

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO
DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS



**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN
POLISILOXANO FUNCIONALIZADO: ESTUDIO DE
SUS PROPIEDADES EN UN DISOLVENTE POLAR**

T E S I S

Que para obtener el grado de:
DOCTOR EN QUÍMICA

Presenta:

M.C. José Antonio Guerra Contreras

Guanajuato, Gto. 03 de julio de 2015

UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

CAMPUS GUANAJUATO

POSGRADO EN QUÍMICA

Guanajuato, Guanajuato, 03 de julio de 2015

Por medio de la presente nos responsabilizamos de la autenticidad y originalidad del presente trabajo de investigación que lleva por título **“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN POLISILOXANO FUNCIONALIZADO: ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES EN UN DISOLVENTE POLAR”** realizado por el M.C. **José Antonio Guerra Contreras** en el laboratorio de Química y Tecnología del Silicio para obtener el grado de **Doctor en Química** bajo la dirección del **Dr. José Antonio Villegas Gasca** (asesor) y el **Dr. Jorge Armando Cervantes Jáuregui** (co-asesor).

“LA VERDAD OS HARÁ LIBRES”

Dr. José Antonio Villegas Gasca

Dr. Jorge Armando Cervantes Jáuregui

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN POLISILOXANO
FUNCIONALIZADO: ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES EN UN DISOLVENTE
POLAR**

Tesis que para obtener el grado de Doctor en Química presenta el M.C. José Antonio Guerra Contreras. El jurado asignado para evaluar el trabajo de tesis doctoral se integra por:

Presidente Dr. Alberto Florentino Aguilera Alvarado

Secretario Dr. José Luis Mata Mata

Vocal Dra. Eulalia Ramírez Oliva

Vocal Dr. Roberto Olayo González

Vocal Dr. José Elías Pérez López

Suplente Dr. Luis Manuel Orozco Castellanos

“Cualquier persona que se ha visto seriamente comprometida en el trabajo científico de cualquier tipo se da cuenta de que en las puertas de entrada del templo de la ciencia están escritas las palabras: 'debes tener fe'. Es una virtud que los científicos no pueden prescindir.”

**Max Karl Ernest Ludwig Planck
Premio Nobel de Física, 1918.**

A la memoria de mi Primo José Luis y de mi suegro Jesús, que la tristeza de haberlos perdido no nos quite la alegría de haberlos tenido. Siempre estarán presentes en nuestros corazones. Los amamos mucho.

Agradecimientos

En toda la experiencia de mis estudios y la conclusión de este trabajo de investigación, ha habido personas que merecen mi más sincero agradecimiento porque sin su valiosa aportación no hubiera sido posible este trabajo y también hay quienes lo merecen por haber plasmado su huella en mi camino.

En primer lugar, agradezco a mi director de tesis, Dr. José Antonio Villegas Gasca por haberme aceptado como su alumno, por toda su colaboración, paciencia, enseñanza y soporte brindado tanto en el laboratorio como en la realización de esta tesis y sobre todo por esa gran amistad y apoyo personal que me brindó.

Agradezco al Dr. Jorge Armando Cervantes Jáuregui por permitirme formar parte de su grupo de investigación, por todas sus enseñanzas, por su invaluable ayuda y colaboración académica, sugerencias, ideas y comentarios siempre acertados que sin duda formaron gran parte para la realización de esta tesis. Gracias también por su amistad y sustento brindados.

Agradezco a la Dra. Eulalia Ramírez Oliva por todo su apoyo dentro del laboratorio, por su colaboración, enseñanzas y comentarios para la realización de esta tesis, pero sobre todo gracias por su paciencia, respaldo y su amistad.

Agradezco a mi jurado de tesis, Dr. Alberto Florentino Aguilera Alvarado, Dr. José Luis Mata Mata, Dr. Roberto Olayo González, Dr. Luis Manuel Orozco Castellanos, Dr. José Elías Pérez López y Dra. Eulalia Ramírez Oliva, por todas sus sugerencias y la cuidadosa revisión que hicieron a este trabajo de investigación.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada y haber financiado en su totalidad la realización de este proyecto de tesis.

Agradezco a la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato por haberme permitido realizar mi proyecto de investigación.

Agradezco al I.Q. Gilberto Álvarez Guzmán y al Q. Genaro Ángel López Valadez por todo su apoyo en el laboratorio de Química y Tecnología del Silicio donde se realizó este trabajo de tesis. Agradezco al Maestro Fernando de Jesús Amézquita López, a la M.C.F. Diana Mendoza Olivares y a la Q. Virginia Odemarys Vallejo Tinoco por todo su apoyo invaluable en el Laboratorio de Análisis Instrumental, principalmente por los análisis de Espectroscopia Infrarroja. Agradezco al Dr. Gerardo González García por toda su ayuda y asesoramiento para los análisis de Resonancia Magnética Nuclear pero sobre todo muchas gracias por tu amistad, al Dr. Jorge Albino López Jiménez y al Dr. José Alfredo Gutiérrez Fuentes porque en el momento en que llegué a la Universidad me brindaron su apoyo incondicional, al Dr. Luis Felipe Guerrero Agripino por su apoyo económico brindando para la participación a los distintos congresos que sin duda formaron parte importante en este trabajo, a la I.Q. Carolina Arriola Pérez y a la T.S.U. Karina del Real Ávila por su paciencia y su apoyo administrativo pero sobre todo por su gran amistad.

Agradezco al Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, en especial al Dr. José Elías Pérez López por abrirme las puertas de su laboratorio para realizar los análisis de Dispersión de Luz Dinámica y por las pruebas de QCM.

Agradezco al Prof. Richard Laine del departamento de Materials Science and Engineering de la Universidad de Michigan por todos sus comentarios y buenos momentos de discusiones que enriquecieron este trabajo de investigación.

Agradezco a todos mis amigos y compañeros: Brenda, Genaro, Gerardo, Gilillo, Gina, Marco, Miguel, Noé y a todos aquellos que no se me vienen a la mente en este momento pero que no son menos importantes, muchas gracias por todos esos buenos momentos de discusiones, risas y desveladas pero principalmente les doy las gracias por permitirme formar parte de su vida.

En general quisiera agradecer a todas y cada una de las personas que han vivido conmigo la realización de esta tesis, con sus altos y bajos, les agradezco desde lo más profundo de mi corazón el haberme brindado todo su apoyo, colaboración, ánimo y sobre todo cariño y amistad.

Dedicatorias

A mis padres, Elsa y Eduardo, a quienes con este logro quiero devolver un poco de todo lo que me han dado desde antes que naciera, por enseñarme a luchar para alcanzar mis metas y sobre todo por enseñarme a ser responsable. Les agradezco de corazón su apoyo incondicional, sé que con sacrificio y mucha paciencia me han ayudado a salir adelante. Los amo mucho.

A mi hermana Gabriela, por tu apoyo incondicional, por aguantarme y por estar conmigo en los momentos más importantes. Que esto te sirva de ejemplo de que todo lo que te propongas lo puedes lograr. Más que hermanos amigos en la vida, te amo mucho.

A mi abuela Lilia que fue más que una guía para conocer la vida, brindándome cariño y amor incondicional.

A mi segunda familia, Hortencia y Olaf por todo su apoyo incondicional, por aceptarme formar parte de esa gran familia que ahora somos, les agradezco todo su cariño y comprensión.

A mi amada esposa Celene, por tu paciencia, comprensión, tu amor incondicional y ánimo que me brindas día con día para alcanzar nuevas metas, tanto profesionales como personales. Eres la persona que más directamente ha sufrido las consecuencias del trabajo realizado. Nunca te podré estar suficientemente agradecido. Te amo mucho.

Y por último pero no menos importante, a mi hijo Santiago, posiblemente en estos momentos no entiendas mis palabras, pero para cuando seas capaz, quiero que te des cuenta de lo que significas para mí. Te agradezco por enseñarme el verdadero amor y el significado de la vida. Fuiste mi motivación más grande para concluir con éxito este trabajo de tesis. Te amo con toda mi alma.

Contenido

Glosario de Términos	iv
Índice de Figuras	vi
Índice de Tablas	vii
Resumen	viii
Abstract	ix
INTRODUCCIÓN	1
Referencias	3
CAPÍTULO I: ANTECEDENTES	4
1.1 Polímeros: Generalidades	5
1.2 Polímeros Inorgánicos	5
1.2.1 Polímeros de Silicio	7
1.3 Polisiloxanos Funcionalizados.....	10
1.4 Rutas para Obtener Polisiloxanos Funcionalizados	11
1.4.1 Modificación de Polisiloxanos Mediante Hidrosililación	12
1.5 Propiedades en Disolución de Polisiloxanos	15
1.5.1 Físicoquímica de los Polímeros.....	15
1.6 HIPÓTESIS.....	24
1.7 JUSTIFICACIÓN	24
1.8 OBJETIVOS	26
1.8.1 Objetivo General	26
1.8.2 Objetivos Particulares	26
1.9 Referencias.....	27
CAPÍTULO II: FUNCIONALIZACIÓN DEL POLI(DIMETILSILOXANO-CO-METILHIDROSILOXANO) Y SU POSTERIOR CUATERNIZACIÓN	29
2.1 Modificación de Polisiloxanos Mediante Hidrosililación.....	30
2.1.1 Introducción	30
2.2 Metodología	30
2.2.1 Materiales	30

2.2.2 Equipos empleados en la caracterización.....	31
2.2.3 Funcionalización del PDMSMHS mediante la reacción de hidrosililación.....	32
2.2.4 Cuaternización del PDMSMHS-1.....	32
2.3 Resultados y Discusión.....	32
2.3.1 Funcionalización del PDMSMHS.....	32
2.3.2 Caracterización del PDMSMHS-1 mediante RMN.....	35
2.3.3 Cuaternización del PDMSMHS-1.....	41
2.3.4 Caracterización del PDMSMHS-QAS mediante RMN.....	41
2.4 Referencias.....	45
CAPÍTULO III: ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS EN DISOLUCIÓN DEL PDMSMHS-1 Y DEL PDMSMHS-QAS	46
3.1 Caracterización Fisicoquímica del PDMSMHS-1 y del PDMSMHS-QAS.....	47
3.1.1 Introducción.....	47
3.2 Metodología.....	48
3.2.1 Materiales.....	48
3.2.2 Equipos empleados en la caracterización.....	48
3.2.3 Caracterización Fisicoquímica a través del Sistema Acoplado GPC/LS.....	50
3.2.4 Caracterización Fisicoquímica a través de la Técnica de Dispersión de Luz Dinámica.....	52
3.2.5 Análisis de Adsorción de Masa a través de la Técnica de QCM.....	52
3.3 Resultados y Discusión.....	52
3.3.1 Caracterización Fisicoquímica a través del Sistema Acoplado de GPC/LS.....	52
3.3.2 Validación del valor experimental del A_2 mediante la teoría TACCI y la teoría universal del A_2	57
3.3.2 Caracterización Fisicoquímica a través de DLS.....	60
3.3.3 Análisis de Adsorción de Masa a través de la Técnica de QCM.....	64
3.4 Referencias.....	68
CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	69
4.1 Conclusiones.....	70
4.2 Perspectivas.....	71
MATERIAL COMPLEMENTARIO: Participación en Congresos y Publicaciones... 72	
Participación en Congresos.....	73

Publicaciones	74
APÉNDICE A: Generalidades sobre Teorías de Disoluciones Poliméricas	84
A.1 Generalidades sobre las Teorías Termodinámicas Combinatorias	85
A.2 Generalidades sobre la Teoría Analítica de Correlaciones de Conectividad Inducida (TACCI).....	86
A.3 Generalidades sobre la Teoría Universal del Segundo Coeficiente del Virial.....	89
A.5 Referencias.....	94
APÉNDICE B: Generalidades sobre Aspectos Difusivos	96
B.1 Fundamentos de Difusión.....	97
B.2 Difusión y permeabilidad en polímeros	99
B.2.1 Coeficientes de difusión en polímeros.....	99
B.3 Medición de los Coeficientes de Difusión por Dispersión de Luz Dinámica (DLS)	101
B.4 Referencias	103

Glosario de Términos

A_2 = Segundo Coeficiente del Virial

$^{\circ}\text{C}$ = grados Celsius

CDCl_3 = Cloroformo Deuterado

cm = centímetro

CTBA = Bromuro de AlquilTrimetil Amonio

D = Coeficiente de Difusión

D_a = Dalton (g/mol)

DD = Disipación de energía vibracional

DF = Frecuencia de los modos de vibración

DLS = Dynamic Light Scattering (Dispersión de Luz Dinámica)

DMAA = N,N-Dimetilalilamina

dn/dc = Incremento diferencial en el índice de refracción con la concentración

FTIR = Fourier Transform Infrared (Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier)

GPC/LS = Gel Permeation Chromatography/Light Scattering (Cromatografía de Permeación en Gel acoplado en línea con Dispersión de Luz Estática)

HPLC = High Performance Liquid Chromatography (Cromatografía Líquida de Alta Eficiencia)

HW = Helical Wormlike (modelo conformacional de cadena Helicoidal tipo Gusano)

n_r = índice de refracción

IR = Infrarrojo

k^* = constante óptica (LS)

k_B = constante de Boltzmann

l = longitud de enlace

SLS = Static Light Scattering (Dispersión de Luz Estática)

M = Peso Molecular

m_c = masa calculada

MEK = Methyl Ethyl Ketone (Metil Etil Cetona)

MHz = Megahertz

m_i = masa inyectada

$\langle M_n \rangle$ = Peso Molecular Promedio en Número

$\langle M_v \rangle$ = Peso Molecular Promedio Viscoso

$\langle M_w \rangle$ = Peso Molecular Promedio en Peso

MWD = Molecular Weight Distribution (Distribución de Pesos Moleculares)

$\langle M_z \rangle$ = Peso Molecular Promedio-z

η_0 = índice de refracción del disolvente

N_A = número de Avogadro

nm = nanómetro

PDMS = Polidimetilsiloxano

PDMSMHS = Poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano) trimetilsilil terminado

PDMSMHS-1 = Poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano) trimetilsilil terminado-

Producto de la reacción de hidrosililación

QAS = Quaternary Ammonium Salts (Sales de Amonio Cuaternario)

PDMSMHS-QAS = Poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano) trimetilsilil terminado-
Producto cuaternizado con sales de amonio

ppm = partes por millón

PS = Poliestireno

q = vector de dispersión (LS)

R = radio de giro

R_e = radio equivalente

R_H = radio hidrodinámico

RMN = Resonancia Magnética Nuclear

ROP = Polimerización por Apertura de Anillo

^1H RMN = RMN de Protón

^{13}C RMN = RMN de Carbono 13

^{29}Si RMN = RMN de Silicio 29

s = segundos

T = Temperatura

t = tiempo

Tg = Glass Transition Temperature (Temperatura de transición vítrea)

UV = Radiación Ultravioleta

VE = Volumen Excluido

%w = Porcentaje en Peso

W = Watts

z = parámetro de volumen excluido

α = factor de expansión del radio de giro

α_H = factor de expansión del radio hidrodinámico

α_η = factor de expansión del radio viscoso

γ = razón giromagnética

Θ = ángulo de enlace o ángulo de curvatura

λ = longitud de onda de la luz

λ_0 = longitud de onda en el vacío

Φ = rendimiento cuántico

ϕ = ángulo de rotación interno o ángulo de torsión

μ = viscosidad intrínseca del disolvente

Índice de Figuras

Figura I.- Polímeros Basados en Silicio: (a) Polisilano y (b) Polisiloxano, donde R y R' pueden ser grupos laterales iguales o diferentes.	7
Figura II.- Estructura del Polidimetilsiloxano	9
Figura III.- Típica Distribución de Pesos Moleculares	16
Figura IV.- Disposición de las moléculas de polímero y disolvente: a) Buen disolvente; b) Mal disolvente.	18
Figura V.- Espectro de FTIR para poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano)	34
Figura VI.- Espectro de FTIR para la reacción de hidrosililación a tiempo = 0 h (arriba) y a tiempo = 48 h (abajo)	34
Figura VII.- Espectro de ¹ H- RMN de PDMSMHS en CDCl ₃	35
Figura VIII.- Espectro de ¹ H- RMN de N,N-Dimetilalilamina en CDCl ₃	36
Figura IX.- Espectro de ¹ H- RMN de PDMSMHS-1 en CDCl ₃	36
Figura X.- Espectro de ¹ H- RMN de PDMSMHS-1 en CDCl ₃ mostrando los desplazamientos químicos para la adición Markovnikov y anti-Markovnikov	37
Figura XI.- Espectro de ¹³ C-RMN de N,N-Dimetilalilamina en CDCl ₃	38
Figura XII.- Espectro de ¹³ C-RMN de PDMSMHS-1 en CDCl ₃	39
Figura XIII.- Espectro de ²⁹ Si-RMN del PDMSMHS comercial en CDCl ₃	40
Figura XIV.- Espectro de ²⁹ Si-RMN del PDMSMHS-1 en CDCl ₃	40
Figura XV.- Espectro de ¹ H-RMN del PDMSMHS-QAS en CDCl ₃	42
Figura XVI.- Espectro de ¹³ C-RMN del PDMSMHS-QAS en CDCl ₃	42
Figura XVII.- Espectro de ²⁹ Si-RMN del PDMSMHS-QAS en CDCl ₃	43
Figura XVIII.- MWD para el PDMS en tolueno. Como fondo la señal del detector de IR (sin dimensiones)	53
Figura XIX.- MWD para el PDMSMHS-1 en etanol. En el inset superior izquierdo se muestra una MWD de una especie polimérica y el inset superior derecho muestra solo la fracción de altos pesos moleculares para una cromatografía típica. Como fondo la señal del detector de IR (sin dimensiones)	55
Figura XX.- MWD para: A) PDMSMHS-2 y B) PDMSMHS-QAS en etanol. En el inset se muestra la fracción de cromatografía típica. Como fondo la señal del detector de IR (sin dimensiones)	55
Figura XXI.- Distribución del diámetro de partícula mediante DLS de PDMS en tolueno	60
Figura XXII.- Estructura molecular del surfactante CTBA	61
Figura XXIII.- Distribución del diámetro de partícula mediante DLS de PDMS en agua más surfactante	61
Figura XXIV.- Distribución del diámetro de partícula mediante DLS de PDMSMHS-1 en etanol	62
Figura XXV.- Adsorción de masa para PDMS en agua más surfactante CTBA a 660 ppm sobre un sustrato de poliestireno	65
Figura XXVI.- Adsorción de masa para PDMSMHS-1 en etanol a 660 ppm sobre un sustrato de poliestireno	66
Figura XXVII.- Adsorción de masa para PDMS en agua más surfactante CTBA a 1740 ppm sobre un sustrato de poliestireno	67

Índice de Tablas

Tabla I.- Propiedades de los Polisiloxanos	8
Tabla II.- Aplicaciones de Polisiloxanos	9
Tabla III. Desplazamientos químicos de RMN para PDMSMHS-1 y PDMSMHS-QAS obtenidos a partir de las reacciones de hidrosililación y cuaternización, respectivamente.	44
Tabla IV. Componentes de las disoluciones para el estudio de GPC/LS	51
Tabla V. Valores experimentales de los polisiloxanos analizados por GPC/LS.	56
Tabla VI. Parámetros empleados para el cálculo del valor teórico del A_2	59
Tabla VII.- Resultados teóricos y experimentales para el A_2	59
Tabla VIII. Diámetro de partícula para PDMS en tolueno	60
Tabla IX. Diámetro de partícula para PDMS en agua más surfactante	62
Tabla X. Diámetro de partícula para PDMSMHS-1 en etanol	63
Tabla XI. Valores de d , D , R_H y R	64
Tabla XII. Ley de Fick para Difusión sin Convección	98

Resumen

En este trabajo de investigación se presenta en primera instancia la funcionalización del Poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano) trimetilsilil terminado con una relación molar $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2/\text{OSi}(\text{HCH}_3)$ de 21:1, mediante la reacción de hidrosililación catalítica. En la cual el co-polímero se hace reaccionar con N,N-Dimetilalilamina en presencia del catalizador de Karstedt y posteriormente se cuaterniza con 1-yodooctano. Los co-polisiloxanos funcionalizado y cuaternizado (PDMSMHS-1 y PDMSMHS-QAS, respectivamente) fueron caracterizados mediante RMN de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si .

Posteriormente se efectuó la caracterización fisicoquímica de los polisiloxanos PDMSMHS-1 y PDMSMHS-QAS en un disolvente polar (etanol) mediante la técnica de Cromatografía de Permeación en Gel acoplado a un Dispensor de Luz Estática (GPC/LS) donde se obtuvieron una serie de parámetros experimentales, que incluyen: El incremento en el índice de refracción (dn/dc), la raíz cuadrada del promedio del cuadrado del radio de giro ($\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}$), el peso molecular promedio en peso (M), y el segundo coeficiente del virial (A_2). Siendo este último el que indica la calidad del disolvente. El A_2 , que depende del tipo de disolvente y de la temperatura, entre otros parámetros, está fuertemente correlacionado con el efecto del volumen excluido generado por las interacciones del polímero con el disolvente.

El bajo porcentaje (3-4%) de grupos laterales amino fue suficiente para modificar las propiedades fisicoquímicas de los co-polímeros debido a que el valor experimental del A_2 para PDMSMHS-1 y PDMSMHS-QAS (8.87×10^{-3} y $1.51 \times 10^{-2} \text{ molmLg}^{-2}$, respectivamente) indican que etanol es un buen disolvente.

Finalmente, se llevó a cabo el análisis del proceso difusivo sobre un sustrato de poliestireno empleando PDMSMHS-1 en etanol contrastándolo con PDMS comercial en agua + surfactante, encontrándose una mejor adherencia hacia el sustrato para la muestra PDMSMHS-1, lo que puede ser indicio para una potencial aplicación en la preparación de recubrimientos depositados mediante un vehículo polar.

Abstract

In this research, Poly(dimethylsiloxane-co-methyl-hydridosiloxane) (PDMSMHS) with a $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2/\text{OSi}(\text{HCH}_3)$ molar ratio of 21:1 was functionalized with dimethylallylamine (DMAA) via catalytic hydrosilylation using Karstedt's catalyst and then quaternized with 1-iodooctane. The functionalized and quaternized co-polysiloxanes (PDMSMHS-1 and PDMSMHS-QAS, respectively) were characterized using ^1H , ^{13}C and ^{29}Si NMR.

Subsequently, the physicochemical characterization in a good solvent of the PDMSMHS-1 and PDMSMHS-QAS was conducted by gel permeation chromatography/light scattering (GPC/LS) and a series of experimental parameters was obtained, including: the differential refractive index increment (dn/dc), the square root of the mean square radius of gyration ($\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}$), the average molecular weight (M), and the second virial coefficient (A_2) which indicates the quality of the solvent and depends on the type of solvent and the temperature, among other parameters, and is strongly correlated with the effect of excluded volume by interactions of the polymer with the solvent.

The low percentage (3-4%) of amino side groups was enough to modify the physicochemical properties of the co-polymers because the A_2 experimental value for PDMSMHS-1 and PDMSMHS-QAS (8.87×10^{-3} and $1.51 \times 10^{-2} \text{ molmLg}^{-2}$, respectively) indicates that ethanol is a good solvent.

Finally, the analysis of the diffusion process on a polystyrene substrate using PDMSMHS-1/ethanol contrasting with the commercial PDMS/ H_2O + surfactant was performed; it was found a better adhesion to the substrate for the PDMSMHS-1 sample, which may be indicative for the potential preparation of coatings deposited by a polar carrier.

INTRODUCCIÓN

Los polisiloxanos son materiales que a menudo exhiben un comportamiento novedoso debido a sus propiedades inusuales y su capacidad de ser diseñados para múltiples aplicaciones ^[1-4]. Una de las características más importantes de la cadena de polisiloxano es su alta flexibilidad torsional debido a las diferencias entre los ángulos de enlace Si-O-Si (145°) y O-Si-O (110°); esta diferencia da lugar a una baja barrera torsional alrededor del enlace Si-O. Como consecuencia de ello, las temperaturas de transición vítrea (T_g) de polisiloxanos son a menudo muy bajas (≈ -120 °C); por lo tanto, los polisiloxanos son amorfos a temperatura ambiente ^[5].

Los polisiloxanos tienen importantes aplicaciones en varios campos de la industria ^[6] debido a sus propiedades físico-químicas (por ejemplo, alta estabilidad química y térmica, alta flexibilidad en su cadena principal, muy baja tensión superficial, biocompatibilidad y baja toxicidad) ^[5-8]. Por lo tanto, estos materiales ofrecen oportunidades para el diseño de aplicaciones específicas, por ejemplo, agentes de liberación, fluidos dieléctricos, cauchos, resinas, aceites lubricantes, dispositivos poliméricos usados en prótesis (debido a su biocompatibilidad), así como en aplicaciones farmacéuticas ^[6-9].

Entre los polisiloxanos, el más importante por sus aplicaciones es el poli(dimetilsiloxano) (PDMS). Sin embargo, la mayoría de los sistemas basados en el PDMS son aplicados usando como vehículo de depósito disolventes no polares, tales como el tolueno ^[3]. Más recientemente, el interés se ha dirigido a la síntesis y aplicaciones de sistemas de este tipo pero solubles en disolventes polares, especialmente para aplicaciones como recubrimiento.

Las propiedades fisicoquímicas de los polisiloxanos han sido bien estudiadas en buenos disolventes no polares, típicamente tolueno y benceno ^[3,5,10]. Sin embargo, estos disolventes son tóxicos, volátiles, y perjudiciales para el medio ambiente. Por lo tanto, existe una considerable motivación para desarrollar sistemas de polímeros relacionados que proporcionen propiedades similares, pero solubles en disolventes polares (por ejemplo, alcoholes o agua) ^[11]. Cabe destacar, que las propiedades fisicoquímicas del polisiloxano pueden ser modificadas mediante la introducción de cierto tipo de grupos laterales ^[2, 5]

Sistemas solubles en disolventes polares son fácilmente preparados usando reacciones de funcionalización, más comúnmente reacciones de hidrosililación catalítica ^[12]. La adición de grupos Si-H a dobles o triples enlaces con diferentes grupos funcionales ha sido ampliamente investigada ^[12]. Por otra parte, los segmentos de Si-O son particularmente interesantes debido a que han sido explotados como componentes hidrófobos en los polímeros anfifílicos, mientras que algunos radicales orgánicos se han utilizado como partes hidrófilas. Una gran variedad de diferentes grupos funcionales laterales (éteres corona, amino, hidroxilo y alquilo) pueden ser adicionados a la cadena principal del polisiloxano para modificar sus propiedades fisicoquímicas ^[12]. En el siguiente capítulo se presenta a detalle los antecedentes y aspectos generales que fundamenta este trabajo.

El objetivo fundamental de este trabajo de investigación es la síntesis y caracterización química y fisicoquímica de un polisiloxano funcionalizado. El Poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano) trimetilsilil terminado con una relación molar $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2/\text{OSi}(\text{HCH}_3)$ de 21:1 se hace reaccionar mediante hidrosililación catalítica con N,N-Dimetilalilamina en presencia del catalizador de Karstedt y posteriormente se cuaterniza con 1-yodooctano. En adición a lo anterior, el polisiloxano funcionalizado y cuaternizado (PDMSMHS-1 y PDMSMHS-QAS, respectivamente) son caracterizados utilizando RMN de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si y sus propiedades fisicoquímicas son evaluadas en un disolvente polar (etanol) utilizando la técnica de GPC/LS. El trabajo se centra en el análisis del efecto de los grupos laterales amino sobre las propiedades fisicoquímicas de estos sistemas en un disolvente polar incluyendo: el peso molecular promedio (M), la raíz cuadrada del promedio cuadrático del radio de giro ($\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}$) y el segundo coeficiente del virial (A_2).

Referencias

- [1]. R. West, H. Allcock, J. Mark. (2005). *Polysiloxanes and Related Polymers, Inorganic Polymers*, 2nd edn. Oxford University Press, New York, p. 154.
- [2]. G. Jones, A. Wataru, J. Chojnowski. (2001). *Silicon Containing Polymers and Technology of their Synthesis and Applications*, Kluwer, Dordrecht, pp. 17–42, 185–213.
- [3]. J. Vallejo-Montesinos, A. Villegas, A. Jacobo-Azuara, J. M. Martínez, E. Ramírez, J. Cervantes. (2012). *J. Inorg. Organomet. Polym.* 22 (4), 671-928.
- [4]. P. P Gaspar, R. West. (1998). *In The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, Vol. 2, 2nd edn. Rappoport, Z.; Apeloig, Y., Eds.; John Wiley and Sons: New York, Chapter 43, pp 2463-2568.
- [5]. J. A. Villegas, J. Cervantes. (2006). *Revista Mexicana de Física*, 52 (6) 507-514.
- [6]. A. Rahimi, P. Shokrolahi. (2001). *Int. J. Inorg. Mater.* 3, 843–847.
- [7]. J. D. MacKenzie-Kenneth, S. Komphanchai, R. A. Fletcher. (2008). *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 28 (9), 249-256.
- [8]. F. Gonzaga, G. Yu, M. A. Brook. (2009). *Chem. Commun.* 13, 1730-1732.
- [9].- R. De Jaeger, M. Gleria. (2007). *Inorganic Polymers*, Nova Science Publishers, Chapter 2: Silicones in Industrial Applications; pp. 61-161.
- [10]. J. A. Villegas, R. Olayo, J. Cervantes. (2003). *J. Inorg. Organomet. Polym.* 13 (4), 205-222.
- [11]. K. Loos, G. Jonas, R. Stadler. (2001). *Macromol. Chem. Phys.* 202, 3210-3218.
- [12]. B. Marciniec. (1992). *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, 1st edn. Pergamon Press, Oxford.

CAPÍTULO I: ANTECEDENTES

I. Antecedentes

1.1 Polímeros: Generalidades

Un polímero es una familia de macromoléculas de cadena larga con cientos o miles de átomos concatenados formando un arreglo unidimensional. Una cadena polimérica está construida por la repetición de unidades químicas simples y pequeñas llamadas monómeros. En algunos casos la repetición es lineal, mientras que en otros casos los polímeros están ramificados o interconectados para formar redes tridimensionales ^[1].

Es bien sabido, que las macromoléculas se pueden entrecruzar en disolución o en estado sólido para obtener estructuras macromoleculares específicas, por ejemplo para que se alineen en formas regulares en el estado sólido. En dicho estado, estas características moleculares dan lugar a propiedades de los materiales tales como: Esfuerzo-deformación, elasticidad, propiedades para formar fibras o para formar películas, que no se encuentran en los sistemas de moléculas de bajo peso molecular. El esfuerzo-deformación en los polímeros puede ser tan alto que prácticamente son no volátiles. Entonces, los intentos de comprender la relación entre la estructura macromolecular y las propiedades inusuales caracterizan gran parte de la ciencia fundamental en el campo de los materiales poliméricos ^[1].

1.2 Polímeros Inorgánicos

La mayoría de los polímeros comerciales son materiales orgánicos. Esto significa que su cadena principal consiste principalmente de átomos de carbono concatenados uno con otro o separados por heteroátomos tales como el oxígeno o el nitrógeno. Generalmente este tipo de polímeros están disponibles en grandes cantidades y a costo moderado. Mientras que un polímero inorgánico es un polímero con esqueleto de unidades repetitivas inorgánicas, es decir un polímero que no tiene esqueleto de átomos de carbono ^[2]. En la actualidad se sabe que los elementos que se encuentran en el grupo 14, 15 y 16 de la tabla periódica, entre los que destacan el silicio, germanio, estaño, fósforo y azufre, son capaces de formar cadenas macromoleculares con alto grado de concatenación lo que le proporciona al polímero

inorgánico una gran cantidad de propiedades inusuales y por ende materiales de alta tecnología ^[2].

A pesar de la gran importancia que siguen teniendo los polímeros orgánicos, ha ido creciendo un gran interés por los polímeros que contienen elementos inorgánicos así como componentes orgánicos. En la actualidad la mayor parte de los esfuerzos está concentrada en el desarrollo de una nueva química buscando los límites y las posibilidades en la síntesis de estos materiales. La principal razón de este interés se debe a que la mayoría de los polímeros orgánicos no presentan propiedades ideales para su aplicación en campos como la medicina o en algunas áreas de la ingeniería. Por ejemplo, muchos polímeros orgánicos reaccionan con el oxígeno o el ozono después de un periodo de tiempo y pierden sus propiedades, muchos de ellos se incendian liberando gases tóxicos o se degradan por la radiación ultravioleta. Por otra parte, se ha estudiado que los polímeros que contienen elementos inorgánicos, por ejemplo el silicio, en la cadena principal pueden evitar estos comportamientos poco amigables con el medio ambiente ^[2-4].

Una segunda razón del gran interés sobre los polímeros inorgánicos se relaciona con el gran número de diferencias comparadas con sus contrapartes orgánicas. Los elementos inorgánicos generan diferentes combinaciones de propiedades en los polímeros a diferencia de los átomos de carbono en los polímeros orgánicos ^[2]. Una característica que se presenta en los polímeros inorgánicos, es que los enlaces formados entre elementos inorgánicos son a menudo más largos y resistentes a reacciones con radicales libres que aquellos enlaces formados por átomos de carbono. Así, la incorporación de elementos inorgánicos dentro de la cadena principal puede cambiar los ángulos de curvatura, de enlace, y la movilidad torsional alrededor del mismo, lo que da lugar a cambios en las propiedades del material ^[3,4]. Por lo tanto el futuro desarrollo de la química de los polímeros inorgánicos depende del desarrollo en la introducción de nuevas estructuras moleculares, nuevas combinaciones de propiedades, y en las investigaciones del comportamiento de polímeros en disolución y en estado sólido. Los polímeros inorgánicos proveen una oportunidad de expansión del conocimiento y al mismo tiempo del desarrollo de nuevos materiales, que ayudaran al avance en la tecnología ^[2].

1.2.1 Polímeros de Silicio

Dentro de los polímeros inorgánicos, los polímeros basados en silicio son de particular relevancia. En estos se presentan varias familias de las que destacan: Los polisilanos (Fig. I.a), polímeros exclusivamente con átomos de silicio concatenados a lo largo de su cadena principal, los cuales han dado lugar a extensos estudios teórico-experimentales para sustentar sus potenciales aplicaciones tecnológicas; y los polisiloxanos (Fig. I.b), que contienen en su cadena principal la concatenación de átomos alternados de oxígeno y silicio, con los grupos laterales unidos a este último átomo ^[5,6].

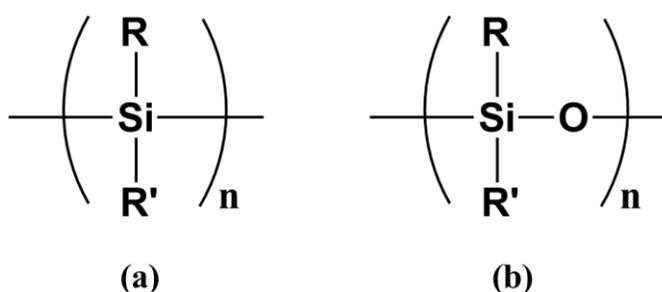


Figura I.- Polímeros Basados en Silicio: (a) Polisilano y (b) Polisiloxano, donde R y R' pueden ser grupos laterales iguales o diferentes.

Algunos otros polímeros inorgánicos derivados de silicio son los policarbosilanos (esqueleto con enlaces Si-C), los polisilazanos (esqueleto con enlaces Si-N), los polisilagermanos (unidades alternadas Si-Si y Ge-Ge) ^[5] que no son abordados en esta introducción.

1.2.1.1 Polisiloxanos

Los polisiloxanos, comúnmente conocidos como “siliconas”, son los polímeros de silicio más estudiados, y siguen siendo de mayor importancia en la actualidad debido a sus aplicaciones comerciales ^[7]. Desde su introducción comercial en 1943 con la formación de la compañía Dow Corning estos polímeros únicos se han vuelto una nueva clase de materiales con un amplio rango de aplicaciones en la vida diaria ^[8]. La posibilidad de presentar cualquier arreglo o morfología desde lineal, baja masa molecular o hasta redes

tridimensionales permiten a los polisiloxanos encontrarse en un amplio rango de formas físicas, que van desde fluidos hasta elastómeros [5,7].

Una de las características más importantes de la cadena siloxano es su alta flexibilidad torsional debido a la diferencia entre los ángulos de enlace Si-O-Si (145°) y O-Si-O (110°); dando lugar a una baja barrera torsional alrededor del enlace Si-O, que en el caso particular del polidimetilsiloxano (PDMS) es prácticamente de 0.0 kcal/mol. Como consecuencia de esta alta flexibilidad, la temperatura de transición vítrea (T_g) resulta ser muy baja; por lo que, los polisiloxanos, resultan ser polímeros amorfos a temperatura ambiente [5]. Por otra parte, los polisiloxanos son materiales que por sus propiedades fisicoquímicas (Tabla 1) (alta estabilidad química y térmica, alta flexibilidad de su cadena principal, tensión superficial muy baja, biocompatibilidad,...) tienen aplicaciones importantes y variadas en la industria (Tabla 2) [9].

Tabla I.- Propiedades de los Polisiloxanos [9]

Elastómeros

Excelente estabilidad térmica y a la intemperie
Resistencia a la oxidación y al ozono
Extrema flexibilidad a baja temperatura
Alta permeabilidad a los gases
Buena inercia química (compatible con el tejido corporal)
Procesos de curado mediante una variedad de métodos, tanto a temperaturas elevadas y cercanas a la ambiente
Fácil incorporación de diferentes grupos orgánicos (funcionalización) para extender la lista de sus propiedades y con ello sus aplicaciones

Resinas

Excelentes propiedades eléctricas
Resistencia térmica y a la humedad
Buena durabilidad en condiciones de servicio extremo
Repelencia al agua
Buenas propiedades de aislamiento

Fluidos

Buenas propiedades de lubricación
Baja tensión superficial
Característica antiadherente
Alta resistencia dieléctrica
Estabilidad a la oxidación y radiación
Buena resistencia a los productos químicos (Inercia química)

De la familia de los polisiloxanos el que más ha destacado, por sus inusuales propiedades fisicoquímicas y su gran diversidad de aplicaciones tecnológicas, es el polidimetilsiloxano (PDMS) el cual contiene grupos metilo unidos al átomo de silicio (Fig. II); siendo uno de los polímeros sintéticos, que más ganancias ha generado desde el punto de vista económico en toda la industria de los polímeros ^[9].

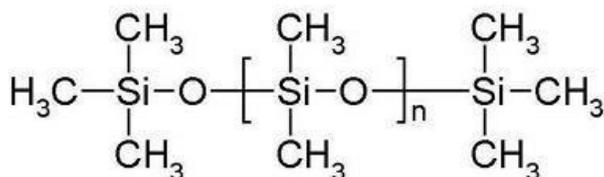


Figura II.- Estructura del Polidimetilsiloxano

Tabla II.- Aplicaciones de Polisiloxanos ^[9]

Aplicaciones de Fluidos

Aditivos plásticos	Grasas
Fluido hidráulico	Tratamiento de partículas y fibras
Amortiguador de vibraciones	Aditivos de productos cosméticos y de salud
Agentes de liberación	Medios de transferencia de calor
Agentes antiespumantes	Pulidores
Medios dieléctricos	Lubricantes
Repelentes al agua	Tensoactivos

Aplicaciones de Resinas

Barnices	Recubrimientos de unión
Pinturas	Aislantes eléctricos
Compuestos de moldeo	Adhesivos sensibles a la presión
Recubrimientos protectores	Laminados
Recubrimientos de liberación	Recubrimientos en dispositivos eléctricos
Encapsulantes	Adhesivos

Aplicaciones de Caucho

Selladores	Aislantes eléctricos
Adhesivos	Implantes médicos
Cintas auto-adhesivas	Auxiliares quirúrgicos
Recubrimientos de conformación	Membranas permeables
Juntas	Paquetes sanguíneos
Lentes de contacto	Encapsulantes
Espumas	Partes de moldura
Caucho eléctricamente conductor	Sellos de penetración
Tubos y mangueras	Laminados
Correas	Partes de caucho resistentes al combustible

Como puede verse, debido a sus propiedades los polisiloxanos encuentran aplicaciones en áreas extremadamente diversas (ver Tabla II). La gran ventaja que estos polímeros poseen es la facilidad con la que modificaciones sutiles en su estructura tienen una profunda influencia en sus propiedades y por lo tanto en sus aplicaciones ^[10].

1.3 Polisiloxanos Funcionalizados

Uno de los mayores avances, con gran impacto en la industria, fue la química del silicio organofuncional. Estos compuestos son el resultado de la búsqueda de cómo colocar la funcionalidad y reactividad orgánica y del silicio en una molécula y entender la química de cada parte. Estas moléculas literalmente unen los dominios de la química orgánica e inorgánica y su uso industrial emergió durante la década de 1960, con el fin de usarse como agentes de acoplamiento para adherir rellenos inorgánicos y fibras a matrices orgánicas. Esto permitió la aparición de polisiloxanos que proporcionaron un mayor grado de libertad en su diseño ^[8].

Los polisiloxanos organofuncionalizados son una clase de polímeros de silicio que se representan convenientemente con la fórmula $\mathbf{RMe_2SiO(Me_2SiO)_x(MeR'SiO)_ySiMe_2R}$ donde R o R' son grupos orgánicos que normalmente se unen al átomo de silicio a través de un enlace estable silicio-carbono. De esta manera las propiedades de los polisiloxanos pueden ser combinadas ventajosamente con otras características especiales de moléculas orgánicas y macromoléculas, las cuales son introducidas por enlaces covalentes al polímero. El desarrollo de polisiloxanos organofuncionalizados y de nuevos polímeros funcionales combinando las propiedades de polisiloxanos y de compuestos orgánicos son estrategias importantes en la generación de nuevos materiales y han atraído un interés considerable debido a la gran posibilidad de aplicaciones que presentan ^[11].

La presencia de pequeñas cantidades de ciertos grupos orgánicos en el polisiloxano permiten cierto tipos de interacciones físicas, de tal manera, que los polisiloxanos pueden volverse afines a sustratos con lo que normalmente tienen poca interacción. Por otra parte una presencia alta de grupos orgánicos puede revertir ciertas propiedades, por ejemplo

polisiloxanos que normalmente son hidrófobos pueden hacerse hidrófilos por la inclusión de grupos polares como aminas cuaternarias o poliéteres ^[12].

Los polisiloxanos organofuncionalizados son empleados en una buena cantidad de aplicaciones, por ejemplo, durante varios años se han utilizado en la industria textil para impartir repelencia al agua en las telas mientras que les permitan “respirar”. Esta característica es producida por un recubrimiento muy delgado de un elastómero de polisiloxano ^[13]. Otra aplicación para los polisiloxanos organofuncionalizados es en las preparaciones para el cuidado de piel y cabello. Típicamente los polisiloxanos funcionalizados, con aminas o poliéteres, se emplean en estas preparaciones. Comúnmente se usan polisiloxanos en protectores solares en conjunto con agentes protectores UV-B. Entre otras aplicaciones de estos materiales se encuentra la industria de surfactantes, tecnología de pinturas látex, recuperación de aceites, cristales líquidos, biocidas, medicina, membranas, entre otras ^[14].

1.4 Rutas para Obtener Polisiloxanos Funcionalizados

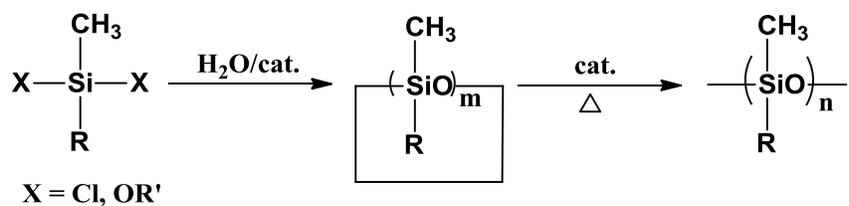
Existen tres rutas principales y generales para obtener polisiloxanos modificados con grupos laterales ^[5]: Modificación de polisiloxanos, policondensación de monómeros bisilafuncionales y polimerización por apertura de anillo de ciclosiloxanos.

a) Modificación de polisiloxanos.

Este es el método más usado y puede ser aplicado tanto a homopolisiloxanos como a copolisiloxanos. Se utiliza una variedad de reacciones para lograr estas modificaciones tales como la hidrosililación, la adición de un donador a un grupo reactivo, y la sustitución nucleofílica de un halógeno. La reacción de hidrosililación es la más utilizada a nivel laboratorio e industrial y será explicada a detalle más adelante.

b) Policondensación.

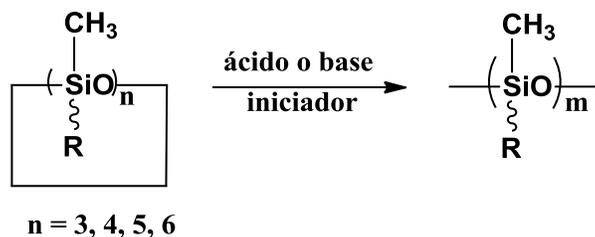
Otro método importante para obtener polisiloxanos funcionalizados es la policondensación de monómeros que contengan un grupo funcional deseado (esquema 1). Esta puede ser una policondensación hidrolítica, que generalmente produce homopolímeros o una policondensación heterofuncional que produce copolímeros.



Esquema 1. Reacción General de Policondensación

c) Polimerización por apertura de anillo (ROP).

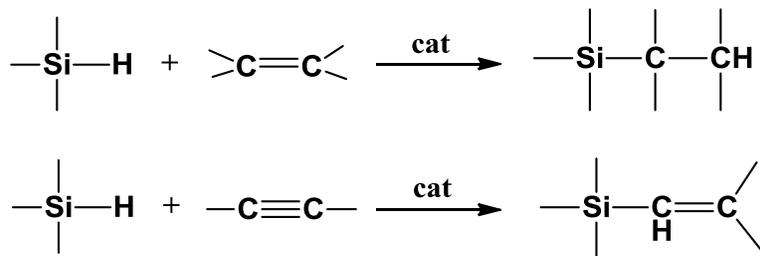
La polimerización por apertura de anillo de oligómeros de siloxanos cíclicos (esquema 2) conteniendo grupos funcionales es otra ruta eficiente para obtener polisiloxanos funcionalizados. El proceso es realizado aniómicamente pero en algunos casos puede realizarse catiónicamente, generando polímeros de alto peso molecular.



Esquema 2. Reacción General de ROP

1.4.1 Modificación de Polisiloxanos Mediante Hidrosililación

La hidrosililación es el método más importante y ampliamente utilizada para introducir un grupo funcional en una cadena de polisiloxano. El término hidrosililación describe las reacciones de adición de hidruros de silicio (Si-H) a enlaces múltiples carbono-carbono, carbono-nitrógeno y carbono-oxígeno^[5]. Dentro de estas posibles adiciones de hidruros de silicio la más estudiada es la adición oxidante a enlaces múltiples carbono-carbono, como se ilustra en el esquema 3.

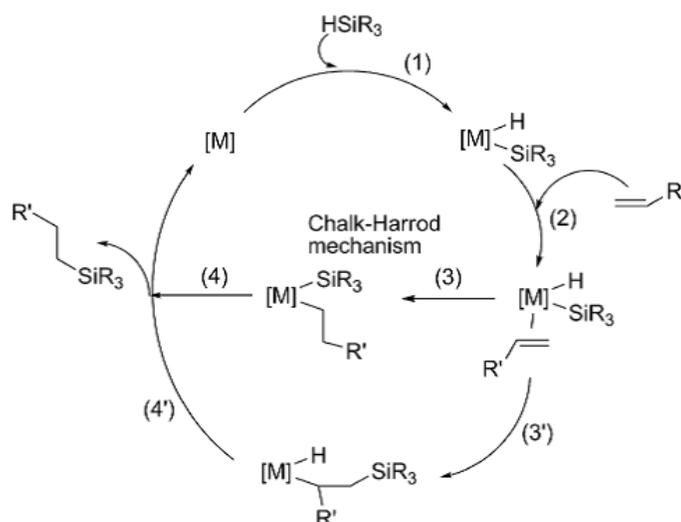


Esquema 3. Reacción General de Hidrosililación Catalítica

El reactante hidrosilano puede ser un polímero siloxano u oligómero cíclico siloxano con grupos Si-H, o silanos monoméricos con la función Si-H que se adiciona a compuestos insaturados.

La hidrosililación de olefinas y acetilenos se ha estudiado ampliamente durante mucho tiempo, ya que la reacción es uno de los instrumentos más importantes a nivel laboratorio e industrial para la preparación de ciertos compuestos de organosilicio. Entre la gran variedad de catalizadores, que permiten la adición de hidrosilanos a enlaces múltiples carbono-carbono, el ácido hexacloroplatínico ($\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$) ("catalizador de Speier") ^[15] y el $[\text{Pt}(0)\text{-}1,3\text{-divinil-}1,1,3,3\text{-tetrametildisiloxano en xileno con Pt } \sim 2\%]$ ("catalizador de Karstedt") ^[16] son los más comúnmente utilizados para esta reacción. La organo-funcionalización de polisiloxanos y el desarrollo de nuevos polímeros funcionales, que combinan las propiedades químicas de los polisiloxanos y compuestos orgánicos, son estrategias importantes para el desarrollo de nuevos materiales ^[9].

En 1965, Chalk y Harrod ^[17] propusieron un mecanismo, el cual se muestra en el esquema 2, con cuatro pasos clave (1) la adición oxidante del enlace Si-H al centro metálico, (2) coordinación del alqueno al metal, (3) inserción del alqueno en el enlace M-H y (4) la eliminación reductora del producto Si-C. El mecanismo Chalk-Harrod modificado describe la inserción de olefina migratoria en el enlace metal-sililo en vez de en el enlace metal-hidruro (3') seguido por eliminación reductora del producto Si-C (4').



Esquema 4. Mecanismo Chalk-Harrod y Chalk-Harrod modificado para hidrosililación de alquenos con catalizadores de platino.

Una buena cantidad de compuestos de polisiloxano son capaces de reducir la energía superficial de los materiales, que es responsable de varias de sus aplicaciones. Los orígenes de estas propiedades inusuales y útiles están estrechamente relacionados con la química única de los polisiloxanos. El carácter hidrófobo de los segmentos Si-O es bien conocido y comúnmente utilizado en la repelencia al agua. Los segmentos de Si-O han sido explotados como partes hidrófobas de polímeros anfifílicos. Varios radicales orgánicos han sido explotados como partes hidrófilas. De la misma manera, una variedad de grupos funcionales, incluyendo éter-corona, amina, hidroxilo, y alquilo, se pueden incorporar como cadenas laterales en la cadena principal del polímero ^[17-24].

Hongjuan Wang et al. ^[25] llevaron a cabo la funcionalización por reacción directa de hidrosililación entre un poli(metilhidrosiloxano) (PMHS) y metil metacrilato (MMA) con enlaces insaturados y un grupo funcional carbonilo. Posteriormente se injertaron cadenas de polianilina mediante la interacción de enlaces de hidrógeno entre los grupos carbonilo y los grupos imina/amina de la polianilina, generando de esta manera un copolímero con alta conductividad adecuado para aplicaciones en diversos campos.

Hieronim Maciejewski et al. ^[26] llevaron a cabo una síntesis de polisiloxanos conteniendo grupos funcionales mixtos mediante una reacción de hidrosililación consecutiva con dos diferentes olefinas (1,1,2,2,3,3,4,4-Octafluoropentil alil éter y alil glicidil éter); la presencia del último grupo permite la unión de los polisiloxanos funcionalizados a una superficie de vidrio y, debido a la presencia de los grupos fluoroalquilo, imparten propiedades hidrófobas a la superficie.

Entre los polisiloxanos modificados por la presencia de funciones hidrófilas en radicales orgánicos particularmente interesantes y ampliamente conocidos son las sales de amonio cuaternario (QAS por sus siglas en inglés). Los polisiloxanos sustituidos con QAS son tensoactivos catiónicos que tienen una gran capacidad para reducir la tensión superficial y se utilizan en gran medida para modificar una variedad de sustratos como vidrio, celulosa, metales, entre otros. La incorporación de QAS a las cadenas del polisiloxano influye significativamente a las propiedades del polímero. Estos materiales han generado mucho interés debido al cambio notable en sus propiedades mecánicas, eléctricas, magnéticas, entre otras, comparados con los polímeros puros o de origen ^[12,14].

Majumdar et al. ^[27,28] desarrollaron un recubrimiento con grupos QAS colgantes, el cual es anti-incrustante al medio ambiente marino. Hou et al. ^[14] reportaron la polimerización y propiedades de un recubrimiento con superficie “activa” que consiste en copolímeros anfifílicos de segmentos de polisiloxano solubles en agua con grupos laterales de cadena larga modificados con QAS. Los resultados mostraron que polisiloxanos anfifílicos solubles en agua tienen una alta actividad superficial en solución y excelente humectabilidad.

Jun-Jie et al. ^[29] reportaron la síntesis y la conductividad iónica de polisiloxanos modificados con QAS (PSQAS). En este caso, el objetivo fue la fabricación de celdas solares sensibilizadas por un colorante que emplean un electrolito PSQAS plastificado. Las eficiencias de conversión del factor de relleno y de la energía fueron 0.50% y 7.7%, respectivamente. Importante resaltar, que la introducción de grupos QAS a cadenas de polisiloxanos, permite su disolución en disolventes polares sin que se tenga una disminución en las propiedades y en sus potenciales usos como recubrimientos, mejorando de este modo su utilidad ambiental, esto es, un bajo impacto ecológico.

1.5 Propiedades en Disolución de Polisiloxanos

1.5.1 Físicoquímica de los Polímeros

El estudio físicoquímico de los polímeros es de gran relevancia, pues es en base a éste cómo se elucidan las potenciales aplicaciones que se le puedan dar al material. Algunas de las propiedades físicoquímicas de mayor relevancia son: El peso molecular, la viscosidad, la conformación molecular (global y local), los parámetros de solubilidad, y las dimensiones macromoleculares (perturbadas y no perturbadas) ^[30].

1.5.1.1 Peso Molecular

Una de las propiedades más importantes de una molécula polimérica es su peso molecular, por lo que en la síntesis de un polímero es importante el “control” del mismo; lo que, generalmente, se logra mediante una adecuada elección de las condiciones termodinámicas del proceso de polimerización. Sin embargo, debido a que en los métodos de síntesis el crecimiento de cadena resulta ser un proceso aleatorio por lo que las cadenas macromoleculares serán de distinto grado de polimerización. Esto es, no se obtienen

cadenas con un peso molecular único sino una distribución de pesos moleculares (MWD: por sus siglas en inglés), de más o menos estrecha (polidispersidad) dependiendo del método de síntesis. Por lo que los métodos experimentales de determinación del peso molecular proporcionan un valor estadístico promedio ^[30]. La Figura III muestra una curva típica de una MWD de un polímero sintético. En esta figura se pueden observar desde oligómeros (cadenas cortas y de bajo peso molecular) hasta las especies de muy alto peso molecular ^[31]. Por otra parte, la Figura III también muestra diferentes promedios de peso molecular, los cuales corresponden a distintos momentos estadísticos de la MWD numeral ($\langle M_n \rangle$); siendo el segundo momento, el peso molecular promedio pesado ($\langle M_w \rangle$), y el tercer momento el peso molecular promedio-z, ($\langle M_z \rangle$).

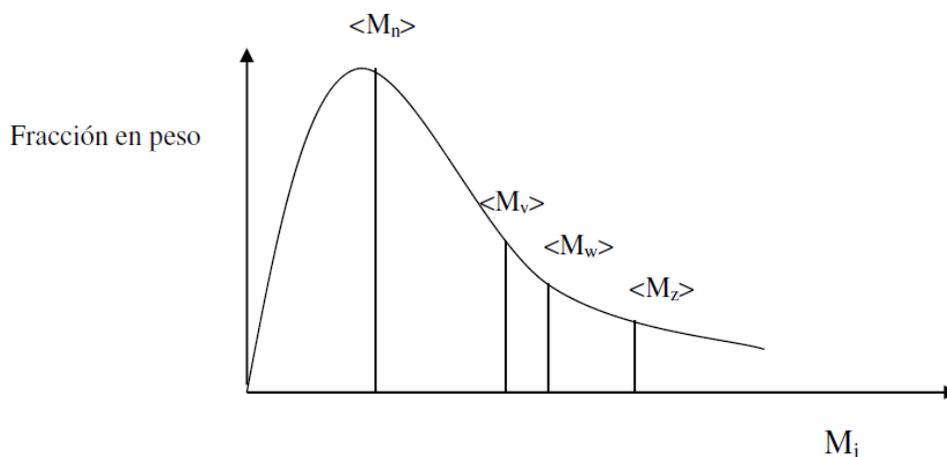


Figura III.- Típica Distribución de Pesos Moleculares

1.5.1.2 Conformación molecular

La conformación, vista localmente describe la disposición espacial de los átomos que conforman a la macromolécula, y que en general es función de la energía térmica ^[30,31]. Para el caso de los cambios en la conformación local, éstos se traducen en una modificación del aspecto espacial de la macromolécula sin que se rompa ningún enlace covalente. Estos cambios están asociados, en buena medida, con varias de sus propiedades físicas

macroscópicas. Por ejemplo; el punto de fusión, la T_g , la presencia o no de dominios cristalinos, así como las propiedades elásticas. Por otra parte, el incremento de la viscosidad de una disolución polimérica está asociado tanto al peso molecular como con los cambios en las conformaciones (locales y globales) ^[30,31].

Para el caso de las conformaciones globales de una buena cantidad de polisiloxanos, esto es, en disolución, generalmente se presentan como varilla rígida u ovillo al azar o bien como esfera compactada cuando se encuentra en un mal disolvente ^[30,31].

1.5.1.3 Parámetros de solubilidad y dimensiones macromoleculares

Como es sabido, que no todas las conformaciones de una cadena polimérica son igualmente probables, esto es, que no tienen la misma energía debido a que su origen se debe a las interacciones entre las unidades de la cadena, que pueden ser de dos tipos: a) interacciones de corto alcance (conformación local), que tienen lugar entre monómeros consecutivos de la cadena con dependencia en los parámetros geométricos: longitud de enlace (l), ángulo de enlace (θ), y el ángulo de rotación interna (ϕ) de la misma; b) las interacciones de largo alcance (conformación global), que tienen lugar entre unidades monoméricas que se encuentran muy separados entre sí, este tipo de interacciones se presentan cuando la cadena polimérica se encuentra en un buen disolvente, esto es, con un alto efecto de volumen excluido (VE) ^[31]. En estas condiciones, las moléculas del disolvente rodean ampliamente las cadenas del polímero (proceso de solvatación) (Figura IV.a). Esto da lugar a la formación de “cavidades” debido a la presencia de fuerzas repulsivas, que impiden la proximidad entre segmentos de la misma cadena dando como resultado la aparición de un VE (espacio perturbativo), siendo éste una función importante del segundo coeficiente del virial (A_2). Generalmente, cuando A_2 adquiere un valor alto ($A_2 \geq 10^{-1} \text{mLg}^{-2}$) la cadena del polímero suele estar extendida (varilla rígida) y por ende, ocupará un mayor “espacio” en la disolución, esto es, estará fuertemente solvatada y con un alto valor de VE. Por otra parte, en un mal disolvente las interacciones moleculares, entre los segmentos de la misma cadena del polímero y el disolvente, no son termodinámicamente favorables (no hay solvatación) y, por ende, los efectos de VE disminuyen fuertemente. Para resistir a la aproximación de las moléculas de disolvente, los segmentos de polímero reducen la resistencia entre ellos apareciendo fuerzas intramoleculares atractivas. Consecuentemente, el VE disminuye

considerablemente y el A_2 tiende a tomar un valor negativo por lo que las cadenas del polímero tienden a compactarse (conformación compactada); y cuando el valor del A_2 tiende a cero; para el caso de un disolvente θ , el comportamiento del polímero es de cadena no perturbada, esto es, el de ovillos no traslapados (ver Figura IVb) ^[32].

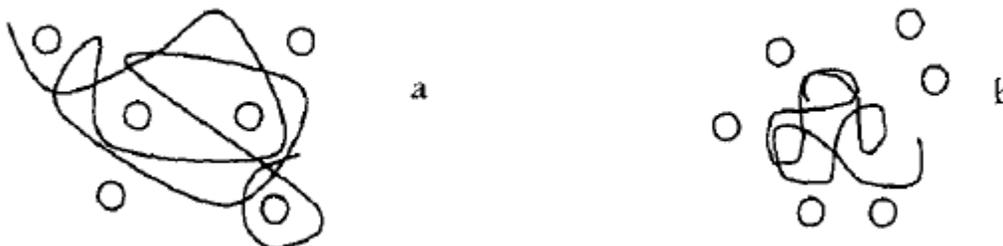


Figura IV.- Disposición de las moléculas de polímero y disolvente: a) Buen disolvente; b) Mal disolvente.

A la temperatura θ el VE tiende a cero y, por tanto, el A_2 también tiende a anularse. Entonces, en este tipo de disolvente se dice que las dimensiones de la cadena polimérica son no perturbadas ^[32]. Importante resaltar que; el VE es función directa del peso molecular, puesto que en un buen disolvente aumentan considerablemente las interacciones de largo alcance, las cuales en el régimen de bajos pesos moleculares pueden no ser tan relevantes ^[33].

Fujita et al. ^[34] refieren que el A_2 para polímeros lineales flexibles tiene una historia similar al del desarrollo en la investigación de la viscosidad intrínseca y el coeficiente de difusión o sedimentación. Sin embargo, hay algunas diferencias importantes entre los resultados experimentales y predicciones teóricas, que en la actualidad se tienen respecto a la dependencia con el peso molecular. Los autores de este trabajo, demostraron que la dependencia del M sobre el A_2 de una serie de polímeros lineales flexibles en buen disolvente puede ser descrita por una relación empírica del tipo $A_2 \sim M^\delta$, con δ una constante que se encuentra en el intervalo de 0.2–0.3. Aunque de manera más general, δ debe ser considerada una función del M y cuyo valor disminuye lentamente cuando se incrementa el peso molecular.

Igualmente, Fujita et al. ^[34] llevaron a cabo una medición cuidadosa del A_2 para muestras de poliestireno (PS) en ciclohexano y de poli(isopreno) en dioxano por debajo de la

temperatura θ de cada uno de los respectivos sistemas y se obtuvieron resultados similares para ambos. Lo que es importante de señalar y probablemente no se esperaba es la constatación de que el A_2 resulta ser independiente del M .

Por otro lado, y de forma independiente, Perzynski et al. ^[35] reportaron datos del A_2 que justifican la investigación de Fujita para PS en ciclohexano por debajo del punto θ .

En un estudio realizado por Edwards et al. ^[36] midieron el $\langle M_w \rangle$ y el A_2 para fracciones de PDMS lineal y cíclicos en tolueno a 25 °C y para PDMS lineal en bromo ciclohexano a 28 °C. Huglin y Sokro ^[37] reportaron la caracterización de oligo(dimetilsiloxano)s y sus disoluciones en tolueno a 25 °C. En este trabajo, las propiedades de los oligómeros y las disoluciones fueron comparadas con las del PDMS de alto peso molecular.

Villegas et al. ^[4] estudiaron la conformación de una serie de cadenas de polisiloxano en disolución diluida empleando tolueno y benceno. Las muestras fueron analizadas utilizando el sistema acoplado de GPC/LS, y cuyos resultados fueron publicados en un trabajo previo por los mismos autores ^[38].

Büyüktanir et al. ^[39] estudiaron las propiedades en disolución de polidimetilsiloxano en tolueno a 30 °C, en bromociclohexano (BCH) a 28 °C y en metil etil cetona (MEK) a 20 °C mediante la técnica de GPC/LS. En este trabajo, el intervalo de peso molecular estudiado fue de 7.5×10^4 a 8.0×10^5 g/mol. Los valores del A_2 obtenidos indicaron que tolueno fue un buen disolvente mientras que BCH y MEK fueron disolventes- θ para el PDMS.

Villegas et al. ^[40] realizaron un estudio del A_2 en buen disolvente para una serie de polisiloxanos con distintos grupos laterales unidos al átomo de silicio. El valor del A_2 fue analizado a través del modelo conformacional de cadena helicoidal tipo gusano (HW). Los resultados obtenidos muestran una fuerte influencia de la flexibilidad de los grupos laterales y del M del polímero. En adición, se señala que los grupos laterales alquilo largo o abultados afectan fuertemente el cálculo del A_2 .

Más recientemente, Vallejo et al. ^[41] reportaron el comportamiento de dos homopolisiloxanos asimétricos con grupos laterales voluminosos (PBSG) de altos pesos moleculares utilizando la técnica de GPC/LS. Se observó una buena solubilidad en tolueno,

como fue indicado por el valor del A_2 obtenido. Se señala, que la caracterización de PBSG fue bastante compleja presumiblemente debido a efectos de apantallamiento creado por los grupos laterales voluminosos.

Yamakawa et al. ^[42] investigaron los factores de expansión del radio hidrodinámico α_H y radio viscoso α_η como funciones del parámetro de volumen excluido z para PDMS en tolueno a 25 °C. Encontraron que R_H en este disolvente es mayor que $R_{H,\theta}$ en bromo ciclohexano en condiciones θ incluso en la región de oligómeros donde el efecto de VE tiende a ser despreciable. Por otro lado, calcularon los valores del coeficiente de difusión traslacional para distintas muestras de PDMS en tolueno a 25 °C y en bromo ciclohexano a 29.5 °C (θ) utilizando la técnica de DLS con la finalidad de analizar los efectos del VE sobre los coeficientes de transporte en oligo-y poli(dimetilsiloxano)s en solución diluida.

Si bien el estudio del VE, caracterizado a través del A_2 , es complicado, actualmente existen técnicas experimentales y modelos teóricos ^[43] (por ejemplo las teorías combinatorias y la teoría de la conectividad), que en cierto modo proporcionan una herramienta poderosa para comprender y asociar este tipo de estudios con las propiedades fisicoquímicas de los polímeros, en particular de los polisiloxanos.

1.5.1.4 Difusión en Disoluciones Poliméricas

El proceso difusivo en disoluciones de polímeros y geles ha sido estudiado durante décadas a través de varias técnicas tales como: Gravimetría, membrana de permeación, fluorescencia, y dispersión de luz dinámica (DLS). Los estudios realizados han dado como resultado una mejor comprensión sobre la morfología y la estructura del polímero, los fenómenos de transporte, y más recientemente, sobre la liberación controlada de fármacos transportados a través de un polímero. Adicionalmente, estos estudios han permitido las descripciones teóricas de la difusión de disolventes y/o solutos en disolución de polímero, geles, e incluso medios sólidos ^[44]. Por otra parte, existen publicados varios modelos de difusión en sistemas poliméricos, tanto teóricos como semi-empíricos; sin embargo, la interpretación de los resultados experimentales no ha sido tarea fácil ^[45]. Tirrel ^[46], von Meerwall ^[47], y más recientemente, Massaro y Zhu ^[44] revisaron el tema. En sus trabajos muestran la utilidad y las limitaciones de los diferentes modelos, los cuales abarcan

diferentes tratamientos: Los efectos de obstrucción, las interacciones hidrodinámicas, y la teoría del volumen libre. Prácticamente, todos ellos muestran una correlación adecuada entre el coeficiente de difusión (D) y las variables dadas por la concentración y la temperatura, en el intervalo de concentraciones diluido y semidiluido; no obstante, ninguno ha podido representar el comportamiento difusivo para el caso de régimen concentrado. De estos modelos, los que mejor representan el comportamiento difusivo, exceptuando al modelo de volumen libre, han sido aquellos que se ajustan bien hasta una concentración de polímero cercana a los 0.4 g/mL. Alternativamente, para considerar la difusión a una concentración mayor a los 0.4 g/mL, se ha recurrido a modelos meramente empíricos. En este sentido, Karlsson et al. ^[48] propusieron un modelo para estimar el D de moléculas cuyo tamaño fuese cercano al correspondiente a los monómeros vinílicos comunes, es decir, cuya masa molar relativa fuese cercano a 100, y que se difundieran en una malla de polímero del tipo vinílico. Como se puede entender, por lo antes expuesto, el proceso difusivo en los sistemas poliméricos es complejo y depende fuertemente de la concentración y el grado de hinchamiento de las cadenas poliméricas. Por lo tanto, en la actualidad, sigue siendo un desafío entender, predecir, y controlar el proceso de difusión de moléculas pequeñas y grandes en los sistemas poliméricos.

1.5.1.5 Coeficiente de Difusión

El coeficiente de difusión (D) es un parámetro hidrodinámico que representa la facilidad con que cada molécula aislada de soluto se mueve a través de un disolvente determinado (medio continuo o medio dispersante) y cuantificarlo resulta de fundamental importancia para llevar a cabo el estudio de la difusividad. Esta movilidad molecular depende fuertemente de tres factores: El tamaño y forma de las moléculas del soluto, la viscosidad del disolvente, y la temperatura de trabajo ^[49].

Por ejemplo, el D de un gas, el cual puede ser estimado teóricamente, es del orden de 0.1 cm²/s, mientras que el D de líquidos tiene un valor del orden de 10⁻⁵ cm²/s. Finalmente, para el caso de sólidos, en los cuales el proceso difusivo es más lento, D es del orden de 10⁻¹⁰ cm²/s, variando fuertemente con la temperatura. Resaltar, que el D en polímeros se

encuentra entre los valores para los líquidos y los sólidos, que es de alrededor de 10^{-8} cm²/s, y que estos valores pueden ser fuertemente dependientes de la concentración del soluto ^[49].

En un disolvente θ , el D de las moléculas del polímero puede ser calculado como una corrección a la ecuación de Stokes–Einstein (modelo de esferas duras) (Ec. 1).

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\mu R_e} \quad (1)$$

Donde R_e es el llamado radio equivalente del polímero, el cual es calculado mediante la ecuación (2).

$$R_e = 0.676\langle R^2 \rangle^{1/2} \quad (2)$$

En donde $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ es la raíz cuadrada del promedio del cuadrado del radio de giro. Por otra parte, el $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ puede ser medido de diversas maneras, siendo el método más frecuente el de dispersión de luz estática (SLS) ^[49].

En disolventes, buenos y malos, D suele ser estimado a partir de la ecuación de Stokes–Einstein; pero la relación entre el R_e y el $\langle R^2 \rangle^{1/2}$, es menos conocida. Cabe destacar, que en buenos disolventes, el D puede incrementarse rápidamente con la concentración del polímero ^[49].

1.5.1.6 Medición del D por la Técnica de Dispersión de Luz Dinámica

La medición del coeficiente D mediante dispersión de luz dinámica (DLS) no requiere del conocimiento de la concentración inicial, por lo que es especialmente apropiada para el cálculo en disoluciones poliméricas viscosas. La DLS depende de la medición de la función de auto-correlación de la luz dispersada como una función del ángulo de dispersión y del tiempo. Para el caso importante de disoluciones poliméricas, la dispersión de fotones por la macromolécula es un proceso azaroso. Cada unidad monomérica puede ser considerada un punto de dispersión; mientras las cadenas del polímero se encuentran distribuidas aleatoriamente en la disolución, las unidades monoméricas no lo están debido a que son

parte de las mismas cadenas. Sin embargo, las cadenas del polímero que se mueven una respecto a la otra son a causa del movimiento Browniano. Por lo tanto, cualquier “orden aparente” en la disolución decaerá con el tiempo ^[49]. Este decaimiento es medido por el sistema de DLS como una función de auto-correlación. En la mayoría de los casos, este decaimiento puede ser descrito como una exponencial de primer orden (Ec. 3).

$$\langle A(0)A(t) \rangle \propto e^{-q^2Dt} \quad (3)$$

Donde $\langle A(0)A(t) \rangle$ es la función de auto-correlación, t es el tiempo de decaimiento, y q es el llamado “vector de dispersión” (Ec. 4).

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen} \left(\frac{\theta}{2} \right) \quad (4)$$

Donde λ es la longitud de onda de la fuente de luz del DLS y θ es el ángulo de dispersión seleccionado. Por lo tanto, las mediciones de la función de auto-correlación como función del tiempo permiten el cálculo del D . Entonces, DLS es una técnica que permite cuantificar el D de la difusión binaria, en particular para disoluciones poliméricas ^[49].

Como se mencionó anteriormente, Yamakawa et al. ^[42] calcularon los valores del D para distintas muestras de PDMS en tolueno a 25 °C y en bromo ciclohexano a 29.5 °C (disolvente θ) utilizando DLS. El estudio tenía como objetivo analizar los efectos del VE sobre los coeficientes de transporte en oligosiloxanos y en el PDMS en el régimen diluido.

1.6 HIPÓTESIS

Se considera que la presencia de grupos laterales amino modifican las propiedades fisicoquímicas del polisiloxano en un disolvente polar generando un alto valor de volumen excluido, caracterizado a través del valor del segundo coeficiente del virial; este aspecto favorece el proceso difusivo del polímero sobre la superficie de un sustrato de referencia (poliestireno). Basados en los resultados, será posible obtener información sobre el porcentaje de los grupos amino secundarios que serán necesarios para obtener la solubilidad del polisiloxano funcionalizado en un disolvente polar.

1.7 JUSTIFICACIÓN

Está ampliamente documentado, que la funcionalización de polisiloxanos con grupos orgánicos modifica sus propiedades, y por ende las potenciales aplicaciones tecnológicas de estos materiales, tales como: Aditivos de productos cosméticos, membranas permeables, repelentes al agua, dispositivos médicos y aplicaciones farmacéuticas, recubrimientos depositados con cierto tipo de disolventes (polares y no polares), entre otras. Por esto, el estudio de las propiedades fisicoquímicas tales como segundo coeficiente del virial, dimensiones perturbadas, conformación global, y peso molecular de este tipo de sistemas poliméricos es un área de actual interés y que se ha venido desarrollando dentro del Cuerpo Académico de Química y Tecnología de Silicio de la División de Ciencias Naturales y Exactas de la Universidad de Guanajuato. Por otra parte, las propiedades en disolución de polisiloxanos han sido bien estudiadas en buenos disolventes no polares, típicamente tolueno y benceno. Sin embargo, estos disolventes no polares son generalmente tóxicos, altamente volátiles, y perjudiciales para el medio ambiente. Por lo tanto, hay una considerable motivación para desarrollar sistemas de polímeros relacionados que proporcionen propiedades similares, pero solubles en disolventes polares (por ejemplo, en alcoholes o en agua).

Debido a esto, el presente trabajo se enfoca en la funcionalización, vía reacción de hidrosililación catalítica, y caracterización de un polisiloxano analizando el efecto de los grupos laterales sobre las propiedades físicoquímicas del polímero, que incluye: el peso molecular promedio (M), la raíz cuadrada del promedio cuadrático del radio de giro ($\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}$), y el segundo coeficiente del virial (A_2), lográndose un polisiloxano que pueda ser soluble en disolventes del tipo polar, los cuales sean considerablemente más amigables con el medio ambiente que sus homólogos orgánicos y que usualmente se utilizan para depositar estos sistemas sobre un determinado sustrato.

Por otra parte, se tiene un gran interés de que el presente trabajo de investigación se ubique dentro del campo de los materiales complejos basados en polisiloxanos; buscando así nuevas e interesantes aplicaciones tecnológicas. Dentro de estas, el interés principal en generar una formulación para un potencial recubrimiento basado en el polisiloxano funcionalizado que mantenga las mismas propiedades que el PDMS pero que será depositado a través de un vehículo polar sobre un determinado sustrato sin la necesidad de utilizar surfactante.

1.8 OBJETIVOS

1.8.1 Objetivo General

Llevar a cabo un estudio difusivo y fisicoquímico en disolvente polar de un poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano) funcionalizado para su uso como un potencial recubrimiento.

1.8.2 Objetivos Particulares

- Funcionalizar el polísiloxano poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano) trimetilsilil terminado (PDMSMHS) con N,N-dimetilalilamina mediante la reacción de hidrosililación catalítica.
- Llevar a cabo la conversión a las correspondientes sales cuaternarias de amonio del producto funcionalizado para generar grupos con mayor polaridad.
- Caracterizar los productos, tanto funcionalizado como cuaternizado, mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y espectrofotometría de resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si .
- Realizar un estudio de las propiedades fisicoquímicas de los sistemas funcionalizado y cuaternizado, en particular del segundo coeficiente del virial.
- Llevar a cabo un estudio difusivo en un disolvente polar así como en un sustrato de referencia.
- Relacionar los estudios anteriores con un potencial caso de aplicación.

1.9 Referencias

- [1].- J.E. Mark, H.R. Allcock, R. West. *Inorganic Polymers*, (Oxford, University Press, USA, 2005).
- [2].- R.D. Archer. *Inorganic and Organometallic Polymers*. (Wiley-VCH, USA, 2001).
- [3].- A. Villegas, R. Olayo, J. Cervantes, K.H. Pannell. (2003). *J. Organom. Chem.*, 685, 196-201.
- [4].- J. Villegas, R. Olayo, J. Cervantes. (2003). *J. Inorg. Organomet. Polym.* 13, 4, 205-222.
- [5].- R. West, R. G. Jones, W. Ando, J. Chojnowski. *In Silicon-Containing Polymers: The Science and Technology of their Synthesis and Applications*. (Eds. Kluwer, Academic Publishers, 79-12. Chapter 3, 2000).
- [6].- F. Gonzaga, G. Yu, M. A. Brook. (2009). *Chemical Communications*, 13, 1730-1732.
- [7].- J. A. Villegas. (1998) "Estudio Fisicoquímico de Polisilanos y Polisiloxanos en Disolución", Tesis para obtener el Doctorado en Ciencias, Universidad Autónoma Metropolitana.
- [8].- E. Corey, J. Corey, P. Gaspar. (1998). International Union of Pure and Applied Chemistry. *Silicon Chemistry*. Cornell University.
- [9].- Rahimi A, Shokrolahi P. (2001) *Int. J. Inorg. Mater.* 3, 843-847.
- [10].- MacKenzie, Kenneth J. D.; Komphanchai, Suwittha; Fletcher, Ross A. (2008). *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, 28(9, Developments in Porous, Biological and Geopolymer Ceramics), 249-256.
- [11].- G. Yahana, B. Brisdon, M. Maxwell, R. England. (2001). *Journal of Applied Polymer Science*, (82), 808-817.
- [12].- S. Putzien, O. Nuyken, F.E. Kühn. (2010). *Progress in Polymer Science*, 35, 687-713.
- [13].- B. Chenyan, Z. Xingyuan, D. Jiabing. (2007). *Progress in Organic Coatings*, 60, 63-68.
- [14].- A. Hou, Y. Shi. (2009). *Materials Science and Engineering*, (163), 99-104.
- [15].- J.L. Speier, J.A. Webster, G.H. Barnes. (1957). *J. Am. Chem. Soc.*; 79:974-9.
- [16].- B.D. Karstedt. (1973). Platinum-siloxane complexes as hydrosilation catalysts. US patent 3775452. Assigned to General Electric Co.
- [17].- S.C. Antonio, R.G. Roberto, M.B. Andre, O. Esther, A.O. Claudio. (2005). *Chem. Eng. Process.* 44 923-931.
- [18].- K. Xie, A. Hou, Y. Shi, J. Yu. (2007). *Coloration Technol.* 123, 293-297.
- [19].- G.O. Yahaya, B.J. Brisdon, M. Maxwell, R. England. (2001). *J. Appl. Polym. Sci.* 82,808-817.
- [20].- Y. Abe, T. Gunji. (2004). *Prog. Polym. Sci.* 29, 149-182.
- [21].- K. Xie, J. Yu, D. Jiang. (2007). *J. Appl. Polym. Sci.* 106, 1256-1262.
- [22].- A. Hou, J. Yu, Y. Shi. (2008). *Eur. Polym. J.* 44, 1696-1700.
- [23].- L. Bes, K. Huan, E. Khoshdel, M. Lowe, C. McConville, D. Haddleton. (2003). *Eur. Polym. J.* 39, 5-13
- [24].- P. David, M. Dworak, D. Soucek. (2007). *Macromol. Chem. Phys.* 208, 2502-2509.
- [25].- H. Wang, T. Ni, G. Li, Y. Lu. (2013). *Synthetic Metals*, 177, 52- 59.

- [26].- H. Maciejewski, J. Karasiewicz, A. Dutkiewicz, M. Dutkiewicz, K. Dopierała, K. Prochaska. (2014). *Reactive & Functional Polymers*, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2014.07.019>.
- [27].- P. Majumdar et al. (2008). *J. Coat. Technol. Res.* 5(4) 405–417.
- [28].- P. Majumdar et al. (2008) *Biofouling: The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research*, 24(3), 185–200.
- [29].- K. Jun-Jie et al. (2004). *Polym. Adv. Technol.* 15:61-64.
- [30].- G. Challa, Ellis Horwood. *Polymer chemistry: An introduction*. (London, 1993).
- [31].- Gert Strobl. *The Physics of Polymers*. (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007).
- [32].- S. M. Cancho Rodríguez, (1998). “Disoluciones de polímeros. Efecto de los enlaces de hidrógeno sobre sus propiedades termofísicas”, Tesis para obtener el doctorado en Ciencias Químicas, Facultad de Ciencias Químicas Universidad Complutense de Madrid.
- [33].- Rubinstein, M., Colby, R. *Polymer Physics*. (United States of America. Oxford University Press, 2003).
- [34].- H. Fujita (1988). *Macromolecules*, 21, 179-185.
- [35].- R. Perzynski, M. Delsanti, M. Adam. (1987). *J. Phys.* 48, 115.
- [36].- C.J.C. Edwards, R.F.T. Stepto, J.A. Semlyen. (1982). *Polymer*. 23, 869.
- [37].- M.B. Huglin, M.B. Sokro. (1980). *Polymer*. 21, 651.
- [38].- J.A. Villegas, R. Olayo, J. Cervantes. (1997). *J. Inorg. Organomet. Polym.* 7, 51.
- [39].- E. A. Büyüktanir, Z. Kücükayavuz. (2000). *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 38, 2678–2686.
- [40].- J.A. Villegas, J. Cervantes. (2006). *Revista Mexicana de Física*. 52 (6) 507-514.
- [41].- J. Vallejo-Montesinos et al. (2012). *J. Inorg. Organomet. Polym.* 22 (4), 671-928.
- [42].- H. Yamakawa et al. (1995). *Macromolecules*, 28, 4455-4463.
- [43].- H. Yamakawa, *Macromolecules*, 25, 1912 (1992).
- [44].- L. Masaro, X.X. Zhu. (1999). *Prog. Polym. Sci.* 24, 731–775.
- [45].- J.A. Arcos. (2004). Estudio de la dinámica de un sistema de polimerización en masa. Tesis para obtener doctorado en ciencias. Universidad Autónoma Metropolitana.
- [46].- M. Tirrel. (1984). *Rubber Chem. Tech.* 57, 523-556.
- [47].- E.D. Von Meerwall, (1985). *Rubber Chem. Tech.* 58, 527-560.
- [48].- O.J. Karlsson, J.M. Stubbs, L.E. Karlsson, D.C. Sundberg. (2001). *Polymer*, 42, 4915 – 4923.
- [49].- E.L. Cussler. *Diffusion, mass transfer in fluid systems*. (2nd ed. Cambridge University Press, USA, 1999).

**CAPÍTULO II: FUNCIONALIZACIÓN DEL
POLI(DIMETILSILOXANO-*co*-
METILHIDROSILOXANO) Y SU POSTERIOR
CUATERNIZACIÓN**

2.1 Modificación de Polisiloxanos Mediante Hidrosililación

2.1.1 Introducción

Debido básicamente a razones ecológicas, en los últimos años ha habido un gran interés en la síntesis y aplicaciones de co-polisiloxanos solubles en disolventes polares ^[1]. Diversos estudios de las propiedades en disolución de polisiloxanos se han llevado a cabo utilizando buenos disolventes no polares, generalmente tolueno y benceno ^[2-7]; sin embargo, estos disolventes son altamente tóxicos y volátiles lo que resulta en un mayor daño ecológico. Recientemente existe un fuerte interés por sustituir para estos materiales, su vehículo de aplicación buscando cambiar de disolventes no polares a polares, tales como el alcohol y el agua; los cuales, prácticamente, tienen un nulo o muy bajo impacto sobre el medio ambiente. Con la finalidad de obtener un polisiloxano soluble en un disolvente polar, se llevó a cabo la funcionalización del Poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano) con una relación molar $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2/\text{OSi}(\text{HCH}_3)$ de 21:1 con dimetilalilamina mediante la reacción de hidrosililación catalítica y su posterior cuaternización empleando 1-yodooctano. A continuación son presentados y analizados los resultados, tanto de la funcionalización como de la cuaternización del polisiloxano base de estudio. La caracterización de ambos co-polisiloxanos se llevó a cabo a través de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) y mediante resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si .

2.2 Metodología

2.2.1 Materiales

Los siguientes reactivos: Poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano) trimetilsilil terminado de Mn ~ 13000 Da y con un 3-4% mol de metilhidrosiloxano (PDMSMHS), N,N-Dimetilalilamina [$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$] (DMAA), 1-Yodooctano (98%), catalizador de Karstedt (disolución compleja de Platino(0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano con 2%Pt. en xileno), acetilacetato de cromo (III) 99.99% , y cloroformo deuterado (CDCl_3) (99.96% de D conteniendo 0.03% (v/v) de TMS) fueron adquiridos a la compañía Sigma–Aldrich y se utilizaron tal y como se recibieron. Señalar que el tolueno grado reactivo

(98.9%) el cual se secó y destiló inmediatamente antes de su uso con sodio metálico en presencia de benzofenona como indicador se adquirió con la compañía Karal.

2.2.2 Equipos empleados en la caracterización

- Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR)

Los estudios se realizaron en un espectrómetro con transformada de Fourier de la marca Perkin-Elmer Precisely Spectrum 100 con una resolución de 4 cm^{-1} perteneciente a la División de Ciencias Naturales y Exactas (DCNyE) de la Universidad de Guanajuato. Todos los espectros se obtuvieron utilizando un número de scan = 4, corrección de línea base automática, y en una región de $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ utilizando placas de KBr con un diámetro de 47 mm y placas de NaCl de 4cm de largo x 2cm de ancho x 0.5cm de espesor.

- Espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Para la caracterización se obtuvieron espectros de RMN de ^1H , ^{13}C , y ^{29}Si del copolímero comercial (PDMSMHS) y para el producto funcionalizado y cuaternizado (PDMSMHS-1 y PDMSMHS-QAS, respectivamente). También se obtuvieron espectros de ^1H y ^{13}C para el reactivo DMAA. Todos los espectros fueron generados utilizando un espectrofotómetro Unity Plus de Varian de 300 MHz y un espectrofotómetro Bruker Ascend de 400 y 500 MHz pertenecientes a la DCNyE de la Universidad de Guanajuato. Las muestras, previamente, fueron disueltas en cloroformo deuterado (CDCl_3) encontrándose en los espectros los desplazamientos químicos referidos a éste disolvente. Para los espectros de ^1H , todos ellos se realizaron con un número de exploraciones $nt = 32$, con un bloque de scan $bs = 4$, y con un tiempo de relajación $d1 = 1\text{ s}$. Por otra parte, para los espectros de ^{13}C se utilizaron un $nt = 12000$, $bs = 4$, y $d1 = 3\text{ s}$. Con respecto a los espectros de ^{29}Si , estos se obtuvieron con la secuencia de pulso $s2pul$ y con un $nt = 12000$, $bs = 4$, y $d1 = 6\text{ s}$. La cuantificación de grupos funcionales se llevó a cabo utilizando el espectrofotómetro Bruker Ascend de 500 MHz mediante la secuencia de pulsos de 90° con desacoplamiento inverso ($z\text{gig}$) de ^{29}Si , con un número de scan = 12250, $d1 = 5\text{ s}$ y utilizando acetilacetato de cromo (III) como agente de relajación.

2.2.3 Funcionalización del PDMSMHS mediante la reacción de hidrosililación

En un matraz de 50 mL de dos bocas y de fondo redondo equipado con un condensador de reflujo y un termómetro, fue mezclado un gramo de PDMSMHS, el cual contiene un peso molecular equivalente de hidruro de 480 g/mol (2.08 mmol of hidruro), con 30 mL de tolueno anhidro y añadiéndose 60 μ L de catalizador de Karstedt, posteriormente se llevó a cabo una agitación durante dos minutos y en seguida fueron adicionados 1.8 g (0.21 mmol) de DMAA. La mezcla de reacción se dejó en agitación a una temperatura de 90 °C durante 48 horas bajo atmosfera de nitrógeno. Al final de la reacción, el catalizador fue removido por filtración y el exceso de DMAA así como del disolvente fueron eliminados por destilación al vacío obteniéndose así el co-polisiloxano funcionalizado (PDMSMHS-1), que resultó ser un producto aceitoso (0.86 g, 6.29×10^{-2} mmol, 86% de rendimiento).

2.2.4 Cuaternización del PDMSMHS-1

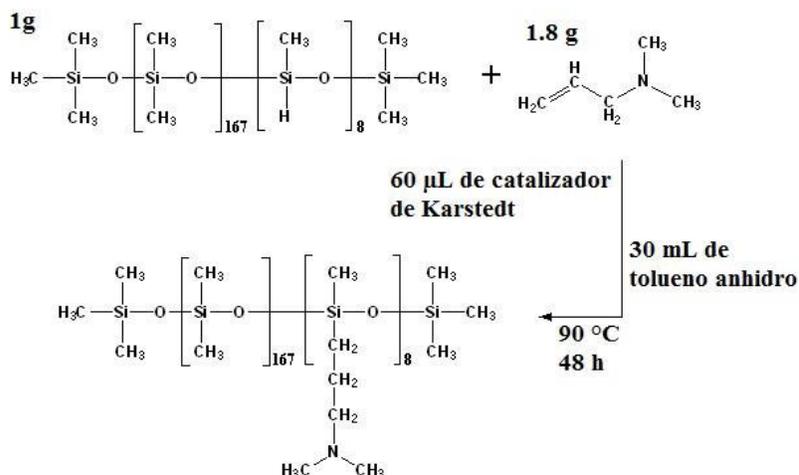
La reacción de cuaternización del producto funcionalizado PDMSMHS-1 se llevó a cabo en un matraz de 25 mL de fondo redondo. En este, se mezclaron 0.5 g de PDMSMHS-1 (4×10^{-4} mol) con 0.1 g de 1-yodooctano (2×10^{-4} mol), este último utilizado como agente de cuaternización. La reacción fue llevada a cabo a temperatura ambiente durante 48 horas. Al final de la reacción, se observó un ligero incremento en la viscosidad y al producto se le identificó como poli(dimetilsiloxano-*co*-metilhidrosiloxano) (PDMSMHS-QAS).

2.3 Resultados y Discusión

2.3.1 Funcionalización del PDMSMHS

La funcionalización del poli(dimetilsiloxano-*co*-metilhidrosiloxano) (PDMSMHS), que contiene 3-4% de grupos Si-H con grupos laterales amino, se llevó a cabo mediante la reacción de hidrosililación catalítica utilizando un catalizador de Karstedt's (Esquema 3) . Esta reacción resulta ser muy eficiente para introducir grupos funcionales a la cadena siloxano. En la aplicación de esta reacción, se ha seleccionado un bajo porcentaje de los grupos Si-H con la finalidad de evitar, dentro de lo posible, la modificación de las propiedades fisicoquímicas “originales” del polisiloxano. En adición, fue utilizado un

exceso de dimetilalilamina (DMAA) sobre los grupos Si-H en el PDMSMHS debido a la volatilidad de la DMAA. El progreso de la reacción fue monitoreada por FTIR mediante la desaparición de la banda de vibración de estiramiento (stretching) del enlace Si-H a 2157 cm^{-1} (Fig. V).



Esquema 5.- Funcionalización del PDMSMHS mediante la reacción de hidrosililación catalítica

Obsérvese, que en la Figura V también se presentan bandas dentro de la región de 2970–2800 cm^{-1} correspondientes a vibraciones de estiramiento (stretching) C–H de los metilos. En la misma figura, se logra identificar una banda aguda de intensidad fuerte a 1260 cm^{-1} , que corresponde al enlace Si–CH₃ debido a la vibración de deformación simétrica del grupo metilo. También se muestra una banda ancha con una absorción en la región de 1130–1000 cm^{-1} asignada al enlace de vibración de estiramiento de SiOSi. Por último, se observan bandas en alrededor de 750–800 cm^{-1} , que corresponden a vibraciones de estiramiento del enlace Si–C.

La Figura VI muestra el espectro de FTIR para el inicio y final de la reacción de funcionalización. Al inicio, se puede apreciar claramente la banda a 2157 cm^{-1} correspondiente al enlace Si–H. Al cabo de aproximadamente 48 h, se puede observar que la banda del enlace Si–H ha desaparecido, indicativo de que la reacción de funcionalización se ha llevado a cabo.

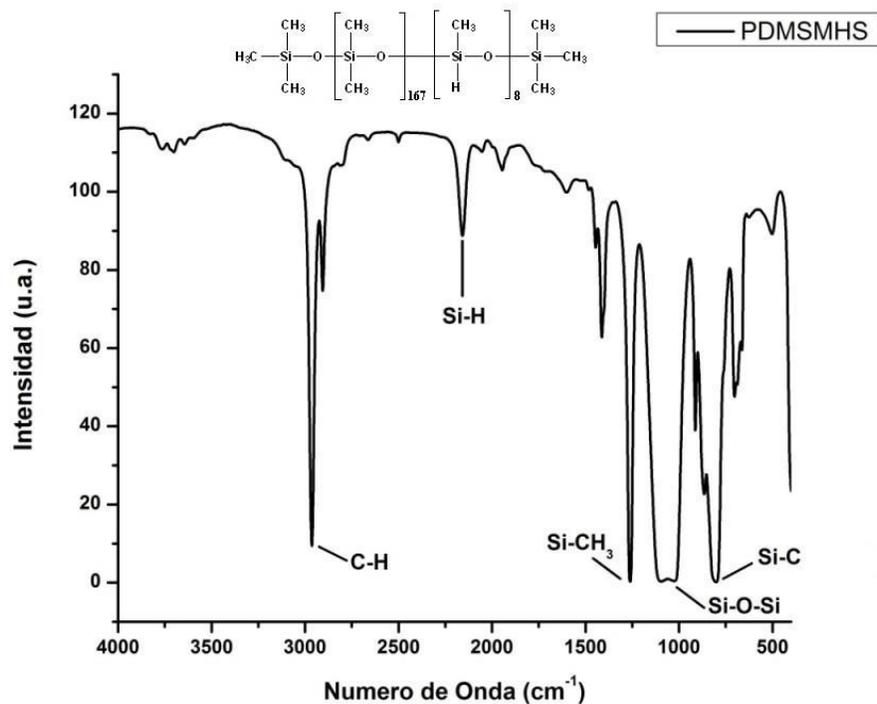


Figura V.- Espectro de FTIR para poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano)

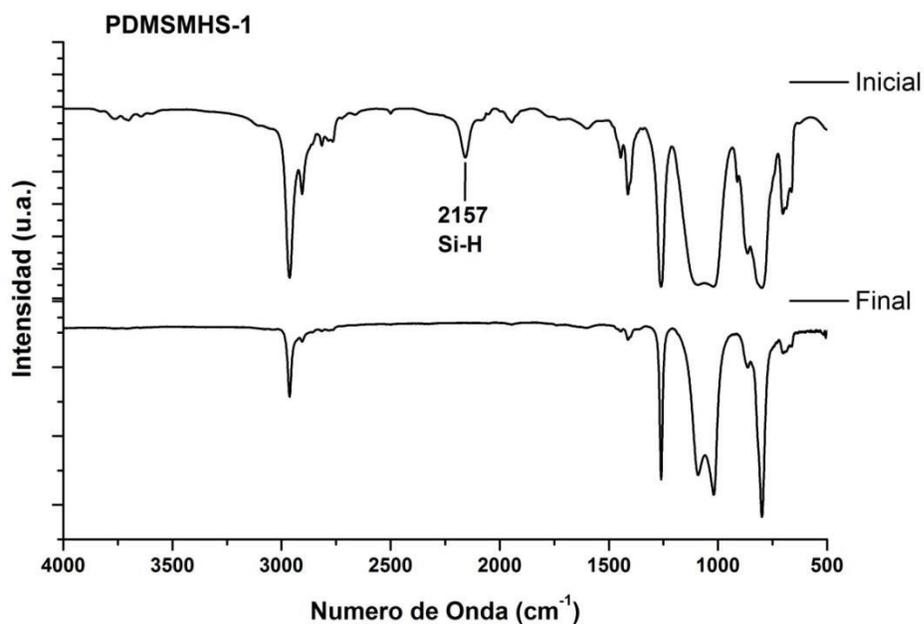


Figura VI.- Espectro de FTIR para la reacción de hidrosililación a tiempo = 0 h (arriba) y a tiempo = 48 h (abajo)

2.3.2 Caracterización del PDMSMHS-1 mediante RMN

Para esta caracterización, la Figura VII muestra el espectro de ^1H -RMN del PDMSMHS donde se puede observar una señal intensa a 0.07 ppm correspondiente a los grupos metilo unidos al silicio $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_m$ y una pequeña señal a 4.68 ppm que corresponde al grupo $[(\text{CH}_3)\text{SiH}]_n$. La finalización de la reacción se puede confirmar por la desaparición de esta pequeña señal; llevar a cabo el seguimiento de la reacción resulta un poco complicado observando únicamente esta señal, por lo que la reacción fue confirmada tomando como referencia el espectro de la DMAA, el cual es mostrado en la Figura VIII. En esta figura, se puede observar la desaparición de los picos a 5.83 ppm (m, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$) y 5.12 ppm (t, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$). En adición, nuevos picos aparecen a 0.49 ppm (t, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$), 1.51 ppm (m, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$) y 2.21 ppm (s, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$) como se muestra en la Figura IX, la cual corresponde al producto de hidrosililación PDMSMHS-1.

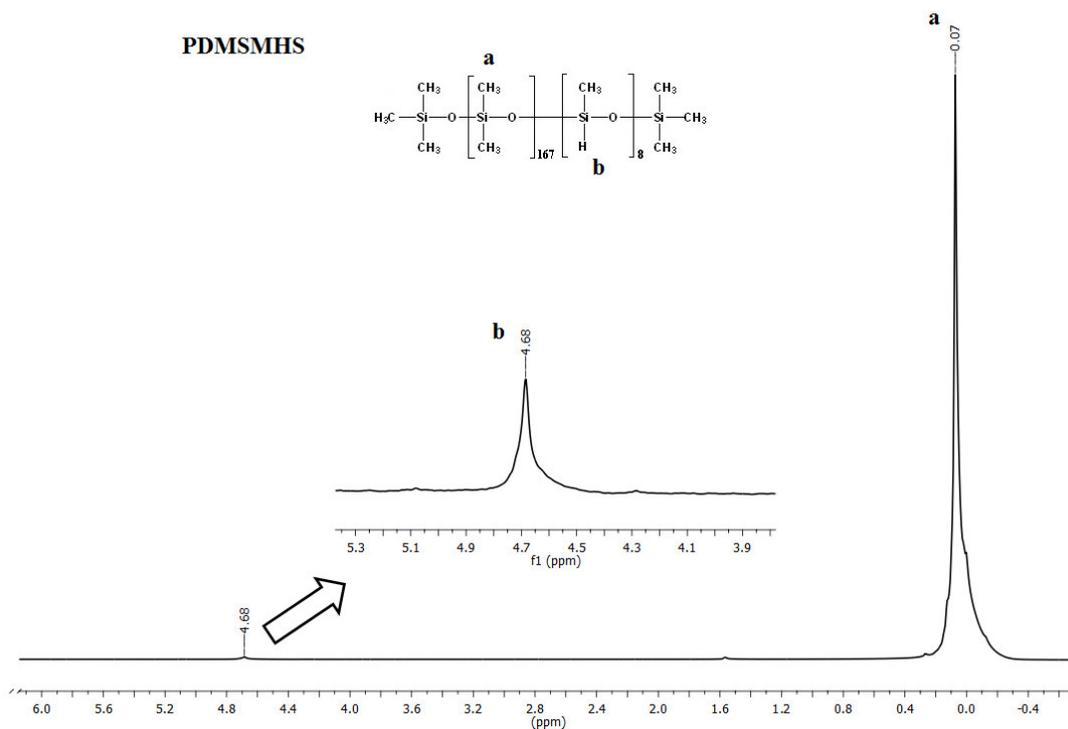


Figura VII.- Espectro de ^1H - RMN de PDMSMHS en CDCl_3

N,N-Dimetilalilamina

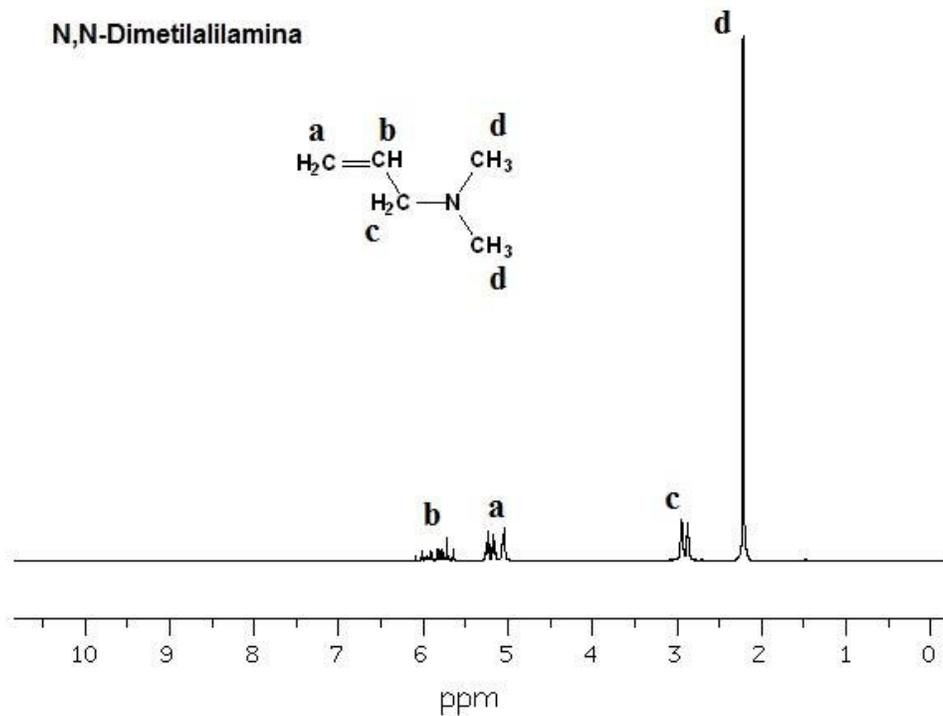


Figura VIII.- Espectro de ¹H- RMN de N,N-Dimetilalilamina en CDCl₃

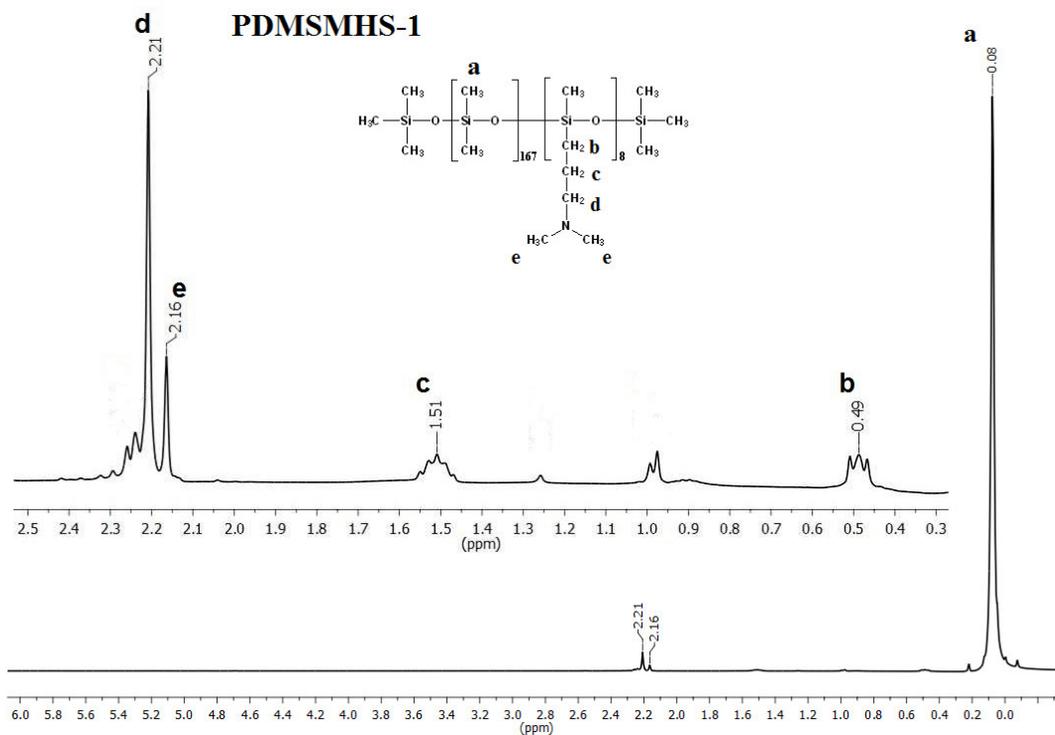


Figura IX.- Espectro de ¹H- RMN de PDMSMHS-1 en CDCl₃

Es de destacar, que en la reacción de hidrosililación, utilizando catalizadores de platino, por lo general se tiende a formar una adición anti-Markovnikov de los grupos hidrosilanos a enlaces dobles carbono-carbono. Sin embargo, la reacción catalizada con catalizador de Karstedt tiende a formar un cierto grado de adición Markovnikov ^[8-12]. En la reacción llevada a cabo para PDMSMHS-1, la relación entre $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$ obtenido a partir de la adición anti-Markovnikov y $-\text{Si}-\text{CHCH}_3-\text{CH}_2-\text{N}-$ generado a partir de la adición Markovnikov es de aproximadamente 1:1. Esta relación fue calculada utilizando el espectro de ^1H -NMR a través de la integración de los picos a 0.49 ppm (pico “b” en la Fig. X) para adición anti-Markovnikov y 0.98 ppm (pico “g” en la Fig. X) para adición Markovnikov.

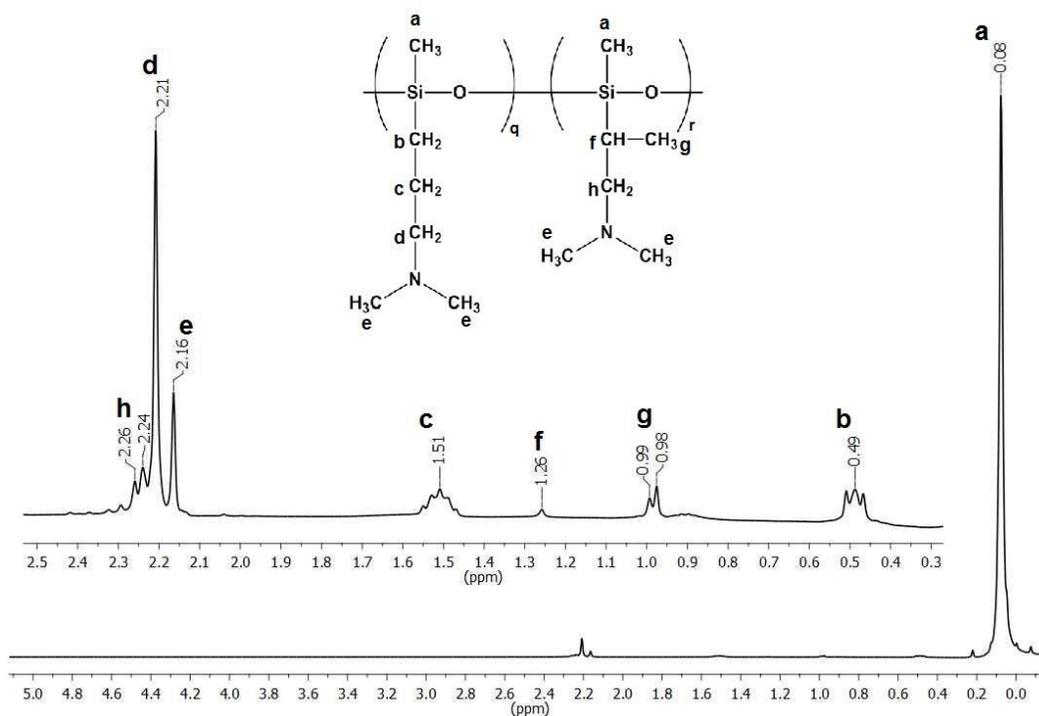


Figura X.- Espectro de ^1H - RMN de PDMSMHS-1 en CDCl_3 mostrando los desplazamientos químicos para la adición Markovnikov y anti-Markovnikov

Continuando con la caracterización del polisiloxano, se obtuvieron espectros de ^{13}C -RMN para la DMAA y para el producto de la reacción de hidrosililación PDMSMHS-1. En la Figura XI se muestra el espectro de ^{13}C -RMN de la DMAA, en este se puede observar una

señal a 44.8 ppm correspondiente a los metilos unidos a la amina (s, 2C, $-\text{N}-(\text{CH}_3)_2$); en adición, se puede apreciar otra señal a 62.6 ppm que corresponde al metileno unido a la amina (s, 1C, $-\text{CH}_2-\text{N}-$) y, por último, se observan dos señales de interés: a 117.0 ppm (s, 1C, $\text{CH}_2=\text{CH}-$) y a 135.6 ppm (s, 1C, $\text{CH}_2=\text{CH}-$) que corresponden a la doble ligadura. Al final de la reacción se observó la desaparición de estas últimas dos señales, lo que es indicativo de que la funcionalización se ha llevado a cabo.

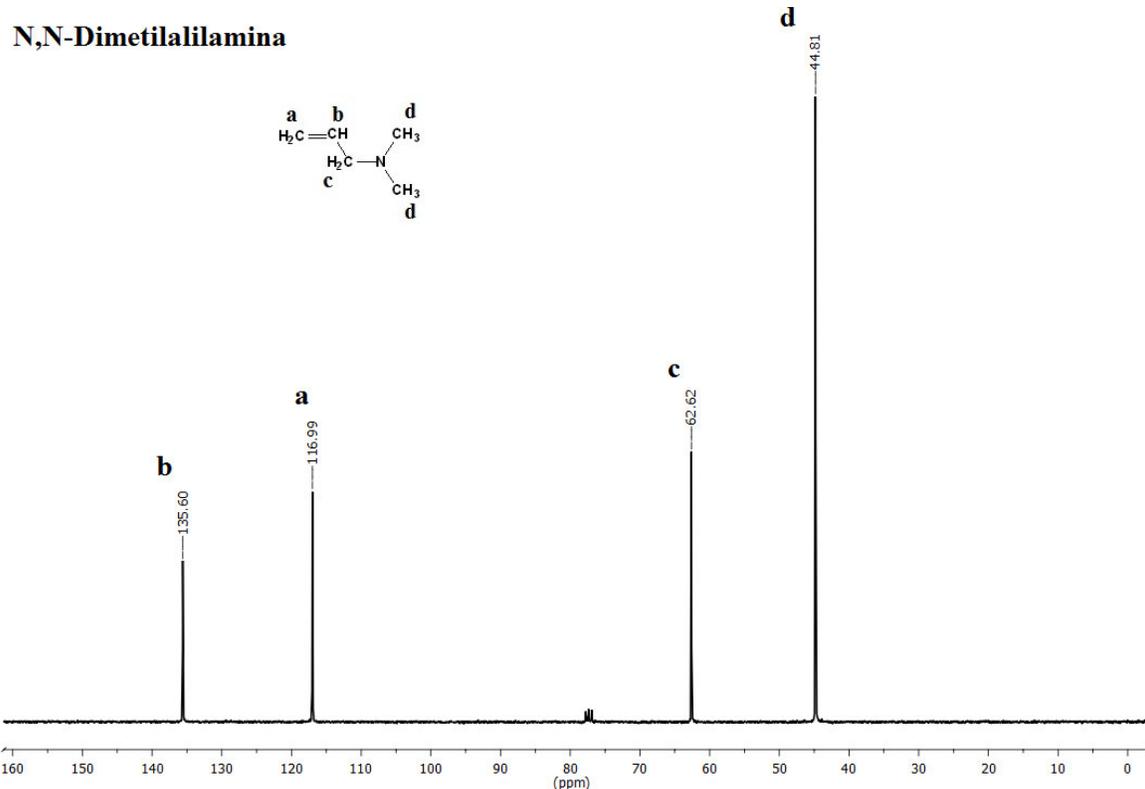


Figura XI.- Espectro de ¹³C-RMN de N,N-Dimetilalilamina en CDCl₃

La Figura XII muestra el espectro de ¹³C-RMN del producto de la reacción de hidrosililación PDMSMHS-1, en este se puede observar una señal muy intensa a 1.4 ppm, que corresponde a los metilos unidos al átomo de silicio (s, 2C, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), otra señal a 15.4 ppm correspondiente al metileno unido al átomo de silicio (s, 1C, $-\text{Si}-\text{CH}_2-$), también aparecen señales: a 30.0 ppm que corresponde al metileno central (s, 1C, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), a 45.8 ppm correspondiente a los metilos unidos al átomo de nitrógeno (s, 2C, $-\text{N}-(\text{CH}_3)_2$) y por ultimo a 63.5 ppm que corresponde al metileno unido al nitrógeno (s, 1C, $-\text{CH}_2-\text{N}-$). Todos estos desplazamientos químicos corresponden a la adición anti-

Markovnikov (Tabla III). El espectro también muestra los desplazamientos para la adición Markovnikov denotados por las letras f, g y h.

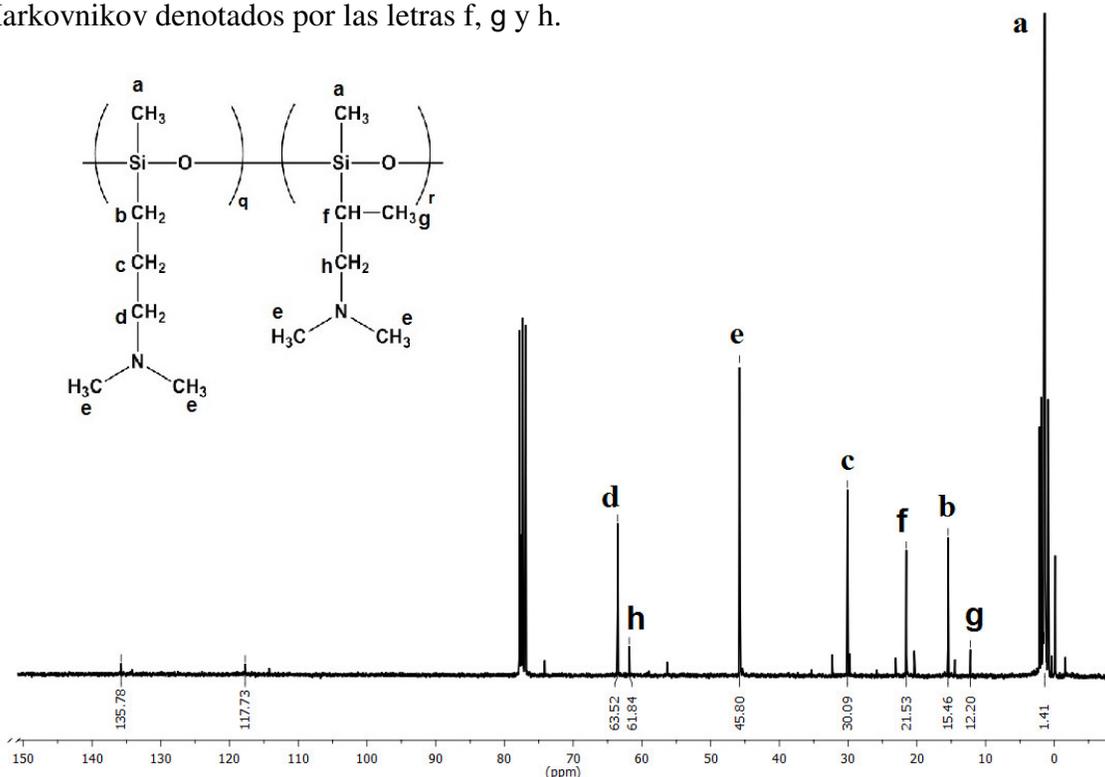


Figura XII.- Espectro de ^{13}C -RMN de PDMSMHS-1 en CDCl_3

Se analizaron espectros de ^{29}Si -RMN del PDMSMHS (no funcionalizado) y del PDMSMHS-1 (producto funcionalizado). Este tipo de resonancia, es una técnica muy útil para la caracterización de compuestos de silicio ya que permite distinguir entre los átomos de silicio que presentan entornos químicos diferentes, esto debido a que las señales aparecen claramente separadas y, por lo tanto, son fácilmente asignables ^[13].

Por otra parte, el espectro de ^{29}Si -RMN del PDMSMHS presenta 3 señales: una de baja intensidad a 7.2 ppm (a), asignada al grupo trimetilsilil [$\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$] (M), una de alta intensidad a -22.1 ppm (b) típica para el grupo [$\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$]_m (D), y una a -37.6 ppm (c) para el grupo [OSiCH_3H]_n (D) (Fig. XIII). Cabe destacar, que después de la reacción de hidrosililación, siguen permaneciendo las señales correspondientes al grupo terminal M a 6.7 ppm (a) y al grupo D a -22.5 ppm (b) y presentándose una nueva señal a -23.1 ppm (c), la cual corresponde al grupo [$\text{OSiCH}_3(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$] (Fig. XIV y Tabla III). Se llevó a cabo la cuantificación de los grupos funcionalizados mediante la integración de esta última

señal y comparándola con la integración de la señal que corresponde a los grupos terminales M. Se añadió acetilacetonato de cromo (III) como agente de relajación. La integración fue indicativa de que se obtuvieron 8 grupos funcionalizados. Entonces, los desplazamientos químicos de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si proporcionan una clara evidencia de la formación del producto PDMSMHS-1.

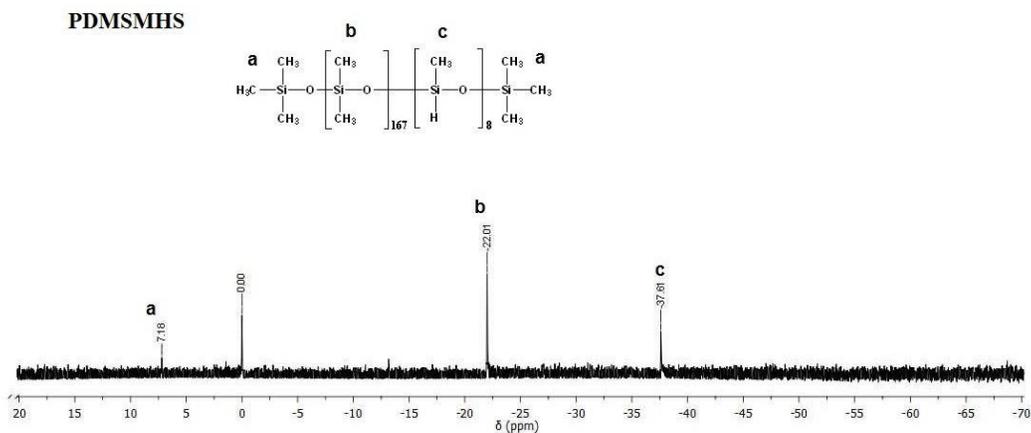


Figura XIII.- Espectro de ^{29}Si -RMN del PDMSMHS comercial en CDCl_3

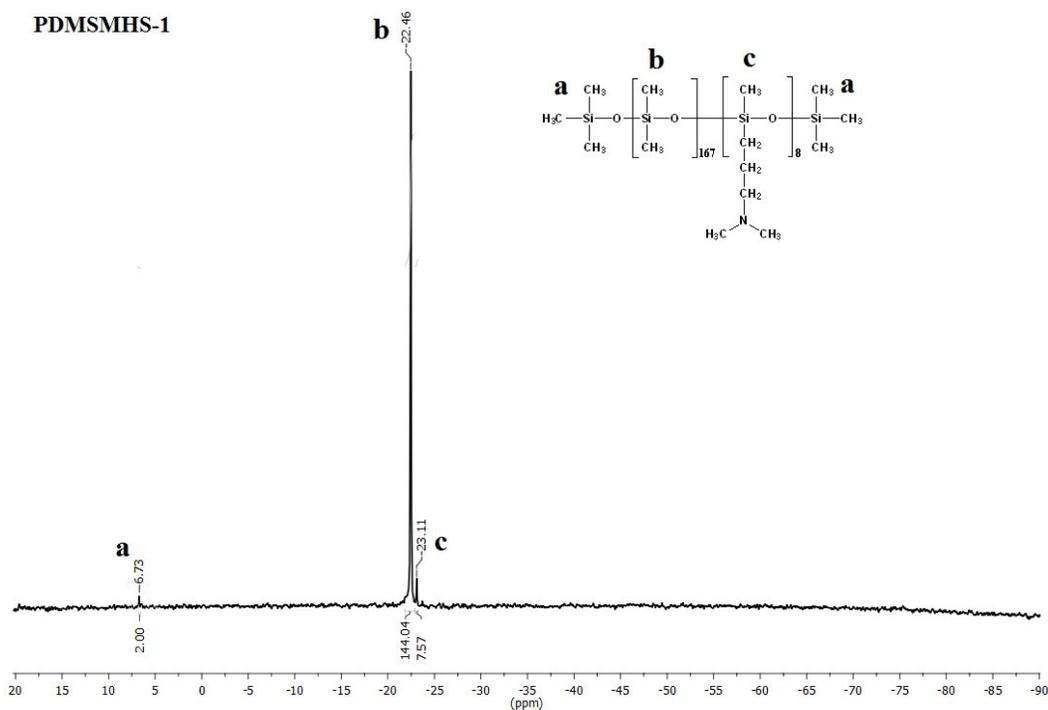
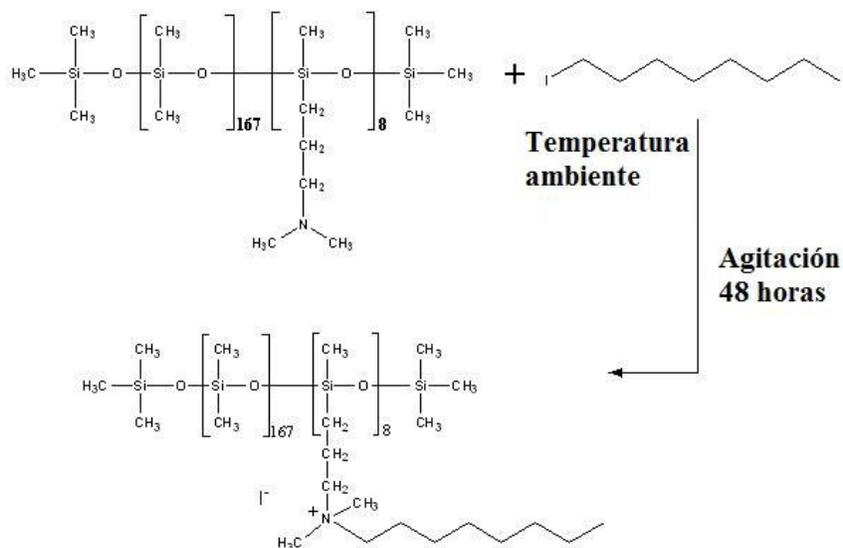


Figura XIV.- Espectro de ^{29}Si -RMN del PDMSMHS-1 en CDCl_3

2.3.3 Cuaternización del PDMSMHS-1

Una vez obtenido el producto de hidrosililación PDMSMHS-1, éste fue cuaternizado utilizando 1-yodooctano. La reacción de cuaternización se muestra en el esquema 4. Como se mencionó anteriormente, la cuaternización de aminas terciarias permite obtener sistemas poliméricos potencialmente solubles en disolventes polares ^[14-19].



Esquema 6.- Reacción de cuaternización del PDMSMHS-1

2.3.4 Caracterización del PDMSMHS-QAS mediante RMN

El producto cuaternizado (PDMSMHS-QAS) fue caracterizado por ¹H-RMN, ¹³C-RMN, y ²⁹Si-RMN. El espectro de ¹H-RMN presenta dos nuevos picos: Uno de baja intensidad a 3.35 ppm, que corresponde al grupo (s, -N⁺-(CH₃)₂) y otro de alta intensidad a 3.49 ppm, el cual corresponde al grupo (s, -N⁺-CH₂-) (Fig. XV y Tabla III). La figura XVI muestra el espectro de ¹³C-RMN presentando nuevas señales a 32.0 ppm (s, 1C, -(CH₂)₃-N⁺-CH₂-), otras dentro del intervalo de 23.0 – 33.9 ppm (s, 6C, -CH₂-(CH₂)₆-) y 14.4 ppm (s, 1C, -(CH₂)₆-CH₃), las cuales corresponden a los carbonos del 1-yodooctano (Tabla III).

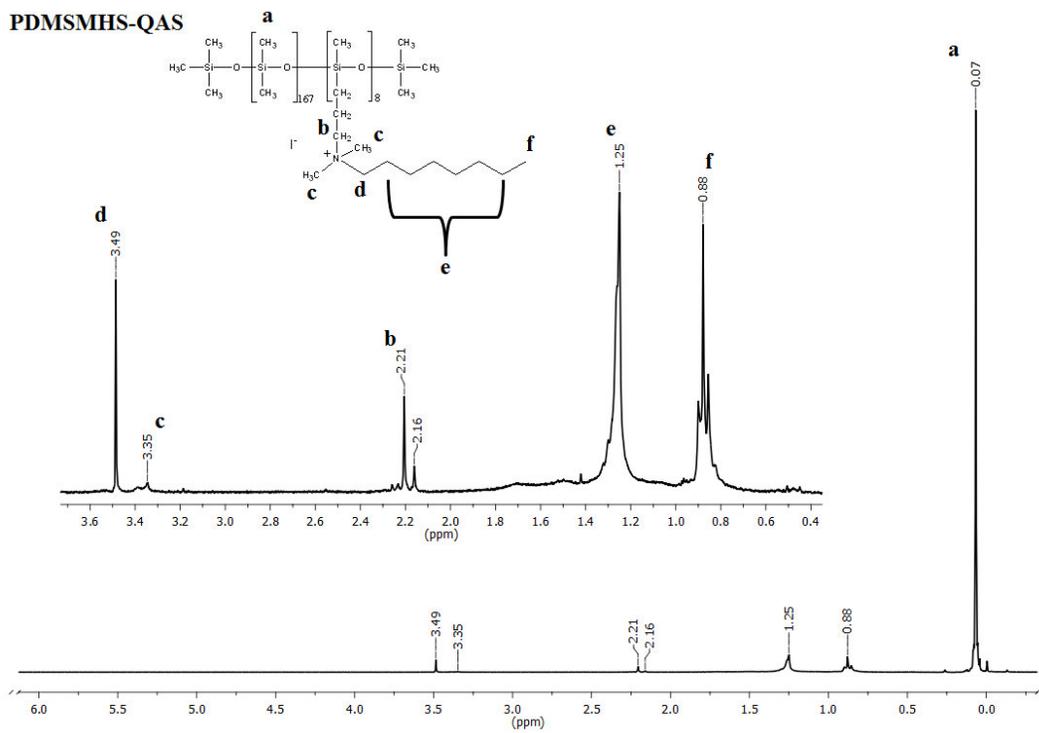


Figura XV.- Espectro de ¹H-RMN del PDMSMHS-QAS en CDCl₃

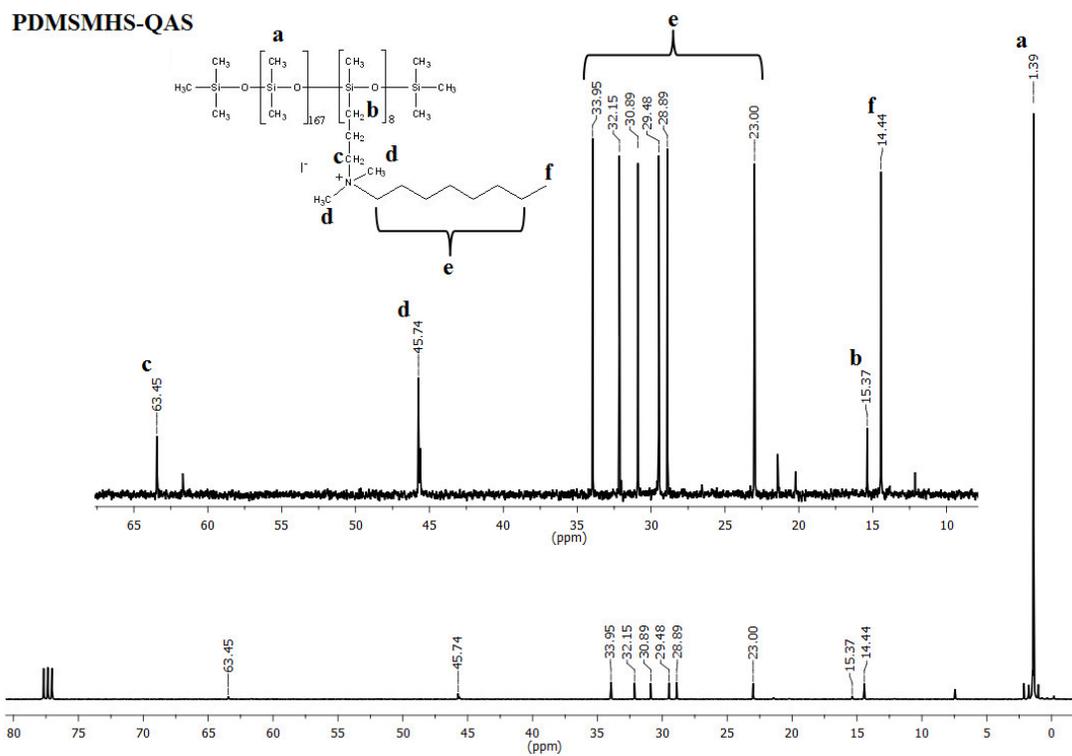


Figura XVI.- Espectro de ¹³C-RMN del PDMSMHS-QAS en CDCl₃

El PDMSMHS-QAS también fue examinado por ^{29}Si -RMN. El espectro presenta una señal a 7.1 ppm (a), que corresponde al grupo terminal M, y a -22.1 ppm (b) que es típica para los grupos D, una señal a -22.4 ppm (c) que corresponde a los grupos que no se cuaternizaron y, por último, se observa una señal a -24.6 ppm (d), la cual corresponde a los grupos $[\text{OSiCH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3)_2\text{-N}^+\text{-CH}_2\text{-(CH}_2)_6\text{-CH}_3]$ (Fig. XVII y Tabla III). De igual manera, se llevó a cabo la cuantificación de los grupos cuaternizados mediante la integración de la señal *d* comparándola con la integración de la señal que corresponde a los grupos terminales M y añadiendo acetilacetato de cromo (III) como agente de relajación. La integración fue indicativa de que se obtuvieron 4 grupos cuaternizados. Entonces, los desplazamientos químicos de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si son clara evidencia de la formación y estabilidad del producto.

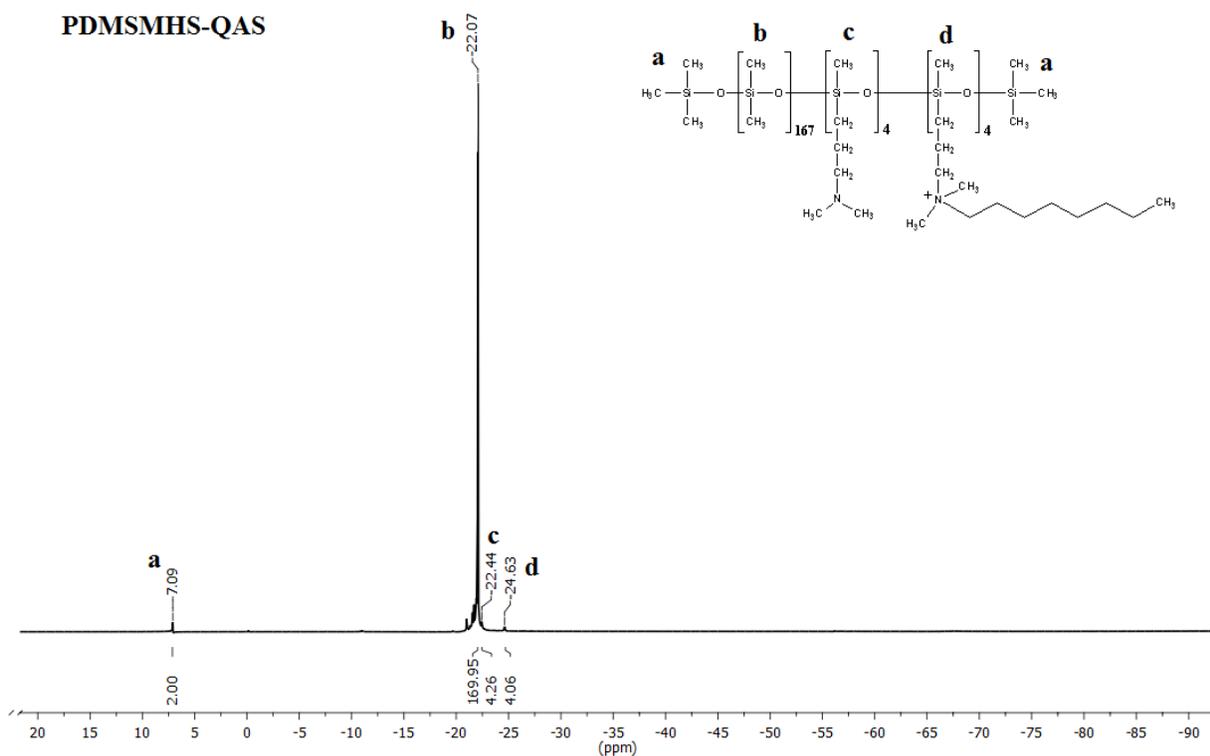


Figura XVII.- Espectro de ^{29}Si -RMN del PDMSMHS-QAS en CDCl_3

Tabla III. Desplazamientos químicos de RMN para PDMSMHS-1 y PDMSMHS-QAS obtenidos a partir de las reacciones de hidrosilación y cuaternización, respectivamente.

Desplazamientos químicos	¹ H (δ, ppm)	¹³ C (δ, ppm)	²⁹ Si (δ, ppm)
PDMSMHS-1 ^a	0.08 (-Si(CH ₃) ₂)	1.4 (-Si(CH ₃) ₂)	6.7 (-Si(CH ₃) ₂) [M]
	0.49 (-Si-CH ₂ -)	15.5 (-Si-CH ₂ -)	-22.5 (OSi(CH ₃) ₂) [D]
	1.51 (-Si-CH ₂ -CH ₂ -)	30.1 (-Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -)	-23.1 (OSiCH ₃ (CH ₂) ₃ -N-)
	2.21 (-CH ₂ -N-(CH ₃) ₂)	45.8 (-N-(CH ₃) ₂)	
	2.16 (-N-(CH ₃) ₂)	63.5 (-CH ₂ -N-)	
PDMSMHS-QAS ^{a,b}	3.35 (-N ⁺ -(CH ₃) ₂)	32.0 (-CH ₂) ₃ -N ⁺ -CH ₂ -)	7.1 (-Si(CH ₃) ₂) [M]
	3.49 (-N ⁺ -CH ₂ -)	23.0 - 33.9 (-CH ₂ -(CH ₂) ₆ -)	-22.1 (OSi(CH ₃) ₂) [D]
	1.25 (-N ⁺ -CH ₂ -(CH ₂) ₆ -)	14.4 (-CH ₂) ₆ -CH ₃)	-22.4 (OSiCH ₃ (CH ₂) ₃ -N-)
	0.88 (-CH ₂) ₆ -CH ₃)	1.4 (-Si(CH ₃) ₂)	-24.6
	0.48 (-Si-CH ₂ -)	15.4 (-Si-CH ₂ -)	(OSiCH ₃ (CH ₂) ₃ (CH ₃) ₂ -N ⁺ -)
	2.21 (-CH ₂ -N-(CH ₃) ₂)	45.7 (-N ⁺ -(CH ₃) ₂)	
	2.16 (-N-(CH ₃) ₂)	63.5 (-CH ₂ -N ⁺ -)	

^a Desplazamientos químicos para la adición anti-Markovnikov

^b ¹H-RMN confirma la reacción de cuaternización

En base a los resultados descritos en este capítulo, se concluye que se logró la funcionalización del co-polisiloxano poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano) trimetilsilil terminado con un 3-4 % de grupos sustituyentes, obteniéndose rendimientos de entre 86-93 %. Adicionalmente, se llevó a cabo la cuaternización del polisiloxano funcionalizado utilizando como agente cuaternizante el 1-yodooctano.

Se confirmó la obtención de los productos funcionalizado y cuaternizado mediante la técnica de resonancia magnética nuclear de ¹H, ¹³C, y ²⁹Si llevándose a cabo la cuantificación, a través de esta última, de los grupos funcionalizados y cuaternizados mediante la integración de las señales de los espectros.

2.4 Referencias

- [1] C. Bai, et al. (2007). *Progress in Organic Coatings*, 60, 63–68.
- [2].- C.J.C. Edwards, R.F.T. Stepto, J.A. Semlyen. (1982). *Polymer*. 23, 869.
- [3].- M.B. Huglin, M.B. Sokro. (1980). *Polymer*. 21, 651.
- [4].- J. Villegas, R. Olayo, J. Cervantes. (2003). *J. Inorg. Organomet. Polym.* 13, 4, 205-222.
- [5].- J.A. Villegas, R. Olayo, J. Cervantes. (1997). *J. Inorg. Organomet. Polym.* 7, 51.
- [6].- J.A. Villegas, J. Cervantes. (2006). *Revista Mexicana de Física*. 52 (6) 507-514.
- [7].- J. Vallejo-Montesinos et al. (2012). *J. Inorg. Organomet. Polym.* 22 (4), 671-928.
- [8].- B. G. Kim, J. Moon, E. Sohn, J. Lee. (2008). *Macromolecular Research*, Vol. 16, No. 1, pp 36-44.
- [9].- B. Boutevin, F. Guida-Pietrasanta, A. Ratsimihety. (2000). *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, 38, 3722.
- [10].- Y. Furukawa, M. Kotera. (2002). *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, 40, 3120.
- [11].- S. Y. Pyun, W. G. Kim. (2003). *Macromol. Res.*, 11, 202.
- [12].- M. A. Brook. (1999). *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*, A Wiley-Interscience Publication, pp 404-412.
- [13].- B. Arkles, G. Larson. *Silicon Compounds, Silanes and Silicones*. (Gelest, 2004).
- [14].- P. Majumdar, E. Lee, N. Patel, S.J. Stafslie, J. Daniels, B.J. (2008). *J. Coat. Technol. Res.* 5 (4) 405–417.
- [15].- K. Jun-Jie, L. Wei-Ying, L. Yuan, L. Xue-Oing, X. Xu-Rui, F. Shi-Bi. (2004). *Polym. Adv. Technol.* 15:61-64.
- [16].- X. Kongliang, X. Lei, S. Yaqi. (2008). *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics*, 1 (2) 151-156.
- [17].- S. Ye, P. Majumdar, B. Chisholm, S. Stafslie, Z. Chen. (2010). *Langmuir*, 26 (21), 16455–16462.
- [18].- P. Majumdar et al. (2008). *Biofouling: The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research*, 24 (3), 185–200.
- [19].- A. Hou, Y. Shi. (2009). *Materials Science and Engineering B*, 163, 99-104.

**CAPÍTULO III: ESTUDIO DE LAS
PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS EN
DISOLUCION DEL PDMSMHS-1 Y DEL
PDMSMHS-QAS**

En este capítulo se analizan las propiedades fisicoquímicas en disolución de los polisiloxanos obtenidos tal y como se describió en el capítulo anterior, analizados en un disolvente polar (etanol) a través de la técnica acoplada de Cromatografía de Permeación en Gel con un Dispersor de Luz Estática (GPC/LS). El análisis del proceso difusivo en disolución se realizó utilizando la técnica de Dispersión de Luz Dinámica (DLS). Con el fin de validar los resultados experimentales, principalmente del valor del A_2 , obtenidos a través de GPC/LS, se utilizó la teoría analítica de correlaciones de conectividad inducida y la teoría universal del A_2 .

3.1 Caracterización Fisicoquímica del PDMSMHS-1 y del PDMSMHS-QAS

3.1.1 Introducción

Una primera metodología para analizar las propiedades físicas de polímeros en disolución involucra la determinación de las dimensiones perturbadas como una función del peso molecular (M). Por otra parte, la contribución al volumen excluido (VE) se sabe que no solo depende del volumen real de la cadena polimérica, sino también de su interacción con las moléculas del disolvente, de forma tal que las propiedades físicas observables dependen de la longitud de la cadena (peso molecular), la concentración, los grupos laterales y terminales, así como de los parámetros básicos de interacción ^[1]. Los valores de estos parámetros esencialmente están contenidos en el valor del segundo coeficiente del virial (A_2), el cual da información muy relevante acerca de las interacciones entre el polímero y el disolvente.

Para analizar las propiedades en disolución del PDMSMHS-1 y del PDMSMHS-QAS en etanol se llevó a cabo la caracterización fisicoquímica utilizando la técnica acoplada de GPC/LS. Los valores experimentales obtenidos por esta técnica fueron: el incremento en el índice de refracción con la concentración (dn/dc), el peso molecular promedio en peso (M_w), la raíz cuadrada del promedio del cuadrado del radio de giro $\langle R^2 \rangle^{1/2}$, y el valor del segundo coeficiente del virial (A_2). Cabe mencionar, que el valor del dn/dc es crítico para la determinación del peso molecular de cualquier tipo de polímero cuando es utilizada la técnica de GPC/LS para ello. Posteriormente se llevó a cabo el análisis del proceso difusivo

tanto en disolvente polar como sobre un sustrato de referencia. A continuación se presentan los resultados obtenidos.

3.2 Metodología

3.2.1 Materiales

Los polisiloxanos aquí estudiados, PDMSMHS-1 y PDMSMHS-QAS, fueron obtenidos tal y como fue descrito en el capítulo anterior, Muestras de Polidimetilsiloxano (PDMS) de $M_n = 13700$ Da y del surfactante bromuro de alquil trimetil amonio (CTBA) fueron adquiridos a la compañía Sigma–Aldrich. Los disolventes: Tolueno grado HPLC (99.9%), etanol grado HPLC (99.8%), y agua grado HPLC fueron adquiridos a la compañía Karal.

3.2.2 Equipos empleados en la caracterización

- Cromatografía de Permeación en Gel acoplado en línea con un Dispensor de Luz Estática (GPC/LS)

El dn/dc de todas las muestras fue obtenido utilizando el sistema acoplado de GPC/LS perteneciente a la DCNyE de la Universidad de Guanajuato. El equipo consta de los siguientes componentes: Un detector de dispersión de luz estática a multi-ángulo (Wyatt Technology, $\lambda = 632.8$ nm), un detector de índice de refracción Waters -2410, y una bomba Varian 9012Q. Cabe destacar, que este sistema permite la medición de la intensidad dispersada en 15 ángulos diferentes conforme la muestra va eluyendo. Entonces, el peso molecular se puede evaluar a través de un cromatograma entero si un detector sensible a la concentración, por lo general un detector de índice de refracción (ir), es conectado en línea con un fotómetro de dispersión de luz láser a multiángulo. Así, la técnica de GPC/LS elimina la necesidad de calibración de la columna cromatográfica. En la obtención del dn/dc , la fase móvil utilizada fue etanol grado HPLC a una rapidez de flujo constante de 1 mL/min. El sistema de GPC/LS utiliza el valor del dn/dc para calcular la concentración a cada volumen de elución así como la masa del polímero recuperado de la columna. El valor del dn/dc , para todas las muestras, fue obtenido utilizando una concentración de 5×10^{-3} g/mL. Todas las determinaciones se hicieron a temperatura ambiente.

El peso molecular promedio pesado (M_w), el segundo coeficiente del virial (A_2), y la raíz cuadrada del promedio del radio de giro ($\langle R^2 \rangle^{1/2}$) fueron obtenidos utilizando la técnica de dispersión de luz estática (SLS). Los valores son calculados como una función de la concentración: Para bajas concentraciones, M_w y $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ para un volumen específico fueron determinados a partir de la gráfica de R_θ/K^*c como una función del $\sin^2(\theta/2)$ (Plot de Debye). La intersección permite obtener el M_w y la pendiente a ángulos bajos el valor del $\langle R^2 \rangle^{1/2}$. Por otra parte, el valor del A_2 es obtenido, de la misma gráfica, a través de la proyección a ángulo cero.

- Dispersión de Luz Dinámica (DLS)

El análisis del diámetro hidrodinámico del polisiloxano se llevó a cabo en un equipo facilitado por el Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí. El equipo es DelsaNano C de la compañía Beckman Coulter, el cual ofrece análisis del tamaño de partícula y potencial zeta con alta precisión y resolución. El equipo cuenta con las siguientes características: Intervalo de tamaño de 0.6 nm a 7 μm y para medidas de potencial zeta de 0.6 nm a 30 μm , concentración de la muestra que van desde 10 ppm a 40% , dependiendo de la muestra, utiliza un doble láser de 30 mW con una $\lambda = 658$ nm por separado para medidas de tamaño y de potencial zeta, tres ángulos de dispersión (15°, 30° y 165°) para obtener información más completa, dos correladores (ya sea en escala logarítmica o lineal) para mayor precisión y resolución. Los análisis de tamaño y potencial zeta se pueden realizar en la misma celda.

- Microbalanza de Cristal de Cuarzo (QCM)

La QCM lleva a cabo mediciones en tiempo real de superficies o procesos unidos a superficies tales como adsorción, interacciones y cambios de masa así como propiedades mecánicas en películas ultrafinas. El equipo consta de las siguientes partes:

- a) Sensor
- b) Módulo de flujo
- c) Plataforma de cámara

- d) Unidad electrónica
- e) Software de adquisición QSoft401
- f) Software de análisis QTools
- g) Bomba externa

Su funcionamiento se base en que el instrumento QCM monitorea los cambios en la frecuencia de los modos de vibración (DF) y los cambios en la disipación de energía vibracional (DD). Si DD es mayor que 2.0×10^{-6} y las gráficas de DF sobre el tiempo para varios modos no se superponen, la capa adsorbida se comporta como un viscoelástico. El cambio en DD refleja el comportamiento viscoelástico durante cualquier tratamiento, un aumento de DD en el transcurso del tiempo para el mismo modo indica que la capa depositada se ha vuelto más viscosa y una disminución de DD indica que la capa depositada es más elástica. La masa adsorbida se puede estimar mediante el ajuste de los datos experimentales de DF y DD utilizando el programa QTools, el cual viene integrado en el mismo equipo. El análisis de adsorción de masa sobre un sustrato de poliestireno para las muestras: PDMS en agua más surfactante, y PDMSMHS-1 (polisiloxano funcionalizado) en etanol se llevó a cabo también en el Instituto de Física de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

3.2.3 Caracterización Físicoquímica a través del Sistema Acoplado GPC/LS

Para llevar a cabo los experimentos en el sistema acoplado de GPC/LS se prepararon 4 muestras con una concentración de 5×10^{-3} g/mL. La Tabla IV presenta los valores de los componentes con los cuales se obtuvieron las disoluciones. Para la preparación de la muestra que contiene el surfactante CTBA se siguió la metodología ya previamente reportada ^[2]; en esta referencia se indica cual es la cantidad óptima de surfactante para obtener una buena disolución. Las muestras fueron filtradas antes de ser introducidas al equipo y fueron agitadas vigorosamente.

Tabla IV. Componentes de las disoluciones para el estudio de GPC/LS

Muestra	%w Polímero	* %w CTBA	Disolvente
PDMS	1	0	Tolueno
PDMSMHS-1	1	0	Etanol
PDMSMHS-2	1	0.25	Etanol
PDMSMHS-QAS	1	0	Etanol

* En base a la referencia [2]

Debido a que el sistema acoplado de GPC/LS se trabajó con fase móvil en etanol, fue necesario primeramente obtener el valor del dn/dc del polisiloxano en este disolvente. Este valor se obtiene por conservación de masa utilizando el mismo sistema acoplado. Como un primer paso, se hace una primera corrida experimental en etanol dando un valor arbitrario del dn/dc ; por ejemplo, utilizándose el valor de $0.111 \text{ cm}^3/\text{g}$, que corresponde al del PDMS en tolueno. Enseguida se inyecta una masa m_i del polisiloxano a estudiar, la cual debe de ser pesada con la menor incertidumbre posible. Se lleva a cabo el experimento y, al procesar los datos con el método de masas, el sistema mostrará un valor de la masa calculada m_c . Si este valor de la masa es muy diferente al de m_i (la tolerancia para la diferencia entre ambos valores de la masa debe estar entre el 10 y el 15% máximo), entonces el valor del dn/dc difiere de su valor real prácticamente en este mismo orden. En un segundo paso, se repite el experimento pero ahora con un valor del dn/dc corregido. Esta corrección está basada en la diferencia entre las masas m_i y m_c . Si al final de este segundo experimento, la diferencia entre estas masas se encuentran dentro del error experimental entonces se ha obtenido un valor apropiado para el dn/dc ; en caso contrario, se lleva a cabo un tercer experimento. Por supuesto, cuando se ha obtenido un valor aceptable para el dn/dc , en todos los experimentos que posteriormente se realicen utilizando el sistema acoplado de GPC/LS con fase móvil etanol a temperatura ambiente se debe emplear dicho valor. Para el PDMSMHS-1 fue necesario realizar 8 experimentos, al final de los cuales fue obtenido un valor confiable para el dn/dc y este fue de $0.277 \text{ cm}^3/\text{g}$. Importante mencionar, que para la obtención de este valor fue utilizada la razón de Rayleigh para el metanol en lugar del etanol debido a que no fue posible localizar este valor en la literatura. Por otra parte, para la disolución del PDMS en tolueno se utilizó el valor del dn/dc reportado en la literatura ($0.111 \text{ cm}^3/\text{g}$) [5].

3.2.4 Caracterización Físicoquímica a través de la Técnica de Dispersión de Luz Dinámica

Para llevar a cabo esta caracterización, se prepararon 3 muestras: PDMS en tolueno, PDMS en agua más surfactante, y PDMSMHS-1 (polisiloxano funcionalizado) en etanol. Se tomó una alícuota de cada una de las muestras y se introdujo en la celda de dispersión. El equipo calcula el diámetro hidrodinámico de la macromolécula a 3 diferentes ángulos de dispersión y al final reporta un valor promedio del diámetro.

3.2.5 Análisis de Adsorción de Masa a través de la Técnica de QCM

Para los experimentos realizados con esta técnica, se prepararon 2 muestras: De PDMS en agua más surfactante, y del PDMSMHS-1 en etanol a una concentración de 660 ppm, lo anterior con la finalidad de analizar el proceso difusivo sobre un sustrato de referencia. Para esto, se utilizó un sustrato de poliestireno (PS); posteriormente, se hizo recircular cada una de las muestras utilizando una bomba peristáltica con una rapidez de flujo de 1 mL/min. Después de 16 horas se analizó la adsorción de masa mediante el software instalado en el equipo. Como la capa de polímero adsorbido en el PS exhibe diferentes “niveles” de penetración de las frecuencias de resonancia armónica (DF) y de la disipación de energía (DD). En este trabajo, el polímero adsorbido fue medido simultáneamente a siete diferentes intensidades del modo vibracional (1, 3, 5, 7, 9, 11 y 13).

3.3 Resultados y Discusión

3.3.1 Caracterización Físicoquímica a través del Sistema Acoplado de GPC/LS

En la Figura XVIII se muestra la distribución de pesos moleculares (MWD) para una muestra de PDMS en tolueno. En esta figura se tiene como fondo la señal de masas dada por el detector de *IR* (sin dimensiones). Es importante resaltar, que la fracción de altos pesos moleculares, esto es, las cadenas de polisiloxano más largas presentan una cromatografía típica (ver inset), mientras que la fracción que corresponde a los bajos pesos

moleculares presenta un comportamiento cromatográfico anómalo. Es bien sabido, que las muestras comerciales de PDMS generalmente tienen un contenido de entre el 10 y el 15 % de ciclos, los cuales en una cromatografía dan la apariencia de ser de alto peso molecular [3,4]. Posiblemente la muestra analizada contiene una cantidad de ciclos mayor al 15%, siendo esta fracción la que muestra la pendiente positiva en el cromatograma. Esta cromatografía anómala ya ha sido previamente reportada para macrociclos de siloxano [3,4]. Por otra parte, también viene ampliamente reportado en la literatura que el tolueno es un buen disolvente para el PDMS, esto es, presenta un valor alto del A_2 ($1.1 \times 10^{-3} \text{ molmLg}^{-2}$) [1,5]. Cabe mencionar, que el peso molecular de esta muestra fue muy similar al de las muestras de polisiloxano analizadas en este proyecto de investigación; por tal razón, fue utilizada como muestra de referencia.

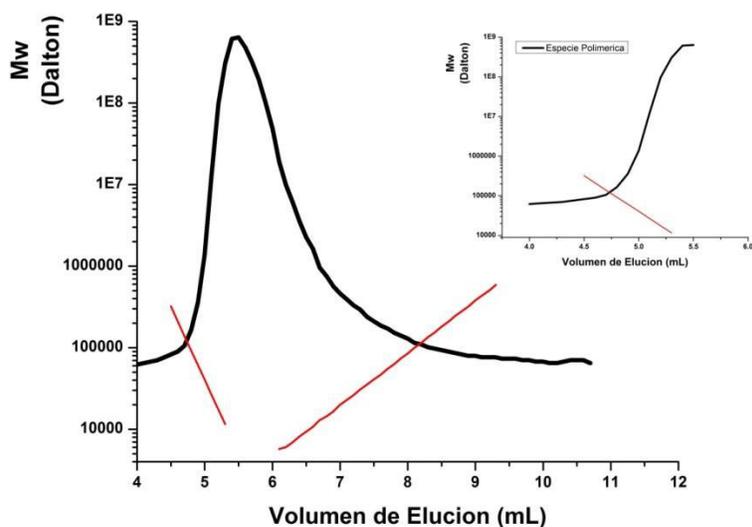


Figura XVIII.- MWD para el PDMS en tolueno. Como fondo la señal del detector de IR (sin dimensiones)

En la Figura XIX presenta la MWD para una muestra de PDMSMHS-1 en etanol. En esta figura se tiene como fondo la señal de masas dada por el detector de IR (sin dimensiones). Esta figura presenta un comportamiento complejo para el PDMSMHS-1 en el disolvente polar dado por: 1) Una cromatografía trimodal donde pareciese que el polímero es fraccionado en tres especies, 2) Una especie (entre 7.5 y 10 mL: inset superior izquierdo) que presenta una MWD típica y completa esto es, muestra las fracciones de alto y de bajo

peso molecular, 3) Dos especies (entre 10.5 y 12 mL y entre 13.5 y 15.5 mL) con comportamiento cromatográfico anómalo y que seguramente son especies que presentan un alto porcentaje de cadenas de polisiloxano cicladas (ver la pendiente positiva de estos cromatogramas). Basándose en lo anterior, se sugiere que la primera especie son cadenas del PDMSMHS-1 que presentan una buena disolución en etanol y por lo tanto se selecciona como el sistema polisiloxano, objeto de estudio para este proyecto doctoral. Por otro lado, el comportamiento anómalo de las otras dos especies que se observan puede ser atribuido a las cadenas cortas o de bajo peso molecular en disolución conteniendo los grupos laterales, los cuales probablemente se auto-ensamblaron formando así agregados micelares. Lo anterior se propone en base en el valor de los volúmenes de elución los cuales, valores análogos, ya vienen reportados en la literatura para un comportamiento del tipo micelar de cadenas de polímero ^[6,7]. En la Tabla V se presentan los parámetros fisicoquímicos para la primera especie. Cabe señalar, que esta especie polimérica presentó una conformación global de 0.22 lo cual es indicativo, en base a los resultados que da LS que las cadenas poliméricas están compactadas en este disolvente; situación que no es consistente con el hecho de que presentan un valor alto del A_2 indicando que el etanol es un buen disolvente y que debería por lo tanto presentar una conformación relativamente extendida. Está reportado, que en cierto tipo de polisiloxanos se puede presentar un efecto de apantallamiento de los grupos laterales hacia la cadena principal ^[1,4,5]; por tal razón, para validar el valor experimental del A_2 de esta especie, que parece ser no Gaussiana, se propuso recurrir al uso de teorías termodinámicas que permitan entender este tipo de comportamiento en disolución.

En la Figura XX se presenta la MWD para las muestras: A) Del PDMSMHS-2 en etanol con CTBA y B) Del PDMSMHS-QAS en etanol. En ambos casos, la MWD presenta una cromatografía típica (ver inset) para la fracción de alto peso molecular, mientras que la fracción de bajo peso molecular presenta un comportamiento cromatográfico anómalo. Por lo tanto, la solubilidad de estos polisiloxanos en un disolvente polar presenta un comportamiento complejo. Un estudio más detallado desde el punto de vista termodinámico pudiera ser necesario para entender la aparición de los dos cromatogramas que aparecen a alto volumen de elución, el análisis de estas especies no formó parte del trabajo de investigación desarrollado dentro de este proyecto doctoral.

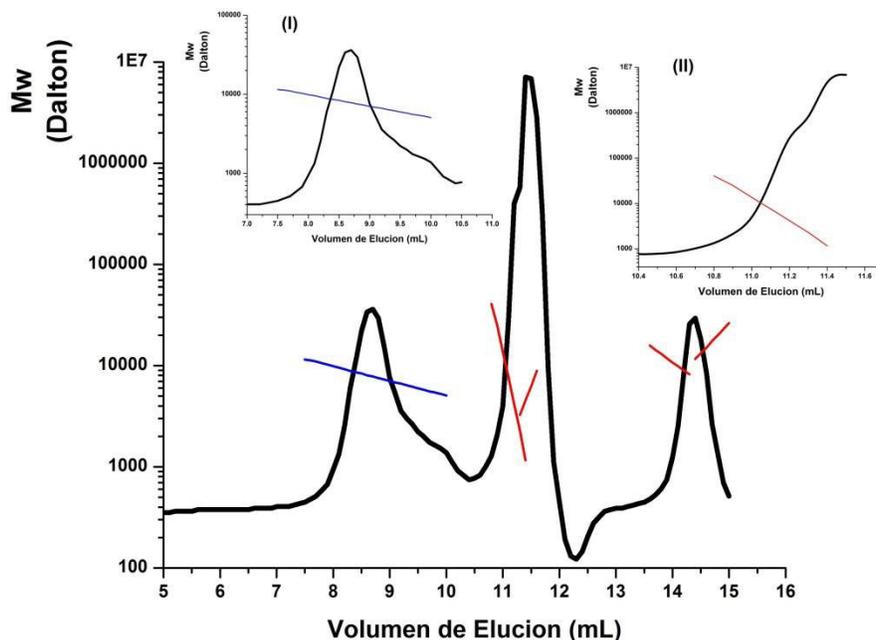


Figura XIX.- MWD para el PDMSMHS-1 en etanol. En el inset superior izquierdo se muestra una MWD de una especie polimérica y el inset superior derecho muestra solo la fracción de altos pesos moleculares para una cromatografía típica. Como fondo la señal del detector de IR (sin dimensiones)

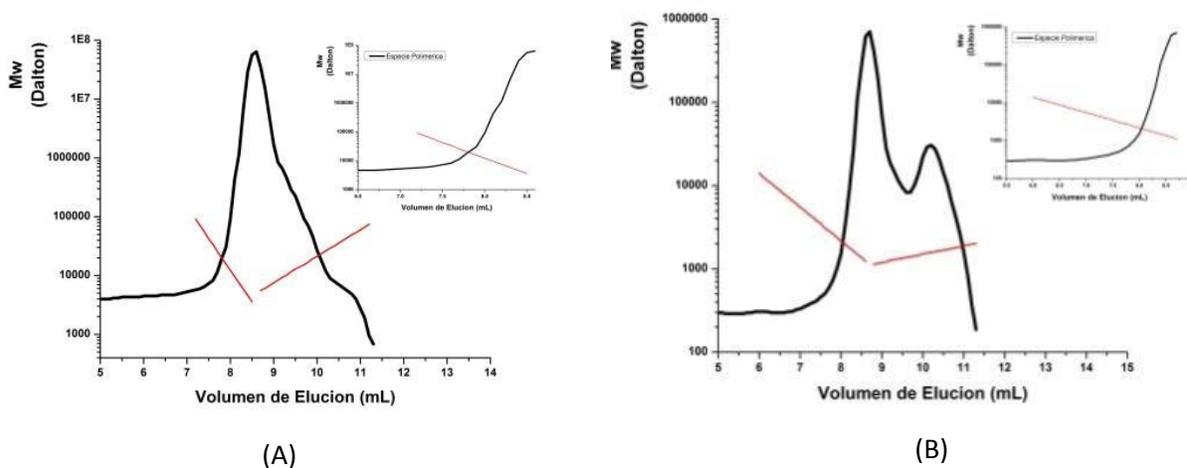


Figura XX.- MWD para: A) PDMSMHS-2 y B) PDMSMHS-QAS en etanol. En el inset se muestra la fracción de cromatografía típica. Como fondo la señal del detector de IR (sin dimensiones)

En la Tabla V se presentan los parámetros experimentales para las diferentes muestras de polisiloxano analizadas a través del sistema acoplado de GPC/LS.

Tabla V. Valores experimentales de los polisiloxanos analizados por GPC/LS.

Polímero	Masa Inyectada $\times 10^4$ (g)	Masa Calculada $\times 10^4$ (g)	(dn/dc)* (cm^3g^{-1})	M (kgmol^{-1})	$\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle$ $\times 10^{-3}$ (nm^2)	A_2 (molmLg^{-2})
**PDMS	1.5	1.58	0.111	35.0	1.2	4.39×10^{-2}
***PDMSMHS-1	1.5	1.4	0.277	10.1	6.1	8.87×10^{-3}
***PDMSMHS-2	1.5	1.4	0.277	16.5	4.4	5.90
***PDMSMHS-QAS	1.5	1.4	0.277	5.4	6.6	1.51×10^{-2}

* La incertidumbre relativa fue de 10-15% debido a la presencia de ciclosiloxanos ^[5].

** En disolución con tolueno

*** Caracterización en etanol y solo de la fracción del cromatograma que corresponde a altos pesos moleculares.

Basándose en los datos de la Tabla V, la diferencia entre la masa de la muestra inyectada al GPC/LS y la masa de la muestra calculada por este sistema valida el valor obtenido para el dn/dc. Por otro lado, el valor obtenido para el M indica que las cadenas de polímero de la muestra de polisiloxano analizado resultan ser de bajo peso molecular lo que implica un menor requerimiento de energía para su disolución. Entonces, las interacciones polímero-disolvente caracterizadas a través del valor del A_2 indican que el etanol es un buen disolvente para estos polímeros. El alto valor del A_2 obtenido para la muestra PDMSMHS-2 no es un valor confiable debido al comportamiento complejo que este presenta en disolución por lo que el análisis sólo se realizó en la parte que corresponde a altos pesos moleculares. Como se señaló anteriormente Villegas et al ^[1, 5] reportaron que el PDMS tiene una buena solubilidad en tolueno como lo indica el valor obtenido para el A_2 (28×10^{-4} molmLg^{-2}). Huglin y Sokro ^[8] reportan un valor del $A_2 = 14 \times 10^{-4}$ molmLg^{-2} ($M_w = 9.3 \times 10^2$ gmol^{-1}) y $A_2 = 13.7 \times 10^{-4}$ molmLg^{-2} ($M_w = 1.2 \times 10^3$ gmol^{-1}) a $\lambda = 436$ nm a 25°C para disoluciones de PDMS en tolueno. Posteriormente, una muestra similar de PDMS en tolueno fue investigada por Edwards ^[9], reportando un valor del A_2 de 8×10^{-4} molmLg^{-2} . Büyüktanir et al. ^[10] reportaron valores del A_2 entre $3.0 - 6.9 \times 10^{-4}$ molmLg^{-2} para muestras de PDMS en tolueno indicando que éste es un buen disolvente para este tipo de polímero. Recientemente, Vallejo et al ^[4] reportaron un valor del A_2 para muestras de polisiloxano con un grupo lateral abultado (Polimetilhexilsiloxano) en tolueno el cual resultó ser de 6.3×10^{-4} molmLg^{-2} ($M_w = 2 \times 10^5$ gmol^{-1}), concluyendo que el tolueno es un buen disolvente para este tipo de polímeros.

Con la finalidad de realizar un análisis comparativo de los resultados obtenidos en esta investigación, se llevó a cabo una extensa búsqueda bibliográfica de trabajos similares.

Como fue reportado en el artículo publicado recientemente en la revista *Silicon* [A. Guerra-Contreras et al. *Characterization and study of properties in a polar solvent of a functionalized and quaternized poly(dimethylsiloxane-co-methyl-hydridosiloxane)*. *Silicon*, Aceptado, 5 de marzo de 2015, DOI: 10.1007/s12633-015-9286-7.], hay una carencia de información en la literatura relativa a la caracterización de polisiloxanos en disolventes polares mediante la técnica de GPC/LS, lo que impide un análisis comparativo de este estudio.

Por otra parte, para entender el comportamiento de las cadenas de polisiloxano en disolución, es necesario realizar un análisis teórico del A_2 . Se llevó a cabo un primer análisis utilizando las teorías termodinámicas combinatorias (descritas a detalle en el apéndice A). Los resultados de estas teorías no fueron favorables debido a que son exclusivas para polímeros Gaussianos, esto es, polímeros de alto peso molecular por lo que no hubo un buen ajuste entre los resultados teóricos y los experimentales. Debido a esto, fue necesario buscar otros modelos que permitan un mejor ajuste, por lo que se llevó a cabo un análisis teórico del A_2 utilizando la Teoría Analítica de Correlaciones de Conectividad Inducida y la Teoría Universal del Segundo Coeficiente del Virial (A_2) (teorías descritas a detalle en el apéndice A) con la finalidad de validar los resultados experimentales obtenidos por el sistema acoplado de GPC/LS para el A_2 .

3.3.2 Validación del valor experimental del A_2 mediante la teoría TACCI y la teoría universal del A_2 .

Se llevó a cabo la validación del valor experimental del segundo coeficiente del virial obtenido por GPC/LS de los productos poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano) funcionalizado y cuaternizado (PDMSMHS-1 y PDMSMHS-QAS, respectivamente) mediante la teoría universal del A_2 (Ec. 5) ^[11] para $Z_{th} > 1$ (buen disolvente):

$$A_2 = \frac{N_A b^3}{M_b^{3/2} M_w^{1/2}} C_1 z_{th}^{0.528} \quad (5)$$

Donde Z_{th} viene dado por las ecuaciones (6) y (7).

$$Z_{th} = \left(\frac{N}{N_{th}} \right)^{1/2} \quad (6)$$

Dónde:

$$N_{th} = \left(2C_1 \frac{b^3}{v} \right)^2 \quad (7)$$

Para obtener el volumen excluido v de un segmento Kuhn presente en la ecuación (7) se utilizó el modelo de esfera de densidad uniforme de Flory ^[12] calculado a partir de la siguiente ecuación:

$$v = \frac{4}{3} \pi b^3 \quad (8)$$

Los valores de M_b y b presentes en la ecuación (5) se calcularon mediante la teoría analítica de correlaciones de conectividad inducida ^[13]. El valor de b fue obtenido por la ecuación (9) (descrito a detalle en el apéndice A) y el valor del peso molecular del blob (M_b) se obtiene utilizando la ecuación (10)

$$b = a \left(1 - \frac{4\tilde{A}}{\gamma^{-1/2}} - \frac{4B}{\gamma^{-1/2}} \right) \quad (9)$$

$$M_b = \frac{M_w}{n_k} \quad (10)$$

Donde M_w es el peso molecular promedio en peso obtenido experimentalmente mediante el sistema acoplado de GPC/LS y n_k viene dado por las ecuaciones (11) y (12).

$$n_k = \frac{L}{b} \quad (11)$$

Donde L es la longitud de contorno y se calcula a partir de la ecuación (12)

$$L = 2aN \quad (12)$$

A continuación se presenta la tabla VI con cada uno de los valores presentes en la ecuación (5) necesarios para llevar a cabo el cálculo del valor teórico del A_2 que respalde los resultados experimentales.

Tabla VI. Parámetros empleados para el cálculo del valor teórico del A_2

Muestra	M_w (gmol^{-1})	M_b (gmol^{-1})	b (nm)	Z_{th}	A_2 (molmLg^{-2})
PDMSMHS-1	10124.1	93.4	0.36	114.2	$7.55 \times 10^{-4} \pm 2.04 \times 10^{-3}$
PDMSMHS-QAS	5400.0	173.6	0.36	61.2	$2.94 \times 10^{-4} \pm 6.80 \times 10^{-5}$

Es importante mencionar que si bien la teoría universal se ajusta perfectamente bien a cadenas cortas con enlaces flexibles, el hecho de incrementar la longitud de cadena provoca que haya una desviación de este ajuste; por lo que fue necesario calcular el valor de incertidumbre reportado para los valores teóricos y experimentales del A_2 mediante una propagación de incertidumbres ^[14]. Analizando los valores de incertidumbre obtenidos para ambas muestras, se puede apreciar y concluir que los valores teóricos del A_2 validan los resultados experimentales del A_2 obtenidos por GPC/LS. Actualmente, no existe prácticamente información relativa a la caracterización del PDMSMHS-1 y del PDMSMHS-QAS en disolventes polares utilizando esta técnica de GPC/LS, lo que impide un análisis comparativo con los resultados de esta investigación. La comparación de los valores teóricos y experimentales para los productos PDMSMHS-1 y PDMSMHS-QAS se presenta en la tabla VII.

Tabla VII.- Resultados teóricos y experimentales para el A_2 .

Muestra	Valor Experimental* ($\text{mol}\cdot\text{mL}\cdot\text{g}^{-2}$)	Valor Teórico** ($\text{mol}\cdot\text{mL}\cdot\text{g}^{-2}$)
PDMSMHS-1	$8.87 \times 10^{-3} \pm 1.10 \times 10^{-1}$	$7.55 \times 10^{-4} \pm 2.04 \times 10^{-3}$
PDMSMHS-QAS	$1.51 \times 10^{-2} \pm 1.14 \times 10^{-1}$	$2.94 \times 10^{-4} \pm 6.80 \times 10^{-5}$

* Valor obtenido por GPC/LS

** Valor obtenido mediante la teoría analítica de correlaciones de conectividad inducida y la teoría universal del segundo coeficiente del virial.

De los resultados obtenidos en la tabla VII, la diferencia entre los valores del segundo coeficiente del virial (teórico-experimental) muestran lo complicado que resulta analizar

estos polímeros complejos en su interacción con un disolvente polar, posiblemente correcciones o extensiones a las teorías utilizadas sean necesarias para lograr un mejor entendimiento de las interacciones polímero-disolvente cuando estas se llevan a cabo en un disolvente polar.

3.3.2 Caracterización Físicoquímica a través de DLS

En la figura XXI se muestra la distribución del diámetro de la partícula para una muestra de PDMS en tolueno. En esta figura se puede apreciar la distribución de tamaño de partícula para los tres ángulos de dispersión indicados por los diferentes colores en la figura.

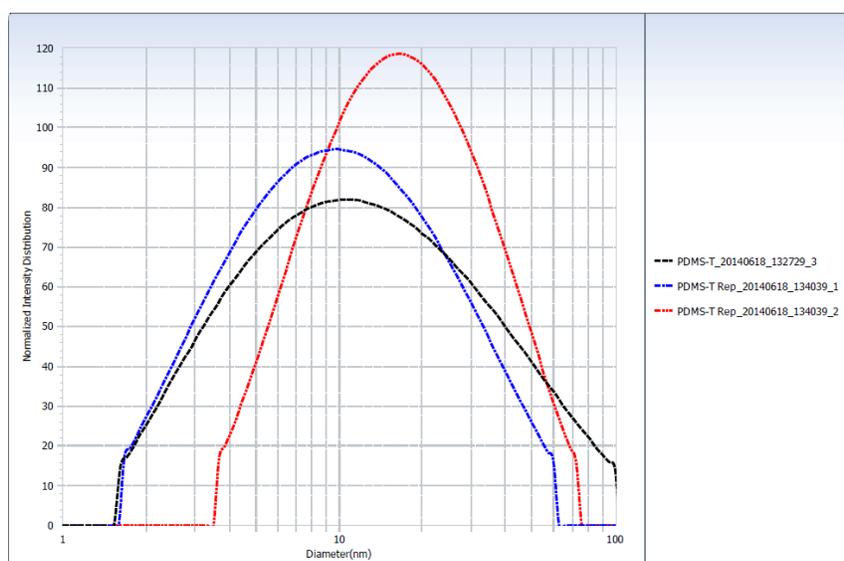


Figura XXI.- Distribución del diámetro de partícula mediante DLS de PDMS en tolueno

Tabla VIII. Diámetro de partícula para PDMS en tolueno

No	Datos	No. Repet.	Diámetro Promedio (nm)
1	PDMS-T_20140618_132729_3	3	17.4
2	PDMS-T Rep_20140618_134039_1	1	17.1
3	PDMS-T Rep_20140618_134039_2	2	20.3
Promedio:			18.3

La tabla VIII resume los resultados y muestra el diámetro promedio de la partícula. Estos resultados son de gran interés debido a que proporcionaron información relevante acerca del comportamiento global del polímero, esto es, su comportamiento en disolución. Como

se puede observar en esta tabla, el PDMS en tolueno presenta un valor ligeramente mayor del diámetro promedio de la cadena polimérica comparado con el reportado en la literatura [15].

En la Figura XXIII se muestra la distribución del diámetro de la partícula para la muestra de PDMS en agua más surfactante. En esta figura se puede apreciar, que la distribución para los tres ángulos de dispersión, indicados por los diferentes colores, se vuelve más compleja que para el PDMS en tolueno. Se sugiere que esto es debido al tamaño de las cadenas de surfactante (CTBA) (Fig. XXII) lo que genera un volumen hidrodinámico importante debido al volumen atómico que proviene de dicha estructura.

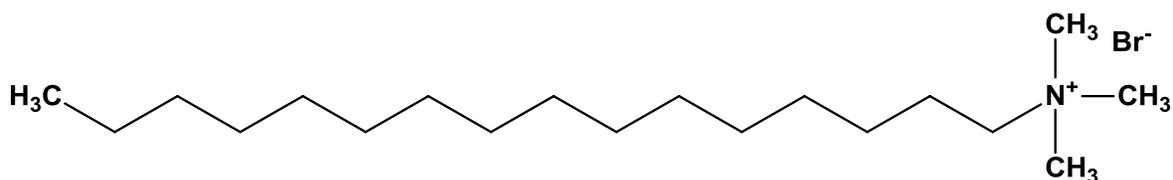


Figura XXII.- Estructura molecular del surfactante CTBA

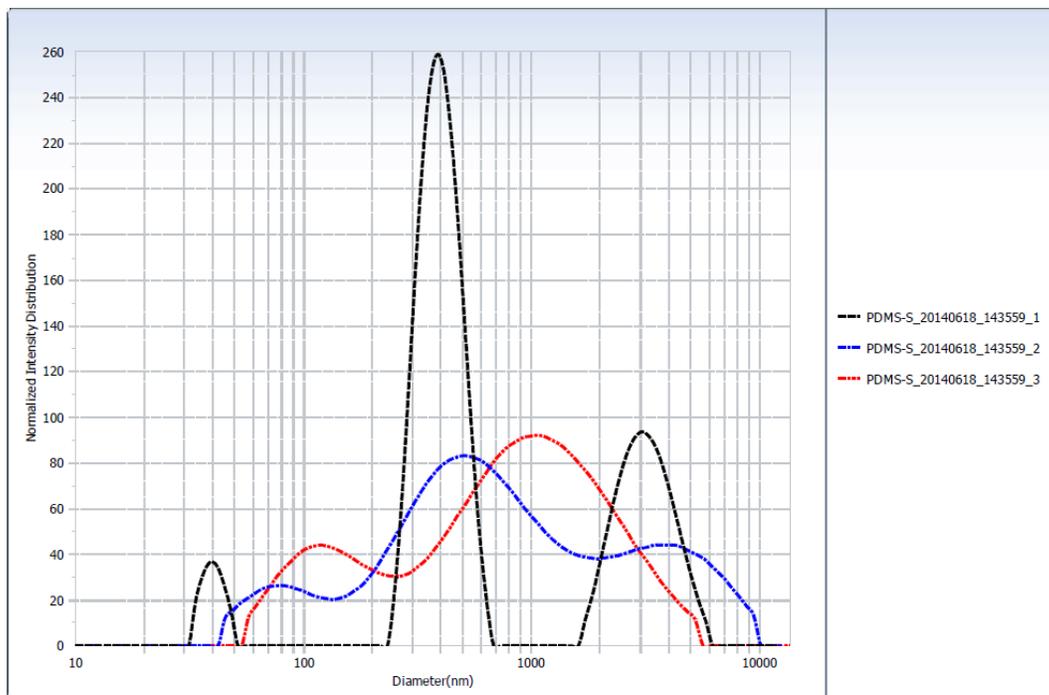


Figura XXIII.- Distribución del diámetro de partícula mediante DLS de PDMS en agua más surfactante

Tabla IX. Diámetro de partícula para PDMS en agua más surfactante

No	Datos	No. Repet.	Diámetro Promedio (nm)
1	PDMS-S_20140618_143559_1	1	612.1
2	PDMS-S_20140618_143559_2	2	619.3
3	PDMS-S_20140618_143559_3	3	648.3
Promedio:			626.6

De los resultados obtenidos en la tabla IX se observó un sustancial incremento en el diámetro promedio de la partícula debido al gran tamaño de las cadenas de surfactante dando como resultado una distribución con diversos tamaños de partícula.

Finalmente, en la Figura XXIV se muestra la distribución del diámetro de la partícula para el polisiloxano funcionalizado PDMSMHS-1 en etanol. De igual manera que las figuras anteriores, se observa la distribución para los tres ángulos de dispersión indicados por los distintos colores. En esta figura se puede observar una distribución homogénea en tamaño de partícula.

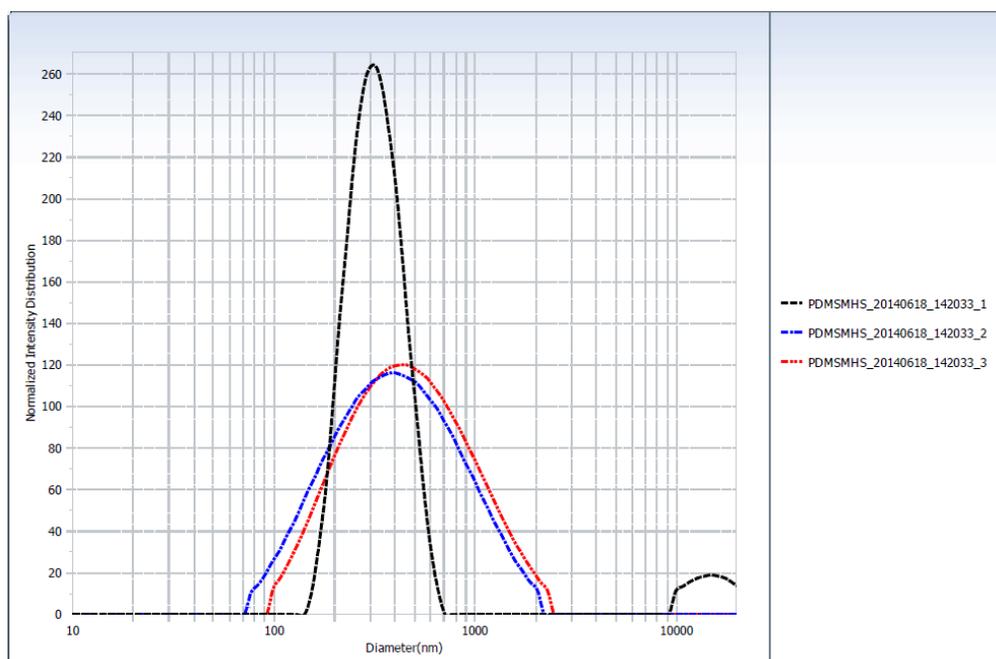


Figura XXIV.- Distribución del diámetro de partícula mediante DLS de PDMSMHS-1 en etanol

Tabla X. Diámetro de partícula para PDMSMHS-1 en etanol

No	Datos	No. Repet.	Diámetro Promedio (nm)
1	PDMSMHS_20140618_142033_1	1	1088.4
2	PDMSMHS_20140618_142033_2	2	1201.0
3	PDMSMHS_20140618_142033_3	3	850.0
Promedio:			1046.5

De los resultados obtenidos en la Tabla X se observó un aumento en el diámetro promedio de la cadena polimérica debido principalmente a dos aspectos: 1) al grupo lateral sustituido en la cadena siloxano y 2) al tipo de disolvente empleado en la disolución.

Posteriormente, con cada uno de los promedios del diámetro de partícula se llevó a cabo el cálculo del coeficiente de difusión (D), a través del modelo de Stokes – Einstein, el cual está relacionado de una manera sencilla con el tamaño de la partícula para las geometrías más simples como esferas, elipsoides, cilindros u ovillos estadísticos ^[16, 17]. En la mayor parte de los casos, se asume que la forma de las partículas es de tipo esférico, con lo que:

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta d} \quad (13)$$

Siendo k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura, η la viscosidad del disolvente y d es el diámetro hidrodinámico de la partícula. Esta ecuación asume que las partículas se mueven independientemente unas de otras. Los valores de D obtenidos para cada una de las muestras se presentan en la Tabla XI.

Por otra parte, el coeficiente de difusión D está fuertemente relacionado con el radio hidrodinámico R_H de acuerdo a la ecuación de Stokes – Einstein ^[16]. Por lo que, una vez obtenido el valor de D , se llevó a cabo el cálculo del R_H mediante la ecuación (14) y se comparó con el radio de giro R obtenido experimentalmente mediante la técnica de GPC/LS. Los valores para R_H se presentan en la Tabla XI.

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (14)$$

Siendo k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura, η la viscosidad del disolvente y D representa el coeficiente de difusión.

Tabla XI. Valores de d , D , R_H y R

Muestra	Diámetro hidrodinámico (nm)	Coefficiente de difusión (cm ² /s)	Radio hidrodinámico (nm)	Radio de giro (nm)
PDMS en tolueno	18.3	4.0×10^{-7}	9.2	34.6
PDMS en agua más surfactante	626.6	7.8×10^{-9}	313.1	-----
PDMSMHS-1 en etanol	1046.5	3.9×10^{-9}	523.6	78.1

De los valores obtenidos en la tabla XI, se puede analizar que el polisiloxano funcionalizado PDMSMHS-1 tiene un valor del radio hidrodinámico mayor que el PDMS en agua más surfactante y que en tolueno. La razón de que se tenga un alto valor de R_H es indicativo de que el polímero se encuentra en un buen disolvente, presentando una conformación semi-extendida a extendida, por lo que la cadena polimérica se puede difundir a través de las moléculas de disolvente generando una alta perturbación hidrodinámica. Este aspecto es consistente con el valor obtenido para el A_2 presentado en la Tabla V, por lo que se confirma que el etanol es un buen disolvente para este sistema polisiloxano.

3.3.3 Análisis de Adsorción de Masa a través de la Técnica de QCM

Con la finalidad de comparar el proceso difusivo sobre un sustrato de referencia del producto funcionalizado (PDMSMHS-1) disuelto en etanol y de una formulación de PDMS disuelto en agua más surfactante (PDMS comercial), se llevó a cabo el análisis de adsorción de masa a través de una microbalanza de cristal de cuarzo (QCM). En la figura XXV se presenta la masa adsorbida en función del tiempo para la muestra de PDMS comercial a una concentración de 660 ppm. Se pueden observar cada una de las fases por las que se somete la muestra y, al cabo de 14 h aproximadamente, se percibe que se alcanza una adsorción de masa del orden de 1400×10^{-8} kg/m². En comparación, la Figura XXVI muestra la adsorción de masa respecto al tiempo para el polisiloxano funcionalizado PDMSMHS-1 disuelto en etanol a una concentración de 660 ppm, aproximadamente después de 14 horas se observa que se alcanza una adsorción del orden de 6500×10^{-8}

kg/m²; apreciándose, que después del lavado con etanol, el polímero continua depositándose. De los resultados aquí obtenidos, se puede señalar que hay una mayor adsorción de masa sobre el sustrato de referencia utilizado para el polisiloxano funcionalizado PDMSMHS-1 que para el PDMS comercial al ser comparado su desempeño bajo las mismas condiciones. Basándose en el anterior resultado, se podría sugerir que el polisiloxano funcionalizado pudiera ser adecuado para la preparación de recubrimientos potencialmente ecológicos, esto es, depositado sobre poliestireno utilizando como vehículo un disolvente del tipo polar.

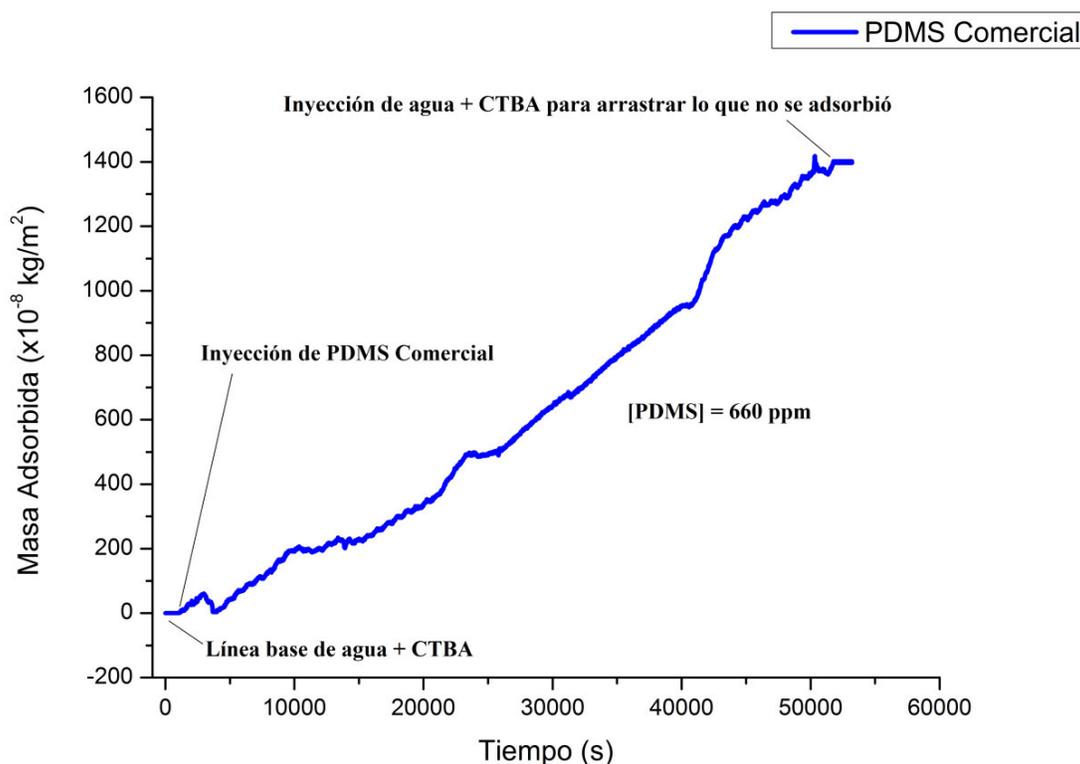


Figura XXV.- Adsorción de masa para PDMS en agua más surfactante CTBA a 660 ppm sobre un sustrato de poliestireno

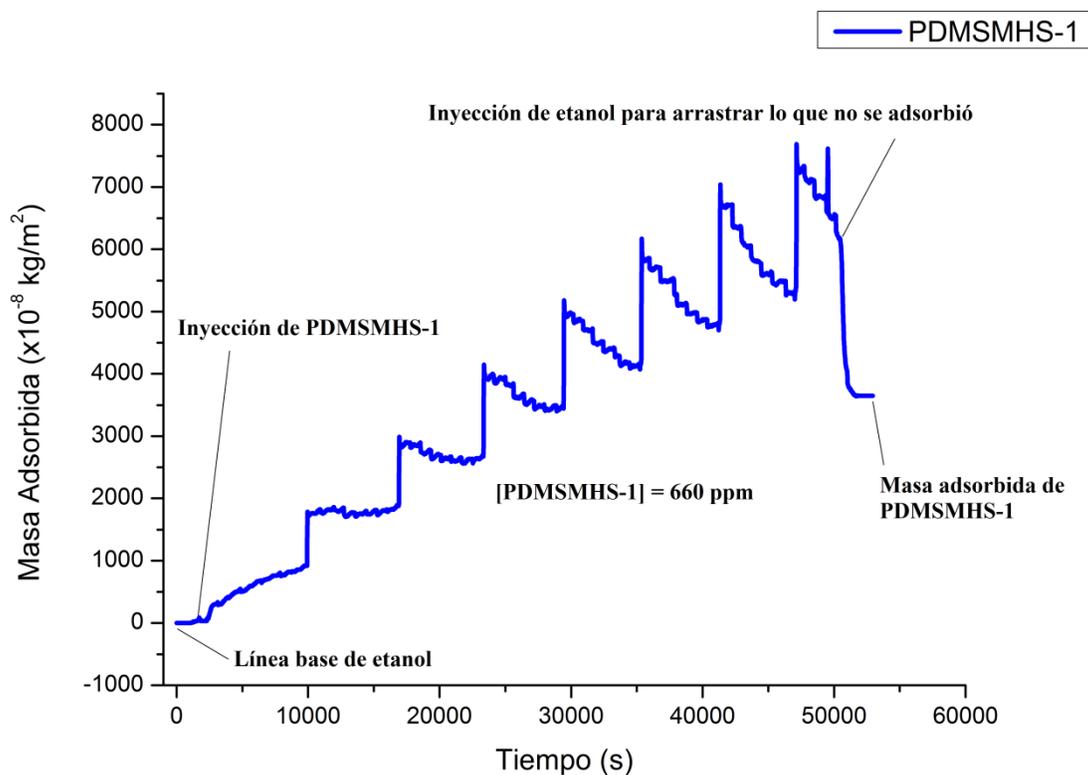


Figura XXVI.- Adsorción de masa para PDMSMHS-1 en etanol a 660 ppm sobre un sustrato de poliestireno

En adición a lo anterior se preparó una muestra de PDMS en agua más surfactante a una concentración de 1740 ppm, su comportamiento en la adsorción de masas se presenta en la Figura XXVII. Como se puede observar, aproximadamente al cabo de 16 h se alcanza una adsorción de masa de $5200 \times 10^{-8} \text{ kg/m}^2$, la cual se encuentra por debajo de la cantidad de masa adsorbida para la muestra del polisiloxano funcionalizado PDMSMHS-1, por lo que se confirma que este polímero podría resultar ser más conveniente para ser utilizado potencialmente como un recubrimiento sobre un sustrato de poliestireno empleando etanol como vehículo de depósito.

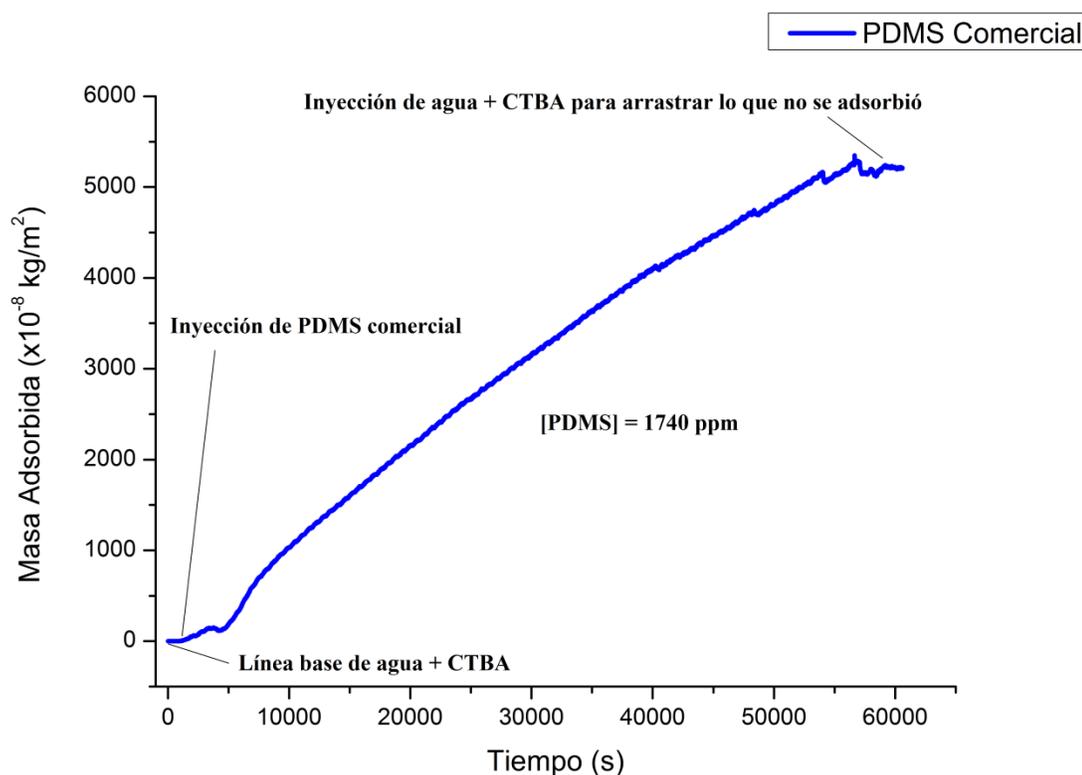


Figura XXVII.- Adsorción de masa para PDMS en agua más surfactante CTBA a 1740 ppm sobre un sustrato de poliestireno

Basándose en los resultados obtenidos en este Capítulo, se llevó a cabo la caracterización fisicoquímica a través del sistema acoplado de GPC/LS obteniéndose valores experimentales del valor del dn/dc tanto del PDMSMHS-1 como del PDMSMHS-QAS, valores no reportados en la literatura. Tanto PDMSMHS-1 como PDMSMHS-QAS resultaron ser solubles en etanol, esto en base al valor del A_2 obtenido por GPC/LS.

Se obtuvo una diferencia significativa entre los valores experimentales y teóricos del A_2 por lo que será necesario hacer correcciones o extensiones a las teorías utilizadas con el fin de lograr un mejor entendimiento de las interacciones polímero-disolvente. Se analizó el radio hidrodinámico generado por las cadenas del polímero en el disolvente obteniendo un valor alto para la muestra del polisiloxano funcionalizado PDMSMHS-1, lo que indica que etanol es un buen disolvente para este tipo de polímero.

El análisis del proceso de adsorción de masa sobre poliestireno indica que hay una mejor adherencia específicamente hacia este tipo de sustrato para el PDMSMHS-1, lo que resulta ser adecuado para la potencial preparación de un recubrimiento ecológico.

3.4 Referencias

- [1].- J.A. Villegas, J. Cervantes. (2006). *Revista Mexicana de Física*, 52 (6) 507–514.
- [2].- G. Álvarez. (2008). “Caracterización y Estudio de un Modelo Difusivo de un Recubrimiento Basado en Poli(dimetilsiloxano) Aplicado Sobre Cuero Terminado”, Tesis para obtener Licenciatura en Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Villahermosa, Tabasco.
- [3].- J. Vallejo-Montesinos et al. (2012). *Appl. Organometal. Chem.* 26, 362–368.
- [4].- Javier Vallejo-Montesinos et al. (2012). *J. Inorg. Organomet. Polym.* 22(4), 671–928.
- [5].- J. Villegas, R. Olayo, J. Cervantes. (2003). *J. Inorg. Organomet. Polym.* 13, 4, 205–222.
- [6].- Y. Zheng, L. Wang, S. Zheng. (2012). *European Polymer Journal*, 48, 945–955.
- [7].- Y. Yi, L. Li, S. Zheng. (2014). *Polymer*, 55, 3925–3935.
- [8].- Huglin M.B, Sokro M.B (1980). *Polymer*, 21, 651.
- [9].- Edwards C.J.C, Stepto R.F.T, Semlyen J.A (1982). *Polymer*, 23, 869.
- [10].- E. A. Büyüktanir, Z. Kücükayavuz. (2000). *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 38, 2678–2686.
- [11].- I.A. Withers, A.V. Dobrynin, M.L. Berkowitz, M. Rubinstein. (2003). *J. Chem. Phys.* 118, 4721.
- [12].- P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell University Press, Ithaca, NY, 1967).
- [13].- J.A. Villegas, J. Cervantes. (2011). *J. Inorg. Organomet. Polym.* 21:157–164.
- [14].- J. R. Taylor. (1997). *An Introduction To Error Analysis: The Study Of Uncertainties In Physical Measurements*. 2nd ed, University Science Books, California, USA. ISBN-13: 9780935702750.
- [15].- A. Bennett, P.J. Daivis, R. Shanks, R. Knott. (2004). *Polymer*. 45, 8531–8540.
- [16].- M.B. Huglin. (1972). *Light Scattering from Polymer Solutions*. Academic Press. London.
- [17].- Y. Liu et al. (2003). *Polymer*, 44, 7209–7220.

CAPÍTULO IV: CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

4.1 Conclusiones

Este trabajo de investigación contiene contribuciones originales con respecto al estudio de las propiedades en disolución en un disolvente polar de PDMSMHS-1 y PDMSMHS-QAS. En primera instancia, se logró la funcionalización del co-polisiloxano poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano) trimetilsilil terminado con un 3-4 % de grupos sustituyentes, obteniéndose rendimientos de entre 86–93 % y posteriormente se llevó a cabo la cuaternización del polisiloxano funcionalizado utilizando como agente cuaternizante el 1-yodooctano. El producto funcionalizado y el cuaternizado (PDMSMHS-1 y PDMSMHS-QAS, respectivamente) fueron confirmados mediante la técnica de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C , y ^{29}Si .

La caracterización fisicoquímica de los sistemas poliméricos arriba descritos, se llevó a cabo a través del sistema acoplado de GPC/LS obteniéndose valores experimentales del valor del dn/dc tanto del PDMSMHS-1 así como del PDMSMHS-QAS, valores no reportados en la literatura. De acuerdo a los valores del segundo coeficiente del virial (A_2) tanto el PDMSMHS-1 ($8.87 \times 10^{-3} \text{ molmLg}^{-2}$) como el PDMSMHS-QAS ($1.51 \times 10^{-2} \text{ molmLg}^{-2}$), resultaron ser solubles en etanol. Debe resaltarse que hasta donde se pudo investigar, no se encontró información relativa a la caracterización del PDMSMHS-1 y del PDMSMHS-QAS en disolventes polares utilizando la técnica de GPC/LS, lo que impide un análisis comparativo con los resultados de esta investigación.

Posteriormente, se llevó a cabo un análisis comparativo entre los resultados teóricos y experimentales del A_2 . Para el análisis teórico se aplicó la Teoría Analítica de Correlaciones de Conectividad Inducida y la Teoría Universal del Segundo Coeficiente del Virial. La comparación entre los resultados teórico – experimental arrojaron una diferencia significativa. Esto sugiere la poca aplicabilidad de estas teorías a los sistemas poliméricos estudiados.

Continuando con la caracterización, se calculó el diámetro hidrodinámico y el coeficiente de difusión para el polisiloxano funcionalizado PDMSMHS-1 disuelto en etanol y se

compararon los valores con aquellos obtenidos para las muestras de PDMS en tolueno y PDMS en agua + surfactante. Con estos valores, se analizó el radio hidrodinámico generado por las cadenas del polímero en el disolvente obteniendo un valor alto para la muestra del polisiloxano funcionalizado PDMSMHS-1, lo que es consistente con el hecho de que el etanol es un buen disolvente.

Finalmente, se llevó a cabo el análisis del proceso de adsorción de masa sobre un sustrato de referencia (poliestireno). Los resultados mostraron una mejor adherencia hacia este tipo de sustrato para la muestra PDMSMHS-1 en etanol que el que presentó el PDMS comercial disuelto en agua + surfactante, lo que puede ser indicio para una potencial aplicación en la preparación de recubrimientos depositados mediante un vehículo polar.

4.2 Perspectivas

Una de las perspectivas de este trabajo de investigación sería llevar a cabo la funcionalización del mismo co-polímero pero modificando la cantidad de grupos Si-H disponibles con la finalidad de analizar el efecto que tienen estos grupos en el comportamiento del polímero en un disolvente del tipo polar. Se sugiere hacer el estudio de las propiedades en disolución a través de un sistema acoplado de GPC/LS debido a la necesidad de investigar el comportamiento de las cadenas de polisiloxano en disolvente polar para así elucidar sus potenciales aplicaciones.

Con respecto a las teorías termodinámicas utilizadas para explicar el comportamiento en disolución de las cadenas de los polisiloxanos aquí estudiados, es posible que se requiera hacer correcciones o extensiones de éstas que involucre el tipo de interacciones que se generan entre las cadenas del polímero y el disolvente polar, objetivo fuera del alcance de este trabajo de investigación.

Por otro lado, llevar a cabo el depósito de los productos obtenidos sobre un sustrato de uso y realizar estudios adicionales, como por ejemplo de SEM, TEM, DSC, ángulo de contacto, y análisis del proceso difusivo, que permitan caracterizar la película del polisiloxano depositado sobre el sustrato seleccionado.

MATERIAL COMPLEMENTARIO: Participación en Congresos y Publicaciones

Participación en Congresos

Los resultados del presente trabajo de tesis fueron presentados en los siguientes congresos:

- I Encuentro Anual de Estudiantes de Posgrado: Investigación e Innovación en la DCNE. Octubre 2014. **Guerra Contreras, J.A.**; Villegas Gasca, J.A.; Ramírez Oliva, E.; Cervantes Jáuregui, J.A. “Caracterización Físicoquímica en un Disolvente Polar de un Poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano) Funcionalizado y Cuaternizado”. Presentación en Póster.
- 49° Congreso Mexicano de Química. Septiembre 2014. **Antonio Guerra Contreras**, Antonio Villegas Gasca, Eulalia Ramírez Oliva y Jorge Cervantes Jáuregui. “Estudio Difusivo y Físicoquímico de un Poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano) Funcionalizado”. Presentación en Póster.
- 17th International Symposium on Silicon Chemistry jointly with the 7th European Silicon Days. ISOS XVII Berlín, Alemania. Agosto 2014. **Antonio Guerra**, Jorge Cervantes, Eulalia Ramírez and Antonio Villegas. “Synthesis and Study of the Behaviour in a Polar Solvent of a Functionalized Polysiloxane”. Poster Presentation.
- XXVI Congreso Nacional de la Sociedad Polimérica de México. Noviembre 2013. **José Antonio Guerra Contreras**, José Antonio Villegas Gasca, Jorge Armando Cervantes Jáuregui y Eulalia Ramírez Oliva. “Estudio Difusivo y Físicoquímico de un Poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano) Funcionalizado”. Presentación Oral.
- 48° Congreso Mexicano de Química. Agosto-Septiembre 2013. **José Antonio Guerra Contreras**, José Antonio Villegas Gasca, Jorge Armando Cervantes Jáuregui y Eulalia Ramírez Oliva. “Caracterización Físicoquímica en Disolvente Polar de un Poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano) Funcionalizado”. Presentación Oral.
- 45th Silicon Symposium. Texas Tech University, Lubbock, Texas. Mayo 2013. **Antonio Guerra**, Antonio Villegas, Jorge Cervantes and Eulalia Ramírez. “Synthesis and physical-chemistry properties of functionalized polysiloxane copolymers in a polar solvent”. Poster Presentation.
- X Encuentro Participación de la Mujer en la Ciencia. Mayo 2013. **Guerra Contreras José Antonio**, Villegas Gasca José Antonio, Cervantes Jáuregui Jorge Armando y Ramírez Oliva Eulalia. “Estudio de un Polisiloxano Funcionalizado: Un Caso de Aplicación”. Presentación en Poster.

Publicaciones

Los resultados de este trabajo de tesis generaron las siguientes publicaciones:

- Antonio Guerra-Contreras, Antonio Villegas, Eulalia Ramírez-Oliva and Jorge Cervantes. *Characterization and study of properties in a polar solvent of a functionalized and quaternized poly(dimethylsiloxane-co-methylhydridosiloxane)*. *Silicon*, 2015, DOI: 10.1007/s12633-015-9286-7.
- José Antonio Guerra Contreras, José Antonio Villegas Gasca, Jorge Armando Cervantes Jáuregui, Eulalia Ramírez Oliva. *Síntesis y Caracterización de un Polisiloxano Funcionalizado: Estudio de sus Propiedades en un Disolvente Polar*. *Revista Naturaleza y Tecnología*, Universidad de Guanajuato, No. 2, octubre del 2013. 04-2013-050913451000-20, ISSN: 2007-672X.

Characterization and Study of Properties in a Polar Solvent of a Functionalized and Quaternized Poly(dimethylsiloxane-*co*-methyl-hydridosiloxane)

Antonio Guerra-Contreras · Antonio Villegas ·
Eulalia Ramírez-Oliva · Jorge Cervantes

Received: 8 October 2014 / Accepted: 5 March 2015
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2015

Abstract Poly(dimethylsiloxane-*co*-methyl-hydridosiloxane) (PDMSMHS) with a $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2/\text{OSi}(\text{HCH}_3)$ molar ratio of 21:1 was functionalized with dimethylallylamine (DMAA) via catalytic hydrosilylation using Karstedt's catalyst and then quaternized with 1-iodooctane. The functionalized and quaternized co-polysiloxanes (PDMSMHS-1 and PDMSMHS-QAS) were characterized using ^1H , ^{13}C and ^{29}Si NMR. The physicochemical properties of the polymeric systems (the differential refractive index increment (dn/dc), the square root of the mean square radius of gyration ($\langle RM S_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}$), the average molecular weight (M), and the second virial coefficient (A_2)) were measured in ethanol using gel permeation chromatography/light scattering (GPC/LS). The low percentage (3–4 %) of amino side groups has an unexpected effect on the co-polymers physicochemical properties because the A_2 experimental value for PDMSMHS-1 and PDMSMHS-QAS (8.87×10^{-3} and $1.51 \times 10^{-2} \text{ molmLg}^{-2}$, respectively) indicates that ethanol is a good solvent.

Keywords Poly(dimethylsiloxane-*co*-methyl-hydridosiloxane) · GPC/LS system · Physicochemical characterization · Polar solvent

A. Guerra-Contreras · A. Villegas · E. Ramírez-Oliva ·
J. Cervantes

Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato, Col. Noria Alta s/n,
36050, Guanajuato, Gto, México

A. Villegas (✉)
Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato,
36050, Guanajuato, Gto, México
e-mail: vigaja@ugto.mx

1 Introduction

Polysiloxanes are materials that often exhibit novel behavior because of their unusual properties and their ability to be designed for multiple applications [1–4]. One of the most important characteristics of the polysiloxane chain is its high torsional flexibility due to the differences between the Si-O-Si (145°) and O-Si-O (110°) bond angles; this difference gives rise to a low bond torsional barrier around the Si-O bond, near 0.0 kcal/mol. As a consequence, the polysiloxane glass transition temperatures (T_g) are often very low ($\approx -120^\circ\text{C}$); therefore, polysiloxanes are amorphous at room temperature [5].

Polysiloxanes have significant potential applications in industry because of their physicochemical properties (e.g. high chemical and thermal stability, high flexibility in their main chain, very low surface tension, biocompatibility and low toxicity). Thus, polysiloxanes offer opportunities to design application specific membranes e.g. for water-resistance yet selective for oxygen permeation, encapsulants for cosmetics, release agents, dielectric fluids, polishing substances, rubbers, resins, lubricating oils and polymeric devices used in prosthetics [5–7]. Polysiloxanes have found applications in almost every major industry [8]. For example, in medical devices and pharmaceutical applications, polysiloxanes are used because of their biocompatibility in a wide variety of physical forms [9]. In recent years, polysiloxanes are used in many life-saving medical devices like pacemakers or hydrocephalic shunts. Polysiloxanes are also used in many pharmaceutical applications from process aids for tubing used to manufacture pharmaceuticals, to excipients in topical formulations or adhesives to affix transdermal drug delivery systems. They also have found use as active pharmaceutical ingredients in products such as antacid and antifatulent formulations [9].

The most important of these silicon-containing polymers is poly(dimethylsiloxane) (PDMS). Many hybrid materials based on polysiloxanes have been developed including PDMS-polyurethanes [2]. Here the urethane segment provides mechanical properties such as stiffness. The PDMS segments provide surface softness, creating a coating with high chemical resistance and flexibility. In many cases polysiloxane properties can exceed those of its organic counterparts [3]. Most PDMS systems are applied using non-polar solvents, such as toluene [3]. Most recently interest has turned to the synthesis and applications of siloxane systems soluble in polar solvents, especially for coatings applications.

The physicochemical properties of flexible linear polymers can be modified by introducing side groups [2, 5]. For example, Villegas et al. [10] studied the properties of homopolysiloxanes with bulky side groups in toluene, such as poly(methyl-hexadecylsiloxane) (PMHDS) and poly(methyl-hexylsiloxane) (PMHS), with low molecular weights (8.1 and 4.1 kg/mol, respectively). Villegas et al. [5], in a related study, analyzed the effects of side group size and molecular weight on the second virial coefficient. Analysis of the conformation suggests that the PMHS and PMHDS polymer chains exhibit spherical conformations. Surprisingly, the experimental value of A_2 indicated that toluene was a good solvent, suggesting long-range interactions. This unusual behavior likely means that large alkyl groups have a profound effect on molecular conformation because the polymers adopt a compact conformation in a good solvent. Recently, Vallejo et al. [3] reported on the GPC/LS behavior of two asymmetric homopolysiloxanes with bulky side groups (PBSG) of high molecular weights. They observed good solubility in toluene as indicated by the A_2 value obtained. The PBSG characterization was quite complex presumably because of the screening effect created by the bulky side groups. Thus, the solution properties of polysiloxanes have been well studied in good non-polar solvents, typically toluene and benzene. However, these non-polar solvents are generally toxic, volatile, and environmentally damaging. Thus, as indicated earlier, there is considerable motivation to develop related polymer systems that provide similar properties but soluble in polar solvents (e.g., alcohols or water) [11].

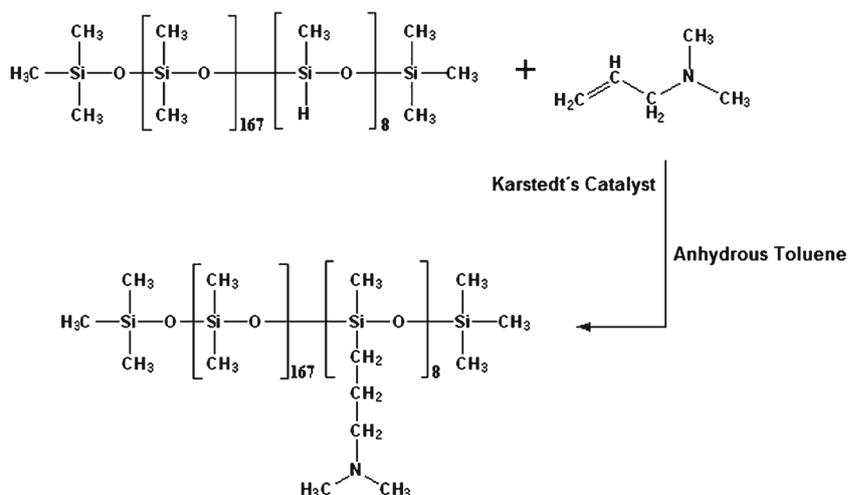
Polar solvent soluble systems are easily prepared using functionalization reactions, most commonly catalytic hydrosilylation reactions [12]. The addition of Si-H groups to double or triple bonds appended to different functional groups has been widely investigated [12]. This reaction is one of the most important methods to prepare organosilicon compounds, both in the laboratory and industry [12–18].

Note that Si-O segments are particularly interesting because they have been exploited as hydrophobic components in amphiphilic polymers, while some organic radicals have been used as hydrophilic parts.

A variety of different functional side groups (crown-ethers, amino, hydroxyl and alkyl) can be added to polysiloxane main chains [19–30]. Some of the most widely known modifiers are the quaternary ammonium salts (QAS) because of their ability to provide hydrophilic moieties. Polysiloxanes with QAS groups can act as cationic surfactants with a high capacity to reduce surface tension and allow good solubility in polar solvents [31–34]. For example, Majumdar et al. [31, 35] developed an environmentally friendly marine anti-repellent coating with pendant QAS groups. Hou et al. [36] reported the polymerization and properties of “active” surface coating consisting of amphiphilic copolymers of water-soluble polysiloxane segments with long-chain side groups modified with QAS. The results showed that water-soluble amphiphilic polysiloxanes have high surface activity in solution and excellent wettability. Kand et al. [32] reported the synthesis and ionic conductivity of QAS modified polysiloxanes (PSQAS). In this case, the objective was to manufacture dye-sensitized solar cells that employ a plasticized PSQAS electrolyte. The fill factor and energy conversion efficiencies were 0.50 % and 7.7 %, respectively. The introduction of QAS groups to polysiloxanes, allows its dissolution in polar solvents without loss of coating properties thereby ameliorating its environmental utility.

We describe here the functionalization of poly(dimethylsiloxane-*co*-methyl-hydridosiloxane) (PDMSMHS) at a $\text{OSi}(\text{CH}_3)_2/\text{OSi}(\text{HCH}_3)$ molar ratio of 21:1 by catalytic hydrosilylation with dimethylallylamine (DMAA) using Karstedt’s catalyst. The functionalized co-polymer was then quaternized with 1-iodooctane [31, 35]. The functionalized and quaternized polysiloxanes (PDMSMHS-1 and PDMSMHS-QAS, respectively) were characterized using ^1H , ^{13}C and ^{29}Si NMR. PDMSMHS-1 and PDMSMHS-QAS physicochemical properties were evaluated using ethanol as a polar solvent using gel permeation chromatography/light scattering (GPC/LS). We focus here on the effects of amino side groups on the physicochemical properties of these systems in a polar solvent including: the average molecular weight (M), the square root of the mean square radius of gyration ($\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}$) and the second virial coefficient (A_2). According to the results, it will be possible to obtain information regarding the percentage of amino side groups that will be necessary to solubilize the functionalized and quaternized co-polysiloxanes in a polar solvent.

Fig. 1 Functionalization of PDMSMHS by hydrosilylation reaction



2 Experimental

2.1 Materials

Poly(dimethylsiloxane-*co*-methyl-hydrosiloxane), trimethylsilyl terminated average $M_n \sim 13,000$ g/mol, methyl-

hydrosiloxane 3–4 mol % (PDMSMHS), *N,N*-Dimethylallylamine [$\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$] (DMAA), 1-iodooctane (98 %), Karstedt's catalyst (platinum(0)-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane complex solution in xylene, Pt~2 %) and chloroform-*d* (CDCl_3) ("100%", 99.96 atom %D, contains 0.03 % (v/v) TMS) were

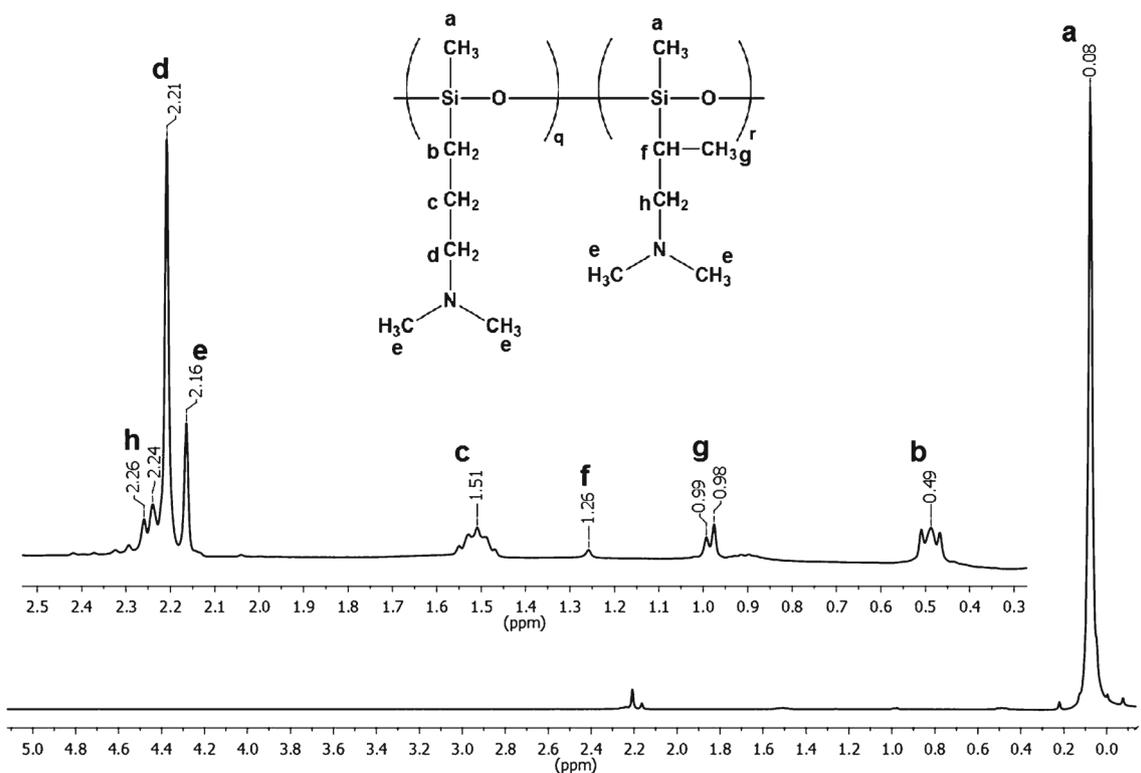


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of the PDMSMHS-1

Table 1 NMR chemical shifts for PDMSMHS-1 and PDMSMHS-QAS obtained from the hydrosilylation and quaternization reactions, respectively

Chemical shifts	^1H (δ , ppm)	^{13}C (δ , ppm)	^{29}Si (δ , ppm)
PDMSMHS-1 ^a	0.08 (–Si(CH ₃) ₂)	1.4(–Si(CH ₃) ₂)	6.7 (–Si(CH ₃) ₂) [M]
	0.49 (–Si–CH ₂ –)	15.5 (–Si–CH ₂ –)	–22.5 (OSi(CH ₃) ₂) [D]
	1.51 (–Si–CH ₂ –CH ₂ –)	30.1 (–Si–CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ –)	–23.1 (OSiCH ₃ CH ₂ –)
	2.21 (–CH ₂ –N–(CH ₃) ₂)	45.8 (–N–(CH ₃) ₂)	
	2.16 (–N–(CH ₃) ₂)	63.5 (–CH ₂ –N–)	
PDMSMHS-QAS ^{a,b}	3.35 (–N ⁺ –(CH ₃) ₂)	32.0(–(CH ₂) ₃ –N ⁺ –CH ₂ –)	7.3 (–Si(CH ₃) ₂)[M]
	3.49 (–N ⁺ –CH ₂ –)	23.0 – 33.9 (–CH ₂ –(CH ₂) ₆ –)	–21.9 (OSi(CH ₃) ₂) [D]
	1.25 (–N ⁺ –CH ₂ –(CH ₂) ₆ –)	14.4 (–(CH ₂) ₆ –CH ₃)	–24.6
	0.88 (–(CH ₂) ₆ –CH ₃)	1.4 (–Si(CH ₃) ₂)	(OSiCH ₃ (CH ₂) ₃ (CH ₃) ₂ –N ⁺ –)
	0.48 (–Si–CH ₂ –)	15.4 (–Si–CH ₂ –)	
	2.21 (–CH ₂ –N–(CH ₃) ₂)	45.7 (–N ⁺ –(CH ₃) ₂)	
	2.16 (–N–(CH ₃) ₂)	63.5 (–CH ₂ –N ⁺ –)	

^a Chemical shifts for anti-Markovnikov addition

^b ^1H -NMR confirmed the quaternization reaction

purchased from Sigma-Aldrich and used as received without further purification. Toluene ACS reagent was distilled from sodium-benzophenone prior to use; the HPLC-grade toluene (99.9 %) and HPLC-grade ethanol (99.8 %) used in the GPC/LS analysis were purchased from Karal (Mexico). All reactions were carried out under a nitrogen atmosphere.

2.2 Functionalization of PDMSMHS by Hydrosilylation Reaction

One gram of PDMSMHS, which contained a [OSi(CH₃)₂]_m hydride equivalent molecular weight of 480 g/mol (2.08 mmol of hydride), was mixed with 1.8 g (0.21 mmol) of

DMAA dissolved in 30 mL of anhydrous toluene, in a 50 mL round bottom two-necked flask equipped with a reflux condenser and a thermometer. Subsequently, 60 μL of Karstedt's catalyst was added. After the addition was complete, the mixture was vigorously stirred and heated at 90 °C for 24 h, under nitrogen atmosphere. The progress of the reaction was monitored by FTIR based on the disappearance of the Si-H band (2200 cm^{-1}). At the end of the reaction, the catalyst was removed by filtration, and the DMAA excess and solvent were eliminated by vacuum distillation to obtain the functionalized co-polysiloxane (PDMSMHS-1) as an oily product (0.86g, 6.29×10^{-2} mmol, 86 % yield).

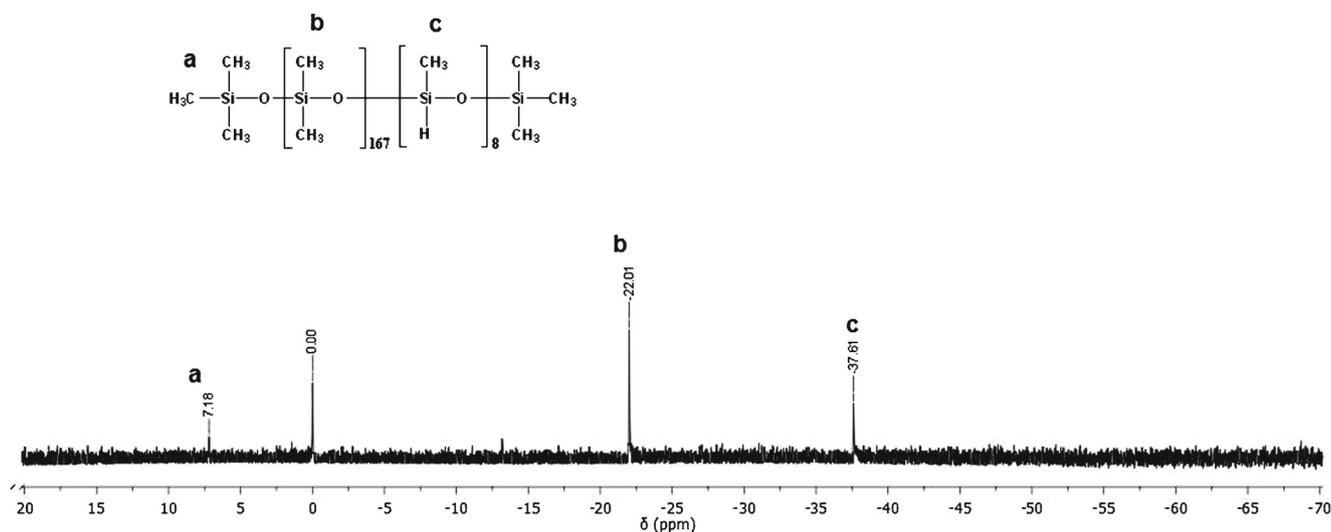


Fig. 3 ^{29}Si -NMR spectrum of the PDMSMHS

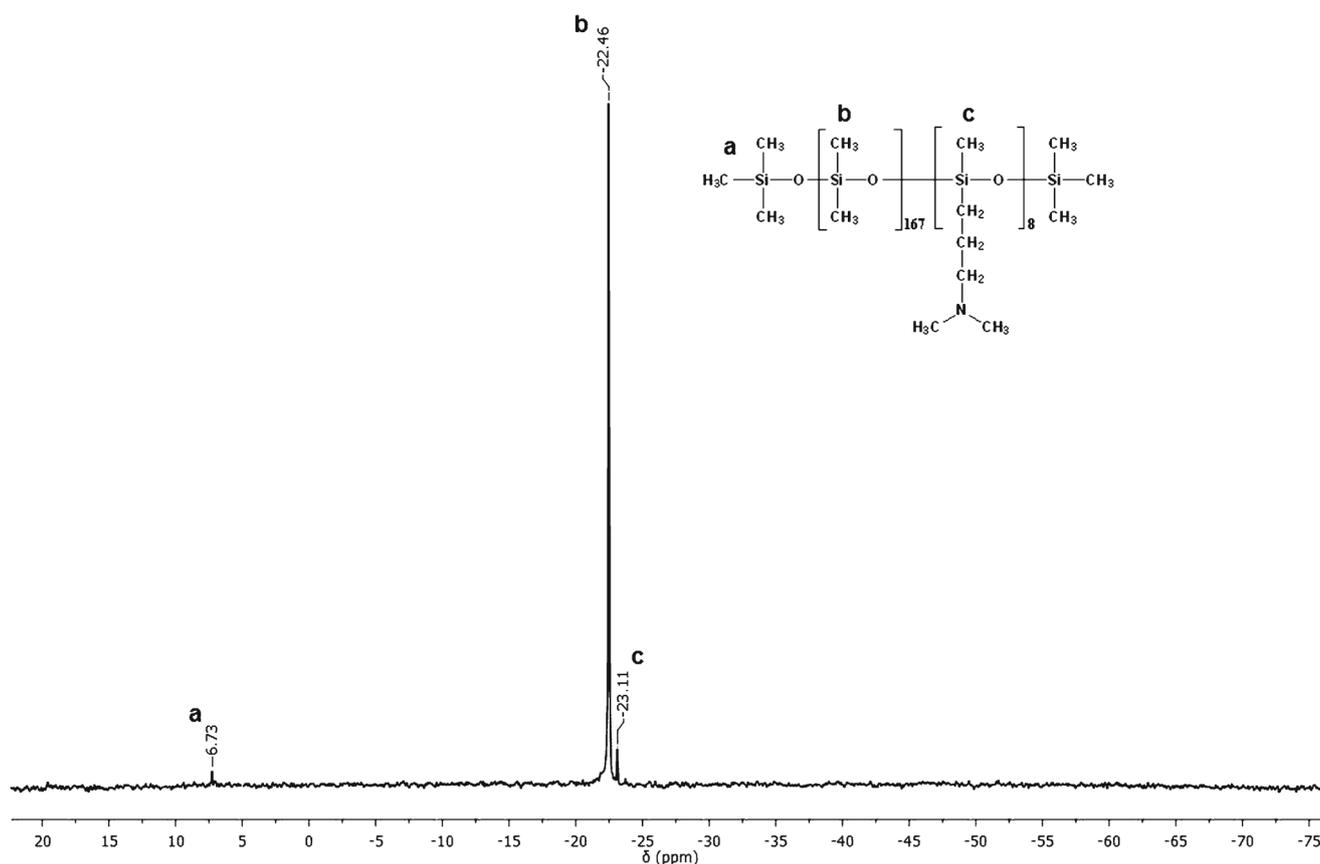


Fig. 4 ^{29}Si -NMR spectrum of PDMSMHS-1 obtained from the hydrosilylation reaction

2.3 Quaternization of PDMSMHS-1

The quaternization of PDMSMHS-1 was performed in a 25 mL round bottom two-necked flask equipped with a reflux condenser. In a typical reaction, 0.5 g of PDMSMHS-1 (4×10^{-4} mol) was mixed with 0.1 g of 1-iodooctane (2×10^{-4} mol), the quaternization reagent. The reaction was carried out at room temperature for 48 hours. At the end of the reaction, a slight increase in the viscosity was observed in the product identified as quaternized poly(dimethylsiloxane-*co*-methyl-hydridosiloxane) (PDMSMHS-QAS).

2.4 Characterization of PDMSMHS-1 and PDMSMHS-QAS

PDMSMHS-1 and PDMSMHS-QAS were characterized by ^1H , ^{13}C and ^{29}Si (s2pul sequence) NMR. The parameters used to obtain the ^{13}C NMR spectra were at $\tau = 3.744$, $nt = 12000$ and $d1 = 3$ s, and they were at $\tau = 3.744$, $nt = 12000$ and $d1 = 6$ s for the ^{29}Si NMR spectra. All spectra were obtained using a Varian 300 MHz Unity Plus spectrophotometer in CDCl_3 as solvent.

2.5 Physicochemical Characterization of PDMSMHS-1 and PDMSMHS-QAS

Increases in the refractive index for the PDMSMHS-1 and the PDMSMHS-QAS were obtained as a function of concentration (dn/dc) using GPC/LS with the following components: a static light scattering detector at multiple angles (Wyatt Technology, $\lambda = 632.8$ nm), a refractive index detector (Waters –2410) and a Varian 9012Q pump. The system allows the scattering intensity to be measured at 15 different angles as the sample elutes.

Thus, 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 [3, 37]. The mobile phase used was HPLC-grade ethanol at a constant flow speed of 1 mL/min. The system uses dn/dc to calculate the concentration at each elution volume and the mass recovery from the columns.

The value of dn/dc was obtained using a concentration of 5×10^{-3} g/mL for the samples analyzed. The dn/dc

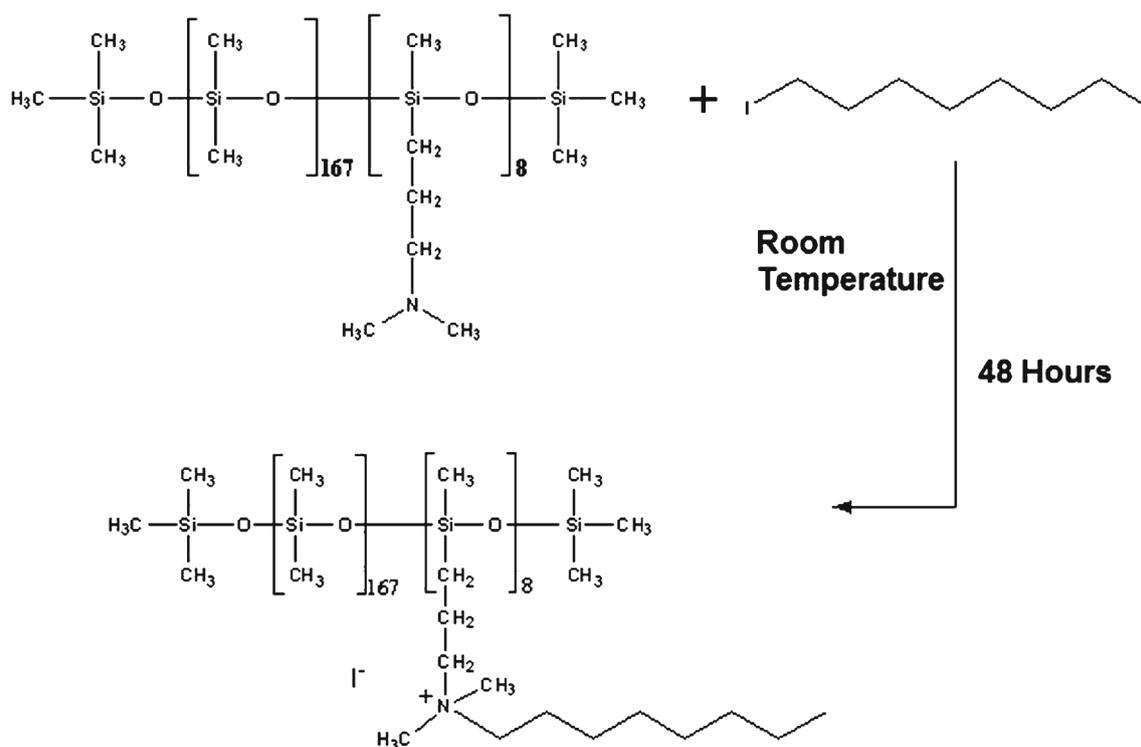


Fig. 5 Quaternization reaction of PDMSMHS-1

is the critical value to obtain the polysiloxane molecular weight. Moreover, the average molecular weight (M), second virial coefficient (A_2), and the mean square radius of gyration ($\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}$) were obtained using the static light scattering technique (SLS).

The values were calculated as a function of the concentration: at low concentrations, M and $\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}$ for a specific volume were determined from the R_θ/K^*c as a function of $\text{Sin}^2(\theta/2)$ (Debye Plot). The intersection with the y-axis yields the M , and the slope at low angles yields the $\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}$. In addition, the value of A_2 was obtained from the same plot by limiting the projection angle to zero [10, 38].

3 Results and Discussion

3.1 Functionalization of Poly(dimethylsiloxane-*co*-methylhydrosiloxane) (PDMSMHS) and Characterization of Functionalized Poly(dimethylsiloxane-*co*-methylhydrosiloxane) (PDMSMHS-1)

The functionalization of poly(dimethylsiloxane-*co*-methylhydrosiloxane) (PDMSMHS) containing 3–4 % of Si-H groups with amino side groups by catalytic hydrosilylation [12, 31] using Karstedt's catalyst (Fig. 1) is an efficient

method to introduce functional groups to siloxane chains [14, 16, 18, 31]. The low percentage of Si-H groups was selected in this study looking forward to avoid modification of the physicochemical properties of the co-polysiloxanes. An excess of dimethylallylamine (DMAA) over the Si-H groups in PDMSMHS was used due to the volatility of DMAA. Hydrosilylations using platinum catalysts in general undergo anti-Markovnikov addition of hydrosilane groups to the carbon-carbon double bonds. However, the reaction catalyzed by Karstedt's catalyst tends to afford some degree of Markovnikov addition [2]. In the reaction performed for PDMSMHS-1, the ratio between $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$ obtained from anti-Markovnikov addition and $-\text{Si}-\text{CHCH}_3-\text{CH}_2-\text{N}-$ generated from Markovnikov addition is about 1:1. The ratio was calculated by $^1\text{H-NMR}$ integration of peaks at 0.49 ppm (b in Fig. 2) from anti-Markovnikov addition and 0.98 ppm (g in Fig. 2) from Markovnikov addition.

PDMSMHS-1 was characterized using $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and $^{29}\text{Si-NMR}$. $^1\text{H-NMR}$ was used to confirm reaction completion as no peaks were observed at 5.83 ppm (m, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) and 5.12 ppm (t, $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$). In addition, new peaks appeared at 0.49 ppm (t, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$), 1.51 ppm (m, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$) and 2.21 ppm (s, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}$) (Fig. 2). The $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum showed signals at: 1.4 ppm (s,

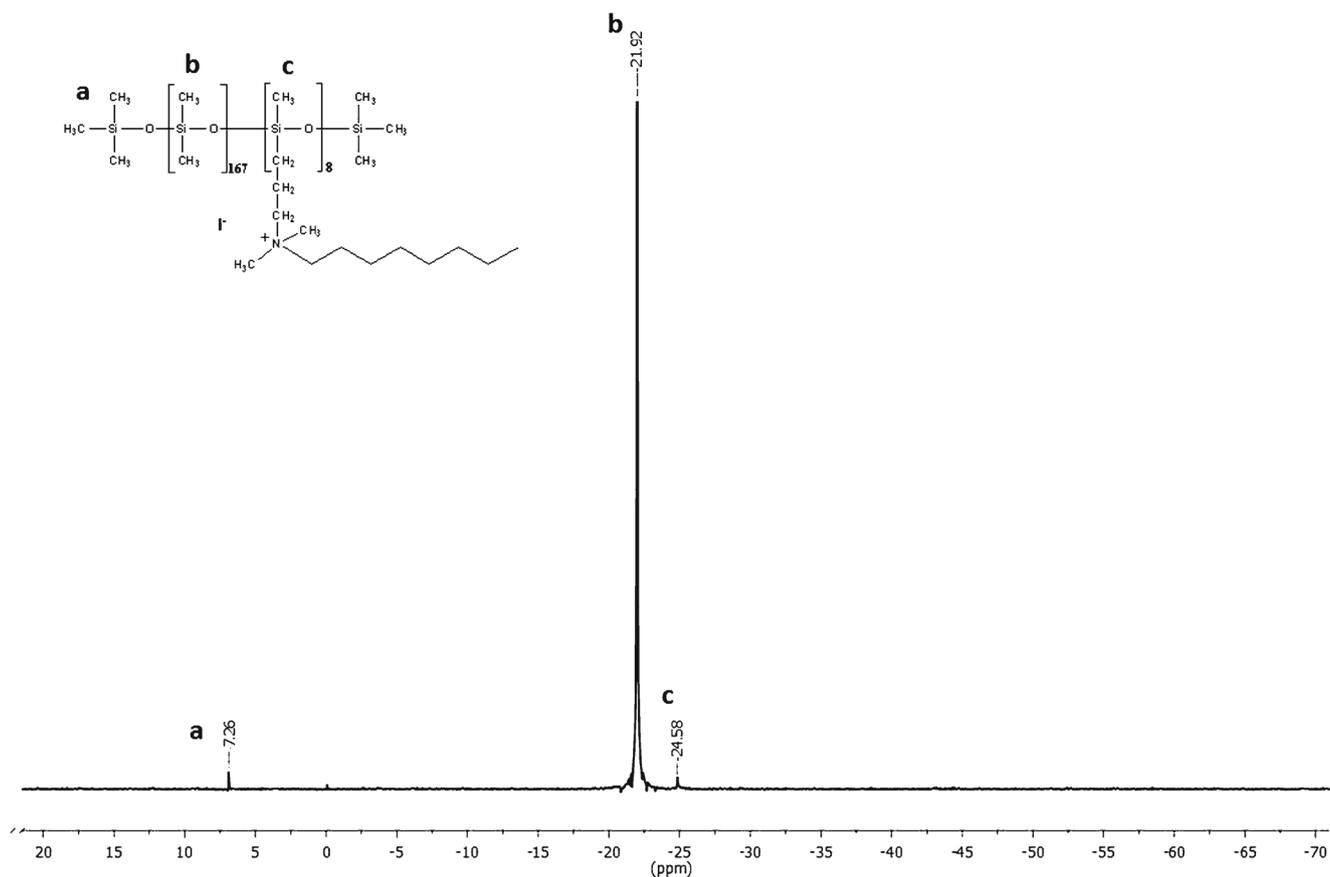


Fig. 6 ^{29}Si -NMR spectrum of PDMSMHS-QAS

1C, $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 15.5 ppm (s, 1C, $-\text{Si}-\text{CH}_2-$), 30.1 ppm (s, 1C, $-\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 45.8 ppm (s, 2C, $-\text{N}-(\text{CH}_3)_2$) and 63.5 ppm (s, 1C, $-\text{CH}_2-\text{N}-$) (Table 1). ^1H -NMR and ^{13}C -NMR chemical shifts provide clear evidence of the formation of PDMSMHS-1.

In addition, ^{29}Si NMR spectra were also obtained for PDMSMHS (non-functionalized) and PDMSMHS-1. The PDMSMHS spectrum showed three signals: a low intensity signal at 7.2 ppm (a), ascribed to the trimethylsilyl $[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]$ (M) group, a high intensity signal at -22.1 ppm (b) typical for $[\text{OSi}(\text{CH}_3)_2]_m$ (D) group, and a resonance at -37.6 ppm (c) for $[\text{OSiCH}_3\text{H}]_n$ groups (Fig. 3).

After hydrosilylation, signals corresponding to the terminal group M at 6.7 ppm (a) and D at -22.5 ppm (b) remain and a new ^{29}Si signal was observed at -23.1 ppm (c), which corresponds to the $[\text{OSiCH}_3(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ group (Fig. 4 and Table 1).

3.2 Quaternization of PDMSMHS-1 and Characterization of PDMSMHS-QAS

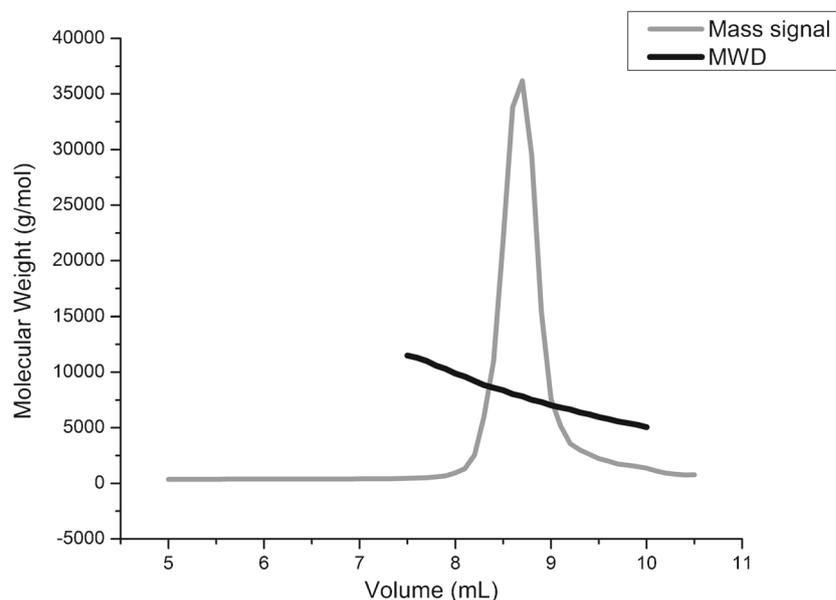
Once PDMSMHS-1 was obtained with pendant tertiary amino groups, it was subsequently quaternized using 1-iodooctane. The reaction is presented in Fig. 5. As it has

Table 2 Experimental values of the analyzed polysiloxanes with the GPC/LS

Polymer	Injected Mass $\times 10^4$ (g)	Calculated Mass $\times 10^4$ (g)	(dn/dc)* (cm^3g^{-1})	M (kgmol^{-1})	$\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle$ $\times 10^{-3}$ (nm^2)	A_2 (molmLg^{-2})
PDMSMHS-1	1.5	1.4	0.277	10.1	6.1	8.87×10^{-3}
PDMSMHS-QAS	1.5	1.4	0.277	5.3	6.6	1.51×10^{-2}

*The relative uncertainty was 10–15 % due to the presence of cyclosiloxanes [10]

Fig. 7 Molecular Weight Distribution (MWD) for PDMSMHS-1 in ethanol. The mass signal is presented as background (dimensionless)



been widely reported the quaternization can be performed to synthesize polymeric systems potentially soluble in polar solvents [31–36]. The quaternized product (PDMSMHS-QAS) was characterized using $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ and $^{29}\text{Si-NMR}$. The $^1\text{H-NMR}$ spectrum showed two new peaks: one of low intensity at 3.35 ppm, which corresponds to the (s, $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$) group and another at 3.49 ppm, which corresponds to the (s, $-\text{N}^+-\text{CH}_2-$) group (Table 1). A relative decrease of the dimethylamino protons was observed. The $^{13}\text{C-NMR}$ spectrum showed new signals at: 32.0 ppm (s, 1C, $-(\text{CH}_2)_3-\text{N}^+-\text{CH}_2-$), 23.0–33.9 ppm (s, 6C, $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-$) and 14.4 ppm (s, 1C, $-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$) which correspond to the carbons of 1-iodooctane (Table 1). $^1\text{H-NMR}$ and $^{13}\text{C-NMR}$ chemical shifts provide clear evidence of the formation of PDMSMHS-QAS.

PDMSMHS-QAS was also examined by $^{29}\text{Si-NMR}$. The spectrum showed signals at: 7.3 ppm (a) that corresponds to the terminal group M, at -21.9 ppm (b) typical for a D group and a ^{29}Si signal was observed at -24.6 ppm (c), which corresponds to the $[\text{OSiCH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3)_2-\text{N}^+-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3]$ group (Fig. 6 and Table 1). These $^{29}\text{Si-NMR}$ chemical shifts give clear evidence of the formation and stability of the product.

3.3 PDMSMHS-1 and PDMSMHS-QAS dn/dc , M_w , $\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}$, and A_2

In order to analyze the solubility of PDMSMHS-1 and PDMSMHS-QAS in ethanol the physicochemical characterization using the GPC/LS technique, previously described [3] was carried out. The experimental values obtained by

this technique were: dn/dc , M_w , $\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}$, and A_2 (Table 2). The dn/dc value is critical in the molecular weight determination of PDMSMHS-1 and PDMSMHS-QAS and was obtained by GPC/LS. The concentration used was 5×10^{-3} g/mL. The dn/dc for these systems has not been previously reported.

Based on the Table 2 data, the difference between the sample mass injected into the GPC/LS and the sample mass calculated by this system validates the value of dn/dc obtained. On the other hand, the value obtained for M indicates the polymer chains are of low molecular weight which means lower energy requirements for dissolution. The polymer-solvent interactions characterized by A_2 indicate that ethanol is a good solvent for these polymers. As noted above Villegas [5, 10] found that PDMS has good solubility in toluene as indicated by the A_2 value obtained (28×10^{-4} molmLg $^{-2}$). Huglin and Sokro [40] reported a value of $A_2 = 14 \times 10^{-4}$ molmLg $^{-2}$ ($M_w = 9.3 \times 10^2$ gmol $^{-1}$) and $A_2 = 13.7 \times 10^{-4}$ molmLg $^{-2}$ ($M_w = 1.2 \times 10^3$ gmol $^{-1}$) at $\lambda = 436$ nm at 25°C for PDMS solutions in toluene. Subsequently, a similar PDMS/toluene sample was investigated by Edwards et al.[41] exhibiting an A_2 value of 8×10^{-4} molmLg $^{-2}$.

Figure 7 shows a typical MWD obtained from the GPC/LS. In this figure, the polymer species (between 7.5 and 10 mL) contain chains of high and low molecular weight. The physicochemical parameters of PDMSMHS-1 (M , $\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}$ and A_2) already described and presented in Table 2 were calculated over this interval.

As can be seen, the low percentage (3–4 %) of substituted amino groups modifies the solution properties of the

co-polymer studied. To elucidate their potential utility for coating applications, diffusivity calculations for coatings on different substrates are under way.

The synthesized polymers appear to be suitable for the preparation of environmentally friendly coatings.

Currently, information regarding the characterization of PDMSMHS-1 and PDMSMHS-QAS in polar solvents with GPC/LS is lacking in the literature, which precludes a comparative analysis with the results of this study.

4 Conclusions

PDMSMHS functionalization with amino side groups and subsequent quaternization was achieved. The physicochemical study shows that both PDMSMHS-1 and PDMSMHS-QAS with a low percentage of substituent (3–4%) are readily soluble in a polar solvent (ethanol). These results pave the way for using these systems as coatings in a polar carrier, so it will be necessary for additional studies related to diffusive processes in solution and further application tests on different substrates.

Acknowledgments Antonio Guerra-Contreras wishes to thank Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT-Mexico) and the University of Guanajuato, Guanajuato, Mexico for financial support.

References

- West R, Allcock H, Mark J (2005) Polysiloxanes and Related Polymers, Inorganic Polymers, 2nd edn. Oxford University Press, New York, p 154
- Jones G, Wataru A, Chojnowski J (2001) Silicon Containing Polymers and Technology of their Synthesis and Applications. Kluwer, Dordrecht, pp 17–42, 185–213
- Vallejo-Montesinos J, Villegas A, Jacobo-Azuara A, Martínez JM, Ramírez E, Cervantes J (2012) *J Inorg Organomet Polym* 22(4):671–928
- Gaspar PP, West R (1998). In: Rappoport Z, Apeloig Y (eds) *In The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, vol 2, 2nd edn. John Wiley and Sons, New York, pp 2463–2568. Chapter 43
- Villegas JA, Cervantes J (2006) *Revista Mexicana de Física* 52(6):507–514
- MacKenzie-Kenneth JD, Komphanchai S, Fletcher RA (2008) *Ceram Eng Sci Proc* 28(9):249–256
- Gonzaga F, Yu G, Brook MA (2009) *Chem Commun* 13:1730–1732
- Rahimi A, Shokrolahi P (2001) *Int J Inorg Mater* 3:843–847
- De Jaeger R, Gleria M (2007) *Inorganic Polymers*, Nova Science Publishers, Chapter 2: Silicones in Industrial Applications, pp. 61–161
- Villegas JA, Olayo R, Cervantes J (2003) *J Inorg Organomet Polym* 13(4):205–222
- Loos K, Jonas G, Stadler R (2001) *Macromol Chem Phys* 202:3210–3218
- Marciniak B (1992) *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*, 1st edn. Pergamon Press, Oxford
- Safa KD, Tofangdarzadeh S, Hassanpour A (2009) *J Organomet Chem* 694:4107–4115
- Xu Y, Tang S (2001) *Huagong Jinzhan* 20(1):31–35
- Putzien S, Nuyken O, Kühn FE (2010) *Prog Polym Sci* 35:687–713
- Jankowiak M, Maciejewski H, Gulinski J (2005) *J Organomet Chem* 690:4478–4487
- Zak P, Skrobanska M, Pietraszuk C, Marciniak B (2009) *J Organomet Chem* 694:1903–1906
- Cui M, Li Z, Huang X, Xi J, Tang X, Zheng S (2005) *Polymer* 46:9162–9169
- Teixeira A, Guardani R, Braun A, Oliveros E, Nascimento C (2005) *Chem Eng Process* 44:923–931
- Xie K, Hou A, Shi Y, Yu J (2007) *Color Technol* 123:293–297
- Yahaya GO, Brisdon BJ, Maxwell M, England R (2001) *J Appl Polym Sci* 82:808–817
- Abe Y, Gunji T (2004) *Prog Polym Sci* 29:149–182
- Xie K, Yu J, Jiang D (2007) *J Appl Polym Sci* 106:1256–1262
- Hou A, Yu J, Shi Y (2008) *Eur Polym J* 44:1696–1700
- Bes L, Huan K, Khoshdel E, Lowe M, McConville C, Haddleton D (2003) *Eur Polym J* 39:5–13
- David P, Dworak M, Soucek D (2007) *Macromol Chem Phys* 208:2502–2509
- Yining L, Paschalis A (2002) *J Phys Chem B* 106:10845–10853
- Kongliang X, Yanhong Y, Hongdong L (2010) *J Dispersion Sci Technol* 31:1344–1349
- Kongliang X, Keyu H, Yi C (2010) *Iran Polym J* 19(6):447–455
- Hou A, Si C (2010) *J Dispersion Sci Technol* 31:102–107
- Majumdar P, Lee E, Patel N, Stafslin SJ, Daniels J, Chisholm BJ (2008) *J Coat Technol Res* 5(4):405–417
- Jun-Jie K, Wei-Ying L, Yuan L, Xue-Oing L, Xu-Rui X, Shi-Bi F (2004) *Polym Adv Technol* 15:61–64
- Kongliang X, Lei X, Yaqi S (2008) *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics* 1(2):151–156
- Ye S, Majumdar P, Chisholm B, Stafslin S, Chen Z (2010) *Langmuir* 26(21):16455–16462
- Majumdar P et al. (2008) *Biofouling: The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research* 24(3):185–200
- Hou A, Shi Y (2009) *Mater Sci Eng B* 163:99–104
- Vallejo-Montesinos J, Villegas A, Jacobo-Azuara A, Martínez JM, Ramírez-Oliva E, Romero-Izquierdo A, Cervantes J (2012) *J Appl Organomet Chem* 26:362–368
- Huglin MB (2003) *Light scattering from Polymer Solutions*. *J Polym Science, Polym Lett Ed.* doi:10.1002/pol.1973.130110113
- Byoung GK et al. (2008) *Macromol Res* 16(1):36–44
- Huglin MB, Sokro MB (1980) *Polymer* 21:651
- Edwards CJC, Stepto RFT, Semlyen JA (1982) *Polymer* 23: 869

APÉNDICE A: Generalidades sobre Teorías de Disoluciones Poliméricas

A.1 Generalidades sobre las Teorías Termodinámicas Combinatorias

En el estudio de las cadenas cortas no perturbadas, donde el promedio cuadrático de la distancia extremo-extremo $\langle R^2 \rangle$ no es proporcional a n enlaces, un modelo molecular útil es el modelo de cadena helicoidal tipo gusano (HW) ^[1-3]. Este modelo semicuantitativo explica el comportamiento de la función de interpenetración (ψ) entre polímeros como una función de los valores de los parámetros del modelos HW determinados a partir de un análisis del promedio cuadrático del radio de giro no perturbado ($\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle_0$) y del factor de expansión del radio de giro (α_s^2) ^[4]. El modelo de cadena HW puede ser descrito esencialmente en términos de tres parámetros: la constante de curvatura (κ_0), la constante de torsión helicoidal (τ_0) que denota el mínimo de energía elástica y el parámetro de rigidez estática (λ^{-1}). Para ψ , la cual no es una función universal de α_s^2 , el cambio respecto a α_s^2 no solo depende del peso molecular del polímero sino también de la fuerza del volumen excluido (o poder del disolvente = B) ^[5]. Así, en el esquema de los dos parámetros (TP), ψ es una función únicamente del parámetro α_s^3 y del volumen excluido (z) ^[4-6]. Esta es una característica esencial del esquema TP. Yamakawa y colaboradores propusieron un método para examinar el acuerdo entre la teoría y los experimentos que involucran interacciones en una solución polimérica, basándose en la correlación entre α_s y ψ ^[7]. Aunque varias teorías básicas de α_s^2 y ψ han sido desarrolladas en la termodinámica de soluciones poliméricas, si insistimos en la consistencia de las teorías de interacciones intra- e inter-moleculares, hay varias expresiones para ψ que pueden ser escogidas para una teoría dada de α_s^2 . Hay básicamente solo tres combinaciones consistentes: (1) La teoría original de Flory-Krigbaum-Orofino para ψ (FKO_O) [Ec. (15)] y la teoría original de Flory para α_s^2 (F_O) [Ec. (16)], (2) la teoría modificada de FKO (FKO_M) para ψ [Ec. (17)] y la teoría modificada de Flory para α_s^2 (F_M) [Ec. (18)], y (3) la teoría de Yamakawa-Kurata para ψ (KY) [Ec. (19)] y la teoría de Yamakawa-Tanaka para α_s^2 (YT) [Ec. (20)].

$$\psi = \frac{\left[\ln \left(1 + 2.30 \frac{z}{\alpha_s^3} \right) \right]}{2.30} \quad (15)$$

$$\alpha_s^2 - 1 = 2.60 \frac{z}{\alpha_s^3} \quad (16)$$

$$\psi = \frac{\left[\ln \left(1 + 5.73 \frac{z}{\alpha_s^3} \right) \right]}{5.73} \quad (17)$$

$$\alpha_s^2 - 1 = 1.276 \frac{z}{\alpha_s^3} \quad (18)$$

$$\psi = 0.547 \left[1 - \left(1 + 3.903 \frac{z}{\alpha_s^3} \right)^{-0.468} \right] \quad (19)$$

$$\alpha_s^2 = 0.541 + 0.459(1 + 6.04z)^{0.45} \quad (20)$$

Estas teorías están descritas a detalle en las referencias ^[6-11]. El valor teórico del A_2 es calculado a partir de la teoría de Yamakawa-Stockmayer (YS; Ec. 21).

$$A_2 = 4\pi^{3/2} N_A \left(\frac{\left((RMS_{radius})^2 \right)^{3/2}}{M^2} \right) \psi \quad (21)$$

Es importante mencionar que las teorías termodinámicas combinatorias fueron diseñadas para polímeros flexibles y del tipo gaussiano, es decir, polímeros de alto peso molecular por lo que, dependiendo del sistema estudiado, pueden no ajustarse al valor experimental.

A.2 Generalidades sobre la Teoría Analítica de Correlaciones de Conectividad Inducida (TACCI)

Las cadenas poliméricas tienen diferentes conformaciones en función de las interacciones entre sus monómeros. Si las interacciones son predominantemente repulsivas, como en el caso de buenas soluciones de disolvente, los polímeros se hinchan, mientras que si sus interacciones son atractivas, como en el caso de un mal disolvente, las cadenas se contraen.

Entre estos dos casos hay una condición especial, llamado punto- θ , en las que la interacción efectiva entre los monómeros es cero y la cadena es casi ideal. Compensación similar de interacciones atractivas y repulsivas de partes monoméricas se produce en polímeros fundidos y soluciones concentradas. En soluciones semidiluidas las interacciones efectivas se desvanecen en escalas de longitud mayor que la longitud de correlación ξ debido al apantallamiento del volumen excluido que rodea a las cadenas. Los polímeros con desaparición de interacciones efectivas, como en disolventes- θ , son tradicionalmente descritos por modelos de cadena ideal ^[12-22]. En una cadena ideal no hay interacciones entre monómeros que están muy separados a lo largo del polímero. Las interacciones de monómeros vecinos a lo largo del polímero (debido a la rigidez de la cadena o el impedimento estérico local) conducen a correlaciones con decaimiento exponencial en las direcciones de los vectores a_i y a_j de enlaces i y j separados por la distancia $s = a|i - j|$ a lo largo de la cadena.

$$h(s) \equiv \frac{\langle a_i a_j \rangle}{a^2} \sim e^{-s/l_p} \quad (22)$$

donde a es la longitud de enlace y l_p es la longitud de persistencia. Un rápido decaimiento de las correlaciones del vector de enlace resulta en estadísticas de caminante al azar de la cadena en escalas de longitud curvilínea más grandes que la longitud persistencia l_p . El concepto de la longitud de persistencia es ampliamente utilizado para la caracterización de la flexibilidad del polímero ^[23-27]. Polímeros con longitud de persistencia, l_p del orden de varias longitudes de enlace, a , son llamados flexibles, mientras que cadenas con $l_p \gg a$ son llamados semiflexibles.

La asunción de idealidad de cadenas en soluciones concentradas se demostró recientemente que es incorrecta ^[28]. Utilizando tanto simulaciones por computadora y estimaciones teóricas se demostró que la función de correlación del vector de enlace $h(s)$ en soluciones semidiluidas decae como ley de potencia de la distancia curvilínea s entre enlaces

$$h(s) \sim s^{-3/2} \quad (23)$$

Este inesperadamente lento decaimiento de las correlaciones fue explicado por el efecto de la correlación de agujero ^[29], lo que lleva a la compresión relativa de la cadena con respecto a su estado ideal. Observe que el efecto de la correlación de agujero es la característica destacada de soluciones concentradas de cadenas de polímero y está ausente para cadenas en soluciones- θ diluidas. Dado que la interacción entre monómeros en el punto teta es compensada por su interacción con las moléculas del disolvente, uno ingenuamente puede esperar observar el comportamiento del tipo ideal de tales cadenas.

Sin embargo, en la teoría analítica de correlaciones de conectividad inducida desarrollada por Shirvanyants y colaboradores ^[30] demostraron que los polímeros en soluciones- θ diluidas no son ideales y exhiben el mismo decaimiento de ley de potencias de la función de correlación de enlace (Ec 23). Demostraron que el comportamiento de la cadena ideal en el punto- θ se destruye debido a la interacción efectiva de conectividad inducida entre monómeros que están lejos uno del otro a lo largo de la cadena. Tales monómeros interactúan cuando se acercan entre sí en el espacio, pero las contribuciones de las partes de atracción y repulsión de la interacción con el segundo coeficiente del virial efectivo se compensan entre sí en el punto- θ . El principal resultado de este trabajo es que la conectividad de los monómeros de la cadena conduce a correlaciones adicionales en su posición relativa en el espacio causando una compensación incompleta de las interacciones de atracción y repulsión en el punto-teta. La conectividad de los monómeros en la cadena disminuye ligeramente la probabilidad de que los dos monómeros se encuentren dentro de rango del pozo atractivo del potencial de interacción. La magnitud de este efecto depende de la distancia entre los dos monómeros a lo largo del contorno de la cadena. Esta probabilidad conduce a una interacción adicional efectiva de dos monómeros que pertenecen a la misma cadena.

La importancia de esta teoría es que te permite obtener el valor de las dimensiones no perturbadas ($\langle RMS_{radius}^2 \rangle_0$) (Ec. 24) de cualquier sistema, estas dimensiones son de suma importancia para el cálculo del factor de expansión (α_s^2).

$$\langle RMS_{radius}^2 \rangle_0 = \frac{abn_k}{6} - \frac{31}{12} \tilde{A} a^2 \sqrt{n_k} + \frac{4\tilde{A}\gamma^{1/2}}{2} a^2 \quad (24)$$

Donde a es la longitud de enlace, $\gamma = 0.76 \text{ nm}$, $\tilde{A} = 0.26$ y b se obtiene a partir de la ecuación (25)

$$b = a \left(1 - \frac{4\tilde{A}}{\gamma^{-1/2}} - \frac{4B}{\gamma^{-1/2}} \right) \quad (25)$$

Donde $B = 0$ en condiciones θ y se deriva de la ecuación (26) y finalmente n_k , el cual es el número de “blobs” en la cadena, es calculado mediante la ecuación (27).

$$\tilde{B} = \tilde{B}_0 \left(1 - \frac{\theta}{T} \right) = 0 \quad (26)$$

$$n_k = \frac{L}{b} \quad (27)$$

Donde L es la longitud de contorno y se calcula a partir de la ecuación (28)

$$L = 2aN \quad (28)$$

Donde N es el grado de polimerización. Esta teoría se describe a detalle en las referencias [30, 48]

A.3 Generalidades sobre la Teoría Universal del Segundo Coeficiente del Virial

El comportamiento de las cadenas de homopolímero a concentraciones muy bajas ha atraído considerable atención [7,31-33]. En particular, se han utilizado simulaciones Monte Carlo (MC) para generar caminantes al azar independientes para varios sistemas modelo de homopolímero a dilución infinita [34-42]. En todos estos modelos las interacciones monómero-monómero se toman a ser del tipo van der Waals; que consisten en una repulsión de núcleo-duro (hard-core) y una atracción de corto alcance. A altas temperaturas, o en condiciones de buen disolvente, las interacciones repulsivas dominan y el polímero se hincha con relación a un ovillo al azar (random coil). Alternativamente a bajas temperaturas o en condiciones de mal disolvente, dominan las interacciones atractivas y las cadenas colapsan en glóbulos densos. La observación experimental de macromoléculas aisladas en

el estado colapsado es muy difícil, ya que en condiciones de mal disolvente el polímero ya no es soluble y precipita en la solución. A temperaturas intermedias, entre los regímenes de buenos y malos disolventes, el polímero está en una condición de disolvente- θ , es decir, a temperaturas cercanas al punto- θ . El verdadero punto- θ (θ_∞) se define como la temperatura a la cual el segundo coeficiente del virial entre dos cadenas infinitamente largas es cero ^[31]. Esta definición es, por supuesto, no práctica ya que no se pueden realizar ni experimentos ni simulaciones por computadora sobre cadenas infinitamente largas, y la definición empírica más común del punto- θ es la temperatura a la cual el segundo coeficiente del virial entre cadenas de longitud finita es cero ^[33] (utilizamos la notación θ_n para representar la temperatura- θ de una cadena de longitud finita). Se obtiene así una temperatura la cual puede depender del número de enlaces en la cadena, n , y la verdadera temperatura- θ se obtiene en el límite

$$\theta_\infty = \lim_{n \rightarrow \infty} \theta_n \quad (29)$$

Anteriormente, varios estudios de simulación de computadora han evaluado el punto-teta siguiendo esta definición de la temperatura-teta ^[34-36,38,40,42]. Estos modelos muestran un comportamiento diferente de lo observado en los experimentos; esto es, una fuerte dependencia de n con θ_n , mientras que los estudios experimentales encuentran ya sea una muy débil dependencia ^[43] o ninguna dependencia ^[44] de n con θ_n .

El segundo coeficiente del virial, A_2 , de una solución polimérica es una propiedad importante, ya que describe las interacciones entre pares de moléculas, y ha sido el tema de numerosos estudios teóricos y experimentales ^[7,33] Una expresión para el segundo coeficiente del virial en términos de los potenciales de interacción puede ser obtenida a partir de mecánica estadística estándar como ^[45]

$$A_2 = -\frac{2\pi N_A}{M^2} \int_0^\infty R^2 \left[\exp\left(-\frac{U(R)}{k_B T}\right) - 1 \right] dR \quad (30)$$

Donde M es la masa molar de las moléculas y $U(R)$ es considerada como una interacción intermolecular efectiva entre las moléculas de la cadena cuyos centros de masa están separados por una distancia R , es decir, un potencial de fuerza media que es dependiente

del disolvente y de la temperatura y corresponde a un promedio de todas las posibles conformaciones de la cadena (es decir, el promedio de todas las conformaciones internas de cada cadena y sobre todas las orientaciones de cada cadena con respecto al vector intermolecular entre los centros de masa de las dos moléculas, R). La tarea de evaluar el segundo coeficiente del virial entre dos moléculas de cadena mediante simulación por computadora por lo tanto se reduce a la evaluación de $U(R)$.

Los métodos más populares de la evaluación de $U(R)$ se basan en la idea de que la interacción intermolecular efectiva puede ser expresada como el promedio de la energía de interacción intermolecular, $U_{12}(R, \alpha_1, \alpha_2)$, entre la cadena 1 con conformación α_1 y la cadena 2 con conformación α_2 [7]

$$U(R) = -k_B T \ln \left\langle \exp \left(- \frac{U_{12}(R, \alpha_1, \alpha_2)}{k_B T} \right) \right\rangle_{\alpha_1 \alpha_2} \quad (31)$$

Donde $\langle \rangle_{\alpha_1, \alpha_2}$ denota un promedio de conformaciones de dos cadenas sin interacciones entre cadenas. El promedio en la ecuación (31) normalmente es evaluado mediante la generación de muchos pares de cadenas de longitud deseada de manera independiente y calculando $U_{12}(R, \alpha_1, \alpha_2)$ entre las dos cadenas a muchas separaciones aleatorias y orientaciones relativas entre sí. Este método se ha vuelto popular ya que ha demostrado ser un método eficiente para la evaluación de $U(R)$ en condiciones de buen disolvente. En condiciones de mal disolvente, donde las dos cadenas colapsan en un solo glóbulo denso, este método no es muy eficiente debido a la muy baja probabilidad de generar dos cadenas de forma independiente que se entrelacen unas con otras. Además, este método es ineficiente para los sistemas que contienen disolvente, ya que las partículas de disolvente tendrían que estar equilibradas alrededor de las dos cadenas después de que se generan pero antes de calcular la energía de interacción intermolecular. Utilizar este método altamente ineficiente para examinar los efectos de las propiedades de los disolventes (por ejemplo, la densidad) en el segundo coeficiente del virial consumiría mucho tiempo y por tanto, es deseable disponer de un método para evaluar $U(R)$ durante el curso de una simulación directa de dos cadenas de polímero.

La teoría universal del segundo coeficiente del virial propuesta por Withers y colaboradores ^[46] surge de la evaluación del segundo coeficiente del virial, A_2 , utilizando un nuevo método inspirados por el trabajo teórico de Grosberg y Kuznetsov, para tres tipos de modelos de cadenas poliméricas, una con enlaces rígidos y dos con enlaces flexibles de diferente rigidez, que contienen $(n+1) = 2, 4, 8$ y 16 monómeros. Withers y col. ^[46] llevan a cabo la aplicación de esta teoría para el caso simple de un par de partículas Lennard-Jones donde los resultados obtenidos por la simulación se comparan con la evaluación numérica exacta. Posteriormente realizan una comparación para cadenas cortas de homopolímeros, junto con estudios previos de simulación de modelos similares. También comparan sus resultados numéricos del segundo coeficiente virial con resultados experimentales y demuestran que los datos de simulación pueden ser colapsados en una curva universal junto con los datos experimentales sin el uso de ningún parámetro ajustable.

Para comparar los resultados de la simulación con los resultados experimentales y que colapsen en una sola curva universal, observaron que en el régimen teta la energía de interacción entre dos cadenas de solapamiento es menor que la energía térmica, de tal manera que las cadenas se interpenetran entre sí y los monómeros interactúan directamente. El segundo coeficiente del virial es por lo tanto proporcional al volumen excluidos v de un segmento Kuhn

$$A_2 = \frac{N_A v}{2M_0^2} \quad (32)$$

Donde M_0 es la masa molar de un segmento de Kuhn y N_A es el número de Avogadro. El parámetro de interacción de la cadena Z_{th} , el cual es la raíz cuadrada del número de “blobs” térmicos por cadena, esta expresado por:

$$Z_{th} = \left(\frac{N}{N_{th}} \right)^{1/2} \quad (33)$$

Donde

$$N_{th} = \left(2C_1 \frac{b^3}{v} \right)^2 \quad (34)$$

Es el número de segmentos de Kuhn en un “blob” térmico y C_1 es una constante numérica con valor de 0.20 ± 0.02 . Este parámetro de interacción Z_{th} puede por lo tanto ser escrito en términos de la longitud de un segmento de Kuhn b y su volumen excluido v .

$$Z_{th} = \frac{1}{2C_1} \frac{v}{b^3} N^{1/2} \quad (35)$$

Combinando esta expresión con la ecuación (32) uno puede obtener la relación entre el segundo coeficiente del virial A_2 y el parámetro de interacción Z_{th}

$$A_2 = C_1 \frac{N_A b^3}{M_0^{3/2} M^{1/2}} Z_{th} \quad \text{para } Z_{th} < 1 \quad (36)$$

En buenos disolventes las cadenas se repelen entre si fuertemente y no se interpenetran. Debido a que el volumen excluido por una cadena es del orden de su volumen penetrado, R^3 ,

$$A_2 \propto \frac{N_A R^3}{M^2}, \quad (37)$$

Donde la hinchazón relativa de las cadenas en buen disolvente es

$$\frac{R}{bN^{1/2}} \propto Z_{th}^{0.176} \quad (38)$$

El segundo coeficiente del virial en el régimen de buen disolvente está dado por

$$A_2 \propto \frac{N_A b^3}{M_0^{3/2} M^{1/2}} Z_{th}^{0.528} \quad \text{para } Z_{th} > 1 \quad (39)$$

Combinando las ecuaciones (36) y (39) y reordenando para obtener cantidades adimensionales se puede escribir

$$A_2 M^{1/2} \frac{M_0^{3/2}}{N_A b^3} = C_1 \begin{cases} Z_{th} & Z_{th} < 1 \\ Z_{th}^{0.528} & Z_{th} > 1 \end{cases} \begin{matrix} \text{(Disolvente } \theta) \\ \text{(Buen Disolvente)} \end{matrix} \quad (40)$$

Tomando en cuenta la dependencia lineal del parámetro del volumen excluido v sobre la temperatura efectiva

$$v = 2C_1C_2b^3 \left(\frac{T-\theta_n}{T} \right) \quad (41)$$

Podemos relacionar el parámetro de interacción Z_{th} con la temperatura reducida

$$Z_{th} = C_2N^{1/2} \frac{T-\theta_n}{T} \quad (42)$$

Donde C_2 es otra constante numérica cuyo valor es 2.02 ± 0.08 .

Aunque el colapso de los datos es excelente, hay que señalar que el uso solo cadenas cortas en el estudio actual significa que los puntos de la simulación no se extienden más allá de la región de buen disolvente y como un resultado de simulaciones adicionales para probar la capacidad de los modelos para reproducir los datos experimentales más allá de la región θ , ya sea mediante el aumento de la temperatura o la longitud de la cadena, son sin duda justificados. Esta teoría se describe a detalle en la referencia ^[46].

A.5 Referencias

- [1].- H. Yamakawa, T. Yoshizaki. (2003). *J. Chem. Phys.* 119, 1257.
- [2].- H. Yamakawa. (1974). *Annu. Rev. Ohys. Chem.* 25, 179.
- [3].- H. Yamakawa, *Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions* (Springer, Berlin, 1997).
- [4].- J. Shimada, H. Yamakawa. (1986). *J. Chem. Phys.* 85, 591.
- [5].- H. Yamakawa, F. Abe, Y. Einaga. (1993). *Macromolecules* 26, 1898.
- [6].- H. Yamakawa. (1992). *Macromolecules* 25, 1912.
- [7].- H. Yamakawa, *Modern Theory of Polymer Solutions* (Harpur & Row, New York, N. Y. 1971)
- [8].- H. Yamakawa, W.H. Stockmayer. (1972). *J. Chem. Phys.* 57, 2843.
- [9].- H. Yamakawa, J. Shimada. (1985). *Chem. Phys.* 83, 2607.
- [10].- H. Yamakawa, F. Abe, Y. Einaga. (1993). *Macromolecules.* 26, 1898.
- [11].- K. Horita, N. Sawatari, T. Yoshizaki, Y. Einaga, H. Yamakawa. (1995). *Macromolecules.* 28, 4455.
- [12].- S. F. Edwards. (1964). *Proc. Phys. Soc.* 85, 613-624.
- [13].- M. A. Moore. (1977). *J. Phys. A.* 10, 305-314.

- [14].- J. P. Flory. (1949). *J. Chem. Phys.* 17, 303-313.
- [15].- O. B. Ptitsyn, Y.E. Eizner. (1965). *Biofizika.* 10, 3-6.
- [16].- P. G. de Gennes. (1975). *J. Phys. (Paris) Lett.* 36, L55.
- [17].- I. M. Lifshitz, A.Y. Grosberg, A.R. Khokhlov. (1978). *ReV. Mod. Phys.* 50, 683-713.
- [18].- T. M. Birshstein, V. Pryamitsyn. (1987). *Vysokomol. Soedin.* 29, 1858- 1864.
- [19].- J. des Cloizeaux, G. Jannink. *Polymers in Solution*; (Clarendon Press: Oxford, U.K., 1990).
- [20].- A. L. Kholodenko, K.F. Freed. (1984). *J. Chem. Phys.* 80, 900-924.
- [21].- B. J. Cherayil, J.F. Douglas, K.F. Freed. (1985). *J. Chem. Phys.* 8, 5293-5310.
- [22].- B. J. Duplantier. (1987). *Chem. Phys.* 86, 4233-4244.
- [23].- A. Brulet, F. Boue, J.P. Cotton. (1996). *J. Phys. (Paris) II* 6, 885-891.
- [24].- A.V. Dobrynin. (2005). *Macromolecules.* 38, 9304-9314.
- [25].- S. Lecommandoux, F. Checot, R. Borsali, M. Schappacher, A. Deffieux, A. Brulet, J.P. Cotton. (2002). *Macromolecules.* 35, 8878-8881.
- [26].- C. Rivetti, C. Walker, C. Bustamante. (1998). *J. Mol. Biol.* 280, 41-59.
- [27].- S.S. Sheiko, F.C. Sun, A. Randall, D. Shirvanyants, M. Rubinstein, H. Lee, K. Matyjaszewski. (2006). *Nature (London).* 440, 191-194.
- [28].- J.P. Wittmer, H. Meyer, J. Baschnagel, A. Johner, S. Obukhov, L. Mattioni, M. Muller, A.N. Semenov. (2004). *Phys. ReV. Lett.* 93, 147801.
- [29].- P.G. de Gennes. *Scaling concepts in polymer physics*; (Cornell University: Ithaca, NY, 1979).
- [30].- D. Shirvanyants, S. Panyukov, Q. Liao, M. Rubinstein. (2008). *Macromolecules,* 41, 1475-1485.
- [31].- P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry* (Cornell University Press, Ithaca, NY, 1967).
- [32].- P. J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules* (Interscience, New York, 1969).
- [33].- J. des Cloizeaux, G. Jannink. *Polymers in Solution: Their Modeling and Structure* (Clarendon, Oxford, 1990).
- [34].- J. Dautenhahn, C. K. Hall. (1994). *Macromolecules.* 27, 5399.
- [35].- V. I. Harismiadis, I. Szleifer. (1994). *Mol. Phys.* 81, 851.
- [36].- P. Grassberger, R. Hegger. (1995). *J. Chem. Phys.* 102, 6881.
- [37].- A. M. Rubio, J. J. Freire. (1996). *Macromolecules.* 29, 6946.
- [38].- A. M. Rubio, J. J. Freire. (1997). *J. Chem. Phys.* 106, 5638.
- [39].- L. Leu and J. M. Prausnitz. (1997). *Macromolecules.* 30, 6650.
- [40].- Y. C. Chiew, V. Sabesan. (1999). *Fluid Phase Equilib.* 155, 75.
- [41].- C. Vega, J. M. Labaig, L. G. MacDowell, E. Sanz. (2000). *J. Chem. Phys.* 113, 10398.
- [42].- P. G. Bolhuis, A. A. Loius, J. P. Hansen, E. J. Meijer. (2001). *J. Chem. Phys.* 114, 4296.
- [43].- G. C. Berry. (1966). *J. Chem. Phys.* 44, 4550.
- [44].- Y. Nakamura, T. Norisuya, A. Teramoto. (1991). *Macromolecules.* 24, 4904.
- [45].- D. A. McQuarrie, *Statistical Thermodynamics* (Harper & Row, New York, 1976).
- [46].- I.A. Withers, A.V. Dobrynin, M.L. Berkowitz, M. Rubinstein. (2003). *J. Chem. Phys.* 118, 4721.
- [47].- A. Y. Grosberg D. V. Kuznetsov. (1992). *J. Phys. II.* 2, 1327.
- [48].- J.A. Villegas, J. Cervantes. (2011). *J. Inorg. Organomet. Polym.* 21:157–164.

APÉNDICE B: Generalidades sobre Aspectos Difusivos

B.1 Fundamentos de Difusión

Las ideas modernas que se conocen sobre difusión son debidas en gran parte a dos hombres, Thomas Graham y Adolf Fick. Graham fue el pionero. La investigación de Graham sobre la difusión de gases y líquidos se llevó al cabo en gran medida durante los años 1828 a 1833. Los resultados de Graham fueron simples y definitivos. Mostró que la difusión en líquidos fue al menos miles de veces más lenta que la difusión en los gases. Él concluyó que “las cantidades difundidas parecen estar estrechamente en proporción a la cantidad de sal en la solución de difusión”. En otras palabras, el flujo causado por difusión es proporcional a la diferencia en la concentración de la sal ^[1].

El siguiente gran avance en la teoría de difusión vino a partir del trabajo de Adolf Eugen Fick. En su primer artículo de difusión, Fick codificó los experimentos de Graham a través de una impresionante combinación de teorías cualitativas, analogías casuales y experimentos cuantitativos. La introducción de Fick de su idea básica es casi casual: la difusión puede ser descrita sobre la misma base matemática como la ley de Fourier para la conducción de calor o la ley de Ohm para la conducción eléctrica ^[1].

Fick reconoció que la difusión es un proceso de dinámica molecular. Fick se hizo más seguro al darse cuenta de que su hipótesis era consistente con los resultados de Graham. Utilizando esta hipótesis básica, Fick rápidamente desarrollo las leyes de difusión por medio de analogías con el trabajo de Fourier. Él definió un flujo total en una dimensión J_1 como

$$J_1 = A_{j1} = -AD \frac{\partial c_1}{\partial z} \quad (43)$$

Donde A es el área a través de la cual ocurre la difusión, J_1 es el flujo por unidad de área, c_1 es la concentración, z es la distancia y la cantidad D , a la cual Fick llamó “la constante que depende de la naturaleza de las sustancias”, es por supuesto, el coeficiente de difusión.

Los problemas más comunes de difusión ocurren en soluciones diluidas y son más fáciles de entender en términos físicos. Un flujo de difusión es la velocidad por unidad de área a la cual la masa se mueve. Un perfil de concentración es simplemente la variación de la concentración respecto al tiempo y la posición ^[1].

Las formas útiles de la ley de Fick en soluciones diluidas se muestran en la tabla XII. Cada una de estas ecuaciones implica el mismo coeficiente de difusión fenomenológico. Se debe de recordar que estas ecuaciones de flujo no implican convección en la misma dirección que la difusión unidimensional.

Tabla XII. Ley de Fick para Difusión sin Convección

Difusión unidimensional en coordenadas cartesianas	$-J_1 = D \frac{dc_1}{dz}$	(44)
Difusión radial en coordenadas cilíndricas	$-J_1 = D \frac{dc_1}{dr}$	(45)
Difusión radial en coordenadas esféricas	$-J_1 = D \frac{dc_1}{dr}$	(46)

En muchos problemas prácticos, ocurre tanto difusión como flujo convectivo. En algunos casos, especialmente en una rápida transferencia de masa en soluciones concentradas, la difusión causa por sí misma la convección.

Esto fue expuesto por Maxwell más de 100 años atrás: “la transferencia de masa es debida en parte al movimiento de translación y en parte al de agitación (Maxwell 1860). En términos más modernos puede decirse que cualquier flujo de masa puede incluir tanto difusión como convección. Esta combinación de difusión y convección puede dificultar nuestro análisis. El análisis más fácil ocurre en soluciones diluidas, en las cuales la convección causada por difusión es extremadamente pequeña. El límite diluido proporciona el marco dentro del cual la mayoría de la gente analiza la difusión. En algunos casos, sin embargo, nuestros análisis en solución diluida no son correlaciones exitosas de nuestras observaciones experimentales. Por consiguiente, se deben de usar ecuaciones más elaboradas ^[1].

B.2 Difusión y permeabilidad en polímeros

La permeabilidad es la velocidad a la cual un gas o vapor pasa a través de un polímero. El mecanismo por el cual la permeabilidad se lleva a cabo involucra tres etapas: (a) el fenómeno de transporte de la especie hacia el bulto del polímero, (b) la difusión de la especie que pasa a través del polímero, viajando, en promedio, a lo largo del gradiente de concentración y (c) la desorción de las especies que penetran desde la superficie del polímero y la evaporación o eliminación por otros mecanismos ^[2]. Factores que afectan la permeabilidad incluyen la solubilidad y la difusividad del penetrante en el polímero, la complejidad de los grupos laterales, la polaridad, la cristalinidad, orientación, los materiales de relleno, la humedad y la plastificación ^[2].

Considere un polímero en contacto con un disolvente. La difusión se lleva a cabo en ambas direcciones, el polímero en el disolvente, y viceversa. Sin embargo, la velocidad de difusión del disolvente, es una molécula pequeña, es mucho más rápida. Por lo tanto, durante un tiempo, el polímero actúa realmente como disolvente. Si el polímero es cristalino, el disolvente disminuye la Tg por una acción de plastificación. El movimiento molecular del polímero aumenta. La velocidad de difusión por encima de la Tg es mucho mayor que por debajo de la Tg. Así, la difusión puede depender de la concentración de las especies que se difunden ^[2,3].

B.2.1 Coeficientes de difusión en polímeros

El coeficiente de difusión es un valor que representa la facilidad con que cada soluto en particular se mueve en un disolvente determinado. Depende de tres factores: Tamaño y forma del soluto, viscosidad del disolvente y temperatura ^[1].

Los coeficientes de difusión en gases, los cuales pueden ser estimados teóricamente, son aproximadamente de $0.1 \text{ cm}^2/\text{seg}$. Los coeficientes de difusión en líquidos, los cuales no pueden ser estimados con la misma fiabilidad, se encuentran alrededor de $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$. Los coeficientes de difusión en sólidos son aún más lentos, $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{seg}$, y varían fuertemente con la temperatura. Los coeficientes de difusión en polímeros se encuentran entre los

valores para los líquidos y sólidos, alrededor de 10^{-8} cm²/seg y estos valores pueden ser funciones fuertes de la concentración del soluto ^[1].

Una molécula polimérica disuelta en un disolvente de bajo peso molecular puede ser imaginada como un collar formado por perlas esféricas. Si la solución es muy diluida, las moléculas del polímero están muy separadas, así que no interaccionan una con la otra, únicamente con el disolvente. En algunos casos, el disolvente hinchara ampliamente el polímero en la solución, tal disolvente es referido como “bueno”. En otros casos el disolvente y el polímero no interaccionan fuertemente, y el polímero se reducirá en un pequeña burbuja, tal disolvente es llamado “pobre” o “malo” ^[1].

Entre estos dos extremos, el polímero y el disolvente pueden interactuar lo suficiente de manera que los segmentos del polímero se distribuirán aleatoriamente. Este límite de un “ovillo al azar” del polímero es convencionalmente escogido como la solución polimérica “ideal” y un disolvente que muestra estas características es llamado disolvente θ . Bajo estas condiciones, la difusión del polímero puede ser calculada como una corrección a la ecuación de Stokes–Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\mu R_e} \quad (47)$$

Donde R_e es el radio equivalente del polímero, este radio es calculado mediante:

$$R_e = 0.676\langle R^2 \rangle^{1/2} \quad (48)$$

En la cual $\langle R^2 \rangle^{1/2}$ es la raíz cuadrada del radio de giro, la medida común del tamaño de la molécula polimérica en solución. Esta raíz cuadrada del radio de giro puede ser medida de distintas maneras, el método más común es por dispersión de luz ^[1].

En disolventes buenos y malos, el coeficiente de difusión aún es estimado a partir de la ecuación (47), pero la relación entre el radio equivalente R_e y la raíz cuadrada del radio $\langle R \rangle$ parece menos conocida. Por otra parte, en buenos disolventes, el coeficiente de difusión puede incrementar rápidamente con la concentración del polímero ^[1].

B.3 Medición de los Coeficientes de Difusión por Dispersión de Luz Dinámica (DLS)

La medición del coeficiente de difusión mediante esta técnica no requiere diferencia de concentración inicial, por lo tanto es especialmente adecuada para soluciones viscosas de polímeros. La dispersión de luz dinámica (DLS) depende de la medición de la función de autocorrelación de la luz dispersada como una función del ángulo de dispersión y el tiempo. Para entender el método, primero debemos considerar que le pasa a la onda de luz que viaja a través de la solución la cual estamos estudiando. La onda se moverá en una dirección constante hasta que alcance una inhomogeneidad. Después, parte de la onda puede ser dispersada por un cambio en la impedancia, es decir, por una resistencia alterada a su movimiento que es proporcional al índice de refracción de la solución. Cómo la luz será dispersada depende de cómo las inhomogeneidades en la solución estén organizadas. Si la solución contiene un arreglo completamente al azar de inhomogeneidades, entonces la dispersión será la misma en todas direcciones ^[1].

Sin embargo, si la solución contiene un arreglo perfectamente ordenado de inhomogeneidades, la dispersión existirá solamente en ángulos particulares, llamados ángulos de difracción de Bragg. A estos ángulos la dispersión resulta de una interferencia constructiva cuando las dispersiones son exactamente un número entero de longitudes de onda separadas. A todos los otros ángulos, la dispersión produce interferencia destructiva ^[1].

La DLS mide la fluctuación de la intensidad de luz dispersada y registra una función de correlación intensidad-intensidad en función con el tiempo $G^{(2)}(t)$; que está relacionada con una función de correlación de campo eléctrico normalizado en función con el tiempo $g^{(1)}(t)$ por ^[4]

$$G^{(2)}(t) = \langle I(0)I(t) \rangle = A(1 + \beta |g^{(1)}(t)|^2) \quad (49)$$

Donde A es la línea base medida, β es un parámetro que depende de la coherencia de la detección óptica, y t es el tiempo de decaimiento.

Para una muestra monodispersa, $|g^{(1)}(t)|$ está teóricamente representada por una función que decae exponencialmente

$$|g^{(1)}(t)| = \exp(-\Gamma t) \quad (50)$$

Donde Γ es el ancho de línea, el cual está relacionado con el coeficiente de difusión aparente de transición D_{app} como

$$\Gamma = q^2 D_{app} \quad (51)$$

Para soluciones diluidas, el D_{app} medido a un ángulo de dispersión finito está relacionado con la concentración de la muestra C y con el ángulo de dispersión θ por

$$D_{app} = D(1 + k_d C)(1 + f R_g^2 q^2) \quad (52)$$

Donde $q = (4\pi n/\lambda_0)\text{sen}(\theta/2)$ siendo n y λ_0 el índice de refracción del disolvente y la longitud de onda en el vacío, respectivamente. D es el coeficiente de difusión transicional a $C \rightarrow 0$ y $\theta \rightarrow 0$, k_d es el segundo coeficiente del virial de difusión, f es un número adimensional con un valor típico entre 0.1 y 0.2 ^[5-7].

En los experimentos de DLS en modo de flujo, la función de correlación intensidad-intensidad en función con el tiempo se acumula para la muestra que eluye de las columnas de GPC, la cual es casi monodispersa. La concentración de la muestra eluida es muy baja (con una magnitud típica de 0.1 mg/mL) y por lo tanto la dependencia de D_{app} sobre C puede ser despreciada. En este caso

$$D_{app} \approx D(1 + f R_g^2 q^2) \quad (53)$$

El coeficiente de difusión transicional D está relacionado al radio hidrodinámico R_H de acuerdo a la ecuación de Stokes – Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 R_H} \quad (54)$$

Donde k_B , T , y η_0 son la constante de Boltzmann, temperatura absoluta y viscosidad del disolvente, respectivamente.

Un radio hidrodinámico aparente $R_{H,app}$ puede ser calculado a partir del D_{app} por

$$R_{H,app} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D_{app}} \quad (55)$$

Por lo tanto, D puede ser obtenido de acuerdo a la ecuación (53) con una suposición de f y R_H de la muestra a partir de D de acuerdo a la ecuación (54):

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 D} = R_{H,app} (1 + f R_g^2 q^2) \quad (56)$$

Un número de valores de f ha sido teóricamente calculado o determinado experimentalmente [5-7]. Para obtener un R_H correcto, es muy importante asumir un valor apropiado de f , especialmente para una muestra de gran tamaño. La Teoría de la Dispersión de Luz Dinámica de Soluciones Poliméricas se discute en varios libros y artículos de revisión. Para más detalles véanse las referencias [8-12].

B.4 Referencias

- [1].- E.L. Cussler. *Diffusion, mass transfer in fluid systems*. (2nd ed. Cambridge University Press, USA, 1999).
- [2].- L.H. Sperling. *Introduction to physical polymer science*. (Published by John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2006).
- [3].- J. W. Nicholson. *The Chemistry of Polymers*. (3rd ed. University of Greenwich, 2006).
- [4].- B. Chu. *Laser light scattering*. (New York: Academic Press; 1991).
- [5].- W.H. Stockmayer, M. Schmidt. (1982). *Pure Appl Chem*. 54:407–14.
- [6].- K. Huber, W. Burchard, L.J. Fetters. (1984). *Macromolecules*, 17:541–8.
- [7].- W. Burchard. (1999). *Adv Polym Sci*. 143:113–94.
- [8].- B. Berne, R. Pecora. *Dynamic light scattering*. (New York: Wiley; 1976).
- [9].- W. Brown, *Dynamic light scattering: the method and some applications*. (Oxford: Clarendon Press; 1993).
- [10].- Y. Liu, S. Bo, Y. Zhu, W. Zhang. (2003). *Polymer*, 44, 7209–7220.
- [11].- A. Bennett, P.J. Daivis, R. Shanks, R. Knott. (2004). *Polymer*, 45, 8531-8540.
- [12].- H. Yamakawa et al. (1995). *Macromolecules*, 28, 4455-4463.