 horas. Una vez

completada la reacción 0.1 g (0.6 mmol) del bloqueador de cadena, hexametildisiloxano (MM) se añadió. Después de agitar durante 30 min, el polímero se disolvió en 10 mL de cloroformo. Una filtración al vacío se realiza para eliminar el catalizador contenido en la mezcla de reacción. La cantidad de catalizador utilizado (0.05, 0.1, 0.2, y 0.3 g) se varió, mientras que la concentración de monómero, bloqueador, tiempo y temperatura de reacción, se mantuvo constante. En el caso del D₃, se fundió a una temperatura entre 50 y 60 ° C. El bloqueador MM se añade al final de la reacción para buscar homogeneidad en las cadenas de polímero.

Las muestras PDMS obtenidas se caracterizaron por ²⁹Si NMR (INEPT) en disolución de CDCl₃ utilizando un equipo Varian Unity Plus 300 MHz. Los parámetros utilizados para obtener los espectros eran d1= 6, acq= 2 y nt = 500. Los pesos moleculares se determinaron utilizando un sistema acoplado de GPC/LS que consta de un detector multi-ángulo de dispersión de luz modelo DAWN F de Wyatt Technology, junto con un detector de índice de refracción, Waters 2410 y una bomba Varian 9012Q. Este sistema permite la medición de la intensidad dispersada en 15 ángulos mientras la muestra eluye. El peso molecular puede ser evaluado a través de todo el cromatograma si un detector sensible la concentración normalmente un detector de índice de refracción (RI) está conectado en línea con el fotómetro multi-ángulo de dispersión de luz láser (LS). La técnica elimina la necesidad de una calibración de la columna. En el sistema de GPC/LS, la fase móvil utilizada fue tolueno a de grado HPLC una velocidad de flujo constante de 1 mLmin⁻¹ [31]. Este sistema utiliza el incremento en el índice de refracción (dn/dc) para calcular la concentración en cada volumen de elución y la recuperación de la masa de las columnas. El valor de dn/dc para PDMS de 0.093 mLg⁻¹ se utiliza en la caracterización de los pesos moleculares [32]. La precisión de la recuperación de masa depende de la constante del RI y del caudal sean correctos. La masa inyectada, también debe ser precisa [31]. Soluciones de 1.25 a 10 x 10⁻³ g mL⁻¹ se utilizaron en el análisis.

2.3. Resultados y Discusión

2.3.1. Caracterización de la Sílica-alúmina y la Bentonita

Las características químicas y texturales de la sílica-alúmina y bentonita fueron obtenidas (Tabla 1). Como se puede observar se produjo un aumento en la cantidad de sitios ácidos en los dos materiales utilizados como catalizadores (58% para la sílica-alúmina y 68% para la bentonita) con respecto a los materiales no tratados. Como consecuencia del tratamiento ácido, una de-aluminización en los materiales originales se observó. Se analizaron semi-cuantitativamente mediante la identificación de la concentración de aluminio a partir de las soluciones de NaOH utilizado en la neutralización de HCl durante la determinación de ácido sitios. El tratamiento con ácido trae consigo una importante disminución de la superficie y volumen de poros. En el caso de la sílica-alúmina que era 89% y 81% respectivamente. En el caso de la bentonita se produjo una disminución de 38% en área superficial sin ningún efecto sobre el volumen de poro. Estos cambios se consideran asociados con la pérdida de aluminio en ambos materiales causada por la modificación estructural del material debido al tratamiento ácido.

Tabla 1. Propiedades químicas y texturales de sílica-alúmina y bentonita antes y después del tratamiento ácido

Material	Sitios ácidos (mEq/g)	S_{BET} (m²/g)	V_p (cc/g)	D_p (Å)
Sílica-alúmina	1.62	160	0.32	90
Sílica-alúmina tratada	2.56	17	0.06	150
Bentonita	0.81	47	0.07	63
Bentonita tratada	1.36	29	0.07	107

La cuantificación de sitios ácidos se obtuvo por un método volumétrico ácido-base. S_{BET} , V_p y D_p se obtuvieron por el método BET utilizando isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

La modificación estructural descrita también puede ser apoyada por el cambio manifestado en las formas de isotermas de adsorción de nitrógeno de los dos materiales antes y después del tratamiento ácido (figuras 4-5). En los materiales tratados, la isoterma de adsorción-desorción disminuyó la capacidad de adsorción por aproximadamente 5 veces en comparación con la muestra analizada antes del tratamiento ácido. Al mismo tiempo, la forma de la isoterma mencionada anteriormente cambió ligeramente y el cambio puede estar vinculado a una evolución a una forma más regular de los poros o espacios entre las capas. Nótese que después del tratamiento con ácido la forma de las isotermas de adsorción y desorción, fueron similares.

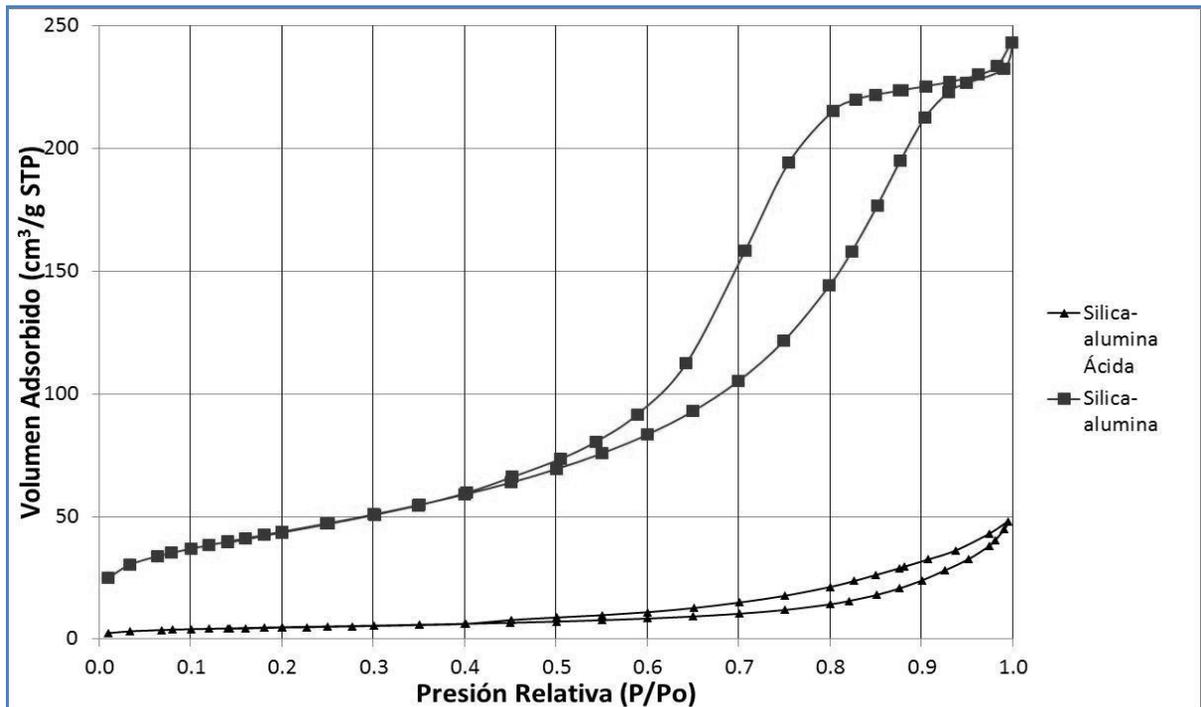


Figura 4. Isotermas de sílica-alúmina sintética antes y después del tratamiento ácido.

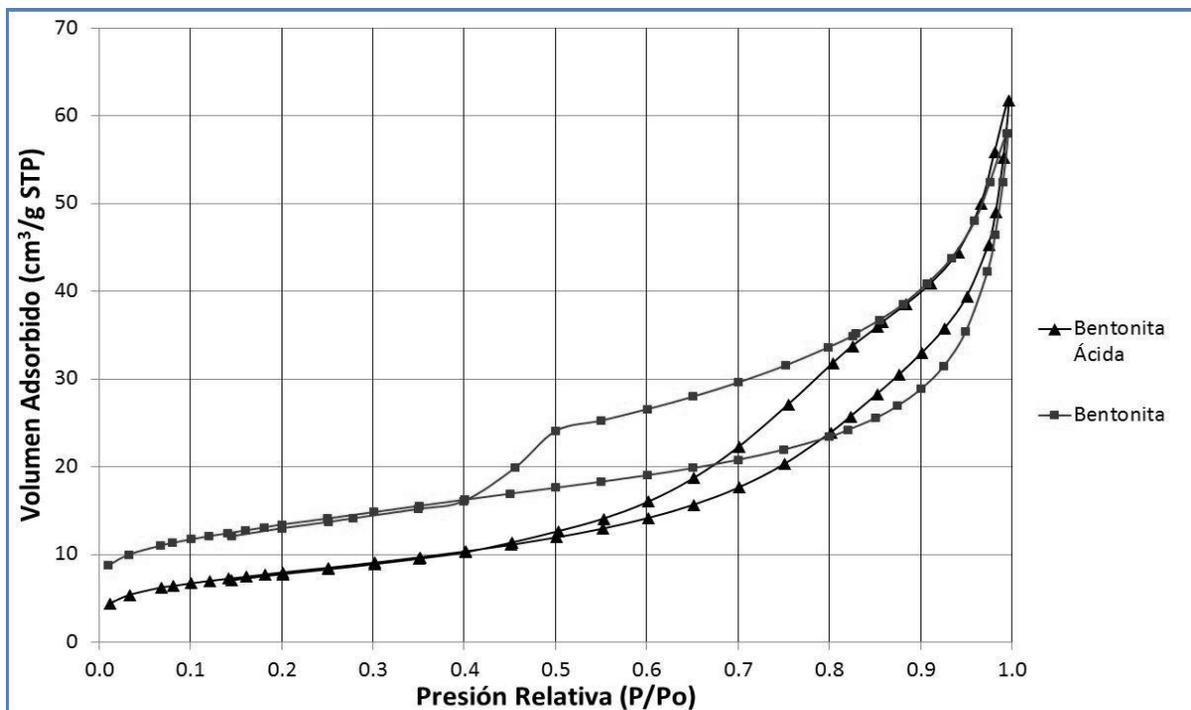


Figura 5. Isotermas de bentonita antes y después del tratamiento ácido

De los resultados obtenidos por FTIR, en la sílica-alúmina, se observaron bandas en 3400 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} indicando la presencia de agua. Además, se muestran bandas características a 1100 cm^{-1} y 470 cm^{-1} correspondiente a vibraciones del enlace Si-O. Para la bentonita, las bandas en 3680 cm^{-1} y 910 cm^{-1} , características de enlaces Al-OH, desaparecieron una vez que el tratamiento con ácido se completó [13, 14] (véase figuras 6-7).

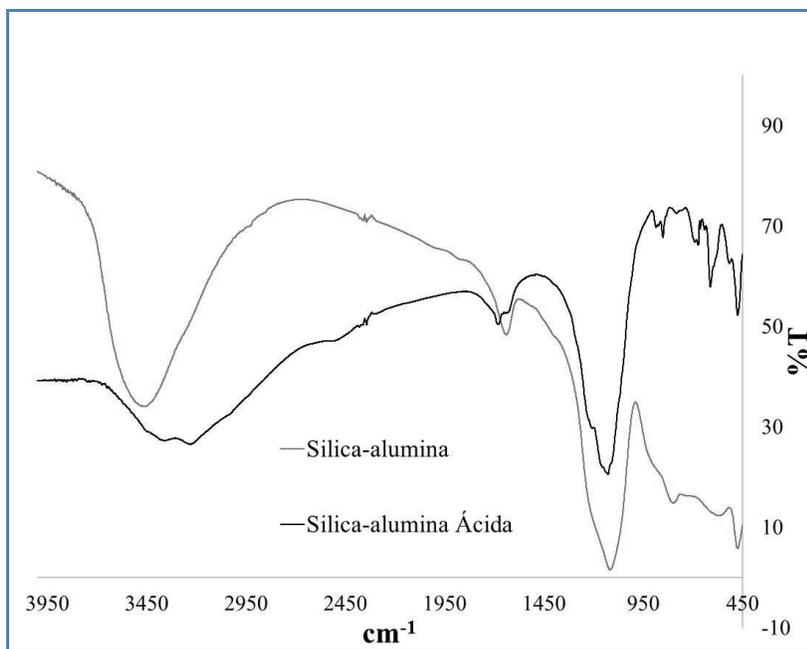


Figura 6. Espectros de infrarrojo de sílica-alúmina sintética, antes y después del tratamiento ácido

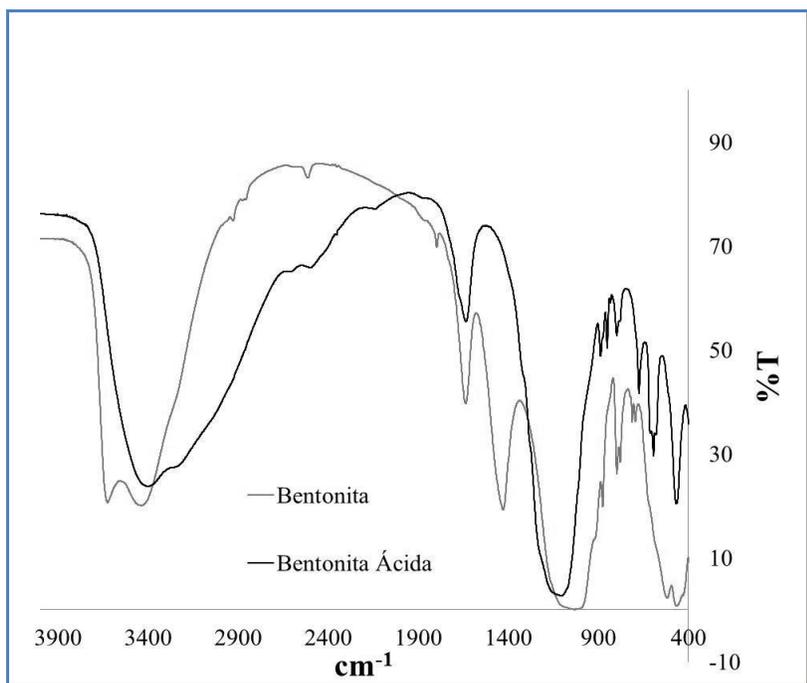
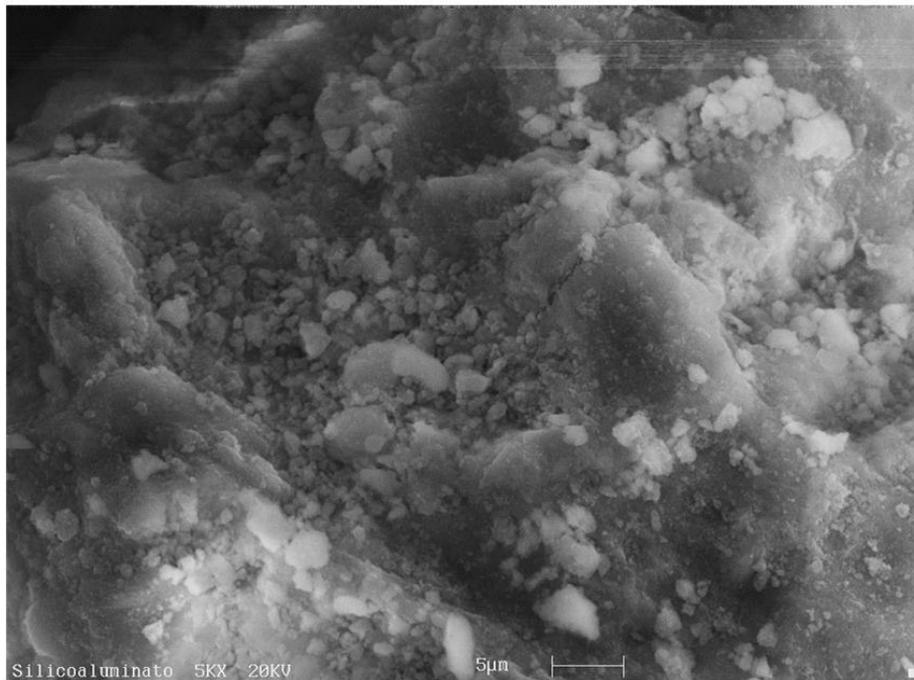
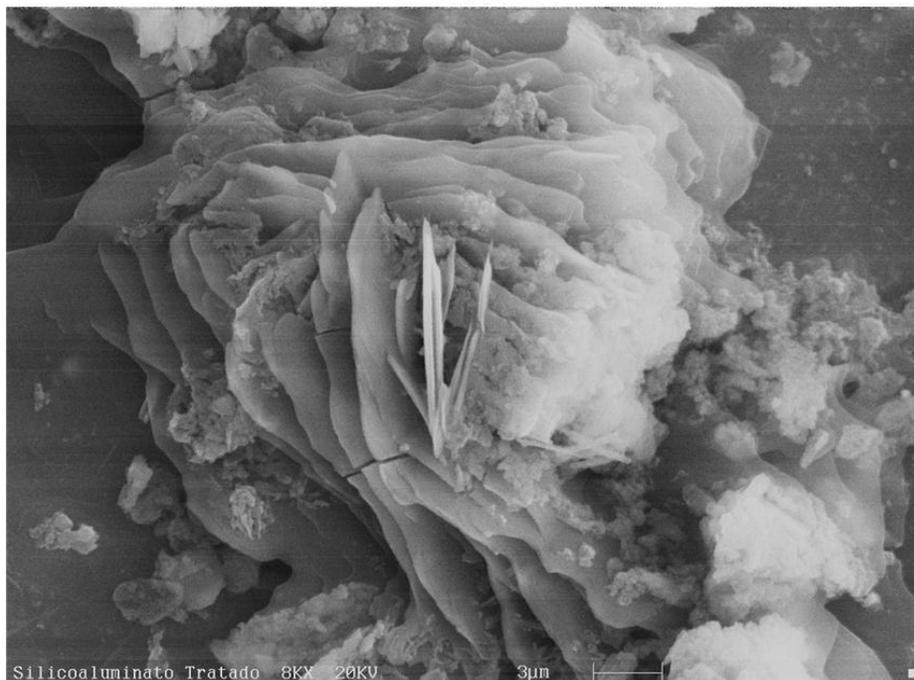


Figura 7. Espectros de infrarrojo de la bentonita antes y después del tratamiento ácido

Basado en los resultados de SEM se concluyó que la pérdida de aluminio en los dos materiales resultó en un cambio en la morfología del material (Figuras 8-9). Nótese que tanto la estructura de la sílica-alúmina, así como bentonita después del tratamiento, muestran una morfología laminar con espacios laminares, entre mayores de 1 micra.

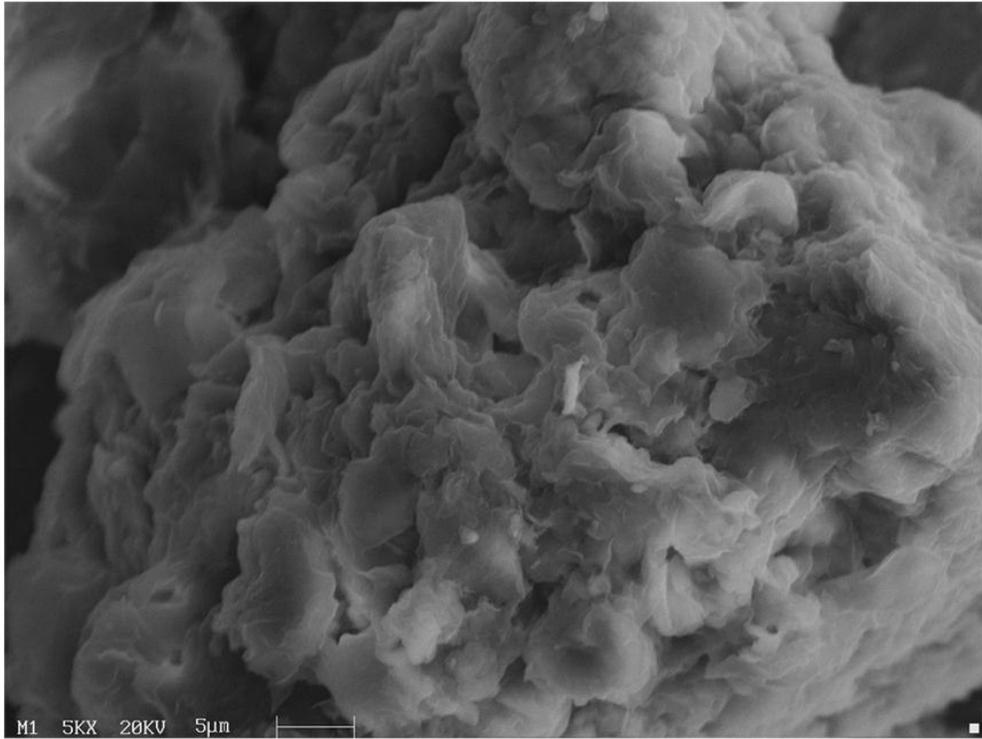


(A)

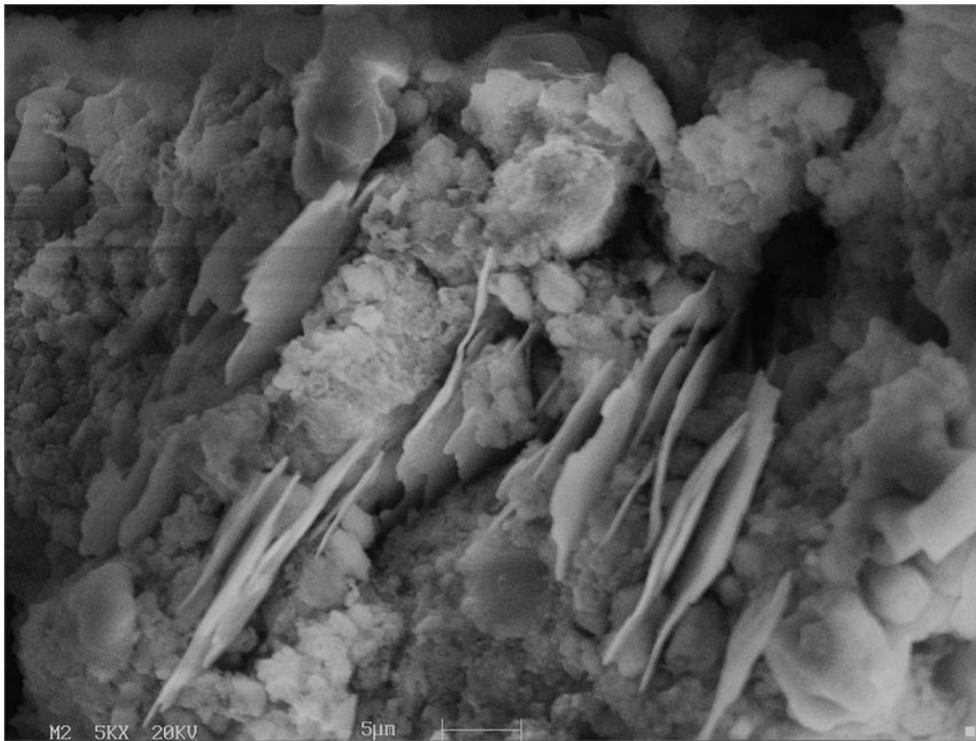


(B)

Figura 8. A) SEM de sílica-alúmina sintética B) SEM de sílica-alúmina sintética tratada con ácido



(A)



(B)

Figura 9. A) SEM de bentonita B) SEM de bentonita tratada con ácido

La modificación estructural de los materiales fue estudiada por DRX (Figuras 10 y 11) también. Las señales de alúmina ($2\theta = 45^\circ$ y 67°) y las señales de montmorillonita ($2\theta = 6, 22$ y 34°) desaparecieron cuando ambos materiales fueron tratado con ácido [33, 34]. Después del tratamiento ácido, dos nuevas señales se observaron en el patrón de difracción de sílica-alúmina (Figura 10). Tales nuevas señales pueden estar probablemente asociadas a SEM (Figura 8B) y relacionadas con un efecto cooperativo asociado a la formación de la morfología lamelar con espacios inter laminares observados. Como consecuencia, un cierto nivel de orden molecular esta ocurriendo en lugar de la formación de una nueva estructura atómica.

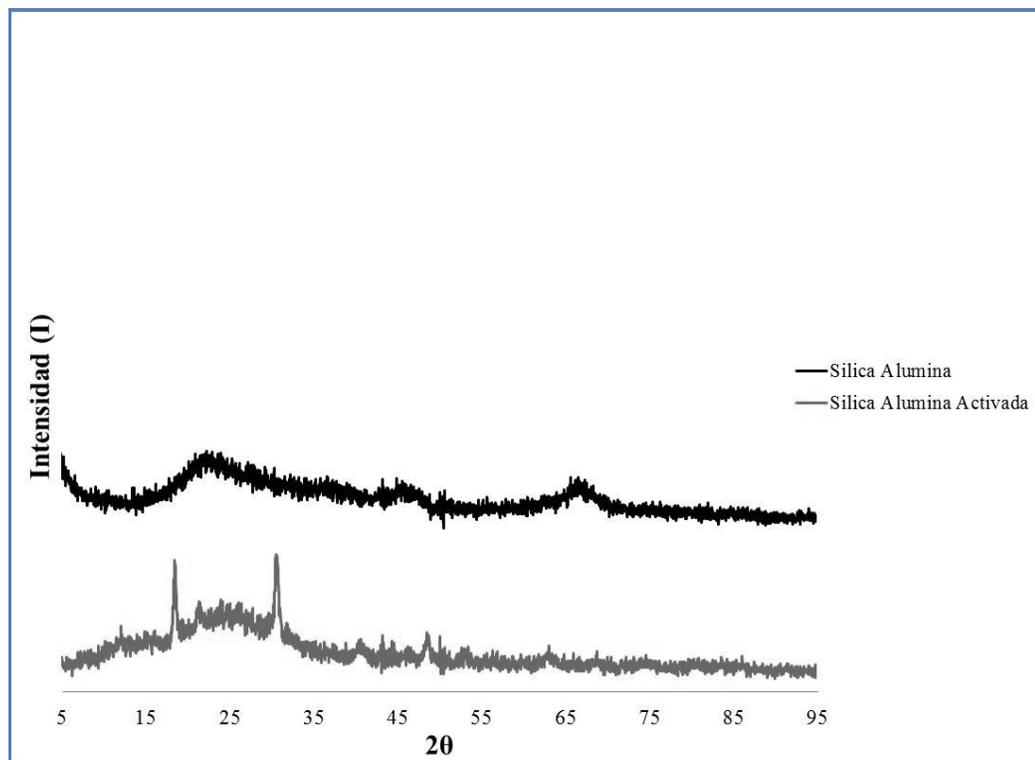


Figura 10. Patrones de difracción de rayos X para sílica-alúmina, antes y después del tratamiento ácido

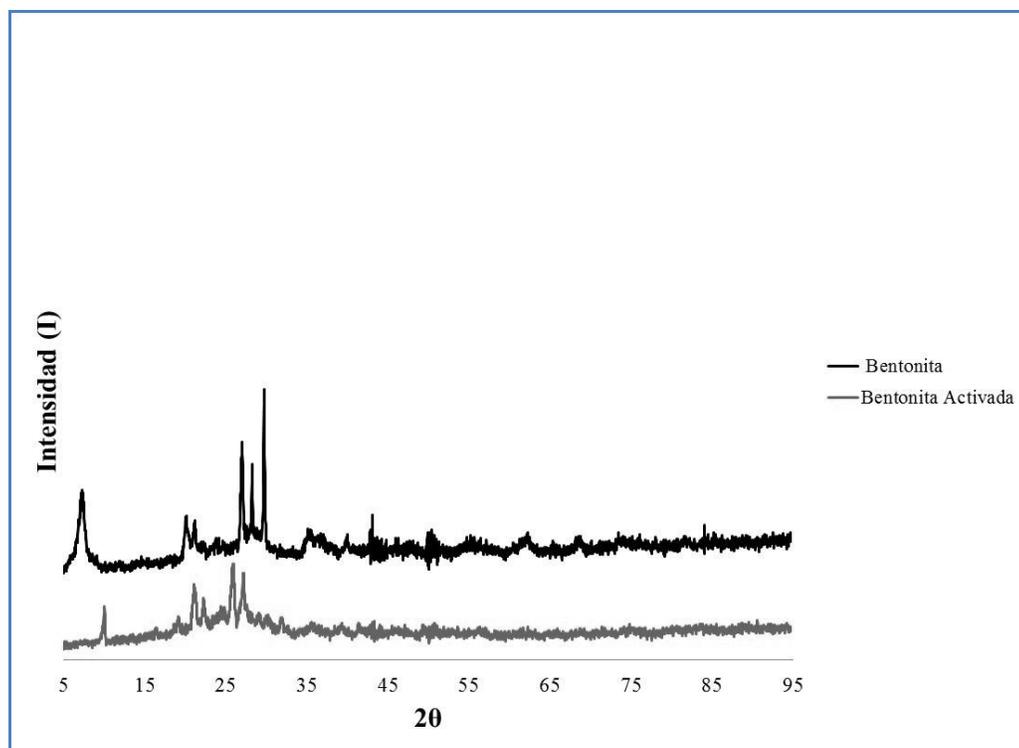


Figura 11. Patrones de difracción de rayos X para bentonita antes y después del tratamiento ácido

2.3.2. Análisis de la Polimerización y Caracterización del PDMS

Cadenas moleculares de PDMS obtenidas de la ROP de D_3 y D_4 utilizando catalizadores ácidos sílica-alúmina y bentonita se caracterizaron por FTIR, ^{29}Si NMR en disolución de CDCl_3 , y por GPC/LS. Espectros de FTIR mostraron la presencia de bandas características del esqueleto de PDMS. La señal de 1010 cm^{-1} , típica de vibraciones del enlace Si-O-Si, corresponde a la cadena principal. Otras vibraciones características fueron encontrados en 1257 cm^{-1} y 789 cm^{-1} , debido a las deformaciones y elongaciones de los enlaces de carbono-silicio [15] (véase Figuras 12-13).

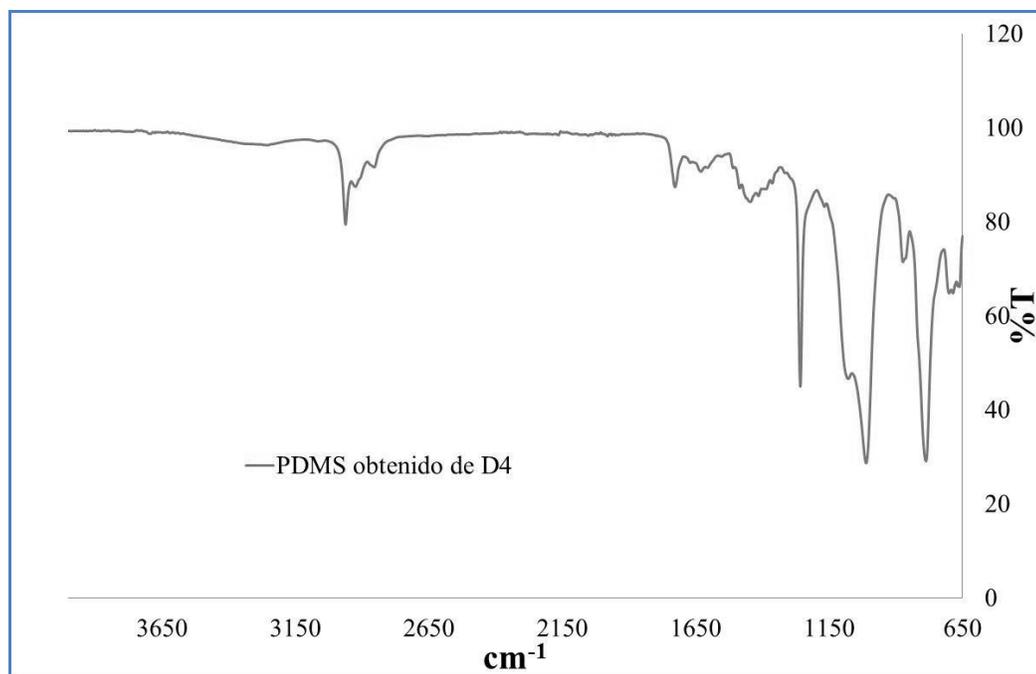


Figura 12. Espectro de IR del PDMS obtenido a partir de una polimerización ilustrativa utilizando D₄ como un monómero

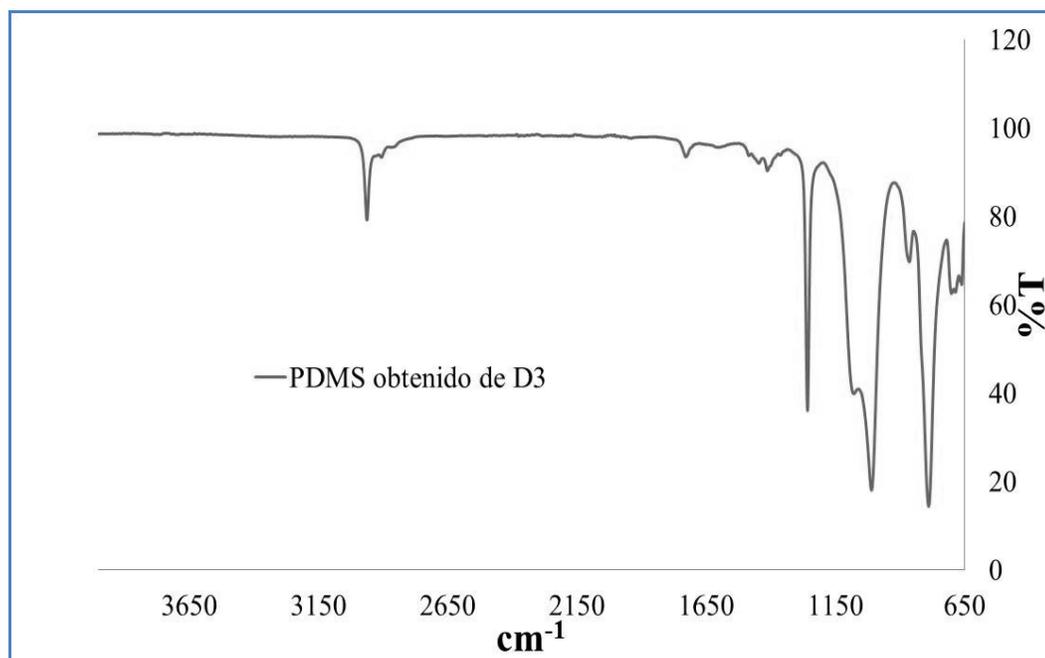


Figura 13. Espectro de IR del PDMS obtenido a partir de una polimerización ilustrativa utilizando D₃ como un monómero

Los polisiloxanos obtenidos también se caracterizaron por RNM de ^{29}Si en disolución. En base a los espectros, se observan la presencia de cadenas de PDMS cuyos desplazamientos químicos aparecen alrededor de -22 ppm. Un espectro ilustrativo de RNM ^{29}Si de la ROP de D_4 se presenta en la Figura 14. En el caso de ROP del D_4 , en general una pequeña cantidad del monómero se observó (-20 ppm) [15]. De los espectros, una señal que corresponde al grupo terminal trimetilsililo se detectó (7.25 ppm), que está asociada a su vez a las cadenas de PDMS en función de la relación entre la masa calculada de MM a la masa de PDMS analizado desde el sistema acoplado de GPC/LS. Posiblemente, la masa bloqueador MM influye en la masa de polímero obtenido. Otras señales observadas fueron asignadas a D_5 y D_6 residuales, no cuantificadas debido a la secuencia de pulsos de ^{29}Si NMR utilizada fue INEPT.

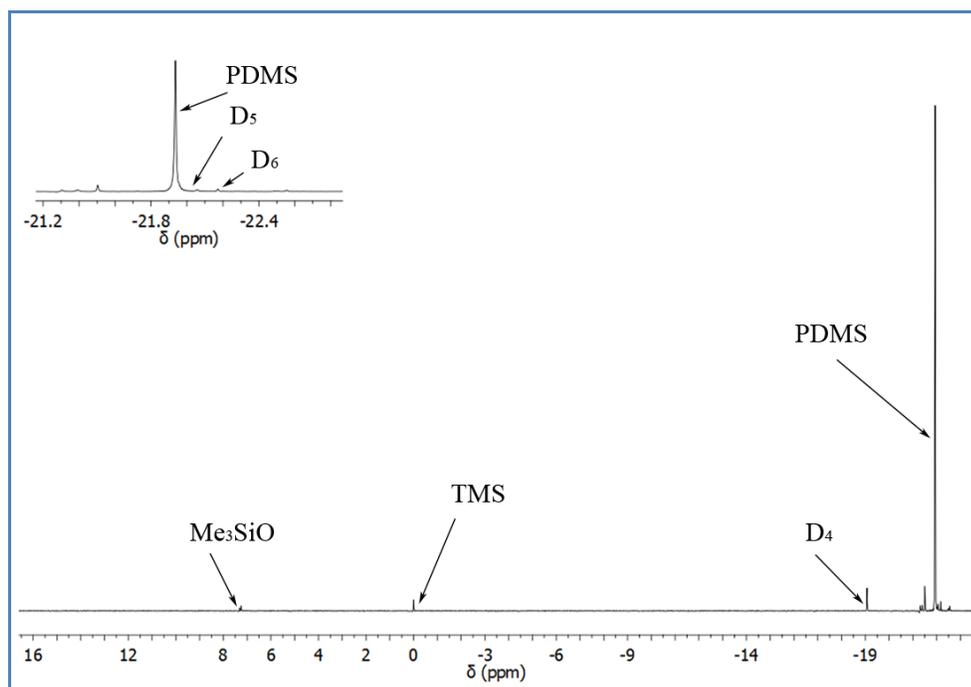


Figura 14. Espectro ilustrativo de RNM ^{29}Si en disolución de CDCl_3 de la polimerización del D_4 utilizando sílica-alúmina sintética como catalizador

Por otro lado, en la ROP utilizando D₃ la ausencia del desplazamiento característico del monómero a -9 ppm indicó que se consumió completamente durante el proceso [15].

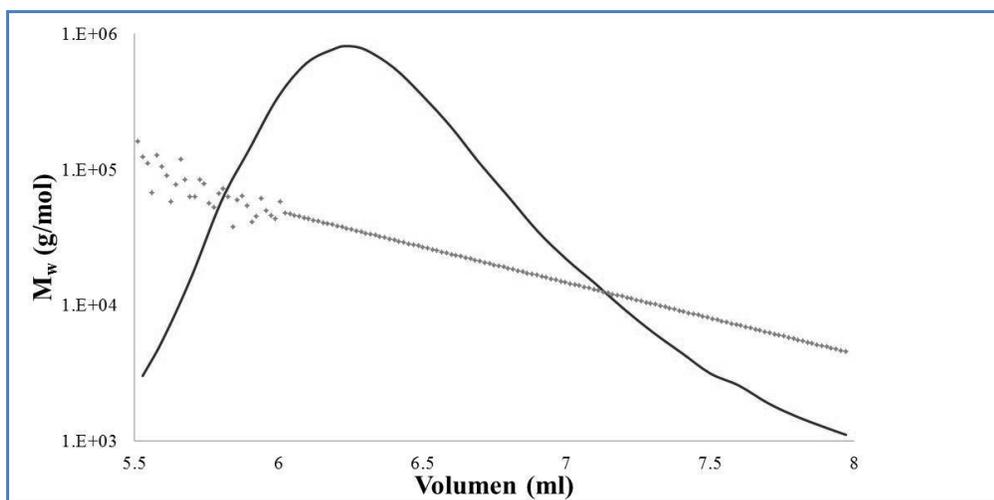


Figura 15. GPC ilustrativo para el PDMS obtenido por ROP utilizando sílica-alúmina sintética como catalizador ácido inorgánico

En la Figura 15 se presenta la superposición de la señal de IR en el gráfico de peso molecular como una función del volumen de retención: i. e., un cromatograma típico en el intervalo de 5.5 a 8 mL, que corresponde a las cadenas de PDMS y una segunda fracción en el intervalo de 8.5 a 9.3 mL (véase el recuadro en la figura) que muestra un aumento en el peso molecular a tiempo de retención superior. Este comportamiento inusual está probablemente relacionado con la presencia de una mezcla de los ciclos de siloxanos. Nótese que la señal de RI muestra a los picos: el primero correspondiente a las cadenas de PDMS y el segundo identifica otras especies (probablemente la mezcla de los ciclos de siloxanos). Por otro lado, la masa de PDMS fue monitorizada usando el sistema de GPC/LS. Con el fin de tener una medición exacta de la masa por el sistema de GPC/LS, es muy importante calibrar el detector de IR para el sistema de GPC/LS. La calibración de IR (β) relaciona el voltaje de salida del detector a los cambios en el índice de refracción en solución (2) [31]

$$\Delta n_i = \beta(V_i - V_{i, baseline}) \quad (2)$$

Las concentraciones se calculan a partir de (3)

$$c_i = \frac{\Delta n_i}{dn/dc} \quad (3)$$

Al añadir el producto de c_i y el cambio en el volumen de retención (ΔRV) para todas las secciones de un pico, el sistema GPC/LS puede calcular la masa eluida, $m_{calculated}$ (4):

$$m_{calculated} = \sum_{peak} c_i \Delta RV \quad (4)$$

En base el cálculo de masa por GPC/LS, el porcentaje de la masa de polímero fue de 13% de la masa total inyectada. Esto sugiere que el rendimiento del polímero fue bajo y probablemente la mayoría de la masa se transforma en otras especies durante la síntesis del polímero.

Se presentan los resultados representativos de los experimentos realizados en la Tabla 2. El tipo de ciclosiloxano empleado, el catalizador y la cantidad utilizada, el peso molecular (M_n) y polidispersidad obtenidos para las muestras de PDMS se muestran todos.

Tabla 2. Reacciones ROP ilustrativas utilizando D₃, D₄ y sílica-alúmina y bentonita como catalizadores

Monómero	Catalizador	Cantidad de catalizador (g)	Catalizador re-utilizado	M _n (g mol ⁻¹)	M _w (g mol ⁻¹)	M _w /M _n
D ₃	Sílica- alúmina	0.1	No	36,192.00	50,467.00	1.39
D ₄	Sílica- alúmina	0.05	No	12,999.00	38,289.00	2.95
D ₃	Sílica- alúmina	0.1	No	1,802.00	3,253.00	1.81
D ₄	Sílica- alúmina	0.2	Si	47,382.00	62,683.00	1.32
D ₄	Bentonita	0.2	No	100,845.00	156,778.00	1.55
D ₄	Bentonita	0.3	No	29,808.00	39,198.00	1.32

El peso molecular del polímero y la polidispersidad se obtuvieron a partir del sistema acoplado GPC/LS.

Se presenta un análisis del peso molecular y la polidispersidad. Aumentar la cantidad de sílica-alúmina en la ROP del D₄ de 0.05 a 0.1 g disminuyó considerablemente el peso molecular (M_n = 13 kgmol⁻¹ a 1.8 kgmol⁻¹), asociado con una disminución en la polidispersidad (2.95 frente a 1.81). Estos valores sugieren que un aumento en la concentración de catalizador condujo a un menor M_n con una dimensión de la cadena molecular más homogénea. Mediante el uso de 0.2 g, sin embargo, el peso molecular disminuyó drásticamente sin ser detectado por el sistema de análisis.

Los cambios en el peso molecular posiblemente podrían explicarse porque la cantidad de sitios ácidos era muy alta cuando se empleo 0.2 g de catalizador, evitando de alguna manera la formación de cadenas largas. El catalizador fue recuperado después de la filtración al

vacío, se secó y se reutilizó para una segunda polimerización de una muestra fresca del D₄. Como se observó (Tabla 2), la sílica-alúmina recuperada era activa en una segunda polimerización. De hecho, es notable que el peso molecular de PDMS obtenido en el polimerización de la segunda resultó ser la más alta en este trabajo correspondiente a la sílica-alúmina utilizada como catalizador. Como resultado, se puede sugerir que tal vez cuando el catalizador de sílica-alúmina fue re-utilizada en la segunda polimerización, los sitios ácidos se han optimizado para promover con éxito la polimerización (véase espectro de ²⁹Si NMR en Figura 16). En la segunda polimerización un aumento en el peso molecular ($M_n = 47 \text{ kgmol}^{-1}$ vs 1.8 kgmol^{-1}) y una disminución en la polidispersidad (1.32 frente a 1.81) se observó. Chen *et al.* [11] han obtenido pesos moleculares similares de PDMS ($M_n = 6\text{-}123 \text{ kgmol}^{-1}$) y la polidispersidad ($M_w/M_n = 1.26$ a 1.45). El resultado condujo a una tercera polimerización recuperando de nuevo el catalizador. En este caso, la disminución de la actividad fue tal que no hubo masa molecular del polímero detectada por el sistema de acoplado GPC/LS, así como, existía la presencia del D₄ sin abrir a -20 ppm por ²⁹Si NMR [15]. En este caso, la señal del bloqueador MM no se observó (véase Figura 17).

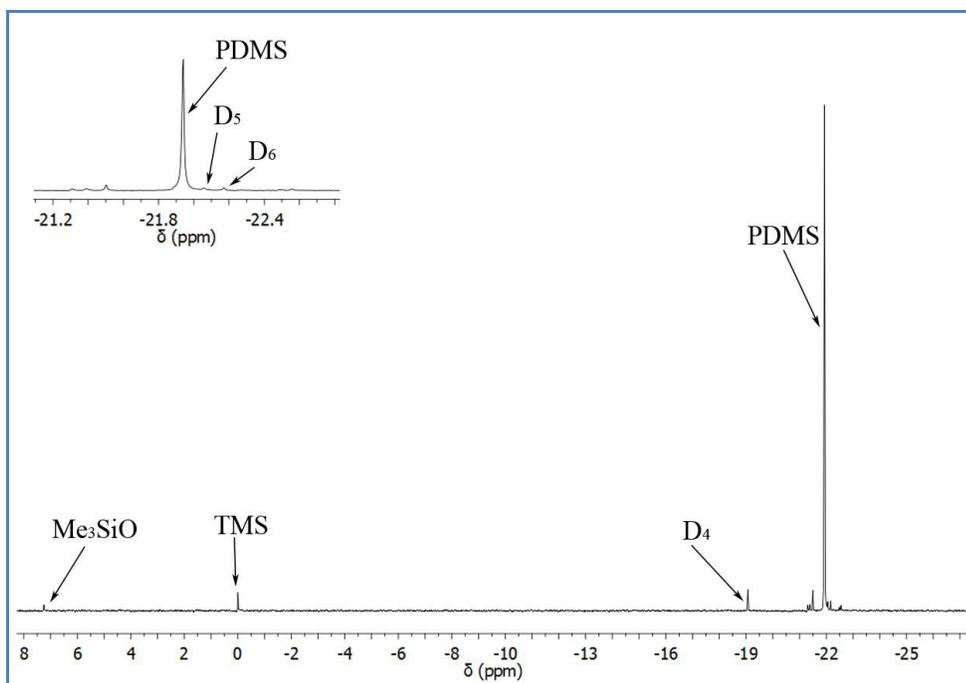


Figura 16. Secuencia INEPT del espectro de ^{29}Si RNM en disolución de CDCl_3 del D_4 . Segunda polimerización utilizando sílica-alúmina reciclado como iniciador

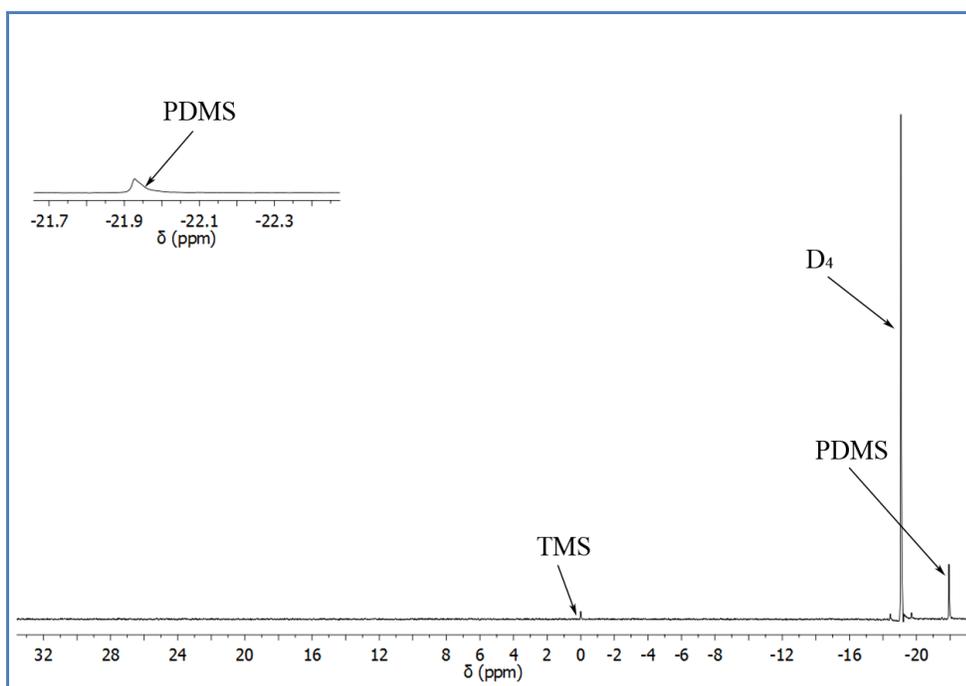


Figura 17. Secuencia INEPT del espectro de ^{29}Si RNM en disolución de CDCl_3 del D_4 . Tercera polimerización utilizando sílica-alúmina reciclado como iniciador

Una discusión fue hecha con respecto a la tendencia en los valores de peso molecular obtenidos a partir de la ROP del D₃ contra la del D₄ usando la misma cantidad de sílica-alúmina (0.1 g). El peso molecular para PDMS obtenido a partir del D₃ fue mayor ($M_n = 36 \text{ kgmol}^{-1}$ vs 1.8 kgmol^{-1}) como se esperaba. Por otro lado, la polidispersidad disminuyó (1.39 frente a 1.81). Entonces, la polimerización del D₃ tuvo por mucho más homogeneidad en la dimensión de cadena molecular que la polimerización del D₄. Vale la pena señalar, que de acuerdo a los datos de la NMR del D₃ fue consumido totalmente.

Cuando la bentonita se utilizó como catalizador y el D₄ como monómero, un peso molecular más alto se alcanzó usando 0.2 g de catalizador ($M_n = 100 \text{ kgmol}^{-1}$) con una polidispersidad de 1.55. Por otro lado, con 0.3 g de catalizador un peso molecular de 29 kgmol^{-1} y una polidispersidad de 1.32 se obtuvieron. Estos resultados podrían ser explicados de la siguiente manera: cuando un exceso de sitios ácidos están presentes, la masa molecular obtenida fue menor con una mayor homogeneidad en la dimensión de cadena molecular. Este efecto fue similar al utilizar ambos catalizadores. Chen *et al.* [11] reportó valores similares de peso molecular, y de polidispersidad.

De acuerdo con los resultados presentados (Tabla 1), la concentración de sitios ácidos de sílica-alúmina fue mayor que la bentonita. Al obtener PDMS, pesos moleculares más altos se obtuvieron cuando el catalizador utilizado fue bentonita. Al momento, fue difícil comparar el comportamiento de la ROP de ciclos D₃ y D₄ en relación con el tipo de catalizador y la cantidad utilizada. El peso molecular obtenido fue altamente dependiente de la cantidad de catalizador y la tensión del anillo.

De acuerdo con las observaciones experimentales, una primera aproximación al mecanismo de polimerización es sugerido: Inicialmente, un período de inducción dependiente de la concentración y tipo de catalizador donde se adsorbe el monómero en la superficie del catalizador. El período de inducción puede estar relacionado con la accesibilidad del monómero a los sitios ácidos. El siguiente paso es la propagación indicado por un aumento

visual en la viscosidad que conduce a la formación de cadenas con diferente masa molecular. El tiempo de reacción de 24 horas fue largo y probablemente algunas cadenas ya formadas estuvieron en contacto con los sitios ácidos. Como el bloqueador MM se añadió al final se sugiere (a partir de la observación de los grupos trimetilsililo en espectros de ^{29}Si NMR) que MM está asociado a cadenas de polímero relativamente homogéneas, esto va de acuerdo con los valores reportados de polidispersidad. El bajo rendimiento de PDMS obtenido es posiblemente un indicio de que en el proceso otros eventos ocurrieron debido a la detección de porcentaje de masa importante en el sistema GPC/LS (formación de ciclosiloxanos, de-polimerización, entrecruzamiento y gelificación). Un estudio adicional relacionado con la adición de MM al comienzo de la reacción es claramente necesario con el fin de comparar los resultados y si tal es el caso, buscar una redistribución más eficiente y control de masa molar de las cadenas poliméricas. Actualmente, la velocidad de la reacción de polimerización no se ha estudiado.

Los resultados fueron alentadores, sin embargo, la cantidad de catalizador a utilizar y por consiguiente la cantidad óptima de sitios ácidos se debe investigar más en detalle.

2.4. Conclusiones

- Se han aplicado como catalizadores en la polimerización de apertura de anillo de ciclosiloxanos D_3 y D_4 para obtener PDMS, sílica-alúmina (cuya síntesis se ha descrito) y bentonita natural. Tales catalizadores resultan ser una buena opción para ROP catiónica heterogénea de ciclosiloxanos.
- El aumento de sitios ácidos a través de tratamiento con ácido resultó en una de-aluminización de los materiales que hizo que la polimerización de ciclosiloxanos posible. El cambio estructural del material, causado por la pérdida de aluminio, creando las condiciones químicas necesarias que promueven el proceso de polimerización. De acuerdo con la caracterización del catalizador se puede sugerir

que existe una relación evidente entre la modificación estructural y su actividad: materiales sin tratamiento ácido no promovieron la polimerización. La sílica-alúmina aparentemente mantiene la actividad después de ser utilizado en una primera polimerización, aunque este efecto también podría ser debido a un exceso de la cantidad de sitios ácidos que incrementan la población de cadenas en crecimiento que a su vez conduce a un polímero de masa molar menor formado en su primer uso.

- De acuerdo con el detector de masas RI del sistema acoplado GPC/LS, el rendimiento del polímero fue bajo. Un mecanismo preliminar tratando de explicar el bajo rendimiento y también la manera como ocurrió la polimerización se ha propuesto. Con el fin de aumentar el rendimiento de polímero se necesitan estudios adicionales.
- Los catalizadores se obtuvieron a partir de un procedimiento relativamente sencillo y económico y fueron fáciles de separar del medio de reacción. Los resultados conducen a nuevos estudios relacionados con la optimización de sitios ácidos en del materiales diseñados para el propósito de estudiar el ROP de diferentes tipos de ciclosiloxanos, incluyendo aquellos con grupos laterales voluminosas.

2.5. Referencias

1. S. Lacombe, D. Maerseault, P. Caullet, H. Kessler, E. Benazzi, A. Jouve. To Institut Français du Pétrole. French patent no. 65586447 (2003).
2. U.K. Saha, L. Liu, M. Kozak, P.M. Huang, *Soil Science. Soc. Am. J.*, 68, 1197. (2004)
3. C. Volzone, A.M. Cesio, *Mat. Res.*, 12, 191 (2009)
4. A. A. Vaidya, V.G. Kuma, *J. Appl. Polym. Sci.*, 70, 629 (1998)
5. K.M. Dontsova, L.D. Norton, C.T. Johnston, J.M. Bigham, *Soil Science Soc. Am. J.*, 68, 1218 (2004)

6. V. Taberero, C. Camejo, P. Terreros, M. Alba, T., *Mat.*, 3,1015 (2010)
7. L. Souli, A. Harrane, R. Meghabar, M.B. Lahrech, M. Belbachir, *Biointerf. Res. Appl. Chem.*, 1(5), 196 (2011)
8. Jones G., Wataru and Chojnowski J., *Silicon Containing Polymers and Technology of their Synthesis and Applications*, (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 2001) pp. 17-42, 185-213
9. West R., Allcock H., Mark J., in *Polysiloxanes and Related Polymers, Inorganic Polymers*, 2nd Ed (Oxford University Press, New York, 2005) p. 154.
10. L. Interrante, Q. Shen, *Macromol.* 30, 5485 (1997)
11. B. Chen, X. Zhan, L. Yi, F. Chen, *Chin. J. Chem. Eng.*, 15, 661 (2007)
12. H.P. Boehm, *Adv. Catal.*, 16, 179 (1966)
13. T.Y. Corredor, B.J. Pinzón, *Revista Colombiana de Química.*, 23, 33 (1994)
14. Y. Vargas-Rodríguez, V. Gómez-Vidales, E. Vázquez-Labastida, A. García-Borquez, G. Aguilar-Sahagún, H. Murrieta-Sánchez, M. Salmon, *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas.*, 25, 135 (2008)
15. A.L. Smith, *Analysis of Silicones*, (Wiley-Interscience, New York, 1975)
16. N.N. Baglei, M.T. Vysokomolek., *Soedin. Serv. A.*, 20(11), 2473 (1978)
17. M.T. Bryk, I.E. Skobets, N.G. Vasilév. *Kinetik. Katal.*, 19(4), 904 (1978)
18. M.T. Bryk, I.E. Skobets, N.G. Vasil'ev. O.D. Kurilenko, *Proc. Ukrainian Acad. Sci. Ser. B: Geol. Chem. Biol. Sci.*, 2, 124 (1978)
19. I.E. Skobets, F.D. Ovcharenko, M.T. Bryk, N.G. Vasil'ev. *Kollois. Zhur.*, 43(3), 501 (1979)
20. M.T. Bryk, N.N. Baglei, N.G. Vasil'ev, F.D. Ovcharenko. *Doklad. Akad. N.*, 254(5), 1144 (1980)
21. M.T. Bryk, N.N. Baglei., *Kinetik. Katal.* 21(4), 963 (1980)
22. N. Baglei, M.T. Bryk. *Ukrain. Khimi. Z.* 47(4), 409 (1981)

23. Ganachaud François and Boileau, *Siloxane-Containing Polymers in Handbook of Ring-Opening Polymerization*, Dubois P., Coulembier O., Raquez Jean-Marie, (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2009), pp. 65-95
24. Cazacu, M. and Marcu, M., *Macromolecular Reports*, A32, 1019 (1995)
25. Sawacuchi, T. and Seno, M., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 34, 3625 (1996)
26. Feng, S. , Zhang , J. , Wang , D. and Wu ,M. , Yu , Z., *J. Appl. Polym. Sci.*, 94, 110. (2004)
27. Dvornic, P. R., Govedarica , M.N., Jovanovic, J.D. , Gerov, V.V. and Antic , P. M. *Polymer Bulletin*, 35 , 539 (1995)
28. Govedarica, M., *Journal of the Serbian Chemical Society*, 65, 639 (2000)
29. Djinovic, V.M., Antic, V.V., Djonlagic, J. and Govedarica, M.N., *Reactive and Functional Polymers*, 44, 299 (2000)
30. Govedarica, M.N. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 66, 429 (2001)
31. Villegas J. A., Olayo R., Cervantes J., *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 7, 1, 51 (1997)
32. Villegas J. A., Olayo R., Cervantes J., *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 13, 4, 205 (2003)
33. Ying Li, Qihua Yang, Jie Yang, Can Li, *J. Porous Mater*, 13: 187 (2006)
34. Önal M., Sarikaya T., Alemdaroğlu T, Bozdoğan I., *Turk. J. Chem.*, 26, 409 (2002)

**Capítulo III: Síntesis y propiedades
en disolución de homo polisiloxanos
asimétricos Gaussianos con un
grupo lateral voluminoso**

En este capítulo se describe la síntesis de dos polímeros Gaussianos PSBG (PMHS y PMHepS). La ruta seleccionada para la síntesis es ROP catiónica utilizando como catalizador sílica-alúmina obtenida por precipitación de una solución ácida de sulfato de aluminio. La caracterización estructural de PMHS y PMHepS se realizó por ^{29}Si RNM y algunas propiedades de los polímeros en solución de un buen disolvente (tolueno) fueron estudiados. El estudio del PMHS y PMHepS en solución se lleva a cabo utilizando un sistema de GPC / LS acoplado.

3.1. Síntesis de Polisiloxanos con grupos laterales alquilo abultados

A continuación se presentan los resultados de la síntesis y caracterización en disolución de los homopolisiloxanos asimétricos Gaussianos

3.1.1. Metodología

3.1.1.1. Materiales

Los reactivos utilizados fueron: Óxido de zinc (<99%), acetato de etilo anhidro (> 99%), anhidro diethyleter (> 99%), cloroformo deuterado (> 99%) y hexametildisiloxano (MM) (> 98%), que fue empleado como bloqueador de cadena, que se adquirieron de Aldrich (México), y se utilizaron como se recibieron, mientras que, n-hexilmetildiclorosilano y n-heptilmetildiclorosilano fueron adquiridos de Gelest (EE.UU.), y se utilizaron tal como se recibieron. El cloroformo, sulfato de sodio (> 99%) y grado HPLC tolueno empleado para el análisis GPC/LS se adquirió de Karal (México).

3.1.1.2. Síntesis de la sílica-alumina

La síntesis y caracterización completa del catalizador de sílica-alúmina se ha descrito en el capítulo anterior, y de acuerdo con las propiedades de textura que fueron determinadas, se consideró adecuado para ser utilizado como catalizador en la ROP de ciclosiloxanos [1].

3.1.1.3. Tratamiento ácido de la sílica-alumina

El procedimiento es el mismo que el descrito en el capítulo anterior para la síntesis de PDMS [1].

3.1.1.4. Síntesis de ciclotrisiloxanos con un grupo lateral alquilo abultado

En un procedimiento general, en un matraz de 250 mL de tres bocas, conectado a un condensador en atmósfera de nitrógeno inerte, una disolución de n-hexilmetildiclorosilano (5 g \approx 0.025 mol) y acetato de etilo (10 mL) se añadió lentamente a una mezcla de óxido de zinc (3g \approx 0.036 mol) y acetato de etilo (10 mL) en una relación molar de 1:1.46. En el caso de n-heptilmetildiclorosilano, la cantidad de diclorosilano empleado fue (5 g \approx 0.023 moles) en acetato de etilo (10 mL) de solución, que se añadió a una mezcla de óxido de zinc (3g \approx 0.036 mol) y acetato de etilo (10 mL) en una relación molar de 1:1.55. El tiempo de reacción fue de una hora, observándose durante este período un típica reacción exotérmica. Los productos no deseados y reactantes restantes fueron neutralizados a través de una disolución saturada de bicarbonato de sodio. El precipitado formado se filtró y se separó posteriormente. La fase orgánica se extrajo varias veces con éter dietílico y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Los disolventes se eliminaron por destilación a vacío para obtener una mezcla de ciclosiloxanos [2]. Para la separación de ciclosiloxanos un sistema de destilación flash fue empleado [3]. Una mezcla de principalmente D₃^{Hexa} que contiene algo del D₄^{Hexa} (en el caso del D₃^{Hepta} cierto D₄^{Hepta}) siempre se obtuvo. Los ciclosiloxanos fueron

caracterizados con RNM de (INEPT) ^{29}Si , ^{13}C y ^1H en disolución de CDCl_3 empleando un espectrómetro Varian Unity Plus 300 MHz. La separación del tri-n-hexil-1,3,5-trimetilciclotrisiloxano (D_3^{Hexa}) se llevó a cabo a 0.01 torr y 142°C y la separación del 1,3,5-tri-n-heptil-1,3,5-trimetilciclotrisiloxano ($\text{D}_3^{\text{Hepta}}$) a 0.01 torr y 160°C .

Un diagrama general de la ruta sintética empleada se representa en la Figura 18

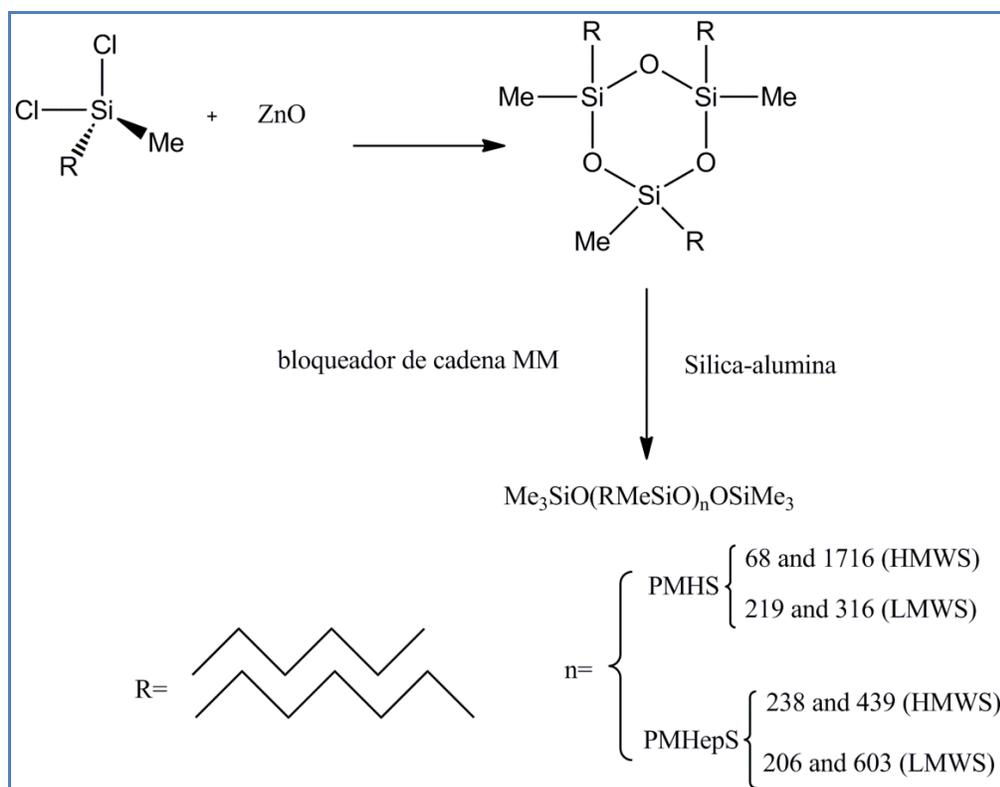


Figura 18. Ruta de Síntesis para PMHS y PMHepS

3.1.1.5. Polimerización por apertura de anillo de D_3^{Hexa} y $\text{D}_3^{\text{Hepta}}$ usando sílica-alumina como catalizador

En un procedimiento general el catalizador (0.03 g) se añadió al monómero (0.55 g \approx 0.0013 mol para D_3^{Hexa} y 0.0012 para $\text{D}_3^{\text{Hepta}}$) contenido en un matraz de 25 mL de dos bocas, en una relación de masa de 1: 18. La reacción se realizó en atmósfera de nitrógeno inerte. La temperatura se mantuvo a 70°C bajo agitación magnética usando tiempos de reacción de 24, 48 y 72 h. El aumento de la viscosidad resultó ser un indicio de que el

proceso de polimerización se llevó a cabo. Al final del tiempo de reacción, el bloqueador de cadena (MM; 0.03 g de $\approx 1.8 \times 10^{-4}$ moles) se añadió en una relación de masa de 1: 18 (relación molar para MM a $D_3^{\text{Hexa}} = 1:6.88$ y para MM a $D_3^{\text{Hepta}} = 1:6.27$). El catalizador sólido se separó por la disolución del producto obtenido en cloroformo y posteriormente se filtró bajo vacío. Una vez que el cloroformo se evaporó, una mezcla de polisiloxanos se obtuvo [1].

3.1.1.6. Caracterización del Polimetilhexilsiloxano y Polimetilheptilsiloxano

El PMHS y el PMHepS se caracterizaron estructuralmente por NMR de (INEPT) ^{29}Si en disolución de CDCl_3 . Los parámetros utilizados para obtener los espectros fueron $d1= 6$, $acq= 2$, y $nt = 500$.

Los dn/dc del PMHS y del PMHepS se obtuvieron por el método de masa del sistema acoplado GPC/LS. Los componentes del sistema GPC/LS acoplado son: un detector multi-ángulo de dispersión de luz de Wyatt Technology, un detector de índice de refracción Waters 2410, y una bomba Varian 9012Q. El sistema permite la medición de la intensidad dispersada en 15 ángulos mientras la muestra eluye. El peso molecular puede ser evaluado a través de todo el cromatograma si un detector sensible de concentración, por lo general un detector de índice de refracción (RI), está conectado en línea con el fotómetro multi-ángulo de dispersión de luz láser (LS). La técnica de GPC/LS elimina la necesidad de calibración de la columna. La fase móvil utilizada fue tolueno grado HPLC a una velocidad de flujo constante de 1 mLmin^{-1} . El valor de dn/dc puede obtenerse a través del sistema acoplado GPC/LS. Este sistema utiliza el dn/dc para calcular la concentración en cada volumen de elución y la recuperación de la masa de las columnas [1]. Los valores de dn/dc para PMHS y PMHepS se obtuvieron usando concentraciones de 5.22×10^{-3} y $5.24 \times 10^{-3} \text{ g mL}^{-1}$, respectivamente.

El M_w , el A_2 , y los $\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}$ numeral y pesado se obtuvieron utilizando un detector multiángulo dispersión de luz estática de Wyatt Technology ($\lambda = 632.8 \text{ nm}$). Estos valores se calcularon en función de la concentración: para bajas concentraciones, para un volumen específico, el M_w y el $\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}$ pueden determinarse a partir de la trama de $R_\theta / K^* c$ contra $\sin^2(\theta/2)$ (diagrama de Debye). La intersección da el valor de M_w , y la pendiente en los ángulos bajos da el valor de $\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}$. El valor del A_2 se obtiene de la misma trama por la proyección al límite ángulo cero [4, 5].

La M_w/M_n fue determinada con el sistema acoplado de GPC/LS utilizando disoluciones con concentraciones entre 4.08 y $8.33 \times 10^{-3} \text{ g mL}^{-1}$.

3.2. Resultados y Discusión

3.2.1. Síntesis y caracterización de muestras de ciclosiloxanos asimétricos con un grupo lateral alquilo abultado (hexil, heptil)

La ruta de síntesis aplicada fue la única reportada en la literatura para este tipo de ciclosiloxanos, es decir, ciclotrisiloxanos con grupos laterales alquilo voluminosos [2, 6, 7]. El uso de óxido de zinc para obtener compuestos cíclicos organometálicos y particularmente ciclotrisiloxanos con grupos laterales funcionales, se ha reportado como una ruta muy eficiente, alcanzando en algunos casos, rendimientos que se aproximan al 100%. Además, los tiempos de reacción son cortos y la selectividad hacia ciclotrisiloxanos y ciclotetrasiloxanos como los principales productos es elevada [2].

Los ciclosiloxanos con grupos laterales alquilo voluminosos obtenidos a partir de la reacción de los diclorosilanos correspondientes en la presencia de óxido de zinc consistieron en una mezcla de ciclotrisiloxano, ciclotetrasiloxano y anillos mayores en menor medida, con un rendimiento moderado de $\approx 40\%$, lo que concuerda con lo reportado en la literatura. Por ejemplo, Interrante *et al.* reportaron rendimientos que van desde el 22% al 39% [2]. Out *et al.* reportaron rendimientos para hexaalquilciclotrisiloxanos con grupos

laterales voluminosos (hexil a decil), que van desde el 10% al 48% [6]. Los ciclosiloxanos resultantes se caracterizan por NMR de (INEPT) ^{29}Si , ^1H y ^{13}C (véase la Tabla 3, la Figura 19 y 20).

Tabla 3. Desplazamientos químicos de NMR de ciclosiloxanos obtenidos a partir de la reacción de los correspondientes n-alkilmetildiclorosilanos con óxido de zinc

Desplazamiento	^1H (δ , ppm)	^{13}C (δ , ppm)	^{29}Si (δ , ppm)	
Químico				
Monómeros	Ciclicos	0.14 (SiCH ₃)	14.352	-9.2 (D ₃)
de hexilmetilsiloxano		0.60 (SiCH ₂ -)	(SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ C*H ₃)	-20 (D ₄)
		0.90(SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH* ₃)	7.433 (SiC*H ₂ -)	-22 (D ₅)
		1.24-1.45(SiCH ₂	22.756 (SiCH ₂ C*H ₂ -),	
		CH* ₂ CH* ₂ CH* ₂ CH* ₂ CH ₃)	22.842	
			(SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ C*H ₂ CH ₃)	
			31.885 (SiCH ₂ CH ₂ C*H ₂ -)	
		33.106		
		(SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ C*H ₂ CH ₂ CH ₃)		
Monómeros	Ciclicos	0.16 (SiCH ₃), $\delta=0.55$ (SiCH ₂ -)		-9.33 (D ₃)
de heptilmetilsiloxano		0.91		-20.25 (D ₄)
		(SiCH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH* ₃)		-22.63 (D ₅)
		1.21-1.33(SiCH ₂		-23 (D ₆)
		CH* ₂ CH* ₂ CH* ₂ CH* ₂ CH* ₂ CH ₃)		

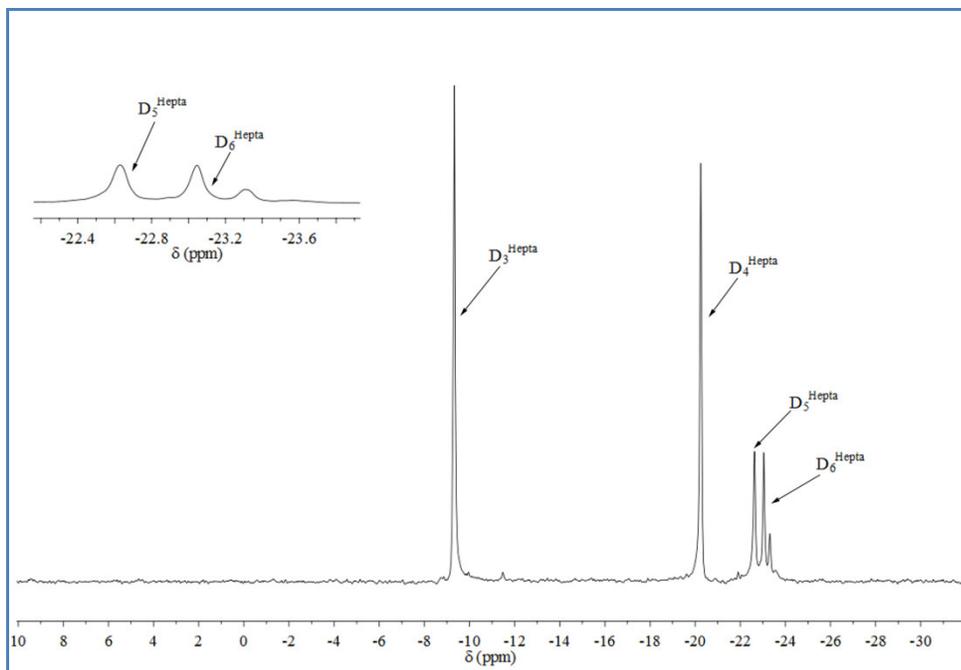


Figura 19. Espectro de ^{29}Si NMR de los productos cíclicos obtenidos a partir de la reacción de n-heptilmetildichlorosilano utilizando óxido de zinc

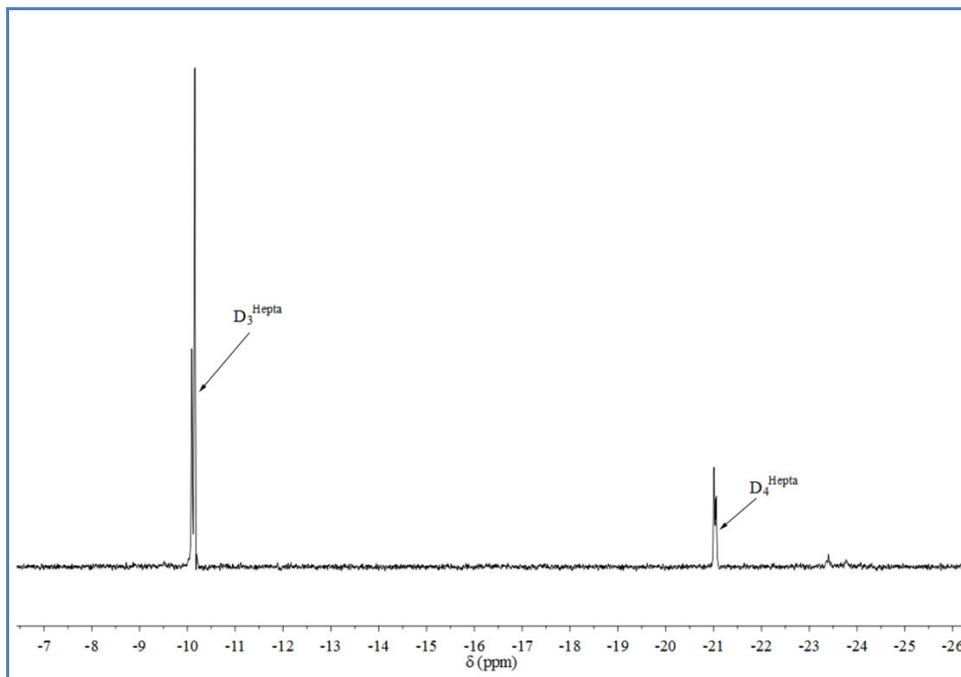


Figura 20. Espectro de ^{29}Si NMR en disolución de CDCl_3 de 1,3,5-tri-n-heptil-1,3,5-trimetilciclortrisiloxano purificado con la presencia de ciclortrasiloxano residual

Los desplazamientos químicos del D_3^{Hexa} en ^{29}Si NMR ($\delta \approx -9$ ppm respecto al TMS), D_4^{Hexa} ($\delta \approx -20$ ppm), D_5^{Hexa} ($\delta \approx -22.8$ ppm) y D_6^{Hexa} ($\delta \approx -23$ ppm) fueron un claro indicio de que una mezcla ciclosiloxanos se obtuvo [8]. Las señales corresponden a lo reportado para ciclosiloxanos con hexilo como grupo lateral [2]. Sin embargo, D_4 (hexa y hepta) residual siempre estuvo presente mientras que los mayores anillos no fueron detectados.

3.2.2. Síntesis y Caracterización de muestras de PMHS y PMHepS

Muestras de PMHS y PMHepS fueron sintetizadas mediante ROP del D_3^{Hexa} y del D_3^{Hepta} respectivamente, utilizando la sílica-alúmina como catalizador en tiempos de reacción diferentes. Los resultados de la polimerización se muestran en la Tabla 5. Los polisiloxanos obtenidos se caracterizaron por RNM de ^{29}Si en solución. En base a los espectros, la presencia de cadenas de PMHS y PMHepS cuyos desplazamientos químicos aparecen alrededor de -22 ppm se muestra. Un espectro de NMR de ^{29}Si ilustrativo de ROP de D_3^{Hexa} se presenta en la Figura 21.

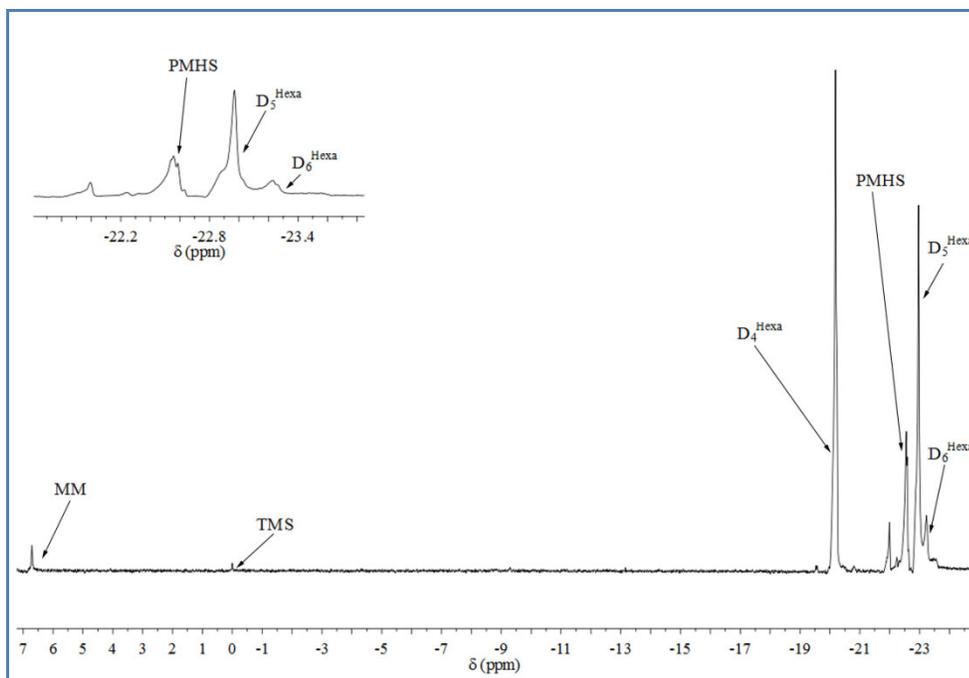


Figura 21. Espectro de NMR de ^{29}Si en disolución de CDCl_3 de la ROP de 1,3,5-tri-n-hexil-1,3,5-trimetilciclotrisiloxano (D_3^{Hexa}) utilizando sílica-alúmina como catalizador para obtener PMHS

En este espectro, la desaparición de la característica de desplazamiento ciclotrisiloxano (D_3) ($\delta \approx -9$ ppm) indica que todas las especies monoméricas se había polimerizado [9]. Además, la presencia de una señal en $\delta \approx -20$ ppm es indicio de que D_4 (hexa o hepta) se formó durante el proceso de polimerización, pero también permaneció desde la síntesis ciclosiloxanos. A medida que el bloqueador de MM se añadió al final, se sugiere (a partir de la observación de los grupos trimetilsililo en el espectro NMR de ^{29}Si) que MM está asociado a las cadenas de polímero relativamente homogéneo. Esto está de acuerdo con los valores reportados polidispersidad.

3.2.2.1. Obtención del dn/dc para PMHS y PMHepS

El valor experimental del dn/dc para PMHS y PMHepS se obtuvieron y son presentados en la Tabla 4. Los valores del dn/dc obtenidos fueron bajos en comparación con PDMS (0.093), pero similares a los reportados para polimetilfenilsiloxano (PMPS) (0.034) [10].

Los valores experimentales de dn/dc para homo polisiloxanos se obtuvieron dentro del 10% de error (incertidumbre relativa); este intervalo considera que la presencia de los ciclos de siloxano [10]. El valor de dn/dc es crítico en la determinación del peso molecular por el sistema de GPC/LS acoplado.

Tabla 4. Incremento en el índice de refracción (dn/dc) de PMHS y PMHepS en tolueno a temperatura ambiente

Polímero	dn/dc (mL/g)
PMHS	0,064
PMHepS	0,071
PDMS*	0,093*

* Ver las referencias [6, 40]

3.2.2.2. Determinación del A_2 , $\langle RMS_{radius}^2 \rangle^{1/2}$ numeral y pesado, M_w , M_n y M_w/M_n

Valores experimentales del M_w , del A_2 y del $\langle RMS_{radius}^2 \rangle^{1/2}$ con 10% de error (incertidumbre relativa) de PMHS y PMHepS se obtuvieron del diagrama de Debye (Tabla 5). El valor del A_2 obtenido (PMHS $A_2 = (5.63 \pm 2.00) \times 10^{-4}$ y PMHepS $A_2 = (4.06 \pm 0.30) \times 10^{-4}$ molmLg⁻²) fue un indicio de que el tolueno es un buen solvente [2, 10-12]. En la polimerización del D_3^{Hexa} donde el tiempo de reacción fue de 24 horas, los valores experimentales del A_2 , del M_w y del $\langle RMS_{radius}^2 \rangle^{1/2}$ no se reportaron porque el error experimental fue mayor que 10%. Esto es posiblemente una consecuencia de la fuerte asimetría de los grupos laterales que hacen que la caracterización de este tipo de macromoléculas complejas utilizando un sistema SLS difícil, debido a los efectos de apantallamiento, que se originaron a partir de la interacción entre los grupos voluminosos [10]. Para la caracterización de PBSG con SLS, poca información se encontró en la literatura [4, 11].

Una superposición de la señal de RI en el gráfico de peso molecular como una función del volumen de retención de las muestras de polisiloxano sintetizadas se muestra en la Figura 22.

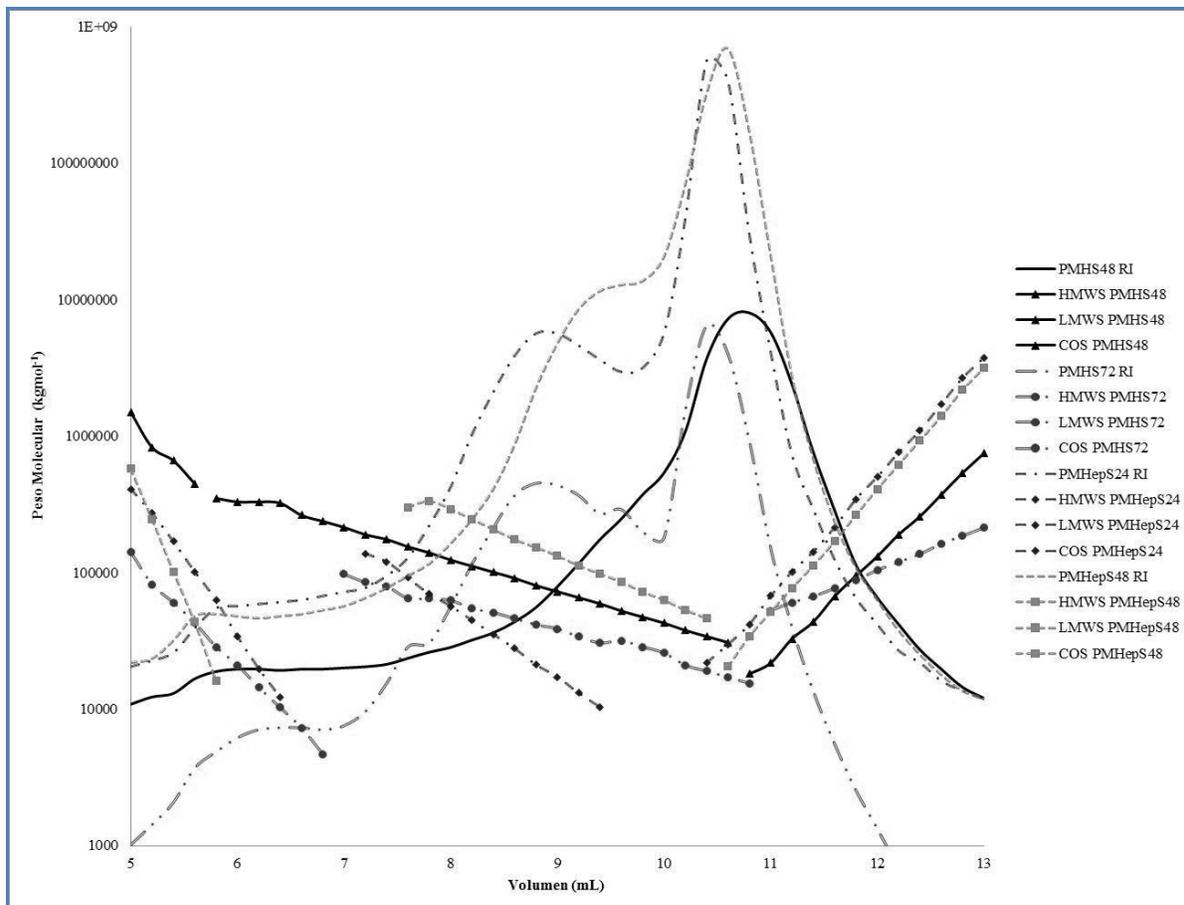


Figura 22. Los cromatogramas de Homo polisiloxanos (PMHS y PMHepS) obtenidos a partir del sistema acoplado GPC / LS: Primera pendiente identifica HMWS, segunda pendiente LMWS, y tercera pendiente ciclosiloxanos (COS)

Nótese que un cromatograma típico se obtiene en el intervalo de 5 a 9.5 mL. La trama presenta tres señales de IR: una entre 5 y 7 mL que corresponde a especies de alto peso molecular (HMWS), otro entre de 7 a 10 mL de especies de bajo peso molecular (LMWS) y finalmente una de entre 10 a 13 mL que muestra un aumento en el peso molecular a un tiempo de retención superior. El comportamiento inusual en este último intervalo está probablemente relacionado con la presencia de una mezcla de ciclos de siloxano [38, 39].

Con respecto al tamaño de las cadenas de polisiloxano, los $\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}$ fueron mayores que 30 nm, lo que indica que las grandes cadenas de alto peso molecular se obtuvieron.

Los valores experimentales de M_n , M_w , M_w/M_n , y la masa de polímero (%) de PMHS y PMHepS se muestran en la Tabla 5. El sistema de GPC/LS proporciona el primer (M_n) y el segundo (M_w) momento de la distribución de pesos moleculares (MWD). Conociendo estos momentos moleculares es posible obtener M_w/M_n . Los valores experimentales de M_n , M_w y M_w/M_n se reportan en la Tabla 5. Para calcular los momentos moleculares, es necesario utilizar los valores experimentales de dn/dc de PMHS y PMHepS ya obtenidos y reportados en la Tabla 4.

En lo que respecta a los tiempos de reacción diferentes, un M_n de 249 kgmol^{-1} para HMWS PMHS que se obtuvo en un tiempo de reacción de 48 h, mientras que un M_n de 10 kgmol^{-1} en un tiempo de reacción de 72 horas lo que sugiere que tiempos de reacción más cortos condujeron a un mayor M_n . Un efecto similar se observó con el M_w de HMWS PMHS de 342 kgmol^{-1} en un tiempo de reacción de 48 h contra M_w de 20 kgmol^{-1} en un tiempo de reacción de 72 h. La disminución del M_n después de un tiempo de reacción de 72 h puede estar asociada con un proceso de despolimerización que se produce debido a la saturación de los sitios de catalizador ácido.

Por otro lado, para HMWS PMHepS, el M_n fue 38 kgmol^{-1} en un tiempo de reacción de 24 h, mientras que M_n de 70 kgmol^{-1} se obtuvo en un tiempo de reacción de 48 h. Estos resultados sugieren que el proceso de polimerización PMHepS logra el mayor M_n a las 48 h de reacción (ver Tabla 3.3). Además de este comportamiento, la homogeneidad tamaño de la cadena de HMWS PMHS ($M_w/M_n = 1.4$) obtenido en un tiempo de reacción de 48 horas fue menor que HMWS PMHS ($M_w/M_n = 2.0$) cuando el tiempo de reacción fue 72 horas. En el caso de PMHepS HMWS una dimensión cadena más homogénea se observó para un tiempo de reacción de 48 h ($M_w/M_n = 1.9$) que el tiempo de reacción de 24 h ($M_w/M_n = 2.3$). Nótese que PMHS presentan mayor peso molecular con una mayor homogeneidad en la

dimensión de la cadena que PMHepS en el mismo tiempo de reacción. El comportamiento se sugiere que se asocia con un impedimento mayor estérico del grupo lateral heptilo en relación al grupo lateral hexilo. Interrante *et al.* reportaron un menor valor de M_w (66.8 kgmol^{-1}) y un aceptable M_w/M_n (1.58) para las cadenas PMHS [2].

Para los homo polisiloxanos asimétricos estudiados, los valores experimentales de M_n , M_w , $\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}$ de LMWS fueron mayores que el correspondiente a los de HMWS (ver Tabla 5). Tenga en cuenta que en algunos casos, M_w/M_n fue menor para LMWS que HMWS. Como se señaló (ver Figura 19) cada polisiloxano sintetizado muestra tres pendientes relacionadas con una MWD trimodal, la pendiente segunda correspondiente a LMWS no está completamente formada debido a la presencia de una tercera pendiente asociado a una mezcla de siloxanos ciclos [13-14]. Entonces, los valores experimentales de M_n , M_w , $\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}_n$ y $\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}_w$ para LMWS caracterizan sólo la fracción de alto peso molecular de la segunda pendiente.

Para obtener la masa de polímero inyectada, se requiere tener una medición de la masa exacta. La masa de PMHS y PMHepS se calculó utilizando el sistema de GPC/LS acoplado y reportada en la Tabla 5 [4, 15]. Para los Homo polisiloxanos estudiados, el porcentaje de la masa de polímero considerando HMWS y LMWS estaba en el intervalo de 30 a 65% de la masa total inyectada al sistema GPC/LS acoplado. La información sugiere que el rendimiento del polímero fue bajo y en consecuencia, la mayoría de la masa se transforma en otras especies (formación de ciclos de siloxano, de-polimerización, entrecruzamiento y/o gelificación). PMHepS tuvo más masa de polímero que PMHS para el mismo tiempo de reacción. Obsérvese que en tiempos de reacción más largos más masa de polímero HMWS es calculada, por ejemplo, en el caso de PMHS en un tiempo de reacción de 48 h el porcentaje de HMWS calculado masa fue de 4.7% mientras que en un tiempo de reacción de 72 h, el porcentaje fue del 16%

Tabla 5. Valores experimentales del A_2 , $\langle RMS_{radius2} \rangle^{1/2}$, M_n , M_w , M_w/M_n para Homo polisiloxanos (PMHS y PMHepS)

Polímero	Tiempo de Reacción (h)	$A_2 \pm \Delta A_2$ (10^4 mol ³ mL/g ²)	$\langle RMS_{radius}^2 \rangle_n$ (10^{-3} nm ²)	$\langle RMS_{radius}^2 \rangle_w$ (10^{-3} nm ²)	M_n (kgmol ⁻¹)	M_w (kgmol ⁻¹)	M_w/M_n	Masa inyectada (10^4 g)	Masa Calculada (10^6 g)	Masa de Polímero calculada por GPC/LS (%)
HMWS PMHS	48	6.3 ± 1.0	4.3	4.6	249	342	1.4	1.6	7	5
LMWS PMHS	48	6.3 ± 1.0	1.0	1.6	46	64	1.4	1.6	45	29
HMWS PMHS	72	5.6 ± 2.0	0.8	1.3	10	20	2	1.2	20	16
LMWS PMHS	72	5.6 ± 2.0	0.8	1.0	32	39	1.2	1.2	60	49
HMWS PMHepS	24	6.6 ± 0.6	1.0	1.6	38	88	2.3	2.0	5	3
LMWS PMHepS	24	6.6 ± 0.6	1.5	2.0	33	49	1.5	2.0	54	28
HMWS PMHepS	48	4.1 ± 0.3	1.3	1.6	70	132	1.9	1.6	6	4
LMWS PMHepS	48	4.1 ± 0.3	3.3	3.4	96	110	1.1	1.6	63	40

3.3. Conclusiones

- Usando sílica-alúmina sintética como catalizador en la ROP catiónica de D_3^{Hexa} y D_3^{Hepta} , los homo polisiloxanos asimétricos gaussianos (PMHS y PMHepS) se obtuvieron con MWD trimodal, dos de las pendientes corresponden a las especies poliméricas (PMHS: HMWS $M_w = 342$ kgmol⁻¹ y LMWS $M_w = 64$ kgmol⁻¹ y PMHepS: HMWS $M_w = 132$ kgmol⁻¹ y LMW $M_w = 11$ kgmol⁻¹), y la otra se asoció a la presencia de una mezcla de los ciclos de siloxano.

- Con respecto a la adición de MM al final del proceso de polimerización, un estudio adicional, es evidente que con el fin de comparar los resultados con otros procesos sintéticos variando el tiempo de adición bloqueador con el objetivo de obtener una redistribución más eficiente y un control de las masas molares de las cadenas de homo polisiloxano.
- En este momento, la velocidad de la reacción de polimerización no se ha estudiado. Para la caracterización en solución de los homo polisiloxanos fue necesario obtener el valor experimental de dn/dc (PMHS $dn/dc = 0.064$ y PMHepS $dn/dc = 0.070$) utilizando el sistema de GPC/LS acoplado; estos valores no se habían reportado previamente.
- El valor del A_2 experimental en buen disolvente (tolueno) de homopolisiloxano se obtuvo mediante la técnica de SLS (PMHS $A_2 = (5.63 \pm 2.00) \times 10^{-4}$ y PMHepS $A_2 = (4.06 \pm 0.30) \times 10^{-4} \text{ molmLg}^{-2}$). Según los resultados de SLS, la caracterización PBSG fue bastante compleja debido al efecto de apantallamiento por la presencia del grupo lateral voluminoso.
- Los datos reportados que se relacionan con la caracterización de PMHS y PMHeps en solución son necesarios para el estudio termodinámico completo del comportamiento de las cadenas gaussianas de PBSG en buen disolvente.

3.4. Referencias

1. Vallejo J., Villegas J. A., Cervantes J., Ramírez E., Martínez J. M., Jacobo A., *J. Appl. Organomet. Chem.*, 26, 362-368 (2012)
2. Interrante L., Shen Q., *Macromolecules*, 30, 18, 5485 (1997)
3. Gutierrez J., *JCE*, 78, 5, 653 (2001)
4. Villegas J. A., Olayo R., Cervantes J., *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 13, 4, 205 (2003)

5. M. B. Huglin, *Light scattering from Polymer Solutions*, (Academic Press Inc., London, New York, 1972)
6. Out J. J. G., Klok H., Möller M., *Macromol. Chem. Phys.*, 196, 195 (1995)
7. Molenberg A., Klok H., Möller M., Boileau S., Teyssié D., *Macromolecules*, 30, 4, 792 (1997)
8. Smith A. L., *Analysis of Silicones (Chemical Analysis)*, (John Wiley and Sons, Canada, 1975) pp. 247-325
9. Jarvis, N. L., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 34, 101-14 (1971)
10. Villegas J., Cervantes J., *J. Inorg. Organomet. Polym. And Materials*, 21, 157 (2011)
11. Villegas J. A., Cervantes J. A., Olayo R., *Revista Mexicana de Física*, 52, 6, 507 (2006)
12. Brandup J., Immergut E. H., *Polymer Handbook*, 3rd Ed. (John Wiley and Sons, New York, 1989) VII-61
13. Sauvet G., Lebrun J. J., Sigwalt P., in "*Cationic and Related Processes*", (E. J. Goethals, Academic Press, New York, 1984) p 237.
14. Sigwalt P., *Polym J.*, 19, 567 (1987)
15. Villegas J. A., Olayo R., Cervantes J., *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 7, 1, 51 (1997)

**Capítulo IV: Estudio fisicoquímico
de homopolisiloxanos asimétricos
Gaussianos en buen disolvente
utilizando teorías termodinámicas
combinatorias.**

En este capítulo, se utiliza la Teoría Analítica de Correlaciones de Conectividad-Inducida (TACCI) para el cálculo de las dimensiones no perturbadas de los homopolisiloxanos asimétricos Gaussianos sintetizados [2]. Por otra parte, el estudio fisicoquímico del PMHS y del PMHepS en buen disolvente (tolueno) se utiliza el modelo HW basado en el esquema de los Dos Parámetros (α_s , z). En base a estos parámetros, se emplearon las teorías termodinámicas combinatorias para el cálculo de la ψ y, finalmente, la teoría de Yamakawa-Stockmayer (YS) para el A_2 [1].

4.1. Cálculo de dimensiones no perturbadas para el PMHS y el PMHepS

4.1.1. Teoría Analítica de Correlaciones de Conectividad-Inducida (TACCI)

En este estudio el valor del $(RMS_{radius^2})_\theta$ de PMHS, necesario para la obtención de α_s^2 , se calculó utilizando una teoría relativamente nueva llamada TACCI (Ec. 1) [2].

$$\langle RMS_{radius^2} \rangle_\theta = \frac{abn_k}{6} - \frac{31}{12} \tilde{A} a^2 \sqrt{n_k} + \frac{4\tilde{A}\gamma^{1/2}}{2} a^2 \quad (1)$$

Donde a (longitud de enlace) = 0.164 nm, $\gamma = 0.76$ nm, $\tilde{A} = 0.26$, b es un parámetro que se calcula con la Ec. 2, y n_k (numero de blobs en la cadena) con la Ec. 3 [2, 14]. El valor obtenido para $(RMS_{radius^2})_\theta$ fue de 395 nm² para el PMHS y 20 nm² para el PMHepS

$$b = a \left(1 - \frac{4\tilde{A}}{\gamma^{-1/2}} - \frac{4B}{\gamma^{-1/2}} \right) \quad (2)$$

Donde $B=0$ en condiciones θ

$$n_k = \frac{L}{b} \quad (3)$$

Donde L es la llamada longitud de contorno y N es el grado de polimerización

(Ec. 4) [2,8]

$$L = 2aN \quad (4)$$

Cabe mencionar, que para el caso del PDMS y con el valor experimental del M_w es posible calcular las dimensiones no perturbadas a través del llamado Efecto Coladera (DE: por sus siglas en inglés) (Ec. 5) [11, 14, 15].

$$\left(\frac{\langle s^2 \rangle_\theta}{M_w} \right)_\infty = 8.88 \times 10^{-4} \frac{nm^2 mol}{g} \quad (5)$$

Donde $\langle s^2 \rangle_\theta$ es el radio de giro no perturbado o dimensión molecular no perturbada.

4.1.2. Teorías termodinámicas combinatorias y teoría de disoluciones poliméricas de YS

En el esquema de dos parámetros (TP), ψ es una función sólo de α_s^3 y el parámetro de volumen excluido (z), y B es proporcional a la integral de clúster binario β entre cuentas o eslabones de la cadena principal [4-6]. Aunque diversas teorías básicas para la α_s^2 y la ψ se han desarrollado en la termodinámica de disoluciones de polímeros, pero si se insiste en la consistencia de las teorías intramoleculares e intermoleculares de interacción, existen solamente algunas expresiones para ψ que se pueden elegir y que sea consistente con la correspondiente teoría para α_s^2 . Básicamente, sólo hay tres combinaciones consistentes: (1) La teoría original de Flory-Krigbaum-Orofino teoría de ψ (FKO_O) [Ec. (6)] y la teoría original de Flory para α_s^2 (F_O) [Ec. (7)], (2) la teoría de FKO modificada (FKO_M) para ψ [Ec. (8)] y la teoría de Flory modificada para α_s^2 (F_M) [Ec. (9)], y (3) la teoría Kurata-Yamakawa para ψ (KY) [Ec. (10)] y la teoría Yamakawa-Tanaka para α_s^2 (YT) [Ec. (11)].

$$\psi = \frac{\left[\ln \left(1 + 2.30 \frac{z}{\alpha_s^3} \right) \right]}{2.30} \quad (6)$$

$$\alpha_s^2 - 1 = 2.60 \frac{z}{\alpha_s^3} \quad (7)$$

$$\psi = \frac{\left[\ln \left(1 + 5.73 \frac{z}{\alpha_s^3} \right) \right]}{5.73 \frac{z}{\alpha_s^3}} \quad (8)$$

$$\alpha_s^2 - 1 = 1.276 \frac{z}{\alpha_s^3} \quad (9)$$

$$\psi = 0.547 \left[1 - \left(1 + 3.903 \frac{z}{\alpha_s^3} \right)^{-0.468} \right] \quad (10)$$

$$\alpha_s^2 = 0.541 + 0.459(1 + 6.04z)^{0.45} \quad (11)$$

Estas teorías se encuentran descritas en detalle en las Refs. 1 y 7. Por otra parte, el valor teórico del A_2 fue calculado a partir de la teoría para disoluciones poliméricas de Yamakawa-Stockmayer (YS; Ec. 7).

$$A_2 = 4\pi^{3/2} N_A \left(\frac{\left((RMS_{radius})^2 \right)^{3/2}}{M^2} \right) \psi \quad (12)$$

4.2. Metodología

4.2.1. Materiales

Se trabajó con muestras de PMHS y PMHepS sintetizadas en este trabajo de investigación por la ROP catiónica empleando sílica-alumina sintética como catalizador inorgánico ácido. La metodología de la síntesis fue descrita con detalle en el capítulo anterior [9]. Para la caracterización de las muestras por GPC/LS se empleó tolueno grado HPLC (Karat México); las disoluciones fueron filtradas a través de una membrana Millipore de 0.20 μm mientras que el disolvente fue filtrado con una membrana Millipore de 0.45 μm .

4.2.2. Caracterización en disolución del PMHS y del PMHepS: $\langle RMS_{radius}^2 \rangle_z^{1/2}$, M_w y A_2

Las dimensiones moleculares de ambos homopolisiloxanos se determinaron utilizando un sistema acoplado de GPC/LS, que consta de un detector multi-ángulo de dispersión de luz

modelo DAWN F de Wyatt Technology, junto con un detector de índice de refracción, Waters 2410 y una bomba Varian 9012Q. Este sistema permite la medición de la intensidad dispersada en 15 ángulos mientras la muestra eluye. El peso molecular puede ser evaluado a través de todo el cromatograma si un detector sensible la concentración normalmente un detector de índice de refracción (RI) está conectado en línea con el fotómetro multi-ángulo de dispersión de luz láser (LS). La técnica elimina la necesidad de una calibración de la columna. En el sistema de GPC/LS, la fase móvil utilizada fue tolueno de grado HPLC. La velocidad de flujo constante fue de 1 mLmin⁻¹ [9-10]. Este sistema utiliza el incremento en el índice de refracción con la concentración (dn/dc) para calcular la concentración en cada volumen de elución y con ello la masa que eluye de las columnas. El valor del dn/dc determinado para el PMHS fue de 0,064 mLg⁻¹ y para el PMHepS fue de 0,070 mLg⁻¹. Estos valores son fundamentales para la caracterización de los pesos moleculares [10]. Disoluciones de entre 4.08 y 8.33 x 10⁻³ gmL⁻¹ fueron preparadas para llevar a cabo el análisis. Los resultados de la caracterización se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6. Valores experimentales del A_2 , $\langle RMS_{radius^2} \rangle^{1/2}$, M_n , M_w , M_w/M_n para el PMHS y el PMHepS

Polímero	$A_2 \pm \Delta A_2$ 10 ⁴ (mol*mL/g ²)	$\langle RMS_{radius^2} \rangle_w$ 10 ⁻³ (nm ²)	M_w (kgmol ⁻¹)	Masa inyectada x 10 ⁴ (g)	Masa calculada 10 ⁶ (g)	Masa de Polímero calculada por GPC/LS (%)
PMHS	6.3 ± 1.0	4.6	342	1.6	7	5
PMHepS	4.1 ± 0.3	1.6	132	1.6	6	4

Empleando el sistema acoplado GPC/LS (ver detalles en el Capítulo 2 y Capítulo 3), se determinó el valor del (dn/dc) de ambos polisiloxanos (PMHS y PMHepS, para ello

utilizaron concentraciones de 5.22×10^{-3} y $5.24 \times 10^{-3} \text{ gmL}^{-1}$, respectivamente [9-10]. Para la determinación del M_w y $\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle_z^{1/2}$ se utilizando disoluciones con concentraciones entre 4.08 y $8.33 \times 10^{-3} \text{ gmL}^{-1}$. Las dimensiones perturbadas, para ambos polisiloxanos, fueron determinadas sólo para la especie polimérica de alto peso molecular (HMWS) y reportadas en la Tabla 7.

Los valores del A_2 , se obtuvieron utilizando la técnica de dispersión de luz estática utilizando un detector a multiángulo de Wyatt Technology ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$). Estos valores se calcularon en función de la concentración (diagrama de Debye). La intersección da el valor de M_w , y la pendiente en los ángulos bajos da el valor de $\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle_z^{1/2}$. El valor del A_2 se obtiene a través de la proyección al límite a ángulo cero en el Plot de Zimm y cuyo cálculo se lleva a cabo a través de las ecuaciones 13-16 [11-13].

$$\lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{R_\theta}{K^* c} = M_w - 2A_2 c M_w^2 \quad (13)$$

$$m_c = \frac{d}{d(kc)} \left(\lim_{\theta \rightarrow 0} \frac{R_\theta}{K^* c} \right) = -\frac{2A_2 M_w^2}{k} \quad (14)$$

$$m_\theta = \frac{d}{d \sin^2(\theta/2)} \left(\lim_{c \rightarrow 0} \frac{R_\theta}{K^* c} \right) = -M_w \frac{16\pi^2 \langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle}{3\lambda^2} \quad (15)$$

$$y_{\theta \rightarrow 0} = \lim_{\theta \rightarrow 0} \left(\lim_{c \rightarrow 0} \frac{R_\theta}{K^* c} \right) = M_w \quad (16)$$

Donde R_θ es la razón de Raleigh, K^* es la constante óptica del equipo, c la concentración y k es el factor de estiramiento y es igual al recíproco del máximo de la concentración [13].

Tabla 7. M_w , $\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle$, pendiente y dn/dc para PMHS y PMHepS

Polímero	$M_w \times 10^{-4}$ (gmol^{-1})	$\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle_z^{1/2}$ (nm)	Pendiente	dn/dc (mlg^{-1})
----------	--	--	-----------	-------------------------------

PMHS	33.4	65.90	0.72	0.064
PMHepS	9.70	43.20	0.49	0.071

Una vez obtenidos el M_w y $\langle RMS_{radius}^2 \rangle$, se obtuvo la pendiente p de la Ec. 17 [14]:

$$\langle RMS_{radius}^2 \rangle = KM^p \quad (17)$$

En base a los valores de p , se puede observar que el PMHS tiene una conformación semi-flexible (0.72) mientras que el PMHepS presenta una conformación tipo ovillo no interactuante (0.5). Esto concuerda con lo esperado por la teoría de disoluciones poliméricas para cadenas Gaussianas, esto es, cadenas con alto grado de flexibilidad [1, 8, 11, 14].

Una vez obtenido el M_w y con la concentración conocida para la especie polimérica de interés, se sustituyen ambos valores en la Ec. 17 para obtener el valor del A_2 .

4.3. Discusión de Resultados

4.3.1. Obtención de dimensiones no perturbadas

Empleando las Ecs. 1-4 (TACCI) se calcularon los valores de las dimensiones no perturbadas ($\langle RMS_{radius}^2 \rangle_\theta$) para ambos homopolisiloxanos. En adición, se obtuvieron las dimensiones perturbadas a través del sistema acoplado de GPC/LS. Las dimensiones no perturbadas y perturbadas se muestran en la Tabla 8. Una vez obtenidos estos valores se puede calcular el factor de expansión, α_s , para ambos polímeros. Como se observa en la Tabla 8 el $\langle RMS_{radius}^2 \rangle_\theta$ es similar utilizando ambas teorías para el PMHS y difieren ampliamente en el PMHepS. Esta diferencia. Por supuesto, esta es mayormente reflejada en el valor del factor de expansión α_s .

Tabla 8. $\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle$ no perturbado, α_s (TACCI y por DE), y A_2 para PMHS y PMHepS

Polímero	$\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle_0$ z (nm ²)	$\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle_{zd}$ (nm ²)	α_s	α_{sd}
PMHS	395.57	296.59	3.31	4.15
PMHepS	20.47	86.14	9.55	3.05

*el subíndice d se refiere a los valores obtenidos utilizando la Ec. 21 de DE

4.3.2. Obtención de los parámetros para la aplicación de las teorías termodinámicas combinatorias

Una vez conocido el valor de α_s , empleando la TACCI y el DE, se procedió a calcular el valor de z (potencia del disolvente) utilizando las Ecs. 7, 9, 11, que corresponde a las teorías aproximadas de F, FM, y YT para α_s . En base a los valores obtenidos de z, se empleó la teoría para ψ que tuviera consistencia teórica para cada expresión de α_s . Así, se utilizaron las tres teorías aproximadas de FKO_O, FKO_M, y KY para ψ descritas por las Ecs. 6, 8, 10, respectivamente, y que no tienden a un valor asintótico para los diversos valores de ψ (véase Figura 23) [1]. Los resultados de z y ψ se presentan en la Tabla 9.

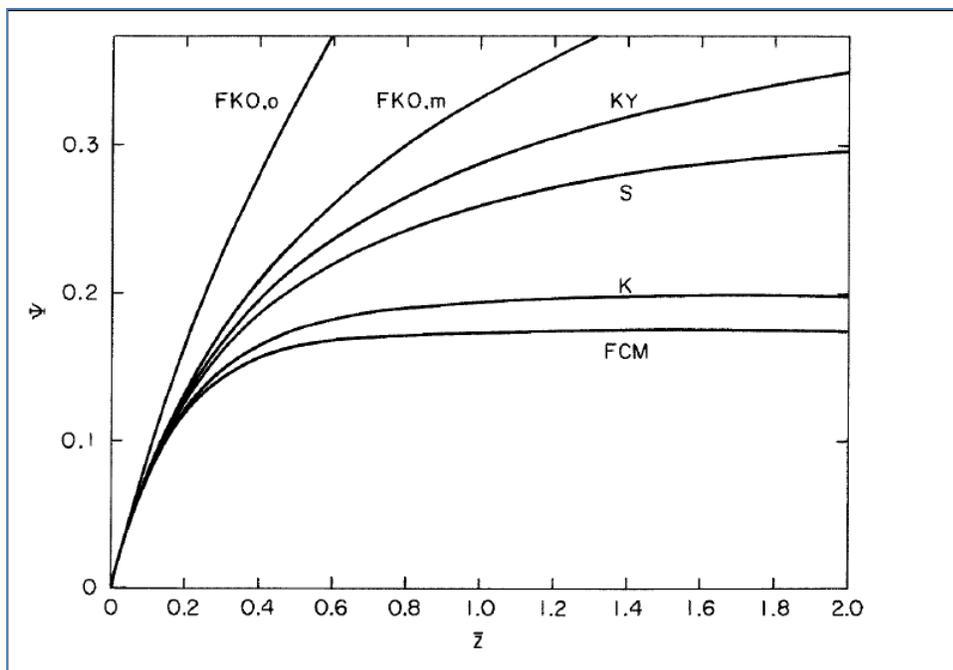


Figura 23. Los valores teóricos de ψ como una función de z de diversas teorías aproximadas. Las teorías aproximadas que se observan son Flory-Krigbaum-Orofino (FKO_O), FKO modificada (FKO_M), Kurata-Yamakawa (KY), Stockmayer (S), Kurata (K) y Fixman-Casassa-Markovitz (FCM) [1]

Tabla 9. Valores de z y ψ utilizando diferentes teorías combinatorias para PMHS y PMHepS

Polímero	PMHS	PMHepS
α_s	3.31	9.55
z (F _O)	139.61	30178.54
z (F _M)	284.47	61492.33
z (YT)	171.25	20884.29
Ψ (FKO _O)	0.99	1.91
Ψ (FKO _M)	0.67	1.05
Ψ (KY)	0.41	0.48
α_{sD}	4.15	3.05
z_D (F _O)	445.91	90.05
z_D (F _M)	908.59	183.49
z_D (YT)	485.72	115.37
Ψ_D (FKO _O)	1.19	0.92
Ψ_D (FKO _M)	0.75	0.64
Ψ_D (KY)	0.43	0.40

F_O = Flory original, F_M = Flory modificada, YT = Yamakawa-Tanaka, FKO_O = Flory-Krigbaun-Orofino, FKO_M = Flory-Krigbaun-Orofino Modificada, KY = Kurata-Yamakawa, α_{sD} , z_D y Ψ_D son valores obtenidos utilizando dimensiones no perturbadas obtenidas por efecto de drenado (DE)

4.3.3. Obtención del A_2 para PMHS y PMHepS

Para la obtención del valor experimental del A_2 solamente para la especie polimérica de alto peso molecular, se aplicó la Ec. 14. Los valores son presentados en la Tabla 10.

Tabla 10. A_2 para PMHS y PMHepS

Polímero	A_2 (mlg ⁻²)
PMHS	0.476
PMHepS	0.808

4.3.4 Análisis teórico-experimental del A_2

Una vez obtenidos los valores de ψ de cada teoría. Se procede a emplear la teoría de YS para obtener el valor teórico del A_2 que mejor se aproxime al valor experimental del A_2 , obtenido previamente con la Ec. 14. Estos valores son presentados en la Tabla 11. Como puede observarse la desviación con respecto al valor experimental es muy grande especialmente para el PMHS en todas las teorías empleadas en el análisis. Note que la teoría que mejor se aproximó al valor experimental del A_2 es la teoría de FKO₀ ya que, si se observa en la Figura 23, es la teoría que tiende a un valor asintótico mayor para ψ en comparación con las otras teorías presentadas.

Tabla 11. Valores del A_2 experimental y teóricos usando diversas teorías aproximadas, para PMHS y PMHepS. A_{2D} se refiere a valor del A_2 obtenido utilizando la teoría de DE [6, 17]

Polímero	PMHS	% del valor experimental	PMHepS	% del valor experimental
A_2 (mlg ⁻²)	0.476	-	0.808	-
A_2 (FKO _O) (mlg ⁻²)	0.034	7.21	0.216	26.78
A_2 (FKO _M) (mlg ⁻²)	0.023	4.84	0.119	14.70
A_2 (KY) (mlg ⁻²)	0.014	2.98	0.055	6.76
A_{2D} (FKO _O) (mlg ⁻²)	0.041	8.62	0.104	12.92
A_{2D} (FKO _M) (mlg ⁻²)	0.026	5.45	0.072	8.92
A_{2D} (KY) (mlg ⁻²)	0.015	3.13	0.046	5.63

F_O = Flory original, F_M = Flory modificada, YT = Yamakawa-Tanaka, FKO_O = Flory-Krigbaun-Orofino, FKO_M = Flory-Krigbaun-Orofino Modificada, KY = Kurata-Yamakawa, A_{2D} son valores obtenidos utilizando dimensiones no perturbadas obtenidas por DE

4.4. Conclusiones

- Debido a la ausencia de información experimental para los sistemas sintetizados (por ejemplo para la longitud de persistencia) que permitieran el cálculo de las dimensiones no perturbadas ($\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle_0^{1/2}$), éstas fueron obtenidas a través de la Teoría Analítica de la Correlación de la Conectividad Inducida. En base a este valor se calculó el factor de expansión (α_s^2).
- Se aplicó el modelo HW basado en el esquema de TP (α y z) para obtener la función de interpenetrabilidad (ψ). Esta fue calculada a través de las teorías termodinámicas combinatorias (F_O , FKO_O, F_M , FKO_M, KY, YT).
- Se obtuvo el valor teórico del A_2 recurriendo a la teoría termodinámica de disoluciones de Yamakawa-Stockmayer (Cadena Gaussiana). Se llevó a cabo un análisis comparativo entre los valores teóricos y experimentales del A_2 .

4.5. Referencias

1. H. Yamakawa, *Modern Theory of Polymer Solutions* (Harpor & Row, New York, N. Y. 1971)
2. Shirvanyants D., Panyukov S., Liao Q., Rubinstein M., *Macromolecules* 41, 1475 (2008)
3. Withers I.A., Dobrynin A.V., Berkowitz M.L., Rubinstein M., *J. Chem. Phys.* 118, 4721 (2003)
4. H. Yamakawa, *Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions* (Springer, Berlin, 1997).
5. J. Shimada and H. Yamakawa, *J. Chem. Phys.* 85, 591 (1986)
6. H. Yamakawa, F. Abe, and Y. Einaga, *Macromolecules* 26, 1898 (1993)
7. K. Horita, N. Sawatari, T. Yoshizaki, Y. Einaga, and H. Yamakawa, *Macromolecules* 28, 4455 (1995)
8. Villegas J., Cervantes J., *J. Inorg. Organomet. Polym. And Materials*, 21, 157 (2011)
9. Vallejo J., Villegas J. A., Cervantes J., Ramírez E., Martínez J. M., Jacobo A., *J. Appl. Organomet. Chem.*, 26, 362-368 (2012)
10. Vallejo J., Villegas J. A., Cervantes J., Ramírez E., Martínez J. M., Jacobo A., *Inorg. Organomet. Polym. And Materials*, 22, 6, 1332-1340 (2012)
11. Villegas J. A., Olayo R., Cervantes J., *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 13, 4, 205 (2003)
12. M. B. Huglin, *Light scattering from Polymer Solutions*, (Academic Press Inc., London, New York, 1972)
13. Wyatt Technology Corporation, *DAWN Software Manual Version 1.01* (1993)
14. Villegas J. A., Cervantes J. A., Olayo R., *Revista Mexicana de Física*, 52, 6, 507 (2006)
15. T. Yamada, H. Kogama, T. Yoshizaki, Y. Einaga, and H. Yamakawa, *Macromolecules* 26, 2566 (1993)

Capitulo V: Conclusiones y Perspectivas

5.1. Conclusiones

De los resultados generados en este trabajo de investigación se concluye lo siguiente:

- Se sintetizaron homo polisiloxanos asimétricos Gaussianos con un grupo lateral abultado (PMHS y PMHepS). Para ello se desarrolló una ruta de síntesis por ROP catiónica heterogénea de los ciclosiloxanos obtenidos con grupo lateral alquilo abultado (D_3^{Hexa} y D_3^{Hepta}) empleando como catalizador un material de sílica-alúmina que fue sintetizado por una ruta relativamente simple y económica a partir de reacciones de precipitación de sulfato de aluminio.
- Para la caracterización en disolución se utilizó un sistema acoplado GPC/LS. Debido a la escasa información sobre el empleo de este equipo en la caracterización de polisiloxanos, se requirió obtener experimentalmente el valor del dn/dc de los sistemas sintetizados, valores previamente no reportados. Con este valor se obtuvieron algunas propiedades en buen disolvente (Peso Molecular, Polidispersidad, Dimensiones Perturbada, Conformación Global y Segundo Coeficiente del Virial).
- Se aplicaron las teorías termodinámicas combinatorias a los sistemas obtenidos. Para ello se calcularon las dimensiones no perturbadas a través de la Teoría Analítica de Correlación de Conectividad Inducida. Se aplicaron las teorías combinatorias termodinámicas conocidas aplicables al modelo HW basado en la teoría de los dos parámetros (F_O , FKO_O , F_M , FKO_M , KY , YT). En base al valor de la función de interpenetrabilidad (ψ) calculado con estas teorías, se aplicó la teoría termodinámica de disoluciones para A_2 de Yamakawa-Stockmayer (YS: Cadenas

Gaussianas). Finalmente se lleva a cabo un análisis comparativo entre los resultados teóricos y experimentales del A₂.

5.2. Perspectivas

Como perspectivas de este trabajo de tesis se pueden enlistar las siguientes:

- Respecto al análisis termodinámico quedan pendientes las siguientes asignaturas:
 - La búsqueda de un solvente θ para los sistemas de polisiloxanos estudiados, ya que conociendo las dimensiones no perturbadas experimentales, se puede calcular α basado en estos resultados, lo que conduciría a validarlos con la TACCI.
 - Una vez obtenidos los resultados anteriores, replantear el esquema de TP (α y z) y analizar la validez del HW.
 - En base a este replanteamiento, obtener una forma de la función de interpenetrabilidad (ψ) consistente con la teoría de disoluciones para cadenas Gaussianas (YS).
- Por otro lado, respecto a la síntesis de los sistemas estudiados las asignaturas son las siguientes:
 - Con el fin de aumentar el rendimiento de polímero en estas reacciones de polimerización empleando catalizadores sólidos se necesitan estudios adicionales relacionados con la optimización de sitios ácidos en los materiales diseñados para el propósito de estudiar el ROP de diferentes tipos de ciclosiloxanos, incluyendo aquellos con grupos laterales voluminosos.
 - Se requieren estudios adicionales respecto al efecto de la adición del bloqueador MM a distintos tiempos en el proceso de polimerización.

- Finalmente es necesario el estudio de la cinética de polimerización empleando los catalizadores sólidos descritos en esta investigación.

Material Complementario: Publicaciones y Participación en Congresos

Participación en Congresos

Los resultados del presente trabajo de Tesis se presentaron en los siguientes congresos:

- Participación con ponencia titulada ***“Synthesis and Characterization of Asymmetrical Polysiloxanes with a Bulky Alkyl Side Group”*** en el Congreso ***“XVI International Symposium On Silicon Chemistry”***
- Participación en el ***“Encuentro de Química Inorganica 2011”***
- Participación en el Congreso ***“65th Southwest Regional Meeting of the American Chemical Society”***

Publicaciones

Los resultados de este trabajo de tesis fueron publicados en los siguientes artículos:

- ***Synthetic and natural silica-aluminates as inorganic acidic catalysts in ring opening polymerization of cyclosiloxanes***, *Appl. Organometal. Chem.* (2012), DOI 10.1002/aoc.2873
- ***Synthesis and Properties in Solution of Gaussian Homo Asymmetric Polysiloxanes with a Bulky Side Group***, *J. Inorg. Organomet. Polym.* (2012), DOI 10.1007/s10904-012-9770-0

Estas publicaciones se muestran a continuación

Synthetic and natural silica-aluminates as inorganic acidic catalysts in ring opening polymerization of cyclosiloxanes

Javier Vallejo-Montesinos, Antonio Villegas*, Araceli Jacobo-Azuara, J. Merced Martínez, Eulalia Ramírez-Oliva, Araceli Romero-Izquierdo and Jorge Cervantes*



Ring opening polymerization (ROP) of hexamethylcyclotrisiloxane (D_3) and octamethylcyclotetrasiloxane (D_4) was promoted by acid-treated synthetic and natural silica-aluminates. Silica-alumina (1:3 Si/Al molar ratio) was obtained using a simple and economic route from precipitation of aluminum sulfate solutions. The material was treated in an acidic medium to improve the content of acid sites and successfully tested as inorganic acidic catalyst for ROP of D_3 or D_4 cyclosiloxanes. Natural bentonite was treated and used in a similar manner. Once the ROP reaction completed, the catalyst was easily removed and it was found that the recovered synthetic silica-alumina was active in a second ROP reaction. The effect of the concentration and type of catalyst in respect to the molecular weight and polydispersity of polydimethylsiloxanes was analyzed: increasing the amount of silica-alumina in ROP of D_4 from 0.05 to 0.1 g decreased the average molecular weight ($M_n = 13\text{--}1.8$ kDa) associated with an increase in the polydispersity (2.95 vs. 1.81). Analogous results were found with bentonite. These values suggest that an increase in the catalyst concentration led to a lower M_n , with a more homogeneous molecular chain dimension. Copyright © 2012 John Wiley & Sons, Ltd.

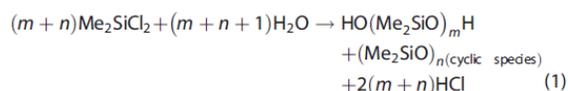
Supporting information may be found in the online version of this article.

Keywords: bentonite; cyclosiloxanes; polydimethylsiloxane ring opening polymerization; silica-alumina

Introduction

Silica-aluminates have a wide range of applications. Their use as catalytic and adsorption systems, in addition to their low cost, makes them suitable as a reference inorganic material for use in industry.^[1–3] Silica-aluminates, either natural or synthetic have been applied successfully as catalysts in ring opening polymerization (ROP).^[4–7] Some examples of ROP reactions include different types of monomers such as cyclosiloxanes, lactones and olefins, indicating that the acidic sites of the material play a key role in the polymerization process.

On the other hand, polysiloxanes are industrially obtained mainly by two routes. The routes have been reviewed in detail for many years.^[8,9] One of them is the hydrolytic polycondensation of dichlorosubstituted silanes. From the hydrolysis of the most popular monomer, dichlorodimethylsilane (DDS), a mixture of linear and cyclic oligosiloxanes is obtained:



Depending on the conditions, different proportions of either linear siloxanes or cyclosiloxanes are obtained and separated by distillation. The other tendency is the use of cyclic monomers to produce polysiloxanes by ROP, which can be performed with an acidic (cationic) or basic (anionic) catalyst. Cationic polymerization

is preferred when groups sensitive to basic conditions such as Si–H bonds, are present. Cationic ROP uses Lewis and protic acids as catalysts, e.g. H_2SO_4 , HClO_4 and $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$.^[8,9] The cationic catalysts are soluble in the reaction medium, making problematic the separation of products. To avoid problems in product separation, the use of solid catalysts has been suggested.

Substitution of soluble catalysts by insoluble catalysts and therefore easily separable is an option in the case of the polymerization of cyclic siloxanes.^[8–12] The researchers have tended to look for other catalysts to fulfill the role of acid catalysis, so that the polymerization takes place under more friendly conditions in respect to the environment.^[4,11] There are two main types of insoluble solid acid catalysts: acid resins and activated clays.^[12] Govedarica *et al.* reported several studies obtaining polydimethylsiloxanes (PDMS) from D_4 using sulfonic resins, obtaining good conversions (80–90%) and M_n between 0.6 and 43 kDa, with low polydispersities (1.2–1.6).^[12–16] Cationic polymerization using clays as catalysts have been studied in depth in terms of different factors that influence the polymerization process. Several examples regarding D_4 have been reported. For example, the cationic polymerization of D_4 in the presence of montmorillonite in the H form was influenced by the crystal structure and topochemistry of active centers in

* Correspondence to: Jorge Cervantes and Antonio Villegas, Chemistry Department, University of Guanajuato, Guanajuato, Mexico 36050. E-mail: jauregi@ugto.mx; vigaja@ugto.mx

Chemistry Department, University of Guanajuato, Guanajuato, Mexico 36050

montmorillonite.^[17] The cationic polymerization of the same monomer was reported to be initiated by hydrated exchange cations of alkaline earth and other metals on the surface of kaolinite. The polymerization rate and yield of the elastomeric polymer seem to be dependent on the nature of the cation and the exchange capacity of the kaolinite. It was suggested in that report that protons of H₂O molecules polarized by the exchange cations acted as polymerization catalysts.^[18]

On the other hand, using 1–10% disperse, lamellar silicates (kaolinite, montmorillonite in the H and Al form) gave 83–95% conversion of D₄ after 3h at 90°C. Thus the active centers, located only on the lateral faces of lamellar silicate crystals, are accessible to non-polar molecules of the monomer and possess high catalytic activity.^[19]

The polymerization of D₄ on H forms of kaolinite, montmorillonite and cation exchanger was investigated as a function of the nature of the exchanger and the nature of solvents, including water, adsorbed on the surface of the exchangers. Removal of water from kaolinite and montmorillonite accelerated the polymerization of D₄, whereas dehydration of the cation exchanger decreased the polymerization rate, conversion of D₄ and molecular weight of the resulting polymer.^[20]

In another report the chemical reactions of D₄ occurring on the surface of Al-kaolinite have been identified as ring cleavage and initiation of polymerization of D₄, chain propagation, chain termination by the absorbed water and the surface OH groups, condensation of polymer macromolecules via OH end groups, graft condensation of macromolecules on this solid surface, or hydrolytic depolymerization and gelation.^[21]

Other studies have been related to the influence of temperature and concentration on D₄ polymerization on the surface of kaolinite in the H⁺ form. The effect was dependent on kaolinite concentration and the water content of kaolinite on the kinetics of D₄ conversion and molecular weight of the resulting polymer. An increase in the concentration of kaolinite (from 1% to 19%) at 90 and 110°C increased the initial rate and decreased the degree of D₄ conversion. At 140°C the rate of the reaction was virtually independent of kaolinite concentration; the conversion of D₄ reached 90–97%. Dehydration of kaolinite resulted in rapid polymerization even at room temperature and lowered the conversion of D₄ from 92% to 80%.^[22]

The influence of bound H₂O and OH groups on the surface of Al montmorillonite on the ROP of D₄ was studied using the montmorillonite of different H₂O and OH concentrations obtained by air drying (dehydration) or heat treatment (dehydration and partial dehydroxylation). Polymerization conducted in the presence of 5% heat-treated clay showed an increased rate of conversion and decreased polymer yield with increasing temperature of heat treatment. This indicates the presence of accessible active centers on the Al montmorillonite surface, the concentration and structure of which change with increasing temperature of heat treatment. The processes include ring opening and polymerization initiation, chain termination, grafting, hydrolytic degradation and gel formation.^[23]

Similar studies using activated clays were done by Sawacuchi and Seno^[24] and Feng et al.^[25] They reported the synthesis of PDMS-based copolymers. Sawacuchi and Seno synthesized PDMS samples with two terminal hydroxyl groups (SH) and further employed them to prepare novel multi-block copolymers. The PDMS samples were obtained by ROP of D₄ using activated clays as catalyst. They were prepared in a mass ratio of 31.5 g of monomer to 1 g of catalyst and heated at 80°C for 10 h. On the other hand, Feng et al. synthesized and characterized

3-(2,3-dihydroxypropoxy)propyl terminated polydimethylsiloxane (DHT-PDMS) samples. The samples were prepared through the copolymerization of octamethylcyclotetrasiloxane (D₄) and 1,3-bis [3-(2,3-dihydroxypropoxy)propyl]tetramethyldisiloxane by acid-catalyzed equilibration. The di-copolymers obtained were characterized by IR, ¹H NMR and gel permeation chromatography. Differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis were used to investigate the thermodynamic properties and thermal degradation of DHT-PDMS.^[26]

Knowledge of the acid sites and the Si/Al molar ratio led Vaidya et al.^[8] to report that there is a relationship between the yield of the polymer and the acidity of the catalyst. They suggested that the interlayer water in the material strongly influences both the yield and molecular weight of the polymer.^[8,11] Chen et al.^[13] reported that by using acid-treated bentonite as catalyst in the ROP of octamethylcyclotetrasiloxane D₄ as monomer, the catalyst was insoluble in the reaction mixture; therefore, the separation was easily performed using vacuum filtration. The investigators considered that an important step prior to polymerization occurs, which involves the adsorption of the monomer on to the catalyst surface. Once this process took place, ring opening and chain extension resulted.^[11] The polymer's polydispersities obtained were very narrow. Such results were attributed to the absence of a free proton and counterion and the steric hindrance of the bentonite, which simplified the propagation process and maintained chain propagation on the surface in a much more regular way.^[13] Based on such behavior it was considered that these materials were suitable for application in ROP of cyclosiloxanes.^[8–11,13,26–28]

In this paper the results of the ROP of D₄ and D₄ cyclosiloxanes to obtain PDMS using as cationic catalysts a new synthetic silica-alumina and a natural bentonite are presented. The effect on molecular weight and polydispersity was analyzed by varying the amount of silica-alumina and bentonite; consequently, the possibility of reusing the silica-alumina catalyst to verify whether the activity was maintained in further polymerization reactions was studied. Characterization of the catalytic materials was carried out through infrared spectroscopy (FTIR), nitrogen physisorption (S_{bet}), acid-base volumetric titrations, atomic absorption spectrometry (AA), X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). PDMS characterization was performed using FT-IR, ²⁹Si NMR in solution, and a gel permeation chromatography-light scattering (GPC-LS) coupled system. FT-IR and additional ²⁹Si NMR spectra can be consulted in the supporting information.

Experimental

Materials and Substances

The cyclosiloxanes hexamethylcyclotrisiloxane (D₃) (98%), octamethylcyclotetrasiloxane (D₄) (98%) and hexamethyldisiloxane (298%) used as chain blocker were purchased from Aldrich and used as received without further purification. The silica-alumina catalyst was synthesized by a co-precipitation method using aluminum sulfate according to the following procedure: technical-grade aluminum sulfate Al₂(SO₄)₃ was dissolved in distilled water at a ratio of 12 mg⁻¹ of sulfate maintained under stirring and heating to 80°C; subsequently, a vacuum filtration was performed to remove impurities. The pH of the resulting solution had a value close to 2. In a three-necked round-bottom flask, one neck was used to drip the sulfate solution and the others to add the hydrolyzing agent (ammonia gas) and to drip colloidal silica (LUDOX TM-40, 40 w% in water, Aldrich Chemicals Co.).

The precipitate formed was filtered under vacuum and washed with a solution of 10% aqueous ammonia and then with hot and cold water to avoid remnants of sulfate in the solid. The sulfate test was performed using a solution of 2% BaCl₂. The solid was dried at room temperature for 24 h and then another 24 h at 110°C. The silica-alumina thus obtained was burned for 4 h at 600°C. The silica-alumina was synthesized in a 1:3 molar ratio of Si/Al. According to the textural properties that were determined, it was considered suitable for use as a catalyst in the cyclohexane ROP.

Regarding the natural bentonite used, it was obtained from a deposit located in San Luis Potosí, Mexico. The two materials were subjected to acid treatment prior to ROP.

Acid Treatment of Silica-Alumina and Bentonite

Five grams of silica-alumina with 50 ml H₂SO₄ 2.0 N were placed in a 100 ml three-necked round-bottom flask equipped with a condenser. The suspension was kept under magnetic stirring for 4 h at 75°C. The solid was then dried at 70°C for 24 h and ground in a porcelain mortar to obtain a uniform particle size. The same procedure was used for the bentonite.

The superficial chemistry (amount of acid sites) of each material before and after the acid treatment was determined by an acid-base volumetric method. The method used was the acid-base titration proposed by Boehm.^[27] The acid sites were neutralized with a 1.0 N standard solution of NaOH. The procedure for determining the acid sites is described below.

A volumetric flask of 50 ml capacity was filled with a neutralizing solution (1.0 N) adding 1 g of adsorbent. The flask was partially submerged in a bath at constant temperature (25°C) causing the solution and the adsorbent to be in contact for 5 days to reach equilibrium. After 5 days an aliquot of 10 ml was taken and titrated with a solution of HCl 1.0 N. The titration was performed in triplicate using a potentiometer (Orion ROSS Ultra Thermoelectronics).

The textural properties (specific surface area, pore volume and diameter) of the silica-alumina and bentonite before and after acid treatment were determined by nitrogen adsorption-desorption isotherms at 77 K in a Micromeritics ASAP 2010. The surface area was calculated using the BET method and the average pore diameter by applying the BJH method to the desorption branch of the isotherm. Crystalline phases and morphology were determined in a scanning electron microscope (Leica S-420). The sample was ground and homogenized in an agate mortar until the particles passed through size 200 mesh (0.074 mm). The assembly was performed on an aluminum sample holder with double-sided film with conductive carbon to provide electrical conductivity and thus remove static charges during the observation. Each preparation was observed and analyzed by SEM. The topographical details of the surface of the particles were obtained through an image detector of secondary electrons with an accelerating voltage of 20 kV.

The materials were studied by XRD using an Equinox System Equip (Inel 0610 Model with XRG 3000D Program). The aluminum concentration was analyzed using a PerkinElmer Analytix 200 flame spectrometer.

The FTIR characterization of the materials was determined using a PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR instrument.

Polymerization Reactions of D₃ and D₄

Five grams of monomer (21 mmol D₃ or 17 mmol D₄) with 0.1 g inorganic acidic catalyst (silica-alumina or bentonite) were added

to a two-necked round bottom flask of 100 ml under nitrogen atmosphere. The temperature was maintained at 70°C under continuous agitation. The reaction time was about 24 h. Upon completion of the reaction 0.1 g (0.6 mmol) of the chain blocker, hexamethyldisiloxane (MM) was added. After stirring for 30 min, the polymer was dissolved in 10 ml chloroform. Vacuum filtration was performed to remove the catalyst contained in the reaction mixture. The amount of catalyst used (0.05, 0.1, 0.2, and 0.3 g) was varied, while the concentration of monomer, blocker, reaction time and reaction temperature remained constant. In the case of D₃, it melted at a temperature between 50 and 60°C. The MM blocker was added at the end of the reaction to look for homogeneity in the polymers chains.

The PDMS samples obtained were characterized by ²⁹Si NMR (INEPT) in a CDCl₃ solution using Varian Unity Plus 300 MHz equipment. The parameters used to obtain the spectra were d1 = 6, acq = 2 and nt = 500. The molecular weights were determined using a GPC-LS coupled system consisting of a DAWN model F multi-angle light-scattering detector from Wyatt Technology, coupled with a Waters 2410 refractive index detector and a Varian 9012Q pump. This system permits measurement of the scattered intensity at 15 angles as the sample elutes. The molecular weight can be evaluated across the whole chromatogram if a concentration-sensitive detector, usually a refractive index (RI) detector, is connected in line with the multi-angle laser light-scattering (LS) photometer. The technique eliminates the need for column calibration. In the GPC-LS system, the mobile phase used was high-performance liquid chromatography (HPLC)-grade toluene at a constant flow speed of 1 ml min⁻¹.^[28] This system uses the increment in the refractive index (dn/dc) to calculate concentration at each elution volume and the mass recovery off the column. A PDMS dn/dc value of 0.093 ml g⁻¹ was used in the characterization of the molecular weights.^[29] The accuracy of the mass recovery depends on the RI constant and flow rate being correct. The injected mass must also be accurate.^[29] Solutions of 1.25–10 × 10⁻⁴ g ml⁻¹ were used in the analysis.

Results and Discussion

Characterization of Silica-Alumina and Bentonite

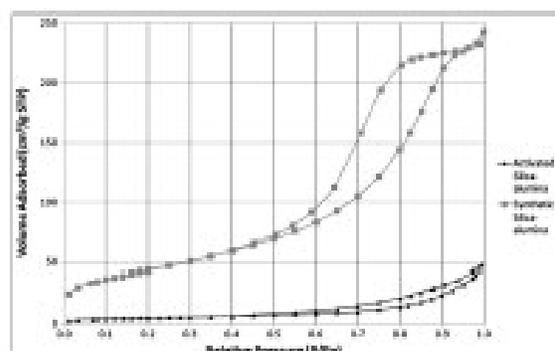
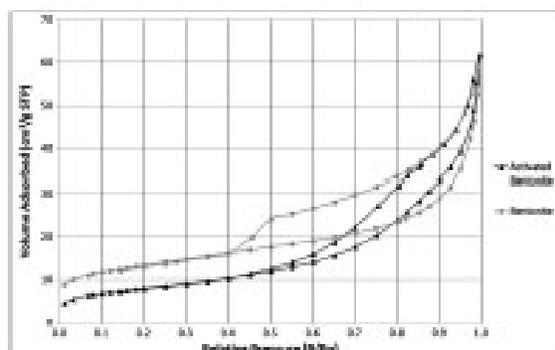
Chemical and textural characteristics of the silica-alumina and bentonite were obtained (Table 1). It can be seen that there was an increase in the amount of acid sites in the two materials used as catalysts (38% for the silica-alumina and 68% for the bentonite) in respect to untreated materials. As a consequence of the acid treatment, a de-alumination in the original materials was observed. It was semi-quantitatively analyzed through the identification of aluminum concentration from the NaOH solutions used in the HCl neutralization during the acid sites determination. Acid treatment brings with it an important decrease in surface area and pore volume. In the case of silica-alumina it was 89% and 81% respectively. In the case of bentonite there was a decrease of 38% in surface area, without any effect on the pore volume. These changes were thought to be associated with aluminum loss in both materials caused by structural modification of the material due to acid treatment.

The structural modification described can also be supported by the change manifested in the forms of nitrogen adsorption isotherms of the two materials before and after acid treatment (Figs 1 and 2). In the treated materials, the adsorption-desorption isotherm decreased the adsorption capacity by approximately

Table 1. Chemical and textural properties of silica-alumina and bentonite before and after acid treatment

Material	Acid sites (mEq g^{-1})	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_p (mL g^{-1})	D_p (\AA)
Synthetic silica-alumina	1.62	160	0.32	90
Acid treated silica-alumina	2.56	17	0.06	150
Bentonite	0.81	47	0.07	83
Acid treated Bentonite	1.36	29	0.07	107

Acid sites were obtained by acid-base volumetric method. S_{BET} , V_p and D_p were obtained by BET method using nitrogen adsorption-desorption isotherms.

**Figure 1.** Synthetic silica-alumina isotherms before and after acid treatment**Figure 2.** Bentonite isotherms before and after acid treatment

5 times compared to the sample analyzed before acid treatment. At the same time, the shape of the isotherm mentioned above changed slightly and the change can be linked to an evolution to a more regular shape of the pores or spaces between layers. Note that after the acid treatment the form of adsorption and desorption isotherms was similar.

From the results obtained by FT-IR, in the silica-alumina bands were observed at 3400 cm^{-1} and 1600 cm^{-1} , indicating the presence of water. In addition, characteristic bands were shown at 1100 cm^{-1} and 470 cm^{-1} corresponding to Si-O vibrations. For bentonite, the bands at 3680 cm^{-1} and 910 cm^{-1} , characteristic of Al-OH bonds, disappeared once the acid treatment was completed^(22,23) (see supporting information). Based on SEM results it was concluded that the loss of aluminum in the two materials resulted in a change in the morphology of the material (Figs 3 and 4).



(A)



(B)

Figure 3. (A) SEM of synthetic silica-alumina. (B) SEM of acid-treated synthetic silica-alumina

Note that both the structure of the silica-alumina as well as bentonite after treatment show a lamellar morphology, with interlamellar spaces greater than $1 \mu\text{m}$.

The structural modification of the materials was also studied by XRD (Figs 5 and 6). The alumina signals ($2\theta = 45^\circ$ and 67°) and montmorillonite signals ($2\theta = 6^\circ$, 22° and 34°) disappeared when both materials were acid treated.^(22,23) After the acid treatment, two new signals were observed in the silica-alumina diffraction pattern (Fig. 5). Such new signals can be associated with the silica-alumina modification illustrated in the micrograph (Fig. 3B) and they are probably related to a cooperative effect associated with the formation of the lamellar morphology, with interlamellar spaces observed. As a consequence, a certain level of molecular order is taking place rather than the formation of a new atomic structure.

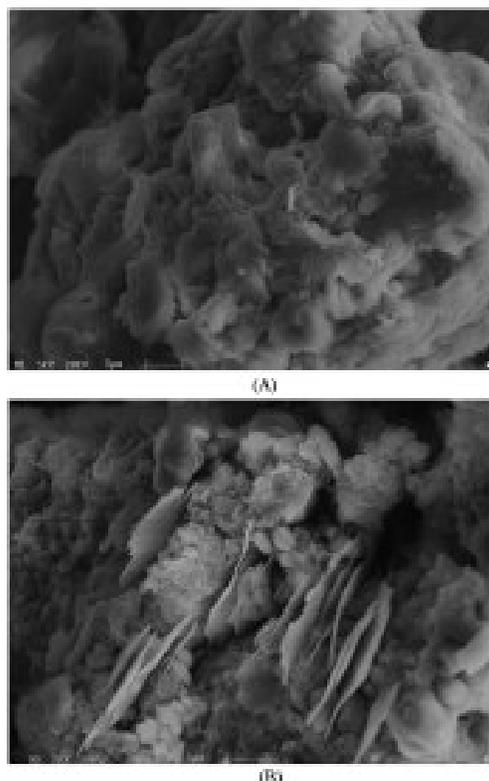


Figure 4. (A) SEM of bentonite. (B) SEM of acid-treated bentonite

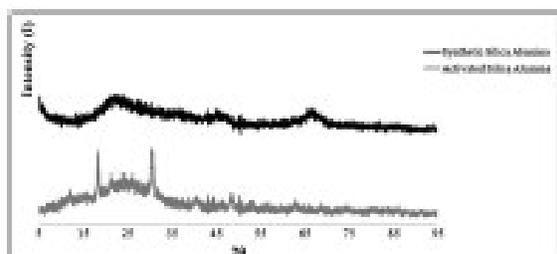


Figure 5. XRD patterns for silica-alumina before and after acid treatment

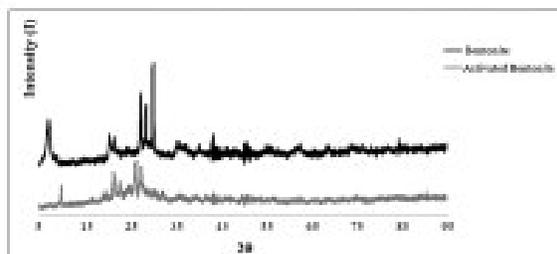


Figure 6. XRD patterns for bentonite before and after acid treatment

Polymerization Analysis and PDMS Characterization

PDMS molecular chains obtained from the ROP of D_3 and D_4 using silica-alumina and bentonite acidic catalysts were characterized by FTIR, ^{29}Si NMR in CDCl_3 solution and the GPC-LS coupled system. FTIR spectroscopy showed the presence of characteristic bands of the PDMS backbone. The signal of 1010 cm^{-1} , characteristic of the Si-O-Si bond, corresponds to the main chain. Other characteristic vibrations were found at 1257 cm^{-1} and 789 cm^{-1} due to deformation and elongation of the silicon-carbon bonds^[24] (see supporting information).

The polysiloxanes obtained were also characterized by ^{29}Si NMR in solution. Based on the spectra, the presence of PDMS chains whose chemical shifts appear around -22 ppm was shown. An illustrative ^{29}Si NMR spectrum of ROP of D_3 is presented in Fig. 7. In the case of ROP of D_4 , in general a small amount of the monomer^[24] was observed (-20 ppm). From the spectra, a signal corresponding to the terminal trimethylsilyl group was detected (7.25 ppm), which is associated with the PDMS chains on the basis of the calculated ratio between the MM mass and the PDMS mass analyzed from the GPC-LS coupled system. Possibly, the MM blocker mass influences the polymer mass obtained. Other signals observed were assigned to residual D_3 and D_4 , not quantified because the ^{29}Si NMR pulse sequence used was INEPT.

On the other hand, in ROP using D_3 , the absence of the characteristic shift of the monomer at -9 ppm indicated that it was fully consumed during the process.^[24]

In Fig. 8 is presented the overlay of the RI signal on a plot of molecular weight as a function of the retention volume, i.e. a typical chromatogram in the interval from 5.5 to 8 ml that corresponds to the PDMS chains and a second fraction in the interval from 8.5 to 9.3 ml (see inset in figure) that shows an increase in molecular weight at higher retention time. This unusual behavior is probably related to the presence of a mix of siloxane cycles. Note that the RI signal shows two peaks: the first corresponds to the PDMS chains and the second identifies other species (probably the mix of siloxane cycles). On the other hand, the mass of PDMS was monitored using the same GPC-LS coupled system. In order to obtain an accurate measurement of mass by this system, it is very important to calibrate the RI detector. RI calibration (β) relates the voltage output of the detector to change in the refractive index in solution.^[25]

$$\Delta V = \beta(V - V_{\text{baseline}}) \quad (2)$$

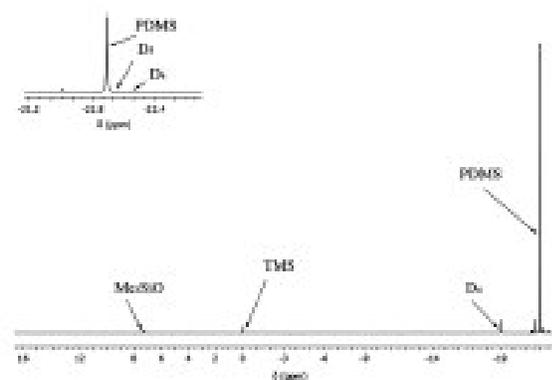


Figure 7. Illustrative ^{29}Si NMR spectra of D_3 polymerization using synthetic silica-alumina as catalyst

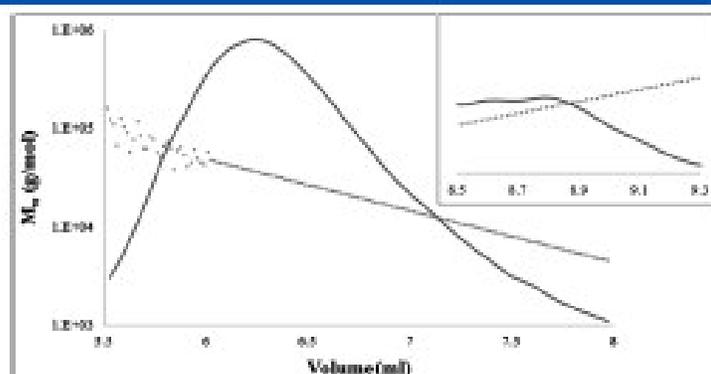


Figure 3. Illustrative chromatogram of PDMS chains obtained by ROP using synthetic silica-alumina as inorganic acid catalyst

The concentrations are then calculated:

$$c_i = \frac{\Delta n_i}{dn/dc} \quad (3)$$

By adding the product of c_i and change in retention volume (ΔRV) for all slices of a peak, the GPC-LS coupled system can calculate the eluted mass, m_{eluted} :

$$m_{\text{eluted}} = \sum_{\text{peak}} c_i \Delta RV \quad (4)$$

On the basis of the calculation of mass by the GPC-LS coupled system, the percentage of polymer mass was 1.3% of the total injected mass. This suggests that the yield of polymer was low and probably the majority of the mass was transformed to other species during polymer synthesis.

The results of the representative experiments performed are presented (Table 2). The type of cydosiloxane employed, the catalyst and amount used, molecular weight (M_n) and polydispersity obtained for PDMS samples are all shown.

An analysis of the molecular weight and polydispersity is presented. Increasing the amount of silica-alumina in ROP of D_4 from 0.05 to 0.1 g importantly decreased the molecular weight ($M_n = 13\text{--}1.8\text{ kDa}$), associated with a decrease in the polydispersity (2.95 vs. 1.81). These values suggest that an increase in the catalyst concentration led to a lower M_n , with a more homogeneous molecular chain dimension. By using 0.2 g, however, the molecular weight dropped dramatically without being detected by the analytical system.

The changes in molecular weight could possibly be explained because the number of acid sites was very high when using 0.2 g of catalyst, avoiding in some way the formation of long chains. The catalyst was recovered after vacuum filtration, dried and

reused for a second polymerization of a fresh sample of D_4 . As observed (Table 2), the recovered silica-alumina was active in a second polymerization. In fact, it was notable that the molecular weight of PDMS obtained in the second polymerization proved to be higher in this report, corresponding to silica-alumina used as catalyst. As a result, it may be suggested that perhaps when the silica-alumina catalyst was reused in the second polymerization the acidic sites were optimized to successfully promote polymerization (for ^{29}Si NMR spectra see supporting information). In the second polymerization an increase in the molecular weight ($M_n = 47\text{ kDa}$ vs. 1.8 kDa) and a decrease in the polydispersity (1.32 vs. 1.81) was observed. Chen et al.⁽¹⁾ obtained similar PDMS molecular weights ($M_n = 6\text{--}123\text{ kDa}$) and polydispersity ($M_w/M_n = 1.26\text{--}1.45$). The result led to a third polymerization recovering the catalyst again. In this case activity decreased and no polymer molecular mass was detected by the GPC-LS coupled system, and there was a presence of unopened D_4 at -20 ppm by ^{29}Si NMR⁽²⁴⁾ in this case, the MM blocker signal was not observed (see supporting information).

The tendency of the molecular weight values obtained from the ROP of D_4 against D_4 using the same amount of silica-alumina (0.1 g) was discussed. The molecular weight for D_4 PDMS was higher ($M_n = 36\text{ kDa}$ vs. 1.8 kDa) as was expected. On the other hand, the polydispersity decreased (1.39 vs. 1.81). Then, D_4 polymerization had by far more homogeneous molecular chain dimension than D_4 polymerization. It is worth noting that according to NMR data D_4 was totally consumed.

When bentonite was used as catalyst and D_4 as monomer, a higher molecular weight was reached using 0.2 g of catalyst ($M_n = 100\text{ kDa}$) with a polydispersity of 1.55. On the other hand, with 0.3 g of catalyst a molecular weight of 29 kDa and a polydispersity of 1.32 were obtained. These results could be

Table 2. Illustrative ROP reactions using D_4 , D_2 and silica-alumina and bentonite as catalysts

Monomer	Catalyst	Catalyst amount (g)	Catalyst reused	M_n	M_n (Da)	M_w/M_n
D_4	Silica-alumina	0.1	No	36 192.00	50 467.00	1.39
D_4	Silica-alumina	0.05	No	12 999.00	38 289.00	2.95
D_4	Silica-alumina	0.1	No	1 802.00	3 253.00	1.81
D_4	Silica-alumina	0.2	Yes	47 362.00	62 683.00	1.32
D_4	Bentonite	0.2	No	100 845.00	156 778.00	1.55
D_4	Bentonite	0.3	No	29 808.00	39 198.00	1.32

The polymer molecular weight and polydispersity were obtained from GPC/LS coupled system.

explained as follows: when an excess of acid sites is present, lower molecular mass was obtained, with more homogeneity in the molecular chain dimension. This effect was similar when using both catalysts. Chen et al.^[11] reported similar molecular weight and polydispersity values.

According to the results presented (Table 1), the concentration of acid sites of silica-alumina was higher than bentonite. When obtaining PDMS, higher molecular weights resulted when the catalyst used was bentonite. At the time, it was difficult to compare the behavior to ROP of D₃ and D₄ cycles in respect to the type of catalyst and the amount used. The molecular weight obtained was highly dependent on the amount of catalyst and the ring strain.

According to the experimental observations, a preliminary approach to the polymerization mechanism is suggested: initially, an induction period dependent on the concentration and type of catalyst where the monomer was adsorbed on the catalyst surface. The induction period can be related to the accessibility of the monomer to the acid sites. The next step is the propagation indicated by a visual increase in the viscosity, which leads to the formation of chains with different molecular mass. The reaction time of 24 h probably was long and some chains already formed were in contact with the acid sites. As the MM blocker was added at the end it is suggested (from the observation of trimethylsilyl groups in the ²⁹Si NMR spectra) that MM is associated with relatively homogeneous polymer chains, in accordance with the polydispersity values reported. The low yield of PDMS obtained is possibly an indication that in the process other events occurred because of the detection of an important mass percentage in the GPC-LS coupled system (siloxane cycle formation, depolymerization, crosslinking and/or gelation). A further study related to the addition of MM at the beginning of the reaction is clearly required in order to compare results and, if such is the case, to look for a more efficient redistribution and control of the molar masses of the polymer chains. At the moment, the rate of the polymerization reaction has not been studied.

The results were encouraging; however, the amount of catalyst to be used and consequently the optimum amount of acid sites should be further investigated in more detail.

Conclusions

Silica-alumina (the synthesis of which has been described) and natural bentonite have been applied as catalysts in the ROP of D₃ and D₄ cyclosiloxanes to obtain PDMS. Such catalysts turn out to be a good choice for heterogeneous ROP cationic polymerization of cyclosiloxanes. The increase of acid sites via acid treatment resulted in a dealumination of the materials, which made the polymerization of cyclosiloxanes possible. The structural change of the material, caused by the loss of aluminum, created the necessary chemical conditions that promote the polymerization process. According to the catalyst characterization it can be suggested that there is an evident relationship between the structural modification and their activity: materials without acid treatment did not promote the polymerization. Silica-alumina apparently maintains a activity after being used in a first polymerization, although this effect could also be due to an excess in the amount of acid sites that increment the chain-growing population, leading to a lower molar mass polymer formed at first use. According to the IR mass detector or of the GPC-LS coupled system, the yield of polymer was low. A preliminary mechanism attempting to explain the low yield and also how polymerization occurred has

been suggested. In order to increase the polymer yield, further studies are needed. The catalysts were obtained from a relatively simple and economic procedure and were easy to separate from the reaction medium. The results pave the way to new studies related to optimization of acid sites in the materials designed for the purpose of studying the ROP of different types of cycles, including those with bulky side groups.

Acknowledgments

Javier Vallejo wishes to thank CONACYT-Mexico and the University of Guanajuato, Mexico, for financial support, and Dr Ramón Zárraga (Chemistry Department, University of Guanajuato) for the SEM studies.

References

- [1] S. Lacombe, D. Maesneel, P. Caulet, H. Kesler, E. Benazzi, A. Joux, Institut Français du Pétrole, French patent no. 6538644.7, 2003.
- [2] U.K. Saha, L. Liu, M. Rozak, P. M. Huang, *Soil Science Soc. Am. J.* 2004, 68, 1197.
- [3] C. Volzone, A. M. Geric, *Mater. Res.* 2009, 12, 191.
- [4] A. A. Widyia, V. G. Kama, *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 70, 629.
- [5] K. M. Donkova, L. D. Norton, C. T. Johnston, J. M. Bigham, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2004, 68, 1218.
- [6] V. Tabernero, C. Camejo, P. Timeros, M. Alba, T. Cuernca, *Materials* 2010, 3, 1015.
- [7] L. Scull, A. Hamani, R. Megharab, M. B. Lahnach, M. Belbachit, *Biotechnol. Res. Appl. Chem.* 2011, 1, 196.
- [8] G. Jones, A. Watani, J. Chojnowski, *Silicon Containing Polymers and Technology of their Synthesis and Applications*, Kluwer, Dordrecht, 2000.
- [9] J. E. Mark, H. Allcock, R. West, *Inorganic Polymers*, Oxford University Press, New York, 2005.
- [10] L. Intermonte, Q. Shen, *Macromolecules* 1997, 30, 5405.
- [11] B. Chen, X. Zhang, L. Yi, F. Chen, *Chin. J. Chem. Eng.* 2007, 15, 661.
- [12] F. Gernschauel, S. Boltau in *Handbook of Ring-Opening Polymerization* (Eds: P. Dubois, O. Coufemler, J.M. Rieger), Wiley-VCH, Weinheim, 2009, pp. 65.
- [13] P. R. Dvornik, M. N. Govedarica, J. D. Jovanovic, V. V. Genov, P. M. Antic, *Polym. Bull.* 1993, 35, 539.
- [14] M. Govedarica, *J. Serbian Chem. Soc.* 2000, 65, 639.
- [15] V. M. Djimovic, V. V. Antic, J. Djorjagic, M. N. Govedarica, *React. Funct. Polym.* 2000, 44, 299.
- [16] M. N. Govedarica, *J. Serbian Chem. Soc.* 2001, 66, 423.
- [17] N. N. Baglić, M. T. Myckomolek, *Soviet. Sov. A* 1978, 20, 3473.
- [18] M. T. Bryk, I. E. Skobets, N. G. Vasiliev, *Kinetik. Katal.* 1979, 19, 904.
- [19] M. T. Bryk, I. E. Skobets, N. G. Vasiliev, O. D. Karlenko, *Proc. Ukrainian Acad. Sci. Ser. B* 1978, 2, 124.
- [20] I. E. Skobets, F. D. Ovcharenko, M. T. Bryk, N. G. Vasiliev, *Kolloid. Zhur.* 1979, 43, 901.
- [21] M. T. Bryk, N. N. Baglić, N. G. Vasiliev, F. D. Ovcharenko, *Doklady Akad. Nauk.* 1980, 254, 1144.
- [22] M. T. Bryk, N. N. Baglić, *Kinetik. Katal.* 1980, 21, 963.
- [23] N. Baglić, M. T. Bryk, *Ukrain. Khim. Z.* 1981, 47, 409.
- [24] T. Sawaruchi, M. Seno, *J. Polym. Sci. A* 1998, 34, 3625.
- [25] S. Feng, J. Zhang, D. Wang, M. Wu, Z. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, 94, 110.
- [26] M. Caputo, M. Marcu, *Macromol. Rep.* 1995, 42, 1019.
- [27] H. P. Boehm, *Adv. Catal.* 1964, 10, 179.
- [28] J. A. Villegas, R. Olayo, J. Cervantes, *J. Inorg. Organomet. Polym.* 1997, 7, 51.
- [29] J. A. Villegas, R. Olayo, J. Cervantes, *J. Inorg. Organomet. Polym.* 2003, 13, 205.
- [30] T. Y. Comedor, B. J. Prado, *Rev. Colomb. Quim.* 1994, 23, 33.
- [31] Y. Vargas-Rodríguez, V. Gómez-Medales, E. Vázquez-Labastida, A. García-Bonquet, G. Aguilar-Sahagún, H. Murrieta-Sánchez, M. Salmeron, *Rev. Mex. Cienc. Geol.* 2008, 25, 135.
- [32] Y. Li, Q. Yang, J. Yang, C. Li, *J. Polym. Mater.* 2006, 13, 187.
- [33] M. Önal, T. Serkaya, T. Alemdaroglu, I. Bostojan, *Turk. J. Chem.* 2002, 26, 409.
- [34] A. L. Smith, *Analysis of Silicones*, Wiley-Interscience, New York, 1975.

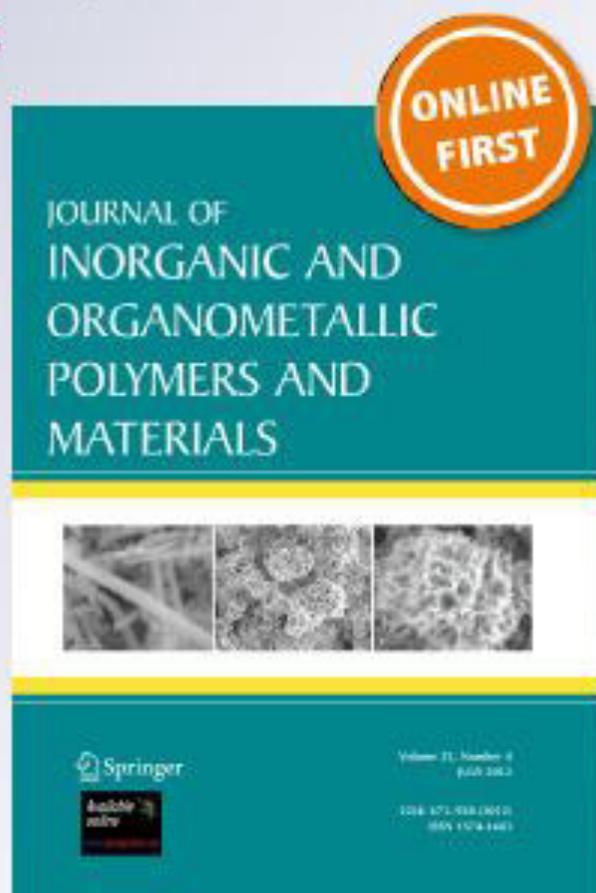
*Synthesis and Properties in Solution of
Gaussian Homo Asymmetric Polysiloxanes
with a Bulky Side Group*

**Javier Vallejo-Montesinos, Antonio
Villegas, Araceli Jacobo-Azuara,
J. Merced Martínez, Eulalia Ramírez &
Jorge Cervantes**

Journal of Inorganic and
Organometallic Polymers and
Materials

ISSN 1574-1443

J Inorg Organomet Polym
DOI 10.1007/s10904-012-9770-0



 Springer

Your article is protected by copyright and all rights are held exclusively by Springer Science +Business Media New York. This e-offprint is for personal use only and shall not be self-archived in electronic repositories. If you wish to self-archive your work, please use the accepted author's version for posting to your own website or your institution's repository. You may further deposit the accepted author's version on a funder's repository at a funder's request, provided it is not made publicly available until 12 months after publication.

Synthesis and Properties in Solution of Gaussian Homo Asymmetric Polysiloxanes with a Bulky Side Group

Javier Vallejo-Montesinos · Antonio Villegas ·
Araceli Jacobo-Amara · J. Mercedes Martínez ·
Eulalia Ramírez · Jorge Cervantes

Received: 31 May 2012 / Accepted: 18 September 2012
© Springer Science+Business Media New York 2012

Abstract Ring opening polymerization (ROP) of 1,3,5-*ti*-*n*-hexyl,1,3,5-*ti*-methylcyclotrisiloxane ($D_3^{ti,hex}$) and 1,3,5-*ti*-*n*-heptyl,1,3,5-*ti*-methylcyclotrisiloxane ($D_3^{ti,hep}$) was promoted by acid-treated synthetic silica–alumina to obtain Gaussian homo asymmetric polysiloxanes. M_w was above 70 kg/mol, meaning that homo asymmetric bulky side-group polysiloxane chains with high molecular weight were obtained. The material was treated in an acidic medium to improve the contents of acid sites and successfully tested as an inorganic acidic catalyst for ROP of $D_3^{ti,hex}$ and $D_3^{ti,hep}$ cyclosiloxanes. The samples of poly(methylhexylsiloxane) (PMHS) and poly(methylheptylsiloxane) (PMHepS) obtained were structurally characterized mainly by ^{29}Si NMR. All the experimental values including the refractive index increment (dn/dc), the second virial coefficient (A_2), the square root of the mean square radius of gyration ($(\text{RMS}_{\text{gyr}})^{1/2}$), the average molecular weight (M_w), the average molecular numeral (M_n), and the weight polydispersity (M_w/M_n) were obtained using a gel permeation chromatography/light scattering (GPC/LIS) coupled system. The A_2 experimental value for the two polymers (between 4 and 6.5×10^{-4} mol/ml \cdot g 2) indicated that toluene was a good solvent. In addition, PMHS and PMHepS ($\text{RMS}_{\text{gyr}}^{1/2}$) were greater than 30 nm, indicating that larger chains of high molecular weight were obtained.

Keywords Gaussian homo asymmetric polysiloxanes · Bulky side group · Polysiloxane chains · Ring opening polymerization · Silica–alumina · GPC/LIS coupled system

1 Introduction

Polysiloxanes are materials that generate great interest due to their unusual properties and potential applications. One of the most important characteristics of the polysiloxane chain is its high torsional flexibility due to the difference between the Si–O–Si ($\approx 145^\circ$) and O–Si–O ($\approx 110^\circ$) bond angles and low bond torsional barrier around the Si–O bond, which is practically 0.0 kcal/mol. As a consequence of the high flexibility, the glass transition temperature (T_g) is very low ($\approx -120^\circ\text{C}$); therefore, polysiloxanes are amorphous at room temperature [1, 2].

Homo asymmetrical polysiloxanes with bulky side groups (PBSG) form an interesting family of materials; however, little information about these polymers has been reported in the literature [3–5]. These materials exhibit properties that differ significantly from those of symmetrical alkyl polysiloxanes [3–6]. Homo asymmetrical PBSGs received significant attention during the late 1960s and 1970s. However, more recently the studies of these materials have been directed more broadly to copolymers based on the poly(dimethylsiloxane) (PDMS) [7]. The difficulty of obtaining Gaussian homopolymers has been one of the main reasons to continue further detailed studies of their properties and the exploration of potential applications. The following summary presents in detail some of the methods of synthesis and the most relevant applications of these materials. The organic character is imparted to silicones by incorporating alkyl or aromatic substituted alkyl (aryl-alkyl) groups. The alkyl-modified silicones

J. Vallejo-Montesinos · A. Villegas (✉) · A. Jacobo-Amara ·
J. M. Martínez · E. Ramírez · J. Cervantes
División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de
Guatemala, Campus Guatemala, Ctl. Noria Alta s/n,
36000 Guatemala, GTQ, Mexico
e-mail: villegas@ugta.gt

more closely resemble hydrocarbons. In addition to their greater compatibility with organic materials, they can greatly improve lubrication properties, higher viscosity-temperature coefficients and lower compressibility and decreased oxidation stability relative to PDMS [8–13].

In general, as the pour point of alkyl-modified siloxanes increases, the resemblance and compatibility with hydrocarbon oils increases as well [8, 10, 14]. Poly(methylalkylsiloxanes) reduces the surface tension of many non-aqueous solvents, thereby allowing them to act as wetting and leveling agents in coating and ink formulations [8–12]. Specific uses include formulations of epoxy resin sealants and low friction coefficient electrical insulators [15, 16].

Homo asymmetrical polysiloxanes such as the poly(methylpentylsiloxane)(PMPS) and the polymethylhexyl siloxane (PMHS) exhibit higher T_g values than PDMS [3]. Also, for PMHS, several authors have reported a lower viscosity than PDMS, even when their vapor pressures are the same [4]. As a result of these favorable properties PMHS has been used as a fluid for the operation of liquid droplet emulsors, for the preparation of membranes for separation of nitrogen/methane mixtures and as thermographic materials [17–19].

Another relevant PBSG that has shown interesting applications is poly(methyloctylsiloxane) (PMOS), a polymer with properties that decrease the permeability of some gases with respect to PDMS [20]. PMOS is a useful lubricant for soft materials such as aluminum, zinc, and copper and similarly for rubbers and plastics, especially when mated against steel or aluminum. The same polymer can be employed in aluminum machining operations and behaves as a process aid and plasticizer in polyolefin and (SEBS) rubbers [8, 10, 13]. Poly(methyltetradecylsiloxane) has a higher degree of hydrocarbon compatibility and maintains liquid behavior at room temperature. Poly(methylheptadecylsiloxane) and triacontylmethylsiloxanes are creamy-colored solids with melting points just above room temperature. They are compatible with paraffin wax, and can be used as components in thread and fiber lubricant formulations and as process aids in melt spinning [8]. Aromatic substitution extends stability and compatibility of alkylsiloxanes [8, 13]. In general, the homo asymmetrical polysiloxanes reported in the literature and their applications were developed for low molecular weight materials.

Reports on the synthesis of symmetrical and asymmetrical poly(dialkylsiloxanes) indicate that cationic ring opening polymerization (ROP) can be successfully implemented [2, 3, 21, 22]. For symmetrical poly(dialkylsiloxanes), Ooi et al. report the polymerization of hexalkylcyclohexiloxanes with bulky side groups (hexyl to decyl) using trifluoromethanesulfonic acid as catalyst; the yields obtained were 35–47% with weight average

molecular weight (M_w) ranging from 440 to 4,500 kg/mol. For instance, in the case of poly(dihexylsiloxane), M_w was 1,330 kg/mol [21]. However, for asymmetric [R(Me)OSi] $_n$ (R = ethyl to *n*-hexyl), Intermate et al. [3] report that using trifluoromethanesulfonic acid as catalyst, M_w range from 48.4 to 66.8 kg/mol, with the exception of poly(methylpentylsiloxane) where the M_w was 161.9 kg/mol. On the other hand, PBSCs such as poly(methylhexadecylsiloxane) (PMHDS) of $M_w \geq 10$ kg/mol have not been reported.

Lersch et al. report a different synthetic route to asymmetrically substituted polysiloxanes by reacting cyclohexamethyltrisiloxane (D_6) with alkyl lithium followed by reaction with dimethylchlorosilane and then performing hydroxylation with an unsaturated poly(oxyalkylene) derivative. The resulting oily products contain asymmetrically substituted homo polysiloxanes and are useful as herbicides and insecticides, as cosmetics and in pharmaceuticals, and for surfactants in papermaking, plastics and metallurgy [9].

The most common catalysts used in cationic ROP to obtain PBSCs are soluble in the reaction medium, thus making the separation of products problematic. Substitution of soluble catalysts with insoluble catalysts that are easily separable and friendlier with respect to the environment is an attractive option [1, 2, 7, 23–25]. There are two main types of insoluble solid acid catalysts, i.e. acid resins and activated clays [7]. Several studies have shown that the use of acid resins [7, 26–31] and activated clays [7, 23–25, 32, 33] in ROP result in PDMS and related copolymers with high M_w [4, 7, 24, 25, 29] and low polydispersity (M_w/M_n) [4, 7, 25, 27, 31]. The synthesis of a new silica-alumina catalyst by a convenient and economical route and the application in cationic ROP of D_3 and D_6 cyclohexiloxanes have been recently reported and show that PDMS chains of M_w from 3 to 150 kg/mol and low M_w/M_n values (1.32–2.95) are obtained [25]. Therefore, a methodology for the synthesis of PBSCB that takes advantage of such materials offers significant potential for effective preparation of these polysiloxanes.

The properties in solution of PBSCG such as the commercially available PMHDS and PMHS of low molecular weight (8.1 and 4.1 kg/mol, respectively) have been studied and reported by Villegas et al. [6]. High values of the second virial coefficient, A_2 (3.5×10^{-2} and 2.3×10^{-2} mL 2 /g 2 , respectively) in good solvent (e.g. toluene) with a compact global conformation (slope = 0.36 for PMHDS and 0.32 for PMHS) were obtained. Villegas et al. [5], in a further study of the same materials analyzed the effect of the size of the side group. The slope for PMHS and PMHDS shows polymer chains consistent with a spherical conformation. Surprisingly, the experimental value of A_2 shows that toluene is a good solvent, which indicates the presence of long-range interactions. This

unusual behavior probably means that large alkyl groups have a profound effect on molecular conformation because they adopt a compact conformation in a good solvent. Because PBSGs of lower molecular weight in solution exhibits such unusual behavior, it might be of interest to extend the studies to high molecular weight PBSGs. Since Gaussian PBSGs are not commercially available, they must be synthesized to perform the proposed studies. Although asymmetrical PBSGs, such as PMHS and PMHepS, have been obtained, their properties as Gaussian polymers in solution are not completely known and a more detailed investigation is needed [3, 17, 19].

This paper describes the synthesis of two Gaussian PSBG's (PMHS and PMHepS). The selected route for the synthesis in this work is cationic ROP using silica-alumina as a catalyst that is obtained by precipitation of a basic solution of aluminum sulfate. The structural characterization of PMHS and PMHepS was performed by ^{29}Si NMR. The PMHS and PMHepS study in solution is carried out using a gel permeation chromatography/light scattering (GPC/LLS) coupled system and some properties of these polymers in good solvent (toluene) are studied.

2 Experimental

2.1 Materials

Zinc oxide (>99 %), anhydrous ethyl acetate (>99 %), anhydrous diethyl ether (>99 %), deuterated chloroform (>99 %) and hexamethyldisiloxane (HM) (>98 %), which was used as chain blocker, were purchased from Sigma-Aldrich (México), and used as received. The *n*-hexylmethylchlorosilane and *n*-heptylmethylchlorosilane were purchased from Gelest (USA) and used as received. Sodium sulfate (>99 %), chloroform and HPLC grade toluene for the GPC/LLS analysis were purchased from Karal (México).

2.2 Synthesis of Silica-Alumina Catalyst

The synthesis and characterization of the silica-alumina catalyst was recently reported [25]. The following are some experimental details. The catalyst was obtained by a coprecipitation method using aluminum sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) according to the following procedure: Technical grade $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ was dissolved in distilled water at a ratio of 12 mL/g of the sulfate and stirred and heated to 80 °C. Subsequently, a vacuum filtration was performed to remove impurities. The pH of the resulting solution was close to 2. In a three-necked round bottom flask, one neck was used to drip the sulfate solution and the others to add the hydrolyzing agent (ammonia gas) and to drip colloidal silica (LUDOX

TM-40, 40 wt% in water, Aldrich Chemicals Co.). The precipitate formed was vacuum filtered, washed with 10 % aqueous ammonia and then with hot and cold water to remove residual sulfate in the solid. The sulfate test was performed using a solution of 2 % of BaCl_2 . The solid was dried at room temperature for 24-h and then at 110 °C for an addition 24-h. The silica-alumina obtained was heated for 4-h at 600 °C. Due to its texture (specific surface area, pore volume and diameter), the product was deemed suitable for use as a catalyst for ROP of cyclosiloxanes [25].

2.3 Acid Treatment of Silica-Alumina

Silica-alumina (5 g) and H_2SO_4 (50 mL, 2.0 N) were placed in a 100 mL three-necked round bottom flask equipped with a condenser. The suspension was magnetically stirred for 4-h at 75 °C. The solid obtained was dried at 70 °C for 24-h and then ground in a porcelain mortar until the particles passed through 200 mesh (0.074 mm) [25].

2.4 Synthesis of Cyclosiloxanes with Bulky Alkyl Side Groups

In a 250 mL three-necked flask under a nitrogen atmosphere and connected to a condenser, a solution of *n*-hexylmethylchlorosilane (5 g \approx 0.025 mol) and ethyl acetate (10 mL) were slowly added to a mixture of zinc oxide (3 g \approx 0.036 mol) and ethyl acetate (10 mL) in a molar ratio of 1:1.46. For *n*-heptylmethylchlorosilane (5.0 g \approx 0.023 mol) in ethyl acetate (10 mL) solution was added to a mixture of zinc oxide (3.0 g, 0.036 mol) and ethyl acetate (10 mL) in a molar ratio of 1:1.55. The reaction time was 1-h and exothermic. Unwanted products and remaining reactants were neutralized with a saturated aqueous solution of sodium bicarbonate. The precipitate was filtered and separated. The organic phase was extracted several times using diethyl ether and dried over anhydrous sodium sulfate. The solvents were removed by vacuum distillation to obtain a mixture of cyclosiloxanes [3]. A flash distillation system was used to separate the cyclosiloxanes [34]. A mixture of mainly 1,3,5-tri-*n*-hexyl-1,3,5-trimethylcyclohexasiloxane (D_6^{Hex}) containing some 1,3,5,7-tetra-*n*-hexyl-1,3,5,7-tetramethylcycloheptasiloxane (D_7^{Hex}) (in the case of 1,3,5-tri-*n*-heptyl-1,3,5-trimethylcycloheptasiloxane (D_7^{Hep}), some 1,3,5,7-tetra-*n*-heptyl-1,3,5,7-tetramethylcycloheptasiloxane (D_8^{Hep}) was obtained. The cyclosiloxanes were characterized using (INEPT) ^{29}Si -, ^{13}C - and ^1H -NMR in a CDCl_3 solution with a 300 MHz spectrometer (Varian Unity Plus). A schematic diagram of the synthesis route is given in Fig. 1. The separation of 1,3,5-tri-*n*-hexyl-1,3,5-trimethylcyclohexasiloxane D_6^{Hex} was carried out at 0.01 torr

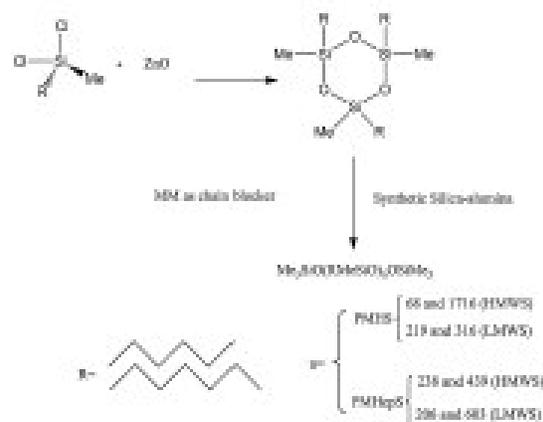


Fig. 1 Synthetic route for homo polysiloxanes (PMHS and PMHepS) and 142 °C and the separation of 1,3,5-tri-*n*-heptyl-1,3,5-trimethylcyclotrisiloxane D_3^{Hep} at 0.01 torr and 160 °C.

2.5 ROP of D_3^{Hex} and D_3^{Hep} Using Acid Treated Silica–Alumina

In a general procedure, the catalyst (0.03 g) was added to the monomer (0.55 g \approx 0.0013 mol for D_3^{Hex} and 0.0012 for D_3^{Hep}) contained in a 25 mL two-necked flask in a mass ratio of 1:18. The reaction was performed under nitrogen. The temperature was kept at 70 °C with magnetic stirring. The reaction times were 24, 48 and 72-h. An increase in the viscosity indicates the polymerization process. At the end of the reaction, the chain blocker MM (0.03 g \approx 1.8×10^{-3} mol) was added in a mass ratio of 1:18 (molar ratio for MM-to- D_3^{Hex} = 1:6.88; MM-to- D_3^{Hep} = 1:6.27). The solid catalyst was removed by dissolving the product in chloroform and subsequently filtered under vacuum. A polysiloxane mixture was obtained after chloroform was evaporated [25].

2.6 PMHS and PMHepS Characterization

PMHS) and PMHepS were structurally characterized by (INEPT) ^{29}Si -NMR in CDCl_3 solution. The parameters used to obtain the spectra were as follows: delay time = 6, acquisition time = 2 and number of transients = 500. The refractive index increment (dn/dc) for PMHS and PMHepS were obtained using a GPC/LS coupled system with the following components: a multi-angle light-scattering detector (Wyatt Technology, $\lambda = 632.8$ nm), a Waters 2410 refractive index detector, and a Varian 9012Q pump. The system permits the measurement of the scattered intensity at 15 angles as the sample elutes. The molecular weight can be evaluated across the entire chromatogram if a concentration-sensitive detector, usually a refractive

index (RI) detector, is connected in line with the multi-angle laser light scattering photometer. The GPC/LS technique eliminates the need for column calibration. The mobile phase used is HPLC-grade toluene at a constant flow speed of 1 mL/min. This system uses dn/dc to calculate the concentration at each elution volume and the mass recovery from the columns [25]. The dn/dc for PMHS and PMHepS are obtained at concentrations of 5.22×10^{-3} and 5.24×10^{-3} g/mL, respectively.

M_w , A_2 , numeral and weight root mean square radius of gyration ($(\text{RMS}_{\text{numeral}})^{1/2}$) were obtained using the static light scattering (SLS) technique. The values were calculated as a function of the concentration: for low concentrations, M_w and $(\text{RMS}_{\text{numeral}})^{1/2}$ for a specific volume is determined from a plot of R_{90}/K^*c versus $\sin^2(\theta/2)$ (Debye plot). The intersection gives M_w and the slope at low angles give $(\text{RMS}_{\text{numeral}})^{1/2}$. In addition, the value of A_2 is obtained from the same plot by the projection to the zero angle limits [6, 35]. M_w/M_n was determined using the GPC/LS coupled system at solution concentrations from 4.08 to 8.33×10^{-3} g/mL.

3 Results and Discussion

3.1 Synthesis and Characterization of Asymmetric Cyclotrisiloxanes with Bulky Alkyl Side Groups

The synthetic route (Fig. 1) used in this study is the only one reported for this type of cyclotrisiloxanes, i.e. cyclotrisiloxanes with bulky alkyl side groups [3, 21, 22]. The use of zinc oxide to obtain cyclic organometallic compounds and particularly cyclotrisiloxanes with functional side groups has been reported to be very efficient with yields approaching 100 % in some cases. The reaction times are short; and, the selectivity towards cyclotrisiloxanes and cyclotetrasiloxanes as major products is high [3].

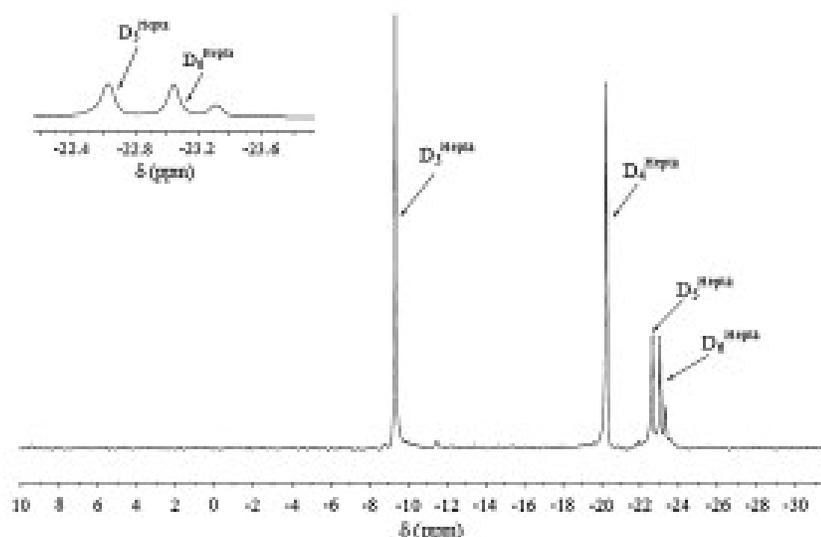
The cyclotrisiloxanes with bulky alkyl side groups that are obtained from the reaction of the corresponding dichlorosilanes in the presence of zinc oxide consisted of a mixture of cyclotrisiloxane, cyclotetrasiloxane, and larger rings to a lesser extent in a modest yield of (~40 %). Intermitte et al. report yields from 22 to 39 % [3]. Ou et al [21] reported yields for hexalkylcyclotrisiloxanes with bulky side groups (hexyl to decyl), from 10 to 48 %.

^{29}Si -NMR chemical shifts for D_3^{Hex} ($\delta \approx -9$ ppm relative to TMS), D_3^{Hex} ($\delta \approx -20$ ppm), D_3^{Hex} ($\delta \approx -22.8$ ppm) and D_3^{Hep} ($\delta \approx -23$ ppm) are a clear indication that a mixture of cyclotrisiloxanes was obtained (Table 1; Figs 2 and 3) [36]. The signals correspond to those reported for cyclotrisiloxanes with hexyl side groups [3]. The separation of D_3^{Hex} and D_3^{Hep} was carried out effectively following the methodology described above.

Table 1 NMR chemical shifts for cyclosiloxanes obtained from the reaction of the corresponding *n*-alkylmethylchlorosilanes with zinc oxide

Chemical shifts	^1H (δ , ppm)	^{13}C (δ , ppm)	^{29}Si (δ , ppm)
Hexylmethylsiloxane cyclic monomers	0.14 (SiCH_3)	14.352 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}^*\text{H}_2$)	-9.2 (D_6)
	0.60 (SiCH_2)	7.433 (SiC^*H_2)	-20 (D_6)
	0.90 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)	22.756 ($\text{SiCH}_2\text{C}^*\text{H}_2$)	-22 (D_6)
	1.24–1.45 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)	22.842 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}^*\text{H}_2\text{CH}_3$)	
		31.885 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{C}^*\text{H}_2$)	
Heptylmethylsiloxane cyclic monomers	0.16 (SiCH_3), $\delta = 0.55$ (SiCH_2)	33.106 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}^*\text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)	-9.33 (D_7)
	0.91 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$)		-20.25 (D_7)
	1.21–1.33 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$)		-22.63 (D_7)
			-23 (D_7)

Fig. 2 ^{29}Si -NMR spectrum of the cyclic products obtained from the reaction of *n*-heptylmethylchlorosilane using zinc oxide



However, a residual D_6 (hexa and hepta) was always present while larger rings were not detected.

3.2 Synthesis and Characterization of PMHS and PMHepS

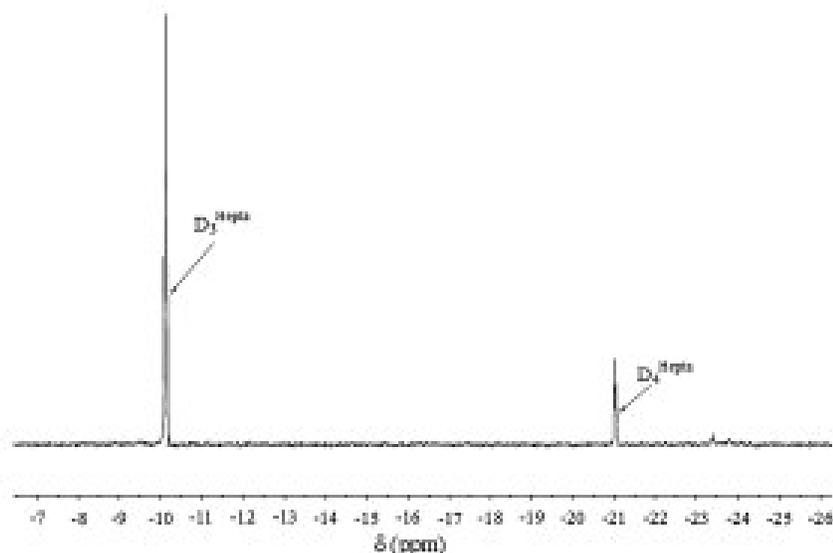
The results of the polymerization of D_6^{hexa} and $\text{D}_6^{\text{hepta}}$ are presented in Table 2. On the basis of the ^{29}Si -NMR spectrum in solution, the presence of PMHS and PMHepS chains are clearly observed ($\delta \approx -22$ ppm). For example, the ^{29}Si -NMR spectrum of the product from the ROP of D_6^{hexa} is observed in Fig. 4. In this spectrum, the disappearance of the characteristic chemical shift of cyclodisiloxane (D_6) ($\delta \approx -9$ ppm) indicates that all the monomeric species are polymerized [36]. In addition, the presence of a signal at $\delta \approx -20$ ppm is indicative that D_6 (hexa or hepta) is formed during polymerization. However,

a remnant of D_6 is always observed during and after the cyclodisiloxanes synthesis. Since the MM blocker is added at the end of the reaction, it is suggested (from the presence of dimethylsilyl groups in the ^{29}Si -NMR spectrum) that MM is associated with relatively homogeneous polymer chains and in agreement with the polydispersity values reported.

3.3 dn/dc for PMHS and PMHepS

The experimental value of dn/dc for PMHS and PMHepS is given in Table 3. The dn/dc values obtained are low compared to PDMS (0.093) but similar to the values reported for polymethylphenylsiloxane (PMPS) (0.034) [6]. The experimental values of dn/dc for homo polysiloxanes were obtained within 10 % error (relative uncertainty); this error considers the presence of the siloxane cycles [6]. The dn/dc value is critical in the

Fig. 3 ^{29}Si -NMR spectrum of 1,3,5-tri-*n*-heptyl-1,3,5-trimethylcyclotrisiloxane purified with residual cyclotrisiloxane present



molecular weight determination by the GPC/LS coupled system.

3.4 A_2 , Numeral and Weight $(\text{RMS}_{\text{addn}}^2)^{1/2}$, M_w , M_n , and M_w/M_n

The experimental values of M_w , A_2 , and $(\text{RMS}_{\text{addn}}^2)^{1/2}$ with 10 % error for PMHS and PMHepS are obtained from the Debye plot (Table 2). The A_2 value obtained (i.e. for PMHS $A_2 = (5.63 \pm 2.00) \times 10^{-4}$ and for PMHepS $A_2 = (4.06 \pm 0.30) \times 10^{-4}$ mol mL/g²) is an indication that, in fact, toluene is a good solvent for these systems [3–5, 37]. In the polymerization of D_3^{TMPS} at reaction times of 2-h, the experimental values of A_2 , M_w and $(\text{RMS}_{\text{addn}}^2)^{1/2}$ were not reported because the experimental error was greater than 10 %. This was probably a consequence of the strong asymmetry of the side groups, which makes the characterization of this type of complex macromolecule using an SLS system difficult due to screening effects of grafting from the interaction between bulky groups [4]. Unfortunately, there is not much information in the literature on the characterization of PBSPG using the SLS technique to carry out a significant comparison with the results of this work [5, 6].

An overlay of the RI signal on the plot of molecular weight as a function of the retention volume for the polysiloxane samples synthesized is shown in Fig. 5. Note that a typical chromatogram is obtained in the interval from 5 to 9.5 mL. The plot presents three RI signals: one from 5 to 7 mL, that corresponds to the high molecular weight species (HMWS), one from 7 to 10 mL, for low molecular weight species (LMWS) and one from 10 to 13 mL, that shows an increase in the molecular weight at a higher

retention time. The unusual behavior in the last elution volume interval is most likely related to the presence of a mixture of cyclic siloxanes [38, 39].

Regarding the size of the polysiloxane chains, the $(\text{RMS}_{\text{addn}}^2)^{1/2}$ are always greater than 30 nm, which clearly indicate that larger chains of high molecular weight were obtained.

The experimental values of M_w , M_n , M_w/M_n , and polymer mass (%) for PMHS and PMHepS are presented in Table 2. GPC/LS analysis gives the experimental values of the first (M_n) and second (M_w) moments of the molecular weight distribution (MWD). The experimental values of dn/dc for PMHS and PMHepS are reported in Table 3 and are used to calculate the molecular moments of the MWD.

An analysis of the different reaction times for the HMWS PMHS polymerization shows a M_n of 249 kg/mol at 48-h and a M_n of 10 kg/mol at 72-h; i.e. shorter reaction times leads to a higher M_n polymer. A similar effect is observed with the HMWS of PMHepS; i.e. M_n of 342 kg/mol at 48-h versus a M_n of 20 kg/mol at 72-h. A decrease in M_n after a reaction time of 72-h could be associated with depolymerization, which may occur due to the saturation of the catalyst acid sites.

Interestingly, the polymerization of the HMWS for PMHepS at different reaction times shows the following behavior; the M_n obtained at 24-h is 38 kg/mol, while the M_n at 48-h is 70 kg/mol (Table 2). In addition, the chain size homogeneity of the HMWS for PMHS ($M_w/M_n = 1.4$) obtained at 48-h is lower than the HMWS for PMHS ($M_w/M_n = 2.0$) at 72-h. In the case of the HMWS of PMHepS, a more homogeneous chain dimension is observed for reaction times of 48-h ($M_w/M_n = 1.9$) than for reaction times

Table 2 A_n , $(RMS_{LMWS})^{2/3}$, M_w , M_n , M_w/M_n , experimental values of homo polysiloxanes (PMHS and PMHepS)

Polymer	Reaction time (h)	$A_n \pm \Delta A_n \times 10^4$ (mol mol ⁻¹) ²	$(RMS_{LMWS}^2)^{1/3} \times 10^{-3}$ (nm ²)	$(RMS_{LMWS}^2)^{1/3} \times 10^{-3}$ (nm ²)	M_w (kg/mol)	M_n (kg/mol)	M_w/M_n	Injected mass $\times 10^6$ (g)	Calculated mass $\times 10^6$ (g)	Polymer mass (%) calculated by GPC/LS
HMWS PMHS	48	6.3 ± 1.0	4.3	4.6	349	342	1.4	1.6	7	5
LMWS PMHS	48	6.3 ± 1.0	1.0	1.6	46	64	1.4	1.6	45	29
HMWS PMHepS	72	5.6 ± 2.0	0.8	1.3	10	20	2	1.2	20	16
LMWS PMHepS	72	5.6 ± 2.0	0.8	1.0	32	39	1.2	1.2	60	49
HMWS PMHepS	24	6.6 ± 0.6	1.0	1.6	38	88	2.3	2.0	5	3
LMWS PMHepS	24	6.6 ± 0.6	1.5	2.0	33	49	1.5	2.0	54	28
HMWS PMHepS	48	4.1 ± 0.3	1.3	1.6	70	132	1.9	1.6	6	4
LMWS PMHepS	48	4.1 ± 0.3	3.3	3.4	96	110	1.1	1.6	63	40

of 24-h ($M_w/M_n = 2.3$). Note that PMHS exhibit higher molecular weight with more homogeneity in chain dimension than PMHepS for the same reaction times. This behavior suggests that a higher steric hindrance is associated with the heptyl relative to the hexyl side group. Intermitte et al. [3] reported a lower value of M_w (66.8 kg/mol) and a comparable M_w/M_n (1.58) for PMHS chains.

For homo asymmetrical polysiloxanes, the experimental values of the LMWS, M_w , M_n , and $(RMS_{LMWS}^2)^{1/2}$, are in general greater than the corresponding HMWS (Table 2). Note that in some cases M_w/M_n is lower for the LMWS than for the HMWS. For each polysiloxane synthesized, there are three slopes related to a trimodal MWD (Fig. 5). The second slope, which corresponds to the LMWS, is not completely formed due to the presence of a third slope, which is associated with a mixture of cyclic siloxanes [38, 39]. The experimental values of M_w , M_n , $(RMS_{LMWS}^2)^{1/2}$ and $(RMS_{LMWS}^2)^{1/2}$ for the LMWS characterize only the high molecular weight fraction (see Table 2) since the fraction of low molecular weight material for the second chromatogram is not formed during the synthesis process.

PMHS and PMHepS injected masses were calculated using GPC/LS (Table 2) [6, 40]. For the homo polysiloxanes studied, the percentage of polymer mass (HMWS mass + LMWS mass) is in the interval of 30–65 % of the total injected mass. This experimental value suggests that the yield of the polymer is low. Consequently, the majority of the injected mass was transformed to other species (i.e. by cyclic siloxane formation, depolymerization, crosslinking and/or gelation). PMHepS has more polymer mass than PMHS for the same reaction times. It is noteworthy that at longer reaction times more HMWS polymer mass is obtained; for instance, in the case of PMHS at reaction time of 48-h, the calculated percentage of HMWS mass is 4.7 % while at a reaction time of 72-h, the percentage is 16 %.

4 Conclusions

Using synthetic silica–alumina as catalyst in cationic ROP of D_3^{hexa} and D_3^{hept} , Gaussian homo asymmetrical polysiloxanes (PMHS and PMHepS) with trimodal MWD are obtained. Two of the GPC/LS slopes correspond to polymeric species. In the case of PMHS, the M_w for the HMWS and LMWS polymeric species is 342 and 64 kg/mol, respectively. For the PMHepS, the values of HMWS and LMWS M_w obtained are 132 and 11 kg/mol, respectively. The third slope is associated with the presence of a mixture of cyclic siloxanes. To obtain a more efficient redistribution and control of the molar masses of the Gaussian PBSG chains, the MM end-blocker was added at the end of the polymerization process. Further studies at different

Fig. 4 ^{29}Si -NMR spectrum of the ROP of 1,3,5-tri-*n*-hexyl-1,3,5-trimethylcyclotrioxane ($\text{C}_3\text{O}_3^{\text{Hex}}$) using silica-alumina as catalyst to obtain PMHS

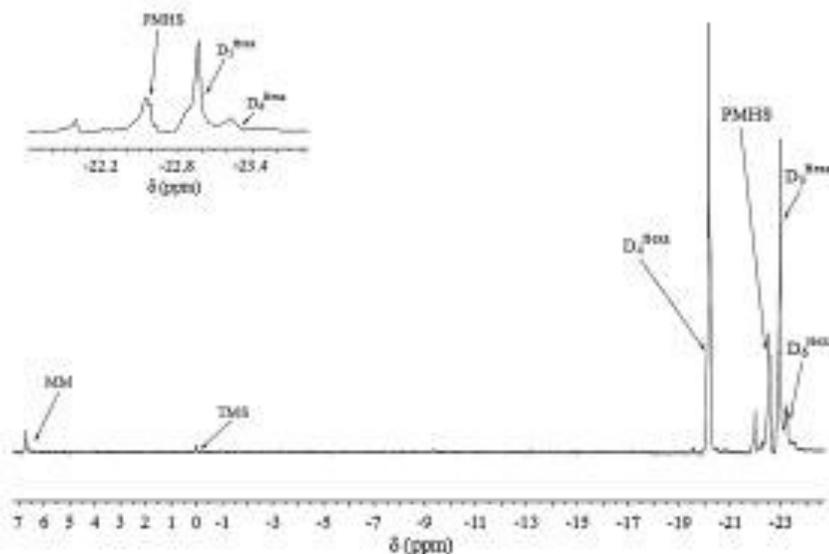


Fig. 5 Chromatograms of homo polysiloxanes (PMHS and PMHepS) obtained from GPC/LS coupled system: The first slope identifies HMWS, the second slope identifies LMWS, and a third slope indicates cyclosiloxanes

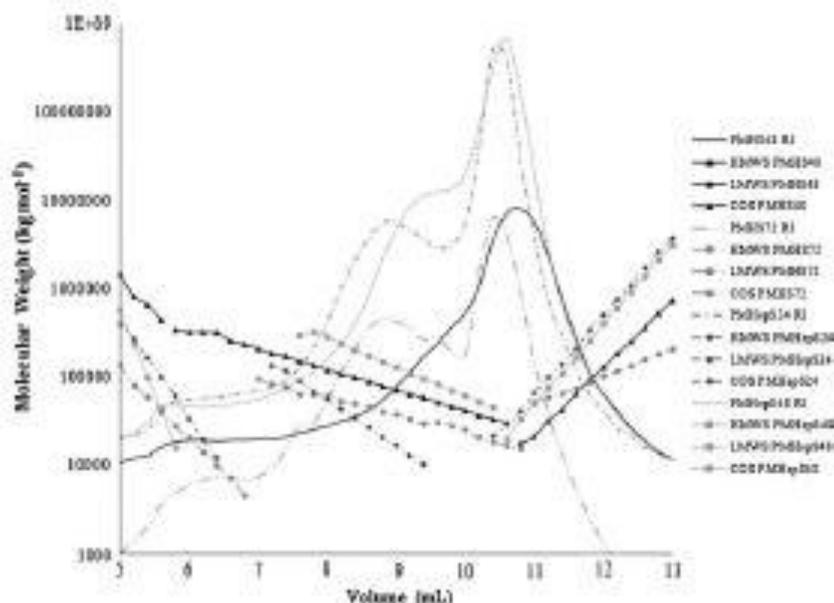


Table 3 Increment in the refractive index (dn/dc) of PMHS and PMHepS in toluene at room temperature

Polymer	dn/dc (ml/g)
PMHS	0.064
PMHepS	0.071
HMMS*	0.095*

* See refs. [6, 40]

addition times are needed to effectively compare the results with the synthetic procedure explored in this work. For the characterization in solution of the homo polysiloxanes, it is necessary to obtain the experimental values of dn/dc from GPC/LS (for PMHS, $dn/dc = 0.064$; for PMHepS, $dn/dc = 0.070$). These values have not been previously reported. The A_2 experimental value for the homo polysiloxane in good solvent (toluene) was obtained using the SLS technique (PMHS $A_2 = (5.63 \pm 2.00) \times 10^{-6}$

and PMHepS $A_2 = (4.06 \pm 0.30) \times 10^{-4} \text{ mol mL}^{-1} \text{g}^{-2}$. According to SLS results, the PBSP characterization was quite complex presumably because of the screening effect created by the presence of the bulky side group.

Acknowledgments Javier Vallejo wishes to thank Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT-Mexico) and The University of Guanajuato, Guanajuato, Mexico for financial support and to Dr. Ramón Zárraga and Dr. José Alfredo Gutiérrez of the Chemistry Department (University of Guanajuato) for their comments and suggestions.

References

1. R. West, H. Allcock, I. Mark, *Polydimethylsiloxane and Related Polymers: Inorganic Polymers*, 2nd edn. (Oxford University Press, New York, 2005), p. 154
2. O. Imai, A. Watan, J. Chojnowski, *Silicon containing polymers and technology of their synthesis and applications* (Kluwer, Dordrecht, 2001), pp. 17–42, 185–213
3. L. Intermato, Q. Shen, *Macromolecules* **30**(18), 5485 (1997)
4. J. Villegas, J. Cervantes, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* **21**, 157 (2011)
5. J.A. Villegas, J.A. Cervantes, R. Olayo, *Revista Mexicana de Física* **52**(6), 507 (2006)
6. J.A. Villegas, R. Olayo, J. Cervantes, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **13**(4), 205 (2003)
7. F. Gueschland, S. Boisson, in *Siloxane-Containing Polymers*, in *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, ed. by F. Dubois, O. Coussobier, J.-M. Raquez (Wiley-VCH, GmbH & Co., Weinheim, 2009), p. 95
8. B. Arkin, O.Larson, *Casart Catalog 2000-A, Organic Composites Siloxane Fluids*, 458 (2004)
9. F. Lersch, A. Knebelkamp, J. Sempelkamp, W. Kennedy, S. Wikowski, Patent Number CN 101100514 A, Fanning Zhuanli-Shenqing China, 2008
10. N.L. Jureta, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **34**, 101–114 (1971)
11. A. Turkdogan, *App. Polym. Symp.* **14**, 61–69 (1970)
12. D. Tabor, R.P. Willis, *Wear* **11**(2), 145–162 (1968)
13. P.B. Kim, H.A.A. Rasmal, S.M. Harkley, E.B. Oeler, K.M. Scholsky, *Macromolecules* **20**(1), 208–211 (1987)
14. K. Oelke, O. Heilmann, R. Orszanberg, I. Krauss, R. Skorny, *J. Prakt. Chem.* **318**(1), 96–104 (1976)
15. C. Xu, L. Zhang, Y. Zhang, B. Xie, Z. Lin, X. Wang, Y. Qin, Patent Number CN 1706905 A Fanning Zhuanli-Shenqing Genglei Shuanglingshu China, 2005
16. J.A. Preston, Patent Number DE 2000638, Ger. Offen. 1970
17. R.R. Bach, A.R. Hartman, *Fluids for the liquid droplet radiator* (Dow Corning Corporation, Midland, 1987)
18. B.W. Richard, A.L. Kasind, P. Ingo, S. Scott, Patent Number 08/608743, Membrane Technology and Research Inc., Menlo Park, 1997
19. T. Ishida, Patent Number US07279443, Carestream Health Inc., New York, 2007
20. S.A. Stern, V.M. Shah, B.J. Hardy, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **25**, 1263 (1987)
21. J.L.G. Cot, H. Klok, M. Möller, *Macromol. Chem. Phys.* **196**, 195 (1995)
22. A. Melnberg, H. Klok, M. Möller, S. Boisson, D. Topywa, *Macromolecules* **30**(4), 702 (1997)
23. A.A. Vaidya, V.G. Kumar, *J. Appl. Polym. Sci.* **70**, 629 (1998)
24. B. Chen, X. Zhao, L. Yi, F. Chen, *Chin. J. Chem. Eng.* **18**(5), 661 (2007)
25. J. Vallejo, J.A. Villegas, J. Cervantes, E. Ramírez, I.M. Martínez, A. Jaurea, *J. Appl. Organomet. Chem.* **26**, 362–368 (2012)
26. M. Govevartica, *J. Serb. Chem. Soc.* **65**, 639 (2000)
27. V.M. Djuracic, V.V. Antic, J. Djuragic, M.N. Govevartica, *React. Funct. Polym.* **44**, 299 (2000)
28. M.N. Govevartica, *J. Serb. Chem. Soc.* **66**, 429 (2001)
29. P.R. Dvornic, M.N. Govevartica, J.D. Jovanovic, V.V. Geroe, P.M. Antic, *Polym. Bull.* **35**, 539 (1995)
30. M. Cernacu, M. Marcu, *Macromol. Reports A32*, 1019 (1995)
31. M. Cernacu, M. Marcu, A. Vlad, D. Carstman, C. Raden, *Eur. Polym. J.* **35**, 1629 (1999)
32. T. Sawaguchi, M. Sano, *J. Polym. Sci. Part. A Polym. Chem.* **34**, 3625 (1996)
33. S. Feng, J. Zhang, D. Wang, M. Wu, Z. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.* **94**, 110 (2004)
34. J. Gutiérrez, *JCE* **78**(5), 653 (2001)
35. M.B. Huggin, *Light scattering from Polymer Solutions* (Academic Press, London, New York, 1972)
36. A.L. Smith, *Analytical Chemistry of Silicones (Chemical Analysis)* (Wiley, Canada, 1975), pp. 247–325
37. J. Brandrup, E.H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3rd edn. (Wiley, New York, 1989), pp. VII–61
38. G. Sarvet, J.J. Lebrun, P. Sigwalt, in *Cationic and Related Processes*, ed. by E.J. Grubbs (Academic Press, New York, 1984), p. 237
39. P. Sigwalt, *Polym. J.* **19**, 567 (1987)
40. J.A. Villegas, R. Olayo, J. Cervantes, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **7**(1), 51 (1997)

**Apéndice: Generalidades sobre la
Síntesis por Apertura de Anillo
Catiónica de polisiloxanos**

A.1. Generalidades de la polimerización por apertura de anillo de ciclosiloxanos como ruta sintética

Este proceso permite la síntesis de polisiloxanos de alto peso molecular en mejor medida que los métodos de poli- condensación. Una gran variedad de estructuras cíclicas de siloxanos, la mayoría ya conocidas, permiten que este método sea sumamente práctico. La polimerización por apertura de anillo consiste básicamente en una reacción que tiene como base la ruptura de ciclo o anillo, el cual puede ser tanto orgánico como inorgánico.

Dentro del gran número de siloxanos cíclicos monoméricos, dos son de vital importancia: El octametilciclotetrasiloxano, $((\text{Me}_2\text{SiO})_4/\text{D}_4)$ y el hexametilciclotrisiloxano, $((\text{Me}_2\text{SiO})_3/\text{D}_3)$.

Hay dos métodos generales para la polimerización por apertura de anillo de ciclosiloxanos. Una es la polimerización en equilibrio, la que está limitada a que el rendimiento del polímero sea relativamente alto. La ruta alternativa, es la polimerización fuera del equilibrio, esto es, lograda antes del que se llegue al mismo.

La polimerización por apertura de anillo de ciclosiloxanos se clasifica en aniónica y catiónica, de acuerdo a la estructura del centro de propagación. En este trabajo, el enfoque principal será la polimerización por apertura de anillo catiónica.

A1.2. Polimerización por Apertura de Anillo Catiónica

Este es una ruta sintética análoga a la más común y menos compleja polimerización por apertura de anillo aniónica. En esta ruta, a diferencia de la ruta aniónica como su

nombre lo dice, se utiliza un centro iónico de tipo catiónico (ión siloxonio) como centro de propagación, lo cual implica el uso de ácidos próticos como elemento para la apertura de cadena.

¿Y qué ventajas tiene este proceso? Las ventajas son las siguientes:

- Es relativamente insensible a grupos funcionales ácidos.
- Se pueden llevar a cabo a una velocidad relativamente buena a temperatura ambiente y el catalizador puede ser removido fácilmente del polímero.
- Útil en particular con compuestos que son sensibles a bases fuertes.

¿Y qué desventaja tiene? La principal desventaja es la siguiente:

- La formación de cantidades considerables de ciclosiloxanos desde etapas primarias de la reacción. Esto la limita a ser usada con un control cinético de por medio.

Siendo éstas las características primordiales de la ruta de síntesis, se realizará ahora un análisis del mecanismo propuesto para este proceso. En general, resulta muy compleja su descripción ya que pueden existir uno o más pasos alternos y simultáneos.

A.2.1. Mecanismo de Reacción

Paso de iniciación: Puede implicar varias etapas elementales para generar desde una especie primaria, un centro activo con una estructura idéntica a la de propagación. Los ácidos fuertes con contra-iones débilmente básicos (triflúorometano, fluorosulfónico, perclórico) son, en general, los mejores iniciadores. Esto se explica por:

- La rápida adición del protón ácido al heteroátomo nucleófilo del monómero
- La formación de iones onio estables

Paso de propagación de cadena: En un monómero hay que distinguir entre los siguientes aspectos,

- La reactividad que es un factor cinético y
- La polimerización que es un factor termodinámico.

Un monómero muy reactivo conduce rápidamente a una pequeña fracción de polímero, pero si la polimerización es baja, esta fracción permanecerá en equilibrio con una gran proporción de monómero sin reaccionar.

A.2.2. Aspectos Termodinámicos de la Propagación.

La conversión de un monómero en un polímero: $nM \leftrightarrow [M]_n$ solo es posible cuando la variación de la Energía libre ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) en esta etapa es negativa.

La fuerza motriz o inductora de la propagación es la variación negativa de entalpía (ΔH) originada por la disminución de la tensión estérica en el monómero cíclico. El término ($-T\Delta S$) generalmente favorece la reacción en sentido opuesto.

La variación de entropía en las polimerizaciones catiónicas se debe principalmente a la pérdida de entropía traslacional del monómero, y es poco dependiente de la estructura del monómero.

La variación de entalpía en las polimerizaciones catiónicas, está muy relacionada con la tensión del anillo del monómero.

La entalpía (ΔH) de polimerización es prácticamente independiente de T, por el contrario, el término $-T\Delta S$, como es claro, aumenta con T.

A una determinada temperatura T_c el valor de $-T\Delta S$ puede ser igual a ΔH dando lugar a que $\Delta G = 0$. A esa $T_c = \Delta H/\Delta S$ (y a T superiores) ***La polimerización está prohibida.***

A.3 Polimerización por apertura de anillo de ciclosiloxanos.

Los polisiloxanos, los cuales tienen cadenas construidas a partir átomos de oxígeno y de silicio dispuestos alternativamente con grupos orgánicos unidos a los átomos de silicio, poseen una gran variedad de estructuras, cada uno distintos en su topología y la constitución de sus sustituyentes orgánicos. Existen muchos tipos y distintos tipos de copolímeros de siloxano también existen. La constante expansión en producción y aplicaciones de polisiloxanos - y, en particular, su creciente uso en la elaboración de diversas bien -definidas arquitecturas macromoleculares - requieren un conocimiento detallado de las reacciones utilizadas en su síntesis. La polimerización de apertura de anillo (ROP) de oligómeros cíclicos es la ruta principal para la mayoría de los polímeros y copolímeros de silicio. Esto permite la síntesis de polisiloxanos de alto peso molecular con una precisión mejor que el proceso de policondensación de precursores funcionales (ver la rica revisión de literatura ya publicada sobre este tema [1-14]). Los principales problemas actuales de académicos e industriales son, sorprendentemente, lo mismo que se han planteado por lo menos durante los últimos 40 años, a saber: (i) un mejor control del proceso de ROP con el fin de bajar de manera significativa reacciones de “backbiting” indeseables que generan ciclos pequeños que deben ser retirados a partir del material antes de su uso, y (ii) un proceso optimizado para obtener perfectamente polisiloxanos mono o difuncionales que tengan un índice de polidispersidad que es tan bajo como sea posible, que se puede utilizar como precursores para arquitecturas más complejas tales como copolímeros en bloque y de injerto, las redes y los dendrímeros.

En este capítulo se consideran los dos métodos generales de la ROP en ciclosiloxanos: (i) la polimerización de equilibrio, que se utiliza comúnmente cuando el rendimiento de polímero en el equilibrio es relativamente alto, y (ii) polimerización fuera del

equilibrio, que se inactivó antes que se alcanzara el equilibrio. Además, ambos procesos aniónicos y catiónicos, los mecanismos de los cuales son bastante complejos, pueden ser utilizados para el ROP de ciclosiloxanos, y son tratados de forma independiente aquí. Un especial énfasis se coloca en ambas polimerizaciones catiónicas y aniónicas de ciclosiloxanos en medios acuosos en todo el capítulo, ya que esto representa un proceso original y sostenible para la preparación de polímeros de silicona (para una revisión reciente, ver ref. [15]).

Entre los muchos monómeros siloxanos, los más importantes son dos el octametilciclotetrasiloxano (D_4) y el hexametilciclotrisiloxano (D_3), la polimerización de los cuales serán descrita primeramente. Otros numerosos ciclosiloxanos también están disponibles por (posiblemente parcial) sustitución en el átomo de silicio de varios radicales orgánicos (vinilo, fenilo, trifluoropropil, etc) que dan lugar a polímeros de silicona funcionales. Monómeros cíclicos que contienen otros grupos además de siloxanos en su esqueleto (como carbosiloxanos), también se consideran, que sufren polimerización a través de la ruptura de un enlace de siloxano. En aras de la brevedad, hemos evitado deliberadamente cualquier discusión de ROP de silanos cíclicos, silazanos o ciclos que contienen metal, basados en silicio, que no impliquen una apertura enlace siloxano, y para los detalles de éstos se dirige al lector en otra parte [16-19].

Algunos detalles generales relacionados con la síntesis de PDMS son presentado por primera vez (independientemente de la fecha de la publicación), seguido de los detalles de los estudios recientes más fundamentales que se realizaron en la última década pero no incluidos en dos revisiones recientes [13, 14].

Una revisión publicada en *Comprehensive Polymer Science* sobre la ROP de ciclosiloxanos [4] detalla los principales resultados acumulados para la polimerización catiónica de ciclosiloxanos durante los últimos 50 años. Aquí, los

problemas de la polimerización de ciclosiloxanos en solución, utilizando un superácido (ácido triflico) como el catalizador se resumirán.

Los principales resultados fueron reportados por primera vez por Chojnowski y sus colegas [20-25], y posteriormente por Sigwalt y compañeros de trabajo [26-28], con los dos grupos de acuerdo en general sobre las principales características del mecanismo de la polimerización en diclorometano (DCM). Bajo condiciones estrictamente anhidras, el apertura del anillo-la reacción de D_x (típicamente $x = 3$ ó 4) con ácido triflico (TfOH) produce un sililtriflato éster silanol, $HO[Si(CH_3)_2O]_x Tf$, que lleva inmediatamente a la molécula de diéster, ya sea mediante el acoplamiento o (más probable) por esterificación. El agua liberada forma aductos diferentes con el ácido triflico, $TfOH \cdot (H_2O)_r$, donde $r = 1$ o 2 (Figura 24, ecuación superior).

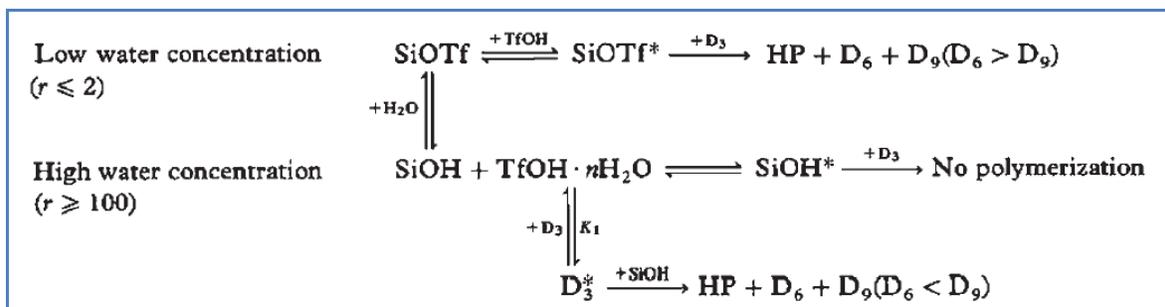


Figura 24. Dependencia de la ROP catiónica con la concentración de Agua

El monohidrato de $H_3O^+ \cdot TfO^-$ entonces activa la función éster (que es inactivo por sí), dando lugar a la propagación de la cadena, ya sea directamente en el éster activado o en un ion siloxonio transitorio. La velocidad de polimerización y productos que se forman son muy diferentes si polimerizaciones con D_4 o D_3 son estudiadas. La polimerización del D_4 sin tensionar es lenta, con la polimerización compitiendo y reacciones de despolimerización que conducen primero a la formación de grandes ciclos D_5 , D_6 y D_7 , y la disminución de las concentraciones. El polímero de alto peso molecular sólo se genera después de un período de inducción, con las masas molares

descontroladas derivadas tanto de una reacción en cadena que implica triflatos sililo activados y también posiblemente condensación entre triflatos y silanoles [29-30]. Al término de la polimerización, el equilibrio entre el polímero de alto peso molecular y de los ciclos se establece con $[D_4] > [D_5] > [D_6] > [D_7]$

La polimerización del D_3 en DCM con TfOH es rápida y controlada cinéticamente, con un aumento lineal en la masa molar con la conversión desde el origen y que corresponde a un M_n teórico, como en un sistema vivo. Sin embargo, no se produce una formación simultánea y proporcional de algunos macrociclos, junto con cantidades muy grandes de ciclos D_{3x} , con D_6 , D_9 y D_{12} en proporciones decrecientes. De hecho, la cantidad de D_6 a veces se acerca a la del polímero de alto peso molecular. Esta formación de ciclos D_{3x} prominente se explicó tentativamente por un reacción específica de “back-biting” de grupos terminales transitorios oxonio $Si-D_3^+$, que implica la formación de un estado de transición oxonio sin tensionar de ocho miembros [28], en lugar de una reacción de cierre-terminal de un oligómero corto funcionalizado por un silanol y un grupo éster triflato sililo.

En efecto, mediante la introducción de un iniciador monofuncional -a saber $PhCH_2(CH_3)_2SiOTf$ - Sigwalt y colaboradores observaron una disminución importante en la formación de macrociclos, mientras que las proporciones del D_6 (y, en menor medida, del D_9) no cambiaron [31]. En presencia de un gran exceso de agua añadido en comparación con el ácido triflico (véase Figura 24, ecuaciones inferiores) [32], los ésteres de sililo son progresivamente hidrolizados en grupos silanol, y eventualmente pueden desaparecer cuando $r \geq 100$. Bajo estas condiciones, mayores masas molares de polímero (incluyendo macrociclos) y ciclos D_{3x} se forman en proporciones muy diferentes, mostrando que la polimerización del D_3 (presumiblemente a través de un mecanismo de monómero activado) y reacciones de condensación (incluyendo una reacción de cierre-terminal) en realidad compiten una con otra.

A.3.1. Avances recientes

El ácido triflico también se utilizó para aprender mejor el mecanismo de polimerización de menos ciclos tensos. Un estudio sobre la de polimerización ciclosiloxanos en solución aumentando el tamaño del anillo (de tres a siete unidades) mostraron que, mientras que la velocidad de polimerización mucho más rápida del D_3 podría ser atribuida a la tensión del anillo en esta estructura casi plana, las constantes de la velocidad de propagación de ciclos mayores se incrementan con el tamaño del anillo ($D_4 < D_5 < D_6 < D_7$), siendo esta una consecuencia de su mayor flexibilidad [33]. Cuando siloxanodiolos cortos se añaden al D_4 [32] o al D_3 [34] en su polimerización en solución (por ejemplo, en DCM a 30 ° C), inicialmente sólo la policondensación de los silanoles se observa, sin ningún tipo de polimerización de los monómeros cíclicos. Sin embargo, cuando la concentración de silanol se vuelve suficientemente baja, una ROP convencional de D_3 tiene lugar (véase Figura 24, ecuaciones inferiores), mientras que no se produce la polimerización con D_4 . Un anhídrido mixto de ácido trifluoroacético (TFA) y ácido triflico permite una supresión significativa de la liberación de agua observado anteriormente en el sistema de ácido triflico. Bajo ciertas condiciones, aunque el contenido macrociclo puede ser cero, D_6 está todavía formada en grandes proporciones. [35].

Como se dijo anteriormente por Chojnowski y Cypryk [13], un disiloxano funcional también puede ser introducido en el DCM, además del ácido triflico, para generar PDMS α , ω -telequérico para su uso en otras reacciones de injerto, tales como diviniltetrametildisiloxano V_2 [36] o tetrametildisiloxano M_2^H [37]. Otro equipo también cadenas de poliestireno funcionalizado (preparado por polimerización de radicales) en ambos extremos con grupos pentametildisiloxano para producir, a través de la redistribución de ácido triflico con D_4 , un copolímero de tres bloques, esta

técnica fue citada por los autores a ser más fácil que el método convencional, que emplea la polimerización secuencial aniónica de ambos monómeros [38]. Otro ejemplo digno de mención aquí es la reportada por Cai y Weber, que comenzó con un tetrakis Si-H- precursor funcionalizado (tetrakis(dimetilsiloxi)silano) para generar estrellas de silicona [39].

Hoy en día, las investigaciones de varios grupos de investigación se han dedicado a la búsqueda de nuevos y eficientes iniciadores que podrían reemplazar el ácido triflico. Un catalizador aún más superácido, es decir, bis(trifluorometano)sulfonimida, incrementa la velocidad de polimerización del sistema D_4/M_2 , manteniendo al mismo tiempo las otras características del proceso (grandes rendimientos, terminación de cadena eficiente) [40]. En la mayoría de los casos, sin embargo, el uso de una medida de complejo de iniciador/catalizador que limita el contenido de catalizador ácido en el medio, se prefiere. Jallouli y Saam han propuesto la polimerización de ciclosiloxanos con anillo tensionado (incluyendo D_3) por trimetilsililtriflato, y se utiliza una trampa de protones (2,6-di-*t*-butilpiridina) para eliminar tentativamente todos los rastros de ácido triflico residual resultantes de la hidrólisis [41]. El largo período de inducción, que se encontró que depende del contenido de la trampa de protones, llevó a los autores a sospechar que un compuesto intermedio de piridiniotriflato de hecho, podría activar el iniciador triflato, en lugar del ácido triflico que se requería anteriormente para la que procediera polimerización [31]. Olah *et al.* [42], por reacción de siloxanos en DCM a $-70\text{ }^\circ\text{C}$ con un silano y $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, demostraron la presencia de cationes siloxonio de larga duración (por ejemplo MeSiD_3^+ con D_3), que ya no podían ser rastreados por encima $-30\text{ }^\circ\text{C}$. No obstante, la polimerización de D_3 y D_4 procedió a $0\text{ }^\circ\text{C}$. a pesar de la propagación se supone que se producen a través de iones siloxonio, también puede haber implicado grupos terminales silanol que reaccionan con $\text{H}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, ya que muy poco D_6 se formó en la polimerización de D_3 .

Posteriormente, Chojnowski *et al.* polimerizaron D_3 en tolueno iniciado por H^+ $(H_2O)B(C_6F_5)_4^-$ [43]. Un interesante informe de Olah y colaboradores describieron la síntesis de copolímeros de tres bloques, a partir de poliestireno telequérico con grupos terminales Si-H, y de polímeros de silicona hiperinjertados todos los cuales fueron creados por el crecimiento de injertos de PDMS en una cadena principal de polimetilhidrosiloxano (PMHS) [42]. Moreau, Sigwalt y colegas [44] utilizaron HCl como un iniciador y $SbCl_5$ como un coiniciador a $-10^\circ C$, cuando el M_n se controla a través de la concentración de HCl, muy poco D_6 (mucho menos que D_5) y ningún macrociclo, se formaron. Esta capacidad de controlar la polimerización se explica por la propagación de la participación de grupos terminales silanol y D_3 activado por H^+ $SbCl_6^-$. Aunque haluros de fosforonitrilo se probaron como catalizadores ácidos de Lewis no iónicos, se demostró posteriormente que la hidrólisis de este catalizador causó la liberación de HCl, que era el verdadero iniciador de polimerización [45]. Muy recientemente, el equipo de Chojnowski utilizó el sistema $R_3SiH/B(C_6F_5)_3$ para promover la polimerización de D_3 en disolución y generar estructuras a medida de oligómeros con grupos terminales Si-H o polímeros de masa molar mayor [46].

La polimerización heterogénea/redistribución de D_4 y un disiloxano bifuncional, utilizando resinas de ácido fuerte o arcillas, para generar PDMS telequérico con varias funcionalidades, ha sido practicada y, de hecho, se sigue utilizando en la industria. La polimerización heterogénea de ciclosiloxanos utiliza principalmente resinas de ácido sulfónico o arcillas acidificadas en el monómero en bulto, con las principales ventajas de que en el proceso sea fácil la filtración del catalizador después de la reacción, y la estabilidad de los polímeros así preparados. Dos grupos [47-48] llevaron a cabo la ROP del D_3 y del D_4 en ausencia de un agente terminal, con el objetivo de "controlar" las masas molares por adaptar el contenido de agua en el medio (aunque esto requiere experimentación muy cuidadosa).

Sin embargo, la mayoría de los estudios, principalmente del grupo de Govedarica [49-52], reportaron haber usado una molécula tipo M2 funcional como controlador de cadena, introduciendo así funcionalidades diferentes (por ejemplo, vinilo, carboxilo, hidroxilo) en los extremos de la cadena. Los detalles de diversos estudios se enumeran en la Tabla 12, de la que puede verse que, en la mayoría de los casos, los rendimientos fueron bastante buenos (típicamente 90% en peso de polímero).

Tabla 12. Homopolimerización catiónica de ciclosiloxanos

R o molécula funcional*	Ciclo	Catalizador**	Conversión (%)	M _n (kgmol ⁻¹)	M _w /M _n	Referencia
CH ₃ , CH=CH ₂ , (CH ₂) ₃ COOH	D ₄	RS	~90	10-43	-	49
CH=CH ₂ , (CH ₂) ₃ NHSi(CH ₃) ₃ , (CH ₂) ₃ -acrilato, (CH ₂) ₃ COOH	D ₄	RS	80-90	0.8-1.2	1.4-1.9	56
H	D ₄	AA	80	8	1.9	50
H, CH ₃ , CH=CH ₂ , (CH ₂) ₃ COOH	D ₄	RS	-	-	-	51
(CH ₂) ₃ COOH	D ₄	RS	88-95	0.6-3.5	1.2-1.6	52
CH ₃ ***	D ₃ , D ₄ , D ₅	RS	-	0.75-2.4	-	53
CH ₃	D ₃ , D ₄ , D ₅	RS	-	-	-	54
(CH ₂) ₃ OCH ₂ CH(OH)CH ₂ OH	D ₄	AA	-	15-32	-	55

* El agente terminador de cadena tiene la siguiente estructura: R – Si(CH₃)₂–O–Si(CH₃)₂–R, a menos que se mencione en la tabla. ** RS: Resina Sulfónica; AA: Arcilla Activada. *** MD_{8.5}M fue también estudiado aquí como agente terminal.

Las masas molares específicas en general eran muy bajas (por debajo de 10 000 gmol⁻¹), mientras que la distribución de masa molar (MMD) fue siempre menor que 2, y a menudo cerca de 1.5. Cabe señalar que, aunque D₃ (como se esperaba) era el monómero más reactivo, D₄ se prefiere sobre una base de costos, mientras D₅ fue el

menos reactivo. Agentes de terminación de cadena también pueden ser clasificadas en función de su reactividad, como sigue [56]:



A.4. Referencias

1. Noll, W. *Chemistry and Technology of Silicones*, (Academic Press, New York, 1968)
2. Voronkov, M.G., Mileshkevich, V.P. and Yuzhelevskii, Y.A. *The Siloxane Bond*, (Plenum Press, New York, 1978).
3. Hendrick, T.C., Parbhoo, B.M. and White, J.M. *Comprehensive Polymer Science* Vol. 4 (Pergamon Press, Oxford, 1989), p. 459
4. Hendrick, T.C., Parbhoo, B.M. and White, J.M. *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2, (Wiley-Interscience, New York, 1989) p. 1289.
5. Saam, J.C. *Silicon Based Polymer Science*, (American Chemical Society, Washington DC, 1990) p. 71.
6. Chojnowski, J. *Siloxane Polymers*, (Ellis Horwood/PTR Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA, 1993) p. 1.
7. Hardman, B. and Torkelson, A. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 15, 2nd Ed, (Wiley-Interscience, New York, 1989) p. 212.
8. Chojnowski, J. and Cypryk, M. *Encyclopedia of Polymeric Materials*, (CRC Press, Boca Raton, USA, 1996) p. 1682.
9. Drake, R., MacKinnon, I. and Taylor, R. *The Chemistry of Organic Silicon Compounds* Vol. 2, (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1998) p. 2217.
10. Johansson, O.K. and Lee, C.L. *Cyclic Monomers*, (Wiley-Interscience, New York, 1972)

11. Wright, P.V. *Ring Opening Polymerization*, Vol. 2 p. 1055.
12. Wright, P.V. and Beevers, M.S. *Cyclic Polymers*, (Elsevier, London, New York, 1986) p. 85.
13. Chojnowski, J. and Cypryk, M. *Silicon-Containing Polymers*, (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2000) p. 3.
14. Embery, C.J., Clarke, S.R. and Matison, J.G. *Handbook of Organic – Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites*, Vol. 2, (American Scientific Publishers, USA, 2003) p. 331.
15. Ganachaud, F. *Les Latex Synthétiques: Elaboration et Applications*, (Tech & Doc, Paris, 2006) p. 949.
16. Sakurai, H. and Yoshida, M. *Silicon-Containing Polymers* (R.G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski), (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands, 2000) p. 375.
17. Interrante, L.V. and Shen, Q. *Silicon-Containing Polymers* (eds R.G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski), (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands, 2000) p. 247.
18. Soum, A. *Silicon-Containing Polymers* (eds R.G. Jones, W. Ando and J. Chojnowski), (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, the Netherlands, 2000) p. 323.
19. Rider, D.A. and Manners, I. *Polymer Reviews*, 47, 165 (2007)
20. Chojnowski, J., Mazurek, M., Scibiorek, M. and Wilczek, L. *Makromolekulare Chemie*, 175, 3299 (1974)
21. Chojnowski, J. and Scibiorek, M. *Makromolekulare Chemie*, 177, 1413 (1976)
22. Chojnowski, J., Scibiorek, M. and Kowalski, J. *Makromolekulare Chemie*, 178, 1351 (1977)

23. Chojnowski, J. and Wilczek, L. *Makromolekulare Chemie*, 180 , 117 (1979)
24. Wilczek, L. and Chojnowski, J. *Makromolekulare Chemie*, 184 , 77 (1983)
25. Wilczek, L., Rubinsztajn, S. and Chojnowski, J. *Makromolekulare Chemie*, 187, 39 (1986)
26. Sigwalt, P. *Polymer Journal*, 19 ,567 (1987).
27. Sigwalt, P., Gobin, C., Nicol, P., Moreau, M. and Masure, M. *Macromolecular Chemistry and Macromolecular Symposium*, 42/43, 229 (1991)
28. Nicol, P., Masure, M. and Sigwalt, P. *Macromolecular Chemistry and Physics* , 195 , 2327 (1994)
29. Lebrun, J.J., Sauvet, G. and Sigwalt, P. *Makromolekulare Chemie–Rapid Communications*, 3 , 757 (1982)
30. P. Sigwalt, *Cationic Polymerization and Related Processes*, (Academic Press, New York, 1984) p. 237
31. Toskas, G., Bestercey, G., Moreau, M., Masure, M. and Sigwalt, P. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 196, 2715 (1995).
32. Bischoff, R. and Sigwalt, P., *Polymer International*, 40, 99 (1996)
33. Moreau, M., Masure, M. and Sigwalt, P. *European Polymer Journal*, 32, 773 (1996)
34. Bischoff, R. and Sigwalt, P. *Polymer International*, 48, 217 (1999)
35. Toskas, G., Moreau, M. and Sigwalt, P. *Macromolecular Symposia*, 240, 68 (2006)
36. Rutnakornpituka, M. , Ngamdeea, P. and Phinyocheep, P. *Polymer*, 46, 9742 (2005)
37. Rutnakornpituk , M., Ngamdee, P. and Phinyocheep, P. *Carbohydrate Polymers*, 63, 229 (2006)

38. Sargent, J.R. and Weber, W.P. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 38, 482 (2000)
39. Cai, G. and Weber, W.P. *Polymer*, 45, 2941 (2004)
40. Desmurs, J.-R., Ghosez, L., Martins, J., Deforth, T. and Mignani, G. *Journal of Organometallic Chemistry*, 646, 171 (2002)
41. Jallouli, A. and Saam, J.C. *J. Inorg. Organomet. Polym. And Materials*, 8 , 179 (1998)
42. Wang, Q., Zhang, H., Prakash, G.K.S., Hogen-Esch, T.E. and Olah, G.A. *Macromolecules*, 29, 6691 (1996)
43. Grzelka , A. , Chojnowski , J. , Fortuniak, W. , Taylor , R.G. and Hupfield, P.H. *J. Inorg. Organomet. Polym. And Materials*, 14, 101 (2004)
44. Toskas, G., Moreau, M., Masure, M. and Sigwalt, P. *Macromolecules*, 34 , 4730 (2001)
45. Embery, C.J., Matisons, J.G. and Clarke, S.R. *ACS Symposium Series*, 838, 26 (2003)
46. Chojnowski, J., Rubinsztajn, S., Fortuniak, W. and Kurjata, J. *J. Inorg. Organomet. Polym. And Materials*, 17, 173 (2007)
47. Cazacu, M. and Marcu, M. *Macromolecular Reports*, A32 , 1019 (1995)
48. Vaidya, A.A. and Kumar, V.G. *Journal of Applied Polymer Science*, 70, 629 (1998)
49. Dvornic, P. R., Govedarica, M.N., Jovanovic, J.D., Gerov, V.V. and Antic, P. M. *Polymer Bulletin*, 35, 539 (1995)
50. Sawacuchi, T. and Seno, M. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 34, 3625 (1996)
51. Govedarica, M. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 65 , 639 (2000)

52. Djinovic, V.M., Antic, V.V., Djonlagic, J. and Govedarica, M.N. *Reactive and Functional Polymers*, 44, 299 (2000)
53. Govedarica, M.N. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 66, 429 (2001)
54. Govedarica, M.N. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 70, 1461 (2005)
55. Feng, S., Zhang, J., Wang, D. and Wu, M., Yu, Z. *Journal of Applied Polymer Science*, 94 , 110 (2004)
56. Cazacu, M., Marcu, M., Vlad, A., Caraiman, D. and Racles, C. *European Polymer Journal*, 35, 1629 (1999)