

APLICACIÓN DE LA TÉCNICA GPC AL ANÁLISIS DE POLÍMEROS DE INTERÉS INDUSTRIAL

Adrián López Lastra

Per citar o enllaçar aquest document:
Para citar o enlazar este documento:
Use this url to cite or link to this publication:
<http://hdl.handle.net/10803/674498>

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

WARNING. Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.



TESIS DOCTORAL

APLICACIÓN DE LA TÉCNICA GPC AL
ANÁLISIS DE POLÍMEROS DE INTERÉS
INDUSTRIAL

ADRIÁN LÓPEZ LASTRA

2020



TESIS DOCTORAL

APLICACIÓN DE LA TÉCNICA GPC AL ANÁLISIS DE
POLÍMEROS DE INTERÉS INDUSTRIAL

ADRIÁN LÓPEZ LASTRA

2020

PROGRAMA DE DOCTORADO EN QUÍMICA

Dirigida por: Miquel Costas Salgueiro i Josep Nadal i Soy

Tutor: Miquel Costas Salgueiro

Memoria presentada para optar al título de doctor por la Universitat de Girona



El Dr. Miquel Costas Salgueiro, de la Universitat de Girona, y el Dr. Josep Nadal i Soy, de la empresa Productos Concentrol S.A.

DECLARAMOS

Que el trabajo titulado APLICACIÓN DE LA TÉCNICA GPC AL ANÁLISIS DE POLÍMEROS DE INTERÉS INDUSTRIAL, que presenta ADRIAN LÓPEZ LASTRA para la obtención del título de doctor, ha estado realizado bajo la nuestra dirección y que cumple los requisitos para optar a la "Mención Industrial".

Y, para que así conste y tenga los efectos oportunos, signamos este documento

Signatura

Girona, 20/01/2020

“Un hombre que se atreve a malgastar una hora de su tiempo no ha descubierto el valor de la vida.”

Charles Darwin

“Soy de las que piensan que la ciencia tiene una gran belleza. Un científico en su laboratorio no es sólo un técnico: también es un niño colocado ante fenómenos naturales que lo impresionan como un cuento de hadas.”

Marie Curie

“Un experto es una persona que ha cometido todos los errores posibles en un campo muy pequeño.”

Niels Bohr

“No tengas miedo de renunciar a lo bueno para ir a por lo grandioso”.

John D. Rockefeller

Quiero dedicar este trabajo en especial atención a mi abuelo y a mi abuela que este año me observan des del cielo. También quiero dedicárselo a mi familia más próxima, a mis padres que gracias a ellos estoy aquí y que siempre me han ayudado en todo, y a mi hermana menor, la alegría de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi más sincera gratitud y agradecimiento a todo aquel proyecto, organismo y entidad que ha ayudado al desarrollo de esta tesis doctoral:

- A la Generalitat de Catalunya por financiar parte de esta tesis doctoral a través del programa de “Doctorats Industrials”.
- A la empresa Productos Concentrol S.A. por financiar parte de esta tesis doctoral y facilitar sus instalaciones para el desarrollo de esta tesis.
- Al grupo de investigación QBIS por facilitar sus instalaciones para el desarrollo de la tesis.
- A la Universitat de Girona y a la Escola de Doctorat de la Universitat de Girona por la gestión del doctorado.
- A todos los servicios externos que han ayudado para el desarrollo de la tesis, como los Serveis de Recerca de la Universitat de Girona.

Me gustaría también expresar mi gratitud a un conjunto de personas que han sido especialmente importantes para el desarrollo de la tesis y me han hecho crecer como profesional y como persona.

En primer lugar, a Jaume Guàrdia Pont como gerente de Productos Concentrol S.A. quien me ofreció la posibilidad de hacer un doctorado aun cuando yo no me lo planteaba. Además, darle las gracias por la comprensión y facilitar en todos los aspectos posibles los recursos de Concentrol para el desarrollo de la tesis.

Especial gratitud a mis dos coordinadores de tesis, al Dr. Josep Nadal y Soy, coordinador de la empresa quien me ha enseñado todo lo posible de siliconas y me ha motivado al desarrollo de esta tesis, y al Dr. Miquel Costas Salgueiro, que he tenido el placer de tenerlo como profesor en la universidad, de coordinador y tutor en la tesis doctoral, responsable de enseñarme todo sobre la química de coordinación y me ha guiado por el sendero correcto.

También dar agradecimiento a todas aquellas personas que han trabajado a mi lado y han aportado su granito de arena en esta tesis, a todos los compañeros del QBIS, en especial atención a Mònica Rodríguez quien ha sido muy importante para mí tanto a nivel profesional como personal, y a todos los compañeros de Concentrol, en especial atención a Gabriel Rodríguez y Daniel Villà por ayudar en la caracterización de la inmensa cantidad de productos sintetizados y en la fabricación inmensa de las espumas de poliuretano, y a Carles Alonso, por al igual que yo, sufrir juntos y apoyarnos des del primer día en la realización de una tesis doctoral con la combinación del trabajo industrial.

Dar gracias también a mi familia, quienes siempre han estado al pie del cañón para lo que he necesitado y me han apoyado siempre en todo. A mi hermana pequeña por alegrarme siempre la vida y estar ahí siempre que lo he necesitado. Y dar gracias a mi otra familia, mis amigos, quienes me han hecho crecer como persona y me han ayudado siempre que lo he necesitado, a Àngel Mestres, Jordi Turró, Josep Ramón Carrillo y Àlex González.

Finalmente quisiera dar las gracias aquellas personas que he conocido y he establecido una gran amistad en estos años de tesis y son importantes para mí, especialmente a Vanesa Cerezo, Bernat Pi y Cristina Casado.

PUBLICACIONES

López, A.; Nadal, J., Silicone surfactants for low emission HR foams. *PU Magazine International* **2018**, *01*, 44.

López, A.; Nadal, J., Silicone surfactants for low emission HR foams. *Asian PU Digest* **2017**, *04*, 24.

LISTA DE ABREVIATURAS

ACP = Polioliol Acrilato

AROP = Anionic Ring-Opening Polymerization

ba = Banda ancha

BAF = Agente espumante Físico, *Blowing Agent Físico*

BAQ = Agente espumante Químico, *Blowing Agent Químico*

bd = Banda débil

BDMAEE = Bis-(2-dimetilaminoetil) éter

bi = Banda intensa

bm = Banda media

CI = Chemical Ionization

CROP = Cationic Ring-Opening Polymerization

d = Doblete

D3 = Hexametilciclotrisiloxano

D4 = Octametilciclotrisiloxano

D5 = Decametilciclotrisiloxano

D6 = Dodecametilciclotrisiloxano

DABCO = 1,4-Diazabicyclo(2,2,2)octano

db = Doble banda

DMCS = Clorodimetilsilano

DMEA = N,N-dimetiletanolamina

DMSO = Dimetilsulfóxido

DPM = Dispersión del Peso Molecular

DRI = Índice diferencial de difracción

EI = Ionización Electrónica

EM = Espectrometría de masas

FtC = Fuerza de compresión, *Force to Crush*

FT-IR = Infrarrojos por Transformada de Fourier

GC = Cromatografía de gases

GC-MS = Cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas

GPC = Cromatografía de permeación en gel

H12MDI = Diisocianato de 4,4-diciclohexilmetano

HDI = Diisocianato de 1,6-hexametileno

^HMM^H = 1,1,3,3-Tetrametilidisiloxano

HMPA = Hexametilfosforamida

KAC = Acetato de potasio

KOCT = Octanoato de potasio

LDA = Diisopropilamida de litio
m = multiplete
MDCS = Diclorometilsilano
MD^HM = 1,1,1,3,3,3,5,5,5-Heptametiltrisiloxano
MDI = Difenil diisocianato de metileno
MDM = Octametiltrisiloxano
MHP = Polioles metálicos híbridos
min = minuto
MM = Hexametildisiloxano
mm = Milímetros
Mn = Peso molecular promedio en número
Mp = Pico de peso molecular
Mw = Peso molecular promedio en peso
Mz = Peso molecular promedio en Z
Mz+1 = Peso molecular promedio en Z+1
PAI= Poliglicol alilo insaturado
PDMS = Polidimetilsiloxano
PEG = Polietilen glicol
PEO = Óxido de polietileno
PEP = Polioli poliéster
PETP = Polioli Poliéter
PHMS = Poli(hidrogenometil)siloxano
PM = Peso Molecular
PMHS = Poli(methylhidrogenosiloxano)
PPDI = Diisocianato de p-fenileno
PPG = Polipropilen glycol
pphp = partes per 100 partes de polioli
PPO = Óxido de polifeniléniglicol
PTFE = Politetrafluoroetileno
PU = Poliuretano
RID = Detector de índice de refracción
RMN = Resonancia Magnética Nuclear
RT = Tiempo de Retención
s = Singlete
SEC = Cromatografía de exclusión por tamaño
SEM = Microscopio electrónico de barrido
sept = Septuplete

SR1R = Silicona reactiva con un solo punto ramificada

SR1T = Silicona reactiva con un solo punto terminal

SRL = Silicona reactiva lineal

SRLR = Silicona reactiva lineal-ramificada

SRR = Silicona reactiva ramificada

ST1R = Silicona tensioactiva con un solo punto ramificada

ST1T = Silicona tensioactiva con un solo punto terminal

STL = Silicona tensioactiva lineal

STLR = Silicona tensioactiva lineal-ramificada

STR = Silicona tensioactiva ramificada

t = Triplete

TCPP = Tris(cloroisopropil)fosfato

TDI = Tolueno disocianato

TEDA = Trietilenodiamina

THF = Tetrahidrofurano

TMDI = 2,2,4-trimetilhexametileno

UV = Ultravioleta

XDI = Diisocianato de xileno

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I. 1: Representación gráfica de cómo trabaja la técnica GPC.	11
Figura I. 2: Representación de los distintos promedios de PM de un polímero.	13
Figura I. 3: Curva de distribución de un polímero polidisperso (A) y de un polímero monodisperso (B).	15
Figura I. 4: Reacción de obtención de silicio.	17
Figura I. 5: Reacción de obtención de tetraetilsilano.	17
Figura I. 6: Estructura general de los polisiloxanos.	17
Figura I. 7: Gráfico del consumo de silicona dependiendo de su aplicación.	18
Figura I. 8: Estructura de las distintas unidades típicas de los polisiloxanos.	18
Figura I. 9: Reacción de Rochow y Müller para la síntesis directa de clorosilanos.	19
Figura I. 10: Reacción de hidrólisis de clorosilanos.	19
Figura I. 11: Reacción de policondensación de los polisilanoles.	20
Figura I. 12: Estructura química de las resinas poliméricas de estireno y divinilbenzeno sulfonatadas.	21
Figura I. 13: Mecanismo de equilibración catiónica a partir de siloxanos cíclicos.	22
Figura I. 14: Mecanismo de equilibración aniónica a partir de siloxanos cíclicos.	23
Figura I. 15: Estructura y nomenclatura de las siliconas PDMS.	24
Figura I. 16: Longitud y ángulos de una estructura polimérica PDMS.	24
Figura I. 17: Diferentes reactividades del grupo Si-H con diferentes grupos insaturados.	25
Figura I. 18: Reacción general de hidrosililación.	26
Figura I. 19: Estructura y nomenclatura para las SRL.	26
Figura I. 20: Estructura y nomenclatura para las SRR.	27
Figura I. 21: Estructura y nomenclatura para las SRLR.	28
Figura I. 22: Estructura y nomenclatura para las SR1T.	28
Figura I. 23: Estructura y nomenclatura para las SR1R.	28
Figura I. 24: Estructura de las moléculas de PEG y PPG.	29
Figura I. 25: Obtención de poliglicoles alilo funcionales: A) Polimerización aniónica; B) Reacción de Williamson.	29
Figura I. 26: Reacción de Williamson.	30
Figura I. 27: Estructura y nomenclatura de las STL.	31
Figura I. 28: Estructura y nomenclatura para las STR.	32
Figura I. 29: Estructura y nomenclatura para las STLR.	32
Figura I. 30: Estructura y nomenclatura para las ST1T.	33
Figura I. 31: Estructura y nomenclatura para las ST1R.	33
Figura I. 32: Reacción general de hidrosililación.	34
Figura I. 33: Distintos catalizadores de platino utilizados en reacciones de hidrosililación.	34
Figura I. 34: Mecanismo de Chalk-Harrod para la reacción de hidrosililación con catalizador de Pt.	34
Figura I. 35: Comparativa entre: Mecanismo de Chalk-Harrod (Ciclo A) y Mecanismo de Chalk-Harrod modificado (Ciclo B).	35

Figura I. 36: Mecanismo de las reacciones secundarias en el ciclo de Chalk-Harrod modificado: Ciclo A) Reacción de obtención de vinilsilanos; Ciclo B) Reacción de isomerización de los sustratos alílicos.	36
Figura I. 37: Catalizador (ⁱ PrPDI)Fe(N ₂) ₂	38
Figura I. 38: Reacción de condensación entre glicoles y un ácido carboxílico para la formación PEP.	40
Figura I. 39: Reacción de polimerización de epóxidos para la formación de PETP.....	40
Figura I. 40: Isocianatos más comunes.	41
Figura I. 41: Reacción para la obtención de isocianatos.	42
Figura I. 42: Actividad catalítica de las aminas terciarias en el proceso de formación de espuma de PU.....	42
Figura I. 43: Actividad catalítica de los catalizadores organometálicos en la formación de uretano.	43
Figura I. 44: Reacción entre isocianatos y agua para la formación de CO ₂	44
Figura I. 45: Reacción entre isocianatos y ácido fórmico para la formación de CO ₂ y CO.	44
Figura I. 46: HFO más comunes	45
Figura I. 47: Polimerización entre diisocianatos y compuestos dihidroxilo para la formación de uretano.	47
Figura I. 48: Reacciones del isocianato con amina(a), agua(b), alcohol(c), ácido carboxílico(d) y urea(e).....	47
Figura I. 49: Reacción del isocianato sin presencia de catalizadores.	48
Figura III. 1: Ejemplo de un cromatograma de GPC	59
Figura III. 2: Cromatograma GPC de un surfactante en flujo 0.5 ml/min.....	60
Figura III. 3: Cromatograma GPC de un surfactante en flujo 1 ml/min.....	60
Figura III. 4: Cromatogramas GPC de un surfactante a concentraciones 1g/l, 5g/l y 10g/l.....	61
Figura III. 5: Cromatograma de distintos antiespumantes de interés industrial.....	65
Figura III. 6: Cromatograma de distintos lotes del Ant-3.....	66
Figura III. 7: Cromatograma de distintos desmoldeantes de interés industrial.....	67
Figura III. 8: Cromatograma de 5 desmoldeantes de concentración variable.	68
Figura III. 9: Cromatograma de distintos adhesivos termofusibles.....	70
Figura IV. 1: Siliconas reactivas sintetizadas mediante la ruta CROP.	76
Figura IV. 2: Reacción de polimerización catiónica de SNR.....	77
Figura IV. 3: Distribución de los productos lineales por GC de SNR-1-X.....	78
Figura IV. 4: Evolución de los sustratos cíclicos (D _x) y la formación de los productos lineales (MD _x M).	79
Figura IV. 5: Espectros solapados de FT-IR de todas las SRL.	80
Figura IV. 6: Ampliación en la región de 2150 cm ⁻¹ de los espectros de FT-IR de todas las SRL.	81
Figura IV. 7: Cromatograma GC de la SRL-10.	82
Figura IV. 8: Cromatograma GC de la SRL-30.	82
Figura IV. 9: Posibles reacciones de polimerización en la síntesis de siliconas reactivas.	83

Figura IV. 10: Cromatograma GC de: A) SRR-1505; B) SRR-1530 y C) SRR-8030.....	84
Figura IV. 11: Cromatograma GC de: a) SRLR-1505; b) SRLR-1530 y c) SRLR-8030.	85
Figura IV. 12: Estructura general detallada de las SRR.	87
Figura IV. 13: Graficas de los valores de Y/X obtenidos con los distintos métodos.....	89
Figura IV. 14: Estructura general detallada de las SRLR.	90
Figura IV. 15: Gráficas de los valores de Y/X obtenidos con los distintos métodos para las SRLR.	91
Figura IV. 16: Espectro ²⁹ Si-RMN de SRL, A) SRL-05 y B) SRL-25.....	92
Figura IV. 17: Espectro ²⁹ Si-RMN de SRR, A) SRR-1505, B) SRR-1530 y C) SRR-8030.	94
Figura IV. 18: Espectro ²⁹ Si-RMN de SRLR, A) SRLR-1505, B) SRLR-1530 y C) SRLR-8030.	94
Figura IV. 19 Gráfico de los distintos PM calculados para las SRL.....	95
Figura IV. 20: Cromatograma GPC de las distintas SRL.....	97
Figura IV. 21: Cromatograma GPC de las distintas SRR-XX10.	98
Figura IV. 22: Cromatograma GPC de las distintas SRR-15XX.	98
Figura IV. 23: Cromatograma GPC de las distintas SRLR.	99
Figura IV. 24: Siliconas reactivas sintetizadas mediante la ruta AROP.	99
Figura IV. 25: Reacciones posibles en la polimerización de siliconas reactivas mediante ruta sintética AROP.	100
Figura IV. 26: Cromatograma GC de: A) SR1T-9, B) SR1T-15 y C) SR1T-30.....	102
Figura IV. 27: Cromatograma GC de la SR1R.....	103
Figura IV. 28: Posibles combinaciones de las unidades D para A) SR1T y B) SR1R.....	105
Figura IV. 29: Cromatograma GPC de las distintas SR1T.....	106
Figura IV. 30: Cromatograma GPC de SR1R.	106
Figura V. 1: Estructura general de los poliglicoles alilo insaturados.....	112
Figura V. 2: Espectro de FT-IR de los distintos posibles PAI: A) reactivo, B) terminación metóxido y C) terminación acetilóxido.	114
Figura V. 3: Cromatogramas de GC de los PAI-500-100-R: A) reactivo, B) terminación metóxido y C) terminación acetilóxido.	116
Figura V. 4: Cromatograma GPC de distintos PAI con el mismo PM.....	119
Figura V. 5: Cromatograma GPC de PAI reactivos con distinto PM.....	119
Figura V. 6: Reacción de Williamson para la síntesis del poliéter RAI-3.	120
Figura V. 7: Cromatograma de GC de A) RAI-3 y B) PAI-C.	121
Figura V. 8: Cromatograma GPC de RAI-3 y PAI-C.	123
Figura VI. 1: Reacción general de hidrosililación.	128
Figura VI. 2: Espectro de FT-IR de: A) STR-1530-H, B) STR-1530-M y C) STR-1530-A	131
Figura VI. 3: Evolución de los cromatogramas de GC de: A) SRL-10 a STL-10-H, B) SRR-1530 a STL1530-H y C) SRLR-1530 a STLR-1530-H.	133
Figura VI. 4: Señal ampliada de ¹ H-RMN de Si-CH ₂ a δ=0.5 ppm para A) STL, B) STR, C) STLR, D) ST1R y E) ST1R.....	136
Figura VI. 5: Señal desdoblada perteneciente al carbono del grupo metóxido.	137
Figura VI. 6: ²⁹ Si-RMN de una STR	138

Figura VI. 7: Cromatograma GPC de STL-05-H.	138
Figura VI. 8: Cromatograma GPC de las distintas STL-X-H.	139
Figura VI. 9: Cromatograma GPC de las distintas STL-10-R.	139
Figura VI. 10: Comparación de cromatogramas de GPC entre A) STR-1530-H y STR-2505-H y B) STR-2530-H y STR-5005-H.	142
Figura VI. 11: Cromatograma GPC de las distintas ST1T-XX-H.	144
Figura VI. 12: Cromatograma GPC de ST1R-Bu-H y ST1R-Me-H.	144
Figura VI. 13: Reacción de hidrosililación para el estudio cinético.	145
Figura VI. 14: Equilibrio entre la especie no activa (monómero) y la activa (dímero) de Pt.	146
Figura VI. 15: Mecanismo de Charlck-Harrod para la reacción de hidrosililación con catalizador de Pt.	146
Figura VI. 16: Representación de A) V_r vs $[Sustrato]_0$ y B) $\ln(V_r)$ vs $\ln[Sustrato]_0$ para el sustrato poliéter.	147
Figura VI. 17: Representación de A) V_r vs $[Sustrato]_0$ y B) $\ln(V_r)$ vs $\ln[Sustrato]_0$ para el sustrato silicona.	148
Figura VI. 18: Representación de A) V_r vs $[Sustrato]_0$ y B) $\ln(V_r)$ vs $\ln[Sustrato]_0$ para el catalizador.	149
Figura VI. 19: Estructuras de los catalizadores evaluados para la reacción de hidrosililación.	151
Figura VI. 20: Reacciones modelo para la evaluación de los catalizadores en la reacción de hidrosililación.	151
Figura VI. 21: Ligando tipo pinza.	153
Figura VI. 22: Catalizador tipo pinza planteado para la reacción de hidrosililación.	153
Figura VII. 1: Espumas rígidas A) Buen rendimiento B) Colapsada.	160
Figura VII. 2: Corte transversal de cada una de las espumas rígidas fabricadas con los STA.	161
Figura VII. 3: Espumas flexible convencional A) Buen rendimiento B) Colapsada.	163
Figura VII. 4: Imagen mediante microscopio SEM de una espuma SFF con celdas cerradas.	164
Figura VII. 5: Imagen mediante microscopio SEM de una espuma SFF con celdas abiertas.	165
Figura VII. 6: Espumas flexible HR A) Problemas de "srinkage" B) Buen rendimiento.	167
Figura VII. 7: Espumas HR en sistema TDI.	168
Figura VII. 8: Resultados obtenidos de FtC y densidades de los STA en espumas HR con sistema TDI.	169
Figura VII. 9: Resultados obtenidos de FtC y densidades de los STA en espumas HR con sistema MDI.	170
Figura VII. 10: Resultados obtenidos de VOC de los mejores STA para espumas HR.	170
Figura VII. 11: Gráfica resultante del FtC de una espuma viscoelástico con comportamiento flexible convencional.	172
Figura VII. 12: Gráfica resultante del FtC de una espuma viscoelástico con comportamiento viscoelástico.	172
Figura VII. 13: Espumas viscoelástica de celda grande.	173
Figura VII. 14: Espumas viscoelástica de celda mediana.	173
Figura VII. 15: Espumas viscoelástica de celda pequeña.	173

Figura VIII. 1: Reacción de polimerización catiónica de SNR.....	182
Figura VIII. 2: Reacción de polimerización catiónica de SRL.....	182
Figura VIII. 3: Reacción de polimerización catiónica de SRR.....	184
Figura VIII. 4: Reacción de polimerización catiónica de SRLR.....	186
Figura VIII. 5: Reacción de polimerización AROP de SR1T.....	188
Figura VIII. 6: Reacción de polimerización AROP de SR1R.....	190
Figura VIII. 7: Reacción de la síntesis de RAI.....	192
Figura VIII. 8: Reacción general de la síntesis de siliconas tensioactivas.....	194
Figura VIII. 9: Reacción de la síntesis de STL.....	195
Figura VIII. 10: Reacción de la síntesis de STR.....	198
Figura VIII. 11: Reacción de la síntesis de STLR.....	202
Figura VIII. 12: Reacción de la síntesis de ST1T.....	206
Figura VIII. 13: Reacción de la síntesis de ST1R.....	210
Figura VIII. 14: Síntesis del ligando L ^{Me}	218

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla III. 1: Solubilidades de los distintos polímeros en diferentes disolventes.	58
Tabla III. 2: Resultados del análisis de la calidad de la recta de calibración para los patrones de la espátula A.	63
Tabla III. 3: Resultados del análisis de la calidad de la recta de calibración para los patrones de la espátula B.	63
Tabla III. 4: Resultados del análisis de la calidad de la recta de calibración para los patrones de la espátula A y B.	63
Tabla III. 5: Resultados de GPC para los distintos antiespumantes.	65
Tabla III. 6: Resultados de GPC para los distintos lotes de Ant-3.	66
Tabla III. 7: Resultados de GPC para los distintos desmoldeantes.	68
Tabla III. 8: Resultados de GPC para 5 desmoldeantes de concentración variable.	69
Tabla III. 9: Resultados de GPC para los distintos adhesivos termofusibles.	70
Tabla IV. 1: Diferentes condiciones utilizadas para la síntesis de SNR-1.	77
Tabla IV. 2: Resultados de ¹ H-RMN para las distintas SRL.	86
Tabla IV. 3: Resultados de ¹ H-RMN para las distintas SRR.	88
Tabla IV. 4: Resultados de ¹ H-RMN para las distintas SRLR.	90
Tabla IV. 5: Resultados de GPC para las siliconas reactivas SRL, SRR y SRLR.	96
Tabla IV. 6: Resultados de ¹ H-RMN para las distintas SR1T y SR1R.	104
Tabla IV. 7: Resultados de GPC para SR1T y SR1R.	105
Tabla V. 1: Asignación de los picos característicos de los grupos R de FT-IR para los PAI. ..	113
Tabla V. 2: PM en función del grupo terminal R y de las unidades de OE _x	115
Tabla V. 3: Asignación de los picos característicos de los grupos R de ¹ H-RMN para los PAI.	117
Tabla V. 4: Resultados de ¹ H-RMN para los distintos PAI.	117
Tabla V. 5: Asignación de los picos característicos de los grupos R de ¹³ C-RMN para los PAI.	118
Tabla V. 6: Resultados de GPC para los distintos PAI.	118
Tabla V. 7: Resultados de GPC para RAI-3 y PAI-3.	122
Tabla VI. 1: Asignación de los picos característicos de los grupos R de FT-IR para los PAI. .	130
Tabla VI. 2: Asignación de los picos característicos de los grupos R de ¹ H-RMN para surfactantes.	134
Tabla VI. 3: Resultados de ¹ H-RMN de algunos de los surfactantes sintetizados.	135
Tabla VI. 4: Asignación de los picos característicos de los grupos R de ¹³ C-RMN para los surfactantes.	137
Tabla VI. 5: Resultados de GPC para STL-XX-H.	140
Tabla VI. 6: Resultados de GPC para STR-XXXX-H.	141
Tabla VI. 7: Resultados de GPC para STLR-XXXX-H.	143
Tabla VI. 8: Resultados de GPC para ST1T-XX-H.	143
Tabla VI. 9: Resultados de GPC para ST1R-R'-H.	144
Tabla VI. 10: Constantes de velocidad observadas.	150

Tabla VI. 11: Resultados obtenidos de las evaluaciones de los distintos catalizadores.	152
Tabla VII. 1: Resultados obtenidos de los parámetros físicos de las distintas espumas rígidas.	161
Tabla VII. 2: Resultados obtenidos de los parámetros físicos de las distintas espumas flexibles convencionales. *C=Celda cerrada, A=Celda Abierta, Número Romano=A mayor número celda más fina.	163
Tabla VII. 3: Resultados obtenidos de los parámetros físicos de las distintas SFF con los surfactantes STA. *C=Celda cerrada, A=Celda Abierta, Número Romano=A mayor número celda más fina.	165
Tabla VII. 4: Resultados obtenidos de las distintas espumas en el sistema viscoelástico. *Celda A=Celda Abierta, C=Celda Cerrada, P=Celda Pequeña, M=Celda Mediana y G=Celda Grande. **Comportamiento: X=Colapsada, F=Flexible y V=Viscoelástico.	174
Tabla VIII. 1: Reactivos y cantidades para la síntesis de SRL.	183
Tabla VIII. 2: Reactivos y cantidades para la síntesis de SRR.	185
Tabla VIII. 3: Reactivos y cantidades para la síntesis de SRLR.	187
Tabla VIII. 4: Reactivos y cantidades para la síntesis de SR1T.	189
Tabla VIII. 5: Reactivos y cantidades para la síntesis de SRA.	191
Tabla VIII. 6: Reactivos y cantidades para la síntesis de STL.	195
Tabla VIII. 7: Reacción de la síntesis de STR.	199
Tabla VIII. 8: Reactivos y cantidades para la síntesis de STLR.	203
Tabla VIII. 9: Reactivos y cantidades para la síntesis de ST1T.	206
Tabla VIII. 10: Reactivos y cantidades para la síntesis de ST1R.	210
Tabla VIII. 11: Reactivos y cantidades para la síntesis de STA.	217
Tabla VIII. 12: Formulación para espumas HR con TDI.	220
Tabla VIII. 13: Formulación para espumas HR con MDI.	221
Tabla VIII. 14: Formulación para espumas Slabstock.	221
Tabla VIII. 15: Formulación para espumas viscoelásticas.	222
Tabla VIII. 16: Formulación para espumas rígida.	222

ÍNDICE GENERAL

SUMMARY	1
RESUMEN	3
RESUM	5
CAPÍTULO I INTRODUCCIÓN	7
I.1. CONCENTROL	9
I.2. CROMATOGRAFIA DE PERMEACIÓN EN GEL, GPC	10
I.2.1. Aspectos Generales	10
I.2.2. Cromatografía de exclusión	10
I.2.3. Disolventes	12
I.2.4. Columnas	12
I.2.5. Detectores	13
I.2.6. Análisis del peso molecular	13
I.2.7. Limitaciones de la técnica	15
I.3. COMPUESTOS POLIMÉRICOS DE ORGANOSILICIO, SILICONAS	17
I.3.1 Aspectos Generales	17
I.3.2. Síntesis	19
I.3.2.1. CROP, Cationic Ring-Opening Polymerization.	20
I.3.2.2. AROP, Anionic Ring-Opening Polymerization.	22
I.3.3. Siliconas No Reactivas (SNR)	24
I.3.4. Siliconas Reactivas (SR)	25
I.3.4.1. Siliconas Reactivas Lineales, ${}^H\text{MD}_x\text{M}^H$ (SRL)	26
I.3.4.2. Siliconas Reactivas Ramificadas, $\text{MD}_x\text{D}^H\text{M}$ (SRR)	27
I.3.4.3. Siliconas Reactivas Lineales-Ramificadas, ${}^H\text{MD}_x\text{D}^H\text{M}^H$ (SRLR)	27
I.3.4.4. Siliconas Reactivas con un solo punto terminal, ${}^{\text{Bu}}\text{MD}_x\text{M}^H$ (SR1T)	28
I.3.4.5. Siliconas Reactivas con un solo punto ramificado, $\text{BuMDX}/2\text{DHDX}/2\text{MBu}$ (SR1R)	28
I.4. POLIGLICOLES ALILO INSATURADOS	29
I.4.1. Aspectos Generales	29
I.5. SILICONAS TENSIOACTIVAS, SURFACTANTES DE SILICONA	31
I.5.1. Aspectos Generales	31
I.5.1.1. Siliconas Tensioactivas Lineales, STL	31
I.5.1.2. Siliconas Tensioactivas Ramificadas, STR	32
I.5.1.3. Siliconas Tensioactivas Lineales-Ramificadas, STLR	32
I.5.1.4. Silicona Tensioactiva con un solo punto terminal, ST1T	33

I.5.1.5. Silicona Tensioactiva con un solo punto ramificado, ST1R.....	33
I.5.2. Hidrosililación.....	33
I.5.2.1. Catalizadores alternativos para la hidrosililación.	37
I.6. ESPUMA DE POLIURETANO	39
I.6.1. Aspectos Generales	39
I.6.2. Materias primas para la producción de espuma de PU	40
I.6.2.1. Polioles	40
I.6.2.2. Isocianato	41
I.6.2.3. Catalizadores	42
I.6.2.4. Blowing Agents (Agentes Espumantes).....	43
I.6.2.5. Aditivos surfactantes de silicona	45
I.6.2.6. Otros aditivos.....	46
I.6.3. Química general para la producción de espuma de PU	47
CAPÍTULO II OBJETIVOS	51
CAPÍTULO III CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS DE INTERÉS INDUSTRIAL MEDIANTE GPC.....	55
III.1. VISIÓN GENERAL.....	57
III.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	58
III.2.1. Método analítico	58
III.2.2. Recta de calibración	61
III.2.3. Caracterización de polímeros.....	64
III.2.3.1. Antiespumantes.....	64
III.2.3.2. Desmoldeantes	67
III.2.3.3. Adhesivos Termofusibles	69
CAPÍTULO IV SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SILICONAS	73
IV.1. VISIÓN GENERAL	75
IV.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	76
IV.2.1. Síntesis de siliconas reactivas mediante ruta sintética CROP	76
IV.2.1.1. Optimización de las condiciones para la ruta CROP.....	77
IV.2.2. Caracterización de siliconas reactivas mediante la ruta sintética CROP	79
IV.2.2.1. Caracterización de siliconas reactivas, ruta CROP - Espectroscopia FT-IR....	80
IV.2.2.2. Caracterización de siliconas reactivas, ruta CROP – Cromatografía GC	81
IV.2.2.3. Caracterización de siliconas reactivas, ruta CROP - Espectroscopia ¹ H-RMN	86
IV.2.2.4. Caracterización de siliconas reactivas, ruta CROP - Espectroscopia ²⁹ Si-RMN	92
IV.2.2.5. Caracterización de siliconas reactivas, ruta CROP – Cromatografía GPC.....	95

IV.2.3. Síntesis de siliconas reactivas mediante ruta sintética AROP	99
IV.2.4. Caracterización de siliconas reactivas mediante ruta sintética AROP	100
IV.2.4.1. Caracterización de siliconas reactivas, ruta AROP - Espectroscopia FT-IR..	100
IV.2.4.2. Caracterización de siliconas reactivas, ruta AROP - Cromatografía GC	101
IV.2.4.3. Caracterización de siliconas reactivas, ruta AROP - Espectroscopia ¹ H-RMN	103
IV.2.4.4. Caracterización de siliconas reactivas, ruta AROP - Espectroscopia ²⁹ Si-RMN	104
IV.2.4.5. Caracterización de siliconas reactivas, ruta AROP - Cromatografía GPC.....	105
CAPÍTULO V SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIGLICOLES ALILO INSATURADOS	109
V.1. VISIÓN GENERAL	111
V.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	112
V.2.1. Caracterización de los poliglicoles alilo insaturado comerciales	112
V.2.1.1. Caracterización de poliéteres comerciales - Espectroscopia FT-IR.....	113
V.2.1.2. Caracterización de poliéteres comerciales - Cromatografía GC	115
V.2.1.3. Caracterización de poliéteres comerciales - Espectroscopia ¹ H-RMN.....	117
V.2.1.4. Caracterización de poliéteres comerciales - Espectroscopia ¹³ C-RMN	117
V.2.1.5. Caracterización de poliéteres comerciales - Cromatografía GPC.....	118
V.2.2. Síntesis del reactivo alilo insaturado (RAI-3)	120
V.2.3. Caracterización del poliéter RAI-3 y comparación con el equivalente polimérico.	120
V.2.3.1. Caracterización de RAI-3 - Espectroscopia FT-IR.....	120
V.2.3.2. Caracterización de RAI-3 - Cromatografía GC	121
V.2.3.3. Caracterización de RAI-3 - Espectroscopia ¹ H-RMN	122
V.2.3.4. Caracterización de RAI-3 - Espectroscopia ¹³ C-RMN	122
V.2.3.5. Caracterización de RAI-3 - Cromatografía GPC.....	122
CAPÍTULO VI REACCIÓN DE HIDROSILILACIÓN, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SURFACTANTES.....	125
VI.1. VISIÓN GENERAL	127
VI.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	128
VI.2.1. Síntesis de siliconas tensioactivas, surfactantes	128
VI.2.2. Caracterización de siliconas tensioactivas, surfactantes.....	129
VI.2.2.1. Caracterización de surfactantes - Espectroscopia FT-IR	129
VI.2.2.2. Caracterización de surfactantes - Cromatografía GC	132
VI.2.2.3. Caracterización de surfactantes – Espectroscopia RMN	134
VI.2.2.4. Caracterización de surfactantes - Cromatografía GPC	138
VI.2.3. Estudio cinético de la reacción de hidrosililación en función del grupo terminal del poliéter	145

VI.2.4. Estudio de la reacción de hidrosililación con catalizadores no preciosos	150
CAPÍTULO VII EVALUACIÓN DE LOS SURFACTANTES EN DISTINTAS FORMULACIONES DE ESPUMA DE PU	155
VII.1. VISIÓN GENERAL	157
VII.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	158
VII.2.1. Propiedades físicas y métodos de ensayo	158
VII.2.2. Espuma de poliuretano rígida	159
VII.2.3. Espuma de poliuretano flexible en bloque convencional.....	162
VII.2.4. Espuma de poliuretano flexible de alta resiliencia, HR.....	166
VII.2.5. Espuma de poliuretano flexible viscoelástica	171
CAPÍTULO VIII METODOLOGÍA	177
VIII.1. PARTE GENERAL	179
VIII.1.1 Instrumentación.....	179
VIII.1.2. Material.....	179
VIII.2. PARTE EXPERIMENTAL CAPÍTULO III.....	181
VIII.2.1. Procedimiento experimental.....	181
VIII.2.1.1. Fase Acuosa	181
VIII.2.1.2. Fase Orgánica	181
VIII.3. PARTE EXPERIMENTAL CAPÍTULO IV	182
VIII.3.1. Procedimiento experimental.....	182
VIII.3.1.1. Optimización de Siliconas No Reactivas (SNR).....	182
VIII.3.1.2. Silicona Reactivas Lineales, $^HMD_xM^H$ (SRL)	182
VIII.3.1.3. Silicona Reactivas Ramificadas, $MD_xD^H_yM$ (SRR).....	184
VIII.3.1.4. Silicona Reactivas Lineal-Ramificadas, $^HMD_xD^H_yM^H$ (SRLR)	186
VIII.3.1.5. Silicona Reactivas con un solo punto terminal, $^{Bu}MD_xM^H$ (SR1T).....	188
VIII.3.1.6. Silicona Reactivas con un solo punto ramificado, $^{Bu}MD_{x/2}D^H_{x/2}M^{Bu}$ (SR1R).	190
VIII.3.1.7. Siliconas Reactivas Alternativas (SRA).....	191
VIII.4. PARTE EXPERIMENTAL CAPÍTULO V	192
VIII.4.1. Procedimiento experimental.....	192
VIII.4.1.1. Reactivo Alílico Insaturado (RAI-3).....	192
VIII.5. PARTE EXPERIMENTAL CAPÍTULO VI	194
VIII.5.1. Procedimiento experimental.....	194
VIII.5.1.1. Silicona Tensioactivas Lineales (STL).....	195
VIII.5.1.2. Silicona Tensioactiva Ramificadas (STR).....	198

VIII.5.1.3. Silicona Tensioactiva Lineal-Ramificadas (STLR).....	202
VIII.5.1.4. Silicona Tensioactiva con un solo punto terminal (ST1T)	206
VIII.5.1.5. Silicona Tensioactiva con un solo punto ramificado (ST1R).	210
VII.5.1.6. Siliconas Tensioactivas Alternativas (STA).	216
VIII.5.1.7. Estudio cinético de la reacción de hidrosililación.	218
VIII.5.1.8. $M^{(Me_2PyTACN)}X_2$	218
VIII.5.1.9. $Fe^{(iso-butylTACN)}(OTf)_2$	218
VIII.5.1.10. $Fe((s,s)-bpmcn)(OTf)_2$	218
VIII.5.1.11. FeL^{Me}	218
VIII.5.1.12. Evaluación del catalizador	219
VIII.6. PARTE EXPERIMENTAL CAPÍTULO VII	220
VIII.6.1. Procedimiento experimental.....	220
VIII.6.1.1. Espuma de poliuretano flexible de alta resiliencia, HR	220
VIII.6.1.2. Espuma de poliuretano flexible convencional, Slabstock.....	221
VIII.6.1.3. Espuma de poliuretano flexible viscoelástica	222
VIII.6.1.4. Espuma de poliuretano rígida	222
CAPÍTULO IX CONCLUSIONES	225
CAPÍTULO X BIBLIOGRAFÍA	231

SUMMARY

Polymers are one of the most used compounds in the chemical industry because they have application in a wide variety of products for daily use. There are many possible fields of research around the chemistry of polymers, including their chemical characterization, molecular weight analysis (PM) and molecular weight dispersion (DPM), since these parameters also modify the physicochemical properties of the polymer. The molecular weight of the polymer results from the molecular weight means of the discrete molecules that compose it. Many physicochemical properties are directly related to the chemical nature of the polymer, but also to its molecular weight and the molecular weight dispersion of the discrete molecules that make up the polymer.

The present study is based on the development of methodologies using GPC for the analysis of the PM and the DPM of different polymers used in the company Concentrol, as well as other polymers that are currently synthesized or that can be synthesized in the future, to contribute an improvement in the quality of analysis of products manufactured in Concentrol thus giving a higher level of quality in their products, allowing for the company be more competitive in the market.

On the other hand, a family of these polymers that Concentrol uses and manufactures are silicone stabilizers for polyurethane foam, surfactants. This thesis includes the synthesis and characterization of a wide set of polymers for the production of surfactants including themselves, and the subsequent evaluation of these in different polyurethane systems, in order to find the relationship between molecular weight and surfactant structure with the final properties of the foams with the aim of designing new surfactants that are better or providing new properties to the polyurethane foams.

Finally, the synthesis chemistry of surfactants in the industry is currently based on platinum catalysts. In this doctoral thesis the synthesis of catalysts based in non-precious metals for the synthesis of surfactants has been investigated, in order to replace the current platinum ones.

RESUMEN

Los polímeros son uno de los compuestos más ampliamente utilizados en la industria química ya que tienen aplicación en una gran variedad de productos de uso cotidiano. Hay muchos posibles campos de investigación alrededor de la química de los polímeros, entre ellos, su caracterización química, el análisis del peso molecular (PM) y su dispersión de peso molecular (DPM), ya que además estos parámetros definen las propiedades físico-químicas del polímero. El peso molecular del polímero resulta de la media de pesos moleculares de las moléculas discretas que lo componen. Muchas propiedades físico-químicas están directamente relacionadas no únicamente con la naturaleza química del polímero, sino también con su peso molecular y con la dispersión de peso molecular de las moléculas discretas que componen al polímero.

El presente estudio se basa en el desarrollo de metodologías mediante GPC para el análisis del PM y de la DPM de diferentes polímeros utilizados en la empresa Concentrol, así como otros polímeros que se sintetizan actualmente o que se puedan sintetizar en un futuro, a fin de aportar una mejora en la calidad de análisis de los productos fabricados en Concentrol dando así un nivel mayor de calidad en sus productos, permitiendo que la empresa sea más competitiva en el mercado.

Por otro lado, una familia de estos polímeros que utiliza y fabrica Concentrol son los estabilizantes de silicona para espuma de poliuretano, los surfactantes. Esta tesis recoge la síntesis y caracterización de un amplio conjunto de polímeros para la producción de surfactantes incluidos ellos mismos, y la posterior evaluación de estos en diferentes sistemas de poliuretano, a fin de hallar la relación entre el peso molecular i la estructura del surfactante con las propiedades finales de las espumas con el objetivo de diseñar nuevos surfactantes que mejores o proporcionen nuevas propiedades a las espumas de poliuretano.

Finalmente, la química de síntesis de los surfactantes en la industria actualmente se basa en catalizadores de platino. En la presente tesis doctoral se ha investigado la síntesis de catalizadores basados en metales no preciosos para la síntesis de surfactantes, para poder sustituir a los actuales de platino.

RESUM

Els polímers són uns dels compostos més àmpliament utilitzats en la indústria química perquè tenen aplicació en multituds de productes d'ús quotidià. Hi ha molts possibles camps d'investigació al voltant de la química dels polímers, entre ells, la seva caracterització química, l'anàlisi del seu pes molecular (PM) i la seva dispersió (DPM), ja que aquests paràmetres defineixen les propietats físico-químiques del polímer. El pes molecular del polímer resulta d'una mitjana dels pesos moleculars de les molècules discretes que el componen. Moltes propietats físico-químiques estan directament relacionades no només amb la naturalesa química del polímer, si no també amb el seu pes molecular i la dispersió de pesos moleculars de les molècules discretes que formen el polímer.

El present estudi es basa en el desenvolupament de metodologies mitjançant GPC per a l'anàlisi del PM i de la DPM de diferents polímers utilitzats a l'empresa Concentrol així com altres polímers que es sintetitzen actualment o que es puguin sintetitzar en un futur, a fi d'aportar una millora a la qualitat d'anàlisi dels productes fabricats actualment a Concentrol donant així un nivell major de qualitat superior en els seus productes, permetent que l'empresa sigui més competitiva en el mercat.

Per altre banda, una família d'aquests polímers que utilitza i fabrica Concentrol són els estabilitzadors de silicona per a espuma de poliuretà, surfactants. Aquesta tesi recull la síntesis i caracterització d'un ampli conjunt de polímers per a la producció de surfactants inclosos ells mateixos, i la posterior avaluació d'aquests en diferents sistemes de poliuretà, a fi de trobar la relació entre el pes molecular i l'estructura dels surfactants amb les propietats finals de les espumes per tal de dissenyar nous surfactants que millorin o proporcionin noves propietats a les espumes de poliuretà.

Finalment, la química de síntesis dels surfactants en l'indústria actualment es basa amb catalitzadors de platí. En la present tesis doctoral s'ha investigat en la síntesis de catalitzadors basats amb metalls no preciosos per a la síntesis dels surfactants per poder substituir als actuals de platí.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

I.1. CONCENTROL

La empresa Concentrol fue fundada en el año 1941 por Jaume Guàrdia Jordà en las Planes de Hostoles para la fabricación de productos del sector doméstico. El hijo Josep Guàrdia Rodà amplió la actividad de la empresa hacia la producción de diferentes especialidades químicas para la industria en el año 1968. Para facilitar el cambio de actividad, Concentrol trasladó su sede a Riudellots de la Selva, Girona, donde ha podido consolidar el crecimiento año tras año, cumpliendo así más de 75 años en el sector químico. La empresa fue traspasada a los hermanos Guàrdia Pont en el 2013 quienes han seguido trabajando para conservar la filosofía de esta empresa familiar.

A día de hoy, Concentrol está repartida en tres grandes áreas de actividad, alimentación, desmoldeantes y especialidades químicas. Todas ellas dan cobertura a nivel mundial y a diferentes clientes del sector industrial. Muchos de los productos que ofrece Concentrol son polímeros de gran interés industrial. Todos ellos se utilizan en diferentes formulaciones y se obtiene a partir de sus combinaciones y modificaciones sintéticas, múltiples productos ajustados a cada necesidad y/o cliente del mercado. De esta manera, encontramos entre sus productos poliméricos, por ejemplo, los polímeros plásticos como copolímeros de acetato de polivinilo y polietileno; resinas orgánicas o resinas de silicona; polímeros de tipo olefinas; polímeros de tipo polialcano como ceras, parafinas, etc.; polímeros de tipo silicona como polisiloxanos y tensioactivos de tipo poliglicol-co-polisiloxano. Estos últimos polímeros los encontramos en el área de desmoldeantes dentro de la familia estabilizantes para espuma de poliuretano. Esta familia de productos son los que estudia el grupo en el cual se ha desarrollado esta tesis.

I.2. CROMATOGRAFIA DE PERMEACIÓN EN GEL, GPC

I.2.1. Aspectos Generales

Los polímeros son macromoléculas formadas por una o varias unidades básicas repetitivas al largo de la cadena, conocidas como monómeros. Los polímeros son uno de los compuestos más ampliamente utilizados en la industria química ya que existen multitud de productos para diversas aplicaciones, como el polietileno para la fabricación de piezas para la artroplastia articular total en implantes ortopédicos y de columna vertebral,¹ las siliconas para múltiples campos como en lubricantes,² medicina,³ piezas de juguetes,⁴ etc., o el poliuretano para la fabricación de las fibras *Spandex*⁵ o para la fabricación de espumas rígidas y flexibles.⁶ Muchas propiedades físico-químicas, como por ejemplo la resistencia a la degradación, la flexibilidad de un plástico, la compatibilidad entre diferentes materiales plásticos de naturaleza química distinta o el comportamiento frente a la temperatura, no sólo están relacionadas con la naturaleza química del polímero, sino que también dependen del peso molecular (PM) de éste y de la dispersión del peso molecular (DPM) de las moléculas discretas que lo forman. De este modo, no sólo es importante definir la naturaleza química, sino que también es importante y necesario la determinación del PM y de la DPM para la caracterización del polímero y entender sus propiedades físico-químicas. En el presente trabajo, se han empleado metodologías basadas en el uso de la técnica de cromatografía GPC (cromatografía de permeación en gel) para la determinación del PM y de la DPM.

I.2.2. Cromatografía de exclusión

La cromatografía de permeación en gel o también conocida como cromatografía de exclusión de tamaño (SEC, size exclusion chromatography), es una técnica que permite analizar el PM, la DPM y para obtener información sobre la forma de curvatura de la DPM de un polímero de origen natural o sintético. La técnica fue desarrollada por primera vez por Lathe y Ruthven en el año 1956⁷ y desde entonces el uso de esta técnica ha ido creciendo cada vez más, sobre todo desde la invención de empaquetamientos cromatográficos por J.C. Moore.⁸ El GPC ha ido cogiendo protagonismo a nivel de investigación universitaria,^{9,10} y sobre todo con un interés importante en la industria^{11,12} y en el sector de los alimentos y las bebidas.¹³ Esta metodología es de las pocas establecidas para obtener una comprensión global de la distribución de los pesos moleculares de un polímero.¹⁴

El GPC es un tipo de cromatografía cuya fase móvil es líquida y su fase estacionaria es un sólido poroso denominado gel. La técnica se basa en la capacidad de separar las distintas moléculas en función de su volumen hidrodinámico. Cuando una muestra polimérica se disuelve, las moléculas que la componen se enrollan sobre si mismas para formar una conformación en espiral, parecido a un ovillo de lana (Figura I. 1). De este modo, cuando analizamos muestras de largas cadenas poliméricas, éstas se comportan como pequeñas esferas. El tamaño de la esfera depende del peso molecular que tenga el polímero; esferas de mayor volumen tienen pesos

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

moleculares mayores. Las esferas poliméricas de mayor tamaño no pueden entrar en el poro de la fase estacionada, de esta manera permite que circulen directamente por la fase móvil a una mayor velocidad de elución. A medida que reducimos el tamaño de éstas esferas poliméricas, éstas tienen mayor facilidad para entrar en los poros de modo que las esferas más pequeñas van quedando retenidas con mayor facilidad dentro de la fase estacionada y como consecuencia, tardan más en pasar por la fase móvil con una velocidad menor de elución.¹⁵ De esta forma las moléculas de mayor peso molecular tardan menos en salir de la columna y por lo tanto son las primeras en ser analizadas por el detector. A medida que fluye la fase móvil, van saliendo las moléculas poliméricas de menor peso molecular tal y como está representado en la Figura I. 1.

Las esferas de mayor tamaño efluyen primeras seguidas sucesivamente de las esferas de menor peso molecular. El cromatograma resultante muestra la cantidad de materia que sale de la columna en un mismo periodo de tiempo. El tiempo que tarda un grupo de moléculas del mismo tamaño a emerger de la fase estacionaria lo denominamos tiempo de retención. Los PM y la DPM se pueden determinar mediante el tiempo de retención (RT) y una recta de calibración (log PM respecto el RT). Los datos extraídos del cromatograma se comparan con la recta de calibración que relaciona el comportamiento de elución de una serie de polímeros cuyos pesos moleculares se conocen. No obstante, sólo en el caso de utilizar patrones de la misma naturaleza química igual o parecida a la de las moléculas a analizar se puede considerar los resultados como a masas moleculares reales. En los otros casos, los resultados tienen que ser considerados relativos ya que la relación entre PM y tamaño es distinta en cada molécula. Para hallar valores de PM absolutos si no se dispone de patrones de naturaleza química igual a la de los polímeros a analizar, deben correlacionarse los resultados con los proporcionados por otras técnicas analíticas.

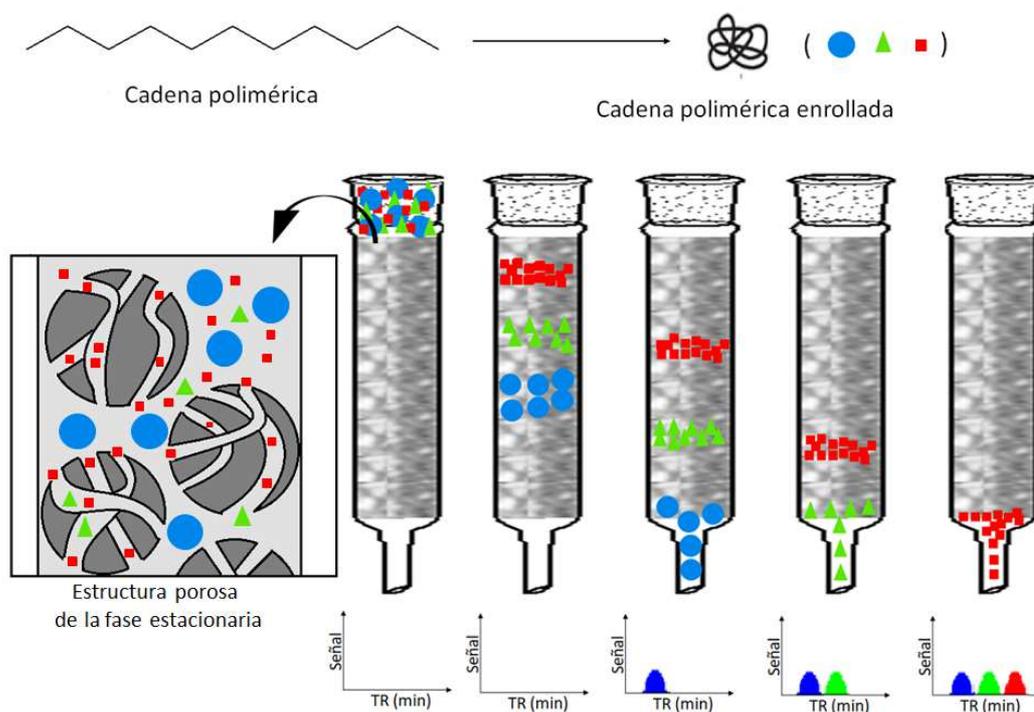


Figura I. 1: Representación gráfica de cómo trabaja la técnica GPC.

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

I.2.3. Disolventes

En cromatografía GPC la selección del disolvente depende de varios factores. El primer punto que debe cumplir, es que debe disolver totalmente la muestra a analizar. De la misma manera, no puede tener ninguna otra interacción con la muestra ni con la fase estacionaria, ya que como comentamos anteriormente, la separación de las moléculas se centra únicamente en el tamaño de éstas. Los disolventes más habituales que encontramos son el tetrahidrofurano (THF), el cloroformo o el tolueno. De entre ellos, el THF es el más utilizado en GPC debido a que es un buen disolvente para una gran variedad de polímeros a temperatura ambiente. No obstante, algunas muestras necesitan altas temperaturas para mantener la solubilidad de la muestra durante el análisis. En estos casos, los instrumentos tienen hornos controlados por termostatos en los que se colocan las columnas y los detectores. Se puede llegar a temperaturas de hasta 220°C cuando se trabaja con algunos disolventes de alta viscosidad, como el triclorobenceno o el cloro naftaleno.

I.2.4. Columnas

Muchas de las columnas para fases móviles orgánicas están diseñadas con polímeros de estireno y/o de divinilbenceno (DVB) o de sílice. Estas columnas están disponibles en diferentes longitudes y tamaño de poro y, por lo tanto, diferenciadas entre ellas por rangos de detección de peso molecular. La tendencia en las columnas suele ser el de disminuir el tamaño de partícula del poro para así aumentar la eficacia de separación cromatográfica y obtener tiempos de análisis más cortos. No obstante, reducir el tamaño del poro no siempre es útil cuando se quiere determinar el peso molecular de polímeros de muy alto peso molecular. De este modo, encontramos columnas de tamaño de poro menor para la caracterización de polímeros de bajo peso molecular y columnas de tamaño de poro mayor para la caracterización de polímeros de alto peso molecular, obteniendo de esta manera una mayor separación entre pesos moleculares similares.

Sin embargo, en la actualidad la mayoría de fabricantes de columnas proporcionan columnas con una mezcla de porosidades en una misma columna, para así dar un rango de pesos moleculares a medida del cliente. Estas columnas reciben el nombre de columnas "MIXED-BED". Dentro del GPC encontramos normalmente dos o tres columnas puestas en serie para garantizar una mayor resolución del sistema y una pre-columna que protege las columnas principales deteniendo cualquier tipo de partícula (normalmente aquellas insolubles en la fase móvil) que podrían bloquear las columnas principales.

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

I.2.5. Detectores

Existen diferentes detectores para la caracterización del peso molecular de los polímeros. El detector más común utilizado es el de índice de refracción diferencial (DRI, differential refractive index). Esta clase de detectores funcionan evaluando la diferencia del índice de refracción entre la fase móvil y el disolvente puro. No obstante, puede dar una respuesta débil para ciertas combinaciones de disolvente-polímero. Por ejemplo, es poco común el análisis de siliconas polidimetilsiloxano (PDMS) con el disolvente THF para el detector DRI, debido a que el THF es isorefractivo con las PDMS y, en consecuencia, hay una respuesta muy débil del detector DRI. No obstante, existen otros detectores, aunque evidentemente también presentan sus limitaciones. Encontramos también el detector ultravioleta (UV) (muy poco común debido a que muchos polímeros carecen de grupos absorbentes de luz UV); los detectores por dispersión de luz (light scattering), que mide la luz disipada por el polímero de una radiación de un rayo láser, pero sus altos costos de operación dificultan su adquisición; o los detectores de viscosidad, que comparan la fase móvil con el disolvente puro, como el DRI, pero en este caso usan la viscosidad o la resistencia al flujo como parámetro de medición.

I.2.6. Análisis del peso molecular

Los polímeros no tienen un peso molecular puntual, sino que es un promedio del conjunto de cadenas que lo forman. De la misma manera ocurre con el valor que nos proporciona la técnica GPC. El valor del PM encontrado es expresado como un promedio del PM y este valor se puede obtener de múltiples formas. Estos valores son analizados por diferentes métodos químicos y/o físicos y estadísticamente calculados por distintas ecuaciones en metodologías size-exclusion chromatography, SEC.¹⁶ En la siguiente figura (Figura I. 2) podemos ver una representación de la curva típica de distribución de pesos moleculares en un polímero sintético.

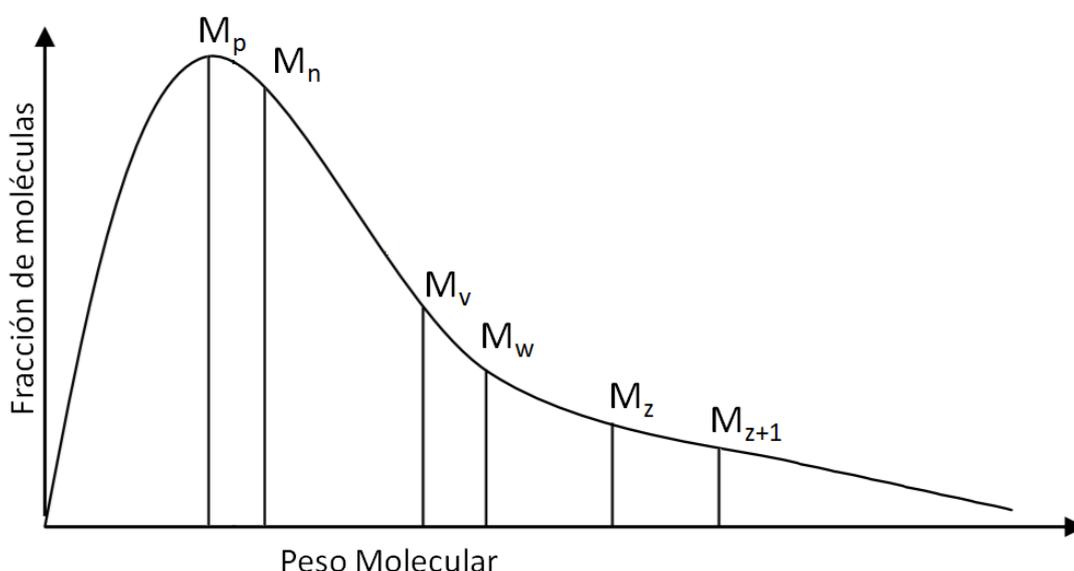


Figura I. 2: Representación de los distintos promedios de PM de un polímero.

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

A continuación, definiremos cada uno de los distintos valores que podemos llegar a calcular estadísticamente y el método químico y/o físico empleado para hacer el cálculo manualmente.

- Peso molecular en pico, M_p : Es el único valor que no es un promedio. El cálculo estadístico devuelve el valor del peso molecular perteneciente al pico de mayor intensidad.
- Peso molecular promedio numérico, M_n : Se determina experimentalmente por métodos basados en la ley de Raoult, como la osmometría. Se define como:

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (\text{Ec.I.1})$$

- Peso molecular promedio viscosidad, M_v : Se determina experimentalmente por métodos basados en la viscosimetría capilar. Se define como:

$$M_v = \left[\frac{\sum_i N_i M_i^{1+a}}{\sum_i N_i M_i} \right]^{1/a} \quad (\text{Ec.I.2})$$

- Peso molecular promedio en peso, M_w : Se determina experimentalmente por métodos basados en la difusión de luz. Se define como:

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i} \quad (\text{Ec.I.3})$$

- Peso molecular promedio Z, M_z : Se determina experimentalmente por métodos basados en la ultracentrifugación y difusión. Se define como:

$$M_z = \frac{\sum_i N_i M_i^3}{\sum_i N_i M_i^2} \quad (\text{Ec.I.4})$$

- Peso molecular cuarto promedio, M_{z+1} : Se determina experimentalmente por métodos basados en la ultracentrifugación y sedimentación. Se define como:

$$M_{z+1} = \frac{\sum_i N_i M_i^4}{\sum_i N_i M_i^3} \quad (\text{Ec.I.5})$$

En todas las ecuaciones descritas, N_i es el número de moléculas calculadas "i" que tienen de peso molecular M_i ; el valor de "a" corresponde al valor exponencial extraído de la ecuación de Mak-Houwink-Sakurada.¹⁷ De esta forma podemos encontrar la siguiente relación entre los diferentes promedios:

$$M_n < M_v < M_w < M_z < M_{z+1} \quad (\text{Ec.I.6})$$

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

Estos valores nos muestran que, si un polímero es sintetizado, ya sea de manera natural o artificial, como una muestra perfectamente monodispersa, totalmente uniforme, según la ecuación 6 todos los valores de promedios de PM serían equivalentes.

Finalmente, mediante el valor obtenido de estos diferentes promedios, se puede entonces calcular la DPM mediante la siguiente fórmula:¹⁶

$$DPM = \frac{M_w}{M_n} \quad (\text{Ec.I.7})$$

La DPM nos enseña cómo están distribuidos los distintos pesos moleculares que conforman el polímero. Define la anchura total de la distribución de tamaños moleculares que lo componen. De tal forma que, cuando las muestras analizadas son más cercanas a polímeros monodispersos, los valores resultantes son cercanos a 1 y la anchura de la distribución es más pequeña (Figura I. 3.B). En cambio, cuando las muestras analizadas dan valores más lejanos a 1, la anchura de la distribución se hace más grande y, en consecuencia, más polidispersas serán las muestras (Figura I. 3.A). El valor de DPM da una primera idea de la polidispersidad que tiene la muestra. No obstante, analizando la curva de distribución de pesos moleculares podemos obtener una mayor precisión.

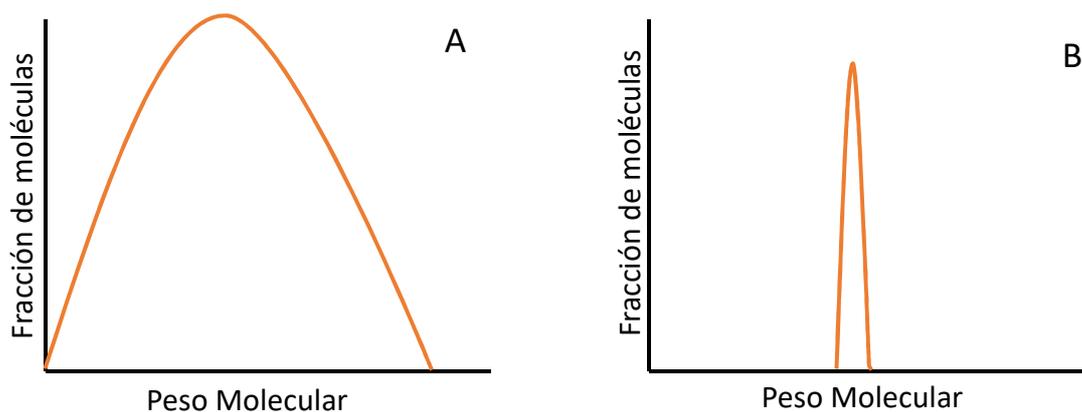


Figura I. 3: Curva de distribución de un polímero polidisperso (A) y de un polímero monodisperso (B).

I.2.7. Limitaciones de la técnica

La técnica GPC es un método muy recomendado para el análisis del PM y de la DPM de un polímero, siendo quizás, la más precisa. No obstante, como cualquier otra metodología de análisis, presenta algunos puntos que limitan la técnica y hay que tener en cuenta.

- Cuanto mayor sea la viscosidad de la muestra disuelta, menos reproducibles serán los resultados.
- Muchos polímeros no son solubles a temperatura ambiente y requiere trabajar a temperaturas elevadas.
- Flujos altos de la fase móvil produce una disminución en la eficacia de la columna.

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

- La técnica necesita una diferencia del 5% de PM entre moléculas para poder distinguirlas.
- No es una técnica cuantitativa, sólo para análisis cualitativos y de comparación.
- La técnica se calibra mediante unos patrones estándares. Desafortunadamente, la gama de tipos de polímeros de los patrones es muy limitada. Esto afecta a nivel de solvatación de las moléculas. Los polímeros se enrollan según su poder de solvatación con el disolvente, de tal forma que en la práctica los polímeros son separados en función del tamaño solventado en lugar de su peso molecular real. Así, para muestras de igual o parecida composición química y estructura, la solvatación será la misma y los valores de peso molecular proporcionados serán buenos resultados comparativos. No obstante, como el grado de solvatación depende de la composición química, los polímeros de composición diferente a los del calibrado dan unos resultados más difíciles de comparar. Por este motivo siempre que se trabaja con la técnica GPC se dan unos valores relativos de PM referenciados con los patrones estándares utilizados para la calibración.

I.3. COMPUESTOS POLIMÉRICOS DE ORGANOSILICIO, SILICONAS

I.3.1 Aspectos Generales

Uno de los polímeros más producidos en la empresa Concentrol son las siliconas. Las siliconas, también conocidas como polisiloxanos, son compuestos poliméricos inorgánicos formados por una cadena principal de silicio-oxígeno. El silicio fue hallado por el sueco Berzelius en 1824 a partir de la reducción del fluorosilicato de potasio con potasio sólido:¹⁸



Figura I. 4: Reacción de obtención de silicio.

Entonces, mediante la reacción de silicio con cloro se pudo obtener el tetraclorosilano ($SiCl_4$) y gracias a este, en 1863 Friedel y Craft obtuvieron el primer compuesto orgánico de silicio:¹⁸



Figura I. 5: Reacción de obtención de tetraetilsilano.

No obstante, el término silicona nace en 1901 a manos de Kipping, quién utilizó por primera vez la palabra silicona para describir el polidifenilsiloxano.¹⁸ Kipping sentó las bases de la química de los organosilicios con la síntesis de distintos silanos por medio de reacciones de Grignard y la hidrólisis de clorosilanos para producir moléculas de mayor tamaño. Desarrolló el término silicona para describir nuevos compuestos poliméricos de fórmula $(R_2SiO_{2/2})_n$.

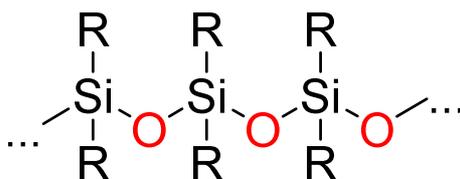


Figura I. 6: Estructura general de los polisiloxanos.

Con el tiempo, el término silicona fue adoptado por la industria y hoy en día se hace referencia generalmente a polímeros lineales donde R es un metilo, dando lugar a los conocidos polidimetilsiloxanos (PDMS). No obstante, existen otros sustituyentes orgánicos con uso frecuente en la industria, como el vinil ($CH_2=CH_2$), el fenilo (C_6H_5), el hidrogeno (H) y el trifluoropropilo ($F_3CCH_2CH_2$). De esta manera, la presencia de grupos orgánicos unidos a una cadena principal inorgánica, da a las siliconas una combinación de propiedades únicas y diversas, lo que permite su uso en múltiples campos, en la alimentación (como agentes antiespumantes),¹⁹ en lubricantes,² medicina (excelente biocompatibilidad),³ en recubrimientos técnico (rendimiento a bajas y altas temperaturas),^{20,21} en la industria de la construcción

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

(resistencia a la intemperie),²² o en la electrónica (aislamiento eléctrico)²³ entre otros. Su consumo anual se eleva hasta los 7100kT repartidas entre los distintos campos²⁴ (Figura I. 7).

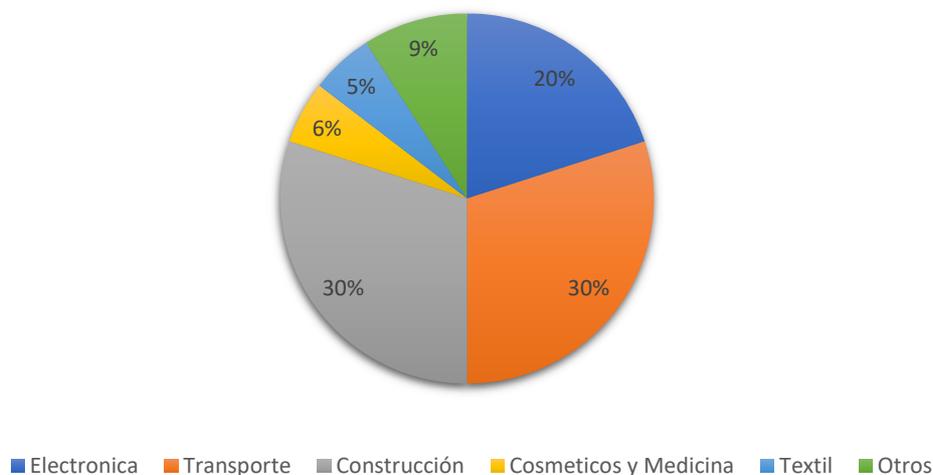


Figura I. 7: Gráfico del consumo de silicona dependiendo de su aplicación.

Con esta diversidad de propiedades y usos, las siliconas se convirtieron en materiales comerciales en la década de 1940, después de que Hyde de Dow Corning demostrara la estabilidad térmica y la alta resistencia eléctrica de las resinas de silicona y de que Rochow y Müller de General Electric, descubrieran en 1945 la síntesis directa de clorometilsilanos.^{18,25} Este tipo de moléculas juntamente con otros clorosilanos son sustratos ideales para la síntesis de estructuras silicónicas poliméricas.

Tal y como se ha comentado anteriormente, las siliconas están formadas por una cadena principal de unidades $-\text{SiOR}_{2/2}-$ (Figura I. 6). Esta estructura se la reconoce en el mundo de las siliconas por la letra **D**, ya que estas unidades son difuncionales. Como el átomo de silicio está unido a dos átomos de oxígeno, esta unidad es capaz de extenderse dentro del polímero en dos direcciones. De la misma manera se pueden identificar unidades monofuncionales (**M**, $\text{SiR}_3\text{O}_{1/2}$), trifuncionales (**T**, $\text{SiRO}_{3/2}$) y tetrafuncionales (**Q**, $\text{SiO}_{4/2}$)²⁶.

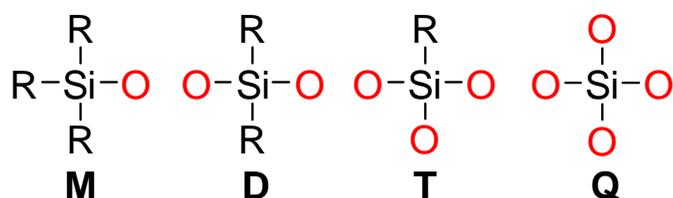


Figura I. 8: Estructura de las distintas unidades típicas de los polisiloxanos.

De esta forma, los PDMS se pueden describir como MD_nM , simplificando así su descripción. Podemos encontrar superíndices que se usan para indicar los grupos distintos a metilo, por ejemplo, el 1,1,1,3,5,5,5-Heptametiltrisiloxano ($[(\text{CH}_3)_3\text{SiO}]_2\text{SiHCH}_3$) se puede describir como MD^3M .

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

I.3.2. Síntesis

Las siliconas se obtienen a través de 3 pasos: la síntesis de los clorosilanos, la hidrólisis de los clorosilanos, y finalmente, la polimerización o policondensación. El primer paso consiste en la reacción de Rochow y Müller de síntesis directa de clorosilanos.^{18,25} El proceso consiste en la reacción de polvo metálico de silicio con una corriente de cloruro de metilo, mediante catalizadores de Cu y Zn, a altas temperaturas (entre 250°C y 350°C) y con presiones de 1 a 5 bares en un reactor de lecho fluidizado. El resultado es una mezcla de silanos que contiene como producto principal el diclorodimetilsilano (>50%), juntamente con triclorometilsilano (10-30%), clorotrimetilsilano (<10%), diclorometilsilano (<5%) y otros silanos (5%).

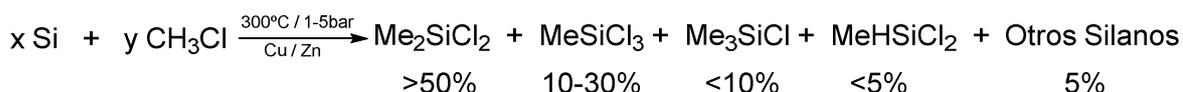


Figura I. 9: Reacción de Rochow y Müller para la síntesis directa de clorosilanos.

Una vez obtenidos estos clorosilanos, el siguiente paso es su hidrólisis para la obtención de los silanoles.²⁷ Esta reacción²⁸ (Figura I. 10) heterogénea y exotérmica se produce en presencia de exceso de agua, dando lugar a disilanol, que condensa fácilmente para dar una mezcla de estructuras lineales y cíclicas por condensación intermolecular o intramolecular. De la mezcla obtenida se separan los distintos oligómeros lineales y cíclicos. También se separa el HCl que se forma ya que se puede utilizar para reaccionar con metanol y dar cloruro de metilo, utilizado en la reacción de síntesis directa de clorosilanos.

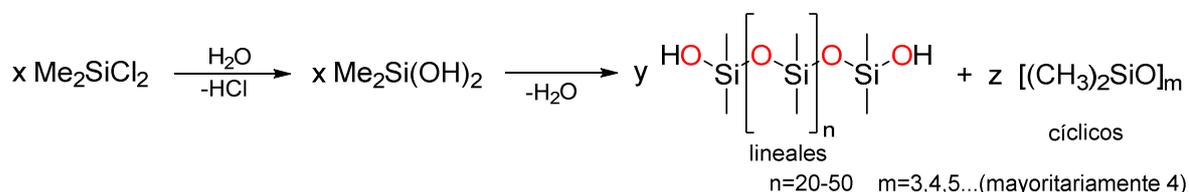


Figura I. 10: Reacción de hidrólisis de clorosilanos.

Los oligómeros lineales y cíclicos obtenidos en la hidrólisis de los clorosilanos tienen una cadena demasiado pequeña para la mayoría de las aplicaciones. Para elevar su PM es necesaria la reacción de condensación de las estructuras lineales o la polimerización de las estructuras cíclicas.

Los α,ω -dihidroxipoli(dimetilsiloxanos)²⁹⁻³² (estructuras lineales) se pueden condensar para dar lugar a cadenas largas mediante una reacción catalizada por distintos ácidos,³³ bases³⁴ o metales.³⁵ El resultado es una distribución de PM según la longitud de la cadena. Las cadenas de mayor tamaño se favorecen trabajando bajo vacío y/o a temperaturas elevadas, de este modo se reduce la concentración de agua residual desplazando el equilibrio, ya que la reacción de condensación de silanoles es un proceso de equilibrio químico³⁶ (Figura I. 11). Los catalizadores ácidos son más eficientes cuando el organosilanol está compuesto por grupos donadores de electrones. En cambio, se emplean los catalizadores básicos cuando los silanoles tienen grupos

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

aceptores de electrones. Algunos catalizadores pueden inducir una redistribución atacando la cadena del polímero con la formación de ciclos.

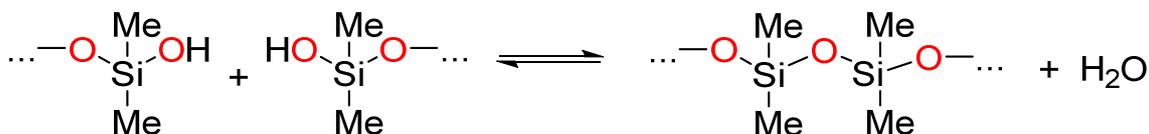


Figura I. 11: Reacción de policondensación de los polisilanoles

La segunda ruta sintética para obtener polímeros de PM elevado es la polimerización de las estructuras cíclicas. Esta ruta sintética es la más utilizada a escala industrial debido a que es un método fácil de aplicar para la producción a gran escala. Por este motivo, el presente trabajo se ha desarrollado mediante la síntesis de siliconas por polimerización de estructuras cíclicas. Las estructuras cíclicas pueden abrirse y polimerizarse para formar un equilibrio entre cadenas lineales y estructuras cíclicas. La longitud de la cadena lineal del polímero se puede controlar con la presencia de un terminador de cadena. De esta forma, el proceso de polimerización de apertura del anillo permite un buen control sobre el PM ajustando la estequiometría de los cíclicos con los reactivos del grupo terminal. Estas reacciones a menudo se clasifican como procesos controlados cinéticamente o controlados termodinámicamente.

Las polimerizaciones controladas cinéticamente se basan en la alta reactividad del enlace Si-O en monómeros con tensión de anillo, por ese motivo es habitual usar hexametilciclotrisiloxano (D₃). La liberación de tensión del anillo promueve la reacción selectiva del monómero D₃ usando condiciones aniónicas con contraiones de litio, particularmente en disolventes no polares. De esta forma, pueden producirse polímeros con distintos PM. Por otro lado, las reacciones controladas termodinámicamente ocurren cuando se permite que el sistema alcance las condiciones de equilibrio, por este motivo es habitual usar octametilciclotetrasiloxano (D₄). Este tipo de reacciones se producen a través de roturas heterolíticas del enlace Si-O catalizadas por distintos compuestos ácidos (CROP^{37,38}, Cationic Ring-Opening Polymerization) o básicos (AROP^{39,40}, Anionic Ring-Opening Polymerization).

I.3.2.1. CROP, Cationic Ring-Opening Polymerization.

En las reacciones de polimerización por CROP, los ácidos protónicos son las especies iniciadoras más comúnmente utilizadas.⁴¹ Otros sistemas iniciadores son los ácidos de Lewis y sales de carbeno.⁴¹⁻⁴⁴ En nuestro trabajo, para este tipo de reacciones se ha utilizado resinas de poliestireno sulfonato^{45,46} (Figura I. 12). Estas resinas tienen un carácter ácido fuerte proporcionado por los grupos sulfónicos (-SO₃H) que permiten la interacción de protones con el medio. Además, al ser un catalizador heterogéneo presenta la ventaja de poder ser separado fácilmente con un proceso de filtración.

La capacidad de iniciación de los ácidos protónicos aumenta con la fuerza del ácido. El uso de estos catalizadores ácidos provoca un aumento del PM gradual hasta conseguir un valor

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

constante que se corresponde con el valor teórico calculado a partir de las relaciones estequiométricas.

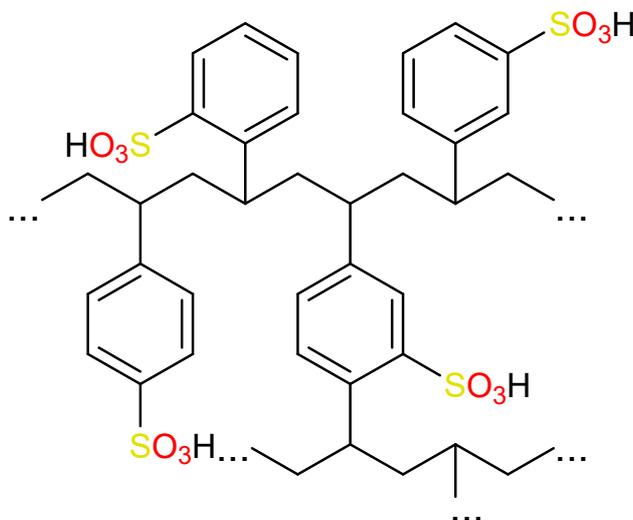


Figura I. 12: Estructura química de las resinas poliméricas de estireno y divinilbenzeno sulfonatadas.

La polimerización catiónica tolera algunos grupos funcionales como cadenas laterales de ácido carboxílico o enlaces Si-H⁴⁷ como veremos más adelante. Por eso también la polimerización de apertura de anillo catiónico se ha estudiado en detalle, presentando en parte incluso iniciadores catiónicos recientemente investigados.⁴⁸⁻⁵¹ Algunos de estos estudios también han postulado que el mecanismo de reacción incluye la formación de intermedios trisililoxonios (Si₃O⁺).^{47,52-54} No obstante, sigue siendo un mecanismo complejo sin una ruta específica, aunque todos ellos postulan que la ruta que sigue la reacción consta de tres fases: una iniciación, una propagación y finalmente la fase de terminación. Podemos ver en la Figura I. 13 un posible mecanismo utilizando como agente terminador hexametildisiloxano (MM).

Las características más importantes de la polimerización catiónica de ciclosiloxanos son:

- Una fuerte influencia de la asociación del enlace de hidrógeno en la cinética de la conversión del monómero.
- En la etapa de polimerización (cuando se controla cinéticamente y no por equilibrio) se forman una cantidad considerable de estructuras cíclicas.
- La condensación de los grupos silanoles y el intercambio del grupo final compiten efectivamente con la propagación.
- La actividad del iniciador se mantiene a lo largo de todo el proceso. Como resultado, da una iniciación continua en todo el proceso de polimerización. Varios de estos procesos continúan sin terminación y con una transferencia reversible efectiva.

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

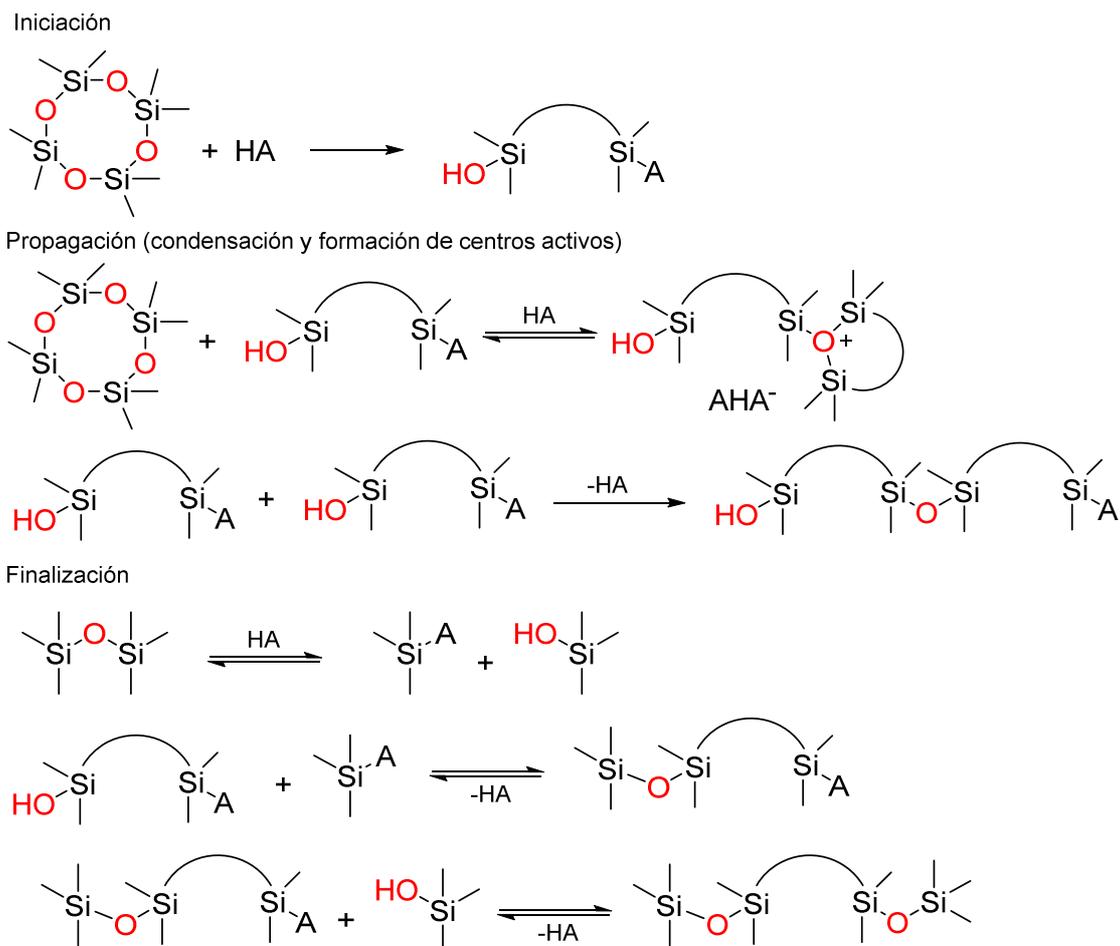


Figura I. 13: Mecanismo de equilibración catiónica a partir de siloxanos cíclicos.

I.3.2.2. AROP, Anionic Ring-Opening Polymerization.

Las características básicas de la polimerización aniónica han sido ampliamente revisadas en la literatura.^{39,40,55,56} La polimerización aniónica de los siloxanos cíclicos se inicia mediante el uso de bases inorgánicas fuertes, orgánicas u organometálicas disueltas en disolventes de baja polaridad, como THF o tolueno. El proceso (Figura I. 14) incluye tres pasos: inicio de la polimerización (el catalizador básico ataca al silicio que produce el grupo final silanol), seguida de una propagación y finalmente un equilibrio de la cadena.

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

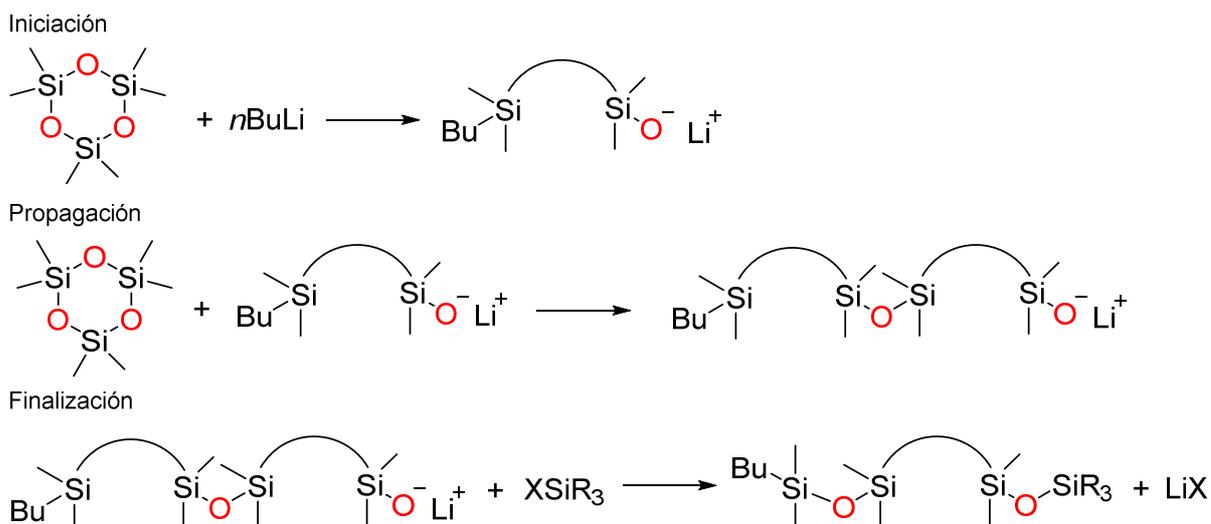


Figura I. 14: Mecanismo de equilibración aniónica a partir de siloxanos cíclicos.

La iniciación se produce con la formación de un anión silanolato que se traduce en un centro activo de propagación. Uno de los iniciadores comunes para estos procesos de polimerización viva son las bases de organolitio, como el n-butil-litio. En la mayoría de sistemas, el ion silanolato libre no lo encontramos en una concentración cinéticamente significativa, de esta forma los pares de iones son los verdaderos centros de propagación activos. Estos iones silanolatos libres existen en equilibrio con agregados superiores.

Dado que las especies agregadas son mucho menos reactivas en propagación respecto a las moléculas no agregadas, se ven afectadas las constantes de velocidad de polimerización y conduce al orden fraccional en las especies silanoladas de las leyes de velocidad. El grado de agregación varía con la concentración, pero apenas se ve afectada por la temperatura. Esto indica que la fase de propagación está controlada principalmente por factores de entropía, siendo la ganancia de entropía la fuerza motriz de este tipo de polimerizaciones. La velocidad de polimerización de los ciclosiloxanos aumenta significativamente de la siguiente forma:⁵⁷⁻⁵⁹



Esto es debido a la disminución de la fuerza de interacción anión-cation con el aumento del tamaño del catión.

Por otra parte, a diferencia de los ciclos de carbono, los anillos de siloxano de seis miembros están más tensionados que los anillos de ocho miembros. Así pues, la AROP para unidades D_3 es mucho más rápida que la análoga para unidades D_4 ⁶⁰ debido a los ángulos de enlace Si-O son mayores que los de los enlaces C-C, y por lo tanto los anillos de siloxano de ocho miembros sean más estables que los análogos de seis. Por este motivo, las unidades D_3 son las preferidas como monómeros para la síntesis de PDMS con ruta AROP.

Cuando los monómeros cíclicos contienen cadenas laterales más grandes que el metilo, estas son más voluminosas y la ganancia de entropía se reduce disminuyendo la velocidad de polimerización.⁶¹ Este fenómeno también se ve respaldado por el impedimento estérico de las

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

cadena laterales más grandes, disminuyendo la movilidad de los átomos dentro de la estructura. No obstante, la velocidad de polimerización se puede aumentar con contraiones más grandes, aumentando el carácter iónico del extremo de la cadena en propagación. Además, se puede favorecer la polimerización con el uso de disolventes como DMSO, DMF o THF^{62,63} como promotores que ayudan a la separación del oxianión (la interacción del catión litio es más fuerte con este tipo de disolventes que con la cadena polisiloxana) en el extremo de la cadena viva y aceleran las sustituciones nucleófilas ya que estabilizan las cargas de aniones y cationes.

Este tipo de reacciones suelen ser finalizadas con la adición de agentes terminadores como clorosilanos. Por ejemplo, el clorotrimetilsilano se emplea para polímeros no funcionales. De esta manera, se puede obtener diferentes PM jugando con las relaciones molares de iniciador, monómero y agente terminador.

I.3.3. Siliconas No Reactivas (SNR)

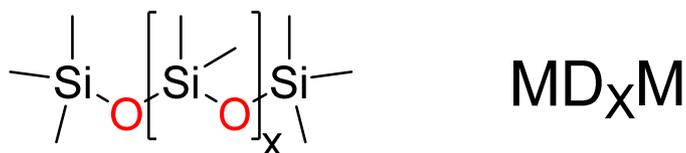


Figura I. 15: Estructura y nomenclatura de las siliconas PDMS.

Los PDMS tienen una serie de propiedades únicas que los distingue de cualquier otro tipo de polímero. Una de las características clave que determina las propiedades de las cadenas de polisiloxanos es el mayor tamaño del átomo de silicio en comparación con el tamaño del átomo de oxígeno. La longitud del enlace Si-O (1.64Å) que conforma la estructura principal es mayor que la longitud del enlace C-C (1.53Å). De esta forma, las interferencias estéricas se ven disminuidas.^{64,65} El ángulo de enlace Si-O-Si (143°) es mucho mayor que el ángulo de enlace tetraédrico habitual (110°), lo que proporciona una muy baja barrera rotacional, lo que permite una gran movilidad de todos los átomos y que se pueda invertir⁶⁶ en su estructura lineal. No obstante, el ángulo de enlace O-Si-O se ajusta al valor tetraédrico habitual. Esta desigualdad entre los ángulos de los enlaces Si-O-Si y O-Si-O hace que las cadenas de silicona prefieran un estado *trans* en toda su estructura.

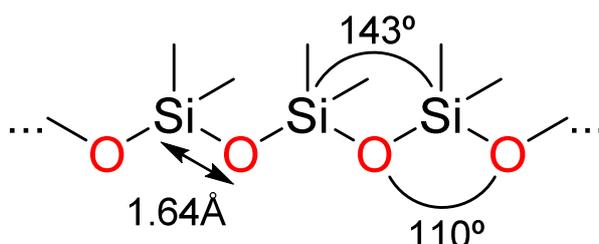


Figura I. 16: Longitud y ángulos de una estructura polimérica PDMS.

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

Otro factor que afecta la química de los polisiloxanos es la distribución electrónica del átomo de silicio.⁶⁷ El enlace Si-O consiste en un enlace σ entre los dos átomos. Los orbitales d vacíos del silicio se utilizan para formar un enlace covalente ($d-p$) π dativo.⁶⁸ El ángulo grande en el oxígeno se suele atribuir a la vinculación O ($p\pi$) \rightarrow Si ($d\pi$), es decir, la unión de electrones de simetría π en un átomo de oxígeno a uno de los orbitales $3d$ vacíos de un átomo de silicio. El enlace covalente dativo hace que el oxígeno sea menos básico de lo esperado.⁶⁹ Dado que todos los orbitales d están vacíos, la vinculación π no restringe la rotación. De la misma forma, como el par solitario de electrones del átomo de oxígeno se devuelve a los orbitales d vacíos del átomo de silicio, los enlaces $d-\pi$ existen con los enlaces σ habituales. Además, debido a la gran diferencia en las electronegatividades del Si y del O, el enlace Si-O se identifica como un 50% iónico en naturaleza. De esta forma, la energía de disociación para la rotura homolítica del enlace Si-O (108 kcal/mol) es mucho más alta que la necesaria para el enlace C-C (83 kcal/mol).

Por lo tanto, los PDMS son sustancias inertes, térmicamente estables, estables al agua, aire, oxígeno y metales, pero son susceptibles de ataque electrofílico y nucleofílico y descomponen a elevadas temperaturas.⁷⁰ En la presente tesis se ha trabajado para la optimización de las condiciones de reacción para la síntesis de PDMS a través de la ruta CROP, tanto a nivel de laboratorio como a nivel industrial.

I.3.4. Siliconas Reactivas (SR)

La diferencia principal entre las siliconas no reactivas y las siliconas reactivas es que en las SR encontramos como mínimo una posición donde se ha sustituido un grupo orgánico (metilo, fenilo, butilo, etc.) por un átomo de H. De esta manera, lo que se obtiene es un hidruro de silicio que puede reaccionar fácilmente con diferentes grupos funcionales (Figura I. 17), tales como con cetonas,⁷¹⁻⁷³ aldehídos⁷³, olefinas,⁷⁴ entre otros.⁷⁵

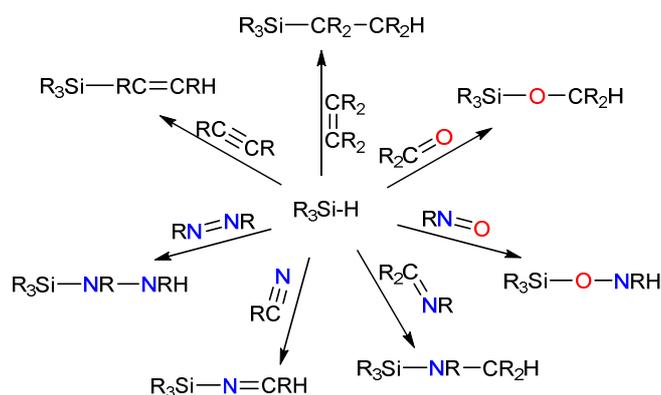


Figura I. 17: Diferentes reactividades del grupo Si-H con diferentes grupos insaturados.

Este átomo de hidrógeno en la estructura da una mayor repelencia al agua que sus análogas no reactivas. No obstante, el enlace Si-H es inestable en medios básicos y/o con catalizadores organometálicos (zinc y estaño)⁷⁶ reaccionando con grupos hidroxilos o con agua y desprendiendo hidrogeno gas. Estas siliconas reticuladas dan lugar a una red de silicona con

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

una alta repelencia al agua y una mayor durabilidad de las siliconas, teniendo una amplia aplicación en campos como la industria textil, el papel o el cuero.⁷⁷ De la misma forma, el hidruro de silicio también puede reaccionar con facilidad con la presencia de iniciadores como los peróxidos o con radiación UV, dando lugar a reacciones de adición radicalaria en presencia de grupos insaturados.⁷⁸⁻⁸⁰ Este tipo de reacción se produce con la rotura homolítica del enlace i la formación de un radical sililo. Este radical se activa con la captación de un hidrogeno de otra molécula de hidrosilano para completar el ciclo catalítico. Esta reacción tiene una amplia aplicación industrial. Por desgracia, cuando se realiza la reacción con olefinas muy reactivas se dan reacciones no deseadas.

Para evitar este problema, se dirige la formación de estos productos mediante una reacción de adición catalizada por catalizadores metálicos (platino y rodio los más utilizados). De esta misma manera, se da lugar la reacción de α -olefinas con siliconas reactivas, conocida como reacción de hidrosililación (Figura I. 18).⁷⁵ Esta ruta sintética es la más utilizada industrialmente para la síntesis de surfactantes de silicona, copolímeros de tipo polisiloxano-poliglicol. Esta reacción es con la que se ha trabajado y se ha estudiado en este trabajo. Para ello, se han sintetizado diferentes siliconas reactivas de 5 tipos distintos de reactividad, detalladas a continuación.

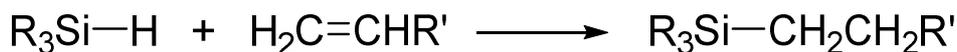


Figura I. 18: Reacción general de hidrosililación.

I.3.4.1. Siliconas Reactivas Lineales, $\text{HMD}_x\text{M}^{\text{H}}$ (SRL)

Las siliconas reactivas lineales se caracterizan por tener únicamente dos posiciones reactivas en posición terminal, α y Ω , con una cadena de polidimetilsiloxano en medio (Figura I. 19).

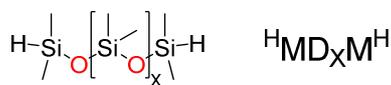


Figura I. 19: Estructura y nomenclatura para las SRL.

De esta manera, se trata de compuestos con dos unidades reactivas terminales y con unidades repetidas de dimetilsiloxano, dando lugar a la obtención de estructuras copoliméricas del tipo ABA (Figura I. 27). Para la síntesis de estos compuestos se ha utilizado la ruta sintética CROP modificando ligeramente las condiciones establecidas en la literatura (ver capítulo VIII.2.3.2.).⁸¹

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

I.3.4.2. Siliconas Reactivas Ramificadas, $MD_xD^H_yM$ (SRR)

Las siliconas reactivas ramificadas son copolímeros lineales de poli(dimetilsiloxano)-co-poli(hidrometilsiloxano), PDMS-co-PHMS (Figura I. 20). Se caracterizan por estar formadas por una unidad M terminal ($Si(CH_3)_3O$) y dos monómeros distintos, unidades no reactivas D ($SiO(CH_3)_2$) y unidades reactivas D^H ($SiOHCH_3$). De esta manera, la reactividad de estas siliconas viene dada por la cantidad de unidades D^H que contenga (Y unidades D^H , Y puntos de reactividad), dando lugar a la obtención de estructuras $(A_w)_yB$ (Figura I. 28). De este modo, las siliconas reactivas ramificadas se caracterizan por la cantidad de unidades D y D^H que haya dentro de la estructura ya que determinará el PM de la silicona y la relación que existe entre cada monómero.

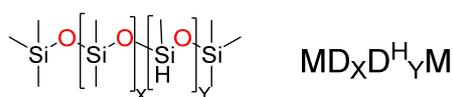


Figura I. 20: Estructura y nomenclatura para las SRR.

Este tipo de siliconas son las más parecidas estructuralmente a las siliconas no reactivas de tipo MD_xM , hecho que implica que tengan unas características físicas muy parecidas. Únicamente se distinguen por las unidades D^H . Estas unidades están repartidas aleatoriamente a lo largo de toda la cadena lineal, ya que la rápida redistribución de las unidades D y D^H impiden la formación de estructuras de bloque.⁴⁷ Para la síntesis de estos compuestos lineales se ha utilizado la ruta sintética CROP modificando ligeramente las condiciones establecidas en la literatura (ver capítulo VIII.2.3.3.).^{47,82,83}

I.3.4.3. Siliconas Reactivas Lineales-Ramificadas, $^HMD_xD^H_yM^H$ (SRLR)

Las siliconas reactivas lineales-ramificadas son compuestos copolímeros lineales que se parecen mucho a las siliconas reactivas ramificadas, ya que se caracterizan por estar formadas por los mismos dos monómeros interiores, unidades no reactivas D ($SiO(CH_3)_2$) y unidades reactivas D^H ($SiOHCH_3$), y se distinguen de los PDMS-co-PHMS por las unidades terminales, ya que en este caso son unidades M^H terminal ($SiH(CH_3)_2O$) (Figura I. 21). De esta manera, la reactividad de estas siliconas procede de la cantidad de unidades D^H que contenga y de las dos unidades M^H terminales (Y unidades D^H , Y+2 puntos de reactividad), dando lugar a la obtención de estructuras $A((A_w)_yB)A$ (Figura I. 29). De este modo, las siliconas reactivas lineales-ramificadas también se caracterizan por la cantidad de unidades D y D^H que haya dentro de la estructura ya que determinará el PM de la silicona y la relación que existe entre cada monómero. Para la síntesis de estos compuestos también se ha utilizado la ruta sintética CROP, siguiendo el mismo concepto de reacción para la síntesis de SRL y SRR (ver capítulo VIII.2.3.4.).

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN



Figura I. 21: Estructura y nomenclatura para las SRLR.

I.3.4.4. Siliconas Reactivas con un solo punto terminal, $Bu^M D_x M^H$ (SR1T)

Estas siliconas reactivas se caracterizan por tener un solo punto de reactividad que se encuentra en una de las dos posiciones terminales de la cadena lineal, M^H (Figura I. 22). Estas estructuras están formadas por el monómero D que se repite a lo largo de la cadena, determinando así el PM final de éste. El otro factor que caracteriza estas siliconas son los grupos R posibles para la otra posición terminal, M^R . Este grupo viene condicionado por el iniciador de la polimerización empleado (*n*Butil litio, Metil litio, etc.). En nuestro caso, siempre se ha trabajado con el grupo *n*-butilo, dando lugar a la terminación M^{Bu} . Con este tipo de siliconas monoreactivas se obtienen compuestos copoliméricos de estructura AB (Figura I. 30). Para la síntesis de estos compuestos lineales se ha utilizado la ruta sintética AROP con las condiciones establecidas en la literatura⁸⁴ (ver capítulo VIII.2.3.5.).

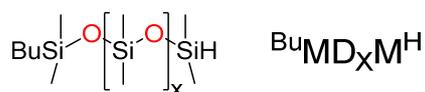


Figura I. 22: Estructura y nomenclatura para las SR1T.

I.3.4.5. Siliconas Reactivas con un solo punto ramificado, $Bu^M D_{x/2} D^H D_{x/2} M^{Bu}$ (SR1R)

Estas siliconas se caracterizan por tener un solo punto de reactividad, pero éste se encuentra en mitad de la silicona, D^H (Figura I. 23). Están formadas por el monómero D que se repite de manera regular a cada uno de los lados de la unidad D^H , formando así una estructura simétrica. Dependiendo de las unidades D se obtendrá el PM final de la silicona. El otro factor que caracteriza estas siliconas son también los grupos R posibles para las posiciones terminales, M^R . Al igual que en las anteriores, siempre se ha trabajado con el grupo *n*-butilo, dando lugar a la terminación M^{Bu} . Con este tipo de siliconas monoreactivas se obtienen compuestos copoliméricos de estructura $A_w B$ (Figura I. 31). Para la síntesis de estos compuestos lineales se ha utilizado la ruta sintética AROP con las condiciones establecidas en la literatura, pero utilizando el reactivo terminador de cadena diclorometilsilano (MDCS)⁸⁴ (ver capítulo VIII.2.3.6.).

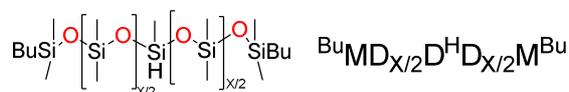


Figura I. 23: Estructura y nomenclatura para las SR1R.

I.4. POLIGLICOLES ALILO INSATURADOS

I.4.1. Aspectos Generales

Cuando hablamos de poliglicoles o poliéteres hacemos referencia a una amplia familia de compuestos poliméricos donde el monómero es de tipo glicol, es decir, que la unidad repetitiva es un grupo éter $[(CR_2)_xO]_n$. En esta amplia gama de productos podemos encontrar distintas aplicaciones dependiendo de los grupos R, como el polifenileno (PPO) usado en productos para el hogar, en productos electrónicos o en medicina;⁸⁵ los poliéter polisulfonas (PES), para la fabricación de membranas, para reforzar fibras de vidrio o como copolímero para celdas de combustible;⁸⁶ o los glicoles de polietileno (PEG) o polipropileno (PPG) utilizados en muchas aplicaciones, como en medicina,⁸⁷ para pastas dentales,⁸⁸ para material aislante,⁸⁹ etc.

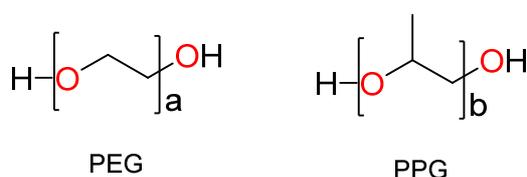


Figura I. 24: Estructura de las moléculas de PEG y PPG.

Estos glicoles de PEG y PPG se pueden funcionalizar con una amplia gama distinta de grupos.⁹⁰⁻⁹² Una de las funcionalizaciones con mayor interés industrial es con el grupo alílico, para que puedan usarse como sustratos en la reacción de hidrosililación⁷⁵ para la síntesis de siliconas tensioactivas de tipo copoliméricas poliglicol-polisiloxano. La introducción de este grupo alílico en glicoles se puede obtener mediante dos rutas sintéticas, polimerización aniónica de epóxidos (Figura I. 25.A) o mediante la reacción de Williamson (Figura I. 25.B).

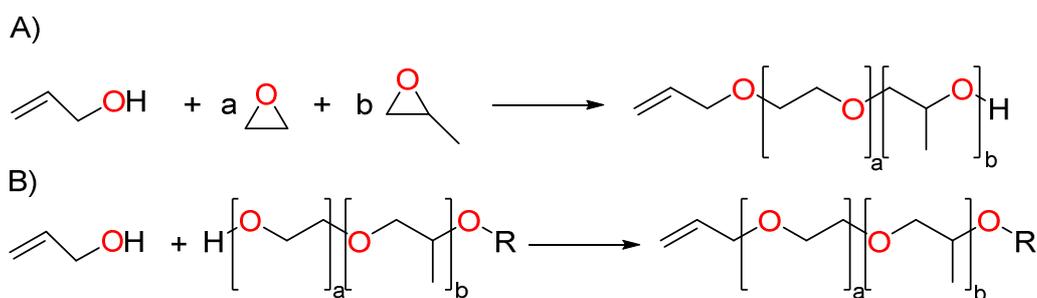


Figura I. 25: Obtención de poliglicoles alilo funcionales: A) Polimerización aniónica; B) Reacción de Williamson.

La polimerización aniónica ha sido objeto de estudio desde que se conoció en 1863.⁹³ Esta reacción transcurre por un mecanismo de polimerización “viva” de tipo S_N2 vía iones alcóxidos^{94,95} mediante la adición controlada de EO a agua o alcoholes como iniciadores en presencia de catalizadores alcalinos. Esta ruta se conocen bien principalmente a los estudios cinéticos fundamentales⁹⁶⁻⁹⁹ realizados que han determinado que la cinética de reacción de los alcóxidos depende de la fuerza de interacción de los alcóxidos con los contraiones, como sodio, potasio o cesio en éteres, demostrando la influencia de disolventes coordinantes capaces de capturar el catión. De este modo, los disolventes empleados para la polimerización aniónica de

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

epóxidos deben ser polares y apróticos, como tetrahidrofurano (THF), dimetilsulfóxido (DMSO) o hexametilfosforamida (HMPA).¹⁰⁰ La adición de agentes complejantes, tales como éteres de corona adecuados para el catión respectivo puede acelerar fuertemente la polimerización de epóxido.^{101,102} Dado que la polimerización de epóxidos es un proceso vivo, se obtiene una distribución de Poisson.¹⁰³ Con esta ruta sintética se obtienen poliglicoles alílicos monohidróxido terminales, conocidos como “free capped”.

La otra ruta para funcionalizar los poliglicoles es mediante la reacción de Williamson.^{104,105} Esta reacción fue desarrollada por primera vez por A. Williamson en 1851 para la síntesis del éter dietílico.¹⁰⁶ Esta reacción se basa en la formación de un éter a partir de alcóxidos con haluros de alquilo, alilo o bencilo. La reacción se produce en medio básico para desprotonar un alcohol para formar un alcóxido que reacciona vía S_N2 para dar el éter correspondiente (Figura I. 26). Debido a que las reacciones S_N2 son bimoleculares, la velocidad de la reacción depende de la naturaleza y la concentración tanto del nucleófilo como del electrófilo. Por lo tanto, debemos considerar la reactividad del nucleófilo (alcóxido) y electrófilo (sustrato) y elegir un disolvente apropiado. Cuando se usan nucleófilos de alcohol alifático, se debe usar una base fuerte como NaH, KH o diisopropilamida de litio (LDA) para formar el alcóxido.

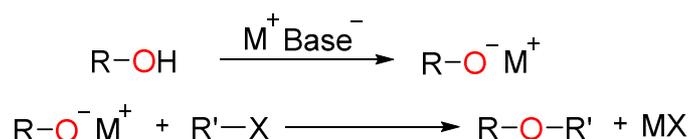


Figura I. 26: Reacción de Williamson.

Mediante esta reacción se pueden obtener poliglicoles alilo terminales con distintos grupos terminales, así como grupos metóxidos (OCH_3) o acetilóxidos (OCOCH_3).

La mayoría de poliglicoles alilo terminales utilizados han sido provisionados por otras empresas. No obstante, para algunos estudios, se ha tenido que sintetizar algún poliglicol distinto de los ofrecidos en el mercado, donde se ha seguido la ruta sintética de la reacción de Williamson.

I.5. SILICONAS TENSOACTIVAS, SURFACTANTES DE SILICONA

I.5.1. Aspectos Generales

Las siliconas reactivas se pueden modificar con poliglicoles alilo terminales para dar lugar a las siliconas tensioactivas, conocidas como surfactantes. La reacción que permite la síntesis de estos compuestos es la reacción de hidrosililación.⁷⁵ Los surfactantes son compuestos ampliamente utilizados en muchos campos industriales debido a sus propiedades, como su baja tensión superficial utilizada en gran interés para los humectantes;^{107,108} también los encontramos para su uso como aditivos en resinas epoxi termoestables;¹⁰⁹ aditivos para el refuerzo de materiales de quitosano;^{110,111} biomateriales resistentes a la adhesión plaquetaria;¹¹² o utilizados sobre todo como estabilizadores de espuma de poliuretano,^{113,114} como veremos en el Capítulo I.6.2.5.

Estos productos son copolímeros formados por una estructura de silicona y una estructura de poliglicol (PDMS-*co*-PEG/PPG). Esto origina que los surfactantes tengan una estructura formada por dos naturalezas distintas, la parte que incluye el esqueleto de polisiloxano es de naturaleza hidrofóbica y la parte que incluye los poliglicoles es de naturaleza hidrofílica. Así pues, podemos sintetizar una gran variedad de surfactantes jugando con la estructura de silicona y con los distintos poliglicoles, dando lugar a distintos surfactantes que poseen una amplia diversidad de propiedades.¹¹⁵

De esta forma, se ha podido clasificar las siliconas tensioactivas en función de su estructura de silicona y en función de la terminación del poliglicol. Para facilitar su clasificación, las hemos diferenciado como las siliconas reactivas, es decir, basándonos en la estructura de silicona y dentro de ellas, diferenciando-las dependiendo de la terminación del poliglicol.

I.5.1.1. Siliconas Tensioactivas Lineales, STL

Las siliconas tensioactivas lineales (STL), también conocidas por el nombre de “*straight terminal, ST*”, son surfactantes de estructura lineal ABA (Figura I. 27), donde A hace referencia a la estructura del poliglicol y B hace referencia al esqueleto polisiloxano. Estas siliconas se obtienen a partir de la reacción entre sustratos siloxánicos con dos enlaces Si-H terminales (SRL) y poliglicoles alilo terminales.

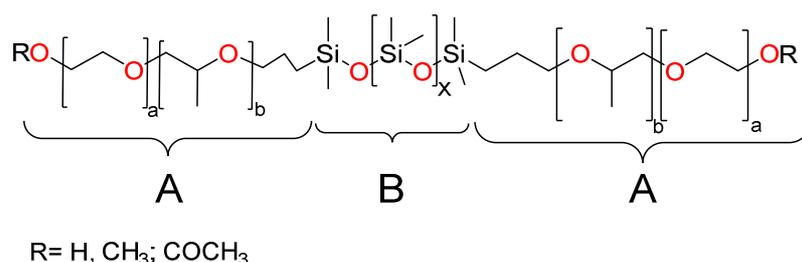


Figura I. 27: Estructura y nomenclatura de las STL.

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

I.5.1.2. Siliconas Tensioactivas Ramificadas, STR

Las siliconas tensioactivas ramificadas (STR), también conocidas por el nombre de “straight pendant, SP”, son surfactantes de estructura “graft” de tipo $(A_w)_Y B$ (Figura I. 28), donde A_w hace referencia a la estructura del poliglicol que pende del esqueleto polisiloxano, B. Estas siliconas se han estudiado desde los años 60 y a día de hoy se obtienen a partir de la reacción entre los copolímeros PDMS-co-PHMS con enlaces Si-H intercalados (SRR) y poliglicoles alilo terminales.

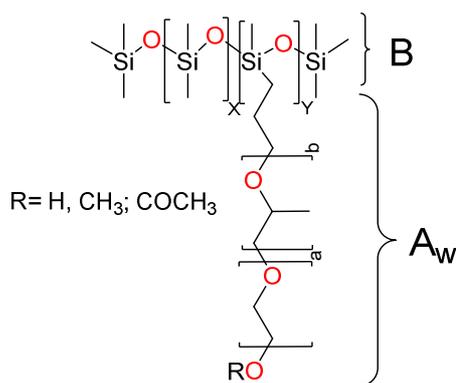


Figura I. 28: Estructura y nomenclatura para las STR.

I.5.1.3. Siliconas Tensioactivas Lineales-Ramificadas, STLR

Las siliconas tensioactivas lineal-ramificadas (STLR) son un tipo de mezcla entre los surfactantes ST y SP. Son surfactantes lineales y a la vez ramificados. Su estructura es del tipo $A((A_w)_Y B)A$ (Figura I. 29), donde A hace referencia a la estructura del poliglicol en posición terminal, B hace referencia al esqueleto de polisiloxano y A_w hace referencia a las estructuras del poliglicol que encontramos intercaladas dentro del esqueleto de polisiloxano. Estas siliconas obtienen a partir de la reacción entre las siliconas reactivas lineal-ramificadas (SRLR), con enlaces Si-H terminales e intercalados, y poliglicoles alilo terminales.

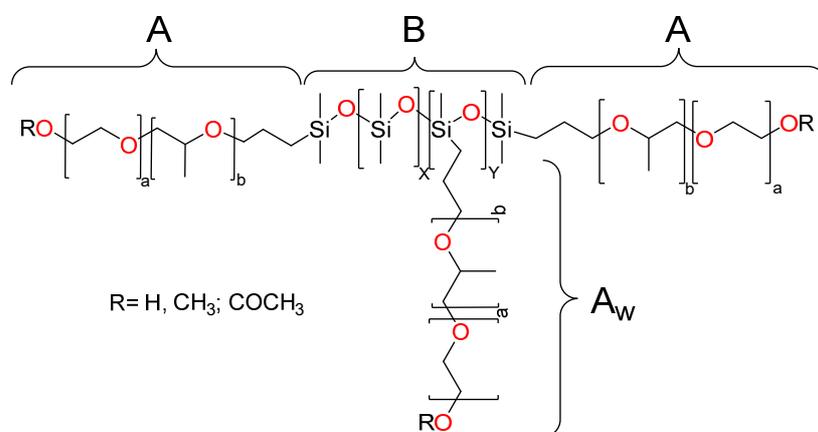


Figura I. 29: Estructura y nomenclatura para las STLR.

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

I.5.1.4. Silicona Tensioactiva con un solo punto terminal, ST1T

Las siliconas tensioactivas con un solo punto terminal (ST1L), son surfactantes de estructura lineal AB (Figura I. 30), donde A hace referencia a la estructura del poliglicol y B hace referencia al esqueleto polisiloxano. Estas siliconas se obtienen a partir de la reacción entre sustratos siloxánicos con un único enlace Si-H terminal (SR1T) y poliglicoles alilo terminales.

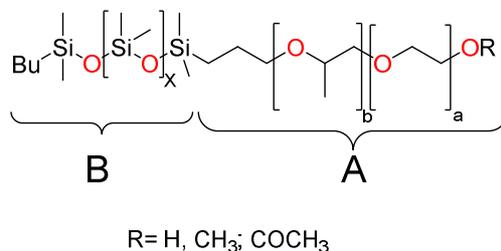


Figura I. 30: Estructura y nomenclatura para las ST1T.

I.5.1.5. Silicona Tensioactiva con un solo punto ramificado, ST1R.

Las siliconas tensioactivas con un solo punto ramificado (ST1R), son surfactantes de estructura A_wB (Figura I. 31), donde A_w hace referencia a la estructura del poliglicol y B hace referencia al esqueleto polisiloxano. Estas siliconas se obtienen a partir de la reacción entre sustratos siloxánicos con un único enlace Si-H ramificado (SR1R) y poliglicoles alilo terminales. De esta misma categoría cuelgan los conocidos surfactantes trisiloxanos, obtenidos a través de la síntesis entre los poliglicoles alilo terminales con el siloxano MD^HM.

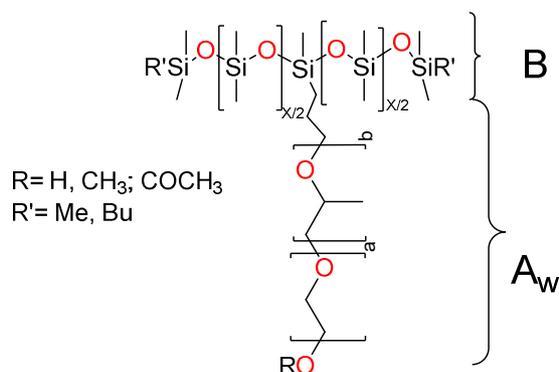


Figura I. 31: Estructura y nomenclatura para las ST1R.

I.5.2. Hidrosililación

La hidrosililación⁷⁵ es un término general utilizado para describir la reacción de adición de hidruros de silicio orgánicos o inorgánicos a moléculas que contienen enlaces múltiples, como carbono-carbono, carbono-oxígeno y carbono-nitrógeno. Fue hallada por Sommer en 1947¹¹⁶ y ha habido extensas revisiones¹¹⁷⁻¹²¹ desde su hallazgo para el desarrollo de estrategias nuevas para mejorar las condiciones de reacción y la eficiencia de la reacción.

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

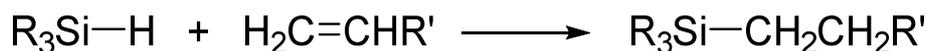


Figura I. 32: Reacción general de hidrosililación.

Aunque la reacción puede trascurrir por mecanismo radicalarios,⁷⁸ la vía más frecuente es por mecanismos heterolíticos con el uso de catalizadores organometálicos. Los complejos catalíticos compuestos por un metal de transición rico en electrones como Co (I), Rh (I), Ni (0), Pd (0) o Pt (0), activan desde sustratos monohidrosilanos (R_3SiH) hasta trihidrosilanos (RSiH_3). No obstante, muchos catalizadores están basados en platino, así como el catalizador de Speier,^{75,117} de Lamoreaux¹²² y el de Karstedt,^{123,124} los cuales son bien conocidos industrialmente. Entre ellos, el catalizador de Speier (ácido hexacloroplatínico) y el de Karstedt son los más eficaces para la preparación de PDMS-co-PEG/PPG¹²⁵ y los más utilizados industrialmente, siendo el catalizador de Karstedt el que se ha utilizado en nuestro estudio.

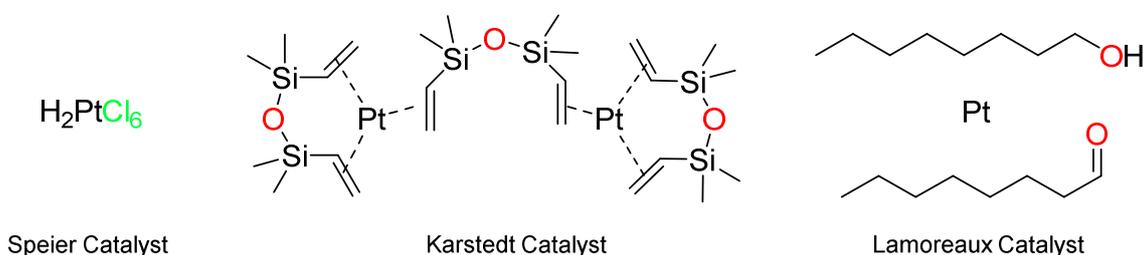


Figura I. 33: Distintos catalizadores de platino utilizados en reacciones de hidrosililación.

En general, la reacción de hidrosililación se supone que procede a través del mecanismo propuesto en 1965 por Chalk y Harrod¹²⁶ (Figura I. 34) para catalizadores con metales de transición. La mayoría de resultados experimentales y teóricos¹²⁷ concuerdan con el mecanismo general de Chalk-Harrod. El mecanismo describe la reacción en 4 pasos fundamentales:

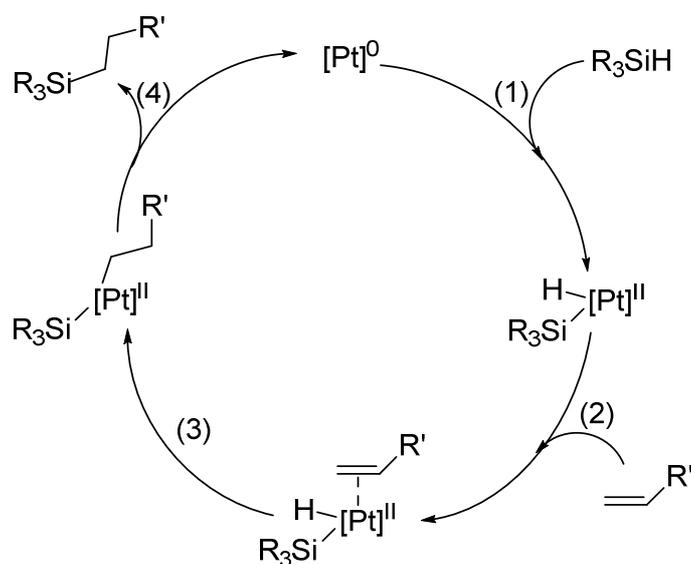


Figura I. 34: Mecanismo de Chalk-Harrod para la reacción de hidrosililación con catalizador de Pt.

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

- (1) La adición oxidativa del sustrato hidrosilano (Si-H) al centro metálico mediante Pt(II) con una configuración electrónica d^8 .
- (2) Coordinación del sustrato alqueno al centro metálico.
- (3) Inserción en *cis* del alqueno, el complejo sufre una inserción migratoria del alqueno al enlace Pt^{II}-H (hidrometalación).
- (4) Eliminación reductiva de los ligandos de alquilo y sililo formando el producto de la hidrosililación regenerando la especie catalítica.

Este modelo sigue siendo ampliamente aceptado hoy en día. No obstante, carece de información sobre la formación de productos secundarios, así como los productos no deseados de vinilsilanos o los alquenos isomerizados. Del mismo modo, tampoco explica la aparición de un período de inducción observado en algunos casos.¹²⁸ Además, aún se discute si la catálisis procede en fase homogénea o en la superficie del platino coloidal formado *in situ*, tal y como podemos observar en la literatura.¹²⁹⁻¹³³

Para explicar la inconsistencia del ciclo catalítico y las reacciones secundarias, el mecanismo se ha modificado y ampliado varias veces,^{134,135} dando lugar al mecanismo de Chalk-Harrod modificado¹³⁶ (Figura I. 35). Aunque las primeras fases son las mismas, este mecanismo alternativo implica que en el paso de reacción 3 haya una inserción del alqueno en el enlace M-Si (sililmetalación) para formar el intermedio β -sililalquil-hidrido, paso 3'. Finalmente se produce la eliminación reductiva para completar la hidrosililación como en la ruta de Chalk-Harrod.

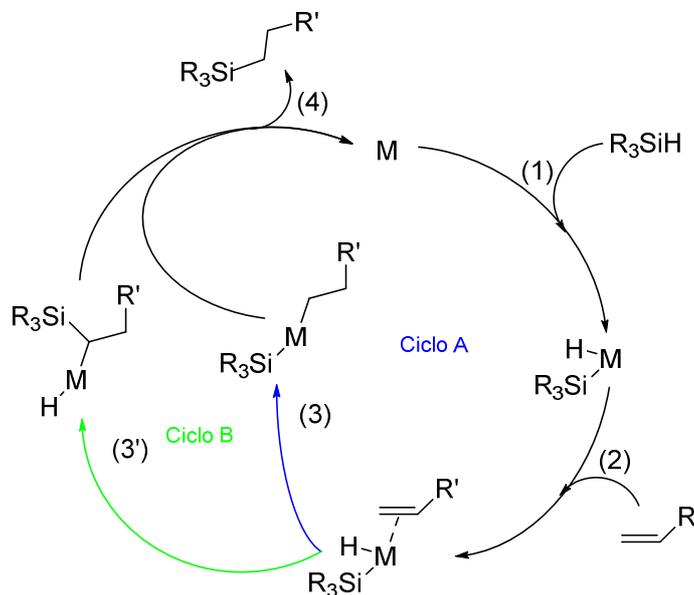


Figura I. 35: Comparativa entre: Mecanismo de Chalk-Harrod (Ciclo A) y Mecanismo de Chalk-Harrod modificado (Ciclo B).

No obstante, al incluir la inserción del alqueno en el enlace M-Si, puede producir una β -eliminación produciendo así un complejo metálico dihidruro (paso 5 en Figura I. 36). De esta forma, finalmente se produce la sililación dehidrogenativa (paso 4' en Figura I. 36) obteniendo así el producto no deseado vinilsilano y la liberación de hidrogeno gas. La reacción secundaria

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

no deseada de sililación dehidrogenativa se ve favorecida con un exceso de sustrato alílico insaturado en presencia de los silanos con sustituyentes electrodonadores.⁸⁰

De la misma manera, el mecanismo de Chalk-Harrod modificado también explica la reacción de isomerización de los sustratos alílicos. Estos productos se obtienen con el uso de silanos poco reactivos con sustituyentes electrodonadores (Ciclo B en Figura I. 36).¹³⁷⁻¹⁴² Cuando la reacción se produce con metales como Pd o Fe, el mecanismo de isomerización incluye un intermedio π -alilo.^{143,144}

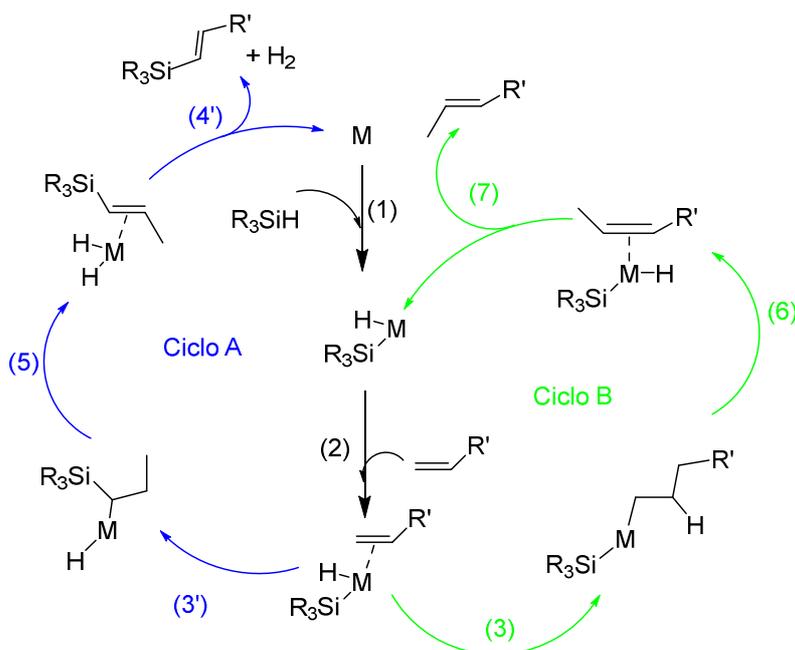


Figura I. 36: Mecanismo de las reacciones secundarias en el ciclo de Chalk-Harrod modificado: Ciclo A) Reacción de obtención de vinilsilanos; Ciclo B) Reacción de isomerización de los sustratos alílicos.

Aunque el mecanismo de Chalk-Harrod modificado explica las reacciones secundarias que se pueden llegar a dar, hay distintos estudios teóricos que dan más apoyo al mecanismo de Chalk-Harrod original. Estos estudios teóricos se llevan a cabo partiendo de una reacción modelo con estireno (C₂H₄) como sustrato y un precursor catalítico de platino con ligandos fosfinas [Pt(H)(SiR₃)(PH₃)₂].¹⁴⁵⁻¹⁴⁷ En estos estudios se ha determinado que para el mecanismo Chalk-Harrod el paso determinante de la velocidad es la isomerización del producto de inserción del etileno [Pt(SiR₃)(C₂H₅)(PH₃)] en el enlace Pt-H, cuya barrera energética es de 22 kcal/mol para R=H, 26 kcal/mol para R=Cl y 23 kcal/mol para R=Me. No obstante, para el mecanismo de Chalk-Harrod modificado, el paso determinante de la velocidad es la inserción de etileno independientemente del tipo de sustituyente en el átomo de Si, siendo su barrera energética de 44kcal/mol (para H y Me) y 60kcal/mol (para Cl). Así pues, las barreras de activación para la ruta Chalk-Harrod modificado son superiores a las barreras energéticas del mecanismo Chalk-Harrod, apoyando que la hidrosililación de etileno con catalizador de platino se produce por el mecanismo Chalk-Harrod. No obstante, si se considera un proceso de isomerización *cis-trans*, este proceso como el paso determinante de la velocidad, con una barrera energética de 22 kcal/mol para el mecanismo de Chalk-Harrod y 22.9 kcal/mol para el mecanismo de Chal-Harrod

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

modificado (en este caso la inserción de etileno en el enlace Pt-H o bien en el enlace Pt-Si presentan unas barreras de activación inferiores, 3.6 kcal/mol y 15.9 kcal/mol respectivamente), lo que explica la formación de vinilsilanos descritos en exceso de sustrato alílico.⁸⁰

No obstante, hay otros fenómenos observados en la reacción de hidrosililación, como un periodo de inducción, el cambio de coloración u otros efectos, que no pueden ser explicados por el mecanismo de Chalk-Harrod ni por el mecanismo de Chalk-Harrod modificado. Para ello, existen nuevos postulados que explican estos fenómenos,^{47,129-131,148,149} aunque algunos de los cuales incluye especies de Pt(II) y Pt(IV),^{150,151} y otros están basados en catalizadores distintos a Pt.¹²¹

Cabe destacar que los hidrosilanos tienen un amplio espectro de reactividades en la adición oxidativa que depende de los sustituyentes que tenga el átomo de silicio y del catalizador metálico. Por ejemplo, los catalizadores de Pt activan cualquier hidrosilano, como $\text{HSiCl}_n\text{Me}_{3-n}$, HSi(OR)_3 o $\text{H}_n\text{SiR}_{4-n}$; por contra, los complejos de Pd solo activan hidrosilanos del tipo $\text{HSiCl}_n\text{Me}_{3-n}$ y, por ejemplo, los complejos de Rh activan preferiblemente HSiR_3 .⁷⁵

Cuando se utilizan catalizadores de platino en la reacción de hidrosililación, ésta ocurre exclusivamente por vía *anti*-Makovnikov, lo que provoca la obtención de productos de hidrosililación en posición β .¹⁵² Con estos catalizadores, las reacciones secundarias como la formación del producto por vía Makovnikov (posición α), la sililación dehidrogenativa o la isomerización de las olefinas no pueden suprimirse por completo.

Se han llegado a estudiar también las distintas reactividades de la hidrosililación en función de los disolventes. En estos estudios¹⁵³ las reactividades aumentaron en el siguiente orden:



Aunque los perfiles de los productos secundarios son casi idénticos para todos los disolventes empleados, el uso de IPA (alcohol isopropílico) produce una reacción secundaria inesperada, el acoplamiento del grupo hidroxilo de IPA con una unidad de hidruro de silicio, produciendo un enlace Si-O-C. Para evitar estas reacciones no deseadas se debe usar tolueno, ya que el uso de THF a escala industrial es inviable por su alta volatilidad y reactividad.

I.5.2.1. Catalizadores alternativos para la hidrosililación.

A lo largo de los años, se han desarrollado muchas estrategias nuevas para mejorar las condiciones de reacción y la eficiencia de ésta. Para ello, se han desarrollado nuevos catalizadores con clases de ligandos completamente nuevos. Además, la hidrosililación de olefinas es actualmente una de las reacciones con mayor volumen industrial en que se utilizan catalizadores metálicos homogéneos.¹⁵⁴⁻¹⁵⁷ Como consecuencia, el consumo de catalizadores de Pt ha aumentado exponencialmente provocando una preocupación en la sustentabilidad de éste, ya que su abundancia es de solo 0.005 ppm en la corteza terrestre¹⁵⁸ y se ha determinado que se consumen aproximadamente 5,6 toneladas de Pt en la industria de la silicona.¹⁵⁹ De este

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

modo, se ha incrementado el interés en el desarrollo de catalizadores con metales no preciosos alternativos a Pt. En los últimos 20 años, los continuos esfuerzos en el desarrollo de catalizadores de hidrosililación de alquenos metálicos no preciosos han llevado a un enorme progreso en este campo. Los catalizadores de Fe, Co y Ni se han convertido en los candidatos más prometedores,¹⁶⁰⁻¹⁶⁵ siendo los complejos de Fe los que han exhibido actividades comparables a los catalizadores de Pt en hidrosililaciones,¹⁶⁶ mostrando una alta regioselectividad *anti*-Makovnikov, por ejemplo, el complejo de dinitrógeno de Chirik (Figura I. 36), $[(\text{MePDI})\text{Fe}(\text{N}_2)_2](\mu_2\text{-N}_2)$, cuya reactividad se puede comparar con los catalizadores de Pt clásicos.¹⁶⁶ Por otro lado, los catalizadores de Co que se han desarrollado para la hidrosililación lo hacen mostrando una alta regioselectividad Makovnikov.¹⁶⁷ No obstante, estos catalizadores de Fe,¹⁶⁸⁻¹⁷¹ Co,^{167,172-174} y Ni^{121,175-179} no son muy estables debido a su alta sensibilidad hacia el oxígeno y la humedad.

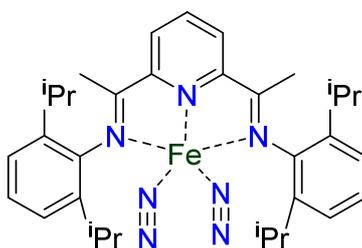


Figura I. 37: Catalizador $(i\text{PrPDI})\text{Fe}(\text{N}_2)_2$

Aunque su estabilidad no sea muy favorable, estos catalizadores de Fe, Co y Ni tienen mucho interés industrial, a parte de las ventajas de los costes y las ventajas ambientales. Estos compuestos ofrecen mecanismos de reacción diferentes a los habituales y proporcionan algunas ventajas respecto a los catalizadores habituales basados en metales preciosos. Con catalizadores de platino, las reacciones se producen con temperaturas entre 85°C y 100°C, lo que produce que se favorezca las reacciones secundarias y la oxidación de los surfactantes. Además, requieren un exceso de entre un 10 y un 30% en moles de sustrato de poliéter para compensar la isomerización producida, que una vez formada, no se reactiva hacia la hidrosililación. En contraste, se ha observado la hidrosililación completa de distintos enlaces Si-H, con sustratos MDHM^{170,180} o siliconas reactivas ramificadas (SRR)¹⁸⁰ como las sintetizadas en este trabajo, con una conversión del 90% en 15 minutos a 23°C. Además, algunos de estos catalizadores permiten trabajar sin disolvente¹⁷⁴ y quizás lo más importante, la alta regioselectividad exclusiva de estos catalizadores alternativos evita la formación de productos secundarios no deseados,¹⁶⁶ como los producidos en las isomerizaciones o los productos de la sililación dehidrogenativa.

Por lo tanto, los resultados en la literatura demuestran el potencial de los complejos basados en metales abundantes para competir con los actuales complejos basados en metales preciosos. Por este motivo, en nuestro trabajo se ha estudiado distintos catalizadores con metales no preciosos, básicamente los basados en Fe, con el interés que sean lo más estables posibles a la atmósfera.

I.6. ESPUMA DE POLIURETANO

I.6.1. Aspectos Generales

El padre del poliuretano es el Dr. Otto Bayer que en 1937 descubrió por primera vez el poliuretano mediante la reacción de un glicol con poliisocianato.^{6,181} Los trabajos iniciales se desarrollaron durante la Segunda Guerra Mundial con la introducción de espuma de poliuretano en aviones en 1940 como sustituto del caucho, un material caro y difícil de obtener durante la guerra.¹⁸² Los trabajos iniciales se centraron en productos de PU obtenidos a partir de diisocianato alifático y poliurea, siendo descubierta la primera espuma flexible de poliuretano en 1941.¹⁸³ No obstante, el avance final se produjo en la década de 1950, cuando los poliisocianatos estuvieron disponibles comercialmente en el año 1952, poco después de que se observara la producción a escala comercial de PU a partir de diisocianato de tolueno (TDI) y poliéster polioles. Los polioles de poliéster fueron reemplazados gradualmente por polioles de poliéter debido a sus diversas ventajas, como bajo costo, facilidad de manejo y estabilidad. El poli(tetrametiléter)glicol (PTMG) fue introducido por la empresa DuPont en 1956 mediante la polimerización de tetrahidrofurano, como el primer poliéter polioliol disponible comercialmente. Más tarde, BASF y Dow Chemical produjeron polialquilenglicoles en 1957 y con la combinación de los nuevos polioles con catalizadores y estabilizantes de silicona fue posible la nombrada “espumación de un solo paso”, en 1958. Con el paso del tiempo, pasaron las espumas de PU flexibles (1960) a espumas de PU rígidas (1967) con el uso de varios agentes espumantes (blowing agents), distintos aditivos, polioles de poliéter e isocianato polimérico, como polietileno difenildiisocianato (PMDI).

Hoy en día aún se siguen desarrollando formulaciones para espuma de PU debido a su versatilidad, tanto en la estructura del producto final como en el proceso de producción. Jugando con las relaciones y los tipos de sus múltiples componentes, se pueden obtener productos con distintas características y cubrir un amplio campo de aplicaciones. Es aquí donde encontramos los distintos tipos de espuma de poliuretano, des de espuma flexible para cojines, sofás, colchones, etc.; espuma rígida para paneles aislantes o espuma rígida integral de alta densidad para suelas de zapatos; espuma semirrígida integral en el campo del automóvil; etc. En el presente trabajo, se investigarán las propiedades finales de las espumas de PU dependiendo del surfactante empleado. Para ello, se ha experimentado con cuatro tipos distintos de espuma: espuma flexible convencional o de Slabstock, espuma flexible de alta resiliencia (HR), espuma viscoelástica y espuma rígida para paneles aislantes.

En las secciones que siguen veremos una breve descripción de las materias primas utilizadas para la síntesis de espuma de PU, así como la química general involucrada en la producción de PU.

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

I.6.2. Materias primas para la producción de espuma de PU

I.6.2.1. Polioles

Uno de los componentes más importantes en la formación de espuma de PU son los nombrados polioles, componentes que contienen una gran cantidad de grupos hidroxilo en su estructura.¹⁸⁴ Estos polioles también pueden contener grupos éster, éter, amida, etc., juntamente con los grupos hidroxilos. Por ejemplo, los polioles poliésteres (PEP) son compuestos formados por ésteres y grupos hidroxilos. Este tipo de compuestos se preparan generalmente a través de la reacción de condensación entre glicoles y un ácido carboxílico, ya sea de naturaleza alifática o aromática.

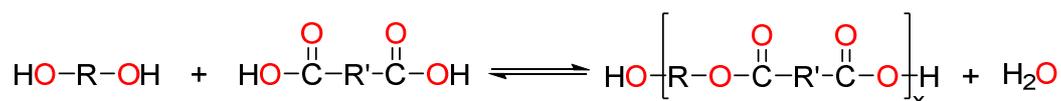


Figura I. 38: Reacción de condensación entre glicoles y un ácido carboxílico para la formación PEP.

Las propiedades finales de la espuma de PU dependen del grado de reticulación, así como del peso molecular del PEP que se emplee y del número de grupos hidroxilos que contenga. Debido a sus excelentes propiedades como su elevada dureza, su elevada capacidad de tensión y elongamiento o su resistencia a la oxidación y al contacto con disolventes,¹⁸⁵ son indispensables para ciertas aplicaciones. No obstante, estos PEP son susceptibles a hidrólisis debido a la presencia de grupos éster, y esto también conduce al deterioro de sus propiedades mecánicas. Por este motivo, actualmente los PEP son sustituidos por los polioles poliéteres (PETP), dejando los PEP con un bajo consumo en el mercado de espuma de PU y altamente bajo en el sector de espuma de PU flexible.

Del mismo modo, los PETP presentan una mayor resistencia a los catalizadores de naturaleza amínica utilizados habitualmente en las formulaciones de PU. Se producen mediante la reacción de polimerización aniónica de epóxidos, adición de óxido de etileno o propileno mayoritariamente, en presencia de un catalizador ácido o base (Figura I. 39).¹⁸⁶

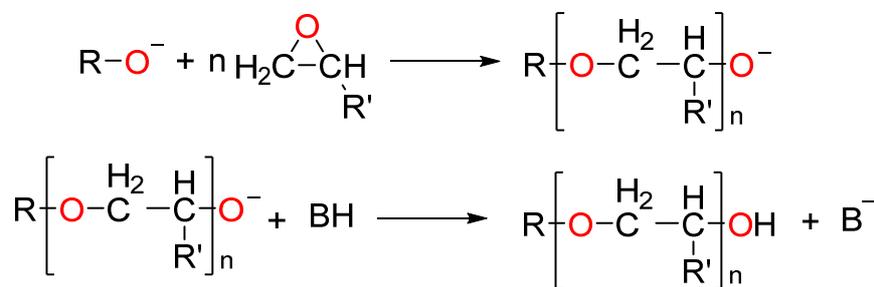


Figura I. 39: Reacción de polimerización de epóxidos para la formación de PETP.

Esta reacción permite una amplia versatilidad de combinaciones lo que permite obtener diferentes productos con distintas estructuras cumpliendo con los requisitos que se necesite de peso molecular, polaridad y funcionalización. De este modo, los polioles de peso molecular bajo y de alta ramificación son utilizados para espuma de PU rígida y dan como resultado una espuma

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

con buena resistencia química y térmica. Por lo contrario, los polioles de elevado peso molecular y de baja ramificación proporcionan una espuma de PU con buena flexibilidad, por eso se usan más para espuma de PU flexible.

En el mercado también encontramos otros ejemplos de polioles, como el poliol acrilato (ACP) fabricado por polimerización mediante radicales libres de acrilato/metacrilato de hidroxilo con otros acrílicos. Estos polioles producen unos compuestos de PU con una alta estabilidad térmica y se utilizan como materiales de recubrimiento. Los polioles también pueden ser modificados adicionalmente con sales metálicas para formar los polioles metálicos híbridos (MHP). El uso de estos polioles puede modificar algunas propiedades de la espuma de PU, como obtener un grado de dureza en las espumas de PU flexible que no se asumiría con el solo uso de PETP.

I.6.2.2. Isocianato

Los otros componentes esenciales son los isocianatos. Estos compuestos pueden ser polifuncionales, conteniendo dos o más de dos grupos NCO por molécula. Su naturaleza química es muy variada, puede ser alifática, cicloalifática, policíclica o aromática, algunos ejemplos son diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), diisocianato de xileno (XDI), diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), diisocianato de *p*-fenileno (PPDI), 2,2,4-trimetilhexametileno (TMDI), diisocianato de 4,4'-d ciclohexilmetano (H_{12} MDI), entre otros (Figura I. 40).

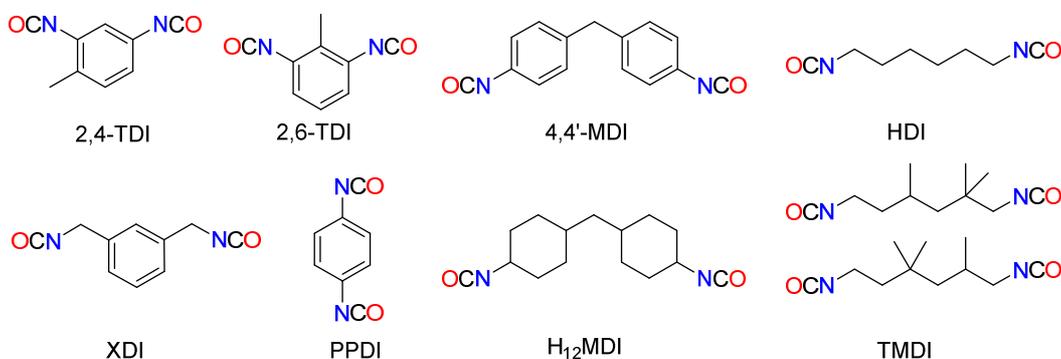


Figura I. 40: Isocianatos más comunes.

De entre éstos, mayoritariamente se utilizan dos tipos de isocianatos en la industria del poliuretano, el TDI y el MDI. Existen diferentes isómeros comerciales de estos, donde el más importante es el TDI 80, una mezcla formada por un 80% de isómero 2,4-TDI y un 20% de isómero 2,6-TDI; y para MDI destacan los isómeros 4,4'-MDI y 2,4'-MDI.¹⁸⁷

La mayoría de isocianatos son producidos mediante la reacción entre una amina y un fosgeno (Figura I. 41).¹⁸⁸ La funcionalidad del isocianato reside en el grupo $R-N=C=O$, donde la reactividad está marcada por el carácter positivo del átomo de carbono, que es susceptible de ser atacado por nucleófilos; y los átomos de oxígeno y nitrógeno por los electrófilos. Cuando R

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

es un grupo aromático, la carga negativa se deslocaliza en R y, por lo tanto, estos isocianatos aromáticos son más reactivos que los isocianatos alifáticos o cicloalifáticos. De la misma forma, cuando los sustituyentes de atracción de electrones se encuentran en posición *orto* o *para* aumentan la reactividad; por el contrario, los sustituyentes donadores de electrones disminuyen la reactividad del isocianato.¹⁸⁶



Figura I. 41: Reacción para la obtención de isocianatos.

I.6.2.3. Catalizadores

Aunque los componentes básicos para la producción de espuma de PU sean polioles e isocianato, en la producción industrial de espuma de PU es habitual el uso de catalizadores, ya sean amínicos u organometálicos.

➤ Catalizadores amínicos

Los catalizadores amínicos actúan principalmente en la reacción de espumación entre el isocianato y el agua, es decir, la reacción de generación de CO₂ (Figura I. 44),¹⁸⁹ pero también son catalizadores para la reacción de hidroxilo-isocianato. Los catalizadores amínicos más usuales son aminas terciarias y su actividad catalítica está determinada por su estructura y su basicidad. La actividad catalítica aumenta con el aumento de la basicidad y disminuye con el impedimento estérico en el átomo de nitrógeno de la amina. De esta forma, se promueve su acción catalítica mediante la formación de complejos entre la amina y el isocianato, mediante la donación de los electrones en el átomo de nitrógeno de la amina terciaria al átomo de carbono cargado positivamente del isocianato (Figura I. 42).^{190,191}

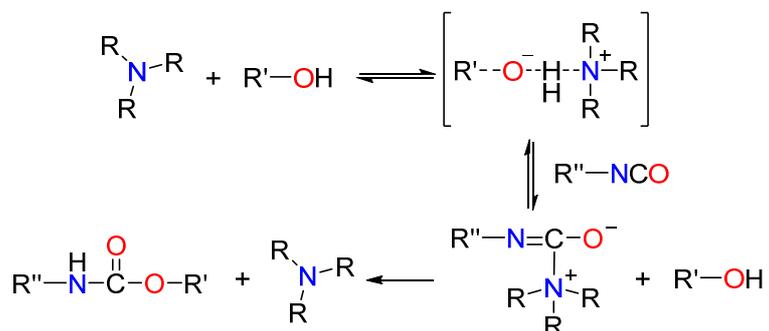


Figura I. 42: Actividad catalítica de las aminas terciarias en el proceso de formación de espuma de PU.

Algunos ejemplos de los catalizadores más usados en la industria son la bis-(2-dimetilaminoetil) éter (BDMAEE), la 1,4-diazabicyclo(2,2,2)octano (DABCO), la trietilenodiamina (TEDA) y la N,N-dimetiletanolamina (DMEA).

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

➤ Catalizadores organometálicos

Los catalizadores organometálicos catalizan la reacción isocianato-hidroxilo mediante la formación de complejos con los grupos isocianato e hidroxilo, es decir, la formación del enlace uretano.¹⁸⁹ El centro de metal positivo interactúa con el átomo de oxígeno rico en electrones del grupo hidroxilo formando un complejo intermedio, que mediante una reorganización adicional resulta en la formación de enlaces de uretano.^{192,193} No obstante, la gran desventaja de estos catalizadores es su inestabilidad, ya que cuando se mezclan con el poliol se hacen más susceptibles a la hidrólisis, perdiendo su funcionalidad.

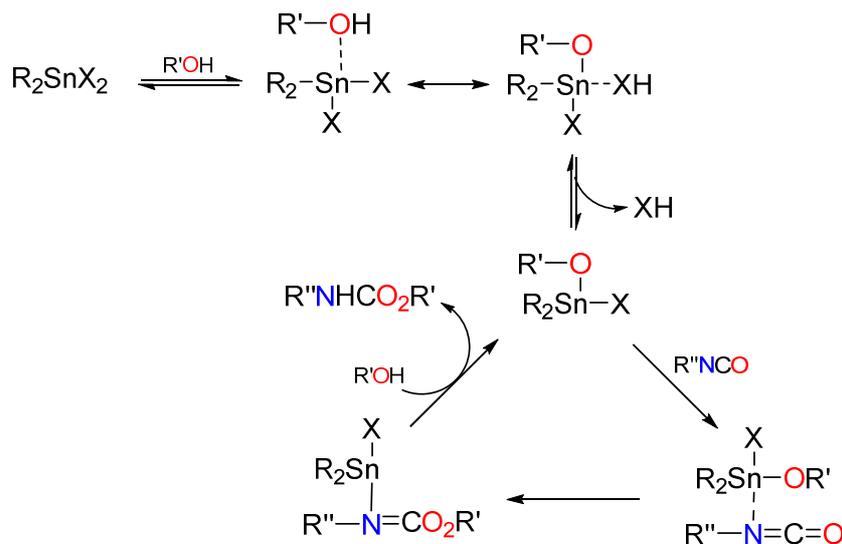


Figura I. 43: Actividad catalítica de los catalizadores organometálicos en la formación de uretano.

Los catalizadores organometálicos más conocidos son el octoato de estaño (II) y el dibutilo dilaurato de estaño (IV).

I.6.2.4. Blowing Agents (Agentes Espumantes)

Una de las claves para la síntesis de espuma de PU es la formación de gas, el cual se expande debido a la reacción exotérmica y es el responsable de disminuir la densidad de la espuma. Este gas se le conoce como agente espumante (blowing agents, BA) y se puede encontrar dos tipos distintos de BA, los BA químicos (BAQ) y los BA físicos (BAF), los cuales pueden trabajar por separado o juntos.

➤ Blowing Agents Químicos (BAQ)

Los BAQ son aquellos agentes espumantes generados mediante una reacción química, como el CO_2 , el BAQ mayor utilizado en la industria de espuma de PU. La reacción que se desarrolla entre los grupos isocianatos y el agua (Figura I. 44.) origina el CO_2 gas.¹⁸⁹ Esta reacción se produce a través de dos etapas. En la primera, se genera el CO_2 gas que actúa de agente espumante y la formación de la amina, que posteriormente reacciona con otro grupo isocianato para formar finalmente el grupo poliurea.

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

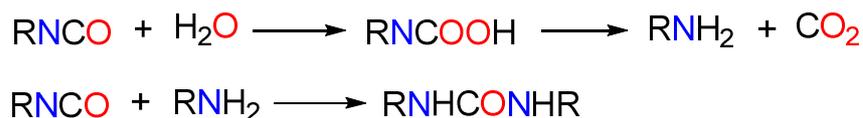


Figura I. 44: Reacción entre isocianatos y agua para la formación de CO₂.

No obstante, en estudios recientes se ha encontrado que el ácido fórmico puede ser un buen candidato como BAQ, ya que cada mol de ácido fórmico reacciona con dos grupos isocianatos (como el agua) para dar un mol de gas de CO y un mol de gas de CO₂ (Figura I. 45.), desprendiendo mayor cantidad de gas para el mismo número de moles de isocianato.



Figura I. 45: Reacción entre isocianatos y ácido fórmico para la formación de CO₂ y CO.

➤ *Blowing Agents Físicos (BAF)*

Los BAF son aquellos agentes espumantes que se suelen utilizar cuando no se obtiene la cantidad suficiente de gas mediante el proceso químico y se necesita la aportación de una sustancia de bajo punto de ebullición, que pase del estado líquido al gaseoso con el consiguiente efecto expansivo¹⁸⁹ Los BAF se pueden clasificar dependiendo si contienen flúor, como los clorofluorocarbonos (CFC), los hidroc fluorocarbonos (HCFC) o los hidrofluorocarbonos éter (HFC); o si son líquidos orgánicos que no contienen flúor, como el CO₂, el cloruro de metileno o isómeros del pentano.

Los CFC han estado los BAF más utilizados durante años, tanto para espuma de PU flexible como para espuma de PU rígida.¹⁹⁴ Por el contrario, debido a su capacidad de degradación de la capa de ozono está prohibido mundialmente su uso desde 1995.¹⁹⁵

Como respuesta a la prohibición del uso de los CFC, surgieron los HCFC. El HCFC mayor utilizado es el HCFC-141b.¹⁸⁴ No obstante, los HCFC también provocan una degradación de la capa de ozono, aunque en menor medida. Por este motivo, en algunos países también está prohibido su uso desde 2002,¹⁹⁶ como por ejemplo en toda la UE. Aunque no esté prohibido a nivel mundial, su uso cada vez es menor.

Otra alternativa son los HFC, como el HFC-134a¹⁹⁷ o el HFC-356 que tiene un punto de ebullición y un peso molecular parecidos al CFC-11, lo que le hace un candidato atractivo como sustituto de los CFC.¹⁹⁸ No obstante, presentan problemas como sus costes elevados, su incompatibilidad con algunos componentes de las formulaciones y su alta vida atmosférica que conduce a un aumento del calentamiento global, lo que les hace que también estén actualmente en fase de sustitución a nivel global.

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

Como respuesta a estas propuestas de eliminación del uso de CFC, HCFC y HFC, el mundo del poliuretano se ha visto obligado a investigar nuevos BAF dando como resultado la próxima generación de BAF fluorados, los HFO descubiertos por Honeywell en 2010.²⁴ Algunos de los HFO más utilizados son el HFO-1234ze, el HFO-1233zd y el HFO 1336mz(Z).¹⁹⁹ Estos presentan una vida atmosférica de semanas y con estructuras químicas que se descomponen rápidamente, lo que les hace ser muy inestables para el sistema de poliuretano.

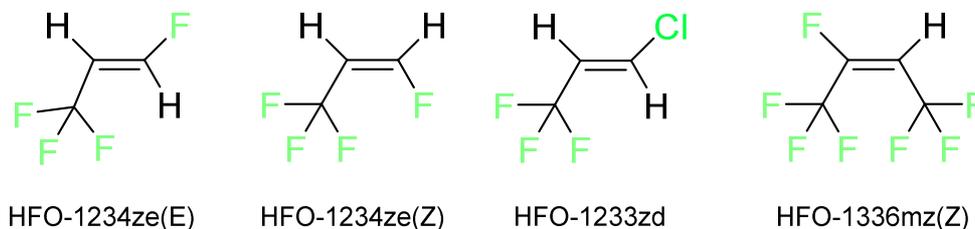


Figura I. 46: HFO más comunes

Por otra parte, tenemos el conjunto de sustancias que no contienen flúor utilizadas como BAF. Un ejemplo es toda la familia de los hidrocarburos, como el *n*-pentano, el ciclopentano, el *iso*-pentano o mezcla de ellos, los cuales se utilizan mucho en los países europeos para espumas de PU rígidas.²⁰⁰ No obstante, para sistemas de espumas de PU flexibles es más frecuente el uso de cloruro de metileno o CO₂ líquido.²⁰¹

Sin embargo, el uso de BAF altera algunas de las características físicas de las formulaciones de PU, como el caso de la tensión superficial, la polaridad de la formulación o la solubilidad entre los distintos componentes de ésta. Es en este punto donde entran en juego los surfactantes de silicona, aditivos con un rol importante en el proceso de estabilización de la reacción de espumación. Por este motivo, ha ido aumentando el interés de nuevos surfactantes de silicona capaces de soportar todos los requisitos que la industria actual del poliuretano requiere.

I.6.2.5. Aditivos surfactantes de silicona

Tal y como hemos comentado en el Capítulo I.5, estos tensioactivos generalmente son copolímeros de poli(dimetilsiloxano) y de oxialquileno, generalmente cadenas de óxido de polietileno (EO) y cadenas de óxido de polipropileno, (PO). Además, como comentamos anteriormente en el Capítulo I.5., los copolímeros pueden ser lineales, ramificados o lineal-ramificado. Estos contenidos de EO, PO y el contenido de Si (juntamente con su estructura) afectan significativamente la función de los surfactantes.²⁰² De esta manera, también se puede influir en las propiedades finales de la espuma jugando únicamente con el surfactante, satisfaciendo así las distintas necesidades para las diversas aplicaciones que encontramos en el mercado, como espumas flexibles, espumas HR, espumas rígidas, etc.

Los surfactantes actúan como depresores de la tensión superficial reduciendo las diferencias de presión entre las burbujas de diferentes tamaños formadas y, por lo tanto, se

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

obtiene una mejor estabilidad de las burbujas y un tamaño de celda promedio pequeño.^{113,114} De esta manera, los surfactantes condicionan la formación de células finas, células gruesas, células cerradas y células abiertas, y estas estructuras celulares influyen en las propiedades finales de la espuma de PU. De este modo, se pueden distinguir dos grupos principales de surfactantes, los estabilizadores de espuma^{113,114,203} y los reguladores de celda.^{204,205}

Los estabilizadores de espuma son surfactantes empleados en formulaciones de PU críticas, es decir, formulaciones que debido al tipo de naturaleza química de los componentes de los polioles y/o isocianatos o debido a las cantidades de catalizadores o agua, tienen muy poca estabilidad. En estos casos se requiere de un surfactante con capacidad estabilizante, el cual ayude en el proceso de espumación de la expansión de los gases (ya sean BAG y/o BAF). Cuando se expanden los gases, hay la posibilidad de que la espuma resultante sea inestable y que antes de poder adquirir una estructura sólida y consistente colapse. En este caso es cuando el surfactante tiene un papel importante, estabilizando el proceso de espumación hasta que las paredes celulares se hayan endurecido suficiente, evitando así su colapso. Encontramos este tipo de surfactantes en formulaciones donde se utiliza únicamente TDI o mezclas de TDI/MDI, pero con alto porcentaje de TDI. En formulaciones de MDI muy estables no se suele utilizar este tipo de surfactantes ya que utilizar estabilizadores de espuma dan como resultado una espuma con una celda muy pequeña y cerrada, con demasiada rigidez, lo que muchas veces acaba provocando el efecto “*shrinkage*”, efecto caracterizado por el encogimiento/contracción de la espuma.

Por otra parte, encontramos los reguladores de celda. Estos surfactantes están diseñados principalmente para regular y unificar el tamaño y la distribución de las celdas. Estos tensioactivos están dirigidos para formulaciones de PU que por ellas mismas ya tienen una estabilidad elevada, capaces de crecer con un estructura sólida y consistente sin colapsar, sin la necesidad de la ayuda de un surfactante. Encontramos este tipo de surfactantes en formulaciones donde se utiliza únicamente MDI o mezclas de TDI/MDI, pero con alto porcentaje de MDI. Muchas veces en el mercado se solicita los abridores de celda, que son surfactantes reguladores de celda que aumentan el tamaño de la celda para evitar problemas de “*shrinkage*”.

I.6.2.6. Otros aditivos

A parte de los compuestos mencionados anteriormente, existen algunos aditivos adicionales que dependen de la aplicación final de la espuma o del tipo de formulación. En espuma rígida, encontramos algunas veces aditivos retardantes de llama, agentes plastificantes u organofosforados, como el TCPP (tri(2-cloroisopropil)fosfato).²⁰⁶ También es habitual el uso de agentes de interconexión o extensores de cadena, compuestos polifuncionales de bajo peso molecular, como el glicerol o el etilenglicol.²⁰⁷

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

I.6.3. Química general para la producción de espuma de PU

Aunque existen diferentes tipos de química del PU, las reacciones básicas de formación de PU son muy similares entre ellas. El PU se obtiene por reacción de polimerización por poliadición de diisocianatos con compuestos dihidroxilo o polihidroxilo, u otros compuestos con funcionalidad de hidrogeno activo (Figura I. 47).

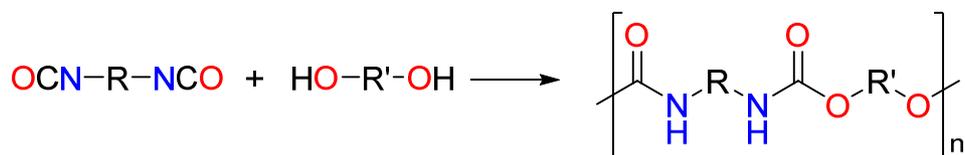


Figura I. 47: Polimerización entre diisocianatos y compuestos dihidroxilo para la formación de uretano.

Esta reacción fue descubierta por Wurts en 1848²⁰⁸ y posteriormente investigada por Hofman.²⁰⁹⁻²¹² En estos estudios, se descubrió que los isocianatos con estructura R-NCO (donde R es un grupo alquilo o arilo) pueden reaccionar rápidamente a temperatura ambiente con compuestos que tengan en su estructura átomos de hidrógenos activos,²¹³ como aminas, agua, alcoholes, ácidos carboxílicos, uretanos y ureas (Figura I. 48).

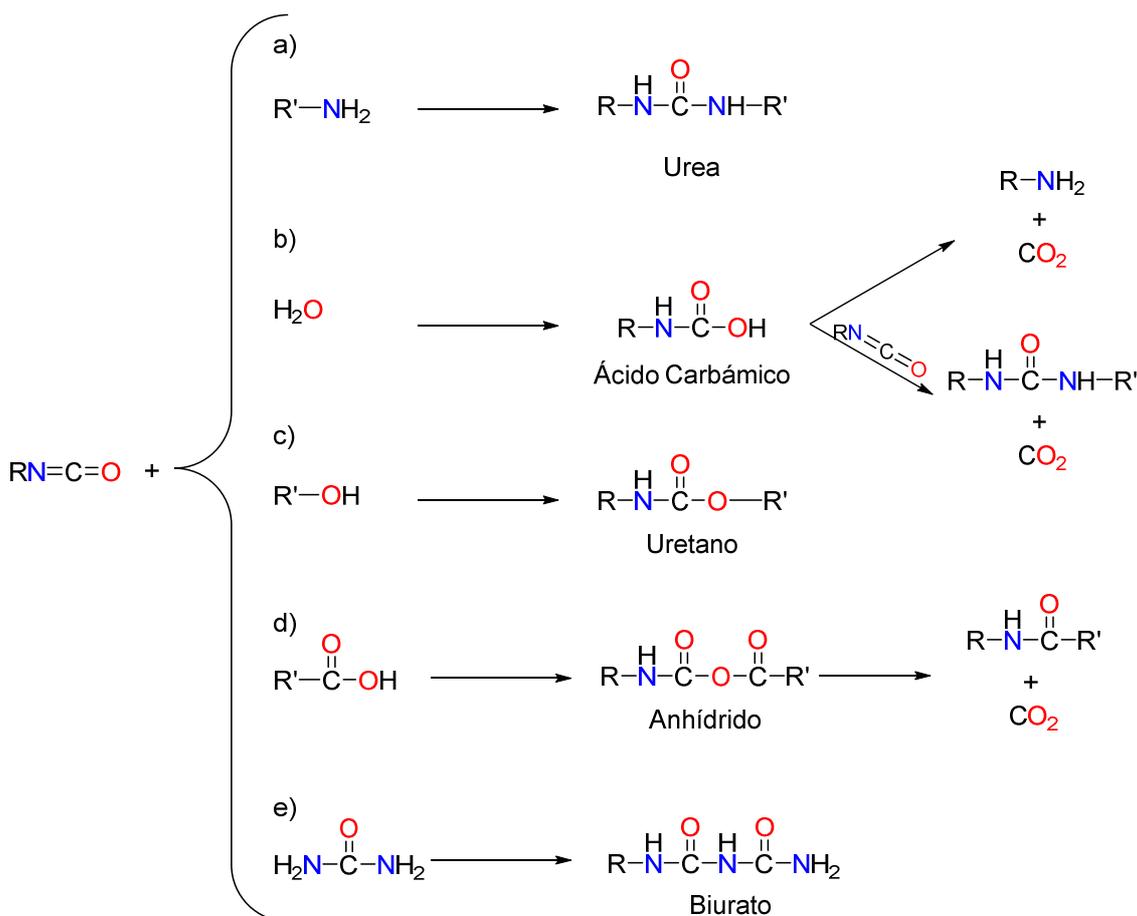


Figura I. 48: Reacciones del isocianato con amina(a), agua(b), alcohol(c), ácido carboxílico(d) y urea(e).

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO I - INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO II

OBJETIVOS

CAPÍTULO II - OBJETIVOS

CAPÍTULO II - OBJETIVOS

Los objetivos principales de esta tesis doctoral se resumen en cuatro:

1. Implementar metodologías para el análisis del PM y de la DPM de diferentes polímeros utilizados industrialmente en la empresa Concentrol, mediante el uso de la técnica cromatográfica GPC.
2. La síntesis y caracterización de una amplia gama de copolímeros poliéter-polisiloxano (siliconas tensioactivas, surfactantes), cuya estructura puede ser lineal, ramificada o cruzada. Se pretende diseñar nuevos surfactantes que ofrezcan mejores propiedades que aquellos que se encuentran actualmente en el mercado y/u ofrezcan características novedosas.
3. El diseño, síntesis y caracterización de nuevos complejos de Fe y su evaluación como catalizadores de la reacción de hidrosililación.
4. La evaluación de los surfactantes en distintas formulaciones de poliuretano con el fin de poder relacionar el PM y la DPM con los efectos físicos observados en la espuma de poliuretano.

CAPÍTULO II - OBJETIVOS

**CAPÍTULO III
CARACTERIZACIÓN DE
POLÍMEROS DE
INTERÉS INDUSTRIAL
MEDIANTE GPC**

CAPÍTULO III – CARACTERIZACIÓN MEDIANTE GPC

III.1. VISIÓN GENERAL

En este capítulo se detallan los resultados obtenidos en la implementación de metodologías para el análisis del PM y de la DPM de diferentes polímeros utilizados industrialmente en la empresa Concentrol, mediante el uso de la técnica GPC.

Para ello, se ha trabajado en los distintos parámetros para el análisis como el flujo, el volumen de inyección, la temperatura o el eluyente, con el fin de poder establecer las condiciones óptimas para el análisis del PM y de la DPM de la mayor cantidad de polímeros de interés industrial producidos en la empresa Concentrol. Entre ellos, encontramos los surfactantes, las siliconas reactivas, los antiespumantes o los desmoldeantes.

III.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.2.1. Método analítico

En primer lugar, se ha trabajado para hallar el disolvente óptimo capaz de diluir la mayor cantidad de productos para cubrir las necesidades de la empresa. Los productos de gran interés comercial son: antiespumantes, adhesivos termofusibles, hotmelt, desmoldeantes para aluminio y surfactantes, juntamente con la materia prima que los constituye. Para ello, se ha mezclado una pequeña cantidad de cada uno de los distintos productos con una serie de diferentes disolventes, siendo la concentración de 1g/l. Los resultados obtenidos han sido los siguientes:

Tabla III. 1: Solubilidades de los distintos polímeros en diferentes disolventes.

Producto	Fase Acuosa				Fase Orgánica	
	H ₂ O	Metanol	CH ₃ OH/H ₂ O (50/50)	H ₂ O/NaNO ₃ (5%M)	THF	Tolueno
Antiespumante base aceite	Baja	Baja	Baja	Baja	Alta	Alta
Antiespumante polimérico	Baja	Baja	Baja	Baja	Alta	Alta
Resinas Silicona	Baja	Baja	Baja	Baja	Alta	Media
Ácidos grasos	Media	Alta	Media	Baja	Alta	Alta
Glicoles	Alta	Alta	Alta	Alta	Alta	Alta
Siliconas	Baja	Baja	Baja	Baja	Alta	Alta
Surfactantes baja polaridad	Baja	Media	Baja	Baja	Alta	Alta
Surfactantes media polaridad	Alta	Alta	Media	Media	Alta	Alta
Surfactantes alta polaridad	Alta	Alta	Alta	Alta	Alta	Alta
Emulsionantes	Alta	Alta	Alta	Alta	Alta	Alta
Resinas Alifáticas	Baja	Baja	Baja	Baja	Alta	Alta
Resinas hidrogenadas	Baja	Baja	Baja	Baja	Alta	Alta
Polímeros Poliolefinas	Baja	Baja	Baja	Baja	Media	Baja
EVA	Baja	Baja	Baja	Baja	Media	Baja

CAPÍTULO III – CARACTERIZACIÓN MEDIANTE GPC

Tal y como podemos observar (Tabla III. 1), la mayoría de los productos son insolubles en fase acuosa. De este modo, para el correcto análisis de los PM y de la DPM para los distintos productos, la fase ideal para el análisis de estos productos tiene que ser orgánica. Dentro de los disolventes orgánicos, encontramos el THF y el tolueno. Entre estos dos, el THF tiene una capacidad diluyente mayor que el tolueno. Aunque el THF es isorefractivo con algunas siliconas (las PDMS), y como consecuencia hay una respuesta muy débil del detector DRI, se ha escogido el THF como disolvente por su capacidad para disolver la mayoría de productos de interés industrial.

Con el objetivo de analizar y caracterizar los distintos productos poliméricos mediante la técnica GPC se ha trabajado también con el método de análisis. Se ha optimizado el método cromatográfico con un resultado como el detallado en la Figura III. 1. En él. podemos ver que la separación de los picos es correcta de tal forma que las colas y los frentes no se solapan, una línea base fina con una señal-ruido buena y la intensidad de los picos del analito no es excesiva.

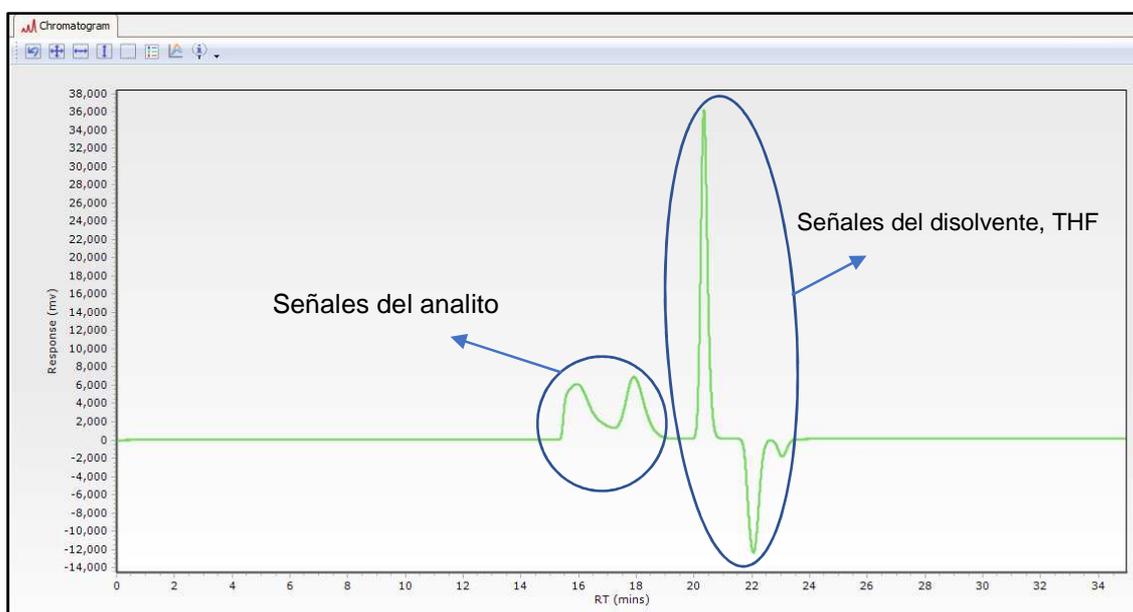


Figura III. 1: Ejemplo de un cromatograma de GPC

Hace falta destacar que los picos negativos o picos fantasmas que podemos apreciar en las señales del disolvente son normales en esta técnica, especialmente cuando se utiliza la detección DRI. Si estos picos están bien separados de los picos del analito y la evaluación de los PM se realiza correctamente, no influyen en la funcionalidad del sistema. Además, los picos negativos indican el final de la exclusión de la muestra.

Para llegar a este tipo de cromatograma (Figura III. 1), el primer parámetro en el que se ha trabajado es el flujo de la fase móvil. Partiendo del principio que a mayor flujo de fase móvil se produce una disminución en la eficiencia de la columna, el flujo óptimo será el menor posible pero que nos garantice una buena resolución. Así pues, se ha empezado analizando un surfactante estándar con un flujo de 0.5 ml/min. El cromatograma resultante es el siguiente (Figura III. 2):

CAPÍTULO III – CARACTERIZACIÓN MEDIANTE GPC

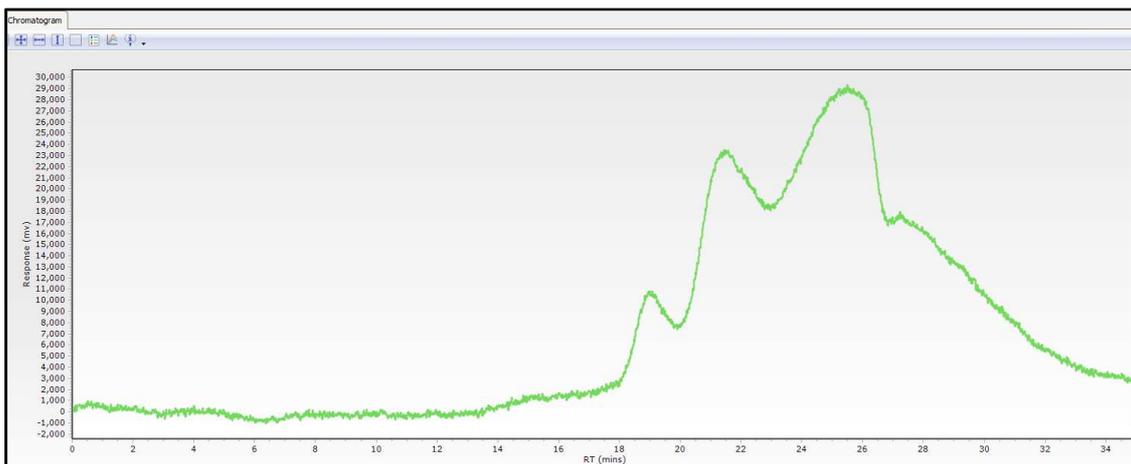


Figura III. 2: Cromatograma GPC de un surfactante en flujo 0.5 ml/min

Como podemos apreciar, la relación señal-ruido es bastante mala. Además, las colas de los picos se solapan con los frentes de los picos que les precede y también se solapan los picos del analito con los picos del disolvente. Por este motivo, se incrementa el flujo hasta 1 ml/min. El cromatograma resultante es el siguiente (Figura III. 3).

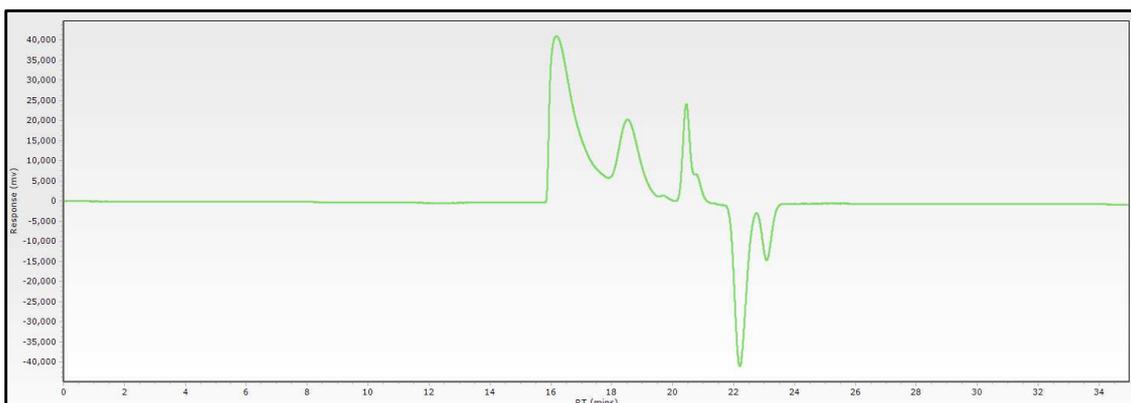


Figura III. 3: Cromatograma GPC de un surfactante en flujo 1 ml/min.

Como se puede apreciar, la resolución ha mejorado notablemente. Se distinguen los distintos picos pertenecientes al surfactante y también los picos correspondientes al THF. De esta forma se establece un flujo de 1 ml/min, como el óptimo. No obstante, en el mismo cromatograma (Figura III. 3) se puede observar que las señales de los picos del analito son muy grandes. Para un mejor funcionamiento del instrumento y conseguir una longevidad mayor de las columnas, la señal de los analitos tendría que ser inferior. Por este motivo, se analiza el mismo surfactante con concentraciones de 1 g/l, 5 g/l y de 10 g/l. Los tres cromatogramas resultantes se han solapado en la Figura III. 4, estableciéndose una concentración de 5 g/l como óptima. Finalmente, las condiciones de volumen de inyección, el tiempo de elución y la temperatura de las columnas (limitada al no tener un horno calefactor) vienen procedidas por los valores recomendados de fábrica, con 50 μ l para el volumen de inyección, con un tiempo de elución total de 35 minutos y una temperatura de 30°C.

CAPÍTULO III – CARACTERIZACIÓN MEDIANTE GPC

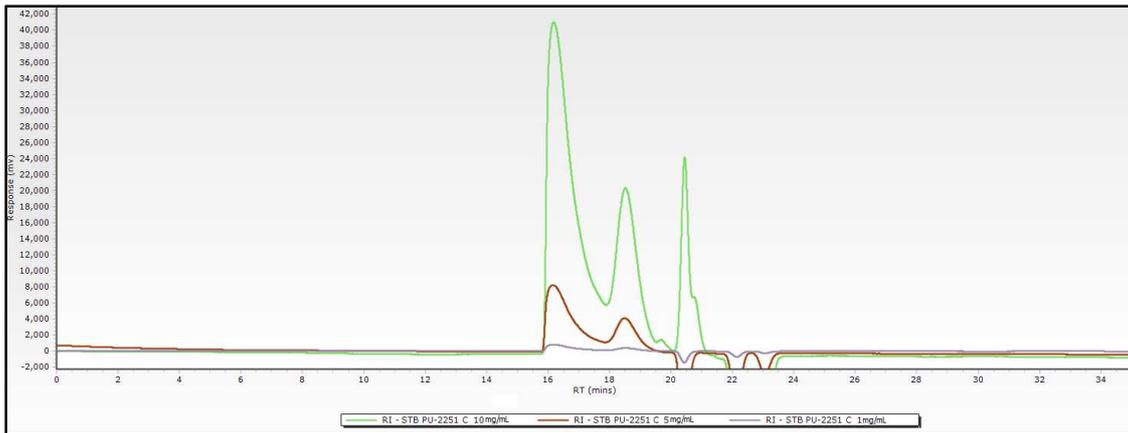


Figura III. 4: Cromatogramas GPC de un surfactante a concentraciones 1g/l, 5g/l y 10g/l.

III.2.2. Recta de calibración

Para el cálculo del PM de los distintos productos analizados con GPC es necesario hacer una recta de calibración. Dicha recta ha sido hecha con patrones de poliestireno (Easi Cal PS-2 de Agilent Technologies) de rango 600-500000 g/mol. Estos patrones vienen en forma de dos espátulas solubles con distintos patrones en cada espátula. Se ha diseñado tres rectas de calibración a partir de la espátula A, de la espátula B y de la combinación de ambas.

La precisión del cálculo del PM vendrá dada por la calidad de estas rectas de calibración. La calidad de la recta de calibración viene dada por:²¹⁸

- El porcentaje de desviación de cada punto de la recta de calibración. Las normas de GPC ISO/EN 13885 y DIN55672 requieren que el porcentaje de desviación para cada punto de la calibración venga dado por la Ec. III.1.

$$\%Des = \frac{M_{p,valor\ calibrado} - M_{p,valor\ calculado}}{M_{p,valor\ calibrado}} * 100 \quad (\text{Ec. III.1})$$

- El valor de los mínimos cuadrados, X^2 , calculado por:

$$X^2 = \sum (\log M_{p,n} - \log M(\text{fit})_n)^2 \quad (\text{Ec. III.2})$$

Donde $M_{p,n}$ es el PM del patrón número n y $M(\text{fit})_n$ es el PM calculado a través de la recta de calibración del patrón número n. Una recta de calibración ideal, sin desviación, el valor obtenido de X^2 sería 0.

Los resultados obtenidos de las distintas rectas de calibración y de su análisis han sido agrupados en las Tabla III. 2, Tabla III. 3 y Tabla III. 4. Para el análisis de la recta, se ha cogido el PM dado mediante el cálculo de M_w , tal y como indican las normas.

CAPÍTULO III – CARACTERIZACIÓN MEDIANTE GPC

Como podemos observar en las tablas posteriores, el valor de X^2 para cada una de ellas es muy cercano a 0, para todas ellas $X^2 < 10^{-4}$. Este hecho nos indica que la desviación de cada una de las rectas de calibración diseñadas es pequeña.

Cuando observamos los valores de porcentaje de desviación (% Desv) para cada punto, vemos como hay pequeñas diferencias entre ellas. Si calculamos los promedios de %Desv para cada una (Patrón A=1.24%; Patrón B=0.84%; Patrón A-B=0.42%), observamos que la recta de calibración que engloba todos los puntos de los patrones nos da el promedio de desviación más bajo.

De este modo, la recta de calibración diseñada con los patrones de las espátulas A y B parece ser la más adecuada para el análisis de los diversos polímeros de distinto PM.

CAPÍTULO III – CARACTERIZACIÓN MEDIANTE GPC

Tabla III. 2: Resultados del análisis de la calidad de la recta de calibración para los patrones de la espátula A.

Patrón A	1	2	3	4	5
Mw Real	456300	114200	20460	5080	1480
Mw calculado	458061	115246	20106	5011	1507
% Desv	-0,39	-0,92	1,73	1,36	-1,82
χ^2	0,000035				

Tabla III. 3: Resultados del análisis de la calidad de la recta de calibración para los patrones de la espátula B.

Patrón B	1	2	3	4	5
Mw Real	210900	50200	10680	3350	685
Mw calculado	212534	49808	10718	3307	692
% Desv	-0,77	0,78	-0,36	1,28	-1,02
χ^2	-0,000295				

Tabla III. 4: Resultados del análisis de la calidad de la recta de calibración para los patrones de la espátula A y B.

Patrón A-B	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Mw Real	456300	210900	114200	50200	20460	10680	5080	3350	1480	685
Mw calculado	460627	212370	114961	50083	19853	10849	4908	3364	1466	708
% Desv	-0,95	-0,70	-0,67	0,23	2,97	-1,58	3,39	-0,42	0,95	-3,36
χ^2	0,000208									

CAPÍTULO III – CARACTERIZACIÓN MEDIANTE GPC

III.2.3. Caracterización de polímeros

Todos los productos de la Tabla III. 1 se han caracterizado mediante GPC. Los diferentes productos de interés industrial se han categorizado en 4 grupos, desmoldeantes, adhesivos termofusibles (hotmelt), antiespumantes y surfactantes. La caracterización de estos últimos se ha detallado en capítulos IV, V y VI. Para cada grupo se ha analizado el producto final y los polímeros importantes que los constituyen. Para algunos de estos polímeros, se conoce el peso molecular gracias a su hoja técnica. De este modo, nos ha permitido comparar el resultado de PM ofrecido por la técnica GPC con el valor real.

La caracterización de estos productos ha consistido en la identificación y el análisis del PM y de la DPM de cada uno de los picos resultantes de los cromatograma. Los PM que se han calculado han sido realizados mediante la recta de calibrado explicada anteriormente. Finalmente, recordar que valores de $DPM < 1.1$ indican una monodispersión, valores obtenidos para patrones o para moléculas simples, con una distribución estrecha formando un pico agudo; valores de $DPM > 1.1$ indican una polidispersión, con distribuciones Gaussianas normalmente, formando picos anchos de distribución amplia.

III.2.3.1. Antiespumantes

Los antiespumantes más producidos por la empresa Concentrol han sido analizados mediante GPC. En la Figura III. 5 podemos observar el cromatograma resultante de algunos de ellos. En él, se pueden distinguir antiespumantes formulados con un solo componente, como el antiespumante Ant-2 o Ant-3; por dos componentes, como el Ant-1 o el Ant-4; o por varios componentes, como el Ant-5. Del mismo modo, se observa como el tiempo de retención para cada uno de ellos varía en función de su PM. Los valores obtenidos de PM de cada uno de ellos han sido agrupados en la Tabla III. 5. Algunos de estos antiespumantes son polímeros comerciales para el que se ha podido obtener el PM teórico y así compararlo con el valor calculado con GPC.

En la Tabla III. 5 se ha observado que todos los antiespumantes tienen una DPM por debajo de 1.1 indiferentemente del PM de éste. Esto indica que se trata de moléculas puntuales o de compuestos poliméricos monodispersos. Cuando comparamos los valores calculados con GPC con los valores teóricos observamos como la mayoría de ellos son muy cercanos. Los valores con menor desviación los encontramos para los PM calculados de M_p , M_n y M_w . Así pues, podemos deducir que los valores del PM para los otros antiespumantes han sido calculados con precisión.

CAPÍTULO III – CARACTERIZACIÓN MEDIANTE GPC

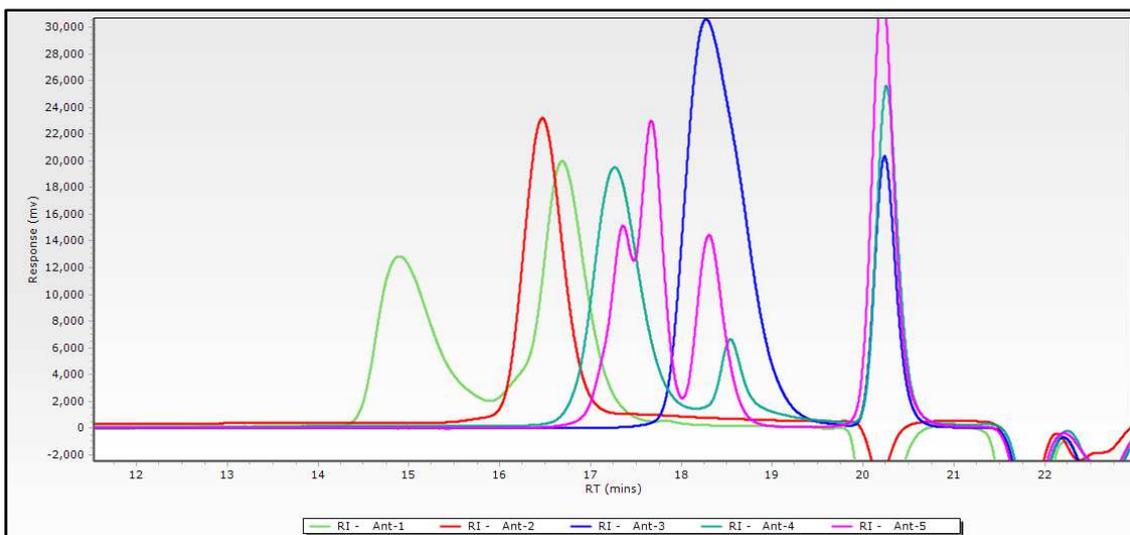


Figura III. 5: Cromatograma de distintos antiespumantes de interés industrial.

Tabla III. 5: Resultados de GPC para los distintos antiespumantes.

Antiespumante	PM Teórico	GPC Mp	GPC Mn	GPC Mw	GPC Mv	GPC Mz	GPC Mz+1	DPM
1	-	11083	9294	10059	10660	10757	11376	1.08
	-	2296	2212	2367	2510	2536	2723	1.07
2	-	2781	2650	2760	2852	2868	2979	1.04
3	-	571	486	522	551	556	587	1.07
4	-	1383	1281	1357	1421	1433	1510	1.06
	-	451	415	431	443	445	458	1.04
5	-	1277	1350	1370	1388	1392	1418	1.02
	-	970	952	962	970	972	981	1.01
	-	556	543	551	557	559	566	1.02
6	-	12009	10566	12041	13442	13696	15440	1.14
	-	3187	3002	3121	3224	3243	3369	1.04
7	2500	2491	2238	2372	2469	2485	2586	1.06
8	2600	2733	2559	2629	2685	2694	2754	1.03
9	2300	2267	2113	2246	2358	2378	2508	1.06
10	5500	5891	5419	5672	5842	5868	6034	1.05
11	4000	4372	3936	4201	4404	4437	4652	1.07

CAPÍTULO III – CARACTERIZACIÓN MEDIANTE GPC

Esta técnica también ha sido útil para el análisis de distintos lotes de un mismo producto, para el control de calidad del antiespumante en cuestión. Uno de los casos expuestos es el antiespumante Ant-3. Se ha analizado mediante GPC diferentes lotes, uno de los cuales no paso el control de aplicación técnica (Ant-3-5). El cromatograma resultante de todos ellos se muestra a continuación:

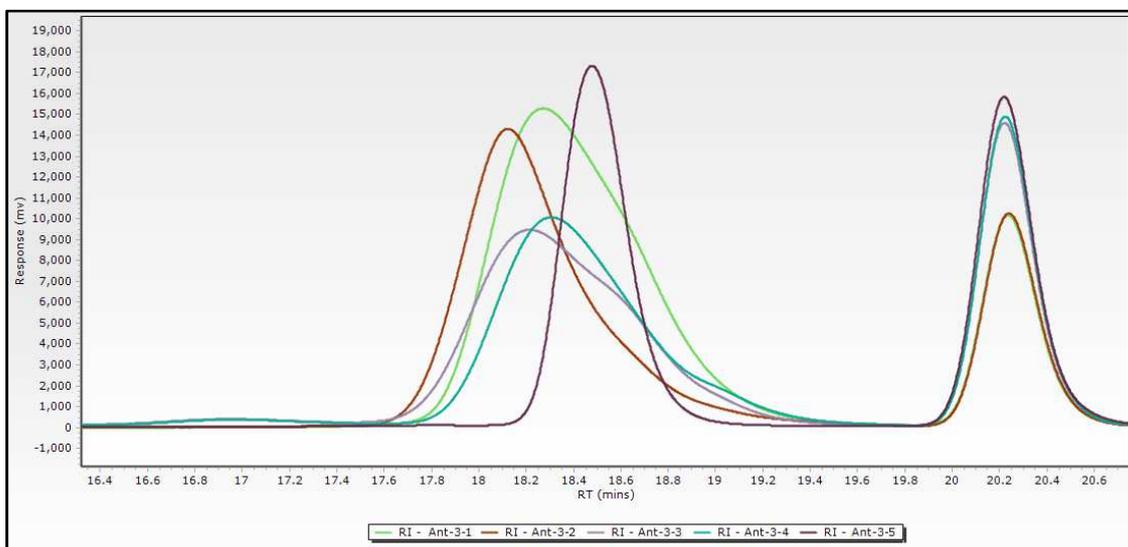


Figura III. 6: Cromatograma de distintos lotes del Ant-3.

En el cromatograma anterior se puede apreciar como los Ant-3-1, Ant-3-3 y Ant-3-4 son muy parecidos en distribución y en PM, el Ant-3-2 se parece en la distribución, pero en PM se desvía un poco y el Ant-3-5 es el más diferente de todos, ya que esta desviado en PM y en distribución. En la Tabla III. 6 se han resumido los resultados obtenidos de cada uno de ellos.

Tabla III. 6: Resultados de GPC para los distintos lotes de Ant-3.

Antiespumante	GPC Mp	GPC Mn	GPC Mw	GPC Mv	GPC Mz	GPC Mz+1	DPM
Ant-3-1	571	486	522	551	556	587	1.07
Ant-3-2	651	558	601	632	636	667	1.08
Ant-3-3	627	527	574	612	618	659	1.09
Ant-3-4	579	493	534	566	571	605	1.08
Ant-3-5	476	463	469	475	476	482	1.01

Si nos fijamos en la DPM, nos fijamos que todos están por debajo de $DPM=1.1$ y que la mayoría de valores es de 1.08, a excepción de Ant-3-5, que es de 1.01, de ahí que su distribución sea más estrecha que las otras. Además, si nos fijamos en el PM de este último también observamos que es el que más se desvía de la media, $PM=469\text{g/mol}$, cuando ninguno de los otros baja de 500g/mol .

Así pues, se puede establecer un parámetro de control de calidad en el que se indique que el antiespumante Ant-3 tenga un PM de $500\text{-}600\text{g/mol}$ con una $DPM=1.08\pm 0.01$, pudiendo mejorar el control de calidad en la línea de producción de los antiespumantes.

CAPÍTULO III – CARACTERIZACIÓN MEDIANTE GPC

III.2.3.2. Desmoldeantes

Al igual que con los antiespumantes, los desmoldeantes más producidos por la empresa Concentrol han sido analizados mediante GPC. En la Figura III. 7 podemos observar el cromatograma resultante de ellos. En este caso se puede observar como todos ellos están formados por varios componentes de distintos PM. Los valores obtenidos de PM de cada uno de ellos han sido agrupados en la Tabla III. 7.

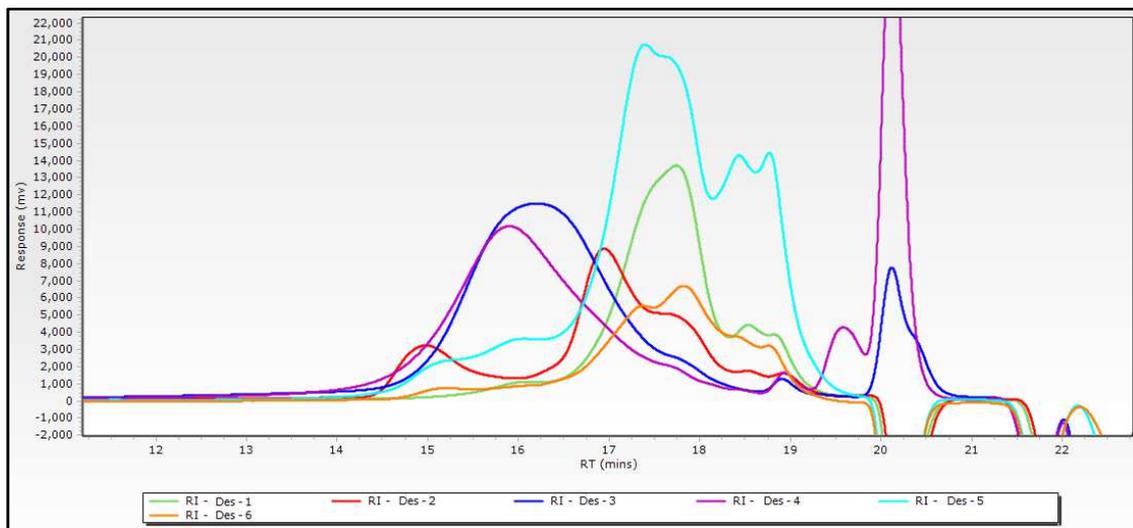


Figura III. 7: Cromatograma de distintos desmoldeantes de interés industrial.

Con el cromatograma y la tabla de la página posterior, se puede observar como los desmoldeantes están formados por distintos componentes, los cuales pueden llegar a ser moléculas simples (se ha observado valores de $DPM=1.01$ o 1.02), polímeros monodispersos ($DPM<1.1$) o polímeros con distribución polidispersa ($DPM>1.1$). El rango de PM de estos componentes también es muy amplio, des de PM de 300 hasta 10000g/mol. Así pues, la identificación del PM y de la DPM de cada uno de los componentes es crucial para la correcta fabricación de los desmoldeantes, que mediante la técnica GPC se ha podido realizar.

Además, si observamos los desmoldeantes Des-1, Des-5 y Des-6 nos damos cuenta que llevan compuestos parecidos, pero de concentración distinta. Por este motivo, se ha hecho un estudio para ver si la relación de áreas dada por la técnica GPC se puede relacionar con la concentración de cada compuesto. Para ello, se ha diseñado 5 desmoldeantes con distintas concentraciones de dos compuestos, uno con distribución monodispersa de PM bajo (Compuesto A) y el otro con distribución polidispersa de PM alto. El cromatograma resultante se puede observar en la Figura III. 8 y los valores obtenidos en la Tabla III. 8.

CAPÍTULO III – CARACTERIZACIÓN MEDIANTE GPC

Tabla III. 7: Resultados de GPC para los distintos desmoldeantes.

Desmoldeante	GPC Mp	GPC Mn	GPC Mw	GPC Mv	GPC Mz	GPC Mz+1	DPM
Des-1	908	1025	1169	1331	1364	1607	1.14
	454	447	453	457	458	463	1.01
	354	307	314	318	319	324	1.02
Des-2	10319	8377	9278	10019	10140	10910	1.11
	1835	1727	1897	2074	2109	2360	1.10
	1063	783	813	836	840	865	1.04
	456	438	441	444	445	448	1.01
	323	305	309	313	314	318	1.01
Des-3	3256	2353	3658	5084	5360	7442	1.56
	300	292	295	298	299	303	1.01
Des-4	4587	3005	5103	7807	8372	12765	1.70
	319	313	317	322	323	328	1.01
Des-5	7288	10025	10758	11570	11737	12961	1.07
	3957	4683	4912	5118	5155	5399	1.05
	1234	1139	1315	1511	1550	1831	1.16
	495	514	521	528	529	537	1.1
	369	330	340	347	348	355	1.03
Des-6	8463	8830	9227	9604	9674	10160	1.05
	1254	1756	2131	2655	2768	3589	1.21
	845	691	749	797	805	853	1.08
	371	335	340	344	344	348	1.02

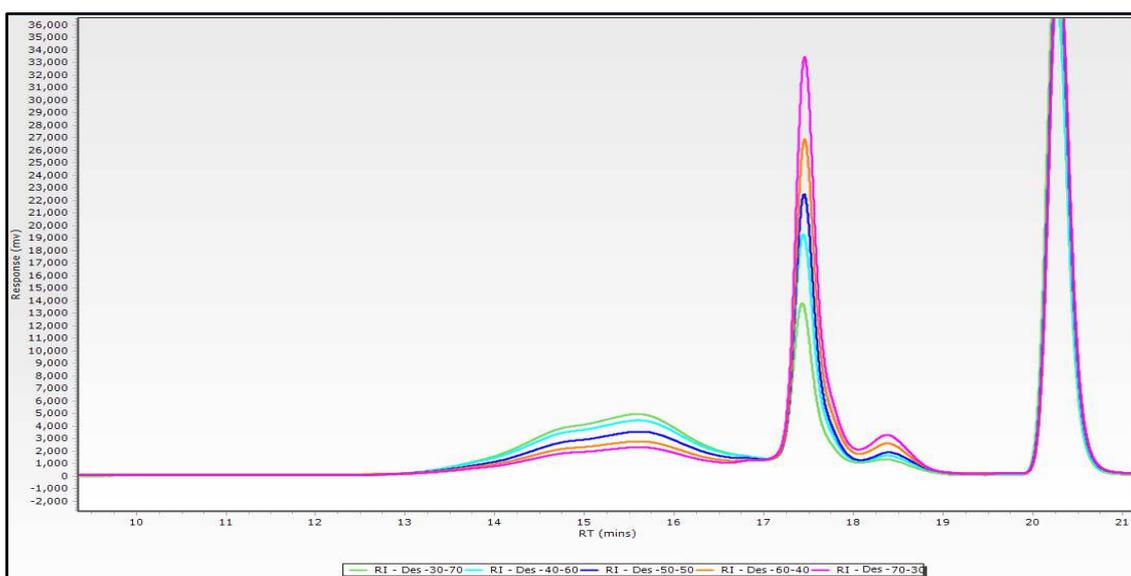


Figura III. 8: Cromatograma de 5 desmoldeantes de concentración variable.

CAPÍTULO III – CARACTERIZACIÓN MEDIANTE GPC

Tabla III. 8: Resultados de GPC para 5 desmoldeantes de concentración variable

Desmoldeante Des-A-B	Comp. A/B (%M)	GPC Mp	GPC Mn	GPC Mw	GPC Mv	GPC Mz	GPC Mz+1	DPM	Área A/B (%)
Des-30-70	30	1199	1131	1164	1190	1195	12258	1.03	32.4
	70	5987	6759	10779	16830	18119	28033	1.60	67.6
Des-40-60	40	1185	1125	1154	1178	1182	1209	1.03	41.8
	60	5958	6720	10755	16913	18238	28502	1.60	58.2
Des-50-50	50	1176	1118	1145	1167	1170	1196	1.02	51.2
	50	5949	6611	10520	16498	17790	27857	1.60	48.8
Des-60-40	60	1170	1107	1133	1155	1159	1183	1.02	61.7
	40	5997	6667	10653	16674	17955	27791	1.60	38.3
Des-70-30	70	1170	1106	1131	1152	1156	1180	1.02	70.4
	30	5987	6657	10701	16893	18226	28571	1.61	29.6

En el cromatograma anterior se puede apreciar como la respuesta de los dos compuestos no es la misma, ya que el compuesto A tiene mayor respuesta que el compuesto B, debido al índice de refracción de cada compuesto. Aun así, podemos apreciar como el hecho de modificar las concentraciones de cada compuesto modifica la respuesta, ya que conforme incrementamos el porcentaje en masa del compuesto A (Des-30-70<Des-40-60<...<Des-70-30) la señal de éste (TR=17.5min) incrementa. En cambio, y como es lógico, el compuesto B tiene el comportamiento contrario, conforme incrementamos el porcentaje en masa de A la respuesta de la señal del compuesto B (TR=14-16min) es menor.

En la Tabla III. 8 se ha observado que la técnica es reproducible, ya que los distintos análisis de un mismo producto dan resultados muy parecidos, en lo que concierne a PM y DPM. Pero el dato más relevante es el % de área. Podemos observar como estos valores se ajustan a los porcentajes en masa reales. De este modo, aunque el índice de refracción sea distinto entre los compuestos, el área calculada por la técnica se relaciona directamente con el porcentaje en masa. De esta forma, es posible la determinación del porcentaje en masa de cada compuesto en el producto final.

Con esta caracterización, se puede establecer un parámetro de control de calidad en el que se indique el PM, la DPM y el %M de cada compuesto que forma el desmoldeante.

III.2.3.3. Adhesivos Termofusibles

Los adhesivos termofusibles, hotmelt, son productos formados por distintas sustancias químicas. Dos de las principales materias primas utilizadas son las poliolefinas y las resinas hidrogenadas. En la Figura III. 9 podemos observar el cromatograma de dos hotmelt (Hotmelt-1 y Hotmelt-4) juntamente con tres poliolefinas del mismo PM, pero de distintos proveedores

CAPÍTULO III – CARACTERIZACIÓN MEDIANTE GPC

(Hotmelt-2, 3 y 7) y dos resinas hidrogenadas distintas (Hotmelt-5 y 6). Los resultados obtenidos se han tabulado en la Tabla III. 9.

Si nos fijamos en las tres poliolefinas analizadas, se ha observado como las tres tienen un PM y una DPM parecidas. No indica pues que se pueden utilizar indistintamente. Además, observamos como también encaja en PM y DPM las poliolefinas utilizadas para el Hotmelt-1 y Hotmelt-4.

Aunque los Hotmelt-1 y Hotmelt-4 comparten la misma poliolefina, tienen distinta resina hidrogenada. Esto es apreciable solamente en la distribución de la señal. Observamos pues, que ambas señales (señal de ≈ 18 min. para Hotmelt-1 y Hotmelt-4) tienen un PM parecido (900-1200 g/mol) pero su distribución es bastante diferente. En el caso de Hotmelt-1, la distribución se aproxima a la de Hotmelt-5, con un solo pico destacado. En cambio, la distribución de Hotmelt-4 se aproxima más a Hotmelt-6, con un doble pico en la “cima” de la señal, de modo que esta queda más ancha que la anterior.

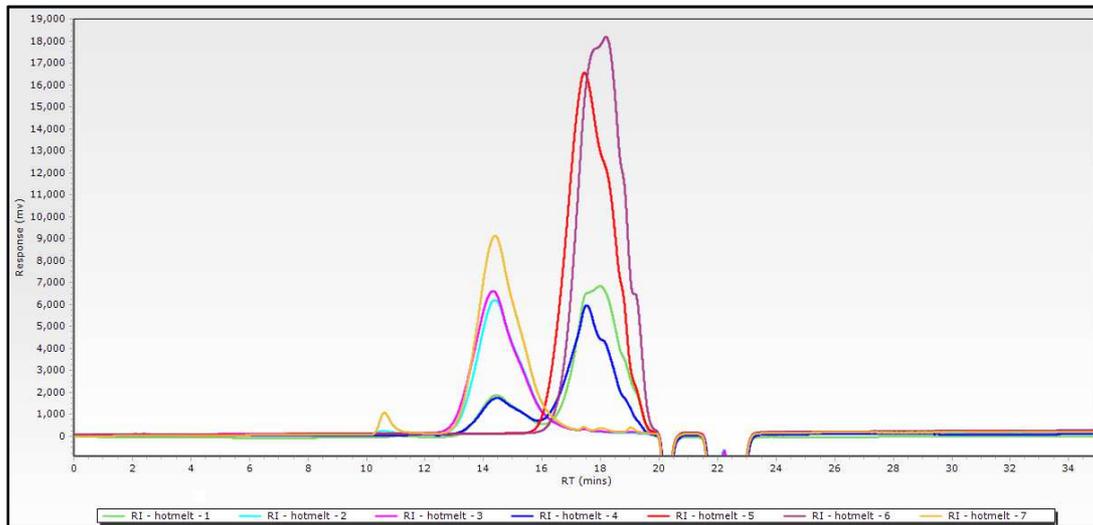


Figura III. 9: Cromatograma de distintos adhesivos termofusibles.

Tabla III. 9: Resultados de GPC para los distintos adhesivos termofusibles.

Desmoldeante	GPC Mp	GPC Mn	GPC Mw	GPC Mv	GPC Mz	GPC Mz+1	DPM
Hotmelt-1	16422	11875	16425	21157	22008	27976	1.38
	740	636	941	1298	1367	1872	1.48
Hotmelt-2	17214	11048	17189	22866	23846	30765	1.56
Hotmelt-3	18281	11958	18927	25514	26672	34966	1.58
Hotmelt-4	16395	12137	16388	20906	21734	27561	1.35
	1107	802	1194	1638	1721	2308	1.49
Hotmelt-5	1181	796	1171	1569	1641	2152	1.47
Hotmelt-6	621	590	836	1130	1162	1547	1.42
Hotmelt-7	17270	11234	17032	22214	23082	29012	1.52

CAPÍTULO III – CARACTERIZACIÓN MEDIANTE GPC

Esta información es importante ya que hay diferencias en aplicación entre el Hotmelt-1 y Hotmelt-4, y la única diferencia entre ellos es la distribución de la resina hidrogenada. De este modo, se puede llegar a relacionar los distintos componentes que constituyen los adhesivos termofusibles no solamente con el tipo y PM del polímero, sino también con su distribución.

De este modo, en este capítulo se han hallado las condiciones óptimas para el análisis de polímeros de interés industrial para las necesidades de Concentrol. Además, se ha calculado la calidad de la recta de calibración determinando un porcentaje de desviación de 0.42%. También se ha logrado la caracterización de distintos polímeros utilizados y sintetizados en Concentrol mediante la técnica GPC, pudiendo calcular el PM, la DPM y el %M asegurando así la regularidad entre los distintos lotes fabricados. De este modo, se ha implementado con éxito la técnica de cromatografía GPC a la empresa Concentrol tanto para el análisis rutinario de calidad de los productos como para fines de investigación. Disponer de esta técnica permite mejorar la calidad de los productos fabricados en Concentrol, permitiendo que la empresa sea más competitiva en el mercado.

CAPÍTULO III – CARACTERIZACIÓN MEDIANTE GPC

CAPÍTULO IV SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE SILICONAS

CAPÍTULO IV – SILICONAS

IV.1. VISIÓN GENERAL

El diseño de nuevos surfactantes no comerciales se puede basar en la modificación del esqueleto siloxano o en la estructura de los poliglicoles. En el presente capítulo se ha detallado los resultados obtenidos de síntesis y caracterización del esqueleto siloxano.

En primer lugar, se han optimizado las condiciones de reacción a partir de la síntesis de las SNR (PDMS). Posteriormente, se detallan los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de una amplia gama de siliconas reactivas SRL, SRR, SRLR mediante la ruta sintética CROP. Del mismo modo, también se han presentado los resultados obtenidos de la síntesis y caracterización de las siliconas reactivas SR1T y SR1R mediante la ruta sintética AROP.

La caracterización de todas las siliconas sintetizadas se ha basado en los análisis de FT-IR, GC, RMN y con especial atención a los resultados obtenidos con GPC. De este modo, se ha conseguido la caracterización completa de la estructura polimérica.

Todas las siliconas reactivas obtenidas en este capítulo se han utilizado como sustratos para la síntesis de nuevos surfactantes que se verán en el Capítulo VI.

CAPÍTULO IV – SILICONAS

Finalmente, las SRLR se han diseñado de tal forma que se han obtenido distintas siliconas reactivas de estructura ${}^H\text{MD}_x\text{D}^H{}_y\text{M}^H$. Se debe notar que en esta ruta sintética también se obtienen trazas de productos con estructura $\text{MD}_x\text{D}^H{}_y\text{M}$. Éstas se producen debido a la incorporación de unidades MM aportadas por el reactivo $\text{M}(\text{D}^H)_{40}\text{M}$ empleado. Pero como su contribución al total de la reacción es muy pequeña, se considera que la cantidad de estructuras $\text{MD}_x\text{D}^H{}_y\text{M}$ es muy pequeña, pudiéndose decir que el surfactante resultante de la polimerización es básicamente ${}^H\text{MD}_x\text{D}^H{}_y\text{M}^H$. Siguiendo el mismo criterio que las SRR, han nombrado como SRLR-MMNN (ej. SRLR-2530, silicona lineal-ramificada de peso molecular 2500 con una Y/X de 30). Todas estas distintas estructuras son distinguibles mediante una serie de técnicas de caracterización, como se muestra en este capítulo.

IV.2.1.1. Optimización de las condiciones para la ruta CROP

Aunque todas las siliconas utilizadas son reactivas, para la optimización de las condiciones de reacción se ha empleado una silicona no reactiva dada su sencillez y su fácil caracterización por GC. La silicona utilizada como referencia para la optimización, nombrada como SNR-1, tiene estructura MD_xM donde $X \approx 5$. Para la síntesis de estos compuestos se han empleado sustratos cíclicos D_x y la especie lineal hexametildisiloxano MM.

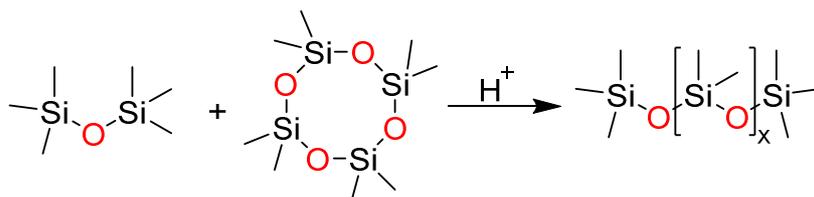


Figura IV. 2: Reacción de polimerización catiónica de SNR.

Se ha investigado el efecto del tiempo de reacción, de la concentración de catalizador empleado y la temperatura óptima de reacción. Se ha sintetizado la misma silicona SNR-1 modificando los parámetros escogidos a optimizar. En la Tabla IV. 1 podemos observar las distintas condiciones que se han empleado para la síntesis de SNR-1, siendo SNR-1-0 las condiciones habituales y SNR-1-X ($X \neq 0$) las distintas condiciones modificadas empleadas. Las concentraciones de los sustratos están detalladas en el Capítulo X.2.3.1.

Tabla IV. 1: Diferentes condiciones utilizadas para la síntesis de SNR-1.

SNR-1-X	Carga de catalizador (%)	Temperatura de Reacción (°C)	Tiempo de Reacción Total (h)
SNR-1-0	2	90	24
SNR-1-1	1	90	24
SNR-1-2	2	60	24
SNR-1-3	1	60	24
SNR-1-4	0.5	90	24

CAPÍTULO IV – SILICONAS

Para cada una de las reacciones descritas en la tabla anterior, se ha extraído una alícuota cada hora y se ha analizado mediante cromatografía de gases. Cada señal ha sido identificada mediante GC-MS. De este modo, se ha analizado la evolución de los productos cíclicos y de los lineales hasta llegar a las 24h de reacción, pudiendo analizar la evolución de la distribución.

En la Figura IV. 3 se observa la distribución de los distintos productos lineales al final de la reacción. Si nos fijamos, las 5 condiciones distintas empleadas muestran una campana de distribución parecida. La zona entre los productos MD₃M y MD₆M es la más abundante, hecho que concuerda con la estructura planteada, MD₅M. No obstante, el gráfico nos muestra como las condiciones de SNR-1-1 son las únicas que dan una distribución final parecida a la silicona de referencia, SNR-1-0. SNR-1 es el único caso donde las contribuciones entre MD₃M y MD₆M superan un 7% cada una de ellas, como en SNR-1-0.

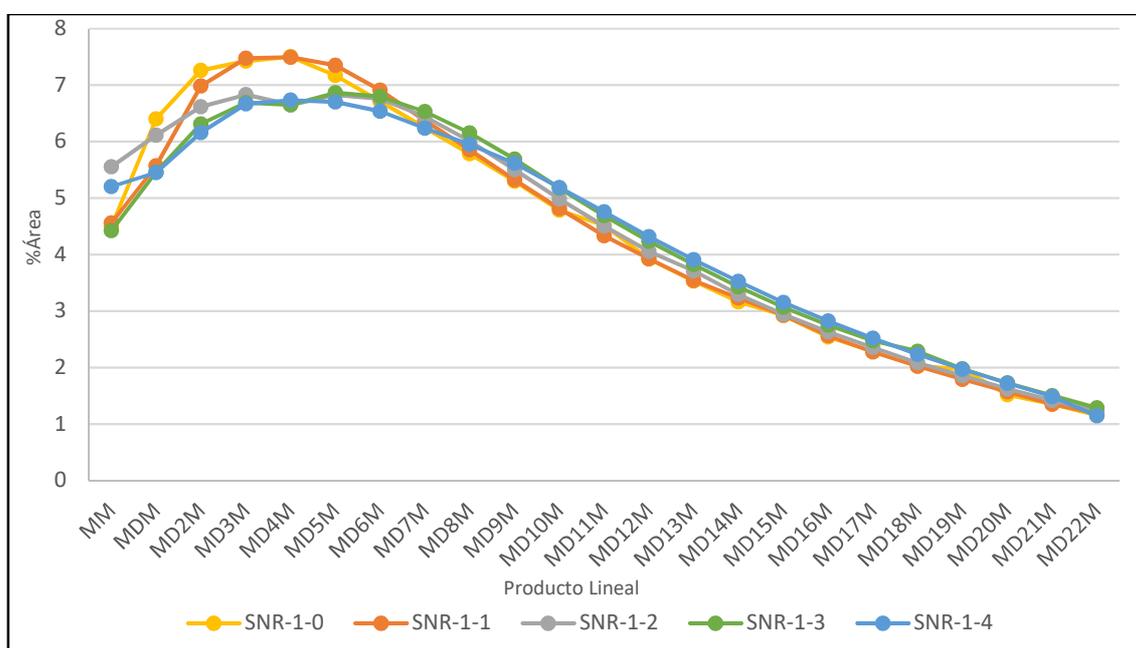


Figura IV. 3: Distribución de los productos lineales por GC de SNR-1-X.

Por otra parte, se ha analizado la evolución de las especies lineales MD_xM y las cíclicas D_x. Como podemos apreciar en la Figura IV. 4, las especies lineales tienen tendencia a estabilizarse con valores de entre 90-95%. Mientras que las especies cíclicas tienden a estabilizarse con valores de entre 5-10%. No obstante, el tiempo para conseguir este equilibrio entre las especies lineales y las cíclicas ha sido distinto en función de las condiciones establecidas. Observamos que para las condiciones estándares, el tiempo para llegar al equilibrio es de entre 4 a 6 horas. Otra vez observamos que las únicas condiciones que tienen un rendimiento parecido son las establecidas para la SNR-1-1. En el resto de condiciones, el tiempo de equilibrio ha sido superior, de entre 8 a 12 horas.

Con los gráficos de las figuras Figura IV. 3 y Figura IV. 4, se ha observado que reduciendo la temperatura a 60°C o disminuyendo la dosis de catalizador a concentraciones inferiores a 1%, la reacción tiene mayor dificultad para lograr el equilibrio y, aun así, no es capaz de conseguir la

CAPÍTULO IV – SILICONAS

misma distribución que con los parámetros habituales (85-95°C y 2% catalizador). Únicamente las condiciones de reacción empleadas para el experimento SNR-1 han dado unos resultados suficientemente buenos. Así pues, disminuir la concentración de catalizador de 2% a 1% parece no afectar a la reacción, pudiendo optimizar este valor, pero la modificación de la temperatura de reacción no parece viable.

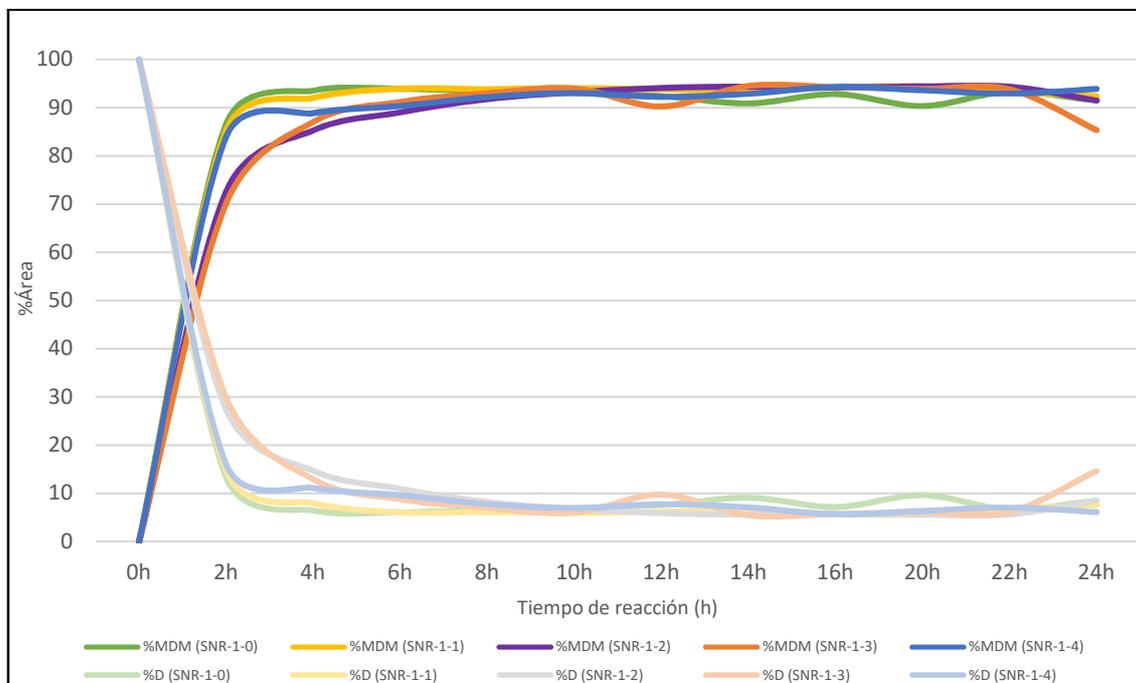


Figura IV. 4: Evolución de los sustratos cíclicos (D_x) y la formación de los productos lineales (MD_xM).

En relación al tiempo de reacción, se ha observado que el equilibrio entre especies D_x y MD_xM se consigue con unos tiempos de reacción de 4 a 6h. No obstante, con estos tiempos de reacción la concentración de monómero reactivo MM es superior a 5% y para un tiempo de reacción de 24h la concentración de MM es inferior a 5%. Para obtener un valor inferior a 5% tal y como sucede al cabo de 24h, el tiempo de reacción debe llegar a las 12h. De esta forma, se puede reducir el tiempo de reacción siendo este un mínimo de 12h.

IV.2.2. Caracterización de siliconas reactivas mediante la ruta sintética CROP

Todas las siliconas reactivas sintetizadas mediante la ruta sintética CROP han sido caracterizadas con las mismas técnicas. Los resultados obtenidos de cada una de ellas han sido los siguientes.

CAPÍTULO IV – SILICONAS

IV.2.2.1. Caracterización de siliconas reactivas, ruta CROP - Espectroscopia FT-IR

En los espectros FT-IR de todos los productos analizados la señal con mayor interés es la perteneciente a 2150 cm^{-1} . Esta señal se atribuye al enlace Si-H, el enlace que da reactividad a las siliconas. Aunque todas las siliconas sintetizadas presentan las mismas bandas, entre ellas se diferencian por las intensidades relativas de sus bandas. Sobre todo, en relación a la señal de Si-H.

En el caso de las SRL, se puede observar en la Figura IV. 5 como todos los espectros de cada una de las SRL están bien solapados, presentando así las mismas bandas; pero el pico de 2150 cm^{-1} presenta distintas intensidades en función de la especie (en la Figura IV. 6 se ha ampliado esta región para un mejor análisis). Se puede observar que conforme incrementa el número de unidades D dentro de la cadena, esta señal se hace más débil. Esto tiene sentido por el hecho que todas las SRL tienen dos unidades Si-H. Al incrementar el número de unidades D las unidades Si-H tienen cada vez un menor peso relativo al peso total de la molécula, debilitando así la señal relativa de Si-H en el espectro FT-IR.

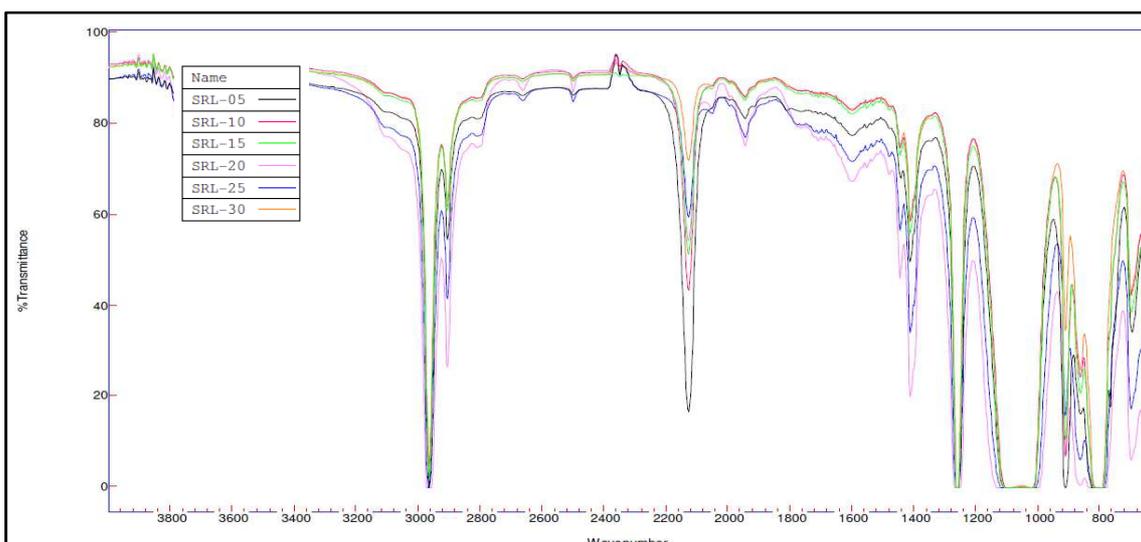


Figura IV. 5: Espectros solapados de FT-IR de todas las SRL.

Del mismo modo, la variabilidad de la intensidad relativa de la señal de Si-H observada en las SRL se pudo observar también en las SRR y en las SRLR. En este caso, conforme va incrementando la relación Y/X, es decir, se incrementa el número de unidades D^H, la señal de 2150 cm^{-1} se hace más intensa. Si se solapan los espectros de las SRR o las SRLR del mismo PM, pero con distinta Y/X, se observa un espectro parecido al de la Figura IV. 5. Por razones análogas.

Así pues, la técnica FT-IR es muy útil ya que permite identificar la relación entre las unidades reactivas respecto al total de la molécula, pudiendo diferenciar las distintas siliconas reactivas entre ellas.

CAPÍTULO IV – SILICONAS

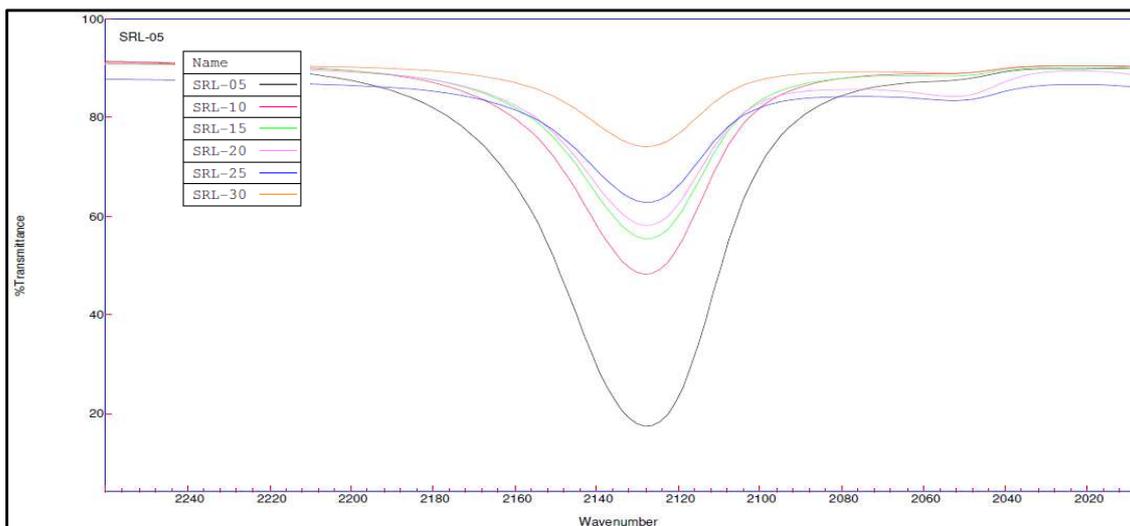


Figura IV. 6: Ampliación en la región de 2150 cm^{-1} de los espectros de FT-IR de todas las SRL.

IV.2.2.2. Caracterización de siliconas reactivas, ruta CROP – Cromatografía GC

Los cromatogramas de GC resultantes son difíciles de tratar debido a las distintas distribuciones detectadas. Para ello, se ha analizado en primer lugar los cromatogramas de las siliconas más sencillas y finalmente, se ha analizado las más complejas.

En la Figura IV. 7 se puede observar el cromatograma resultante de la SRL-10. En él se pueden distinguir las unidades lineales ${}^{\text{H}}\text{MD}_x\text{M}^{\text{H}}$ de las unidades D_x , las cuales han sido identificadas por GC-MS. Considerando su contribución en área, se puede observar como la distribución se centra alrededor de ${}^{\text{H}}\text{MD}_{10}\text{M}^{\text{H}}$, con picos de mayor contribución entre ${}^{\text{H}}\text{MD}_8\text{M}^{\text{H}}$ y ${}^{\text{H}}\text{MD}_{12}\text{M}^{\text{H}}$, concordando con la especie planteada, ${}^{\text{H}}\text{MD}_{10}\text{M}^{\text{H}}$. Todas las siliconas reactivas lineales presentan los mismos picos, pero con intensidades diferentes, de tal forma que la distribución se desplaza a mayor o menor tiempo de retención en función del número de unidades D que contengan. No obstante, en la Figura IV. 8 se puede observar el cromatograma de GC de la SRL-30, en la cual sólo se puede apreciar especies cíclicas debido a que la distribución de especies lineales está centrada en especies con altos valores de D, haciendo que sean no volátiles, no analizables mediante cromatografía de GC. Aun así, se pueden apreciar al final del tiempo de retención los primeros picos de su distribución, asignados a las especies de menor peso molecular.

CAPÍTULO IV – SILICONAS

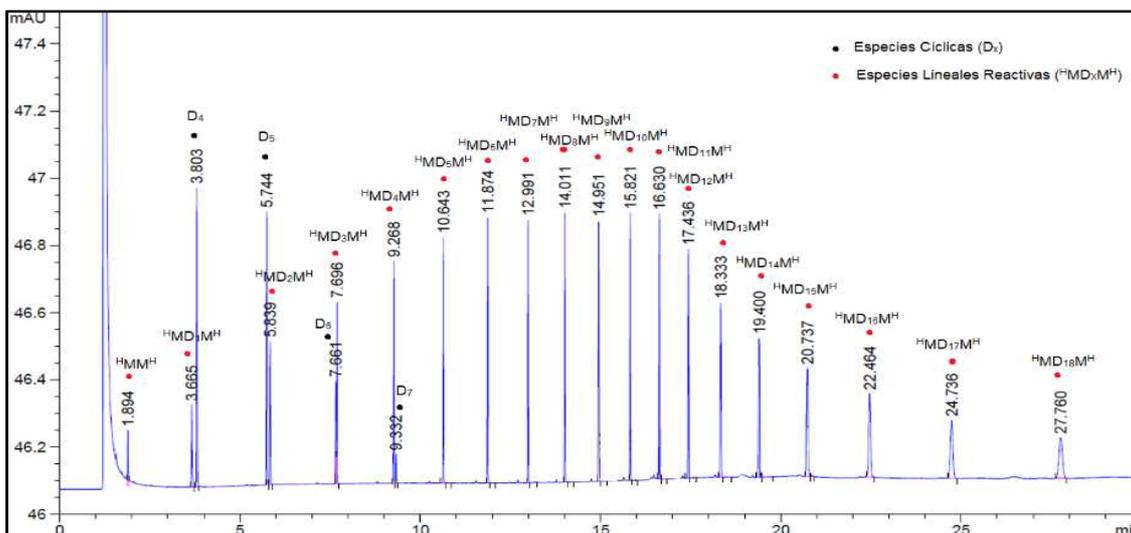


Figura IV. 7: Cromatograma GC de la SRL-10.

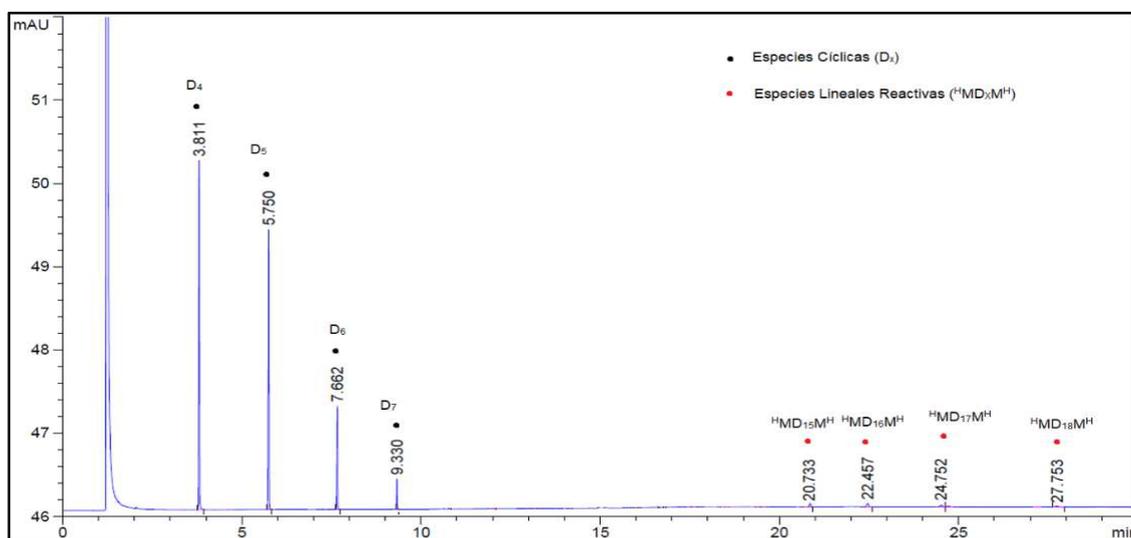


Figura IV. 8: Cromatograma GC de la SRL-30.

El cromatograma de GC resultante del análisis de las SRR y de las SRLR es mucho más complejo que el anterior. Esto es debido a los diversos equilibrios (Figura IV. 9) que se producen en la reacción de polimerización dando lugar a diversas distribuciones. Por un lado, se produce la equilibración de especies cíclicas dando lugar a estructuras del tipo D_x. También se observa la equilibración entre unidades D y las unidades terminales ^RM^R (R= H o CH₃), que dan lugar a productos con distribuciones de especies ^RMD_xM^R (R= H o CH₃). Le sigue la equilibración entre las unidades D^H y ^RM^R, dando lugar a productos con distribuciones de productos ^RMD^H_yM^R. Finalmente, se puede observar la equilibración entre unidades D con las unidades reactivas ^RMD^HM^R (R= H o CH₃), dando lugar a una distribución de especies ^RMD_xD^H_yM^R (R= H o CH₃).

CAPÍTULO IV – SILICONAS

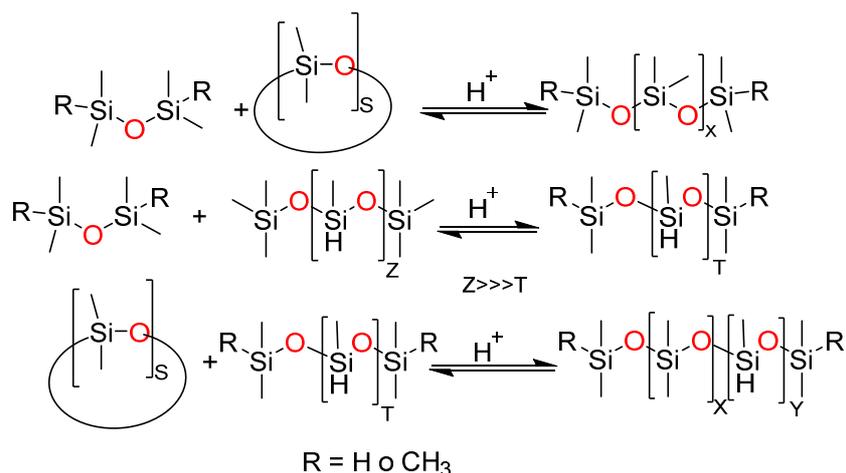


Figura IV. 9: Posibles reacciones de polimerización en la síntesis de siliconas reactivas.

Al producirse estos distintos equilibrios, se encuentran distintas distribuciones de las diversas especies dando como resultado cromatogramas de GC complejos de tratar como los mostrados en la Figura IV. 10 y Figura IV. 11. Estas distribuciones dependen de la relación estequiométrica empleada entre unidades D, unidades D^H y unidades ^RMM^R (R= H o CH₃), pudiendo modificar las distribuciones con las proporciones empleadas de los reactivos. Se obtienen distribuciones que contengan una mayor contribución de especies ^RMD_xM^R cuando la estequiometría sea D >>> D^H, es decir, con una relación Y/X baja. Por el contrario, se obtienen distribuciones con menor contribución de especies ^RMD_xM^R cuando la relación estequiométrica sea D <<< D^H, es decir, con relaciones de Y/X altas.

Este efecto se ha apreciado en la comparación entre los cromatogramas de GC de las siliconas SRR-1505 (Figura IV. 10.A) y SRR-1530 (Figura IV. 10.B). Se ha observado como en el cromatograma de la SRR-1505 tiene una distribución mayoritaria de especies MD_xM y al pasar a la SRR-1530, mismo peso molecular, pero con mayor contenido de unidades D^H, las distribuciones se ven modificadas, de tal forma que la contribución de MD_xM disminuye en relación a las otras, que serán de estructura MD_xD^H_yM (como MDD^HM, MD₂D^HM, MDD^H₂M, etc.). Se puede observar que sucede lo mismo en la comparación entre las siliconas SRLR-1515 (Figura IV. 11.A) y SRLR-1530 (Figura IV. 11.B). Además, en las SRLR se producen los mismos equilibrios que en las SRR debido a la cantidad de MM aportada por el reactivo M(D^H)₄₀M. No obstante, tal y como se ha comentado antes, la cantidad de MM en la reacción es muy pequeña por lo que las distribuciones de estos últimos productos serán mínimas.

Se debe destacar que las señales que se aprecian hacen referencia a las moléculas de menor peso molecular. A medida que se aumenta el PM total de la silicona, la distribución tiende a desplazarse a tiempos de retención mayores y cuando estos tiempos son demasiados altos, no es posible su caracterización por GC. Por esta razón, la integración de las áreas para cada pico no nos aporta suficiente información para calcular la relación entre las unidades reactivas (D^H) y las unidades no reactivas (D). Para ello, hace falta el uso de la técnica espectroscópica RMN.

CAPÍTULO IV – SILICONAS

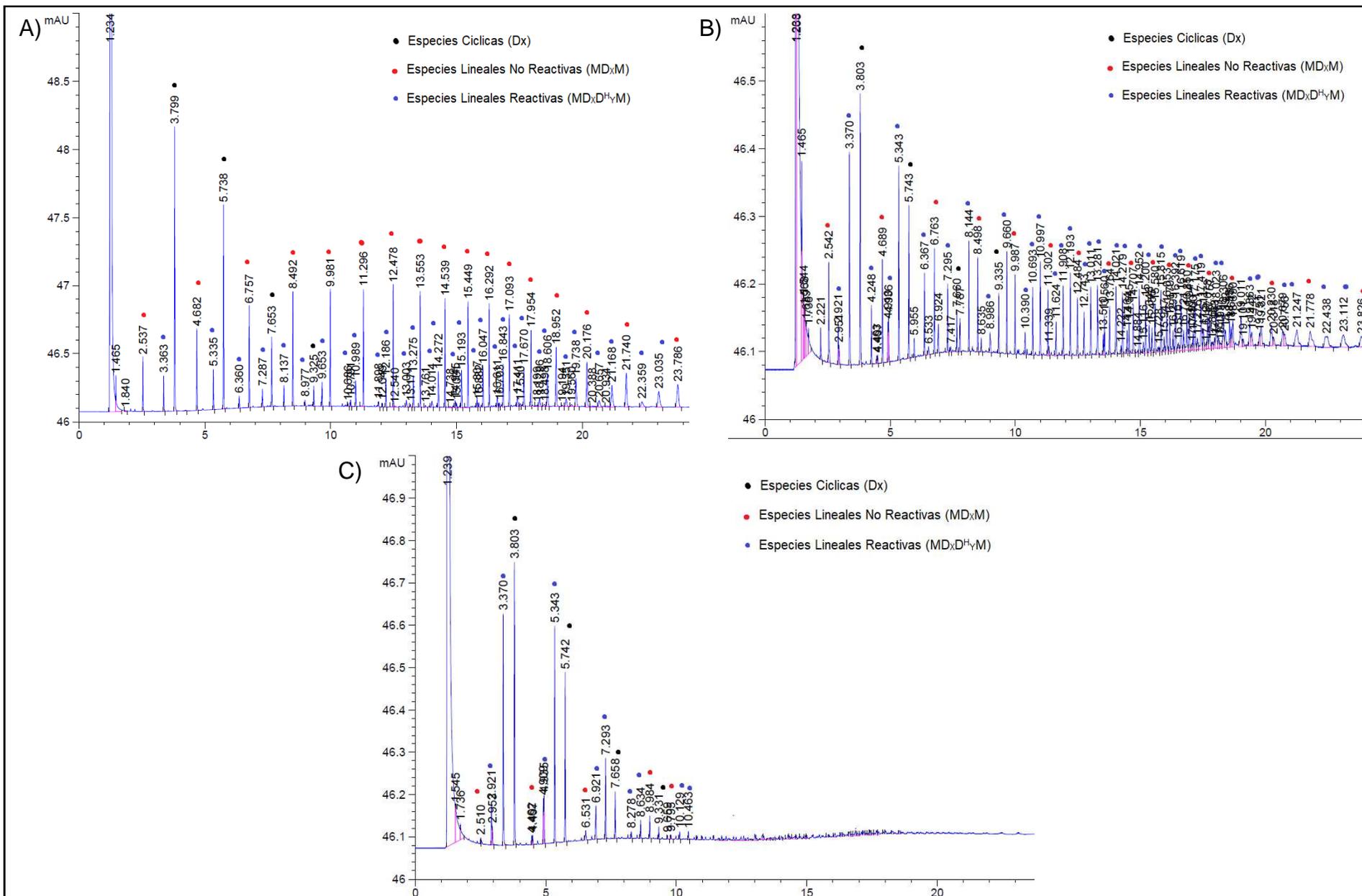


Figura IV. 10: Cromatograma GC de: A) SRR-1505; B) SRR-1530 y C) SRR-8030.

CAPÍTULO IV – SILICONAS

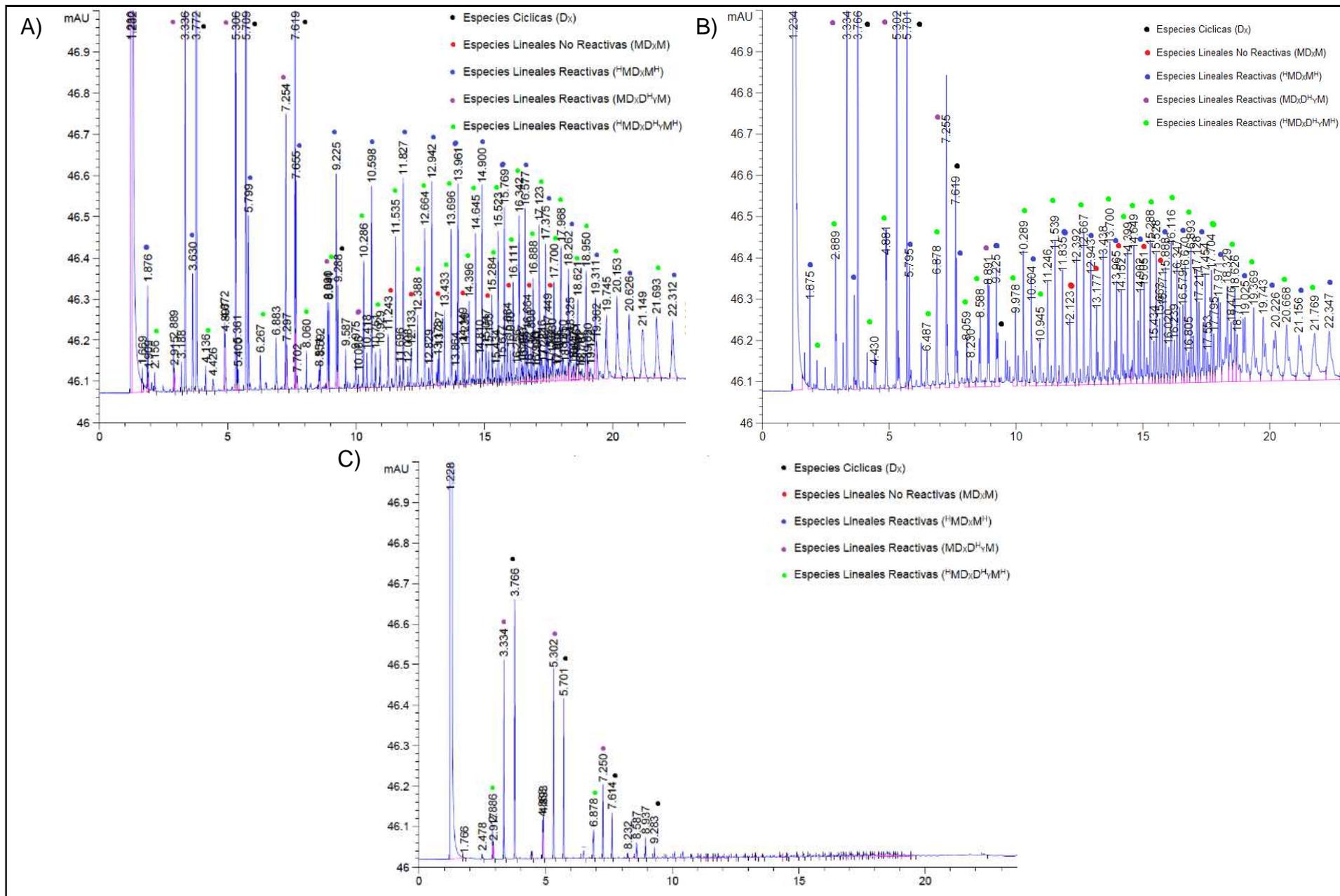


Figura IV. 11: Cromatograma GC de: a) SRLR-1505; b) SRLR-1530 y c) SRLR-8030.

CAPÍTULO IV – SILICONAS

IV.2.2.3. Caracterización de siliconas reactivas, ruta CROP - Espectroscopia $^1\text{H-RMN}$

Todas las siliconas sintetizadas presentan las mismas señales en el análisis de $^1\text{H-RMN}$. Esto es debido al hecho que todos los productos sintetizados tienen únicamente dos tipos de protones, los pertenecientes a los metilos de las unidades M, M^{H} , D o D^{H} , ($\delta=0-0.2\text{pp}$) y el perteneciente al enlace Si-H ($\delta=4.75\text{ ppm}$). Aunque estos últimos se puedan hallar en posiciones distintas de la molécula, el desplazamiento entre ellas es muy parecido.

Como las SRL tienen dos unidades M^{H} terminales iguales, dan la misma relación de áreas entre las distintas siliconas para los protones del enlace Si-H y sólo son diferentes entre ellas en la cantidad de especies D. De este modo, es sencillo analizar los espectros de $^1\text{H-RMN}$ de las SRL y calcular la cantidad de unidades D. Los resultados obtenidos han sido los siguientes:

Tabla IV. 2: Resultados de $^1\text{H-RMN}$ para las distintas SRL.

SRL-X	D_x Teórico	D_x $^1\text{H-RMN}$
SRL-05	5	6.04
SRL-10	10	9.51
SRL-15	15	13.92
SRL-20	20	18.20
SRL-25	25	23.45
SRL-30	30	28.86

Se puede apreciar que los resultados obtenidos empíricamente son muy cercanos al valor teórico. De este modo, el análisis nos indica que la síntesis de las distintas siliconas se ha producido con la estequiometría correcta. Hace falta anotar que los resultados obtenidos son un promedio de la distribución polimérica que obtenemos, de aquí las posibles variaciones entre los resultados empíricos obtenidos con los teóricos.

No obstante, en el caso de las SRR ($\text{MD}_x\text{D}^{\text{H}}\text{M}$) y SRLR ($^{\text{H}}\text{MD}_x\text{D}^{\text{H}}\text{M}^{\text{H}}$) el cálculo de las unidades X e Y se hace más complejo por el hecho que los protones de las unidades D y D^{H} aparecen en el mismo desplazamiento que las unidades M y M^{H} . Esto hace imposible el cálculo directo de las unidades. No obstante, si se puede calcular la relación Y/X de cada silicona.

En el caso de las SRR, se debe hacer una aproximación y desestimar los 18 protones pertenecientes a las dos unidades terminales M. Si estos protones los comparamos con toda la molécula polimérica, se puede decir que su contribución es mínima con respecto a la aportación de los otros protones.

CAPÍTULO IV – SILICONAS

Aunque se puede hallar la relación Y/X, no se puede obtener el valor de X e Y. En el presente trabajo, pero, se expone otra vía. Para poder hallar los valores de X e Y es necesario el uso de la técnica GPC. El PM total de la silicona tiene que ser igual al peso de las unidades terminales MM (162.4), más el peso de la unidad D (74.2) por las veces repetidas (X) que están dentro de la estructura más el peso de la unidad D^H (60.1) por las veces que están repetidas (Y) dentro de la estructura. De este modo, se llega a hallar de forma exacta el PM (mediante GPC) y las unidades X e Y que hay dentro la molécula (mediante RMN). Una vez calculado el valor de X e Y se encuentra la relación Y/X.

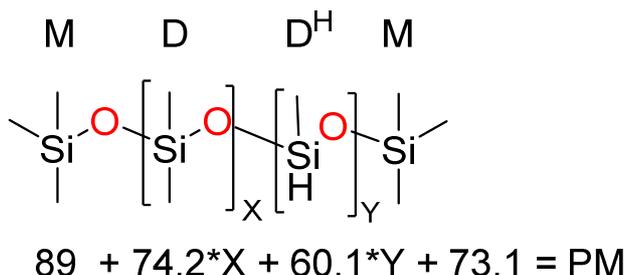


Figura IV. 12: Estructura general detallada de las SRR.

En la Tabla IV. 3 se han agrupado los valores teóricos, los valores obtenidos con las aproximaciones (RMN) y los obtenidos con el soporte del GPC (RMN-GPC) de X, Y e Y/X. Se puede apreciar que los resultados obtenidos empíricamente de X e Y con los cálculos con GPC son muy cercanos al valor teórico. De este modo, nos indica que la síntesis de las distintas siliconas se ha producido con la estequiometría correcta. Además, los valores obtenidos teniendo en cuenta el PM del GPC (RMN-GPC) son mucho más precisos que los calculados mediante aproximaciones (RMN).

Aunque haya posibles errores experimentales, los valores de Y/X experimentales y teóricos no deberían de ser muy distantes, ya sea por diferencias de exceso o de defecto. Este hecho se corrobora con las gráficas presentadas en la Figura IV. 13. Se puede ver como la línea de tendencia de los resultados de RMN-GPC van siempre más cercanos a los teóricos que los de RMN. Además, tal y como se ha comentado anteriormente, se aprecia que despreciar los 18 protones es más sensible en PM bajos, ya que en la Figura IV. 13 se ha observado como la línea RMN dista mucho de los valores teóricos en las gráficas A) y B) (sobre todo a altas ramificaciones de Y/X) y en cambio, para PM elevados (gráficas C) y D)) la diferencia entre RMN y los valores teóricos se hace más pequeña.

CAPÍTULO IV – SILICONAS

Tabla IV. 3: Resultados de ¹H-RMN para las distintas SRR.

Silicona	Teórico			RMN	RMN-GPC		
	X	Y	Y/X	Y/X	X	Y	Y/X
SRR-1505	17.38	0.87	5	3.77	17.40	0.77	4.42
SRR-1510	16.73	1.67	10	8.53	16.67	1.68	10.07
SRR-1515	16.12	2.42	15	12.37	16.11	2.36	14.67
SRR-1520	15.56	3.11	20	16.07	15.60	2.99	19.16
SRR-1525	15.03	3.76	25	20.30	15.06	3.67	24.34
SRR-1530	15.54	4.36	30	24.21	14.58	4.26	29.20
SRR-2505	30.36	1.52	5	3.87	30.45	1.30	4.25
SRR-2510	29.23	2.92	10	8.16	29.36	2.64	9.00
SRR-2515	28.17	4.23	15	14.07	27.97	4.36	15.58
SRR-2520	27.19	5.44	20	18.39	27.03	5.52	20.43
SRR-2525	26.27	6.57	25	22.12	26.26	6.47	24.64
SRR-2530	25.41	7.62	30	25.14	25.67	7.21	28.07
SRR-5005	62.83	3.14	5	4.54	62.78	2.99	4.76
SRR-5010	60.48	6.05	10	8.81	60.66	5.61	9.24
SRR-5015	58.29	8.74	15	13.73	58.37	8.42	14.43
SRR-5020	56.26	11.25	20	19.84	55.75	11.66	20.91
SRR-5025	54.36	13.59	25	22.73	54.59	13.09	23.98
SRR-5030	52.59	15.78	30	27.55	52.76	15.36	29.11
SRR-8005	101.79	5.09	5	4.50	101.81	4.71	4.63
SRR-8010	97.98	9.80	10	9.03	98.23	9.14	9.30
SRR-8015	94.43	14.17	15	14.19	94.42	13.82	14.64
SRR-8020	91.14	18.23	20	18.79	91.28	17.71	19.40
SRR-8025	88.07	22.02	25	23.46	88.29	21.41	24.25
SRR-8030	85.20	25.56	30	28.54	85.23	25.18	29.55

CAPÍTULO IV – SILICONAS

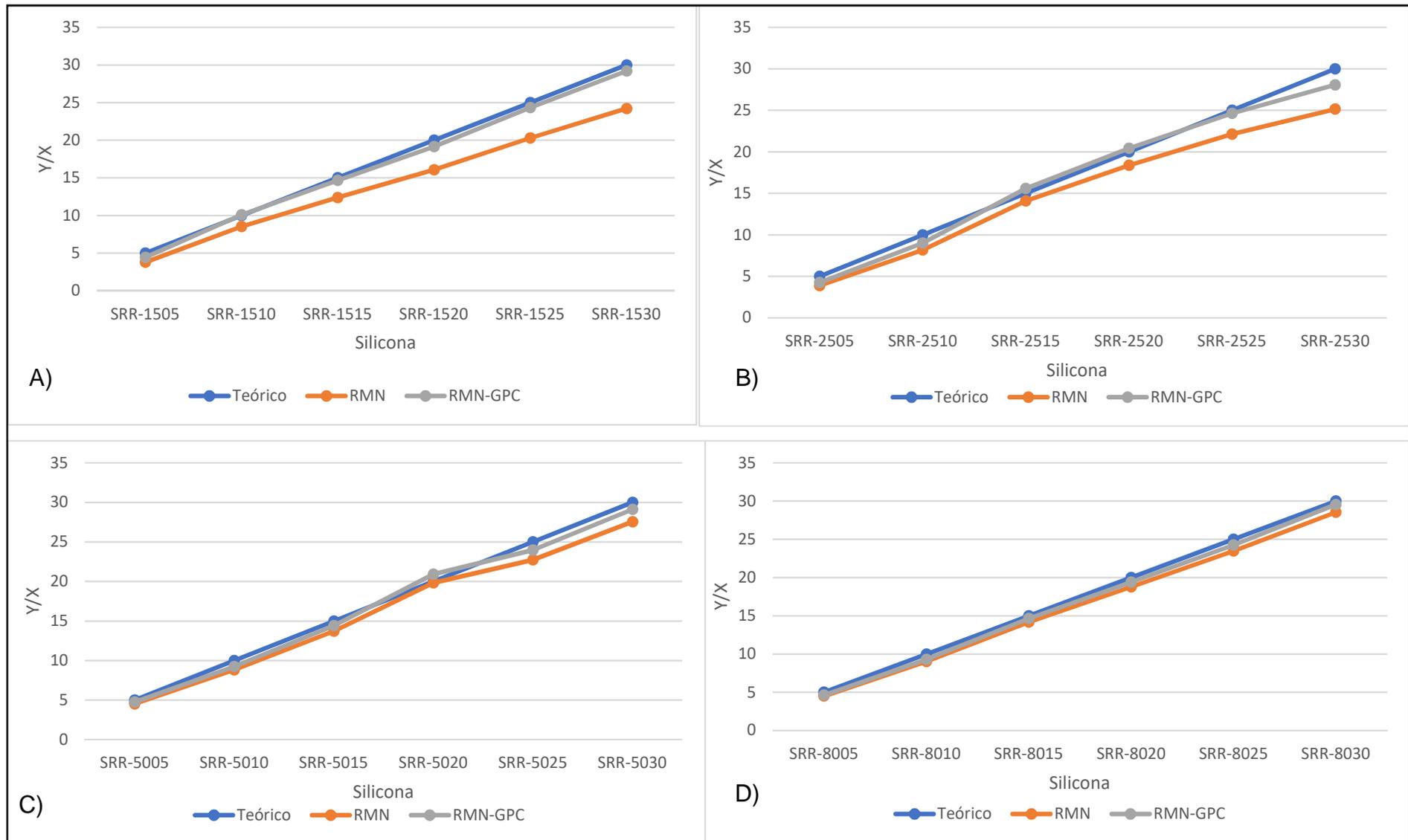


Figura IV. 13: Graficas de los valores de Y/X obtenidos con los distintos métodos.

CAPÍTULO IV – SILICONAS

Para las SRLR la única diferencia es que al tener unidades M^H en vez de las unidades M, se deben desestimar 12 y no 18 protones. Así pues, la aproximación aporta menos error en las SRLR que para las SRR. El PM total de las SRLR tiene que ser igual al peso de las unidades terminales ^HMM^H (134.3), más el peso de la unidad D (74.2) por las veces repetida (X) dentro de la estructura más el peso de la unidad D^H (60.1) por las veces que está repetida (Y) dentro de la estructura (Figura VI. 14).

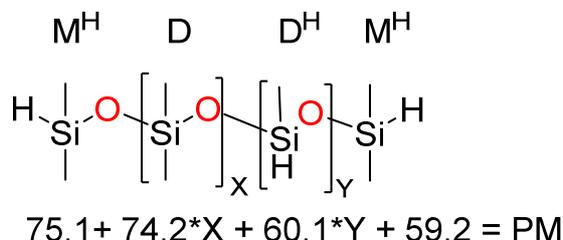


Figura IV. 14: Estructura general detallada de las SRLR.

De este modo, se ha hallado de forma exacta el PM (mediante GPC) y las unidades X e Y que hay dentro la molécula (mediante RMN). Una vez calculado el valor de X e Y se encuentra la relación Y/X. Para los distintos valores de X, Y e Y/X que se han obtenido para cada una de las SRLR se han resumido en la Tabla IV. 4.

Tabla IV. 4: Resultados de ¹H-RMN para las distintas SRLR.

Silicona	Teórico			RMN	RMN-GPC		
	X	Y	Y/X	Y/X	X	Y	Y/X
SRLR-1515	16.45	2.47	15	28.0	16.14	2.80	17.4
SRLR-1530	14.84	4.45	30	41.1	14.77	4.48	30.3
SRLR-2515	28.50	4.27	15	21.3	28.42	4.28	15.0
SRLR-2530	25.71	7.71	30	36.9	25.57	7.79	30.5
SRLR-5015	58.61	8.79	15	17.2	58.85	8.31	14.1
SRLR-5030	52.87	15.86	30	34.9	52.16	16.56	31.8
SRLR-8015	94.75	14.21	15	16.3	94.99	13.60	14.3
SRLR-8030	85.47	25.64	30	32.2	85.15	25.75	30.2

En ella, se puede apreciar que los resultados obtenidos empíricamente de X e Y con los cálculos RMN-GPC son muy cercanos al valor teórico. De este modo, nos indica también que la síntesis de las distintas siliconas se ha producido con la estequiometría correcta. Al igual que en el caso de las SRR, los valores obtenidos teniendo en cuenta el PM del GPC (RMN-GPC) son mucho más precisos que los calculados mediante aproximaciones.

En la Figura IV. 15 se han comparado los valores teóricos esperados de Y/X con los valores hallados únicamente con RMN (RMN) y los valores calculados con RMN y GPC (RMN-GPC). En la Figura IV. 15.A se encuentran las líneas de tendencia para ramificación Y/X=15 en función del peso molecular y en la Figura IV. 15.B las correspondientes para ramificación Y/X=30.

CAPÍTULO IV – SILICONAS

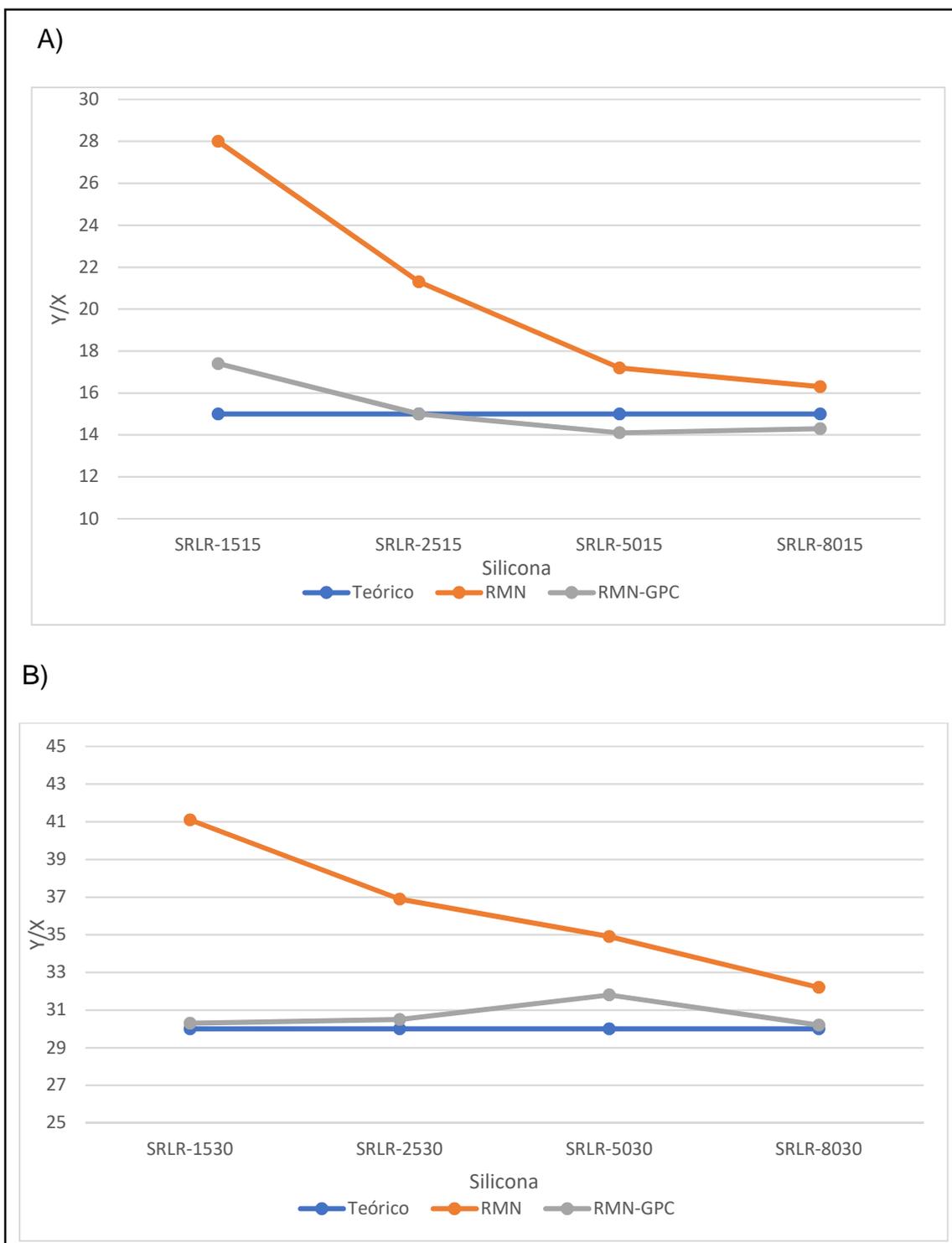


Figura IV. 15: Gráficas de los valores de Y/X obtenidos con los distintos métodos para las SRLR.

Tal y como se ha comentado anteriormente, la aproximación para el cálculo de Y/X es más sensible en PM bajos. De esta forma, la línea de tendencia de RMN dista más de los valores teóricos para PM bajos (STLR-15XX y STLR-25XX) en ambas gráficas (A y B) y en cambio, para PM elevados (STLR-50XX y STLR-80XX) la diferencia entre RMN y los valores teóricos se hace más pequeña. No obstante, se puede ver como la línea de tendencia de los resultados de RMN-GPC va siempre más cercana a los teóricos que los correspondientes para RMN. Este hecho nos indica que el cálculo de Y/X con la ayuda del GPC es más preciso.

CAPÍTULO IV – SILICONAS

IV.2.2.4. Caracterización de siliconas reactivas, ruta CROP - Espectroscopia ^{29}Si -RMN

La técnica espectroscópica ^{29}Si -RMN ha sido de gran utilidad para la determinación de los distintos tipos de silicio que se encuentran dentro de la molécula. En el caso de las SRL, SRR y SRLR se pueden encontrar 4 tipos que corresponden a cada una de las especies distintas, M, M^H, D y D^H. No obstante, entre los espectros de cada tipo de silicona se encuentran las mismas señales, ya que sólo varía la cantidad de monómero, pero no su naturaleza. Como consecuencia, la única diferencia que hay entre ellas es la intensidad de las señales

En las SRL, sólo existen dos tipos de señales, la perteneciente a los silicios de las unidades terminales M^H (-6.9 ppm) y las señales pertenecientes a los silicios de las unidades D (-21.9 ppm) (Figura IV. 16). Cuando se compara el espectro de la SRL-05 (Figura IV. 16A) con el de la SRL-25 (Figura IV. 16.B), se observa como la señal de -21.9 ppm (perteneciente a las unidades D) ha aumentado por el hecho de incrementar en su estructura las especies D.

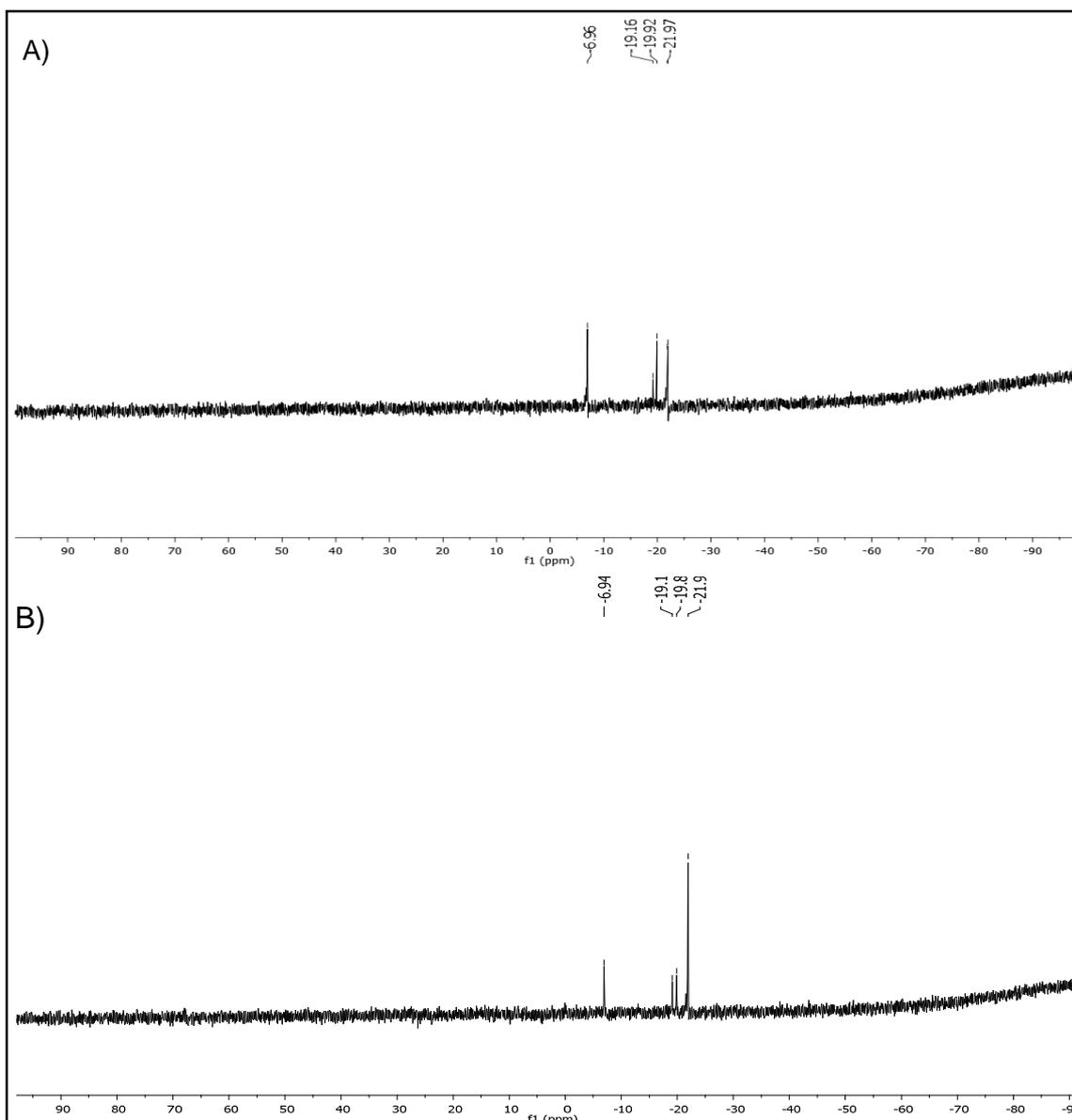


Figura IV. 16: Espectro ^{29}Si -RMN de SRL, A) SRL-05 y B) SRL-25.

CAPÍTULO IV – SILICONAS

En las SRR y SRLR se encuentran 3 distintos silicios, los pertenecientes a las unidades M^R , D y D^H . Estas unidades se encuentran a 7.3 (M), -6.9 (M^H), -21.9 (D) y -37.5 ppm (D^H). La intensidad relativa es función de la relación de unidades M^R , D y D^H que contenga la molécula. Al comparar el espectro de la SRR-1505 (Figura IV. 17.A) con el de la SRR-1530 (Figura IV. 17.B) o la SRLR-1515 (Figura IV. 18.A) con la SRLR-1530 (Figura IV. 18.B), se ha observado como la señal de -21.9 ppm (perteneciente a las unidades D) ha disminuido y la señal de -37.5 ppm (perteneciente a las unidades D^H) ha incrementado. Esto se explica porque al pasar de una silicona poco ramificada a una silicona de mayor ramificación, pero manteniendo el peso molecular sólo es posible reemplazando las unidades D por unidades D^H . De este modo, la señal perteneciente a las especies D debe ser mayor que la señal perteneciente a las especies D^H en ramificaciones bajas. Por el contrario, la señal perteneciente a las unidades D será menor que la señal perteneciente a las especies D^H en ramificaciones altas. En cambio, la señal perteneciente a las unidades terminales M^R (7.5 o -6.9 ppm) no se ve muy afectada al modificar la relación Y/X. Esto se explica por el hecho que al mantener el peso molecular de la silicona la contribución de estas unidades M^R es la casi la misma para todas las ramificaciones posibles, haciendo que la señal no se modifique.

El efecto comentado anteriormente se produce siempre que se observen siliconas del mismo PM, pero con distinta ramificación. Pero cuando se compara siliconas de la misma ramificación, pero de distinto PM se observa otro efecto. Es el caso de la comparación entre la SRR-1530 (Figura IV. 17.B) y la SRR-8030 (Figura IV. 17.C) o cuando se compara la SRLR-1530 (Figura IV. 18.B) y la SRLR-8030 (Figura IV. 18.C). En este caso, se puede observar cómo la relación de intensidades de las señales pertenecientes a D y D^H (señales a -21.9 ppm y -37.5 ppm) es aproximadamente igual entre las distintas siliconas. En cambio, la señal perteneciente a las unidades terminales M^R ha disminuido considerablemente. Este efecto se produce por el hecho que al mantener la relación Y/X, pero incrementando el PM, sólo se puede producir incrementando proporcionalmente las unidades D y D^H , pero sin incrementar las unidades M^R . Esto provoca que las unidades M^R se “diluyan” en proporción a toda la estructura. Por este motivo, es lógico observar cómo la señal de las unidades M^R va disminuyendo conforme se aumenta el PM de la silicona.

Finalmente, en algunas señales se observan más de un pico para una sola unidad. Este hecho se produce debido a que las distintas unidades se pueden encontrar en distintos entornos químicos. Por ejemplo, si observamos el rango [-21.9,-19.1] donde se encuentran las señales de la especie D, las señales a mayor desplazamiento (-21.9 ppm) pertenecen a las unidades D se encuentran entre otras unidades D (DDD) y las señales a menor desplazamiento en ese mismo rango (-19.1 ppm) pertenecen a las unidades D que se encuentran entre unidades D y M^H (DD M^H). Si se observa la señal perteneciente a la especie D^H (-37.5 ppm), ésta se puede encontrar entre unidades iguales, $D^H D^H D^H$, entre unidades D, $DD^H D$, entre ambas unidades, $DD^H D^H$ u otras posibilidades.

CAPÍTULO IV – SILICONAS

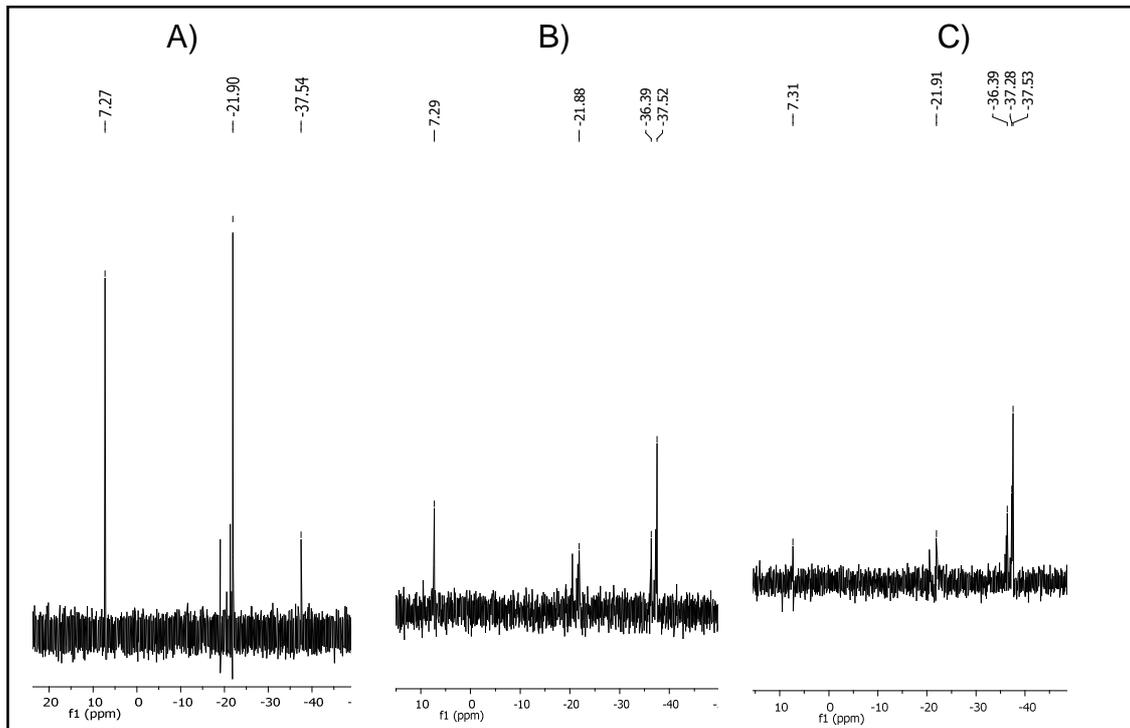


Figura IV. 17: Espectro ^{29}Si -RMN de SRR, A) SRR-1505, B) SRR-1530 y C) SRR-8030.

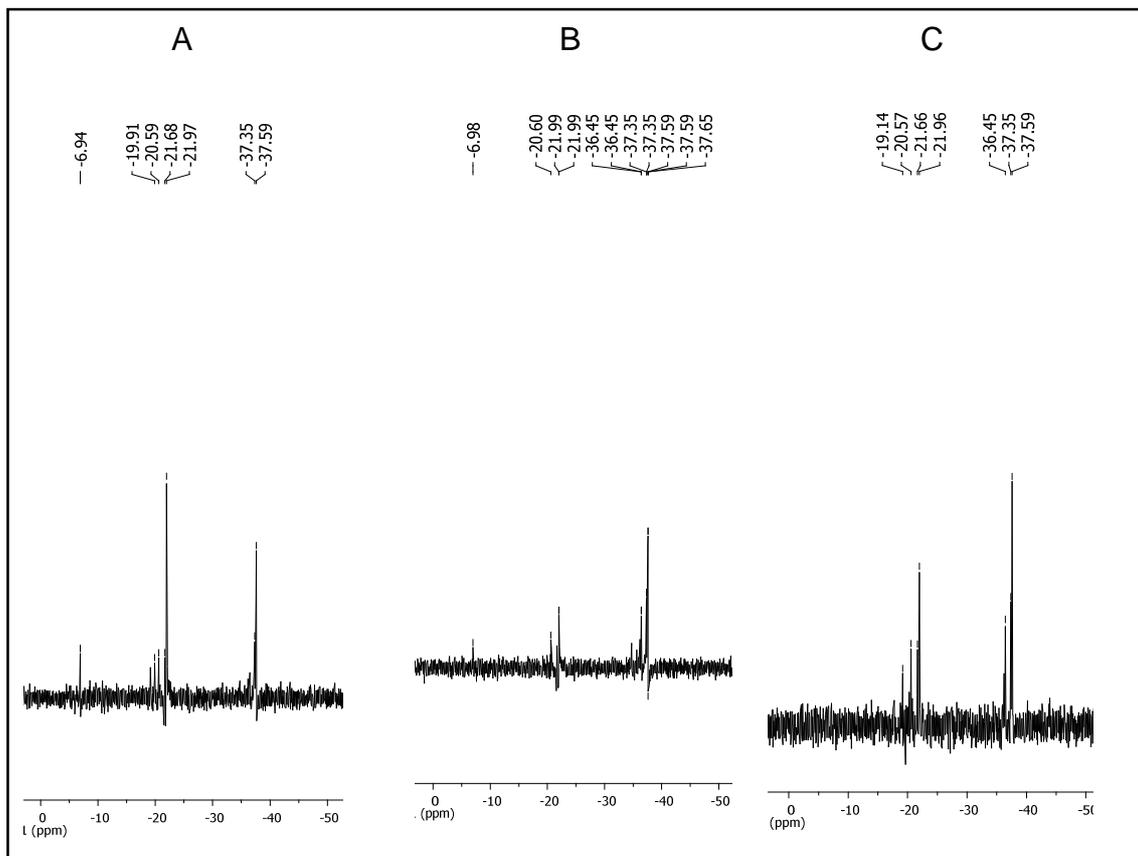


Figura IV. 18: Espectro ^{29}Si -RMN de SRLR, A) SRLR-1505, B) SRLR-1530 y C) SRLR-8030.

CAPÍTULO IV – SILICONAS

IV.2.2.5. Caracterización de siliconas reactivas, ruta CROP – Cromatografía GPC

Para todas las siliconas reactivas sintetizadas se ha comparado el PM hallado a través de la técnica GPC con los valores teóricos de PM hallados a través de su estructura y con el valor teórico hallado a través de los resultados obtenidos con RMN. Los resultados obtenidos de las distintas siliconas sintetizadas por ruta CROP han sido agrupados en la Tabla IV. 5.

Se puede ver en la Tabla IV. 5, como los valores de M_n , M_w y M_p son los más cercanos a los teóricos en todas las siliconas. En el caso de las SRL y tal y como se puede apreciar en la Figura IV. 19, el valor de M_n es el más cercano al valor teórico, además es un valor más cercano que el proporcionado por RMN. Cabe destacar que la diferencia entre el valor teórico y el proporcionado por el GPC se distancia a medida que se incrementa el PM de la silicona, tal y como se observa en la Figura IV. 19. En el caso de las SRR y las SRLR el valor que más se aproxima al valor teórico es el de M_w . Todos estos resultados de PM garantizan que todas las síntesis de polimerización realizadas para las distintas siliconas reactivas se han realizado correctamente.

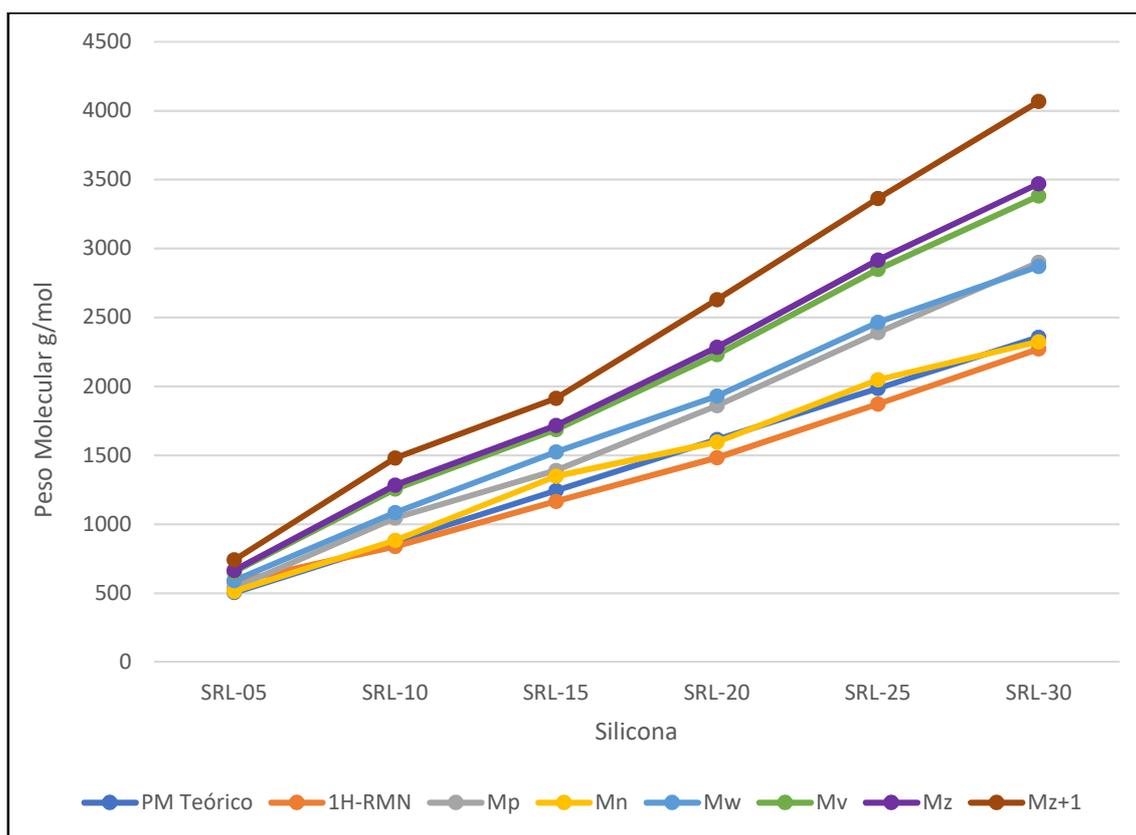


Figura IV. 19 Gráfico de los distintos PM calculados para las SRL.

CAPÍTULO IV – SILICONAS

Tabla IV. 5: Resultados de GPC para las siliconas reactivas SRL, SRR y SRLR.

SR	PM Teórico	PM ¹ H-RMN	GPC Mp	GPC Mn	GPC Mw	GPC Mv	GPC Mz	GPC Mz+1	DPM
SRL-05	504.8	581.8	539	514	591	655	666	742	1.15
SRL-10	875.3	839.0	1046	883	1086	1256	1285	1480	1.23
SRL-15	1245.8	1165.8	1390	1349	1524	1688	1717	1915	1.13
SRL-20	1616.4	1483.0	1862	1596	1930	2232	2284	2631	1.21
SRL-25	1986.9	1872.1	2391	2048	2465	2851	2918	3365	1.20
SRL-30	2357.4	2272.9	2901	2325	2872	3383	3472	4068	1.24
SRR-1505	1500	-	1374	1409	1608	1802	1837	2074	1.14
SRR-1510	1500	-	1390	1380	1662	1933	1981	2297	1.20
SRR-1515	1500	-	1365	1335	1564	1789	1829	2106	1.17
SRR-1520	1500	-	1443	1494	1738	1976	2019	2305	1.16
SRR-1525	1500	-	1374	1477	1707	1943	1988	2298	1.16
SRR-1530	1500	-	1408	1492	1843	2202	2267	2711	1.24
SRR-2505	2500	-	2277	1931	2345	2771	2848	3379	1.21
SRR-2510	2500	-	2222	2286	2707	3246	3368	4379	1.18
SRR-2515	2500	-	2387	1885	2406	2906	2992	3568	1.28
SRR-2520	2500	-	2379	1866	2540	3256	3385	4271	1.36
SRR-2525	2500	-	2556	1979	2672	3408	3540	4438	1.35
SRR-2530	2500	-	2450	1842	2588	3336	3460	4251	1.41
SRR-5005	5000	-	5898	3924	5231	6304	6466	7462	1.33
SRR-5010	5000	-	6346	3872	4978	5799	5916	6615	1.29
SRR-5015	5000	-	6252	4092	5183	5999	6117	6825	1.27
SRR-5020	5000	-	6078	3776	5244	6448	6624	7676	1.39
SRR-5025	5000	-	6112	3782	5209	6605	7683	6426	1.38
SRR-5030	5000	-	5508	3594	5238	6848	7107	8753	1.46
SRR-8005	8000	-	7819	5757	8318	10576	10914	12961	1.45
SRR-8010	8000	-	8558	6928	8121	9123	9282	10264	1.17
SRR-8015	8000	-	8525	7333	8188	8926	9048	9825	1.12
SRR-8020	8000	-	8726	6082	8089	9810	10066	11592	1.33
SRR-8025	8000	-	8775	6103	8305	10141	10410	12016	1.36
SRR-8030	8000	-	7982	6498	8316	10146	10456	12444	1.28
SRLR-1515	1500	-	2016	1445	1593	1634	1641	1683	1.10
SRLR-1530	1500	-	2128	1403	1559	1637	1648	1716	1.11
SRLR-2515	2500	-	3793	2291	2591	2791	2819	2987	1.13
SRLR-2530	2500	-	3732	2399	2610	2766	2790	2936	1.09
SRLR-5015	5000	-	6086	4151	5252	6021	6129	6766	1.27
SRLR-5030	5000	-	7265	3684	4952	5877	6003	6746	1.34
SRLR-8015	8000	-	11524	5655	8336	10302	10571	12166	1.47
SRLR-8030	8000	-	10940	5675	8307	10378	10673	12439	1.46

CAPÍTULO IV – SILICONAS

También se observa en la Tabla IV. 5 como la DPM de las SRL son muy parecidas ($\bar{x}=1.21$). Esto nos indica que, aunque se incremente el PM en las SRL, no hay variación en la polimerización de éstas. La polimerización no se ve alterada por la concentración inicial de los monómeros, de modo que el equilibrio siempre se establece alrededor de la estequiometría marcada. Normalmente los polímeros sintéticos controlados utilizados como patrones ofrecen una $DPM \leq 1.10$. Por lo tanto, el valor de $DPM=1.21$ nos indica que la dispersión es levemente ancha, está por encima del valor de 1.10 pero no dista mucho de éste. Se deduce que el polímero de estructura ${}^HMD_xM^H$ estará centrado, por ejemplo, en $X \pm 2-3$ (resultados parecidos a los encontrados con GC) en vez de en $X \pm 1$, dando así una DPM superior a 1.10 pero no muy lejana de este valor. En lo que refiere a la DPM de las SRR y de las SRLR, se observa también como todos ellos están por encima de $DPM=1.10$. Esto indica que la dispersión de los polímeros es polidispersa. No obstante, se observa que, dentro de un mismo PM, conforme se incrementa la relación Y/X el valor de DPM incrementa, lo que indica que incrementar las unidades D^H provoca una polimerización más polidispersa.

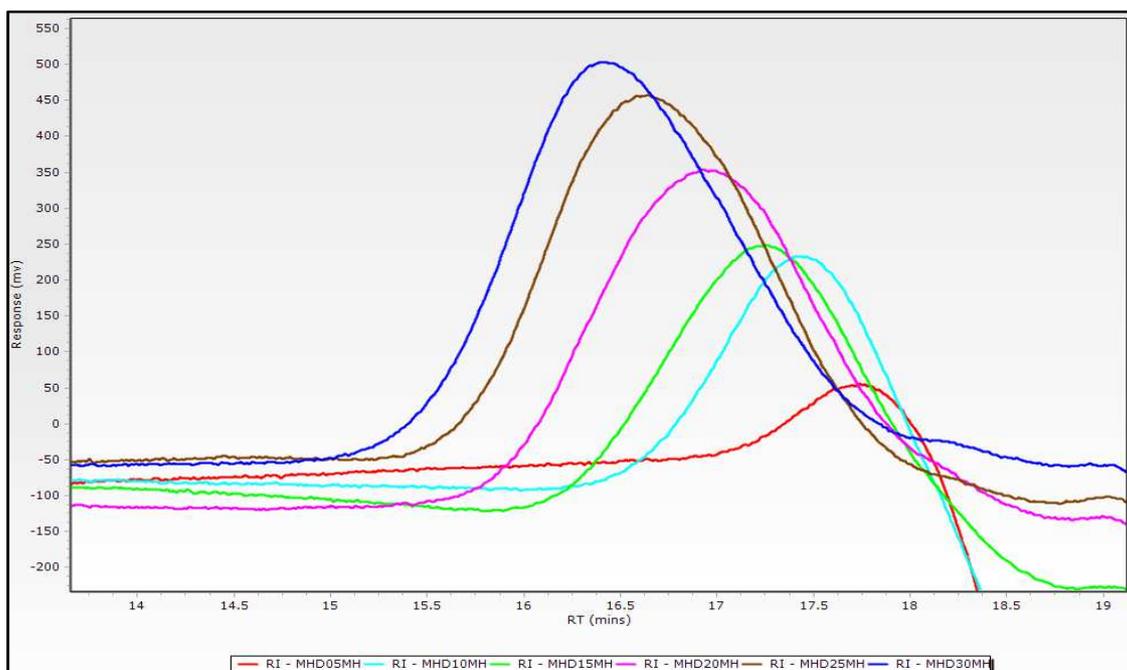


Figura IV. 20: Cromatograma GPC de las distintas SRL.

Tal y como se puede apreciar en el cromatograma de la Figura IV. 20, conforme el número de unidades D se va incrementando, la señal perteneciente a la silicona se va desplazando a tiempos de retención menor. Esto concuerda con el fundamento de la técnica GPC de que, a PM superiores, el tiempo de retención es menor ya que no se ve retenido por los poros de la columna.

CAPÍTULO IV – SILICONAS

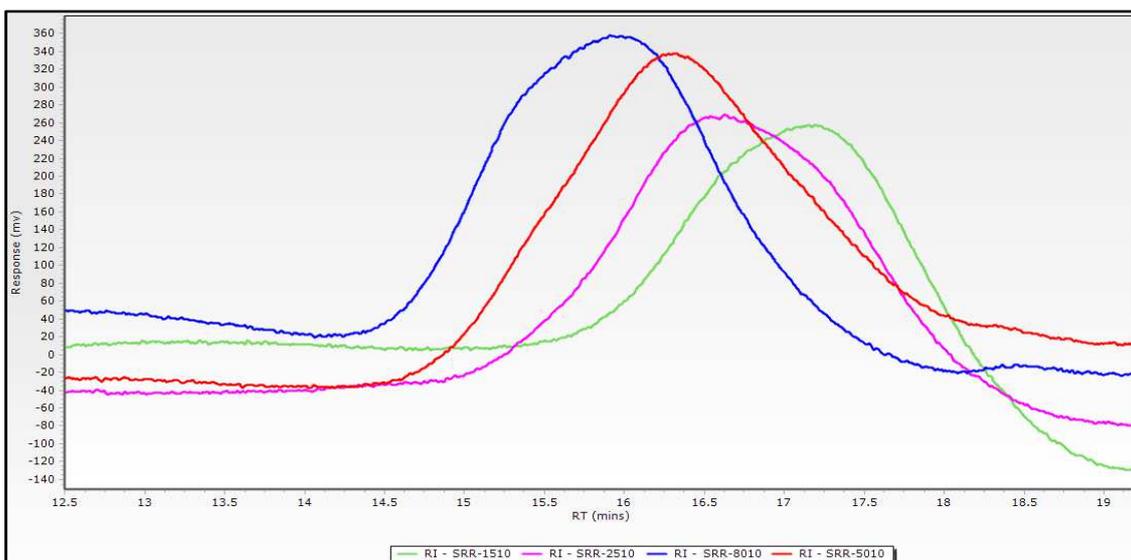


Figura IV. 21: Cromatograma GPC de las distintas SRR-XX10.

En la Figura IV. 21 se puede ver el solapamiento entre siliconas con la misma ramificación ($Y/X=10$) pero con distinto PM. Se observa cómo se ordenan las distintas SRR de izquierda a derecha en función de su PM, apareciendo primero las de mayor PM (SRR-8010) y las últimas las de menor PM (SRR-1510). Cuando se solapa las SRR del mismo PM, pero de distinta ramificación, todas las señales aparecen en el mismo tiempo de retención, tal y como se observa en la Figura IV. 22. Esto es debido a que la técnica GPC detecta el PM total del polímero, sin tener en cuenta su composición estructural. Este hecho es reproducible para las SRLR, tal y como se puede observar en el cromatograma de la Figura IV. 23. También se observa como los cromatogramas de las SRLR de PM bajo (SRLR-15XX y 25XX) tienen una distribución más regular y estrecha que las SRLR de PM alto (STLR-50XX y 80XX), cuyos cromatogramas son más anchos e irregulares, hasta tal punto que en los cromatogramas de las SRLR-80XX se puede apreciar un leve hombro a tiempos de retención elevados.

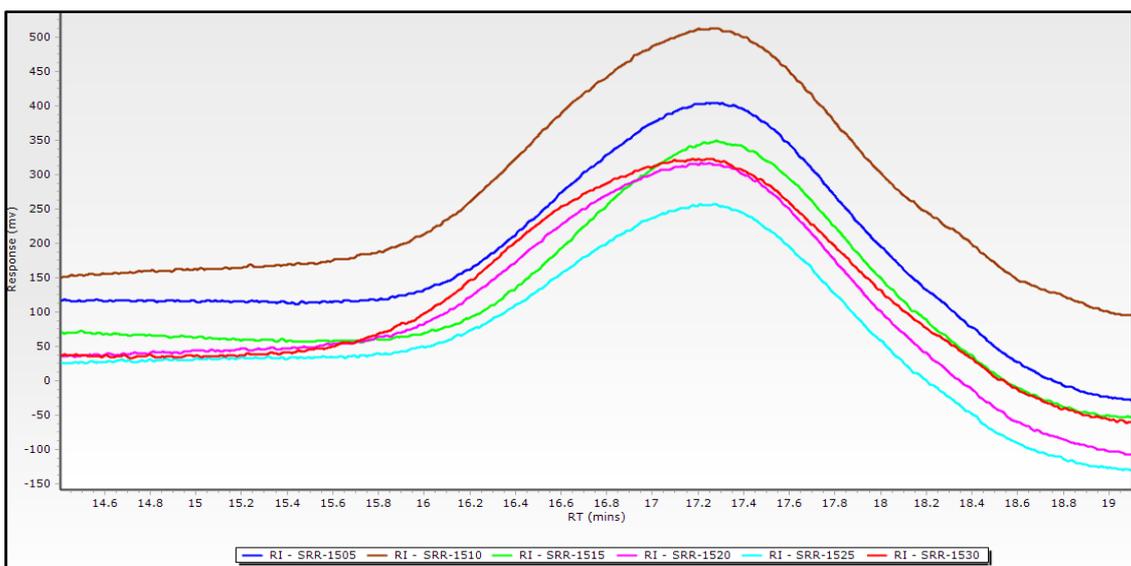


Figura IV. 22: Cromatograma GPC de las distintas SRR-15XX.

CAPÍTULO IV – SILICONAS

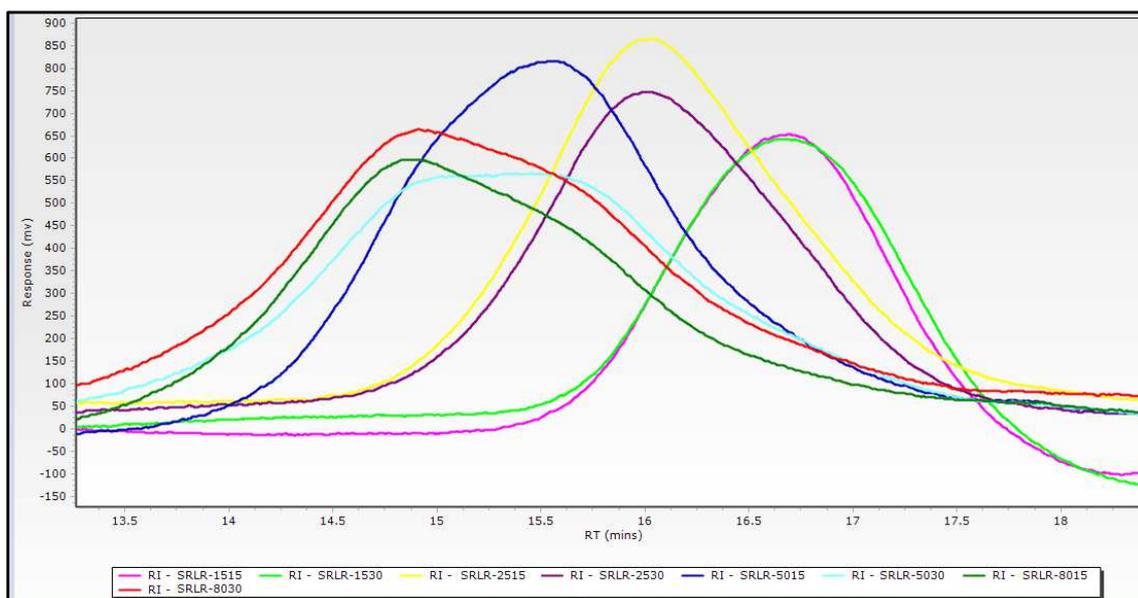


Figura IV. 23: Cromatograma GPC de las distintas SRLR.

IV.2.3. Síntesis de siliconas reactivas mediante ruta sintética

AROP

Las otras siliconas reactivas sintetizadas han sido mediante el uso de la ruta sintética AROP. Con esta ruta, se han sintetizado dos conjuntos de siliconas, las siliconas reactivas con un solo punto terminal (SR1T) y las siliconas reactivas con un solo punto ramificado (SR1R). Se pueden ver representadas en la Figura IV. 24.A y Figura IV. 24.B respectivamente.

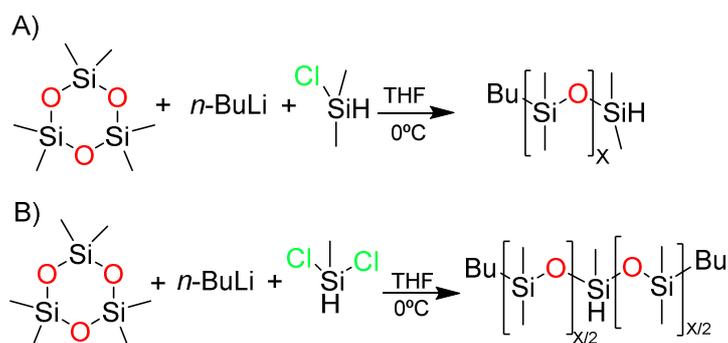


Figura IV. 24: Siliconas reactivas sintetizadas mediante la ruta AROP.

Las SR1T se han sintetizado mediante la reacción de los reactivos $n\text{BuLi}$, D_3 y el terminador de cadena DMCS (Figura IV. 25.A). Se han hecho distintas reacciones modificando las concentraciones de cada uno de los sustratos (para ver las distintas concentraciones ver Capítulo VIII.2.3), de tal forma que se ha obtenido distintas siliconas reactivas de estructura $\text{BuMD}_x\text{M}^{\text{H}}$ de peso molecular variable en función de X ($X=9, 15$ y 30). Para poderlas identificar, las hemos nombrado como SR1T- X , donde X hace referencia a las unidades D.

CAPÍTULO IV – SILICONAS

Para las SR1R solo se ha diseñado una única síntesis de estructura ${}^{\text{Bu}}\text{MD}_{X/2}\text{D}^{\text{HD}}_{X/2}\text{M}^{\text{Bu}}$ con $X=4$. La SR1R se ha sintetizado a partir de los sustratos $n\text{BuLi}$, D_3 y el terminador de cadena MDCS. Para ver las concentraciones empleadas ver Capítulo VIII.2.3.

Aunque la combinación más favorable es la adición de 3 unidades D (Figura IV. 26.A), dando lugar a especies de estructura ${}^{\text{Bu}}\text{MD}_{3X+2}$, también es posible, pero en menor medida, la reacción entre $n\text{-BuLi}$ con las especies ${}^{\text{Bu}}\text{MD}_X\text{Li}$ (Figura IV. 26.B). De este modo, el producto polimérico que se obtiene está formado por una distribución de unidades ${}^{\text{Bu}}\text{MD}_{X/2}\text{D}^{\text{HD}}_{X/2}\text{M}^{\text{Bu}}$ que dependerá de la concentración del monómero D.

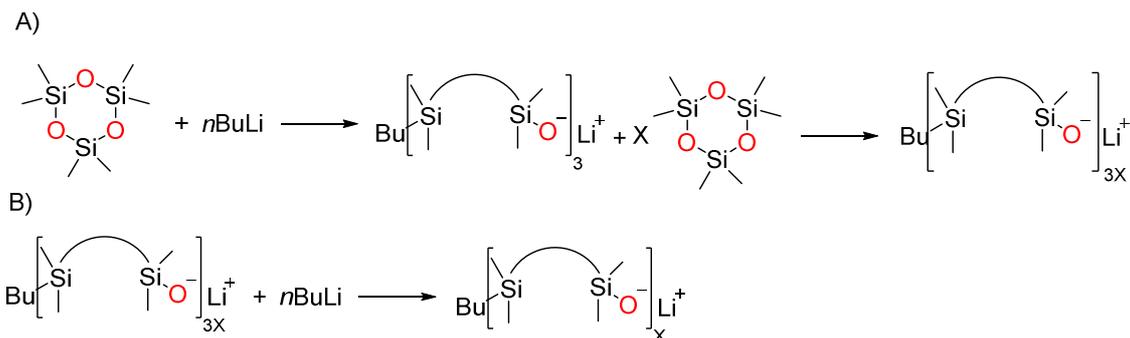


Figura IV. 25: Reacciones posibles en la polimerización de siliconas reactivas mediante ruta sintética AROP.

Estas siliconas reactivas tienen un aspecto característico que las difiere de las comentadas en el apartado anterior. El grupo butílico en una posición terminal. Las siliconas reactivas estudiadas anteriormente, todas ellas estaban formadas únicamente por grupos metilos. En cambio, en este caso encontramos una (SR1T) o dos unidades (SR1R) terminales con un grupo butílico.

IV.2.4. Caracterización de siliconas reactivas mediante ruta sintética AROP

Todas las siliconas reactivas sintetizadas mediante la ruta sintética AROP han sido caracterizadas con las mismas técnicas descritas anteriormente.

IV.2.4.1. Caracterización de siliconas reactivas, ruta AROP - Espectroscopia FT-IR

Aunque estas siliconas presenten un grupo butílico que las anteriores no poseían, la mayoría de picos son iguales que los estudiados anteriormente. Del mismo modo que observamos para las otras siliconas, la señal con mayor importancia es la referente al enlace Si-H, que en estas siliconas también aparece a 2150 cm^{-1} .

Para las SR1T observamos el mismo fenómeno que para las SRL. Se detecta que conforme van incrementando las unidades D, la señal de 2158 cm^{-1} se hace menos intensa.

CAPÍTULO IV – SILICONAS

IV.2.4.2. Caracterización de siliconas reactivas, ruta AROP - Cromatografía GC

El cromatograma de gases resultante para las SR1T y SR1R es más sencillo de tratar que las anteriores observadas ya que se producen menos equilibrios en la reacción de polimerización mediante esta ruta. Todas las señales han sido identificadas mediante GC-MS. Como en la ruta AROP también se emplea el uso de unidades cíclicas al igual que en las anteriores, en todos los cromatogramas de GC se encuentra la distribución relacionada a estas especies cíclicas. En este caso, la distribución de estructuras del tipo D_x viene dada por la cantidad de monómero D_3 que no haya reaccionado. Para las SR1T, la distribución de picos mayoritaria viene dada por las especies lineales ${}^{\text{Bu}}\text{MD}_x\text{M}^{\text{H}}$. La formación de estos productos viene precedida por la reacción del monómero D_3 con $n\text{-BuLi}$. Del mismo modo que se ha observado anteriormente, a medida que aumentamos el PM total de la silicona (incorporación de unidades D), la distribución tiende a desplazarse a tiempos de retención mayores, como se observa cuando comparamos los cromatogramas de la Figura IV. 26. Hace falta destacar que al igual que en los casos anteriores, las señales que se aprecian hacen referencia a las moléculas de menor tamaño y al aumentar el PM de estas estructuras se hace más difícil ser detectadas GC.

Para las SR1R, la distribución de picos mayoritaria viene dada por las especies lineales ${}^{\text{Bu}}\text{MD}_x\text{D}^{\text{H}}\text{D}_z\text{M}^{\text{Bu}}$. La formación de estos productos viene precedida por la reacción del monómero D_3 con $n\text{-BuLi}$, para la posterior finalización de polimerización con el sustrato MDCS.

Tal y como hemos comentado anteriormente, la combinación más favorable es la adición de 3 unidades D dando lugar a especies de estructura ${}^{\text{Bu}}\text{MD}_{3x+2}\text{Li}$, que en combinación con el sustrato MDCS forman las especies ${}^{\text{Bu}}\text{MD}_{3x+2}\text{D}^{\text{H}}\text{D}_{3x+2}\text{M}^{\text{Bu}}$. No obstante, la reacción entre $n\text{-BuLi}$ con las especies ${}^{\text{Bu}}\text{MD}_{3x+2}\text{Li}$ también se produce, dando lugar a especies de estructura ${}^{\text{Bu}}\text{MD}_x\text{Li}$. De este modo, las especies finales obtenidas son de estructura ${}^{\text{Bu}}\text{MD}_x\text{D}^{\text{H}}\text{D}_z\text{M}^{\text{Bu}}$, ya que puede suceder una unión de unidades ${}^{\text{Bu}}\text{MD}_x\text{Li}$ simétrica ($X=Z$) o de forma asimétrica ($X\neq Z$). Este hecho se puede observar en el cromatograma de la Figura IV. 27, donde se observa claramente dos tipos de distribuciones de especies lineales. Probablemente, una haga referencia a ${}^{\text{Bu}}\text{MD}_1\text{D}^{\text{H}}\text{D}_x\text{M}^{\text{Bu}}$ y la otra distribución a ${}^{\text{Bu}}\text{MD}_2\text{D}^{\text{H}}\text{D}_x\text{M}^{\text{Bu}}$

CAPÍTULO IV – SILICONAS

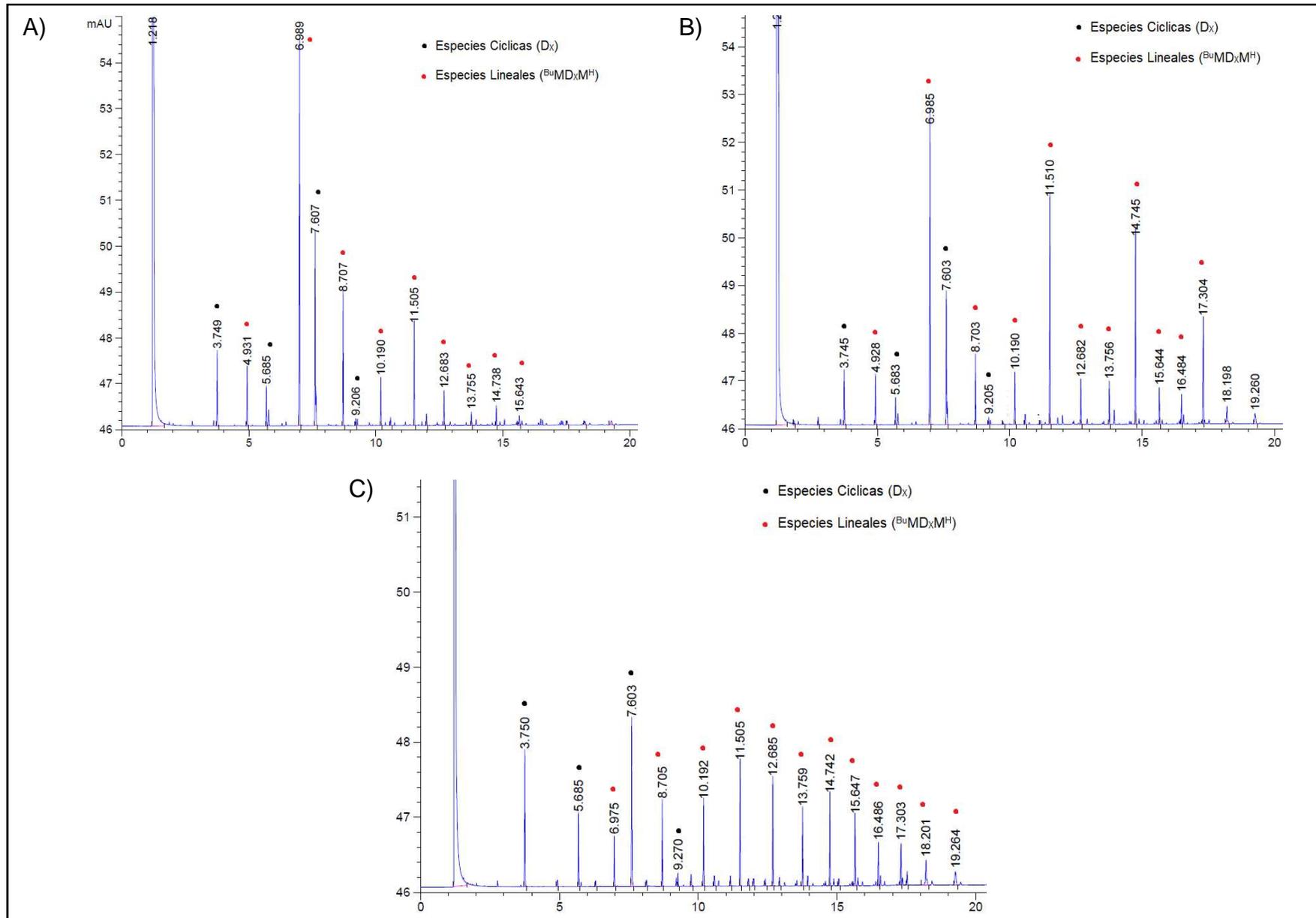


Figura IV. 26: Cromatograma GC de: A) SR1T-9, B) SR1T-15 y C) SR1T-30.

CAPÍTULO IV – SILICONAS

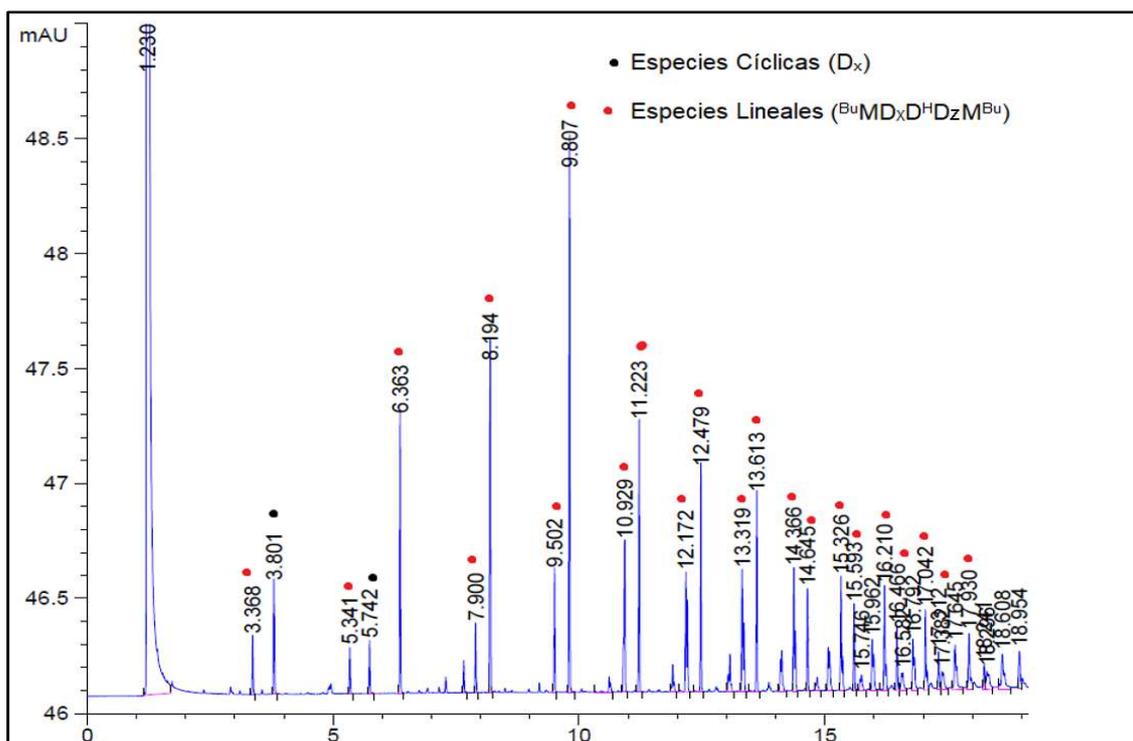


Figura IV. 27: Cromatograma GC de la SR1R.

IV.2.4.3. Caracterización de siliconas reactivas, ruta AROP - Espectroscopia ¹H-RMN

Los dos tipos de siliconas reactivas sintetizadas mediante AROP presentan las mismas señales en sus espectros de ¹H-RMN. Únicamente la relación de las áreas se ve modificada por el hecho que, aunque todas ellas tengan estructura parecida, entre ellas son diferentes en relación a la cantidad de especies D y M^{Bu}, aportando así una cantidad distinta de protones para las mismas señales.

En el caso de las SR1T, presentan una única unidad M^{Bu} y una única unidad M^H. De esta forma, las áreas referentes a cada tipo de protón de estas unidades será la misma para todas las SR1T-X. Únicamente, presentan áreas distintas para la señal de los protones de las unidades D (0.1 ppm). De esta forma, es relativamente sencillo analizar los espectros de ¹H-RMN de las SR1T y calcular la cantidad de unidades D que contiene cada molécula.

De la misma manera se ha analizado la SR1R, teniendo en cuenta que en este caso presenta dos unidades M^{Bu} y una unidad D^H. No obstante, el análisis de ¹H-RMN es relativamente sencillo de analizar también para el cálculo de las unidades D de la SR1R. Los distintos valores obtenidos de cada una de las SR1T y de la SR1R se pueden observar en la Tabla IV. 6. En todos ellos se puede observar como el valor empírico es muy cercano al valor teórico, concluyendo pues que las síntesis empleadas han sido realizadas con la estequiometría correcta.

CAPÍTULO IV – SILICONAS

Tabla IV. 6 Resultados de ^1H -RMN para las distintas SR1T y SR1R.

SR1T-XX	D _x Teórico	D _x ^1H -RMN
SR1T-09	9	9.42
SR1T-15	15	14.92
SR1T-30	30	30.23
SR1R	6	6.16

IV.2.4.4. Caracterización de siliconas reactivas, ruta AROP - Espectroscopia ^{29}Si -RMN

Al igual que para las siliconas estudiadas anteriormente, la técnica espectroscópica ^{29}Si -RMN ha sido de gran utilidad para la determinación de los distintos tipos de silicio. En este caso, para las SR1T y SR1R, podemos encontrar 4 tipos distintos de silicio. Los que corresponden a cada una de las especies distintas, es decir, M^{Bu} , M^{H} , D y D^{H} . Como podemos observar, únicamente encontramos la especie M^{Bu} diferente a las vistas anteriormente. De esta forma, las señales correspondientes a M^{H} , D y D^{H} aparecerán en los mismos desplazamientos que los anteriores. En lo que respecta a la especie M^{Bu} , la encontramos a 7.6 ppm. Muy cerca de la señal de M (6.9 ppm) debido a su gran parecido estructural.

Las SR1T se comportan igual que las SRL, las tres siliconas presentan las mismas señales y únicamente difieren entre ellas en la intensidad de éstas. En concreto, con la señal de unidades D. Se ha observado que conforme incrementamos el PM total de las siliconas, la señal de -21.9 ppm (perteneciente a las unidades D) ha aumentado, por el hecho de incrementar en su estructura las especies D. Además, como la contribución de las especies D es mucho mayor que las unidades terminales M^{H} y M^{Bu} , la respuesta de estas señales se debilita hasta no ser detectables.

Tanto en las SR1T como en la SR1R, se ha observado que en la zona de detección para la especie D no aparece como un solo pico significativo. Este hecho se debe a las posibles combinaciones entre las especies, produciendo pequeñas variaciones en su entorno lo que provoca pequeñas desviaciones en sus desplazamientos. En este caso, pero, también se debe a la incorporación de unidades M^{Bu} . Así pues, para las SR1T podemos llegar a encontrar las especies D entre unidades iguales D, DDD, entre unidades D y unidades terminales M^{H} , DDM^H; entre unidades terminales M^{Bu} y unidades D, M^{Bu} DD; o entre unidades terminales M^{Bu} y M^{H} , M^{Bu} DM^H. De este modo obtenemos los diversos picos para la identificación de un mismo tipo de Si. Para la SR1R encontramos los mismos casos para las especies D entre unidades iguales D, DDD, entre unidades D y unidades D^{H} , DDD^H; entre unidades terminales M^{Bu} y unidades D, M^{Bu} DD; o entre unidades terminales M^{Bu} y D^{H} , M^{Bu} DD^H. De este modo obtenemos distintos picos para la identificación de un mismo tipo de Si.

CAPÍTULO IV – SILICONAS

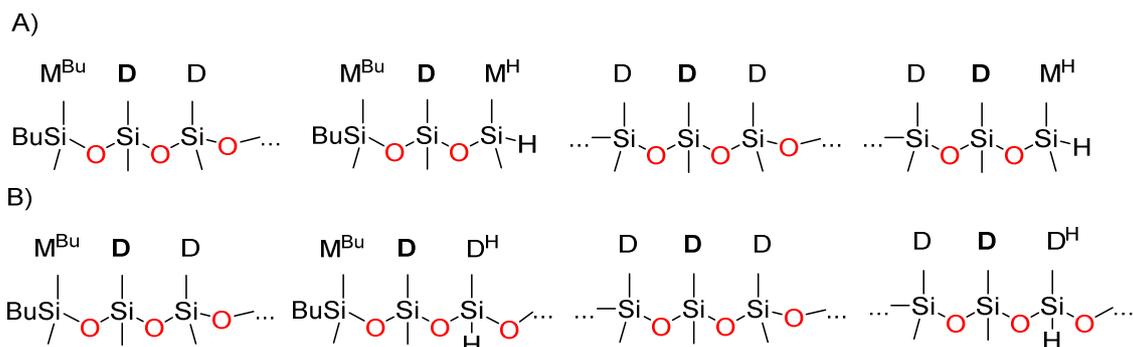


Figura IV. 28: Posibles combinaciones de las unidades D para A) SR1T y B) SR1R.

IV.2.4.5. Caracterización de siliconas reactivas, ruta AROP - Cromatografía GPC

Estos dos tipos de siliconas reactivas también han sido analizadas por GPC. Al igual que las anteriores, se ha comparado el PM hallado a través de la técnica GPC con los valores teóricos de PM hallados a través de su estructura y con el valor teórico hallado a través de los resultados obtenidos con RMN. Los resultados han sido agrupados en la Tabla IV. 7. En ella, se observa como los valores de M_w son muy cercanos al valor teórico esperado, lo que nos indica que el PM de las siliconas sintetizadas es cercano al PM planteado.

En relación a la DPM, observamos como todos ellos están por debajo de $DPM=1.10$. De este modo nos indica que, a diferencia de las siliconas sintetizadas por vía CROP, la dispersión de las SR1T y de las SR1R es monodispersa. En el caso de las SR1T, se observa también como la DPM incrementa levemente conforme incrementamos el PM. Parece que con la introducción mayor de unidades D, la polimerización tiende a ser polidispersa.

Tabla IV. 7: Resultados de GPC para SR1T y SR1R.

SR	PM Teórico	GPC Mp	GPC Mn	GPC Mw	GPC Mv	GPC Mz	GPC Mz+1	DPM
SR1T-9	843	991	877	882	887	892	886	1.01
SR1T-15	1288	1158	1204	1280	1347	1359	1436	1.06
SR1T-30	2400	2395	2305	2501	2734	2987	2697	1.09
SR1R-1	751	692	680	688	696	704	695	1.01

En la Figura IV. 29 se puede observar cómo se ordenan las tres siliconas SR1T en función de su PM, situándose la SR1T-30 con mayor PM a tiempos de retención más bajos que las otras dos, la SR1T-9 con el menor PM a tiempos de retención mayor que las otras dos y la SR1T-15 situada en medio de ambas. Finalmente, en la Figura IV. 30 se puede el cromatograma de GPC resultante para la SR1R. Los PM hallados a través de la técnica GPC para la SR1R se han comparado con el valor teórico de PM calculado a través de su estructura.

CAPÍTULO IV – SILICONAS

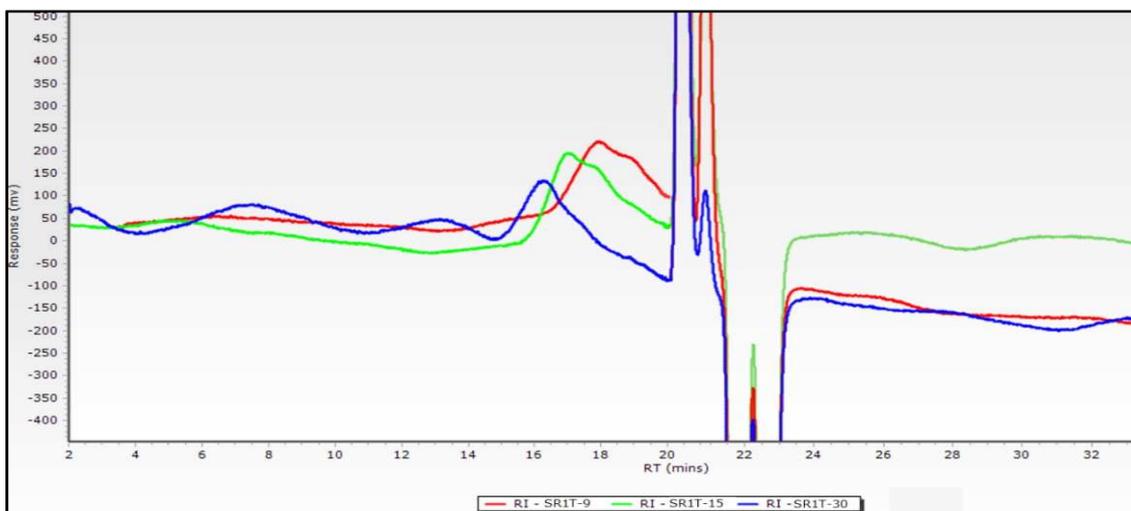


Figura IV. 29: Cromatograma GPC de las distintas SR1T.

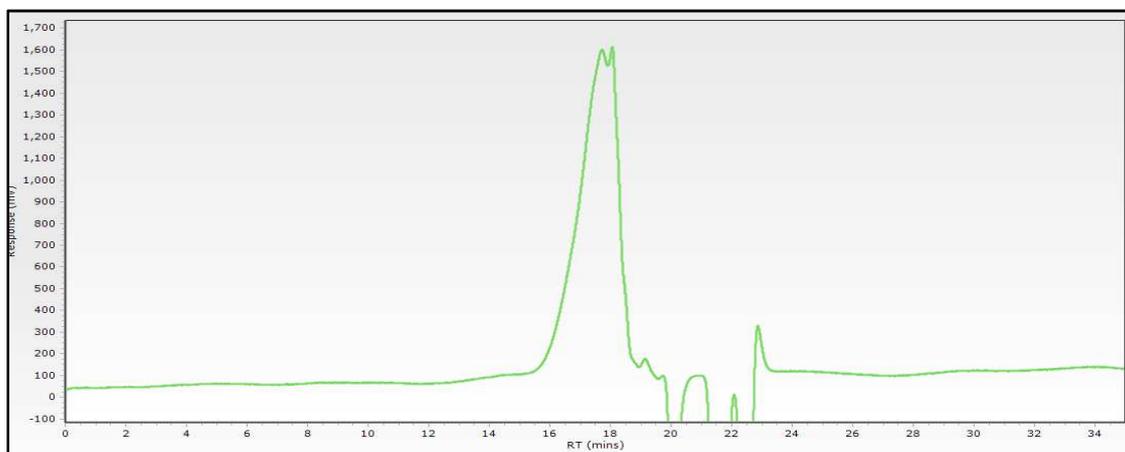


Figura IV. 30: Cromatograma GPC de SR1R.

Así pues, en el presente capítulo se ha optimizado las condiciones de polimerización de siliconas no reactivas de estructura PDMS y de las distintas siliconas reactivas sintetizadas, SRL, SRR Y SRLR mediante la ruta sintética CROP. Con estas condiciones halladas, se ha sintetizado con éxito las SRL, SRR y SRLR mediante la ruta CROP. Estas se han caracterizado correctamente mediante espectroscopia de FT-IR, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, ^{29}Si -RMN y cromatografía de GC y GPC, pudiendo calcular el PM y la DPM de cada una de ellas. Por otro lado, se ha sintetizado con éxito las SR1T y SR1R mediante la ruta AROP. Estas se han caracterizado correctamente mediante espectroscopia de FT-IR, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, ^{29}Si -RMN y cromatografía de GC y GPC, pudiendo calcular el PM y la DPM de cada una de ellas. Se ha observado que las siliconas SRL, SRR y SRLR polimerizan de forma polidispersa con la ruta CROP y que las siliconas SR1T y SR1R polimerizan de forma monodispersa con la ruta AROP. Finalmente, comentar que la técnica cromatográfica GPC ha sido de gran utilidad ya que ha permitido calcular con mayor exactitud los valores de X e Y, y consecuentemente la relación Y/X de las distintas siliconas.

CAPÍTULO IV – SILICONAS

CAPÍTULO IV – SILICONAS

CAPÍTULO V SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLIGLICOLES ALILO INSATURADOS

CAPÍTULO V – POLIGLICOLES

V.1. VISIÓN GENERAL

Tal y como se ha comentado anteriormente, los surfactantes pueden ser diseñados modificando su esqueleto siloxano o la estructura de los poliglicoles. En el presente capítulo se estudia la estructura de los posibles poliglicoles.

Los poliglicoles alilo insaturados o conocidos también como poliéteres, son polímeros con unidades de óxido de etileno (OE) y/u óxido de propileno (OP) que se repiten en forma de bloque o de manera aleatoria al largo de toda su estructura polimérica. La ruta sintética más utilizada para preparar poliéteres es mediante la polimerización aniónica.⁹³ No obstante, requiere unas instalaciones especiales para llevar a cabo la reacción de forma segura. Así pues, todos los poliglicoles alilo insaturados utilizados para la síntesis de surfactantes en el presente trabajo han sido adquiridos a distintos proveedores. En el presente capítulo se ha caracterizado la estructura de los distintos poliéteres comerciales.

Además, estos poliglicoles alilo insaturados son polímeros y por lo tanto presentan una distribución de pesos moleculares. De esta forma, en el presente capítulo también veremos la comparación entre un poliéter polimérico comercial con distribución de especies de PM bajo con un oligómero alilo insaturado del mismo PM. El oligómero en cuestión se ha sintetizado mediante la reacción de Williamson.^{104,105} Para la caracterización de todos los poliglicoles se ha utilizado técnicas analíticas como el GC, GC-MS, ¹H-RMN, FT-IR y GPC.

V.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primer lugar, se describe los distintos poliglicoles alilo insaturados empleados para la síntesis de tensioactivos de silicona. Posteriormente, veremos la síntesis del oligómero mediante la reacción de Williamson. En el presente capítulo se compara las diferencias entre el poliglicol comercial (distribución de especies) con el sintetizado (que contienen una única especie) a nivel químico. Posteriormente, en el Capítulo VI se analizan las diferencias entre el surfactante sintetizado con el poliéter polimérico y el surfactante sintetizado con el poliéter oligómero. Finalmente, en el Capítulo VIII se comparan las diferencias físicas en la espuma que aportan cada uno de ellos, en función de si es un polímero o un oligómero.

V.2.1. Caracterización de los poliglicoles alilo insaturado comerciales

Todos los poliglicoles alilo insaturados tienen la estructura detallada en la Figura V. 1.

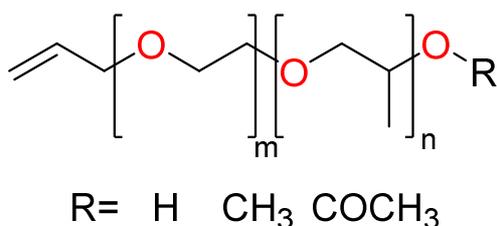


Figura V. 1: Estructura general de los poliglicoles alilo insaturados.

Podemos observar una estructura formada por unidades de óxido de etileno (OE) y óxido de propileno (OP). La proporción de estas unidades se pueden controlar, pudiendo obtener diferentes proporciones de OE y OP. Es frecuente encontrar en el mercado poliglicoles con mayor porcentaje de OE que de OP. En nuestro caso, des de 100/0%, 75/25% o 50/50% respectivamente. Además de la relación entre OE y OP, el número de unidades de OE y OP define el PM de los distintos poliglicoles. Se pueden encontrar en el mercado poliglicoles de distintos PM, des de 250 g/mol hasta 4000 g/mol. Finalmente, el grupo terminal R determina si el poliglicol en cuestión es reactivo o capado. Entonces R puede ser -H, poliglicoles nombrados como reactivos debido al H que puede reaccionar fácilmente con grupos isocianatos; -CH₃ comúnmente conocidos como *terminación metóxido*; y finalmente -COCH₃, conocidos como *terminación acetilóxido*.

Para nombrar cada uno correctamente se ha establecido un código de nomenclatura: PAI-PM-OE-R. PAI para nombrar que es un poliglicol alilo insaturado, seguido de su peso molecular (PM) y del porcentaje de óxido de etileno (OE). Finalmente, el grupo R que contiene, H para los reactivos, M para *terminación metóxido* y A para *terminación acetilóxido*. Veamos un ejemplo: PAI-1500-60-M. Poliglicol alilo terminal de peso molecular 1500 g/mol con un porcentaje de OE de 60% y con grupo R = CH₃. A continuación, se muestra la caracterización analítica de cada uno de ellos.

CAPÍTULO V – POLIGLICOLES

V.2.1.1. Caracterización de poliéteres comerciales - Espectroscopia FT-IR

Los tres tipos de poliéteres que hemos trabajado en esta tesis presentan un conjunto común de señales. Únicamente dependiendo del grupo R que contenga el poliglicol observamos unas diferencias en algunas señales. De entre los picos comunes, hay que destacar el pico a 1645 cm^{-1} referente al grupo alilo $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$, ya que cuando el grupo alilo isomeriza ($\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}$) la señal se desplaza a 1667 cm^{-1} .

En la Figura V. 2 podemos observar el espectro FT-IR correspondiente a un poliglicol alilo insaturado reactivo (Figura V. 2.A), *terminación metóxido* (Figura V. 2.B) y *terminación acetilóxido* (Figura V. 2.C). Si comparamos estos espectros, se pueden observar las diferencias atribuidas al grupo terminal R, es decir, las señales entre $3600-3400\text{ cm}^{-1}$. En el caso de tener un poliglicol reactivo ($\text{R}=\text{H}$), se observa una banda ancha a 3486 cm^{-1} . En el caso del poliglicol con terminación metóxido, la banda ancha de 3486 cm^{-1} se desdobra, obteniendo así una doble señal entre $3600-3400\text{ cm}^{-1}$. Finalmente, los poliglicoles *terminación acetilóxido* presentan la misma doble señal a $3600-3400\text{ cm}^{-1}$ como los *terminación metóxido*, pero adicionalmente aparece una señal a 1730 cm^{-1} debido al grupo éster. De esta forma, es posible distinguir fácilmente los distintos tipos de poliglicoles que hay en el mercado. En la Tabla V. 1 se detallan las señales importantes para distinguir los distintos grupos R.

Tabla V. 1: Asignación de los picos característicos de los grupos R de FT-IR para los PAI.

Grupo R	Señal (cm^{-1})	Descripción
-H	3600-3400	Banda ancha
-CH ₃	3600-3400	Doble banda
-COCH ₃	3600-3400	Doble banda
	1730	C=O st

CAPÍTULO V – POLIGLICOLAS

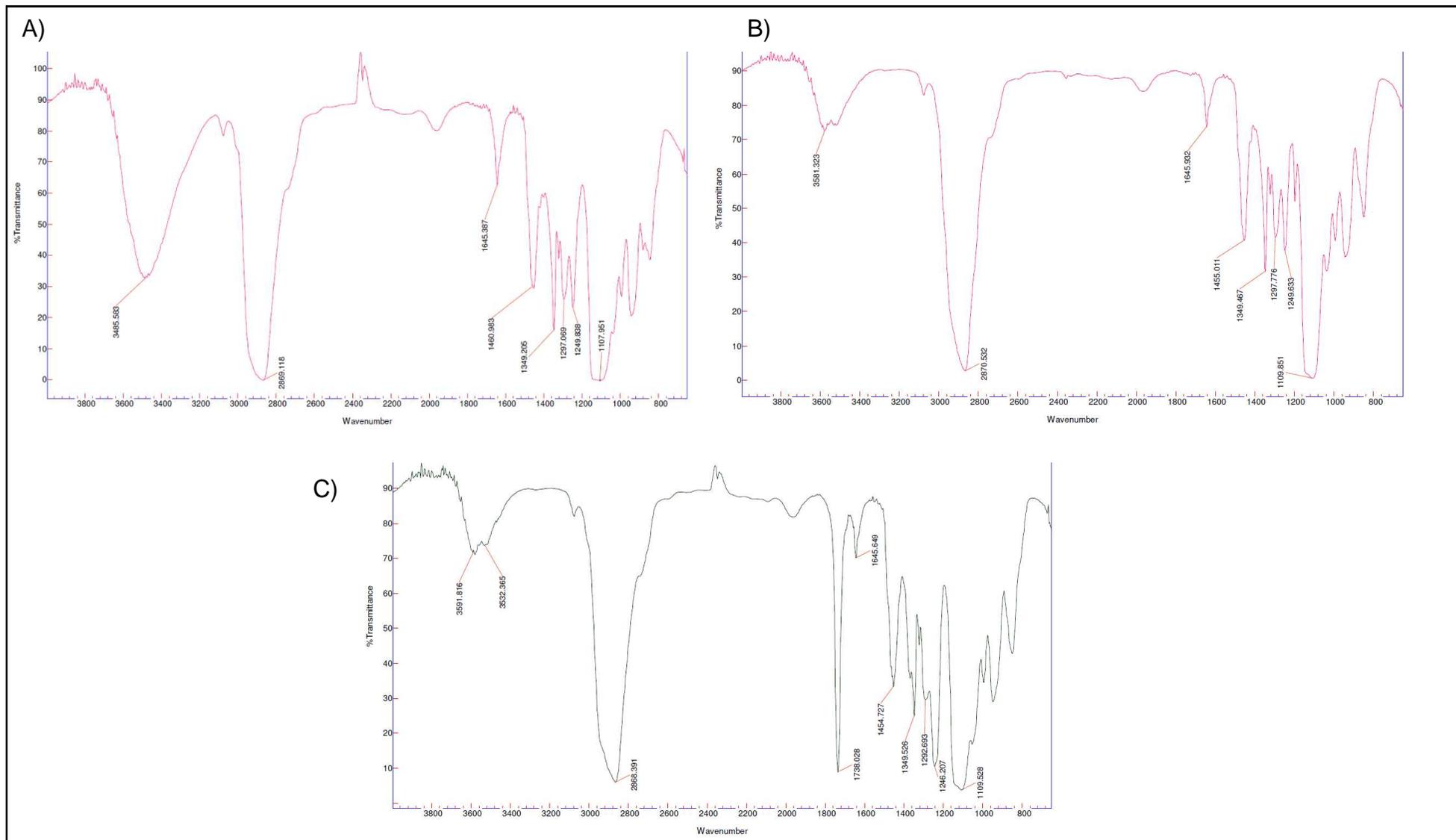


Figura V. 2: Espectro de FT-IR de los distintos posibles PAI: A) reactivo, B) terminación metóxido y C) terminación acetilóxido.

CAPÍTULO V – POLIGLICOLES

V.2.1.2. Caracterización de poliéteres comerciales - Cromatografía GC

La cromatografía de gases sólo ha sido útil para el análisis de los poliglicoles alilo terminales con un PM bajo (500 g/mol) y con sólo unidades de OE (100%OE), según las especificaciones facilitada por los fabricantes. Los poliglicoles de mayor PM no se pueden analizar por GC.

En la Figura V. 3 se pueden observar los cromatogramas de gases para los poliglicoles alilo terminal reactivo (Figura V. 3.A), *terminación metóxido* (Figura V. 3.B) y *terminación acetilóxido* (Figura V. 3.C), todos ellos con PM≈500g/mol. En todos los cromatogramas se puede observar una misma distribución de picos y únicamente se aprecia una diferencia en el tiempo de retención. Este hecho se produce debido a que todos ellos tienen el mismo peso molecular. Se ha observado que el tiempo de retención entre los PAI reactivos y los PAI *terminación metóxido* son bastantes parecidos y en cambio, los tiempos de retención de los PAI *terminación acetilóxido* difieren más.

Como los poliglicoles analizados por GC son de estructura 100% OE, la separación que hay entre los picos de GC de un mismo poliglicol viene dada por el número de unidades de OE. Sabiendo el PM medio del poliglicol, se puede llegar a asignar una especie de estructura OE_m a cada señal detectada mediante la caracterización con GC-MS.

En la Tabla V. 2 podemos observar los distintos PM atribuidos a cada especie polimérica del poliglicol alilo insaturado. Se ha observado como el PM para una especie determinada es muy parecido entre el PAI reactivo y el PAI *terminación metóxido*, pero dista más para los PAI *terminación acetilóxido*. Esto es debido a la diferencia de PM entre el grupo acetilóxido y el hidrógeno libre.

Tabla V. 2: PM en función del grupo terminal R y de las unidades de OE_x.

OEx	-H	-CH ₃	-COCH ₃	OEx	-H	-CH ₃	-COCH ₃
1	102	116	144	8	410	424	452
2	146	160	188	9	454	468	496
3	190	204	232	10	498	512	540
4	234	248	276	11	542	556	584
5	278	292	320	12	586	600	628
6	322	336	364	13	630	644	672
7	366	380	408	14	674	688	716

CAPÍTULO V – POLIGLICOLÉS

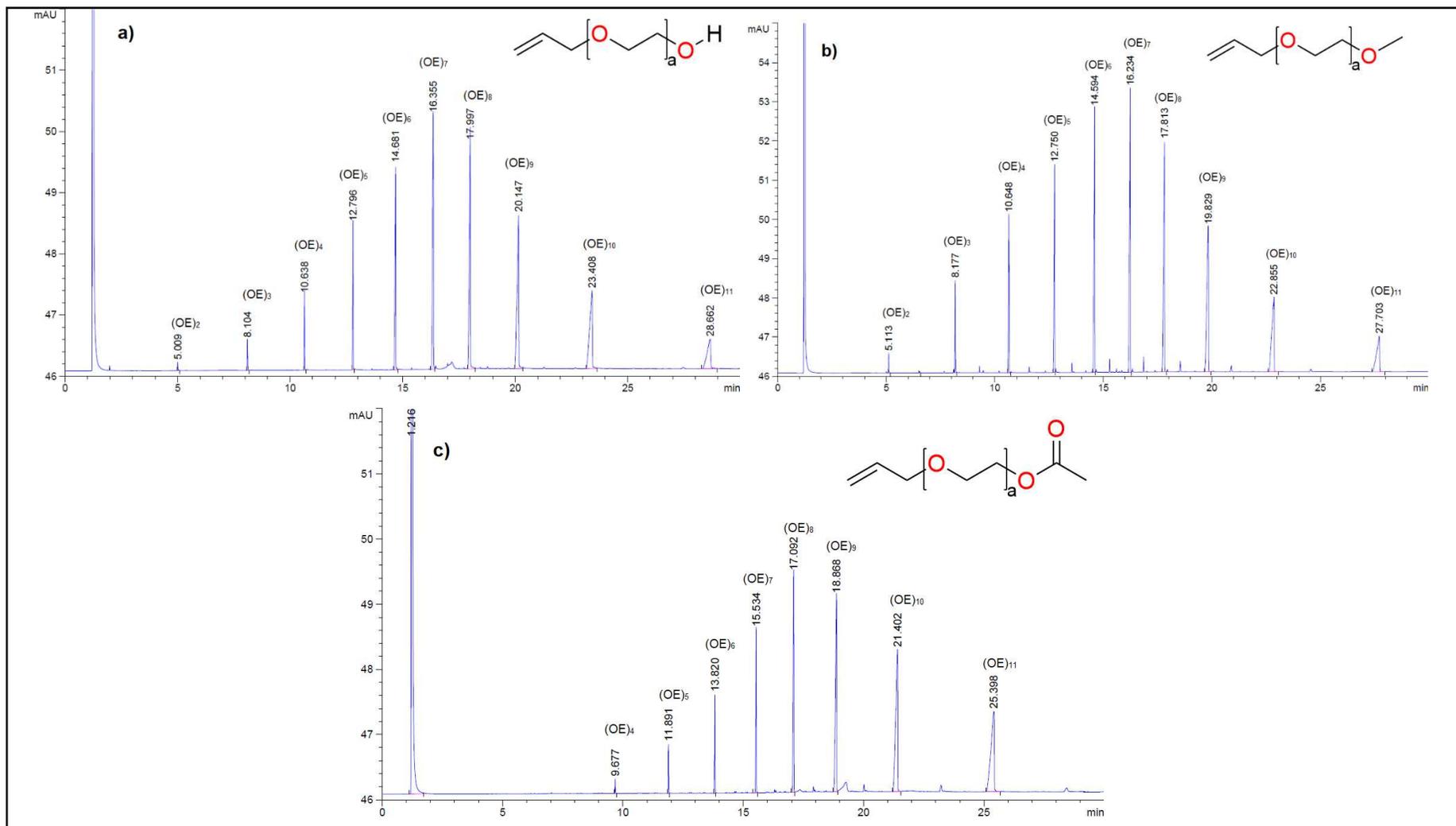


Figura V. 3: Cromatogramas de GC de los PAI-500-100-R: A) reactivo, B) terminación metóxido y C) terminación acetilóxido.

CAPÍTULO V – POLIGLICOLES

V.2.1.3. Caracterización de poliéteres comerciales - Espectroscopia ^1H -RMN

La técnica espectroscópica ^1H -RMN ha sido muy útil para la determinación de las unidades de OE y de OP que contienen los distintos poliglicoles alilo insaturados. Adicionalmente a la técnica FT-IR, también ha servido para identificar el grupo terminal R. En la Tabla V. 3 se detallan las señales importantes para distinguir los distintos grupos R.

Tabla V. 3: Asignación de los picos característicos de los grupos R de ^1H -RMN para los PAI.

Grupo R	δ (ppm)	Descripción
-H	3.8	Banda ancha y poco intensa
-CH ₃	3.25	Banda intensa, singlete
-COCH ₃	1.95-2	Bandas intensas, multiplete

En el caso del PAI *terminación acetilóxido*, se observan dos señales entre 1.95 y 2 ppm. Estas señales pertenecen a los hidrógenos del metilo del grupo *acetoxo*. No obstante, aparecen dos señales. Esto se debe al hecho que el grupo carbonilo terminal puede estar unido a un grupo OE o OP. Así pues, mirando la relación entre estas señales se puede obtener el porcentaje de polímeros que finalizan la polimerización con OE (señal a 2 ppm) o con OP (señal a 1.95 ppm). En el caso del PAI-750-75-A, 36%OE y 64%OP.

Conociendo la estructura de los poliglicoles y mediante los espectros de ^1H -RMN se pueden calcular las unidades y el porcentaje de OE (m) y de OP (n). Los distintos valores obtenidos de cada uno de los PAI se han resumido en la Tabla V. 4.

Tabla V. 4: Resultados de ^1H -RMN para los distintos PAI.

PAI	OE	OP	OE%	OP%
PAI-500-100-H	10.5	0	100	0
PAI-500-100-M	8.8	0	100	0
PAI-500-100-A	11.7	0	100	0
PAI-750-75-H	11.9	4.1	74.5	25.5
PAI-750-75-M	12.0	3.4	77.7	22.3
PAI-750-75-A	13.0	3.4	79.1	20.9
PAI-1800-50-H	19.2	19.6	49.5	50.5
PAI-1800-50-M	20.3	19.5	50.9	49.1
PAI-1800-50-A	20.4	20.1	50.4	49.6

V.2.1.4. Caracterización de poliéteres comerciales - Espectroscopia ^{13}C -RMN

Al igual que en la espectroscopia de ^1H -RMN, los análisis de ^{13}C -RMN nos ha aportado información estructural útil para la identificación del grupo terminal R. Con esta técnica también es posible la identificación del grupo R. Todos los PAI comparten algunas señales, pero

CAPÍTULO V – POLIGLICOLES

dependiendo del grupo terminal R se pueden observar la aparición de bandas adicionales. En la Tabla V. 5 se detallan las señales importantes para distinguir los distintos grupos R.

Tabla V. 5: Asignación de los picos característicos de los grupos R de ¹³C-RMN para los PAI.

Grupo R	δ (ppm)
-H	No aparecen señales adicionales
-CH ₃	55
-COCH ₃	170
	20

Al igual que en ¹H-RMN, algunas señales se desdoblan y aparecen en desplazamientos levemente distintos. Esto se produce por el hecho que el grupo adyacente al grupo terminal R puede ser un monómero de OE o de OP.

V.2.1.5. Caracterización de poliéteres comerciales - Cromatografía GPC

Todos los PAI comerciales utilizados en el presente trabajo se han analizado mediante la técnica GPC y los valores obtenidos con dicha técnica se han comparado con los valores teóricos de PM facilitados por el proveedor y con los valores teóricos analizados mediante RMN. Los resultados han sido agrupados en la Tabla V. 6. Se ha observado que los valores empíricos analizados mediante cromatografía GPC son muy cercanos a los valores teóricos ofrecidos por los proveedores. En la mayoría de los casos, los valores de Mw son más cercanos que los valores obtenidos por espectroscopia ¹H-RMN. De esta forma, concluimos que la técnica GPC es un buen método para el análisis del PM de los polímeros PAI. En relación a la DPM, se ha observado como todos los PAI utilizados tienen unos valores de DPM por debajo de 1.1, lo que nos indica que la polimerización de estos compuestos ha sido de forma monodispersa. En las Figura V. 4 y Figura V. 5 se puede ver como los picos resultantes tienen una estructura fina.

Tabla V. 6: Resultados de GPC para los distintos PAI.

PAI	PM Teórico	PM ¹ H-RMN	GPC Mp	GPC Mn	GPC Mw	GPC Mv	GPC Mz	GPC Mz+1	DPM
PAI-500-100-H	500	522	493	436	481	523	530	585	1.10
PAI-500-100-M	500	445	445	393	429	459	465	498	1.09
PAI-500-100-A	500	574	577	512	553	586	591	627	1.08
PAI-750-75-H	750	812	762	692	746	792	800	853	1.08
PAI-750-75-M	750	797	778	682	737	782	789	837	1.08
PAI-750-75-A	750	869	788	692	753	801	809	862	1.09
PAI-1800-50-H	1800	2036	1939	1842	1888	1926	1932	1976	1.03
PAI-1800-50-M	1800	2082	1874	1713	1813	1896	1911	2008	1.06
PAI-1800-50-A	1800	2122	1785	1794	1829	1860	1866	1904	1.02

CAPÍTULO V – POLIGLICOLES

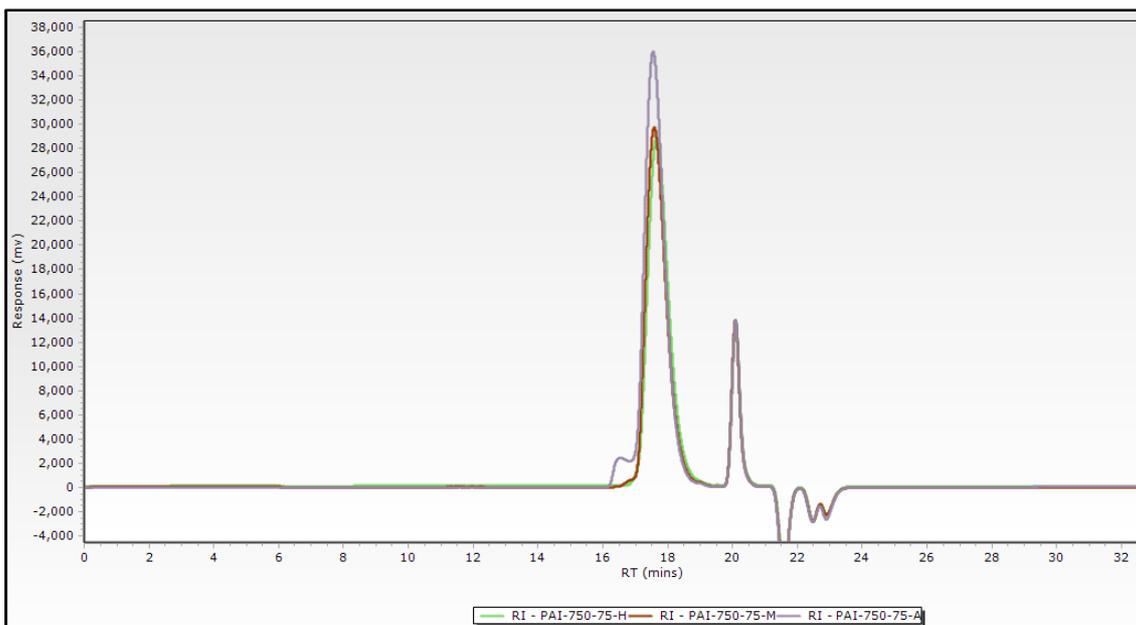


Figura V. 4: Cromatograma GPC de distintos PAI con el mismo PM.

En la Figura V. 4 se pueden observar los espectros correspondientes a poliglicoles alilo insaturados con el mismo PM, pero con distinto grupo terminal R. Como entre ellos no hay diferencia de PM, todas las señales salen en el mismo tiempo de retención. No hay distinción por el grupo terminal R que contengan. Por el contrario, cuando sobreponemos los cromatogramas de PAI con el mismo grupo terminal R, pero con distinto PM (Figura V. 5), se observa que aparecen en tiempos de retención distintos. A tiempos de retención más bajos las señales pertenecientes a PM más elevados y a tiempos de retención más altos, las señales pertenecientes a PM más bajos.

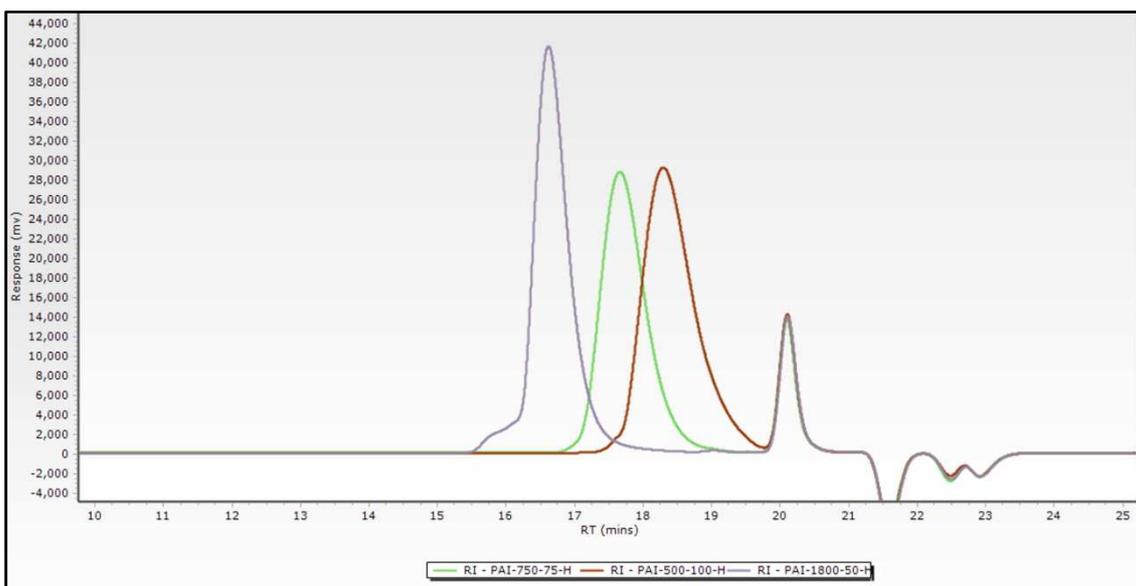


Figura V. 5: Cromatograma GPC de PAI reactivos con distinto PM.

CAPÍTULO V – POLIGLICOLES

V.2.2. Síntesis del reactivo alilo insaturado (RAI-3)

Debido a que la ruta sintética más utilizada para la síntesis de los poliglicoles alilo insaturados en la industria es mediante la polimerización aniónica,⁹³ estos productos se componen de una distribución polimérica de diversos pesos moleculares. Por ello, el peso molecular de estos polímeros se calcula a partir de la media de los diversos pesos moleculares de cada oligómero.

En el presente trabajo se expone la síntesis de un PAI *terminación metóxido* con 3 unidades de OE (RAI-3, reactivo alilo insaturado de 3 moles de OE) mediante la reacción de Williamson,^{104,105} (Figura V. 6).

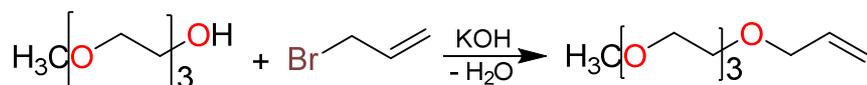


Figura V. 6: Reacción de Williamson para la síntesis del poliéter RAI-3.

El producto obtenido es un trímero que, a diferencia de los polímeros, presenta una única estructura. Este poliéter, se ha comparado con el equivalente PAI polimérico comercial (PAI-C, poliglicol alilo insaturado comercial) del mismo PM, que, en este caso, su peso molecular procede de la media de PM de su distribución.

V.2.3. Caracterización del poliéter RAI-3 y comparación con el equivalente polimérico.

En los siguientes apartados veremos la caracterización del RAI-3 y la respectiva comparación con PAI-C. Para la caracterización de ambos poliéteres, se ha utilizado las técnicas analíticas de GC, ¹H-RMN, ¹³C-RMN, FT-IR y GPC

V.2.3.1. Caracterización de RAI-3 - Espectroscopia FT-IR

El reactivo de partida de la reacción contiene grupos -OH. El espectro FT-IR de éste presentaría una señal ancha a 3520 cm⁻¹. No obstante, mediante la reacción de Williamson con el bromuro de alilo, el grupo -OH desaparece y sólo tenemos en nuestra estructura un grupo *methoxy* terminal. Se han observado las mismas bandas que las descritas para los PAI *terminación metóxido*. La doble banda a 3520 cm⁻¹ indica que la síntesis se ha producido correctamente ya que no hay grupos -OH en nuestra estructura. La banda intensa a 1646 cm⁻¹ es indicativa del grupo alilo terminal.

Si comparamos los espectros FT-IR obtenidos de RAI-3 y PAI-C se observa que no hay diferencia entre las señales detectadas. De este modo, mediante espectroscopia FT-IR no se aprecian diferencias entre un poliéter polimérico y uno oligómero.

CAPÍTULO V – POLIGLICOLES

V.2.3.2. Caracterización de RAI-3 - Cromatografía GC

En la Figura V. 7.A está representado el cromatograma de GC resultante de RAI-3. A diferencia de los GC observados anteriormente, éste no presenta una distribución, sino que únicamente presenta un pico correspondiente a una estructura $(OE)_3$. Por el contrario, en la Figura V. 7.B se observa el cromatograma de GC del PAI-C. Éste se parece más a los analizados anteriormente, presentado una distribución de PM dependiendo de las unidades de OE que contiene. Así pues, mientras el PM del poliéter sea detectable por GC, podemos concluir que la cromatografía de gases es una buena técnica analítica para diferenciar entre un poliéter polimérico y uno oligómero.

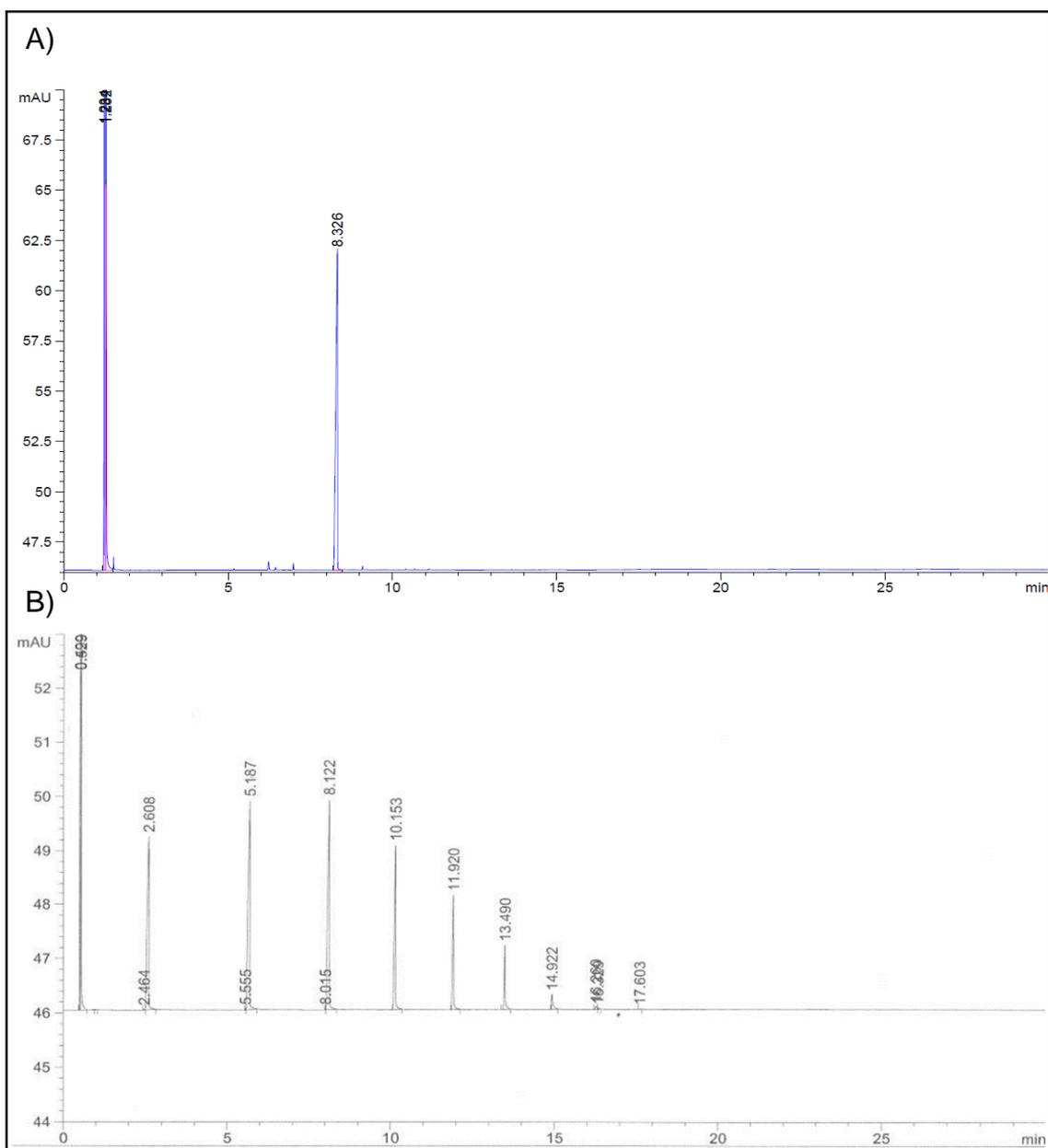


Figura V. 7: Cromatograma de GC de A) RAI-3 y B) PAI-C.

CAPÍTULO V – POLIGLICOLES

V.2.3.3. Caracterización de RAI-3 - Espectroscopia ¹H-RMN

En el espectro de ¹H-RMN resultante de RAI-3 se han observado las mismas señales descritas para los PAI *terminación metóxido*. En este caso, la relación de áreas entre la señal a 3.17 ppm perteneciente al grupo *methoxy* terminal, con las señales a 5.1 y 5.7 ppm perteneciente al grupo alilo, nos indica que la síntesis se ha producido correctamente. Si efectuamos los cálculos para determinar el número de unidades de OE, obtenemos el valor de 2.94 unidades (3 unidades era el valor teórico esperado). Efectuando los mismos cálculos para PAI-C, se obtiene que el número de unidades de OE es de 3.52 unidades. De este modo, RAI-3 y PAI-C tienen el mismo número de unidades de OE, aunque RAI-3 es un trímero puro y PAI-C es un polímero con distribución media de 3 unidades.

V.2.3.4. Caracterización de RAI-3 - Espectroscopia ¹³C-RMN

Se han observado las mismas bandas que las descritas para los PAI *terminación metóxido*, concluyendo que la inserción del grupo alilo se ha llevado con éxito. Cuando éste es comparado con el resultante del PAI-C se ha observado que son muy parecidos entre sí. Únicamente se detectan más pequeñas señales en el PAI-C producidas por las distintas estructuras provenientes de la distribución del polímero.

V.2.3.5. Caracterización de RAI-3 - Cromatografía GPC

En la Figura V. 8 podemos observar la comparación entre el cromatograma de GPC perteneciente a RAI-3 y a PAI-C. Los resultados del cálculo del PM y de la DPM han sido agrupados en la Tabla V. 7.

Tabla V. 7: Resultados de GPC para RAI-3 y PAI-3.

Producto	PM Teórico	PM ¹ H-RMN	GPC Mp	GPC Mn	GPC Mw	GPC Mv	GPC Mz	GPC Mz+1	DPM
RAI-3	204	202	215	210	212	214	214	217	1.01
PAI-C	210	227	177	200	219	238	241	266	1.10

Como se puede observar en la anterior tabla, todos los PM obtenidos son muy cercanos a los teóricos. Para RAI-3 pero, se observa como a diferencia de PAI-C, los valores de PM obtenidos a través de la técnica GPC difieren un poco más respecto al teórico que los valores obtenidos a través del cálculo con ¹H-RMN. Como el producto analizado se trata de un oligómero y no de un polímero, el análisis de ¹H-RMN es más preciso, ya que nos da más información a nivel estructural que la técnica GPC. No obstante, se observa como el PM del poliéter sintetizado y del poliéter comercial son casi idénticos. Por lo tanto, RAI-3 es el equivalente oligómero del polímero PAI-C.

CAPÍTULO V – POLIGLICOLES

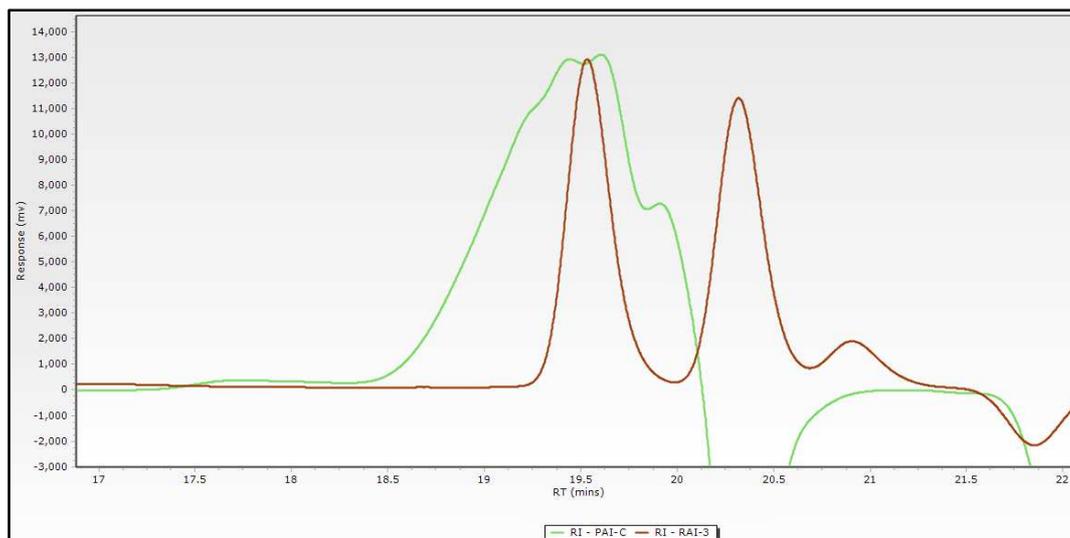


Figura V. 8: Cromatograma GPC de RAI-3 y PAI-C.

Además, como RAI-3 es un trímero único, su valor de DPM es de 1.01. Un valor muy cercano a 1, indicando su total monodispersión. En cambio, la DPM de su equivalente polimérico crece hasta 1.1, donde empieza la polidispersidad de los polímeros. Este hecho también es apreciable en el cromatograma de la Figura V. 8, donde se ha observado como la señal perteneciente al RAI-3 es estrecha y para PAI-C es mucho más ancha. No obstante, ambas efluyen a tiempos de retención parecidos, debido a que su PM es cercano.

En resumen, en este capítulo se ha sintetizado con éxito un poliéter con 3 unidades de OE mediante la ruta sintética de Williamson. El poliéter en cuestión juntamente con los PAI comerciales se han caracterizado correctamente mediante espectroscopia de FT-IR, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN, y cromatografía de GC y GPC, pudiendo calcular el PM y la DPM de cada una de ellas.

CAPÍTULO V – POLIGLICOLES

**CAPÍTULO VI
REACCIÓN DE
HIDROSILILACIÓN,
SÍNTESIS Y
CARACTERIZACIÓN DE
SURFACTANTES**

CAPÍTULO VI – SURFACTANTES

VI.1. VISIÓN GENERAL

En el presente capítulo se presenta el estudio de la reacción de hidrosililación, utilizada para la síntesis de distintos surfactantes. Estos surfactantes han sido posteriormente evaluados en distintos sistemas de espuma de poliuretano. El presente capítulo se ha estructurado en tres partes.

En primer lugar, se sintetizan y se caracterizan un conjunto de surfactantes resultantes de la reacción de cada una de las siliconas reactivas sintetizadas en el Capítulo IV con los poliéteres sintetizados y caracterizados en el Capítulo V. La caracterización completa de todos los surfactantes sintetizados se ha basado en los análisis de FT-IR, GC, RMN y con especial atención a los resultados obtenidos con GPC.

En segundo lugar, se ha estudiado la cinética de la reacción de hidrosililación en función del grupo terminal del poliéter empleado. Para ello se ha utilizado una silicona reactiva simple y tres poliéteres comerciales del mismo PM, pero con diferentes grupos terminales, poliéter reactivo, *terminación metóxido* y *terminación acetilóxido*. Se han obtenido los distintos órdenes de reacción y la constante de velocidad para cada uno de ellos.

Finalmente, se ha estudiado la reacción de hidrosililación con el uso de catalizadores basados en metales no preciosos. Para ello, se han diseñado un conjunto de catalizadores basados en Ni, Co, Cu, Mn, Zn y Fe. Estos han sido sintetizados con diferentes ligandos obteniendo catalizadores con diferentes geometrías de coordinación.

VI.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ha llevado a cabo la síntesis de un amplio conjunto de siliconas tensioactivas, surfactantes, mediante el uso de los sustratos sintetizados en los capítulos vistos anteriormente. Para ello, se han utilizado la reacción de hidrosililación con el uso del catalizador de platino Karstedt. Todos ellos han sido posteriormente evaluados para sistemas de espuma de poliuretano distintos.

VI.2.1. Síntesis de siliconas tensioactivas, surfactantes

Para la síntesis de las siliconas tensioactivas, conocidas también como surfactantes, se ha empleado la reacción de hidrosililación. Para ello, es necesario la reacción entre sustratos con enlaces reactivos Si-H, las siliconas reactivas sintetizadas anteriormente, con sustratos alilo terminal. Todas ellas han sido catalizadas con el catalizador comercial Karstedt.

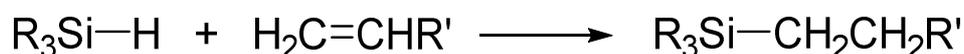


Figura VI. 1: Reacción general de hidrosililación.

En función de la silicona reactiva empleada se obtienen surfactantes con distintas estructuras moleculares. Debido a que la mayoría de los sustratos siloxanos son distribuciones de distintas especies, el surfactante resultante es también un polímero con una distribución de PM.

En referencia a los sustratos alilo terminal, en la gran mayoría se han utilizado tres poliéteres del mismo PM (750g/mol) pero de grupo terminal diferente. Se ha utilizado un poliéter reactivo, un poliéter *terminación metóxido* y un poliéter *terminación acetilóxido*. Como la combinación de estos sustratos es muy amplia, se ha detallado a continuación todas las combinaciones que se han realizado. Para distinguir todos los surfactantes se ha seguido la siguiente nomenclatura:

- **Silicona Tensioactivas Lineales (STL):**

STL-X-R, donde X hace referencia al número de unidades D y R hace referencia al grupo terminal del poliéter, H para poliéteres reactivos (R=H), M para poliéteres terminación metóxido y A para poliéteres terminación acetilóxido. Por ejemplo, STL-10-M, silicona tensioactiva lineal con 10 unidades D y poliéter terminación metóxido.

- **Silicona Tensioactivas Ramificadas (STR):**

STR- MMNN-R, donde MM hace referencia a los dos primeros números del peso molecular de la silicona reactiva utilizada y NN hace referencia a la ramificación (Y/X*100) de esta. Finalmente, R hace referencia al grupo terminal del poliéter como se ha mencionado anteriormente. Por ejemplo, STR-2530-H, silicona tensioactiva ramificada de esqueleto siloxano con peso molecular de 2500 con una ramificación de 30 y poliéter reactivo, R=H.

CAPÍTULO VI – SURFACTANTES

- **Silicona Tensioactivas Lineales-Ramificadas (STLR):**

Las STLR se han nombrado siguiendo el mismo criterio que las STR, STLR-MMNN-R (ej. STLR-2530-A, silicona tensioactiva lineal-ramificada de esqueleto siloxano con peso molecular de 2500 con una ramificación de 30 y poliéter *terminación acetilóxido*).

- **Silicona Tensioactivas con un solo punto terminal (ST1T):**

SR1T-X-R, donde X hace referencia a las unidades D y R hace referencia al grupo terminal del poliéter. ST1T-9-M, silicona tensioactiva con un solo punto terminal con 9 unidades D y poliéter *terminación metóxido*.

- **Silicona Tensioactivas con un solo punto ramificada (ST1R):**

ST1R-X-R, donde X hace referencia al grupo terminal R' del esqueleto siloxano (Bu o Me) y R sigue el mismo criterio que las anteriores. Así pues, ST1T-Me-M es una silicona tensioactiva con un solo punto ramificado, con esqueleto siloxano de unidades terminales M y con poliéter *terminación metóxido*. En cambio, ST1T-Bu-M es una silicona tensioactiva con un solo punto ramificado, con esqueleto siloxano de unidades terminales M^{Bu} y con poliéter *terminación metóxido*.

VI.2.2. Caracterización de siliconas tensioactivas, surfactantes

Todos los surfactantes sintetizados se han caracterizado con las mismas técnicas. Como los surfactantes es el producto de la unión entre una silicona y un poliéter, los resultados de las técnicas analíticas de los surfactantes comparten muchos resultados con sus sustratos. Los resultados obtenidos de cada una de ellas han sido los siguientes.

VI.2.2.1. Caracterización de surfactantes - Espectroscopia FT-IR

La técnica espectroscópica FT-IR ha sido útil para dos objetivos, el seguimiento de la reacción de hidrosililación y la caracterización del grupo terminal de la cadena del poliéter.

Tal y como se ha comentado en el Capítulo IV, la señal a 2150 cm⁻¹ pertenece al enlace reactivo Si-H. En la reacción de hidrosililación, este enlace reacciona con el doble enlace terminal de la cadena de poliéter para formar el enlace Si-C de unión entre la silicona y el poliéter. De este modo, la señal a 2150 cm⁻¹ tiene que estar presente al inicio de la reacción, pero conforme avanza la reacción, la señal a 2150 cm⁻¹ tiene que ir disminuyendo hasta desaparecer totalmente, momento indicativo en que la silicona reactiva ha reaccionado completamente. Con el uso de esta técnica se puede llevar a cabo el seguimiento de la reacción de hidrosililación y determinar el momento en que finaliza la reacción completamente. Además, con esta técnica también es

CAPÍTULO VI – SURFACTANTES

posible la identificación de las posibles reacciones no deseados. Por un lado, la posible isomerización de los poliglicoles alilo terminales, identificativa con la aparición de una señal a 1667 cm^{-1} . Por el otro lado, los surfactantes son sensibles a altas temperaturas y se degradan mediante reacciones de oxidación. Cuando esto sucede, se detecta la aparición de una señal a 1730 cm^{-1} .

Al igual que en el caso de los poliéteres, el grupo terminal de los surfactantes se puede caracterizar por espectroscopia FT-IR. En la Tabla VI. 1 se recuerdan las señales importantes para distinguir los distintos grupos R. En la Figura VI. 2 podemos observar el espectro FT-IR correspondiente a un poliglicol alilo insaturado reactivo (Figura VI. 2.A), *terminación metóxido* (Figura VI. 2.B) y *terminación acetilóxido* (Figura VI. 2.C).

Tabla VI. 1: Asignación de los picos característicos de los grupos R de FT-IR para los PAI.

Grupo R	Señal (cm^{-1})	Descripción
-H	3600-3400	Banda ancha
-CH ₃	3600-3400	Doble banda
-COCH ₃	3600-3400	Doble banda
	1730	C=O st

En la tabla anterior se puede observar cómo los surfactantes *terminación acetilóxido* presentan una señal a 1730 cm^{-1} , coincidiendo con la señal del pico debido a la degradación de los surfactantes. En estos casos, cuando la degradación del surfactante se produce y no se puede determinar mediante esta señal ya que ambas se solapan, se tiene que observar la señal entre $3600\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$. Cuando el surfactante se degrada la doble banda desaparece formando una única banda ancha.

CAPÍTULO VI – SURFACTANTES

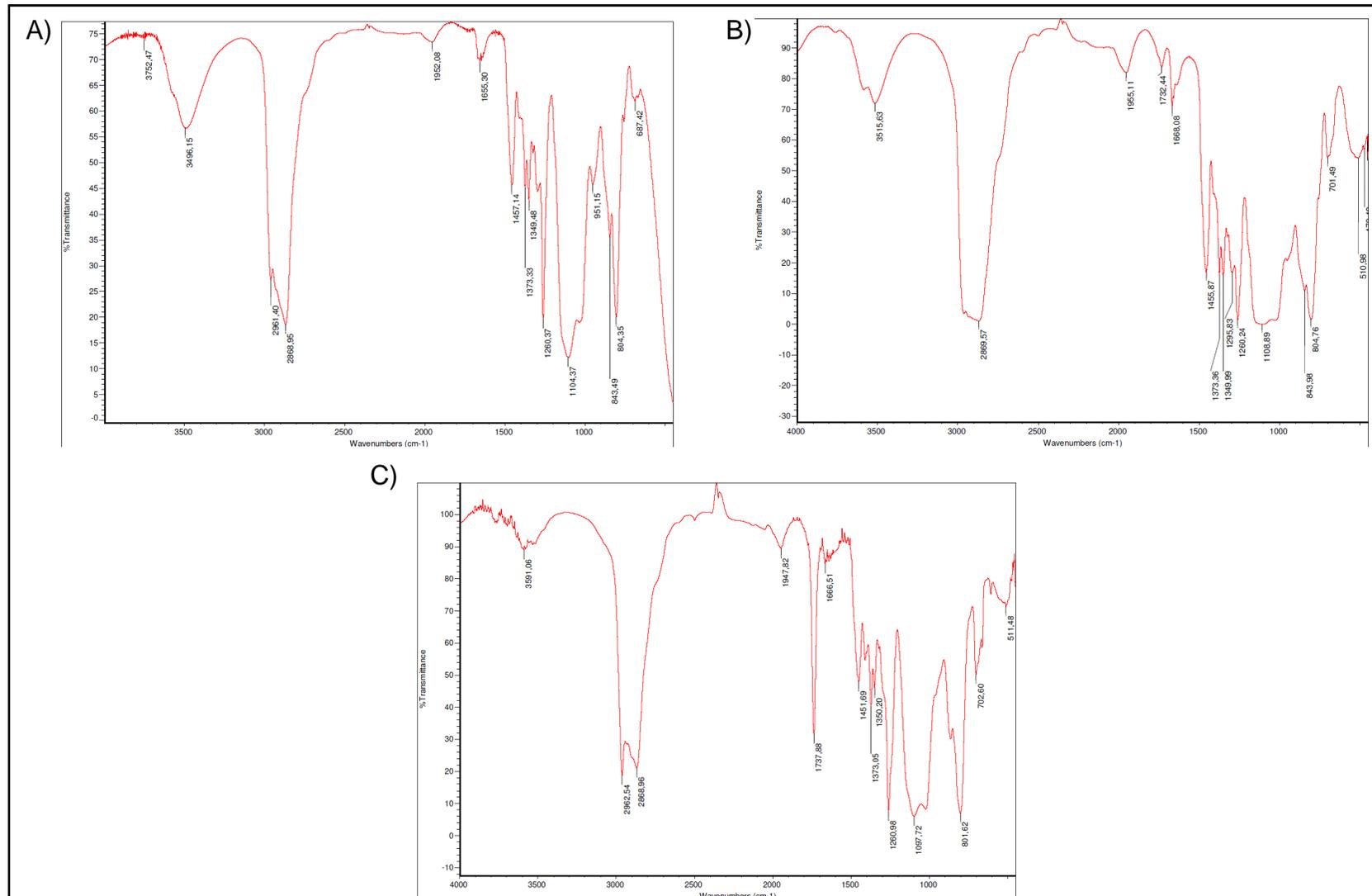


Figura VI. 2: Espectro de FT-IR de: A) STR-1530-H, B) STR-1530-M y C) STR-1530-A

CAPÍTULO VI – SURFACTANTES

VI.2.2.2. Caracterización de surfactantes - Cromatografía GC

La caracterización de surfactantes con la técnica cromatográfica GC sólo es posible para surfactantes de PM bajo (como los utilizados para el estudio cinético que se presenta más adelante). Debido a que el surfactante siempre tiene un PM mayor que sus sustratos, hace difícil su análisis mediante esta técnica. Las especies reactivas provenientes de la distribución de la silicona reactiva que se podían identificar por GC reaccionan con el poliéter correspondiente obteniendo un PM mayor, haciendo que no sean detectables por GC. No obstante, la técnica permite identificar estructuras de tipo silicona no reactiva de PM bajo.

En todos los surfactantes obtenidos es posible la identificación de la distribución de las especies cíclicas D_x . Únicamente las STR de peso molecular bajo presentan otra distribución, atribuida a las especies MD_xM . En la Figura VI. 3 se puede ver la evolución de los cromatogramas de GC de las siliconas reactivas a los correspondientes surfactantes. En todas ellas, se puede observar como toda distribución que contenga como mínimo una unidad reactiva, ya sea D^H o M^H , se desplaza a tiempo de retención demasiado elevados para su identificación y por lo consecuente, desaparecen. Un claro ejemplo se puede observar en los cromatogramas para las STR (Figura VI. 3.B). La distribución de especies D_x y MD_xM detectadas en la silicona reactiva se mantienen en el cromatograma del surfactante, pero en cambio la distribución atribuida a cualquier estructura reactiva no aparece en el surfactante resultante. En cambio, para el resto de surfactantes sólo es detectada la distribución de especies cíclicas D_x (Figura VI. 3.A y C), ya que cualquier otra distribución ha reaccionado con el poliéter desplazándose a tiempos de retención demasiado elevados para su identificación por GC.

CAPÍTULO VI – SURFACTANTES

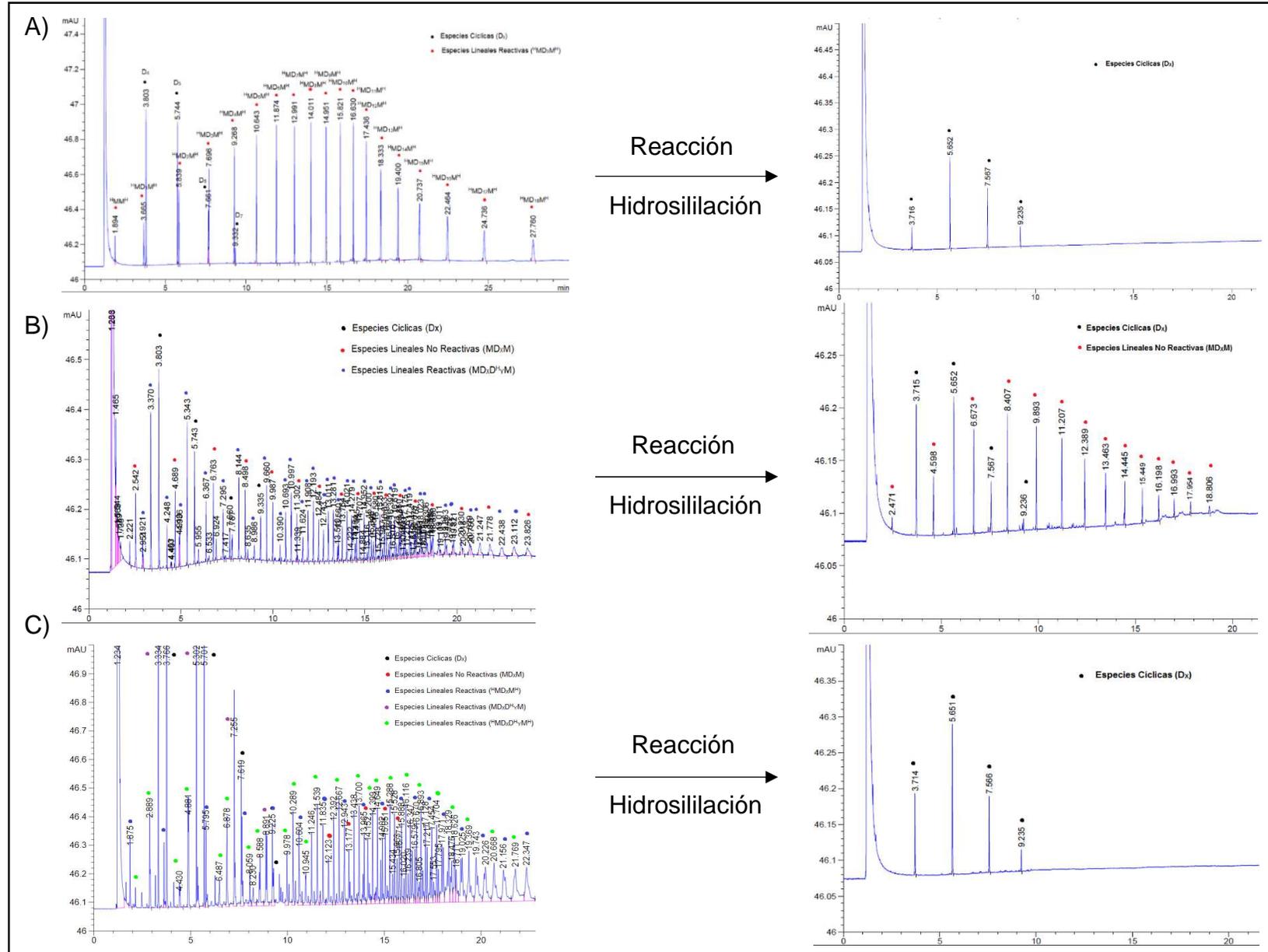


Figura VI. 3: Evolución de los cromatogramas de GC de: A) SRL-10 a STL-10-H, B) SRR-1530 a STL 1530-H y C) SRLR-1530 a STLR-1530-H.

CAPÍTULO VI – SURFACTANTES

VI.2.2.3. Caracterización de surfactantes – Espectroscopia RMN

Todos los surfactantes han sido analizados mediante espectroscopia ^1H -RMN, ^{13}C -RMN y ^{29}Si -RMN. De entre ellas, la técnica espectroscópica ^1H -RMN ha sido la más útil ya que ha permitido la determinación de las unidades de OE y de OP que contienen los distintos surfactantes sintetizados, la determinación de la ramificación conjuntamente con el cálculo exacto de las unidades X e Y que contienen y adicionalmente ha permitido la identificación de cada tipo distinto de surfactante. Para poder analizar correctamente los resultados de ^1H -RMN de los surfactantes se ha diferenciado entre la parte del esqueleto siloxano (parte apolar silicónica) y la parte del poliéter (parte polar).

En relación a la parte del poliéter, conociendo la estructura de cada surfactante y mediante los espectros de ^1H -RMN se puede calcular las unidades y el porcentaje de OE (m) y de OP (n). Para realizar este cálculo con exactitud es necesario conocer el número concreto de unidades de poliéter que contiene el surfactante, es decir, los enlaces Si-poliéter que se han formado, tal y como se detalla más adelante. Como la mayoría de surfactantes sintetizados se ha realizado con los mismo poliéteres, se ha detectado que todos ellos presentan una relación aproximada de 75% OE y 25% OP. Adicionalmente la técnica también ha servido para identificar el grupo terminal R. En la Tabla VI. 2 se recuerdan las señales importantes para distinguir los distintos grupos R.

Tabla VI. 2: Asignación de los picos característicos de los grupos R de ^1H -RMN para surfactantes.

Grupo R	δ (ppm)	Descripción
-H	3.8	Banda ancha y poco intensa
-CH ₃	3.25	Banda intensa, singlete
-COCH ₃	1.95-2	Bandas intensas, multiplete

Al igual que se ha mostrado para los poliéteres, en el caso de los surfactantes *terminación acetilóxido*, se observan también dos señales entre 1.95 y 2 ppm. Tal y como se ha comentado anteriormente, estas señales pertenecen a los hidrógenos del metilo del grupo *acetoxo* dependiendo si el grupo carbonilo terminal está unido a un grupo OE o OP.

Por la otra parte, en lo referente a la parte apolar del surfactante, la señal perteneciente a Si-H ($\delta=4.75$ ppm) desaparece para formar el enlace Si-CH₂ entre la silicona y el poliéter. Los protones pertenecientes al carbono enlazado con el silicio aparecen aproximadamente a $\delta=0.5$ ppm. La aparición de esta señal indica que la reacción de hidrosilación se ha producido correctamente. Así pues, para el cálculo de las unidades D, D^H y la respectiva ramificación del surfactante, se tiene que proceder de la misma manera que se ha analizado los sustratos de siliconas reactivas (ver Capítulo IV), pero en vez de integrar como referencia el área de Si-H a $\delta=4.75$ ppm, se toma como referencia la integración del área de Si-CH₂ a $\delta=0.5$ ppm. Algunos resultados obtenidos se han detallado en la Tabla VI. 3.

CAPÍTULO VI – SURFACTANTES

Tabla VI. 3: Resultados de ¹H-RMN de algunos de los surfactantes sintetizados.

Surfactante	Teórico			RMN	RMN-GPC		
	X	Y	Y/X	Y/X	X	Y	Y/X
STL-20-H	20	20	10	9.31	21.48	2	9.31
STL-20-M				9.64	20.75	2	9.64
STL-20-A				10.71	18.68	2	10.71
STR-2530-H	7.62	25.41	30	25.5	25.6	7.29	28.48
STR-2530-M				25.64	25.57	7.33	28.65
STR-2530-A				24.21	25.85	6.98	27.02
STLR-2530-H	7.70	25.65	30	27.68	27.18	7.8	28.68
STLR-2530-M				26.18	27.47	7.45	27.13
STLR-2530-A				27.78	27.17	7.82	28.8
ST1T-9-H	9	1	11.1	11.29	8.86	1	11.29
ST1T-9-M				10.38	9.63	1	10.38
ST1T-9-A				13.75	7.27	1	13.75
SR1R-Bu-H	6	1	16.7	15.42	6.49	1	15.42
SR1R-Bu-M				17.46	5.72	1	17.46
SR1R-Bu-A				17.00	5.88	1	17.00

En la a tabla anterior se puede observar por grupos los resultados obtenidos de la síntesis de distintos surfactantes con la misma silicona. Como todos los surfactantes sintetizados de un mismo grupo se han obtenido de la misma silicona reactiva, los resultados de ramificación entre surfactantes son muy parecidos entre ellos y coinciden con los de la silicona reactiva de base. De la misma manera que se observó en el Capítulo IV, aquellos resultados que se han realizado con la ayuda de la técnica cromatográfica GPC (RMN-GPC) son mucho más cercanos a los teóricos que los resultados obtenidos utilizando únicamente la técnica espectroscópica ¹H-RMN (RMN). La multiplicidad de la señal de Si-CH₂ a δ=0.5 ppm no solamente aporta información para el cálculo de la ramificación y extensión del esqueleto siloxano, la multiplicidad de esta señal se ve modifica en función del tipo de silicona que se obtenga de tal forma que su multiplicidad nos indica que tipo de surfactante se tiene. En la Figura VI. 4 se pueden ver representada la señal de Si-CH₂ a δ=0.5 ppm para cada uno de los 5 distintos surfactantes obtenidos. Los surfactantes de tipo lineal, es decir, STL y ST1T, comparten la misma multiplicidad (Figura VI. 4.A y D); los pares de surfactantes de tipo ramificado, STR y ST1R, comparten la misma multiplicidad (Figura VI. 4.B y D); y únicamente el surfactante STLR tiene una multiplicidad distinta a todas las demás.

CAPÍTULO VI – SURFACTANTES

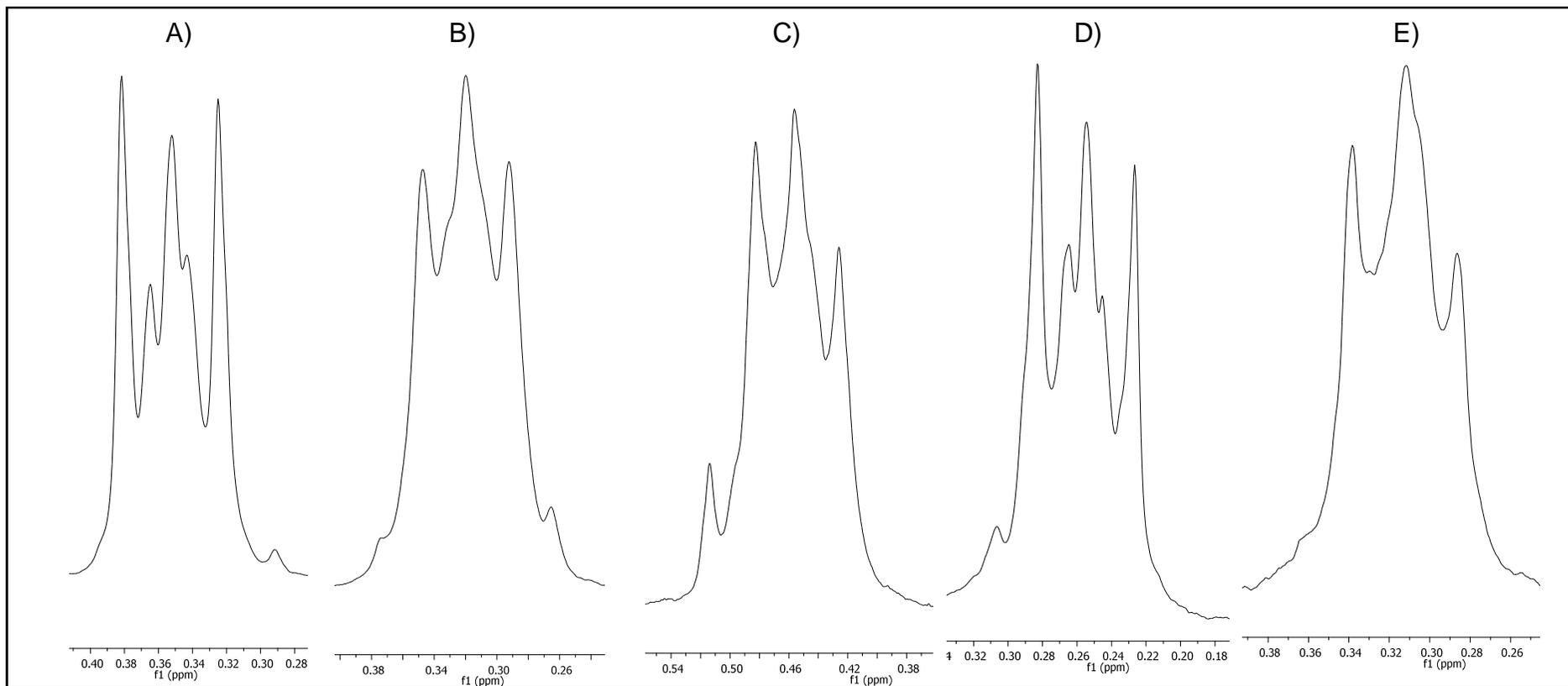


Figura VI. 4: Señal ampliada de ¹H-RMN de Si-CH₂ a $\delta=0.5$ ppm para A) STL, B) STR, C) STLR, D) ST1R y E) ST1R.

CAPÍTULO VI – SURFACTANTES

Por lo que concierne a la espectroscopia de ^{13}C -RMN y ^{29}Si -RMN, las dos aportan diferente información estructural. En el caso de ^{13}C -RMN y al igual que en ^1H -RMN, ha aportado información estructural útil para la identificación del grupo terminal R. En la Tabla VI. 4 se detallan las señales importantes para distinguir los distintos grupos R.

Tabla VI. 4: Asignación de los picos característicos de los grupos R de ^{13}C -RMN para los surfactantes.

Grupo R	δ (ppm)
-H	No aparecen señales adicionales
-CH ₃	55
-COCH ₃	170
	20

Al igual que en ^1H -RMN, algunas señales se desdoblan y aparecen en desplazamientos levemente distintos (Figura VI. 5) por que el grupo adyacente al grupo terminal R puede ser un monómero de OE o de OP.

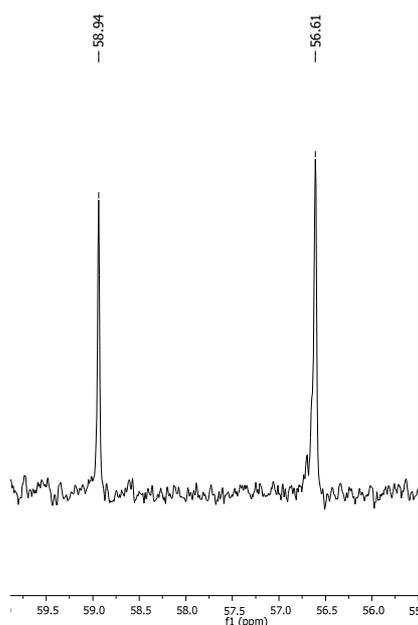


Figura VI. 5: Señal desdoblada perteneciente al carbono del grupo metóxido.

Finalmente, en la espectroscopia de ^{29}Si -RMN se ha podido observar como las señales pertenecientes a Si reactivo, es decir, con enlace a H, han desaparecido (Figura VI. 6). Por otra parte, con la inserción del poliéter en el esqueleto siloxano se diluye las unidades M con respecto a todo el polímero. De este modo, los espectros de ^{29}Si -RMN de la mayoría de compuestos presentan una única señal perteneciente a unidades D, como el observado en la Figura VI. 6.

CAPÍTULO VI – SURFACTANTES

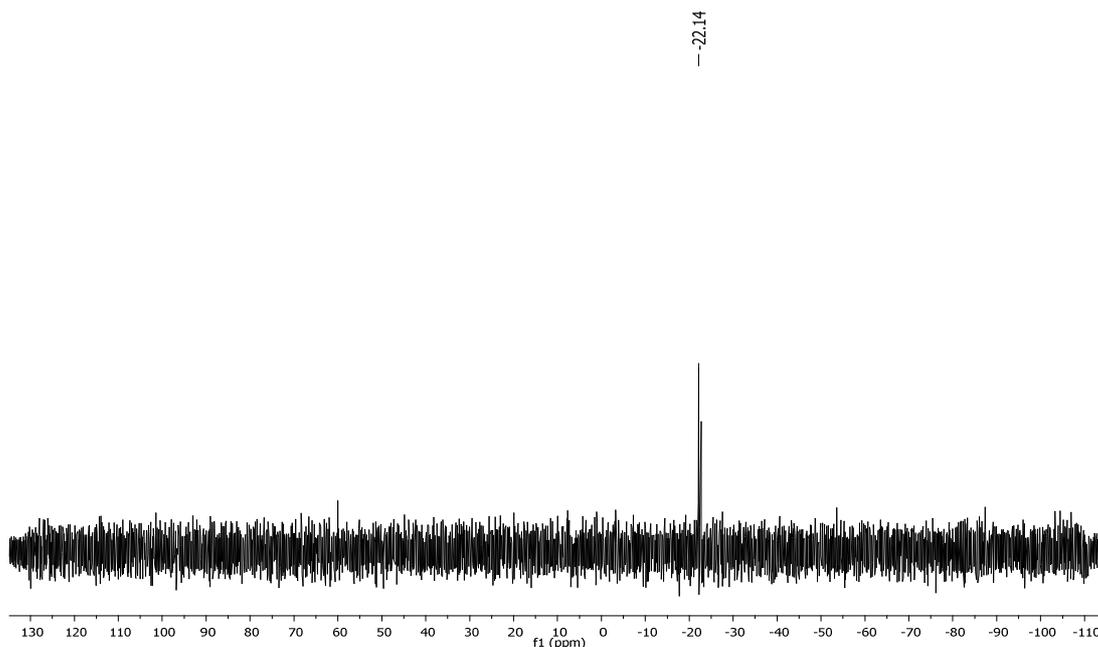


Figura VI. 6: ^{29}Si -RMN de una STR

VI.2.2.4. Caracterización de surfactantes - Cromatografía GPC

Para todos los surfactantes sintetizados se ha comparado el PM hallado a través de la técnica GPC con los valores teóricos de PM hallados a través de su estructura molecular. Como todos los poliéteres empleados tienen el mismo PM, solo se ha hecho la comparación con los surfactantes resultantes entre las diferentes siliconas reactivas y el poliéter reactivo (R=H) de 750g/mol. Además, como la reacción de hidrosililación se produce con un exceso del sustrato poliéter, en todos los cromatogramas de GPC de los surfactantes se han detectado dos señales (Figura VI. 7). A tiempos de retención menor, efluye el surfactante (con mayor PM) y a tiempos de retención mayor, efluye el exceso de poliéter (con menor PM).

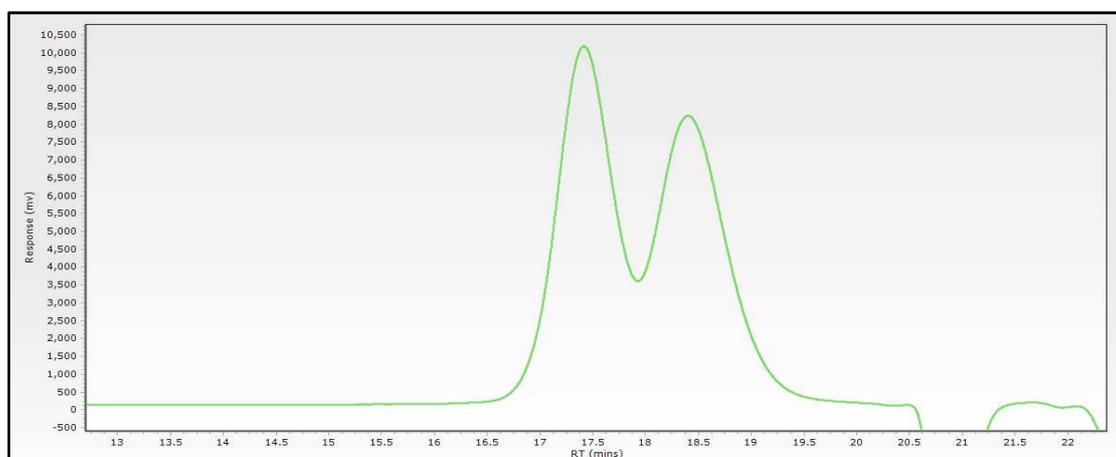


Figura VI. 7: Cromatograma GPC de STL-05-H.

CAPÍTULO VI – SURFACTANTES

Todos los cromatogramas obtenidos de las STL-X-H se han solapado en la Figura VI. 8. Tal y como se puede apreciar en dicho cromatograma y de la misma forma que sucedía para las SRL, conforme el número de unidades D se incrementa, la señal perteneciente al surfactante se desplaza a tiempos de retención menor. En cambio, la señal característica del exceso de poliéter empleado siempre sale en el mismo tiempo de retención.

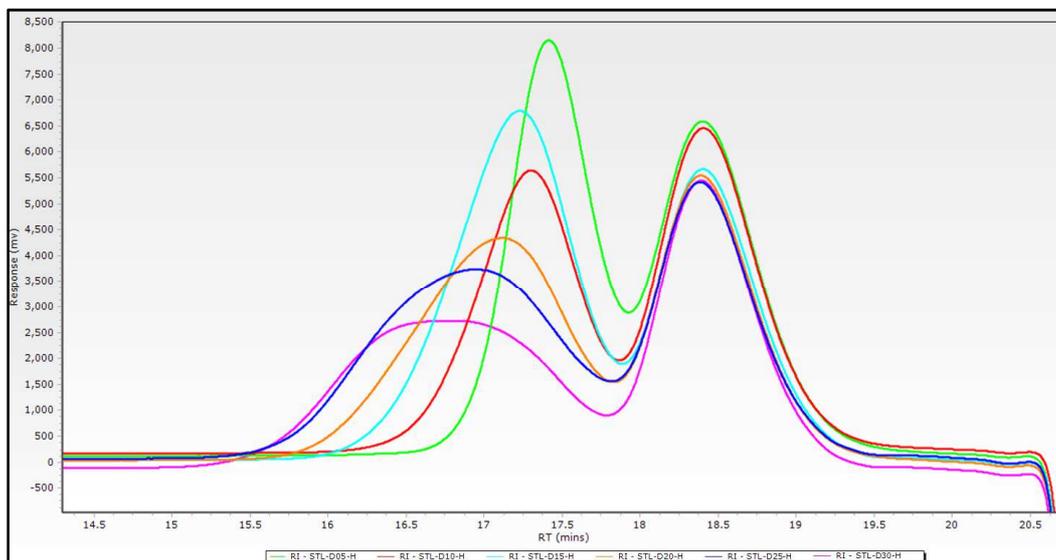


Figura VI. 8: Cromatograma GPC de las distintas STL-X-H.

Cuando se solapan las STL-10-R, es decir, surfactantes con el mismo número de unidades D, pero con distinto grupo terminal del poliéter (Figura VI. 9), todas las señales aparecen en los mismos tiempos de retención ya que los tres surfactantes tienen el mismo PM. Este efecto se produce para cada uno de todos los distintos surfactantes sintetizados en la presente tesis.

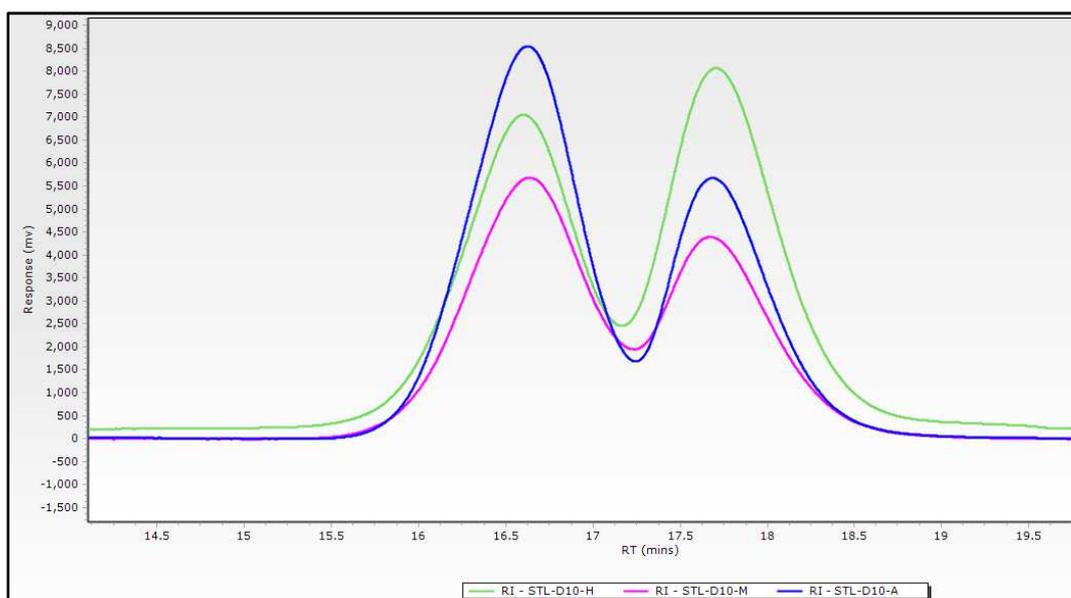


Figura VI. 9: Cromatograma GPC de las distintas STL-10-R.

CAPÍTULO VI – SURFACTANTES

Por lo que concierne al PM y a la DPM, los resultados obtenidos para las STL-X-H han sido agrupados en la Tabla VI. 5. Los resultados obtenidos para el resto de STL-X-R (donde R es M o A) son muy parecidos a los correspondientes para STL-X-H.

Tabla VI. 5: Resultados de GPC para STL-XX-H.

Surfactante	PM Teórico	GPC Mp	GPC Mn	GPC Mw	GPC Mv	GPC Mz	GPC Mz+1	DPM
STL-05-H	2003	2032	1990	2162	2330	2364	2588	1.08
STL-10-H	2373	2407	2358	2562	2761	2798	3066	1.09
STL-15-H	2744	2744	2783	2668	2962	3193	3235	1.11
STL-20-H	3114	2774	2736	3095	3524	3634	4095	1.13
STL-25-H	3485	2915	2908	3430	3958	4055	4724	1.18
STL-30-H	3855	3157	3049	3725	4376	4488	5224	1.22

Se puede observar cómo los valores de M_w son cercanos a los teóricos. Este hecho también es observable para los otros surfactantes. Así pues, el PM ofrecido por la técnica GPC nos informa que la síntesis realizada se ha producido con éxito para cada una de los surfactantes planteados. También se observa como la DPM de los STL crece a medida que se incrementa el número de unidades D. La DPM de los surfactantes de mayor PM han mantenido la DPM que tenía la silicona reactiva correspondiente. No obstante, los surfactantes de menor PM han disminuido la DPM respecto su silicona reactiva.

En el caso de las STR-XXXX-H, hay surfactantes que sus PM son cercanos, aunque la silicona reactiva utilizada sea de PM distinto. Por ejemplo, el PM del surfactante STR-1530-H es de 4767g/mol y el OM de STR-2510-H es de 4691g/mol. Esto se produce cuando se comparan surfactantes de silicona reactiva de alta ramificación ($Y/X > 20$) y PM inferior, con surfactantes de silicona reactiva de baja ramificación ($Y/X < 15$) y PM superior. De este modo, aquellas siliconas reactivas con mayores unidades D^H reaccionan con una mayor cantidad de poliéter aumentando así su PM. Se puede observar este hecho en la Figura VI. 10, con la comparación entre STR-1530-H con STR-2505-H (Figura VI. 10.A) o la comparación entre STR-2530-H con STR-5005-H (Figura VI. 10.B).

CAPÍTULO VI – SURFACTANTES

Tabla VI. 6: Resultados de GPC para STR-XXXX-H.

Surfactante	PM Teórico	GPC Mp	GPC Mn	GPC Mw	GPC Mv	GPC Mz	GPC Mz+1	DPM
STR-1505-H	2154	2488	2050	2242	2407	2434	2608	1.10
STR-1510-H	2753	2798	2312	2683	3020	3076	3436	1.16
STR-1515-H	3315	4161	3019	3450	3801	3856	4199	1.14
STR-1520-H	3832	3868	3459	3839	4000	4028	4213	1.11
STR-1525-H	4318	4594	3859	4388	4834	4907	5373	1.14
STR-1530-H	4767	4887	4158	4930	5592	5698	6369	1.19
STR-2505-H	3642	4048	3112	3603	4022	4091	4523	1.16
STR-2510-H	4691	6601	4345	4937	5412	5487	5952	1.14
STR-2515-H	5672	4620	4604	5676	6823	7036	8520	1.23
STR-2520-H	6579	6601	5624	6404	7002	7092	7642	1.14
STR-2525-H	7425	7616	6388	7475	7903	7977	8460	1.17
STR-2530-H	8211	8936	6958	8370	9643	9854	11220	1.20
STR-5005-H	7359	6078	5097	7153	9126	9452	11572	1.40
STR-5010-H	9539	9984	8100	10110	11846	12118	13801	1.25
STR-5015-H	11553	13641	7168	10995	14468	15008	18504	1.53
STR-5020-H	13434	11145	9392	13061	16566	17145	20912	1.40
STR-5025-H	15186	16243	12760	14459	15814	16025	17323	1.13
STR-5030-H	16827	17342	14132	16986	19136	19447	21294	1.20
STR-8005-H	11824	10484	10027	11858	13537	13820	15642	1.18
STR-8010-H	15352	20246	12852	14993	16782	17064	18811	1.17
STR-8015-H	18625	19117	12369	18156	23313	24108	29099	1.47
STR-8020-H	21666	23704	15710	21858	27060	27843	32711	1.39
STR-8025-H	24505	25153	17113	24061	29642	30456	35474	1.41
STR-8030-H	27369	30053	18519	27919	35585	36700	43599	1.51

CAPÍTULO VI – SURFACTANTES

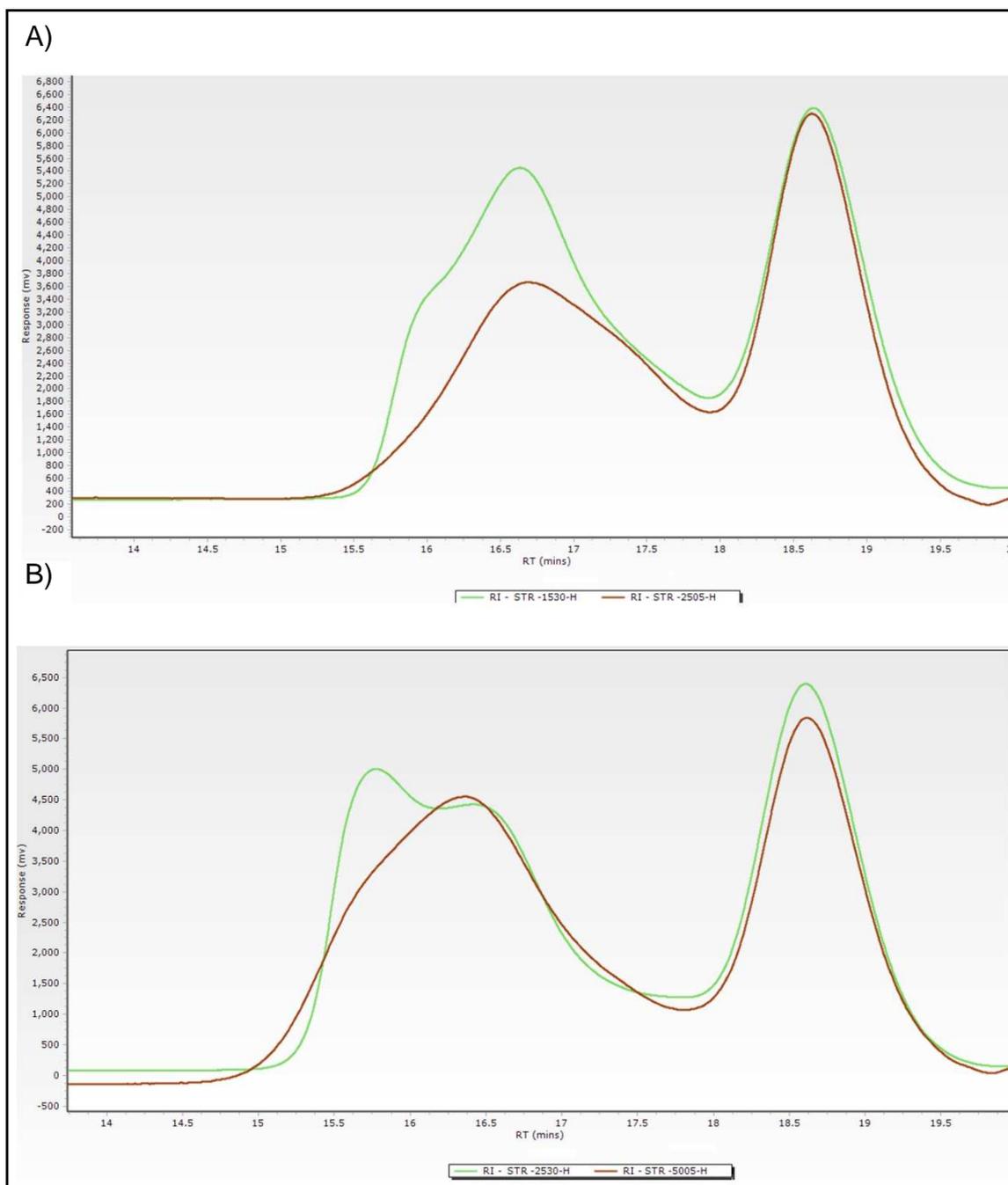


Figura VI. 10: Comparación de cromatogramas de GPC entre A) STR-1530-H y STR-2505-H y B) STR-2530-H y STR-5005-H.

En lo que refiere a la DPM, se observa también como todos ellos tienen unos valores parecidos a los correspondientes a su silicona reactiva. Todos ellos están por encima de $DPM=1.10$, siendo los de PM elevados los que tienen un valor de PM mayor. De este modo, parece indicar que la DPM de los surfactantes viene precedida por el valor obtenido para los sustratos siloxanos. En cambio, los valores de DPM para las STLR es inferior que la observada para las correspondientes siliconas reactivas utilizadas como sustratos. Se observa como todas

CAPÍTULO VI – SURFACTANTES

ellas están alrededor de DPM=1.10. Estos valores de DPM bajos también se han encontrado para los surfactantes capados STLR-XXX-M y STLR-XXXX-A.

Tabla VI. 7: Resultados de GPC para STLR-XXXX-H.

Surfactante	PM Teórico	GPC Mp	GPC Mn	GPC Mw	GPC Mv	GPC Mz	GPC Mz+1	DPM
STLR-1515-H	4839	4847	4229	4854	5340	5414	5862	1.15
STLR-1530-H	6322	6644	5646	6243	6736	6816	7323	1.11
STLR-2515-H	7186	7590	6682	7336	7864	7950	8500	1.10
STLR-2530-H	9763	9891	8691	9619	10472	10623	11639	1.11
STLR-5015-H	13061	13744	11688	13368	14762	14985	16386	1.14
STLR-5030-H	18350	17894	15775	17395	1881	19144	20912	1.10
STLR-8015-H	20110	25456	19112	21009	22414	22645	24116	1.10
STLR-8030-H	28657	33143	25790	28235	30288	30629	32825	1.10

Para las ST1T-X-H, los resultados han sido agrupados en la Tabla VI. 8 y los cromatogramas obtenidos se han solapado en la Figura VI. 11. En ella, se puede observar cómo se ordenan los tres surfactantes ST1T-XX-H en función de su PM. En los surfactantes ST1T-9-H y ST1T-15-H se puede observar una sola señal. Esto se produce porque el final de la distribución del surfactante se solapa con el inicio de la distribución del poliéter. Como las dos están sumamente juntas, la técnica analiza como una sola señal. Cuando el PM del surfactante crece de manera que el final de la distribución del surfactante no se solapa con el inicio de la distribución del poliéter, la técnica consigue distinguir las dos señales, como en el caso del surfactante ST1T-30-H. Los resultados obtenidos para los equivalentes surfactantes capados son muy parecidos a los mostrados.

Tabla VI. 8: Resultados de GPC para ST1T-XX-H.

Silicona	PM Teórico	GPC Mp	GPC Mn	GPC Mw	GPC Mv	GPC Mz	GPC Mz+1	DPM
ST1T-9-H	1620	1497	1637	1728	1814	1830	1940	1.06
ST1T-15-H	2065	1927	1700	1904	2080	2111	2316	1.12
ST1T-30-H	3177	2540	3001	3262	3545	3602	4021	1.09

CAPÍTULO VI – SURFACTANTES

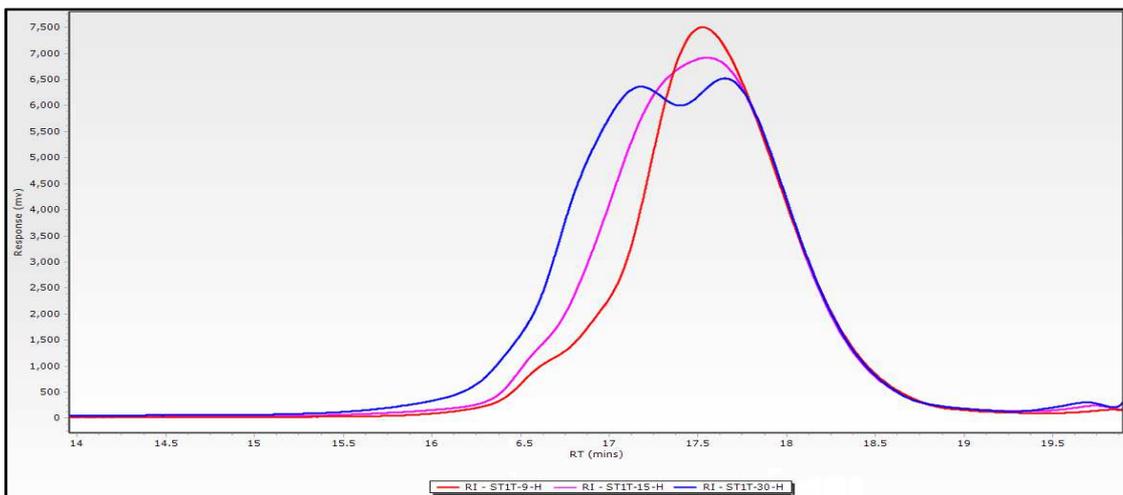


Figura VI. 11: Cromatograma GPC de las distintas ST1T-XX-H.

Como la señal del poliéter en exceso y del surfactante se llegan a solapar, el valor de DPM no se puede valorar correctamente. Aun así, se puede observar como los valores de DPM son muy cercanos a los que tienen las respectivas siliconas reactivas.

Finalmente, en la Figura VI. 12 se puede observar el cromatograma de GPC resultante de los surfactantes ST1R-Bu-H y ST1R-Me-H. Los PM hallados de ambos surfactantes a través de la técnica GPC han sido agrupados en la Tabla VI. 9. En relación a la DPM, observamos que están por debajo de $DPM=1.10$ manteniendo así los valores de DPM hallados en sus respectivas siliconas reactivas.

Tabla VI. 9: Resultados de GPC para ST1R-R'-H.

Silicona	PM Teórico	GPC Mp	GPC Mn	GPC Mw	GPC Mv	GPC Mz	GPC Mz+1	DPM
ST1R-Bu-H	1500	1821	1500	1615	1700	1713	1794	1.08
ST1R-Me-H	971	1123	992	1062	1118	1128	1188	1.07

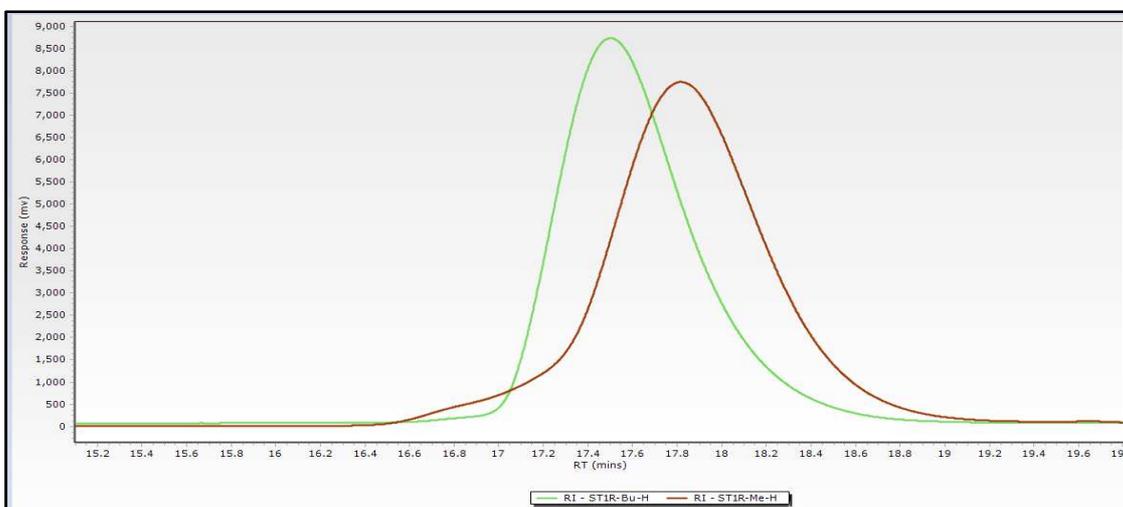


Figura VI. 12: Cromatograma GPC de ST1R-Bu-H y ST1R-Me-H.

CAPÍTULO VI – SURFACTANTES

VI.2.3. Estudio cinético de la reacción de hidrosililación en función del grupo terminal del poliéter

Tal y como se ha comentado anteriormente, los surfactantes se pueden obtener a través de la unión de un esqueleto siloxano con enlaces Si-H reactivos con un poliglicol alilo terminal que según su grupo terminal puede ser *hidroxilo*, *terminación metóxido* o *terminación acetilóxido*. En el presente capítulo, se ha estudiado la cinética de la reacción de hidrosililación para la obtención de surfactantes en función de estos tres posibles grupos. El estudio cinético se ha desarrollado para determinar si el grupo R del poliéter afecta a la velocidad de reacción, determinar los órdenes de reacción de los sustratos y del catalizador, así como la ley de velocidad de reacción. Además, también se plantea obtener la energía de activación y los valores de entropía y entalpía de activación. Para ello, se ha empleado la reacción modelo siguiente:

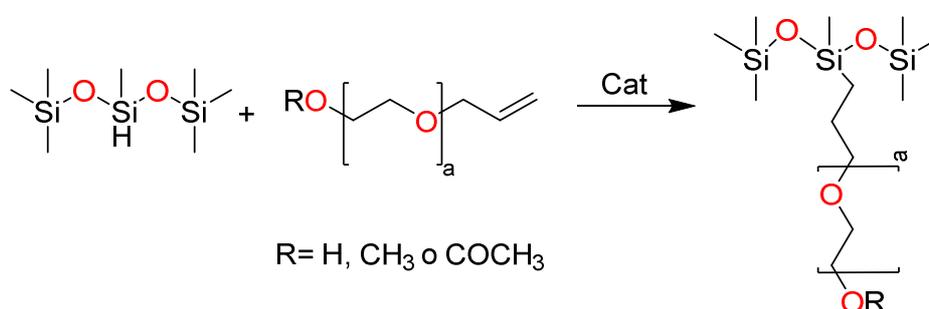


Figura VI. 13: Reacción de hidrosililación para el estudio cinético.

Al trabajar con moléculas simples ya que el poliéter empleado es de $M_w=500$ g/mol, la reacción permite hacer el seguimiento de cada sustrato y del producto formado de forma cuantitativa mediante cromatografía de gases, GC.

Para la realización de los experimentos se ha empleado el método diferencial o método de las velocidades iniciales.²¹⁹ Basados en la reacción modelo de la Figura VI. 13, la ecuación de velocidad para esta es:

$$V_r = K \cdot [\text{Poliéter}]^\alpha \cdot [\text{MD}^{\text{H}}\text{M}]^\beta \cdot [\text{Cat}]^\gamma \quad (\text{Ec.1})$$

Se han realizado varios experimentos variando la concentración inicial de uno de los sustratos y manteniendo fijas las concentraciones iniciales de todos los demás sustratos. Se ha hecho el seguimiento de la reacción durante un período de 5 minutos para calcular la velocidad inicial de la reacción. Reproduciendo el mismo ensayo para cada uno de los sustratos, finalmente se pueden obtener cada uno de los órdenes de reacción parciales y con éstos, la ley de velocidad. Este proceso se ha repetido para cada uno de los distintos poliéteres posibles, reactivo (H), *terminación metóxido* (M) y *terminación acetilóxido* (A).

La representación de $\ln(V_r)$ en función de $\ln[\text{Sustrato}]_0$ da como resultado una recta cuya pendiente es el orden de reacción. Mediante la representación anterior para cada uno de los diferentes sustratos se obtienen los distintos órdenes de reacción iniciales de α , β , y γ . En la Figura VI. 16.B podemos ver dicha representación para el sustrato poliéter para cada uno de los

CAPÍTULO VI – SURFACTANTES

posibles poliéteres. En ella, se puede observar como el pendiente de las tres rectas es muy parecido, aproximadamente 1. Por lo tanto, se concluye que $\alpha=1$. Este valor nos indica que el paso limitante de la reacción implica el poliéter. Para el sustrato de silicona (Figura VI. 16.B), las tres rectas dan para $\beta=0$, indicando que el sustrato de silicona no interviene en el paso limitante de la reacción. Finalmente, en lo que refiere al catalizador, las tres rectas dan $\gamma=2$. De este modo, si recordamos el mecanismo general para este tipo de reacciones catalizadas (Figura VI. 15), se observa que el paso limitante es la coordinación del sustrato alqueno al centro metálico. No obstante, en este paso limitante implica según los resultados cinéticos 2 átomos de Pt, que se puede entender debido a que la actividad catalítica la produce un dímero del centro metálico y no el monómero.

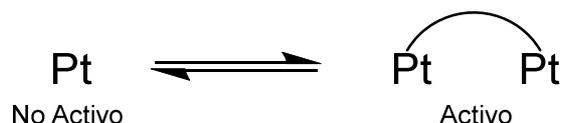


Figura VI. 14: Equilibrio entre la especie no activa (monómero) y la activa (dímero) de Pt.

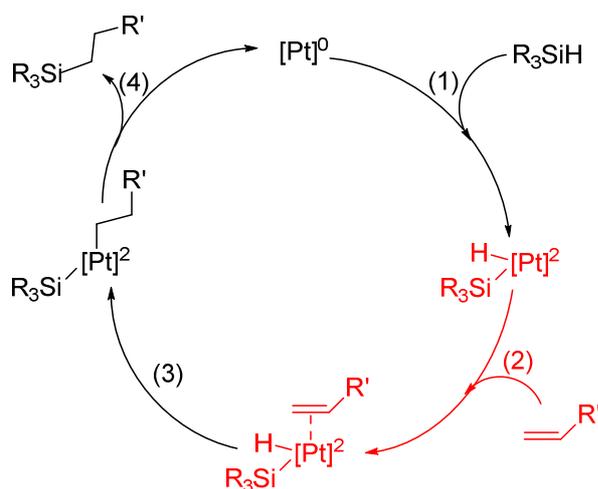


Figura VI. 15: Mecanismo de Charlick-Harrod para la reacción de hidrosililación con catalizador de Pt.

Con los órdenes de reacción parciales hallados, siendo el orden de la reacción total de 3, se obtiene la siguiente ecuación de velocidad:

$$V_r = K \cdot [\text{Poliéter}]^1 \cdot [\text{Cat}]^2 \quad (\text{Ec.2})$$

CAPÍTULO VI – SURFACTANTES

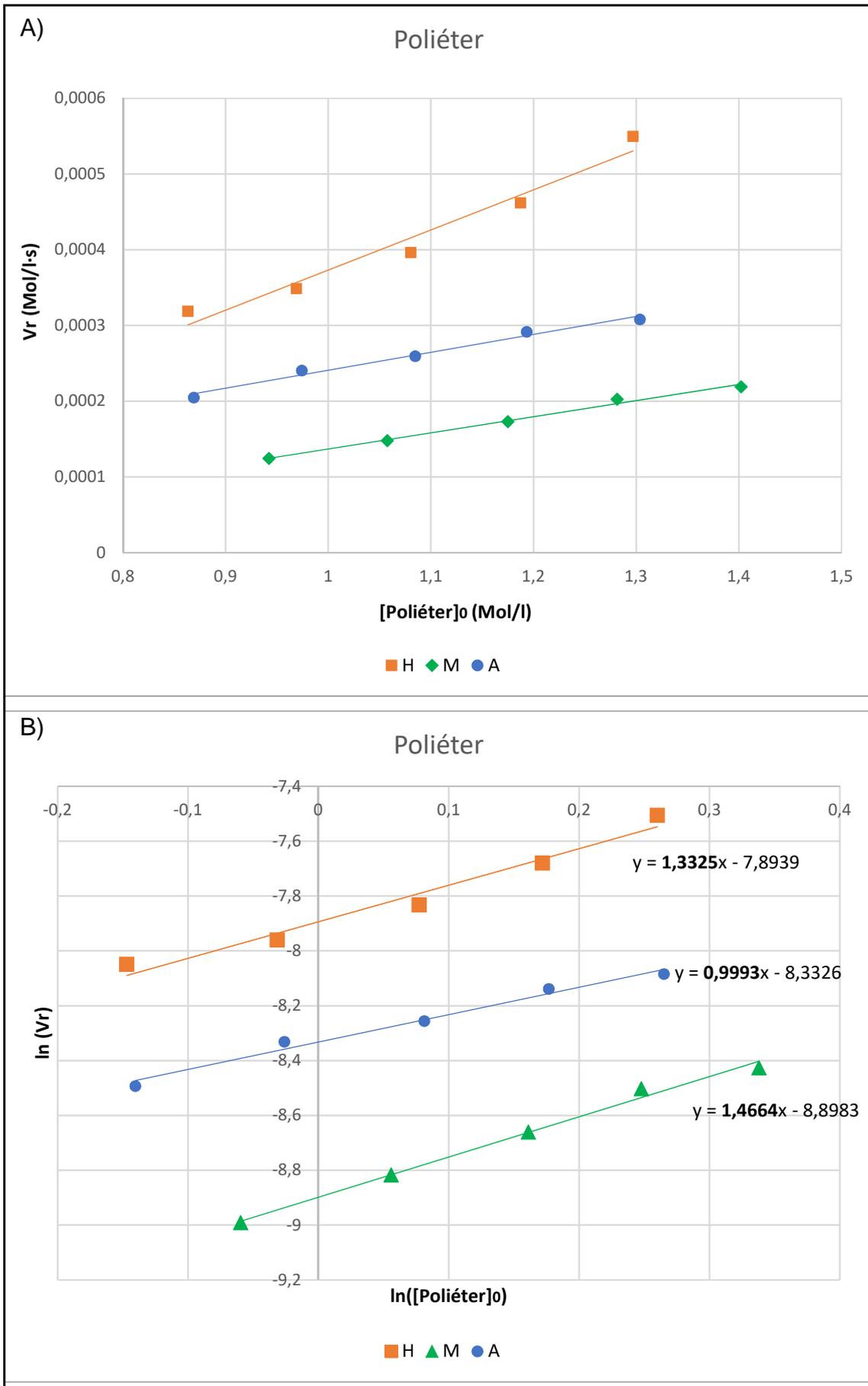


Figura VI. 16: Representación de A) V_r vs $[Sustrato]_0$ y B) $\ln(V_r)$ vs $\ln[Sustrato]_0$ para el sustrato poliéter.

CAPÍTULO VI – SURFACTANTES

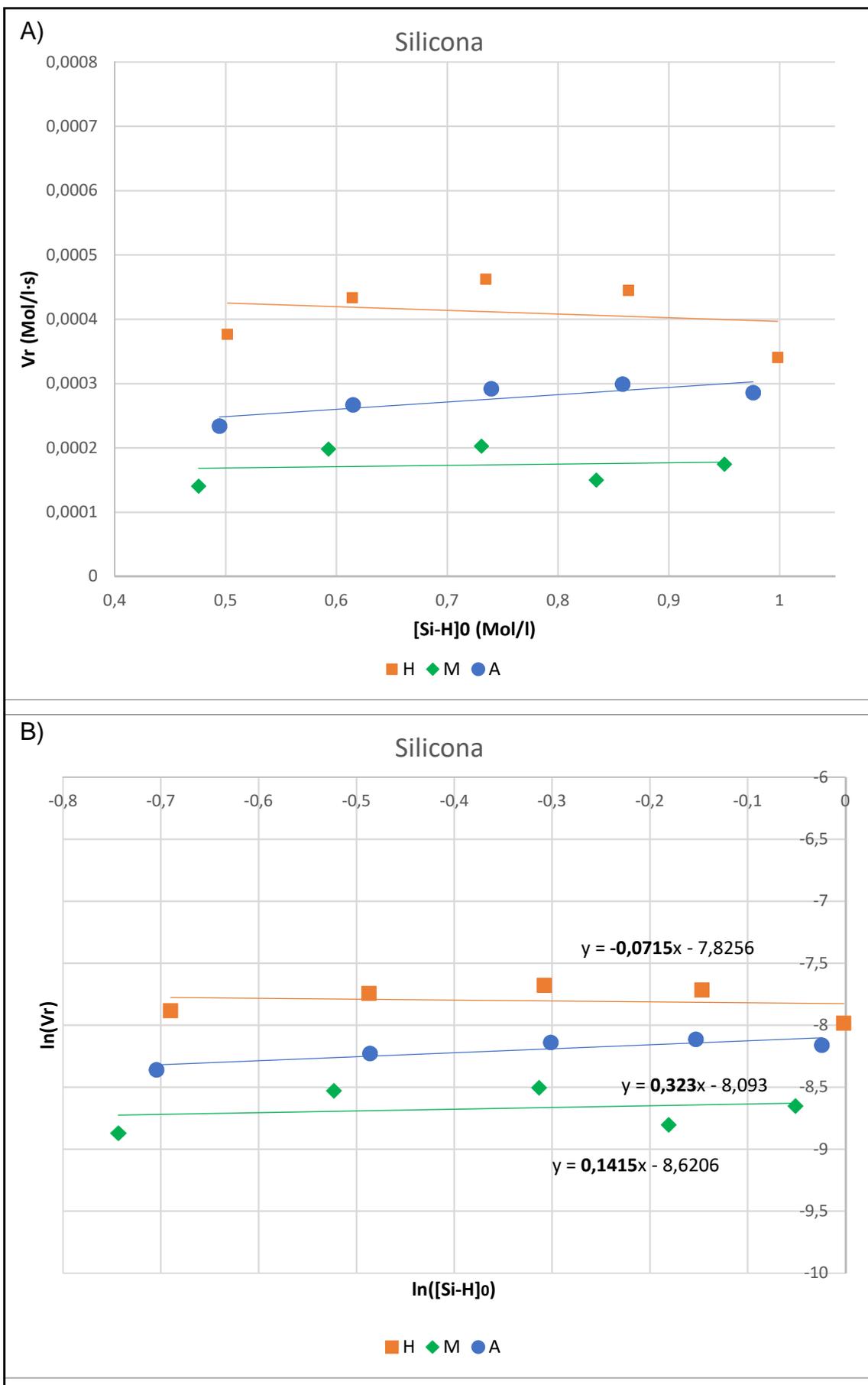


Figura VI. 17: Representación de A) V_r vs $[Sustrato]_0$ y B) $\ln(V_r)$ vs $\ln[Sustrato]_0$ para el sustrato silicona.

CAPÍTULO VI – SURFACTANTES

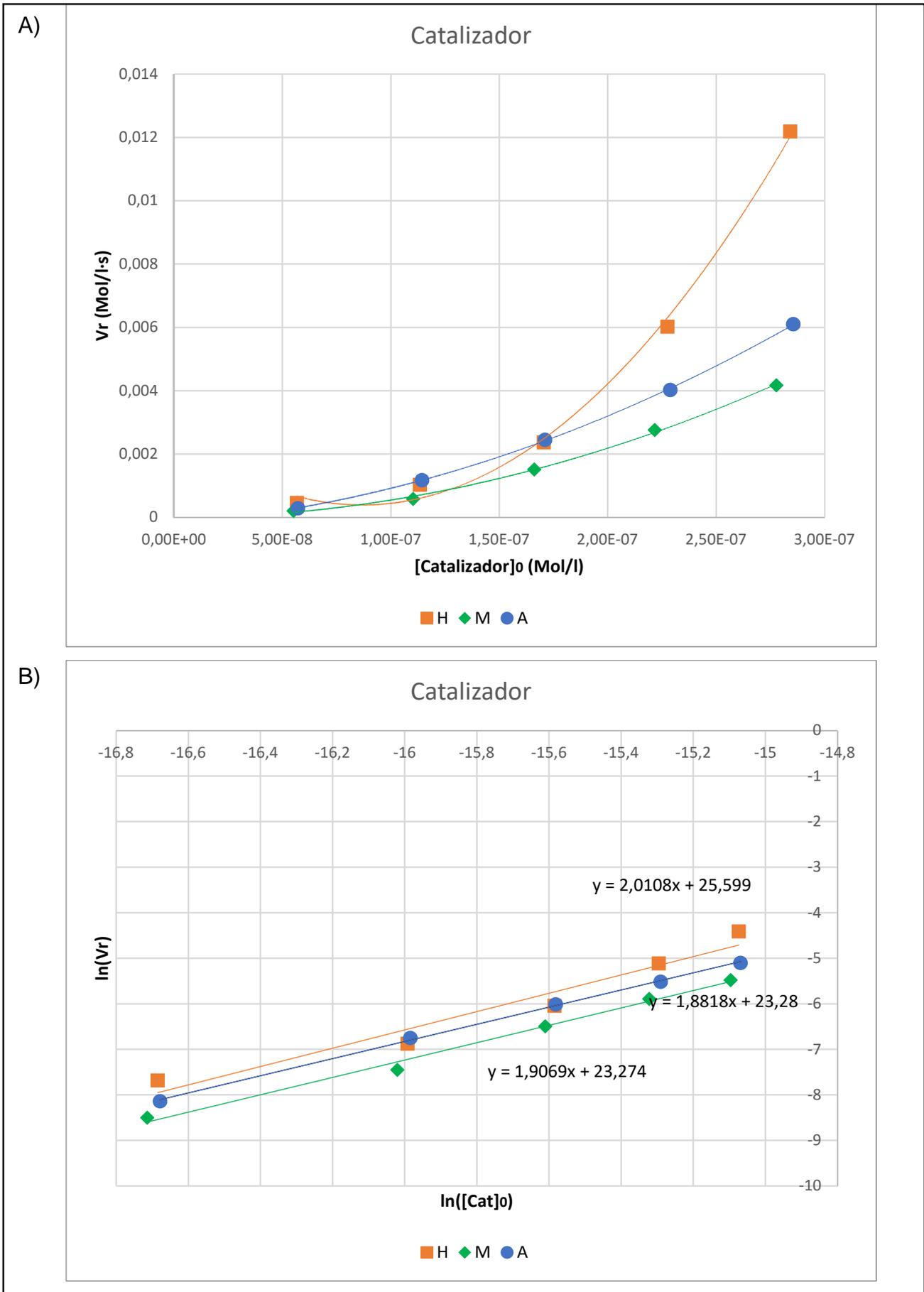


Figura VI. 18: Representación de A) V_r vs $[Sustrato]_0$ y B) $\ln(V_r)$ vs $\ln[Sustrato]_0$ para el catalizador.

CAPÍTULO VI – SURFACTANTES

Como para cada orden de reacción se obtiene el mismo valor para los tres posibles grupos funcionales, se concluye que la reacción de hidrosililación planteada transcurre siempre con el mismo mecanismo de reacción, sin tener en cuenta el grupo funcional terminal del sustrato poliéter. No obstante, cuando se representa la V_r en función de la concentración inicial de cada sustrato (Figura VI. 16.A, Figura VI. 17.A y Figura VI. 18.A) se observa en cada una de ellas como la representación gráfica de los resultados pertenecientes a los poliéteres reactivos (R=H) siempre tienen unos valores de velocidad más grandes que los pertenecientes a los grupos capados. Además, dentro de éstos, los resultados de velocidades obtenidos para *terminación metóxido* son los más lentos. Este hecho también se puede observar con los valores de la constante de velocidad calculados mediante los órdenes de reacción (Tabla VI. 10).

Tabla VI. 10: Constantes de velocidad observadas.

Poliéter	Constante de Velocidad ($l^2 \cdot (mol^2 \cdot s)^{-1}$)
-H	1.08E+11
-M	4.50E+10
-A	7.13E+10

Con los resultados obtenidos de las constantes de velocidad y de las representaciones de V_r vs [Sustrato] se concluye la siguiente relación de velocidades:

$$V_{rH} > V_{rA} > V_{rM}$$

VI.2.4. Estudio de la reacción de hidrosililación con catalizadores no preciosos

La reacción de hidrosililación para la obtención de surfactantes a nivel industrial se lleva a cabo con catalizadores de platino, como el catalizador de Speier o el catalizador de Karstedt. No obstante, al ser catalizadores basados en metales preciosos sus altos costes y la preocupación en la sustentabilidad de éstos por la escasez de Pt y su consumo elevado, ha llevado a incrementar el interés en diseñar catalizadores con metales no preciosos alternativos a Pt. En el presente trabajo, se exponen los ensayos realizados con un conjunto de catalizadores basados sobre todo en Fe, aunque también se ha empleado metales como Ni, Co o Mn. Los ligandos empleados en los distintos catalizadores proporcionan geometrías de coordinación octaédricas y diferentes entornos químicos en la primera esfera de coordinación del metal. Éstos se muestran en la Figura VI. 19.

CAPÍTULO VI – SURFACTANTES

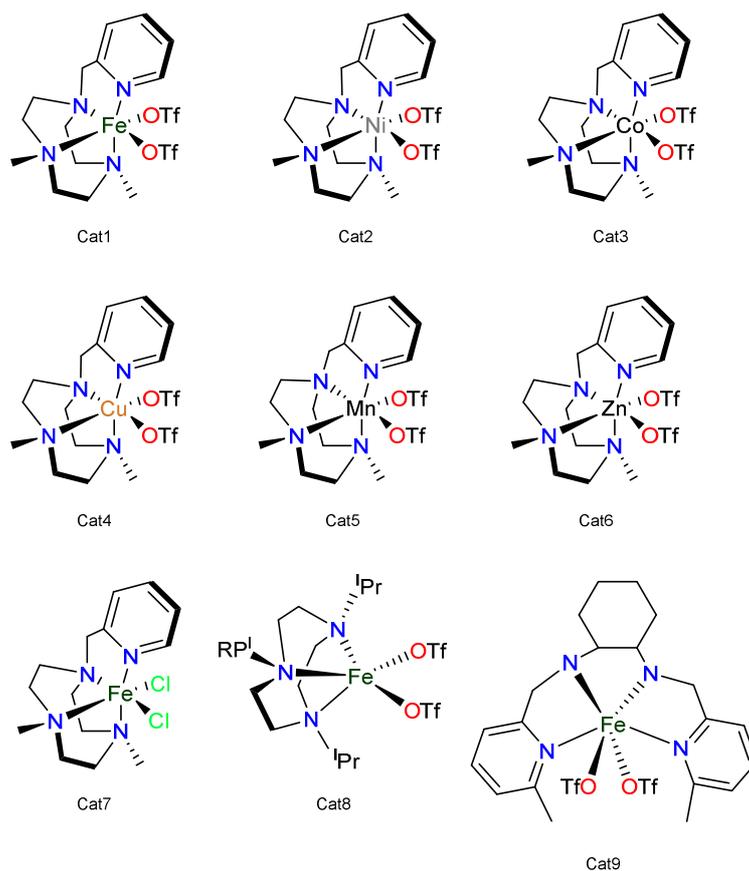


Figura VI. 19: Estructuras de los catalizadores evaluados para la reacción de hidrosililación.

Todos los catalizadores han sido sintetizados tal y como se describen en la literatura²²⁰⁻²²⁴ y se han evaluado en dos reacciones modelos. La primera, mediante la reacción de hexeno y la silicona reactiva terciaria MDHM (Figura VI. 20.A); la segunda, mediante la reacción de hexeno y la silicona reactiva primaria, PhSiH₃ (Figura VI. 20.B).

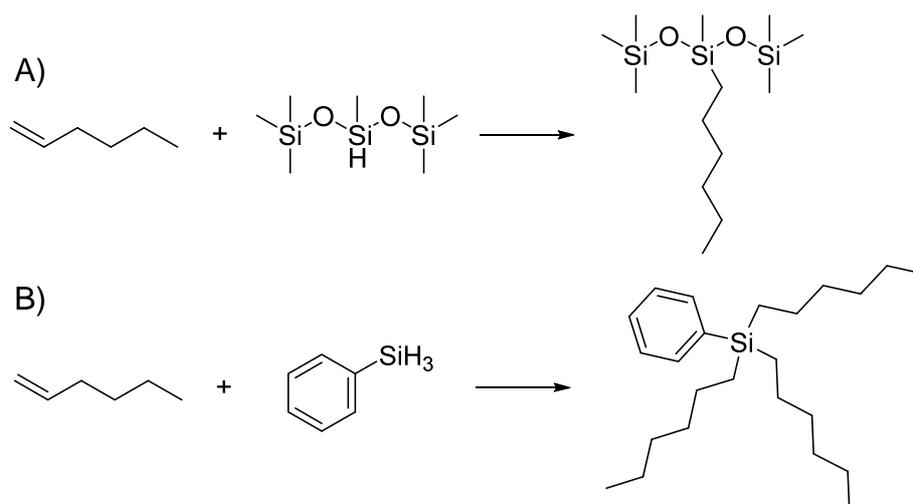


Figura VI. 20: Reacciones modelo para la evaluación de los catalizadores en la reacción de hidrosililación.

Los resultados de las evaluaciones se han agrupado en la tabla siguiente:

CAPÍTULO VI – SURFACTANTES

Tabla VI. 11: Resultados obtenidos de las evaluaciones de los distintos catalizadores.

Catalizador	Reacción A		Reacción B	
	%Conversión	%Rendimiento	%Conversión	%Rendimiento
Karstedt	>99%	>99%	>99%	>99%
Cat1	60	n.r.	56	n.r.
Cat2	n.c	n.r.	n.c	n.r.
Cat3	n.c	n.r.	n.c.	n.r.
Cat4	n.c.	n.r.	n.c.	n.r.
Cat5	n.c.	n.r.	n.c.	n.r.
Cat6	n.c.	n.r.	n.c.	n.r.
Cat7	36	n.r.	6	n.r.
Cat8	n.c	n.r.	n.c.	n.r.
Cat9	10	n.r.	8	n.r.

Podemos observar cómo ningún catalizador ha sido capaz de catalizar la reacción de hidrosililación para ninguna de las dos reacciones planteadas. No obstante, los catalizadores promueven otra reacción que provoca una conversión del reactivo limitante Si-H.

En la reacción A, mediante el uso de la técnica GC-MS y de la técnica espectroscópica $^1\text{H-RMN}$, se ha identificado que el producto obtenido viene por la interacción entre dos moléculas de silicona, donde el enlace Si-H de dos moléculas se rompe para formar un enlace Si-O-Si entre dos moléculas MD^{HM}. De esta forma, indica que los catalizadores son capaces de activar el enlace Si-H, pero no pueden catalizar la incorporación del doble enlace de la olefina en cuestión.

A pesar de la nula reactividad de los catalizadores planteados, en la literatura se han llegado a observar catalizadores la hidrosililación completa de distintos enlaces Si-H, con sustratos MD^{HM}^{170,180} o siliconas reactivas ramificadas (SRR).¹⁸⁰ La mayoría de ellos tienen ligandos tipo “pinza” con grupos fosfinas. No obstante, los carbenos presentan una gran similitud con las fosfinas. Los carbenos son mejores donadores σ con leve carácter de retrodonación π que las fosfinas debido al par de electrones del orbital sp^2 , produciendo así centros metálicos más ricos electrónicamente.²²⁵ De esta manera, se presenta una nueva clase de ligandos tipo pinza (Figura VI. 22) para la posterior obtención del catalizador organometálico (Figura VI. 22) para la evaluación de la reacción de hidrosililación.

CAPÍTULO VI – SURFACTANTES

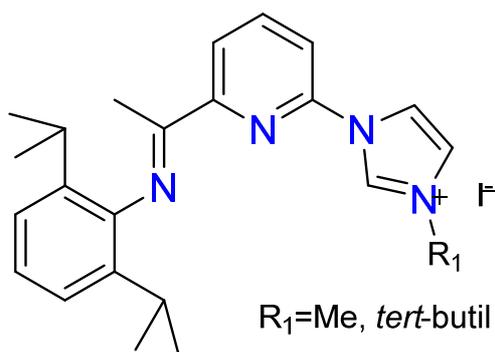


Figura VI. 21: Ligando tipo pinza.

Aunque la obtención de algún ligando se ha llevado a cabo con éxito, en el momento de redactar este proyecto de tesis, no se han encontrado las condiciones óptimas para la metalación con Fe. Ha sido posible la síntesis y purificación del ligando con grupo $R_2 = \text{metilo}$ y la síntesis, aunque no purificación, del ligando con grupo $R_2 = \text{tert-butilo}$. Actualmente se trabaja para poder lograr los distintos complejos.

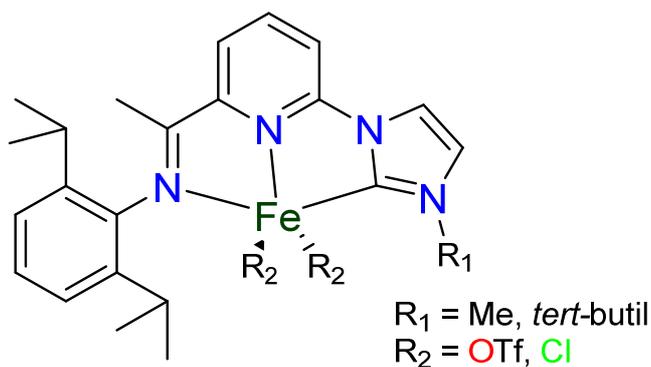


Figura VI. 22: Catalizador tipo pinza planteado para la reacción de hidrosililación.

De esta manera, en este capítulo se han sintetizado con éxito amplio conjunto de surfactantes (STL, STR, STLR, ST1L y ST1T). Éstos han sido caracterizados correctamente mediante espectroscopia de FT-IR, $^1\text{H-RMN}$, $^{29}\text{Si-RMN}$ y cromatografía de GC y GPC, pudiendo calcular el PM y la DPM de cada una de ellas. Con la ayuda de la técnica cromatográfica GPC, se ha podido calcular con mayor exactitud los valores de X e Y, y consecuentemente la relación Y/X de las distintas siliconas. Por otra parte, se han calculado los órdenes de reacción parciales ($\alpha=1$, $\beta=0$ y $\gamma=2$) y total (3) para la reacción de hidrosililación, obteniendo como resultado la ecuación de velocidad $V_r = K^*[\text{Poliéter}]^1[\text{Si-H}]^{0*}[\text{Catalizador}]^2$. En el estudio cinético también se mostró que el grupo funcional del poliéter no modifica el mecanismo de reacción, pero si la velocidad de reacción, siendo $V_{rH} > V_{rA} > V_{rM}$. Finalmente, se ha evaluado un conjunto de catalizadores no preciosos para la reacción de hidrosililación y se ha podido obtener un ligando carbeno de tipo pinza.

CAPÍTULO VI – SURFACTANTES

**CAPÍTULO VII
EVALUACIÓN DE LOS
SURFACTANTES EN
DISTINTAS
FORMULACIONES DE
ESPUMA DE PU**

CAPÍTULO VII – EVALUACIÓN DE LOS SURFACTANTES

VII.1. VISIÓN GENERAL

En el siguiente capítulo se presenta la evaluación de los distintos surfactantes obtenidos en los anteriores capítulos en distintas formulaciones de espuma de poliuretano. Se pretende analizar la relación entre la estructura química de los distintos surfactantes con las propiedades físicas de la espuma de PU. Las distintas formulaciones empleadas se han diferenciado en dos grupos, espumas rígidas y espumas flexibles. Dentro de las espumas flexibles se ha hecho distinción entre espumas flexible bloque convencional ("*slabstock flexible foam*"), espuma flexible de alta resiliencia (HR) o espumas viscoelásticas. Se han evaluado todos los surfactantes sintetizados en cada una de las 4 formulaciones de PU.

Conseguir establecer una relación entre las propiedades físicas de las espumas de PU con las estructuras químicas de los surfactantes permitirá mejorar la comprensión sobre sus efectos en las espumas y diseñar nuevos surfactantes.

VII.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En los capítulos anteriores, se ha llevado a cabo la síntesis de un amplio conjunto de siliconas tensioactivas, surfactantes. Todos ellos han sido evaluados en 4 sistemas distintos de espuma de poliuretano: espuma de poliuretano rígida, espuma de poliuretano flexible en bloque convencional (*slabstock flexible foam*, SFF), espuma de poliuretano flexible de alta resiliencia (*high resilience*, HR) y espuma de poliuretano flexible viscoelástica.

VII.2.1. Propiedades físicas y métodos de ensayo

Los ensayos físicos empleados para el análisis de las espumas de PU se detallan a continuación:

➤ Aspecto visual superficial: Se trata de un análisis visual del aspecto físico que presenta la espuma a nivel superficial. En este caso, se analiza la estabilidad de la piel y si presenta el efecto “*blow off*”, que consiste en la formación de pequeños cráteres superficiales producidos en la desgasificación de la espuma.

➤ Aspecto interior, celda: En este caso se analiza el aspecto visual interior de la espuma. Se trata de analizar la estructura interior de la espuma, para poder observar homogeneidad de las celdas en cualquier región de la espuma, el tamaño de la celda y si estas celdas son abiertas o cerradas.

➤ Densidad: Parámetro físico que relaciona el peso de espuma por unidad de volumen (Kg/m^3) Es un parámetro muy importante ya que, en función del uso esperado de la espuma, una densidad menor o superior puede ser un factor decisivo.

➤ Force to Crush (FtC): El FtC es la fuerza necesaria para comprimir una espuma de dimensiones determinadas hasta cierta deformación. Normalmente se mide en N y la deformación en espumas flexibles suele ser del 75% mientras que para las espumas rígidas suele ser del 5%.

➤ Estabilidad dimensional: La estabilidad dimensional es un parámetro que se mide en las espumas de poliuretano rígidas. Cuando una espuma crece lo hace en tres dimensiones, pero solo en dos direcciones, horizontal y vertical. De esta forma, las pequeñas burbujas de CO_2 que se producen y que actúan como agente espumante químico quedan retenidas en el interior de la espuma rígida. No obstante, la velocidad de crecimiento en ambas direcciones (horizontal y vertical) puede ser distinta, produciendo que estas burbujas de gas no sean totalmente redondas, sino más bien ovaladas en una dirección u otra. De este modo, el FtC en una dirección y en otra puede variar. Mediante la división entre el FtC de una pieza cortada horizontalmente y el FtC de una pieza cortada verticalmente se puede obtener la estabilidad dimensional, ya que cuanto más cercano a 1 sea este factor significará que la espuma crece por igual en ambas direcciones.

CAPÍTULO VII – EVALUACIÓN DE LOS SURFACTANTES

➤ Índice de viscoelasticidad (IdV): Dentro de las espumas flexibles viscoelásticas existen de distinto índice de viscoelasticidad, lo que denominamos la determinación del efecto neumático. Este efecto se produce debido a que cuando una espuma de celdas cerradas y apretadas se comprime, ésta necesita tiempo para volver a tomar aire para recuperar su estado inicial. De este modo, este tipo de celdas hacen que la espuma necesite un mayor tiempo de recuperación, actuando contra la rápida reexpansión. Este índice se puede determinar de varias maneras, en el presente estudio, se determina el tiempo necesario para recuperar su estado original después de una deformación de compresión.

➤ Conductividad térmica, lambda (λ): Es la capacidad que tiene un material para conducir el calor a través de sí mismo. En este caso, es un valor solicitado por los clientes que hacen espuma rígida para paneles aislantes o para espuma rígida de proyección. Se utilizada para determinar la capacidad aislante de la espuma fabricada y se identifica como lambda, λ .

➤ Resistencia al fuego: Es la capacidad que tiene un material para resistir la combustión de sí mismo. Hay varias metodologías para determinar la resistencia al fuego, para espuma de poliuretano rígida el método más común es el método alemán TEST B2; para espuma de poliuretano flexible convencional en bloque el método americano CALIFORNIA TB-117 es el más habitual.

➤ VOC: En las últimas décadas el interés en la determinación de las emisiones de compuestos orgánicos en espuma de poliuretano ha ido creciendo. Dichas emisiones están clasificadas en VOC (compuestos orgánicos volátiles) y en FOC (del término inglés *Fogging*). La reducción de la presencia de estos compuestos volátiles en espuma de poliuretano ha ido creciendo sobre todo para espumas flexibles HR y bloque convencional. Para el análisis de los VOC, se ha empleado la metodología alemana VDA278 juntamente con GC. Aunque las emisiones de una espuma vienen dadas por los distintos componentes de la formulación empleada, en la presente tesis se ha estudiado las emisiones procedentes de los surfactantes.

VII.2.2. Espuma de poliuretano rígida

La espuma de poliuretano rígida es uno de los mejores materiales de aislamiento térmico. Debido a ello, se utiliza en un amplio campo de aplicaciones, como en electrodomésticos (refrigeradores, congeladores, etc.), para la industria de la construcción (paneles sándwich, paneles aislantes, etc.), entre otros. Aunque su baja conductividad térmica es su principal cualidad, hay otras características importantes como la adhesión a materiales de revestimiento, una excelente resistencia mecánica o la resistencia al fuego.

Habitúan a tener unas densidades entre 30 y 40 kg/m³ y suelen ser fabricadas mediante un agente espumante físico. De esta forma, el surfactante escogido no sólo tiene que tener propiedades reguladoras y estabilizadoras de celda, sino que también debe incluir propiedades emulsificantes para garantizar una buena mezcla del sistema de poliuretano empleado con el agente espumante físico escogido.

Los parámetros que se han analizado para este tipo de espumas son los siguientes:

CAPÍTULO VII – EVALUACIÓN DE LOS SURFACTANTES

- Aspecto visual exterior
- Aspecto visual interior / tamaño celdas
- FtC / Estabilidad dimensional
- Resistencia al fuego
- Conductividad térmica

Se ha hecho un barrido de cada uno de los surfactantes sintetizados en los anteriores capítulos haciendo espumas de 5l de volumen en sistema MDI con pentano como agente espumante físico. En este primer ensayo se ha detectado que únicamente los STR o STLR son capaces de estabilizar el sistema de poliuretano rígida (Figura VII. 1.A). Todos los otros surfactantes han presentado problemas de inestabilidad, presentando defectos de colapsos (Figura VII. 1.B). No obstante, de entre los STR y los STLR se ha observado como todos los STLR presentan a la vez peor aspecto superficial y peor aspecto visual interior que sus equivalentes STR. De este modo, los surfactantes de estructura STR son los más adecuados para el sistema de espuma de poliuretano rígida escogida.

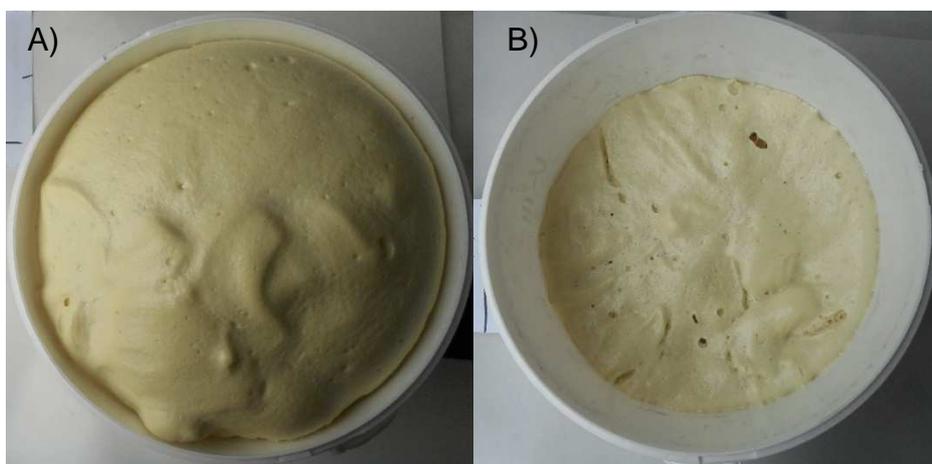


Figura VII. 1: Espumas rígidas A) Buen rendimiento B) Colapsada.

De entre éstos, los que parecen dar mejor aspecto visual tanto exterior como interior son los de bajo peso molecular con ramificación media/alta, los de medio peso molecular con ramificación baja/media y los de alto peso molecular con ramificación baja. En referente al grupo terminal, en este primer ensayo no parece tener grandes impactos para el sistema de espuma de poliuretano rígida escogida. Con estos primeros resultados, se diseñan 15 nuevos surfactantes (STA) modificando también el contenido de OE/OP y se han realizado espumas de 27l en molde abierto para el análisis de los distintos parámetros en espuma rígida.

CAPÍTULO VII – EVALUACIÓN DE LOS SURFACTANTES

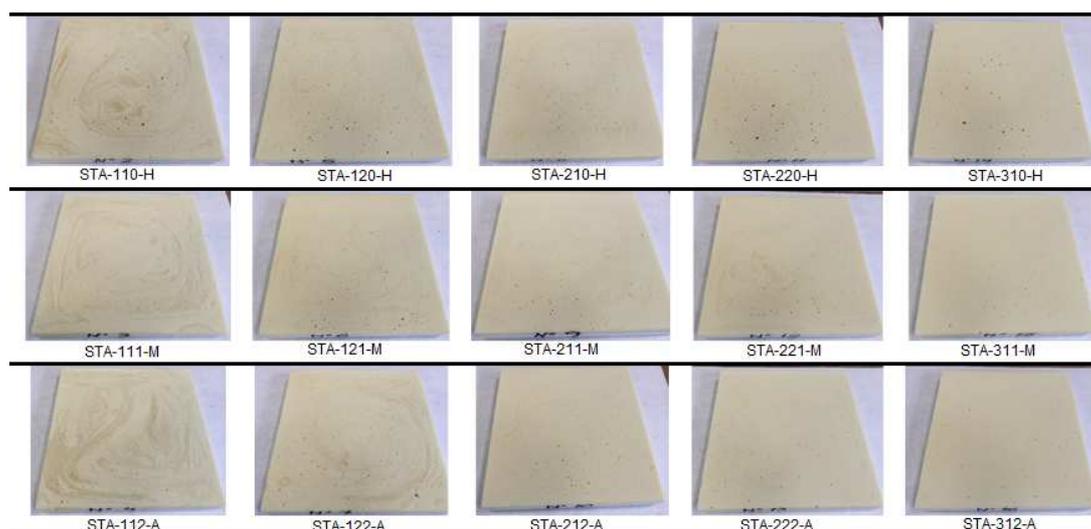


Figura VII. 2: Corte transversal de cada una de las espumas rígidas fabricadas con los STA.

Los resultados obtenidos en las segundas espumas han mostrado que los surfactantes de bajo peso molecular con alto contenido en OE (100%OE), es decir, STA-110-H, STA-111M, STA-112-A, STA-120-H, STA-121-m y STA-122-A, dan un mal resultado, provocando aguas en el aspecto interior como se puede apreciar en la Figura VII. 2, característico de una mala emulsificación del sistema. Los surfactantes con peso molecular medio con un porcentaje medio de OE (75%OE) y los surfactantes de peso molecular alto con un bajo porcentaje de OE (50%OE) dan espumas rígidas con buen aspecto exterior e interior. En la Tabla VII. 1 se resumen todos los resultados obtenidos de las espumas obtenidas con los distintos surfactantes sintetizados.

Tabla VII. 1: Resultados obtenidos de los parámetros físicos de las distintas espumas rígidas.

Surfactant	Densidad (kg/m ³)	B2 (cm)	Lambda (mW/mK)	Fh (N)	Fv (N)	I.E.D
STA-110-H	29,3	10	23,23	5,98	12,21	2,04
STA-111-M	30,2	9-10	23,49	6,87	12,12	1,76
STA-112-A	29,5	9	23,94	6,03	11,97	1,98
STA-120-H	29,7	10	22,88	5,94	12,56	2,12
STA-121-M	30,4	9	22,75	6,57	14,03	2,13
STA-122-A	29,9	9	23,04	6,43	12,70	1,98
STA-210-H	29,9	9	22,77	5,00	12,26	2,45
STA-211-M	30	9	22,53	5,35	13,59	2,54
STA-212-A	29,8	9	22,52	5,59	13,49	2,41
STA-220-H	30,6	9-10	22,47	5,98	13,29	2,22
STA-221-M	30,2	8-9	22,55	5,94	13,54	2,28
STA-222-A	30,1	8-9	22,59	6,18	13,64	2,21
STA-310-H	29,3	9	22,46	5,69	12,70	2,23
STA-311-M	30,1	9-10	22,46	5,30	12,65	2,39
STA-312-A	30,2	9	22,52	5,40	12,75	2,36

CAPÍTULO VII – EVALUACIÓN DE LOS SURFACTANTES

En primer lugar, se puede observar que todos los surfactantes empleados han dado como resultado una densidad de aproximadamente 30kg/m^3 . Del mismo modo, también se puede observar como en la formulación empleada, en el análisis de resistencia al fuego (B2) todas las espumas han producido una llama parecida, de unos 9 centímetros. Es posible que el retardante de llama TCPP sea el responsable de no apreciar mucha diferencia entre los distintos surfactantes. En lo referente a la conductividad térmica, se puede observar una ligera disminución de los valores de λ a medida que se aumenta el peso molecular del surfactante y se reduce el porcentaje de OE dentro del surfactante. Finalmente, en lo que se refiere a la estabilidad dimensional se puede observar el efecto contrario al visto para la conductividad térmica. Se han obtenido unos mejores valores para aquellos surfactantes de peso molecular inferior con alto contenido de OE. De este modo, nos indicaría que no se pueden obtener espumas con una buena estabilidad dimensional sin afectar a la conductividad térmica, y viceversa. Así, en función de la aplicación final de la espuma de poliuretano rígida se escogerá un surfactante u otro, en función de la propiedad que se quiera priorizar.

El grupo terminal no parece tener gran influencia en los resultados de la espuma de poliuretano rígida. El grupo terminal, en cambio, es importante en otras espumas como los sistemas monocomponente (*one componen foam*, OCF) y en espumas donde se deba mezclar el isocianato con el surfactante previamente a su uso.

VII.2.3. Espuma de poliuretano flexible en bloque convencional

La espuma de poliuretano flexible convencional se emplea para una gran variedad de usos, pero está focalizada en el confort para sillones, sofás o colchones. Estas espumas son fabricadas en un gran rango de densidades, des de muy bajas $d < 10\text{kg/m}^3$ con la ayuda de agentes espumantes físicos como el CO_2 o el diclorometano, hasta densidades elevadas $d > 25\text{kg/m}^3$. La producción de espuma flexible convencional se puede realizar mediante procesos continuos o discontinuos con la ayuda de moldes. Según las condiciones de producción, las densidades en que se trabajen y el *blowing agent* empleado, se debe trabajar con un surfactante o con otro, cumpliendo así los requisitos del sistema.

Se ha realizado un *screening* con cada uno de los surfactantes sintetizados en los anteriores capítulos haciendo espumas de 5l de volumen en sistema TDI con diclorometano como agente espumante físico. Los parámetros que se han analizado para este tipo de espumas son los siguientes:

- Aspecto visual exterior
- Aspecto visual interior
- FtC / Estabilidad dimensional
- Densidad

CAPÍTULO VII – EVALUACIÓN DE LOS SURFACTANTES

Con la fabricación de estas espumas se ha detectado que únicamente los surfactantes STR y STLR son capaces de estabilizar sistemas de espumas flexibles convencionales (Figura VII. 3.A). Todos los otros surfactantes sintetizados no son lo suficientemente estabilizadores y hacen colapsar la espuma (Figura VII. 3.B).

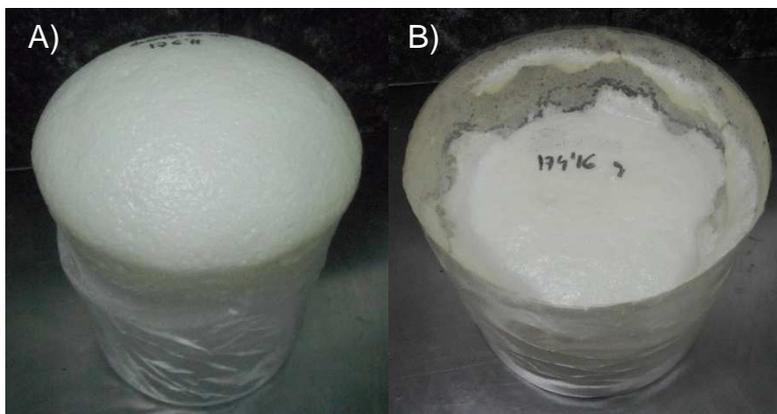


Figura VII. 3: Espumas flexible convencional A) Buen rendimiento B) Colapsada.

No obstante, dentro de los surfactantes STR y STLR no todos han funcionado satisfactoriamente. Los resultados obtenidos de las espumas se han resumido a continuación: (Taula VII.2).

Tabla VII. 2: Resultados obtenidos de los parámetros físicos de las distintas espumas flexibles convencionales. *C=Celda cerrada, A=Celda Abierta, Número Romano=A mayor número celda más fina.

Surfactante	FtC (75%, N)	Densidad (kg/m ³)	Aspecto exterior	Aspecto Interior / Celda*
STR-5005-H	2329,82	29,8	6	C-IV
STR-5010-H	1855,74	29,1	5,5	C-IV
STR-5015-H	1783,74	28,4	5	C-III
STR-5020-H	1645,62	27,3	5	C-II
STR-8005-H	1733,73	27,6	7	C-IV
STR-8010-H	1643,01	26,7	6	C-V
STR-8015-H	1474,74	25,5	5	C-III
STR-8020-H	1439,09	25,3	5	C-II
STR-5015-M	920,36	28,3	5	A-IV
STR-5015-A	732,52	28,9	5	A-IV
STR-8015-M	1010,34	29,7	5,5	A-V
STR-8015-A	841,31	33,8	5	A-V
STLR-5015-H	771,09	26,5	5,5	C-IV
STLR-8015-H	844,15	30,8	5	C-VI
STLR-5015-M	948,23	32,7	5,5	A-V
STLR-8015-M	1050,13	28,0	6	A-VI
STLR-5015-A	870,7	30,7	5	A-IV
STLR-8015-A	880,26	33,5	6,5	A-VII

CAPÍTULO VII – EVALUACIÓN DE LOS SURFACTANTES

Como se puede observar en la tabla anterior, sólo aquellos surfactantes de alto peso molecular con ramificación media-baja ($Y/X < 20$) han sido capaces de estabilizar el sistema, altas ramificaciones no han trabajado suficientemente bien y la espuma ha colapsado. Este hecho se produce tanto en STR como en STLR. Además, se puede observar como a medida que se aumenta la ramificación las fuerzas de compresión disminuyen a la vez que sus densidades también. No obstante, la estructura celular interna parece empeorar a medida que aumenta la ramificación. De este modo, a medida que se aumenta la ramificación se aumenta rendimiento, menor densidad y fuerzas más bajas, pero se disminuye la estabilidad obteniendo peores estructuras celulares internas. Por el contrario, si se disminuye la ramificación del surfactante se aumenta el poder estabilizante de éste. Así pues, en sistemas muy críticos de densidades muy bajas se emplearía surfactantes con ramificación baja y para sistemas no tan críticos se emplearía surfactantes con ramificaciones medias.

Se puede observar también como todas aquellas espumas realizadas con surfactantes reactivos han dado estructura celular cerrada (Figura VII. 4), se puede apreciar porque en las estructuras de la celda hay una especie de tela que cierra la cavidad. Por el contrario, aquellas espumas fabricadas con surfactantes capados han dado estructura celular abierta (Figura VII. 5), se puede observar como esta especie de tela no existe. Este hecho es importante ya que en sistemas de espuma de poliuretano flexible convencional se busca apertura celular.

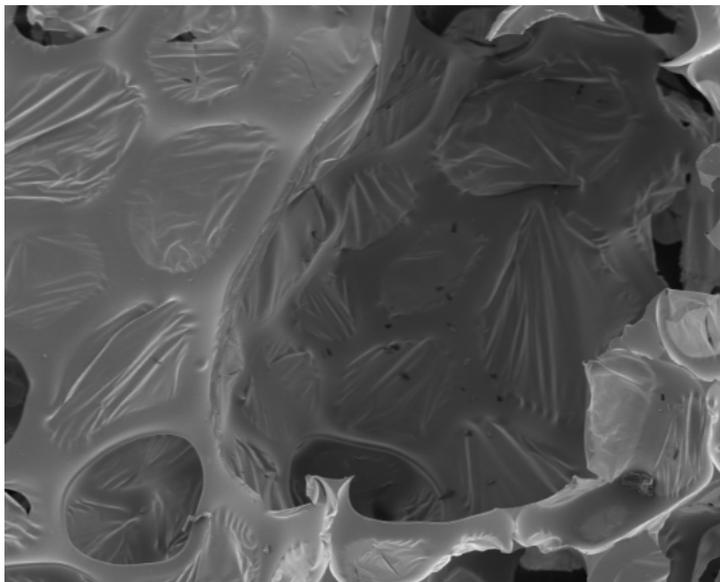


Figura VII. 4: Imagen mediante microscopio SEM de una espuma SFF con celdas cerradas.

CAPÍTULO VII – EVALUACIÓN DE LOS SURFACTANTES

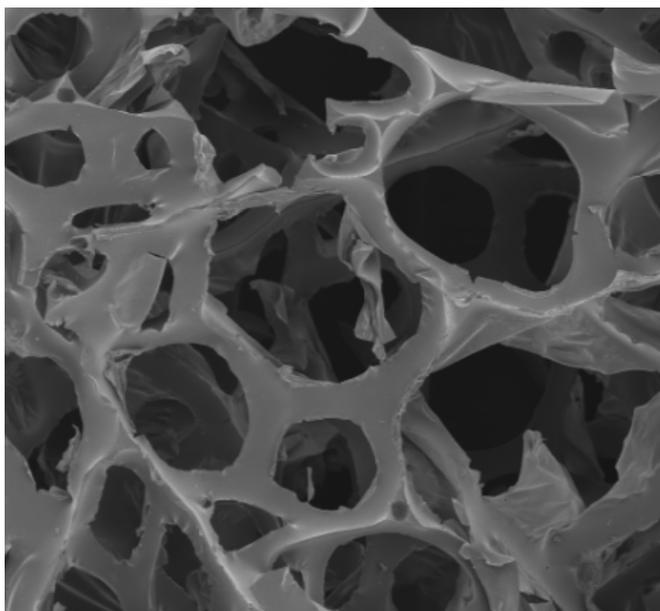


Figura VII. 5: Imagen mediante microscopio SEM de una espuma SFF con celdas abiertas.

Además, el uso de surfactantes capados parece mejorar el aspecto tanto exterior como interior de la espuma obteniendo también valores de fuerza de compresión más bajos que los equivalentes surfactantes reactivos siendo los *terminación acetilóxido* los surfactantes que dan valores más bajos de fuerza de compresión.

Entre los STR y los STLR se observa que los STLR dan unas fuerzas de compresión más bajas y un aspecto interior mejor que los equivalentes STR, otorgando así mejor rendimiento en los STLR que en los STR. Aun así, los resultados obtenidos en la mayoría de los casos no son suficientemente buenos, ya que la estructura celular interna ha presentado bastantes defectos. Por este motivo y observando el hecho que los surfactantes de mayor peso molecular con menor ramificación parecen encajar mejor, se han fabrico espumas con los surfactantes STA-310-H, STA-311-M y STA-312-A.

Tabla VII. 3: Resultados obtenidos de los parámetros físicos de las distintas SFF con los surfactantes STA. *C=Celda cerrada, A=Celda Abierta, Número Romano=A mayor número celda más fina.

Surfactante	FtC (75%, N)	Densidad (kg/m ³)	Aspecto exterior	Aspecto Interior / Celda*
STA-310-H	986,98	22,4	7	C-IV
STA-311-M	788,87	21,85	8,5	A-VII
STA-312-A	655,83	20,45	9	A-IX

En la anterior tabla se muestra que cuando se disminuye el porcentaje de OE (pasando de 75% a 50%) las espumas flexibles convencionales mejoran notablemente. Utilizando el mismo sistema, se obtienen espumas de menor densidad con valores de fuerza de compresión más bajos. Del mismo modo, también se obtiene una estructura celular mejor, con celdas más pequeñas.

CAPÍTULO VII – EVALUACIÓN DE LOS SURFACTANTES

VII.2.4. Espuma de poliuretano flexible de alta resiliencia, HR

Se denomina espuma de poliuretano flexible de alta resiliencia o espuma HR (*High Resilience*), a aquella espuma flexible cuya densidad normalmente varía entre 30-50 kg/m³ que se caracteriza por una pérdida baja de histéresis, con un alto poder de amortiguación y tiene que superar el 45% de resiliencia²²⁶ (relación entre la altura de rebote y la altura inicial de una pelota con dimensiones y pesos determinados, UNI6357). Este tipo de espuma se puede hallar en sistemas de crecimiento libre o en sistemas moldeados.

Las espumas HR son normalmente empleadas para la fabricación de colchones o para el sector del automóvil. Es en este último sector sobre todo donde hay un gran interés en reducir los VOC de la espuma. De este modo, en los últimos años ha crecido el interés en el diseño de nuevos surfactantes para espuma HR con bajas emisiones de VOC, pero sin perder las propiedades de la espuma HR. Además, en algunos mercados como el oriental, también hay fuerte interés en la disminución del olor debido a compuestos aldehídos.

Por otro lado, las espumas HR normalmente contienen en su interior celdas cerradas, lo que provoca el efecto *shrinkage* en la espuma, es decir, un encogimiento de la espuma en todo su volumen (Figura VII. 6. A). De este modo, se tiene que escoger el surfactante más idóneo para cada formulación teniendo en cuenta el poder estabilizante del surfactante sin provocar *shrinkage* en la espuma con el mínimo contenido en VOC. Teniendo esto en cuenta, los parámetros que se han analizado para este tipo de espumas son los siguientes:

- Aspecto visual exterior
- Aspecto visual interior / tamaño celdas
- FtC / obertura celular
- Contenido de VOC.

Se ha hecho un *screening* de cada uno de los surfactantes sintetizados en los anteriores capítulos haciendo espumas de 1l de volumen. En este primer ensayo se ha determinado el poder estabilizante de cada surfactante para espumas HR en formulaciones TDI, es decir, observar que el surfactante sea suficientemente potente para estabilizar la formulación sin presentar efectos negativos de *shrinkage*, de modo que la espuma final presente mejor aspecto que la espuma resultante sin surfactante. Los resultados se comentan a continuación.

Todos los surfactantes de tipo STR y STLR han presentado problemas de *shrinkage* (Figura VII. 6.A). Los surfactantes de tipo STL y ST1T de peso molecular elevado ($D_x > 15$) también presentan problemas de *shrinkage*. No obstante, los surfactantes de tipo STL y ST1R de bajo peso molecular ($D_x \leq 15$) hacen crecer la espuma sin presentar problemas de *shrinkage*, pero con algún defecto de estabilidad (Figura VII. 6.B). Los surfactantes ST1R son los que presentan mejores resultados, sin problemas de *shrinkage* ni defectos de estabilidad.

CAPÍTULO VII – EVALUACIÓN DE LOS SURFACTANTES

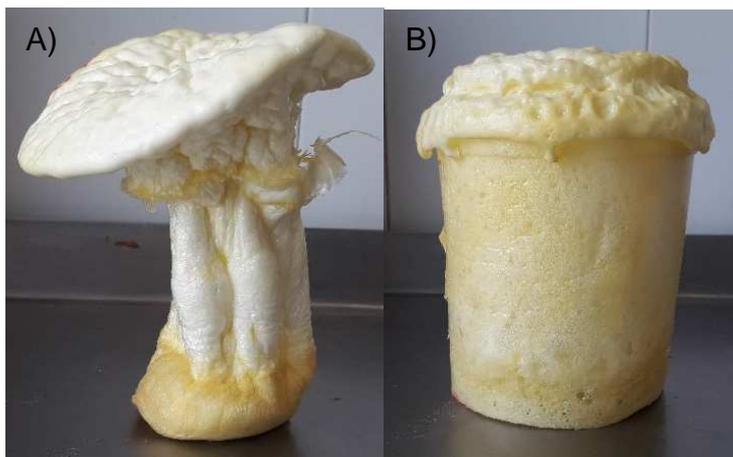


Figura VII. 6: Espumas flexible HR A) Problemas de “sinking” B) Buen rendimiento.

Se puede observar pues, que para sistemas de espuma de poliuretano de alta resiliencia los surfactantes más adecuados son aquellos que presentan un bajo peso molecular. A partir de estos primeros resultados, se diseña un conjunto de 24 surfactantes de tipo STL y ST1R, los cuales han sido probados en dos formulaciones de espuma HR distintas, una basada en sistema TDI y la otra en sistema MDI.

Tal y como se ha comentado en capítulos anteriores, hay surfactantes que actúan más como reguladores de celda y otros que actúan más como estabilizadores. En el primer caso, las dosis empleadas son bajas y suelen usarse más frecuentemente en sistemas MDI, ya que la propia formulación es bastante estable. En cambio, en sistemas TDI suelen utilizarse surfactantes estabilizadores, con dosis más altas, ya que estas formulaciones son más inestables. De este modo, en el sistema TDI se ha trabajado con unas dosis de 0.5pphp (partes por cada 100 partes de poliol) para buscar el caso más crítico para observar el poder estabilizante de los surfactantes, mientras que en el sistema MDI se ha trabajado con la misma dosis (0.5pphp) para poder observar una regulación de celda sin presentar problemas de *sinking* debidos a una estabilización excesiva del surfactante.

CAPÍTULO VII – EVALUACIÓN DE LOS SURFACTANTES

	RAI-250-M	RAI-350-M	RAI-500-M	RAI-350-H	RAI-500-H	RAI-500-A
$^HMD_7M^H$						
	STA-1	STA-2	STA-3	STA-4	STA-5	STA-6
MD_2D^HM						
	STA-11	STA-12	STA-13	STA-14	STA-15	STA-16
MD^H_2M						
	STA-21	STA-22	STA-23	STA-24	STA-25	STA-26
MD^HM						
	STA-31	STA-32	STA-33	STA-34	STA-35	STA-36

Figura VII. 7: Espumas HR en sistema TDI.

CAPÍTULO VII – EVALUACIÓN DE LOS SURFACTANTES

De este modo, se realizaron espumas con los 24 surfactantes de unos 15l de volumen en un molde abierto (Figura VII. 7). Tal y como se puede observar en la imagen, solo 6 de los 24 surfactantes ofrecieron un buen rendimiento con lo que se refiere a la estructura celular superficial e interna. Los otros surfactantes presentaron problemas de *shrinkage* debido a una estructura celular demasiado cerrada. En la formulación de TDI, la densidad media obtenida fue de 33 kg/m³, pero las densidades obtenidas mediante los seis mejores surfactantes fueron ligeramente menores a 31 kg/m³. En la formulación MDI, la densidad de las espumas fue de 48 kg/m³ mientras que las densidades obtenidas con los seis mejores surfactantes estuvieron alrededor de 45 kg/m³. Se puede observar pues como en ambas formulaciones los 6 surfactantes ofrecen unos rendimientos mejores con respecto a los otros surfactantes diseñados. Además, se puede apreciar como todos aquellos surfactantes de tipo *terminación acetilóxido* (R=COCH₃) y reactivos (R=H) han producido problemas de *shrinkage*. De este modo, nos indica que los surfactantes *terminación metóxido* (R=CH₃) son los más adecuados para formulaciones HR.

A partir de estos resultados, se han preparado espumas moldeadas con los 6 mejores surfactantes para poder medir la fuerza de compresión (FtC) (75% de deformación y 10 mediciones seguidas, F1 - F10) para ambas formulaciones, TDI y MDI (Figura VII. 8 y Figura VII. 9 respectivamente). Las espumas moldeadas obtenidas en sistema TDI han presentado una densidad de 40 kg/m³, mientras que las espumas obtenidas en sistema MDI han presentado una densidad de MDI 67 kg/m³. Estos resultados han sido comparados con un surfactante estándar del mercado para estas aplicaciones y con un blanco sin surfactante.

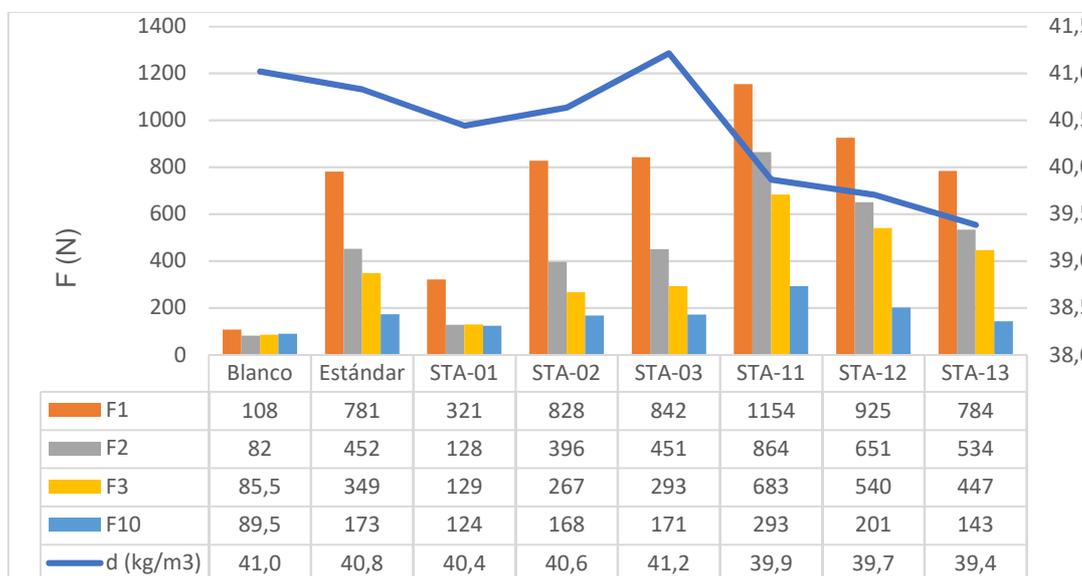


Figura VII. 8: Resultados obtenidos de FtC y densidades de los STA en espumas HR con sistema TDI.

Para el sistema TDI, se puede observar como los surfactantes STA-02, STA-03, STA-12 y STA-13 tienen fuerzas de compresión muy parecidas al estándar. El surfactante STA-01 incluso mejora los valores de FtC del estándar, ya que estos son inferiores indicando una mayor obertura celular de la espuma. Para el sistema MDI, observamos como STA-02, STA-03, STA-11 y STA-12 presentan unas fuerzas de compresión muy parecidas al estándar.

CAPÍTULO VII – EVALUACIÓN DE LOS SURFACTANTES

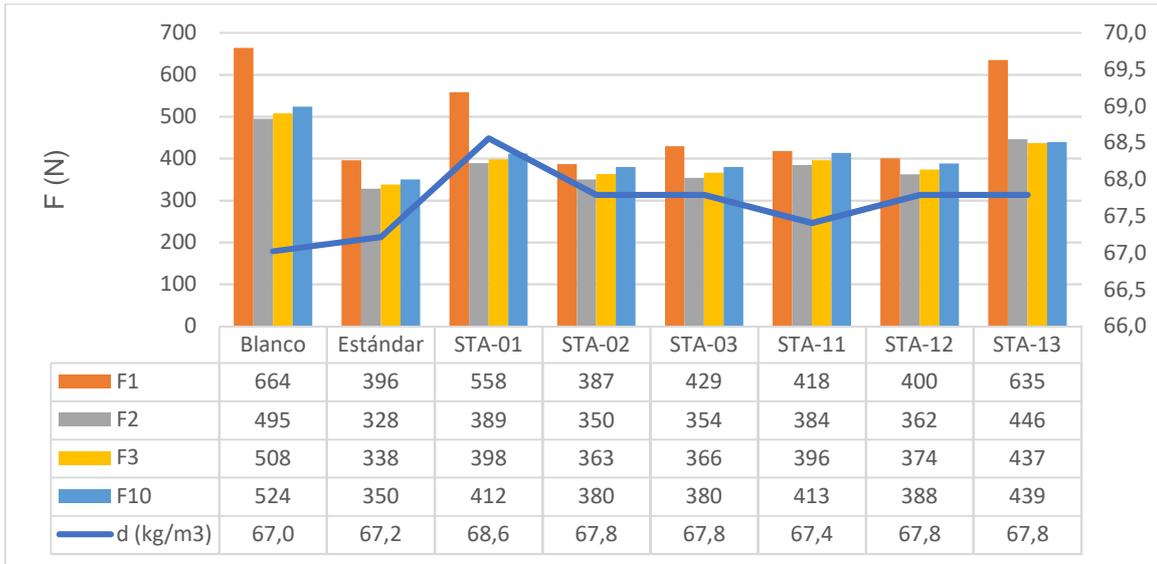


Figura VII. 9: Resultados obtenidos de FtC y densidades de los STA en espumas HR con sistema MDI.

Finalmente, la detección de los compuestos orgánicos volátiles (VOC), sólo se ha analizado para aquellos surfactantes que han rendido igual o mejor que el referente estándar. Los resultados obtenidos de la cuantificación de los VOC en espuma de poliuretano HR se muestra a continuación (Figura VII. 10). Estos resultados hacen referencia con una dosis de 1pphp.

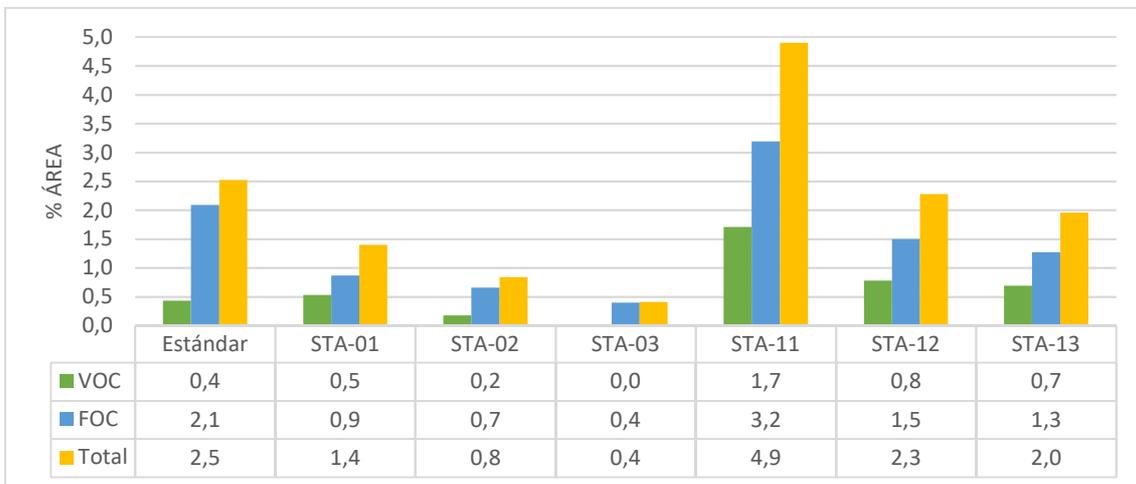


Figura VII. 10: Resultados obtenidos de VOC de los mejores STA para espumas HR.

Se puede observar en la figura anterior como la mayoría de los nuevos surfactantes sintetizados muestran una concentración inferior de compuestos volátiles. Únicamente el STA-11 presenta unos valores superiores, pero los demás surfactantes presentan o la misma cantidad de compuestos volátiles o valores inferiores. STA-01 ofrece una reducción del 48% en comparación con el estándar, MX-02 ofrece una reducción del 65% y MX-03 ofrece una reducción del 72% en las emisiones totales.

CAPÍTULO VII – EVALUACIÓN DE LOS SURFACTANTES

VII.2.5. Espuma de poliuretano flexible viscoelástica

La espuma de poliuretano flexible viscoelástica es aquella que es capaz de disipar la presión ejercida de un cuerpo sobre ella de manera uniforme. También es comúnmente conocida como *memory foam*, ya que, debido a sus propiedades, cuando la espuma es deformada esta recupera su estado inicial pero más lentamente que una espuma flexible convencional. Este efecto macroscópico se produce debido al efecto neumático. Cuando se deforma una espuma por compresión, también se deforma la red de membranas de las celdas en el interior de la espuma y es necesario la liberación del aire que esté contenido dentro de ellas. Entonces, la red intenta volver a su estado original recuperando el aire liberado, lo que se conoce como tiempo de recuperación. Dependiendo de la estructura que tenga la red de membranas de las celdas, este efecto neumático se ve más afectado o menos. Así pues, dependiendo de la fuerza del surfactante se obtiene una espuma viscoelástica con un determinado tiempo de recuperación.

Al igual que en las anteriores formulaciones, se ha realizado un *screening* de todos los distintos surfactantes diseñados en este trabajo en un sistema MDI cerrado. Las espumas se han realizado en un molde de dimensiones 30x30x5.5 cm y curadas durante 3 minutos. Después de estos 3 minutos y dejando 1 minuto de margen, se ha realizado un ciclo de dos compresiones con un dinamómetro. De este modo, los parámetros que se han analizado han sido los siguientes:

- Aspecto visual interior / tamaño celdas
- FtC / obertura celular
- Índice de Viscosidad / viscosidad

Todos los surfactantes capados (*methoxy* y *terminación acetilóxido*) han hecho colapsar la espuma viscoelástica, independientemente de la estructura que tenga la silicona reactiva. Por tanto, los surfactantes ideales para espumas viscoelásticas son los reactivos (R=H). Además, únicamente algunos surfactantes STR y STLR han conseguido estabilizar el sistema, ya que los surfactantes STL, ST1R y ST1T no han podido estabilizar la espuma y todos ellos han colapsado.

De entre los surfactantes STR y STLR, únicamente los que poseen una ramificación media/alta ($Y/X > 10$) han estabilizado la espuma. Los surfactantes de ramificación baja no han tenido la suficiente fuerza para estabilizar la espuma. No obstante, el comportamiento de los STR no ha estado el mismo para ramificación media (Y/X entre 10 y 25) que para ramificaciones altas ($Y/Z \geq 25$). En el caso de las STR de ramificación media, el comportamiento de la espuma resultante ha sido más bien flexible convencional, ya que su retorno es instantáneo y la gráfica resultante del FtC es como el de la Figura VII. 11. En estos casos, observamos como la curva de retorno está descrita de tal forma que casi se solapa con la curva de compresión, debido a su rápida recuperación. En cambio, para las espumas formuladas con STLR y STR de alta ramificación el comportamiento de la espuma ha sido más viscoelástica, con tiempos de retorno más lentos y con gráficas de FtC como el de la Figura VII. 12. En este caso, observamos una caída de fuerza considerable entre la curva de retorno con la curva de compresión. También se observa que en el caso de los surfactantes que provocan que la espuma resultante se comporte más bien como una espuma flexible convencional, la segunda compresión sale muy parecida a

CAPÍTULO VII – EVALUACIÓN DE LOS SURFACTANTES

la primera. En cambio, para las espumas viscoelásticas la segunda compresión siempre se detecta una disminución en la fuerza.

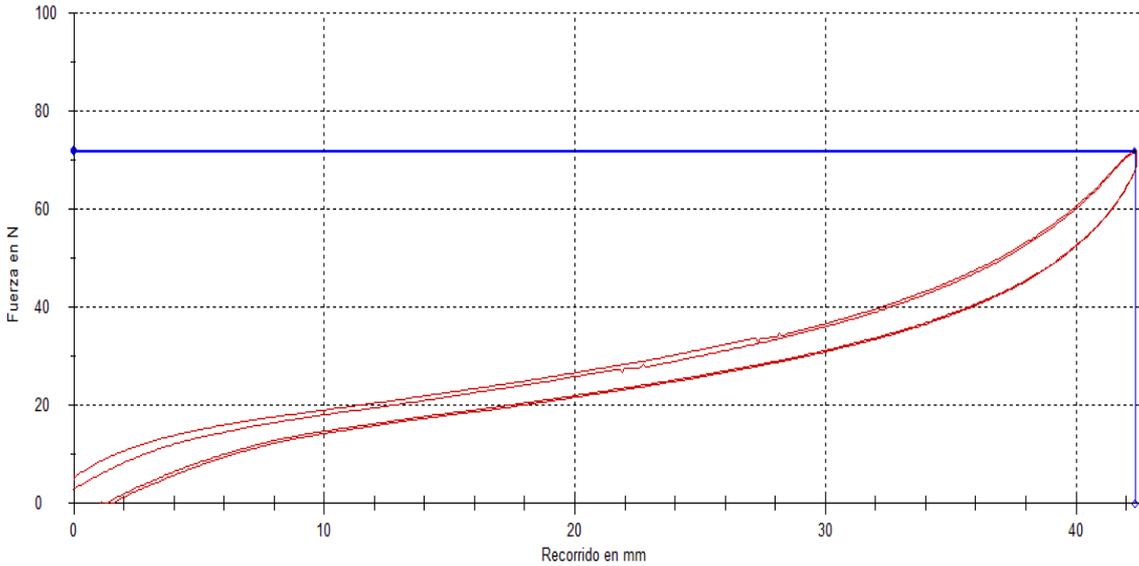


Figura VII. 11: Gráfica resultante del FtC de una espuma viscoelástica con comportamiento flexible convencional.

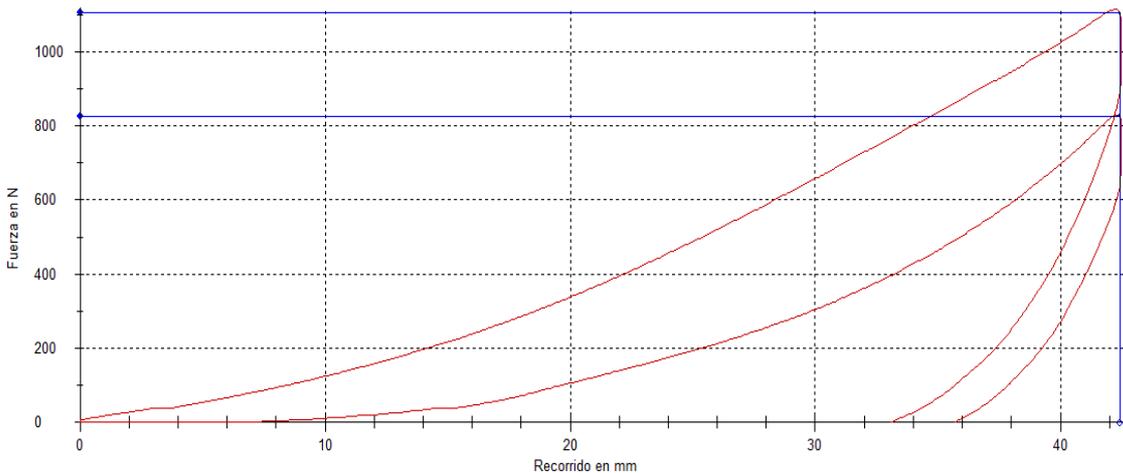


Figura VII. 12: Gráfica resultante del FtC de una espuma viscoelástica con comportamiento viscoelástico.

En lo que refiere al aspecto interno, se observa que aquellas espumas de comportamiento flexible convencional han resultado tener una estructura celular más grande, con poros abiertos y de mayor tamaño (Figura VII. 13). Por otro lado, aquellas espumas que han tenido un comportamiento viscoelástico han resultado tener una estructura celular más pequeña, con poros abiertos, pero de menor tamaño (Figura VII. 14 y Figura VII. 15). Además, si observamos la Tabla VII. 4 se puede apreciar como las fuerzas de todas las espumas con comportamiento flexible convencional tienen unos valores de FtC inferiores a los respectivos con las espumas viscoelásticas. También se observa como los dos valores son iguales, indicativo de espumas de poliuretano con celda abierta. En cambio, para las viscoelásticas se detecta una disminución de la fuerza de compresión entre F1 y F2, indicando que la celda es cerrada. También se observa como aquellas espumas realizadas con los STLR presentan unas fuerzas de compresión más

CAPÍTULO VII – EVALUACIÓN DE LOS SURFACTANTES

bajas que las correspondientes para STR, pero manteniendo el comportamiento viscoelástico perfectamente.

Finalmente, se han realizado espumas con los mejores surfactantes modificando únicamente el porcentaje de OE/OP, pero en ningún caso se obtuvieron resultados mejores.



Figura VII. 13: Espumas viscoelástica de celda grande.



Figura VII. 14: Espumas viscoelástica de celda mediana.



Figura VII. 15: Espumas viscoelástica de celda pequeña.

CAPÍTULO VII – EVALUACIÓN DE LOS SURFACTANTES

*Tabla VII. 4: Resultados obtenidos de las distintas espumas en el sistema viscoelástico. *Celda A=Celda Abierta, C=Celda Cerrada, P=Celda Pequeña, M=Celda Mediana y G=Celda Grande. **Comportamiento: X=Colapsada, F=Flexible y V=Viscoelástico.*

Surfactant	F1 (N)	F2(N)	Celda*	Comportamiento**
STR-1505-H	-	-	-	X
STR-1510-H	-	-	-	X
STR-1515-H	86	85	A/G	F
STR-1520-H	67	67	A/G	F
STR-1525-H	91	90	A/M	F
STR-1530-H	486	288	C/P	V
STR-2505-H	-	-	-	X
STR-2510-H	55	51	A/G	F
STR-2515-H	48	48	A/G	F
STR-2520-H	72	72	A/M	F
STR-2525-H	863	545	C/P	V
STR-2530-H	1058	671	C/P	V
STR-5005-H	-	-	-	X
STR-5010-H	96	93	A/G	F
STR-5015-H	103	102	A/M	F
STR-5020-H	711	503	C/P	V
STR-5025-H	953	700	C/P	V
STR-5030-H	1378	1007	C/P	V
STR-8005-H	-	-	-	X
STR-8010-H	99	98	A/M	F
STR-8015-H	108	107	A/M	F
STR-8020-H	790	380	C/P	V
STR-8025-H	790	380	C/P	V
STR-8030-H	1500	1193	C/P	V
STLR-1515-H	380	357	C/P	V
STLR-1530-H	457	428	C/P	V
STLR-2515-H	414	305	C/P	V
STLR-2530-H	497	347	C/P	V
STLR-5015-H	478	279	C/P	V
STLR-5030-H	584	343	C/P	V
STLR-8015-H	600	200	C/P	V
STLR-8030-H	670	351	C/P	V
STR-5025-H	953	700	C/P	V
STR-5030-H	1378	1007	C/P	V

CAPÍTULO VII – EVALUACIÓN DE LOS SURFACTANTES

En resumen, en este último capítulo de resultados, se ha observado que para espumas de poliuretano rígida los surfactantes que mejor se ajustan son los de estructura STR con unos pesos moleculares medios y de ramificación media o alta. A la vez, deben contener una composición de OE media o baja ($OE > 75\%$). No obstante, los surfactantes con una buena estabilidad dimensional no proporcionan una buena conductividad térmica y viceversa en espumas de poliuretano rígidas. Así, en función de la aplicación final de la espuma de poliuretano rígida y la prioridad que se quiera priorizar, se escogerá un surfactante u otro. Por otra parte, se ha podido implementar la caracterización de un conjunto de propiedades físicas en las espumas de poliuretano rígidas en la empresa Concentrol. Este hecho ha mejorado la calidad de análisis de los productos fabricados en Concentrol dando así un nivel mayor de calidad en sus productos, permitiendo que la empresa sea más competitiva en el mercado

En referencia a sistemas de espuma de poliuretano flexible convencional los surfactantes más adecuados son los de estructura STR o STR de peso molecular elevado con ramificaciones medias-bajas ($Y/X < 20$) con grupos capados ya que dan la característica de obertura celular. La composición de OE tiene que ser baja para un mayor rendimiento en las espumas ($\approx 50/50\%$ OE/OP). En este sistema si se aumenta la ramificación del surfactante se aumenta el rendimiento, menor densidad y fuerzas más bajas, pero se disminuye la estabilidad obteniendo estructuras celulares internas peores. Por el contrario, si se disminuye la ramificación del surfactante se aumenta el poder estabilizante de éste.

Para sistemas de espuma de poliuretano flexible de alta resiliencia (HR) los surfactantes que mejor se han ajustado son los de bajo peso molecular, con grupos *terminación metóxido* y de composición 100% OE. Para este tipo de sistemas ha sido posible el diseño de surfactantes con muy bajas contribuciones de VOC manteniendo o mejorando las propiedades de los actuales surfactantes comerciales con mayor contribución de VOC, permitiendo así una ventaja en el mercado. Además, este estudio ha contribuido directamente a la publicación de dos artículos en revistas importante de nivel internacional en el sector de la espuma de poliuretano.

Finalmente, para espumas de poliuretano flexible viscoelástica los surfactantes que mejor se han ajustado a estas formulaciones son los surfactantes reactivos, ya que los grupos capados no han rendido correctamente. Además, tienen que ser STR con ramificaciones altas ($Y/X > 20$) o STLR con ramificaciones medias/altas ($Y/X > 15$). Parece que composiciones cercanas a 75/25% de OE/OP es la que mejor se ajusta para estas formulaciones.

CAPÍTULO VII – EVALUACIÓN DE LOS SURFACTANTES

CAPÍTULO VIII

METODOLOGÍA

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

VIII.1. PARTE GENERAL

VIII.1.1 Instrumentación

Los cromatogramas de GPC/SEC han sido realizados con el modelo de Agilent 1260 Infinity II RID equipado con una pre-columna PL aquagel-OH de 50mm x 7.5mm x 8 μ m y dos columnas PL aquagel-OH MIXED-M de 300mm x 7.5 mm x 8 μ m para análisis de fase acuosa. Para el análisis de fase orgánica, han sido realizados con el modelo de Agilent 1260 Infinity II RID equipado con una pre-columna PL gel de 50mm x 7.5mm x 5 μ m y dos columnas PL gel MIXED-C de 300mm x 7.5mm x 5 μ m. Los espectros de ¹H-RMN, ¹³C-RMN y ²⁹Si-RMN fueron realizados con los modelos de Bruker DPX-300 y DPX-400. Los análisis de cromatografía de gases han sido realizados mediante un cromatógrafo de gases Agilent 7820A equipado con una columna capilar HP-5 de 30m x 0.32mm x 0.25 μ m y un detector de ionización de llama. Los análisis de GC-MS han sido realizados en un cromatógrafo de gases Agilent 7890A equipado con una columna capilar HP-5 conectada a un espectrómetro de masas Agilent 5975C, en CI. Se usó una mezcla 50/50 de NH₃/CH₄ como gas de ionización para el análisis de ionización química. Los espectros de FT-IR han sido realizados con el modelo de Agilent Cary 630 FT-IR acoplado al módulo de transmisión. Se ha usado una placa de NaCl como soporte de muestra para los materiales líquidos. Para el análisis de la viscosidad se ha usado un viscosímetro de modelo Fungilab ViPad Type-R. Los productos analizados por VDA278 se han llevado a cabo por un laboratorio de análisis externo, SGS. Los análisis del Force to crush (FTC) fueron realizados mediante el dinamómetro ZMART.PRO de Zwick/Roell. Los análisis de conductividad térmica (λ) fueron realizados mediante un conductímetro térmico HFM436 Lambda de NETZSCH. Las fotografías realizadas de SEM fueron realizadas con un microscopio de ZEISS, DSM 960A usando un voltaje de 15kV y todas las muestras fueron recubiertas con una lámina de oro.

VIII.1.2. Material

Todos los disolventes se han comprado de fuentes comerciales y han sido usados sin ninguna purificación adicional. De la misma forma, todos los reactivos han sido analizados por cromatografía GC y por espectroscopia ¹H-RMN, ¹³C-RMN y ²⁹Si-RMN para comprobar su estructura química. THF para uso en cromatografía líquida (HPLC) de J.T. Baker, filtros WhatmanTM Puradisc de 13mm x 0.45 μ m con membrana de PTFE de Whatman PLC. Patrones PEG calibration kit de Agilent Technologies, patrones PEO calibration kit de Agilent Technologies, patrones Easi Cal PS-2 de Agilent Technologies, filtros WhatmanTM Puradisc FP 30/0.45 de 30mm x 0.45 μ m con membrana de acetato de celulosa de Whatman PL, H₂O para uso en cromatografía líquida (HPLC y UHPLC) y espectrofotometría de J.T. Baker. D4 (Octametilclotetrasiloxano) del 98% de Sigma-Aldrich. HMMH (1,1,3,3-Tetrametildisiloxano) del 97% de Sigma-Aldrich. Resina de poliestireno sulfonato AMBERLYST 15 0.3-1.2 mm (1.6 mval/ml) de Merck, en este caso la resina ha sido conservada a 80°C en estufa antes de su uso al tratarse de una resina higroscópica. N-butil-litio 1.6M en hexano de Sigma-Aldrich. D3 (Hexametilclotrisiloxano) del 98% de Sigma-Aldrich. MM

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

(Hexametildisiloxano) del 98% de Sigma-Aldrich. MDCS (Diclorometilsilano) del 97% de Sigma-Aldrich. DMCS (Clorodimetilsilano) del 98% de Sigma-Aldrich. PMHS (Poli(hidrometilsiloxano)) Baysilone Fluid MH-15 de Bayer, aproximadamente M(DH)40M. Hidróxido de potasio del 85% de Sigma-Aldrich. Bromuro de tetrabutilamonio de Sigma-Aldrich. Bromuro de alilo del 90% de Sigma-Aldrich. Trietilenglicol monoetil éter del 95% de Sigma-Aldrich. Cloruro de metilo de Panreac. Cloruro sódico del 99% de Panreac. Ácido clorhídrico del 37% de Sigma-Aldrich. Sulfato magnésico anhídrido de Panreac. Algunos sustratos utilizados para la síntesis de surfactantes han sido muestras comerciales suministradas por distintos proveedores. En estos casos, se ha decidido hacer una caracterización por ¹H-RMN y análisis cromatográfico de GPC. Se detalla su caracterización el capítulo V.II.: Pluriol A-750-R y A-111R de BASF; HMS-216M, HMS-287M, HMS-215, y HM-3063V de Zhejiang Huangma Technology; Polyglycol A-500, AM-500, Bikament A-750 y A-11-1800 de Clariant; MDHM y Rhodorsil Huile 620 v3 (HMD7MH) de Rhodia Silicones. Tolueno anhídrido del 99.8% de Sigma-Aldrich. Catalizador Karstedt al 10% de Pt de Johnson-Matthey. Todos los sustratos sintetizados en los capítulos IV y V. MDHM de Rhodia Silicones. Desmoldeante FDL-585 de Concentrol. Los polioles Alcupol P4311, Alcupol F3011 y Alcupol P2321 de Repsol. Catalizadores Dabco BL-11, Dabco 33LV y Dabco NE-300 de Air Products. Catalizadores Tegoamin 33 y Tegoamin DEOA 85 de Evonik. Catalizador Niox A-1 de Momentive. Algunos sistemas y los isocianatos (TDI y MDI) han sido proporcionadas como muestras industriales de grandes compañías como BASF, BAUDER, HUNSTMAN, RECTICEL, etc. CH₂Cl₂, ciclopentano, isopentano y n-pentano de Sigma-Aldrich. Tib Kat-129 de TIBChemicals. Todos los surfactantes diseñados en los apartados anteriores.

VIII.2. PARTE EXPERIMENTAL CAPÍTULO III

VIII.2.1. Procedimiento experimental

Para el estudio de las diferentes muestras de polímeros de interés industrial se han empleado dos metodologías. Una con fase acuosa y la otra con fase orgánica.

VIII.2.1.1. Fase Acuosa

Se pesa en todos los casos 0.01 g en un vial y se le añade 10 ml de H₂O (se tiene que obtener una concentración de 1 g/l). Se mezcla bien la disolución hasta la total disolución del soluto. La disolución resultante se pasa por un filtro de 30 mm x 0.45 µm con membrana de acetato de celulosa y se rellena un vial para GPC de 1.5 ml. Se inyecta 1 µl de muestra con un flujo estable de 1 ml/min a 30°C y se deja correr el método 35 min.

VIII.2.1.2. Fase Orgánica

Se pesa 0.025 g en un vial y se le añade 5 ml de THF (se tiene que obtener una concentración de 5 g/l). Se mezcla bien la disolución hasta la total disolución del soluto. La disolución resultante se pasa por un filtro de 13 mm x 0.45 µm con membrana de PTFE y se rellena un vial para GPC de 1.5 ml. Se inyecta 1 µl de muestra con un flujo estable de 1 ml/min a 30°C y se deja correr el método 35 min.

VIII.3. PARTE EXPERIMENTAL CAPÍTULO IV

VIII.3.1. Procedimiento experimental

Tal y como se ha comentado anteriormente, para la síntesis de las bases de silicona se han empleado dos rutas de polimerización:

- Ruta de polimerización catiónica: Empleada en las síntesis de siliconas no reactivas y en la síntesis de siliconas reactivas lineales, ramificadas y lineales-ramificadas
- Ruta AROP: Empleada en la síntesis de siliconas reactivas con un solo punto de reacción, terminal o ramificada.

VIII.3.1.1. Optimización de Siliconas No Reactivas (SNR).

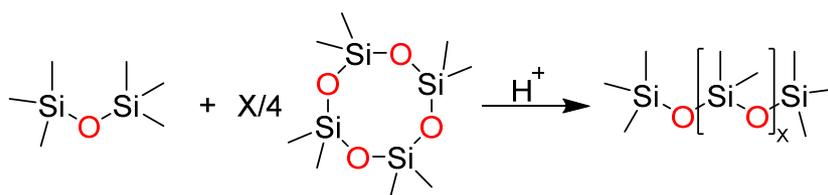


Figura VIII. 1: Reacción de polimerización catiónica de SNR.

Se ha realizado varios experimentos modificando la temperatura, la dosis de catalizador y el tiempo de reacción. Todas ellas han reaccionado en atmósfera de nitrógeno y un ejemplo de reacción ha consistido en pesar 70g (0.24 moles) de D₄, 30g (0.18 moles) de MM con la dosis de catalizador ((AMBERLYST) adecuada a cada experimento, en un balón de tres bocas equipado con un sistema de reflujo y calentándolo mediante un baño de silicona a la temperatura deseada. En cada experimento, se han sacado muestras a cada hora hasta las 10 horas de reacción y se ha tomado una muestra final a las 24h. Cada muestra ha sido enfriada mediante un baño de hielo para poder parar la reacción con la mayor precisión de tiempo posible. Se ha analizado cada alícuota mediante cromatografía GC. Se ha inyectado 1µl de muestra a una temperatura de inyección de 250°C, con una rampa de 10°C/min que inicia en 80°C hasta 300°C de temperatura final, con una duración total de 35 min. Para ver la asignación de los diferentes compuestos químicos ver apartado Capítulo IV.2.1.1.

VIII.3.1.2. Silicona Reactivas Lineales, ^HMD_xM^H (SRL)

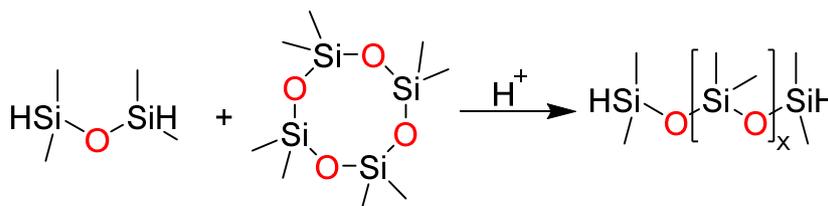


Figura VIII. 2: Reacción de polimerización catiónica de SRL.

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

Se ha diseñado un conjunto de siliconas reactivas lineales con diferentes unidades D dando lugar a diferentes pesos moleculares de estas. Todas ellas han reaccionado en atmósfera de nitrógeno y el montaje ha consistido en un balón de tres bocas equipado con un sistema de reflujo y calentándolo a 85-90°C mediante un baño de silicona. Todas las reacciones han sido llevadas con una dosis de un 1% de catalizador y un tiempo de reacción alrededor de 12 horas. A continuación, se expone una tabla que resume las distintas siliconas sintetizadas con los pesos respectivos de los reactivos.

Tabla VIII. 1: Reactivos y cantidades para la síntesis de SRL.

	^H MD _x M ^H	^H MM ^H		D ₄		Mw	Y/X
Silicona	X	g	Moles	g	Moles	g/mol	%
SRL-05	5	26.6	0.198	73.4	0.247	504	40
SRL-10	10	15.3	0.114	84.7	0.285	874	20
SRL-15	15	10.8	0.081	89.2	0.301	1244	13.3
SRL-20	20	8.3	0.062	91.7	0.309	1614	10
SRL-25	25	6.8	0.051	93.2	0.314	1984	8
SRL-30	30	5.7	0.042	94.3	0.318	2354	6.7

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra por gravedad para separar el catalizador heterogéneo del aceite resultante. Los productos obtenidos son aceites incoloros y transparentes de baja viscosidad (<100cps). En todas las síntesis se han obtenidos elevados rendimientos (90-95%). Se han caracterizado por espectroscopia de FT-IR, por cromatografías de GC y GPC y finalmente por RMN.

FT-IR (pastilla solida de NaCl) (cm⁻¹):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas bandas y únicamente tienen diferencias en sus intensidades. Para ver las diferentes relaciones de intensidades ver apartado Capítulo IV.2.2.1.

2963 st bi; 2905 st bd; 2128 st bm; 1413 δ as bd; 1261 δ sy bi; 1026-1090 st bi-db; 913 y bm; 864 y bd; 801 y bi; 700 y bm.

GC (CH₂Cl₂) (min):

Se ha inyectado 1µl de muestra a una temperatura de inyección de 250°C, con una rampa de 10°C/min que inicia en 80°C hasta 300°C de temperatura final, con una duración total de 35 min. Para ver la asignación de los diferentes compuestos químicos ver apartado Capítulo IV.2.2.2.

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

GPC (THF) (Mw, min):

Se inyecta 1 µl de muestra con un flujo estable de 1 ml/min a 30°C y se deja correr el método 35 min. Para ver los diferentes pesos moleculares resultantes con los respectivos tiempos de retención de los compuestos químicos sintetizados ver apartado Capítulo IV.2.2.5.

¹H-RMN (300MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales y únicamente tienen diferencias en el área que corresponde a 0.11 ppm. Para ver las diferentes relaciones de áreas y las correspondientes asignaciones ver apartado Capítulo IV.2.2.3.

4.74 (m, 2H); [0.21, 0.22] (d, $J_{HH}=3\text{Hz}$, 12H); 0.11 (s, 6xH).

¹³C-RMN (75MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales.

[0.5, 1] (CH₃)

²⁹Si-RMN (60MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales y únicamente tienen diferencias en la relación de intensidades. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo IV.2.2.4.

-6.9 (Si, M^H); [-21.9, -19.1] (Si, D).

VIII.3.1.3. Silicona Reactivas Ramificadas, MD_xD^H_yM (SRR)

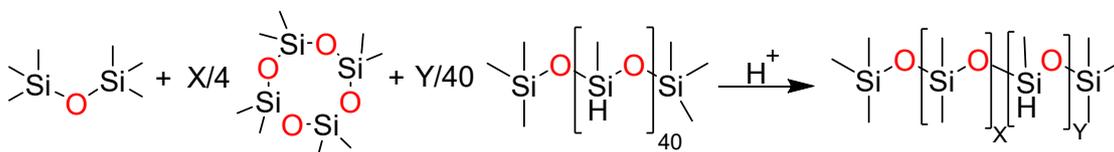


Figura VIII. 3: Reacción de polimerización catiónica de SRR.

Se ha diseñado un conjunto de siliconas reactivas ramificadas con diferentes unidades D y D^H con el objetivo de obtener diferentes pesos moleculares de estas. Todas ellas han reaccionado en atmósfera de nitrógeno y el montaje ha consistido en un balón de tres bocas equipado con un sistema de reflujo y calentándolo a 85-90°C mediante un baño de silicona. Todas las reacciones han sido llevadas con una dosis de un 1% de catalizador y un tiempo de reacción alrededor de 12-20 horas. A continuación, se expone una tabla que resume las distintas siliconas sintetizadas con los pesos respectivos de los reactivos.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra por gravedad para separar el catalizador heterogéneo del aceite resultante. Los productos obtenidos son aceites incoloros y transparentes de baja viscosidad (<100cps) y media viscosidad (entre 100 y 600cps). En todas las síntesis se han obtenidos elevados rendimientos (90-95%). Se han caracterizado por espectroscopia de FT-IR, por cromatografías de GC y GPC y finalmente por RMN.

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

Tabla VIII. 2: Reactivos y cantidades para la síntesis de SRR.

Silicona	MD _x D ^H _y M		MM		D ₄		MD ^H ₄₀ M		Mw	Y/X
	X	Y	g	Moles	g	Moles	g	Moles	g/mol	%
SRR-1505	17.38	0.87	10.57	0.065	85.72	0.289	3.71	0.0015	1500	5
SRR-1510	16.73	1.67	10.35	0.064	82.51	0.278	7.14	0.0028	1500	10
SRR-1515	16.12	2.42	10.15	0.063	79.53	0.268	10.33	0.0040	1500	15
SRR-1520	15.56	3.11	9.96	0.061	76.75	0.259	13.29	0.0052	1500	20
SRR-1525	15.03	3.76	9.79	0.060	74.17	0.250	16.04	0.0063	1500	25
SRR-1530	15.54	4.36	9.62	0.059	71.75	0.242	18.63	0.0073	1500	30
SRR-2505	30.36	1.52	6.23	0.038	89.88	0.303	3.89	0.0016	2500	5
SRR-2510	29.23	2.92	6.01	0.037	86.51	0.291	7.49	0.0029	2500	10
SRR-2515	28.17	4.23	5.80	0.036	83.38	0.281	10.83	0.0042	2500	15
SRR-2520	27.19	5.44	5.60	0.034	80.47	0.271	13.93	0.0054	2500	20
SRR-2525	26.27	6.57	5.42	0.033	77.76	0.262	16.83	0.0066	2500	25
SRR-2530	25.41	7.62	5.24	0.032	75.22	0.253	19.53	0.0076	2500	30
SRR-5005	62.83	3.14	2.99	0.018	92.99	0.313	4.02	0.0016	5000	5
SRR-5010	60.48	6.05	2.75	0.017	89.50	0.302	7.75	0.0030	5000	10
SRR-5015	58.29	8.74	2.53	0.016	86.27	0.291	11.20	0.0044	5000	15
SRR-5020	56.26	11.25	2.33	0.014	83.26	0.281	14.41	0.0056	5000	20
SRR-5025	54.36	13.59	2.14	0.013	80.45	0.271	17.41	0.0068	5000	25
SRR-5030	52.59	15.78	1.96	0.012	77.83	0.262	20.21	0.0079	5000	30
SRR-8005	101.79	5.09	1.77	0.011	94.16	0.317	4.07	0.0016	8000	5
SRR-8010	97.98	9.80	1.53	0.009	90.63	0.305	7.84	0.0031	8000	10
SRR-8015	94.43	14.17	1.31	0.008	87.35	0.294	11.34	0.0044	8000	15
SRR-8020	91.14	18.23	1.10	0.007	84.30	0.284	14.59	0.0057	8000	20
SRR-8025	88.07	22.02	0.91	0.006	81.46	0.274	17.63	0.0069	8000	25
SRR-8030	85.20	25.56	0.73	0.005	78.81	0.266	20.46	0.0080	8000	30

FT-IR (pastilla solida de NaCl) (cm⁻¹):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas bandas y únicamente tienen diferencias en sus intensidades. Para ver las diferentes relaciones de intensidades ver apartado Capítulo IV.2.2.1.

2963 st bi; 2905 st bd; 2158 st bi; 1445 δ as bd; 1413 δ as bd; 1261 δ sy bi; 1026-1094 st bi-db; 913 γ bm; 879 γ bd; 800 γ bi; 759 γ bm; 702 γ bm.

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

GC (CH₂Cl₂) (min):

Se ha inyectado 1 µl de muestra a una temperatura de inyección de 250°C, con una rampa de 10°C/min que inicia en 80°C hasta 300°C de temperatura final, con una duración total de 35 min. Para ver la asignación de los diferentes compuestos químicos ver apartado Capítulo IV.2.2.2.

GPC (THF) (Mw, min):

Se inyecta 1 µl de muestra con un flujo estable de 1 ml/min a 30°C y se deja correr el método 35 min. Para ver los diferentes pesos moleculares resultantes con los respectivos tiempos de retención de los compuestos químicos sintetizados ver apartado Capítulo IV.2.2.5.

¹H-RMN (300MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales y únicamente tienen diferencias en el área que corresponde entre 0.05 y 0.20 ppm. Para ver las diferentes relaciones de áreas y las correspondientes asignaciones ver apartado Capítulo IV.2.2.3.

[4.65-4.75] (m, YH); [0.05-0.20] (m, (18+3Y+6X)H).

¹³C-RMN (75MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales.

[0.7, 1.8] (CH₃)

²⁹Si-RMN (60MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales y únicamente tienen diferencias en sus áreas. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo IV.2.2.4.

7.3 (Si, M); -21.9(Si, D); -37.5 (Si, D^H).

VIII.3.1.4. Silicona Reactivas Lineal-Ramificadas, ^HMD_xD^H_yM^H (SRLR)

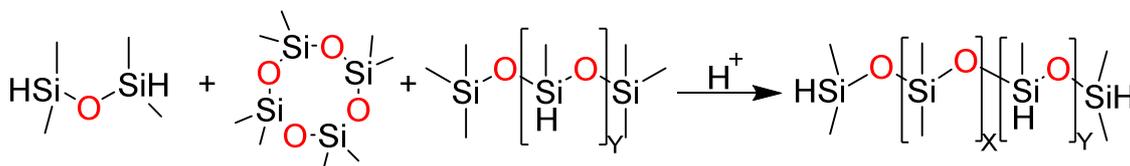


Figura VIII. 4: Reacción de polimerización catiónica de SRLR.

Se ha diseñado un conjunto de siliconas reactivas lineal-ramificadas con diferentes unidades D y D^H con el objetivo de obtener diferentes pesos moleculares de estas. Todas ellas han reaccionado en atmósfera de nitrógeno y el montaje ha consistido en un balón de tres bocas equipado con un sistema de reflujo y calentándolo a 85-90°C mediante un baño de silicona. Todas las reacciones han sido llevadas con una dosis de un 1% de catalizador y un tiempo de

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

reacción alrededor de 12-20 horas. A continuación, se expone una tabla que resume las distintas siliconas sintetizadas con los pesos respectivos de los reactivos.

Tabla VIII. 3: Reactivos y cantidades para la síntesis de SRLR.

Silicona	^H MD _x D ^H _y M ^H		^H MM ^H		D ₄		MD ^H ₄₀ M		Mw	Y/X
	X	Y	g	Moles	g	Moles	g	Moles	g/mol	%
SRLR-1515	16.45	2.47	8.89	0.066	80.65	0.272	10.46	0.0041	1500	15
SRLR-1530	14.84	4.45	8.84	0.066	72.38	0.244	18.77	0.0073	1500	30
SRLR-2515	28.50	4.27	5.33	0.040	83.80	0.282	10.87	0.0042	2500	15
SRLR-2530	25.71	7.71	5.30	0.040	75.20	0.253	19.50	0.0076	2500	30
SRLR-5015	58.61	8.79	2.67	0.020	86.16	0.290	11.17	0.0044	5000	15
SRLR-5030	52.87	15.86	2.65	0.020	77.30	0.260	20.05	0.0078	5000	30
SRLR-8015	94.75	14.21	1.67	0.012	87.05	0.293	11.29	0.0044	8000	15
SRLR-8030	85.47	25.64	1.66	0.012	78.09	0.263	20.25	0.0079	8000	30

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente y se filtra por gravedad para separar el catalizador heterogéneo del aceite resultante. Los productos obtenidos son aceites incoloros y transparentes de baja viscosidad (<100cps) y media viscosidad (entre 100 y 600cps). En todas las síntesis se han obtenidos elevados rendimientos (90-95%). Se han caracterizado por espectroscopia de FT-IR, por cromatografías de GC y GPC y finalmente por RMN.

FT-IR (pastilla solida de NaCl) (cm⁻¹):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas bandas y únicamente tienen diferencias en sus intensidades. Para ver las diferentes relaciones de intensidades ver apartado Capítulo IV.2.2.1.

2963 st bi; 2905 st bd; 2158 st bi; 1445 δ as bd; 1412 δ as bd; 1261 δ sy bi; 1026-1094 st bi-db; 912 γ bm; 879 γ bd; 800 γ bi; 760 γ bm; 703 γ bm.

GC (CH₂Cl₂) (min):

Se ha inyectado 1 μl de muestra a una temperatura de inyección de 250°C, con una rampa de 10°C/min que inicia en 80°C hasta 300°C de temperatura final, con una duración total de 35 min. Para ver la asignación de los diferentes compuestos químicos ver apartado Capítulo IV.2.2.2.

GPC (THF) (Mw, min):

Se inyecta 1 μl de muestra con un flujo estable de 1 ml/min a 30°C y se deja correr el método 35 min. Para ver los diferentes pesos moleculares resultantes con los respectivos tiempos de retención de los compuestos químicos sintetizados ver apartado Capítulo IV.2.2.5.

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

^1H -RMN (300MHz, CDCl_3) (δ , ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales y únicamente tienen diferencias en el área que corresponde entre 0.05 y 0.25 ppm. Para ver las diferentes relaciones de áreas y las correspondientes asignaciones ver apartado Capítulo IV.2.2.3.

[4.70-4.75] (m, (2+Y)H); [0.05-0.25] (m, (12+3Y+6X)H).

^{13}C -RMN (75MHz, CDCl_3) (δ , ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales y únicamente tienen diferencias en sus áreas.

[0.5, 1.5] (CH_3)

^{29}Si -RMN (60MHz, CDCl_3) (δ , ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales y únicamente tienen diferencias en sus áreas. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo IV.2.2.4.

-6.9 (Si, M^{H}); [-21.9,-19.1] (Si, D); -37.5 (Si, D^{H}).

VIII.3.1.5. Siliconas Reactivas con un solo punto terminal, $\text{BuMD}_x\text{M}^{\text{H}}$

(SR1T)

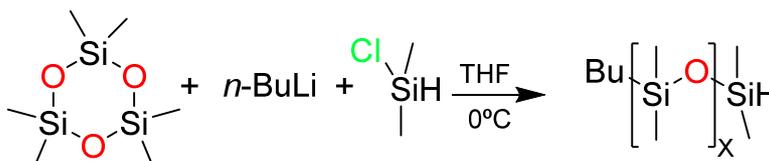


Figura VIII. 5: Reacción de polimerización AROP de SR1T.

Se ha diseñado un conjunto de siliconas reactivas con un solo punto de reacción terminal con diferentes unidades D, dando lugar a diferentes pesos moleculares de estas. Todas ellas han reaccionado de la siguiente manera. En un balón Schlenk, se hacen purgas de nitrógeno y se sumerge en un baño de H_2O -hielo con un Dewar para mantener la reacción a 0°C . Se añaden 100 ml de THF anhídrido y Xml de $n\text{BuLi}$, veremos en este momento como la disolución cogerá una tonalidad amarilla. A continuación, se añade Xml de una disolución preparada al 4.2 M de D_3 en THF anhídrido, en este momento la disolución perderá el color amarillo, indicativo del inicio de la reacción. Se deja reaccionar durante 24h con agitación suave y a 0°C .

Transcurridas las 24h, se añade X g de DMCS mezclados con 10ml de tolueno anhídrido y se deja agitando 30 minutos. Se evapora el disolvente en la línea de vacío hasta la aparición de precipitado. Se añaden 8 ml de tolueno y se filtra mediante una placa porosa. Se hacen distintos lavados con tolueno. Finalmente, se evapora el disolvente a presión reducida y con la línea de vacío para secar el producto totalmente. A continuación, se detalla una tabla que resume las distintas siliconas sintetizadas con los pesos respectivos de los reactivos.

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

Tabla VIII. 4: Reactivos y cantidades para la síntesis de SR1T.

	BuMD _x M ^H	BuLi		D ₃		DMCS		Mw	Y/X
Silicona	X	g	Moles	g	Moles	g	Moles	g/mol	%
SR1T-9	9	7.75	0.12	80.79	0.36	11.45	0.12	782	11.1
SR1T-15	15	5.04	0.08	87.52	0.39	7.44	0.08	1226	6.7
SR1T-30	30	2.69	0.04	93.34	0.42	3.97	0.04	2336	3.3

Los productos obtenidos son aceites incoloros y transparentes de baja viscosidad (<100cps) y media viscosidad (entre 100 y 600cps). En todas las síntesis se han obtenidos altos rendimientos (90-95%). Se han caracterizado por espectroscopia de FT-IR, por cromatografías de GC y GPC y finalmente por RMN.

FT-IR (pastilla solida de NaCl) (cm⁻¹):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas bandas y únicamente tienen diferencias en sus intensidades. Para ver las diferentes relaciones de intensidades ver apartado Capítulo IV.2.4.1.

2963 st bi; 2905 st bd; 2127 st bi; 1445 δ as bd; 1412 δ as bd; 1261 δ sy bi; 1026-1094 st bi-db; 912 γ bd; 864 γ bd; 800 γ bi; 703 γ bm.

GC (CH₂Cl₂) (min):

Se ha inyectado 1 μl de muestra a una temperatura de inyección de 250°C, con una rampa de 10°C/min que inicia en 80°C hasta 300°C de temperatura final, con una duración total de 35 min. Para ver la asignación de los diferentes compuestos químicos ver apartado Capítulo IV.2.4.2.

GPC (THF) (Mw, min):

Se inyecta 1 μl de muestra con un flujo estable de 1 ml/min a 30°C y se deja correr el método 35 min. Para ver los diferentes pesos moleculares resultantes con los respectivos tiempos de retención de los compuestos químicos sintetizados ver apartado Capítulo IV.2.4.5.

¹H-RMN (300MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales y únicamente tienen diferencias en el área que corresponde entre 0.03 y 0.15 ppm. Para ver las diferentes relaciones de áreas y las correspondientes asignaciones ver apartado Capítulo IV.2.4.3.

4.75 (sept, $J_{HH}=3\text{Hz}$, 1H); 1.35 (m, 4H); 0.92 (t, $J_{HH}=6\text{Hz}$ 3H); 0.57 (m, 2H); 0.21 (d, $J_{HH}=3\text{Hz}$, 6H); [0.03-0.15] (m, (6+6X)H).

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

^{13}C -RMN (75MHz, CDCl_3) (δ , ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales y únicamente tienen diferencias en sus áreas.

26.4 (CH_2); 25.5 (CH_2); 18 (CH_2); 13.8 (CH_3); [0.5, 1.5] (CH_3);

^{29}Si -RMN (60MHz, CDCl_3) (δ , ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales y únicamente tienen diferencias en sus áreas. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo IV.2.4.4.

7.6 (Si, M^{Bu}); -6.9 (Si, M^{H}); [-21.9,-19.5] (Si, D).

VIII.3.1.6. Silicona Reactivas con un solo punto ramificado, $\text{BuMD}_{X/2}\text{D}^{\text{H}}\text{D}_{X/2}\text{M}^{\text{Bu}}$ (SR1R).

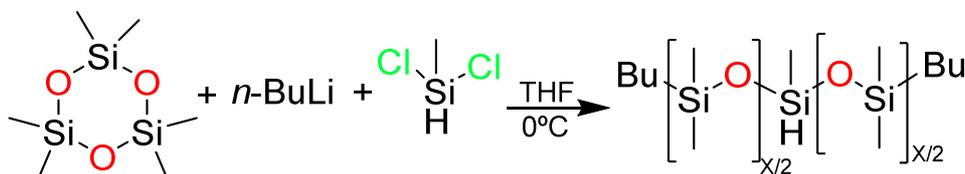


Figura VIII. 6: Reacción de polimerización AROP de SR1R.

Se ha diseñado una silicona reactiva con un solo punto de reacción ramificado con 4 unidades D. En un balón Schlenk, se hacen purgas de nitrógeno y se sumerge en un baño de H_2O -hielo con un Dewar para mantener la reacción a 0°C . Se añaden 100 ml de THF anhídrido y 18.6 g (0.29 moles) de $n\text{BuLi}$, momento en el cual la disolución cogerá una tonalidad amarilla. Se añade 64.7 g (0.29 moles) de D_3 , mediante una disolución preparada al 4.2 M de D_3 en THF anhídrido. En este momento, la disolución perderá el color amarillo, indicando el inicio de la reacción. Se deja reaccionar 24h con agitación leve y a 0°C . Transcurrido las 24h, se añade 16.7 g (0.15 moles) de MDCS mezclados con 10 ml de tolueno anhídrido y se deja agitando 30 minutos. Se evapora el disolvente en la línea de vacío hasta la aparición de precipitado. Se añaden 8 ml de tolueno y se filtra mediante una placa porosa. Se hacen distintos lavados con tolueno. Finalmente, se evapora el disolvente a presión reducida y con la línea de vacío para secar el producto totalmente. El producto obtenido es un aceite incoloro y transparente de baja viscosidad ($100 > \text{cps}$). Los rendimientos obtenidos han sido altos en todos los casos (90-95%). Se ha caracterizado por espectroscopia de FT-IR, por cromatografías de GC y GPC y finalmente por RMN.

FT-IR (pastilla solida de NaCl) (cm^{-1}):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas bandas y únicamente tienen diferencias en sus intensidades. Para ver las diferentes relaciones de intensidades ver apartado Capítulo IV.2.4.1.

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

2963 st bi; 2905 st bd; 2127 st bi; 1445 δ as bd; 1412 δ as bd; 1261 δ sy bi; 1026-1094 st bi-b; 912 γ bd; 864 γ bd; 800 γ bi; 703 γ bm.

GC (CH₂Cl₂) (min):

Se ha inyectado 1 μ l de muestra a una temperatura de inyección de 250°C, con una rampa de 10°C/min que inicia en 80°C hasta 300°C de temperatura final, con una duración total de 35 min. Para ver la asignación de los diferentes compuestos químicos ver apartado Capítulo IV.2.4.2.

GPC (THF) (Mw, min):

Se inyecta 1 μ l de muestra con un flujo estable de 1 ml/min a 30°C y se deja correr el método 35 min. Para ver los diferentes pesos moleculares resultantes con los respectivos tiempos de retención de los compuestos químicos sintetizados ver apartado Capítulo IV.2.4.5.

¹H-RMN (300MHz, CDCl₃) (δ , ppm):

Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo IV.2.4.3.

4.73 (m, 1H); 1.36 (m, 8H); 0.92 (t, J_{HH} =6Hz, 6H); 0.57 (m, 4H); 0.2 (d, J_{HH} =6Hz, 3H); [0.05-0.15] (m, (12+6X)H).

¹³C-RMN (75MHz, CDCl₃) (δ , ppm):

26.4 (CH₂); 25.5 (CH₂); 18 (CH₂); 13.8 (CH₃); [0.5, 1.5] (CH₃).

²⁹Si-RMN (60MHz, CDCl₃) (δ , ppm):

Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo IV.2.4.4.

7.6 (Si, M^{Bu}); [-21.9,-19.5] (Si, D); -37.5 (Si, D^H).

VIII.3.1.7. Siliconas Reactivas Alternativas (SRA).

Ha habido un conjunto de siliconas reactivas que se han sintetizado posteriormente a la evaluación de los distintos surfactantes de silicona en espumas de poliuretano. La caracterización de estas es la misma que las descritas anteriormente.

Tabla VIII. 5: Reactivos y cantidades para la síntesis de SRA.

Silicona	MD _x D ^H _y M		MM		D ₄		MD ^H ₄₀ M		Mw	Y/X
	X	Y	g	Moles	g	Moles	g	Moles	g/mol	%
SRA-1	0	2	54.6	0.34	-	-	45.4	0.018	282	-
SRA-2	2	1	42.7	0.26	40.0	0.13	17.3	0.007	371	50

VIII.4. PARTE EXPERIMENTAL CAPÍTULO V

VIII.4.1. Procedimiento experimental

Se ha sintetizado un solo tipo de reactivo alílico insaturado de peso molecular concreto para poder comparar con un reactivo alílico insaturado polimérico de peso molecular medio igual al del sintetizado. La ruta sintética escogida es la transformación del grupo hidroxilo del metiltriethylenglicol en una posición alílica terminal. El resto de sustratos alílicos utilizados para la síntesis de surfactantes han sido muestras comerciales suministradas por distintos proveedores. En estos casos, se ha decidido hacer una caracterización por $^1\text{H-RMN}$ y análisis cromatográfico de GPC. Se detalla su caracterización en el Capítulo V.2.

VIII.4.1.1. Reactivo Alílico Insaturado (RAI-3)

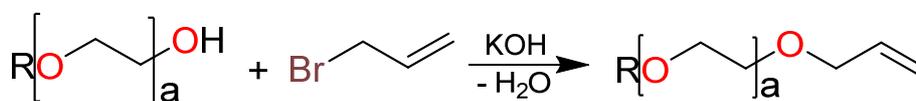


Figura VIII. 7: Reacción de la síntesis de RAI.

Un balón de fondo redondo se enfría mediante un baño de agua-hielo. Se añade 3g (0.031 moles), 30 ml (0.41 moles) de bromuro de alilo y 200 ml de KOH al 50% en masa. Cuando la temperatura de la mezcla permanezca estable por debajo de los 10°C, se añade 43.5 g (0.26 moles) de triethylenglicol monoetil éter. La adición del glicol tiene que ser lenta y vigilando que no supere nunca los 10°C. Se deja en agitación 24h dejando que se tempere hasta alcanzar la temperatura ambiente lentamente. Se añade 100 ml de agua destilada y se hacen tres extracciones con cloruro de metileno recogiendo las tres fases orgánicas. Se juntan las fases orgánicas y se lava con ácido clorhídrico 1M hasta obtener un pH neutro. En este punto, se hacen dos lavados más, con 100 ml de NaCl al 10% en masa y el último lavado con agua destilada únicamente. Se seca la fase orgánica con sulfato magnésico anhidrido, se filtra y se evapora el disolvente a presión reducida. Para acabar de evaporar el disolvente y el exceso de bromuro de alilo se seca en la línea de vacío. El producto resultante, se purifica mediante una destilación a presión atmosférica donde se obtienen finalmente 50.4g (95% de rendimiento) de un líquido transparente, con ligera tonalidad amarilla de baja viscosidad (<100cps). Se cuantifica la pureza mediante GC (98%) y se caracteriza por GPC, FT-IR y RMN.

FT-IR (pastilla solida de NaCl) (cm^{-1}):

3520-3590 st db-bm; 3080 st bd; 2870-2890 st ba-bi; 1983 st ba-bd; 1647 st bm; 1457 δ ip bi; 1351 st bi; 1294 st bm; 1249 st bm; 1199 st bm; 1040-1160 st sy ba-bi; 1029 st sy bd; 996 st bd; 927 γ bi; 851 γ bm; 733 γ bd.

GC (CH_2Cl_2) (min):

Se ha inyectado 1 μl de muestra a una temperatura de inyección de 250°C, con una rampa de 10°C/min que inicia en 80°C hasta 300°C de temperatura final, con una duración total de 35

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

min. Para ver la asignación del compuesto químico juntamente con la comparación con el equivalente polimérico ver apartado Capítulo V.II.

GPC (THF) (Mw, min):

Se inyecta 1 µl de muestra con un flujo estable de 1 ml/min a 30°C y se deja correr el método 35 min. El peso molecular resultante es de Mw= 212g/mol. Para ver la comparativa entre el producto y el equivalente comercial polimérico con los diferentes pesos moleculares resultantes con los respectivos tiempos de retención de los compuestos químicos ver apartado Capítulo V.II.

¹H-RMN (300MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo V.II.

5.7 (m, 1H); 5.1 (m, 2H); 3.82 (m, 2H); [3.30, 3.50] (m, 12H); 3.17 (s, 3H).

¹³C-RMN (75MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo V.II.

134.7 (CH); 116,6 (CH₂); [69,72] (7CH₂); 58.7 (CH₃).

VIII.5. PARTE EXPERIMENTAL CAPÍTULO VI

VIII.5.1. Procedimiento experimental

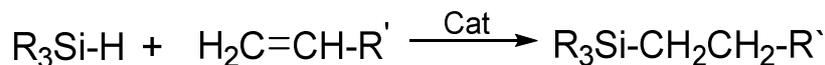


Figura VIII. 8: Reacción general de la síntesis de siliconas tensioactivas.

Todos los surfactantes han sido sintetizados con el mismo procedimiento experimental. En un balón de fondo redondo de tres bocas se añade las correspondientes cantidades de silicona reactiva y del sustrato alílico insaturado (se le añade un exceso del sustrato alílico insaturado debido a la isomerización de este, el exceso será X). Se le añade a la mezcla un 15% respecto a la masa total de surfactante esperado de tolueno anhídrido. Se equipa un refrigerante de reflujo y se deja agitando 30 minutos con una leve corriente de nitrógeno sumergida en la mezcla. Veremos que los compuestos no son compatibles y que la mezcla queda turbia. Sin parar la corriente de nitrógeno, se sube la temperatura de reacción hasta los 80-85°C con un baño de aceite. En este momento, se le añade el catalizador de Karstedt (con una carga del 0.0016% respecto el reactivo limitante). Se controla la temperatura de modo que no supere los 100°C. Veremos que a medida que avanza la reacción, se forma espuma y la disolución se vuelve transparente con una leve tonalidad marrón-amarilla. La reacción se sigue mediante FT-IR hasta no detectar señal a 2150 cm⁻¹. Enfriamos la disolución a temperatura ambiente y destilamos el disolvente a presión reducida y para acabar de secar en la línea de vacío.

Se obtienen aceites transparentes, con ligera tonalidad marrón-amarilla, de baja (<100cps), mediana (entre 100 y 600cps), alta (entre 600cps y 1500cps) y muy alta viscosidad (>1500cps). Los rendimientos obtenidos son elevados (>98%) y con conversiones también elevadas (>99%). No obstante, el producto final es impuro con trazas del sustrato alílico insaturado. Se han caracterizado todos ellos por espectroscopia de FT-IR, por cromatografías de GC y GPC y finalmente por RMN. La relación entre los diferentes sustratos y la carga de catalizador se detalla en los siguientes apartados.

También se han sintetizado diferentes catalizadores de hierro y otros metales. Todos ellos han sido evaluados con la síntesis del mismo surfactante.

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

VIII.5.1.1. Silicona Tensioactivas Lineales (STL)

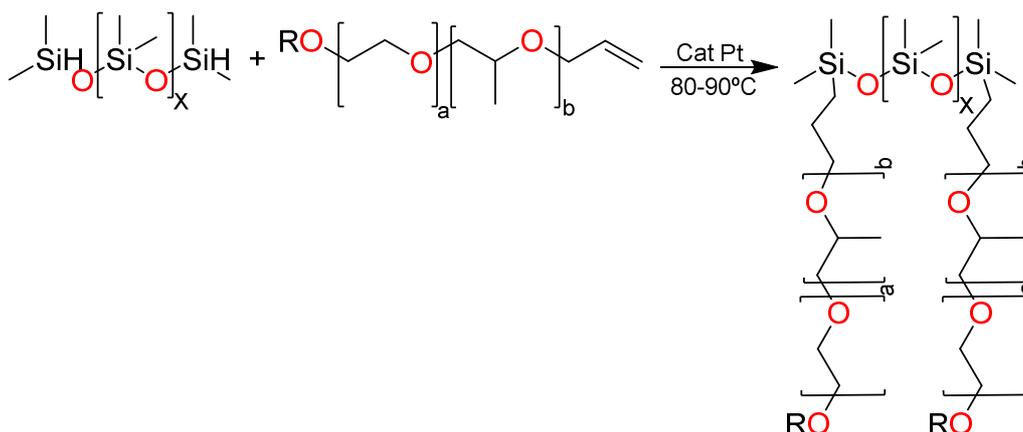


Figura VIII. 9: Reacción de la síntesis de STL.

Tabla VIII. 6: Reactivos y cantidades para la síntesis de STL.

Silicona	Exceso	SRL		Sustrato Alílico	
	X	g	Moles	g	Moles
STL-05-R	1.1	23.4	0.093	76.6	0.102
STL-10-R	1.1	34.7	0.079	65.3	0.087
STL-15-R	1.1	43.0	0.069	57	0.076
STL-20-R	1.1	49.5	0.061	50.5	0.067
STL-25-R	1.1	54.6	0.055	45.4	0.060
STL-30-R	1.1	58.8	0.050	41.2	0.055

Para la síntesis de las STL se han utilizado tres sustratos alílicos insaturados del mismo peso molecular ($M_w=750$, $a=12$ y $b=4$) pero con distinto grupo funcional terminal ($R=H$, CH_3 , $COCH_3$). De esta manera, la relación de los pesos para las diferentes síntesis con los distintos sustratos no se ve modificada, pero la caracterización del producto final sí. Por este motivo, se ha separado la caracterización según el grupo funcional terminal del sustrato alílico usado.

➤ **STL-H**

FT-IR (pastilla solida de NaCl) (cm^{-1}):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas bandas. Para ver la asignación ver apartado Capítulo VI.2.2.1.

3520-3590 st ba-bm; 2865-2963 st db-bi; 1944 st ba-bd; 1647 st ba-bd; 1457 δ ip bd; 1412 δ as bd; 1349-1375 st db-bd; 1261 δ sy bi; 1026-1100 st sy db-bi; 864 γ bd; 801.4 γ bi; 702 γ bd.

GC (CH_2Cl_2) (min):

Se ha inyectado $1\mu l$ de muestra a una temperatura de inyección de $250^\circ C$, con una rampa de $10^\circ C/min$ que inicia en $80^\circ C$ hasta $300^\circ C$ de temperatura final, con una duración total de 35

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

min. Para ver la asignación de los diferentes compuestos químicos ver apartado Capítulo VI.2.2.2.

GPC (THF) (Mw, min):

Se inyecta 1 µl de muestra con un flujo estable de 1 ml/min a 30°C y se deja correr el método 35 min. Para ver los diferentes pesos moleculares resultantes con los respectivos tiempos de retención de los compuestos químicos sintetizados ver apartado Capítulo VI.2.2.4.

¹H-RMN (300MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales y únicamente tienen diferencias en las áreas. Para ver las diferentes relaciones de áreas y las correspondientes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

[3.75, 4] (m, 2·1H); [3.3, 3.75] (m, 2·(2+4a+3b)H); 1.5 (m, 2·2H); 1 (m, 2·3bH); 0.4 (m, 2·2H); 0 (m, (12+6X)H).

¹³C-RMN (75MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

[68, 75] (CH y CH₂); 66 (CH); 23 (CH₂); 17 (CH₃); 14 (CH₂); [0, 1] (CH₃).

²⁹Si-RMN (60MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

-21.9 (Si, D)

➤ **STL-Met**

FT-IR (pastilla sólida de NaCl) (cm⁻¹):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas bandas. Para ver la asignación ver apartado Capítulo VI.2.2.1.

3520-3590 st db-bm; 2865-2963 st db-bi; 1944 st ba-bd; 1647 st ba-bd; 1457 δ ip bd; 1412 δ as bd; 1349-1375 st db-bd; 1261 δ sy bi; 1026-1100 st sy db-bi; 864 γ bd; 801.4 γ bi; 702 γ bd.

GC (CH₂Cl₂) (min):

Se ha inyectado 1 µl de muestra a una temperatura de inyección de 250°C, con una rampa de 10°C/min que inicia en 80°C hasta 300°C de temperatura final, con una duración total de 35 min. Para ver la asignación de los diferentes compuestos químicos ver apartado Capítulo VI.2.2.2.

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

GPC (THF) (Mw, min):

Se inyecta 1 µl de muestra con un flujo estable de 1 ml/min a 30°C y se deja correr el método 35 min. Para ver los diferentes pesos moleculares resultantes con los respectivos tiempos de retención de los compuestos químicos sintetizados ver apartado Capítulo VI.2.2.4.

¹H-RMN (300MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales y únicamente tienen diferencias en las áreas. Para ver las diferentes relaciones de áreas y las correspondientes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

[3.3, 3.75] (m, 2·(2+4a+3b)H); [3.2, 3.4] (m, 3H); 1.5 (m, 2·2H); 1 (m, 2·3bH); 0.4 (m, 2·2H); 0 (m, (12+6X)H).

¹³C-RMN (75MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

[68, 75] (CH y CH₂); 59 (CH₃); 56.5 (CH₃); 23 (CH₂); [16, 17] (CH₃); 14 (CH₂); [0, 1] (CH₃).

²⁹Si-RMN (60MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

-21.9 (Si, D)

➤ **STL-Acet**

FT-IR (pastilla sólida de NaCl) (cm⁻¹):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas bandas. Para ver la asignación ver apartado Capítulo VI.2.2.1.

3520-3590 st db-bm; 2865-2963 st db-bi; 1944 st ba-bd; 1730 st bi; 1647 st ba-bd; 1457 δ ip bd; 1412 δ as bd; 1349-1375 st db-bd; 1261 δ sy bi; 1026-1100 st sy db-bi; 864 γ bd; 801.4 γ bi; 702 γ bd.

GC (CH₂Cl₂) (min):

Se ha inyectado 1 µl de muestra a una temperatura de inyección de 250°C, con una rampa de 10°C/min que inicia en 80°C hasta 300°C de temperatura final, con una duración total de 35 min. Para ver la asignación de los diferentes compuestos químicos ver apartado Capítulo VI.2.2.2.

GPC (THF) (Mw, min):

Se inyecta 1 µl de muestra con un flujo estable de 1 ml/min a 30°C y se deja correr el método 35 min. Para ver los diferentes pesos moleculares resultantes con los respectivos tiempos de retención de los compuestos químicos sintetizados ver apartado Capítulo VI.2.2.4.

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

^1H -RMN (300MHz, CDCl_3) (δ , ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales y únicamente tienen diferencias en las áreas. Para ver las diferentes relaciones de áreas y las correspondientes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

[3.2, 3.75] (m, $2 \cdot (2+4a+3b)\text{H}$); 2 (m, 3H); 1.5 (m, $2 \cdot 2\text{H}$); 1 (m, $2 \cdot 3b\text{H}$); 0.4 (m, $2 \cdot 2\text{H}$); 0 (m, $(12+6X)\text{H}$).

^{13}C -RMN (75MHz, CDCl_3) (δ , ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

170 (C); [63, 75] (CH y CH_2); 23 (CH_2); 21 (CH_3); [16, 17] (CH_3); 14 (CH_2); [0, 1] (CH_3).

^{29}Si -RMN (60MHz, CDCl_3) (δ , ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

-21.9 (Si, D)

VIII.5.1.2. Silicona Tensioactiva Ramificadas (STR)

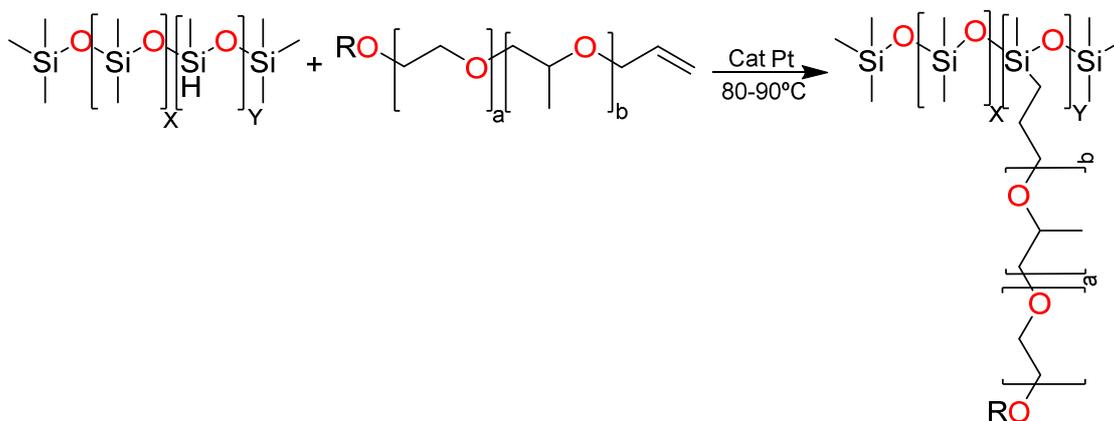


Figura VIII. 10: Reacción de la síntesis de STR.

Para la síntesis de las STL se han utilizado tres sustratos alílicos insaturados del mismo peso molecular ($M_w=750$, $a=12$ y $b=4$) pero con distinto grupo funcional terminal ($R=\text{H}$, CH_3 , COCH_3). De esta manera, la relación de los pesos para las diferentes síntesis con los distintos sustratos no se ve modificada, pero la caracterización del producto final sí. Por este motivo, se ha separado la caracterización según el grupo funcional terminal del sustrato alílico usado.

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

Tabla VIII. 7: Reacción de la síntesis de STR.

Silicona	Exceso	SRR		Sustrato Alílico	
	X	g	Moles	g	Moles
STR-1505-R	1.3	63.9	0.037	36.1	0.048
STR-1510-R	1.3	48.0	0.053	52.0	0.069
STR-1515-R	1.3	38.9	0.063	61.1	0.081
STR-1520-R	1.3	33.1	0.069	66.9	0.089
STR-1525-R	1.3	29.1	0.073	70.9	0.095
STR-1530-R	1.3	26.1	0.076	73.9	0.099
STR-2505-R	1.3	62.8	0.038	37.2	0.050
STR-2510-R	1.3	46.8	0.055	53.2	0.071
STR-2515-R	1.3	37.8	0.064	62.2	0.083
STR-2520-R	1.3	32.1	0.070	67.9	0.091
STR-2525-R	1.3	28.1	0.074	71.9	0.096
STR-2530-R	1.3	25.2	0.077	74.8	0.100
STR-5005-R	1.3	62.1	0.039	37.9	0.051
STR-5010-R	1.3	45.9	0.055	54.1	0.072
STR-5015-R	1.3	37.0	0.065	63.0	0.084
STR-5020-R	1.3	31.3	0.070	68.7	0.092
STR-5025-R	1.3	27.4	0.074	72.6	0.097
STR-5030-R	1.3	24.6	0.077	75.4	0.101
STR-8005-R	1.3	61.7	0.039	38.3	0.051
STR-8010-R	1.3	45.6	0.056	54.4	0.073
STR-8015-R	1.3	36.7	0.065	63.3	0.084
STR-8020-R	1.3	31.1	0.071	68.9	0.092
STR-8025-R	1.3	27.2	0.075	72.8	0.097
STR-8030-R	1.3	24.3	0.078	75.7	0.101

➤ **STR-H**

FT-IR (pastilla solida de NaCl) (cm⁻¹):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas bandas. Para ver la asignación ver apartado Capítulo VI.2.2.1.

3400-3600 st ba-bm; 2865-2963 st db-bi; 1956 st ba-bd; 1647 st ba-bd; 1457 δ ip bd; 1349-1375 st db-bd; 1323 st bd; 1295 st bd; 1260 δ sy bi; 1026-1100 st sy db-bi; 950 γ bd; 844 γ bd; 804.5 γ bi; 702 γ bd.

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

GC (CH₂Cl₂) (min):

Se ha inyectado 1 µl de muestra a una temperatura de inyección de 250°C, con una rampa de 10°C/min que inicia en 80°C hasta 300°C de temperatura final, con una duración total de 35 min. Para ver la asignación de los diferentes compuestos químicos ver apartado Capítulo VI.2.2.2.

GPC (THF) (Mw, min):

Se inyecta 1 µl de muestra con un flujo estable de 1 ml/min a 30°C y se deja correr el método 35 min. Para ver los diferentes pesos moleculares resultantes con los respectivos tiempos de retención de los compuestos químicos sintetizados ver apartado Capítulo VI.2.2.4.

¹H-RMN (300MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales y únicamente tienen diferencias en las áreas. Para ver las diferentes relaciones de áreas y las correspondientes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

[3.9, 4] (m, 1YH); [3.3, 3.9] (m, (2+4a+3b)YH); 1.55 (m, 2YH); 1.11 (m, 3bYH); 0.45 (m, 2YH); 0 (m, (18+6X+3Y)H).

¹³C-RMN (75MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

[68,75] (CH y CH₂); 66 (CH); 23 (CH₂); 17 (CH₃); 14 (CH₂); [0, 1] (CH₃).

²⁹Si-RMN (60MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

6.9 (Si, M); -21.9 (Si, D)

➤ **STR-Met**

FT-IR (pastilla sólida de NaCl) (cm⁻¹):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas bandas. Para ver la asignación ver apartado Capítulo VI.2.2.1.

3400-3600 st db-bm; 2865-2963 st db-bi; 1956 st ba-bd; 1647 st ba-bd; 1457 δ ip bd; 1349-1375 st db-bd; 1323 st bd; 1295 st bd; 1260 δ sy bi; 1026-1100 st sy db-bi; 950 γ bd; 844 γ bd; 804.5 γ bi; 702 γ bd.

GC (CH₂Cl₂) (min):

Se ha inyectado 1 µl de muestra a una temperatura de inyección de 250°C, con una rampa de 10°C/min que inicia en 80°C hasta 300°C de temperatura final, con una duración total de 35

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

min. Para ver la asignación de los diferentes compuestos químicos ver apartado Capítulo VI.2.2.2.

GPC (THF) (Mw, min):

Se inyecta 1 µl de muestra con un flujo estable de 1 ml/min a 30°C y se deja correr el método 35 min. Para ver los diferentes pesos moleculares resultantes con los respectivos tiempos de retención de los compuestos químicos sintetizados ver apartado Capítulo VI.2.2.4.

¹H-RMN (300MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales y únicamente tienen diferencias en las áreas. Para ver las diferentes relaciones de áreas y las correspondientes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

[3.3, 4] (m, (2+4a+3b)YH); 3.3 (m, 3YH); 1.55 (m, 2YH); 1.11 (m, 3bYH); 0.45 (m, 2YH); 0 (m, (18+6X+3Y)H).

¹³C-RMN (75MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

[68,76] (CH₂); 64 (CH); 59 (CH₃); 56 (CH₃); 25 (CH₂); 17 (CH₃); 13 (CH₂); [0, 1] (CH₃).

²⁹Si-RMN (60MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

6.9 (Si, M); -21.9 (Si, D)

➤ **STR-Acet**

FT-IR (pastilla sólida de NaCl) (cm⁻¹):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas bandas. Para ver la asignación ver apartado Capítulo VI.2.2.1.

3400-3600 st db-bm; 2865-2963 st db-bi; 1956 st ba-bd; 1738 st bi; 1647 st ba-bd; 1457 δ ip bd; 1349-1375 st db-bd; 1323 st bd; 1295 st bd; 1260 δ sy bi; 1026-1100 st sy db-bi; 950 γ bd; 844 γ bd; 804.5 γ bi; 702 γ bd.

GC (CH₂Cl₂) (min):

Se ha inyectado 1 µl de muestra a una temperatura de inyección de 250°C, con una rampa de 10°C/min que inicia en 80°C hasta 300°C de temperatura final, con una duración total de 35 min. Para ver la asignación de los diferentes compuestos químicos ver apartado Capítulo VI.2.2.2.

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

GPC (THF) (Mw, min):

Se inyecta 1 µl de muestra con un flujo estable de 1 ml/min a 30°C y se deja correr el método 35 min. Para ver los diferentes pesos moleculares resultantes con los respectivos tiempos de retención de los compuestos químicos sintetizados ver apartado Capítulo VI.2.2.4.

¹H-RMN (300MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales y únicamente tienen diferencias en las áreas. Para ver las diferentes relaciones de áreas y las correspondientes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

[3.3, 4] (m, (2+4a+3b)YH); 2 (s, 3YH); 1.55 (m, 2YH); 1.2 (m, 3bYH); 0.45 (m, 2YH); 0 (m, (18+6X+3Y)H).

¹³C-RMN (75MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

170 (C); [68,76] (CH₂); 64 (CH); 23 (CH₂); 21(CH₃); 17 (CH₃); 13 (CH₂); [0, 1] (CH₃).

²⁹Si-RMN (60MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

6.9 (Si, M); -21.9 (Si, D)

VIII.5.1.3. Silicona Tensioactiva Lineal-Ramificadas (STLR)

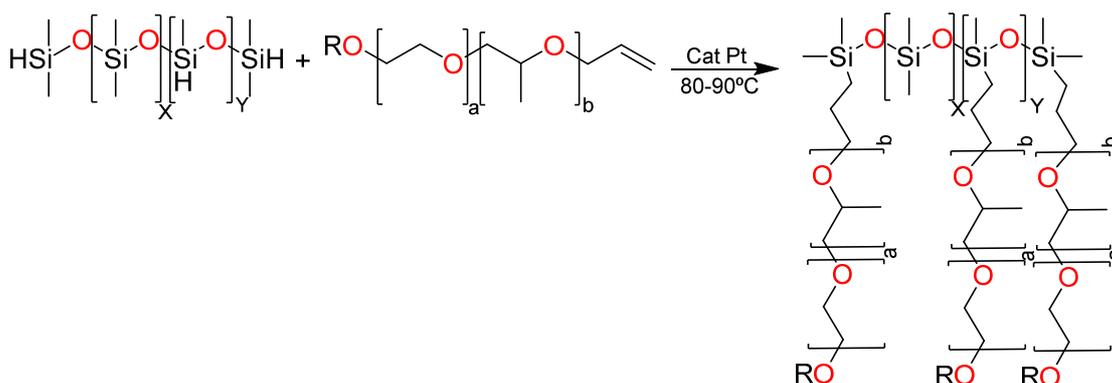


Figura VIII. 11: Reacción de la síntesis de STLR.

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

Tabla VIII. 8: Reactivos y cantidades para la síntesis de STLR.

Silicona	Exceso	SRLT		Sustrato Alílico	
	X	g	Moles	g	Moles
STLR-1515-R	1.3	25.6	0.076	74.4	0.099
STLR-1530-R	1.3	19.3	0.083	80.7	0.108
STLR-2515-R	1.3	29.0	0.073	71.0	0.095
STLR-2530-R	1.3	20.9	0.081	79.1	0.105
STLR-5015-R	1.3	32.2	0.070	67.8	0.090
STLR-5030-R	1.3	22.3	0.080	77.7	0.104
STLR-8015-R	1.3	33.6	0.068	66.4	0.089
STLR-8030-R	1.3	22.9	0.079	77.1	0.103

Para la síntesis de las STLR se han utilizado tres sustratos alílicos insaturados del mismo peso molecular ($M_w=750$, $a=12$ y $b=4$) pero con distinto grupo funcional terminal ($R=H$, CH_3 , $COCH_3$). De esta manera, la relación de los pesos para las diferentes síntesis con los distintos sustratos no se ve modificada, pero la caracterización del producto final sí. Por este motivo, se ha separado la caracterización según el grupo funcional terminal del sustrato alílico usado.

➤ **STLR-H**

FT-IR (pastilla sólida de NaCl) (cm^{-1}):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas bandas. Para ver la asignación ver apartado Capítulo VI.2.2.1.

3400-3600 st ba-bm; 2865-2963 st db-bi; 1957 st ba-bd; 1643 st ba-bd; 1455 δ ip bd; 1349-1375 st db-bd; 1259 δ sy bi; 1026-1110 st sy db-bi; 957 γ bd; 843 γ bd; 803 γ bi; 701 γ bd.

GC (CH_2Cl_2) (min):

Se ha inyectado $1\mu l$ de muestra a una temperatura de inyección de $250^\circ C$, con una rampa de $10^\circ C/min$ que inicia en $80^\circ C$ hasta $300^\circ C$ de temperatura final, con una duración total de 35 min. Para ver la asignación de los diferentes compuestos químicos ver apartado Capítulo VI.2.2.2.

GPC (THF) (M_w , min):

Se inyecta $1\mu l$ de muestra con un flujo estable de $1 ml/min$ a $30^\circ C$ y se deja correr el método 35 min. Para ver los diferentes pesos moleculares resultantes con los respectivos tiempos de retención de los compuestos químicos sintetizados ver apartado Capítulo VI.2.2.4.

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

^1H -RMN (300MHz, CDCl_3) (δ , ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales y únicamente tienen diferencias en las áreas. Para ver las diferentes relaciones de áreas y las correspondientes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

3.9 (m, (2+Y)H); [3.3, 3.8] (m, ((2+4a+3b)(2+Y))H); 1.55 (m, (4+2Y)H); 1.11 (m, 3bYH); 0.4 (m, (4+2Y)H); 0 (m, (4+6X+3Y)H).

^{13}C -RMN (75MHz, CDCl_3) (δ , ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

[68,75] (CH y CH_2); 66 (CH); 23 (CH_2); 17 (CH_3); 14 (CH_2); [0, 1] (CH_3).

^{29}Si -RMN (60MHz, CDCl_3) (δ , ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

-21.9 (Si, D)

➤ **STLR-Met**

FT-IR (pastilla sólida de NaCl) (cm^{-1}):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas bandas. Para ver la asignación ver apartado Capítulo VI.2.2.1.

3400-3600 st db-bm; 2865-2963 st db-bi; 1957 st ba-bd; 1643 st ba-bd; 1455 δ ip bd; 1349-1375 st db-bd; 1259 δ sy bi; 1026-1110 st sy db-bi; 957 γ db; 843 γ bd; 803 γ bi; 701 γ bd.

GC (CH_2Cl_2) (min):

Se ha inyectado 1 μl de muestra a una temperatura de inyección de 250°C, con una rampa de 10°C/min que inicia en 80°C hasta 300°C de temperatura final, con una duración total de 35 min. Para ver la asignación de los diferentes compuestos químicos ver apartado Capítulo VI.2.2.2.

GPC (THF) (Mw, min):

Se inyecta 1 μl de muestra con un flujo estable de 1 ml/min a 30°C y se deja correr el método 35 min. Para ver los diferentes pesos moleculares resultantes con los respectivos tiempos de retención de los compuestos químicos sintetizados ver apartado Capítulo VI.2.2.4.

^1H -RMN (300MHz, CDCl_3) (δ , ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales y únicamente tienen diferencias en las áreas. Para ver las diferentes relaciones de áreas y las correspondientes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

[3.3, 3.8] (m, ((2+4a+3b)(2+Y))H); 3 (s, 3(2+Y)H); 1.4 (m, (4+2Y)H); 1 (m, 3bYH); 0.4 (m, (4+2Y)H); 0 (m, (4+6X+3Y)H).

¹³C-RMN (75MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

[68,76] (CH y CH₂); 59 (CH₃); 56 (CH₃); 25 (CH₂); 23 (CH₂); 17 (CH₃); 13 (CH₂); [0, 1] (CH₃).

²⁹Si-RMN (60MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

-21.9 (Si, D)

➤ **STLR-Acet**

FT-IR (pastilla solida de NaCl) (cm⁻¹):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas bandas. Para ver la asignación ver apartado Capítulo VI.2.2.1.

3400-3600 st db-bm; 2865-2963 st db-bi; 1957 st ba-bd; 1737 st bi; 1643 st ba-bd; 1455 δ ip bd; 1349-1375 st db-bd; 1259 δ sy bi; 1026-1110 st sy db-bi; 957 γ bd; 843 γ bd; 803 γ bi; 701 γ bd.

GC (CH₂Cl₂) (min):

Se ha inyectado 1 μl de muestra a una temperatura de inyección de 250°C, con una rampa de 10°C/min que inicia en 80°C hasta 300°C de temperatura final, con una duración total de 35 min. Para ver la asignación de los diferentes compuestos químicos ver apartado Capítulo VI.2.2.2.

GPC (THF) (Mw, min):

Se inyecta 1 μl de muestra con un flujo estable de 1 ml/min a 30°C y se deja correr el método 35 min. Para ver los diferentes pesos moleculares resultantes con los respectivos tiempos de retención de los compuestos químicos sintetizados ver apartado Capítulo VI.2.2.4.

¹H-RMN (300MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales y únicamente tienen diferencias en las áreas. Para ver las diferentes relaciones de áreas y las correspondientes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

[3.3, 3.8] (m, ((2+4a+3b)(2+Y))H); 2 (s, 3(2+Y)H); 1.4 (m, (4+2Y)H); 1 (m, 3bYH); 0.4 (m, (4+2Y)H); 0 (m, (4+6X+3Y)H).

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

^{13}C -RMN (75MHz, CDCl_3) (δ , ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

170 (C); [68,76] (CH_2); 64 (CH); 23 (CH_2); 21(CH_3); 17 (CH_3); 13 (CH_2); [0, 1] (CH_3).

^{29}Si -RMN (60MHz, CDCl_3) (δ , ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

-21.9 (Si, D)

VIII.5.1.4. Silicona Tensioactiva con un solo punto terminal (ST1T)

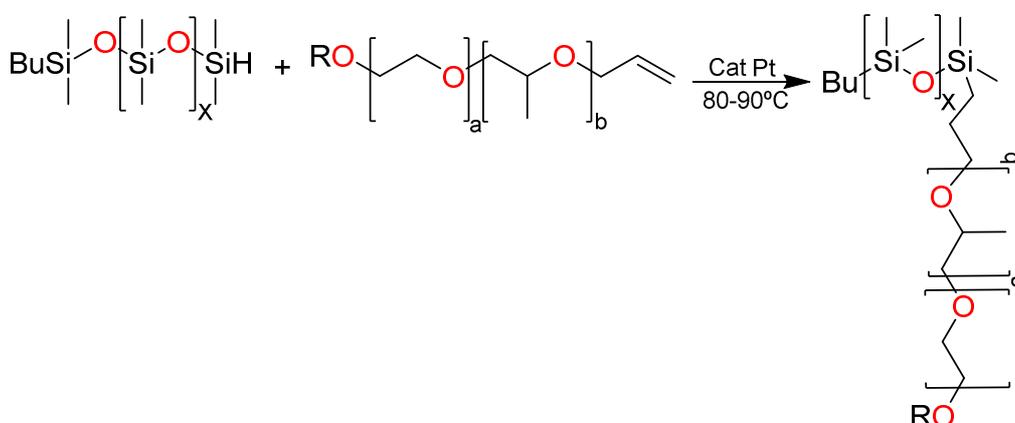


Figura VIII. 12: Reacción de la síntesis de ST1T.

Tabla VIII. 9: Reactivos y cantidades para la síntesis de ST1T.

Silicona	Exceso	SR1T		Sustrato Alílico	
	X	g	Moles	g	Moles
ST1T-09-R	1.3	47.2	0.054	52.8	0.070
ST1T-15-R	1.3	57.4	0.044	42.6	0.057
ST1T-30-R	1.3	71.3	0.029	28.7	0.038

Para la síntesis de las ST1T se han utilizado tres sustratos alílicos insaturados del mismo peso molecular ($M_w=750$, $a=12$ y $b=4$) pero con distinto grupo funcional terminal ($R=H$, CH_3 , COCH_3). De esta manera, la relación de los pesos para las diferentes síntesis con los distintos sustratos no se ve modificada, pero la caracterización del producto final sí. Por este motivo, se ha separado la caracterización según el grupo funcional terminal del sustrato alílico usado.

➤ **ST1T-OH**

FT-IR (pastilla solida de NaCl) (cm^{-1}):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas bandas. Para ver la asignación ver apartado Capítulo VI.2.2.1.

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

3400-3600 st ba-bm; 2865-2963 st db-bi; 1957 st ba-bd; 1643 st ba-bd; 1459 δ ip bd; 1351-1375 st db-bd; 1297 st bd; 1259 δ sy bi; 1026-1110 st sy db-bi; 953 γ bd; 841 γ bd; 803 γ bi; 704 γ bd.

GC (CH₂Cl₂) (min):

Se ha inyectado 1 μ l de muestra a una temperatura de inyección de 250°C, con una rampa de 10°C/min que inicia en 80°C hasta 300°C de temperatura final, con una duración total de 35 min. Para ver la asignación de los diferentes compuestos químicos ver apartado Capítulo VI.2.2.2.

GPC (THF) (Mw, min):

Se inyecta 1 μ l de muestra con un flujo estable de 1 ml/min a 30°C y se deja correr el método 35 min. Para ver los diferentes pesos moleculares resultantes con los respectivos tiempos de retención de los compuestos químicos sintetizados ver apartado Capítulo VI.2.2.4.

¹H-RMN (300MHz, CDCl₃) (δ , ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales y únicamente tienen diferencias en las áreas. Para ver las diferentes relaciones de áreas y las correspondientes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

[3,70-4] (m, 1H); [3,3-3,5] (m, (2+4a+3b)H); 1.42 (m, 2H); 1.15 (m, 4H); 1 (m, 3bH); 0.73 (t, $J_{HH}=6$ Hz, 3H); 0.38 (m, 4H); 0 (m, (12+6X)H).

¹³C-RMN (75MHz, CDCl₃) (δ , ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

[69,75] (CH₂); 68 (CH); [23, 26] (CH₂); 18,5 (CH₃); 17 (CH₃); 14 (CH₂); [0, 1] (CH₃ y CH₂).

²⁹Si-RMN (60MHz, CDCl₃) (δ , ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

6.9 (Si, M); -21.9 (Si, D).

➤ **ST1T-Met**

FT-IR (pastilla sólida de NaCl) (cm⁻¹):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas bandas. Para ver la asignación ver apartado Capítulo VI.2.2.1.

3400-3600 st db-bm; 2865-2963 st db-bi; 1957 st ba-bd; 1643 st ba-bd; 1459 δ ip bd; 1351-1375 st db-bd; 1297 st bd; 1259 δ sy bi; 1026-1110 st sy db-bi; 953 γ bd; 841 γ bd; 803 γ bi; 704 γ bd.

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

GC (CH₂Cl₂) (min):

Se ha inyectado 1 µl de muestra a una temperatura de inyección de 250°C, con una rampa de 10°C/min que inicia en 80°C hasta 300°C de temperatura final, con una duración total de 35 min. Para ver la asignación de los diferentes compuestos químicos ver apartado Capítulo VI.2.2.2.

GPC (THF) (Mw, min):

Se inyecta 1 µl de muestra con un flujo estable de 1 ml/min a 30°C y se deja correr el método 35 min. Para ver los diferentes pesos moleculares resultantes con los respectivos tiempos de retención de los compuestos químicos sintetizados ver apartado Capítulo VI.2.2.4.

¹H-RMN (300MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales y únicamente tienen diferencias en las áreas. Para ver las diferentes relaciones de áreas y las correspondientes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

[3,4-3,7] (m, (2+4a+3b)H); 3.35 (s, 1H); 1.56 (m, 2H); 1.3 (m, 4H); 1.15 (m, 3bH); 0.86 (t, J_{HH}=6Hz, 3H); 0.5 (m, 4H); 0 (m, (12+6X)H).

¹³C-RMN (75MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

[68,75] (CH₂); 64 (CH); 59 (CH₃); 56 (CH₃); [23, 26] (CH₂); 17 (CH₃); 14 (CH₂); [0, 1] (CH₃ y CH₂).

²⁹Si-RMN (60MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

6.9 (Si, M); -21.9 (Si, D).

➤ **ST1T-Acet**

FT-IR (pastilla solida de NaCl) (cm⁻¹):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas bandas. Para ver la asignación ver apartado Capítulo VI.2.2.1.

3400-3600 st db-bm; 2865-2963 st db-bi; 1957 st ba-bd; 1737 st bi; 1643 st ba-bd; 1459 δ ip bd; 1351-1375 st db-bd; 1297 st bd; 1259 δ sy bi; 1026-1110 st sy db-bi; 953 γ bd; 841 γ bd; 803 γ bi; 704 γ bd.

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

GC (CH₂Cl₂) (min):

Se ha inyectado 1 µl de muestra a una temperatura de inyección de 250°C, con una rampa de 10°C/min que inicia en 80°C hasta 300°C de temperatura final, con una duración total de 35 min. Para ver la asignación de los diferentes compuestos químicos ver apartado Capítulo VI.2.2.2.

GPC (THF) (Mw, min):

Se inyecta 1 µl de muestra con un flujo estable de 1 ml/min a 30°C y se deja correr el método 35 min. Para ver los diferentes pesos moleculares resultantes con los respectivos tiempos de retención de los compuestos químicos sintetizados ver apartado Capítulo VI.2.2.4.

¹H-RMN (300MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales y únicamente tienen diferencias en las áreas. Para ver las diferentes relaciones de áreas y las correspondientes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

[3,2-3,6] (m, (2+4a+3b)H); 1.87 (s, 3H); 1.42 (m, 2H); 1.13 (m, 4H); 1 (m, 3bH); 0.7 (t, $J_{HH}=6\text{Hz}$, 3H); 0.35 (m, 4H); 0 (m, (12+6X)H).

¹³C-RMN (75MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

170 (C); [68,75] (CH₂); 64 (CH); [23, 26] (CH₂); 21(CH₃); 17 (CH₃); 13 (CH₂); [0, 1] (CH₃).

²⁹Si-RMN (60MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

6.9 (Si, M); -21.9 (Si, D).

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

VIII.5.1.5. Silicona Tensioactiva con un solo punto ramificado (ST1R).

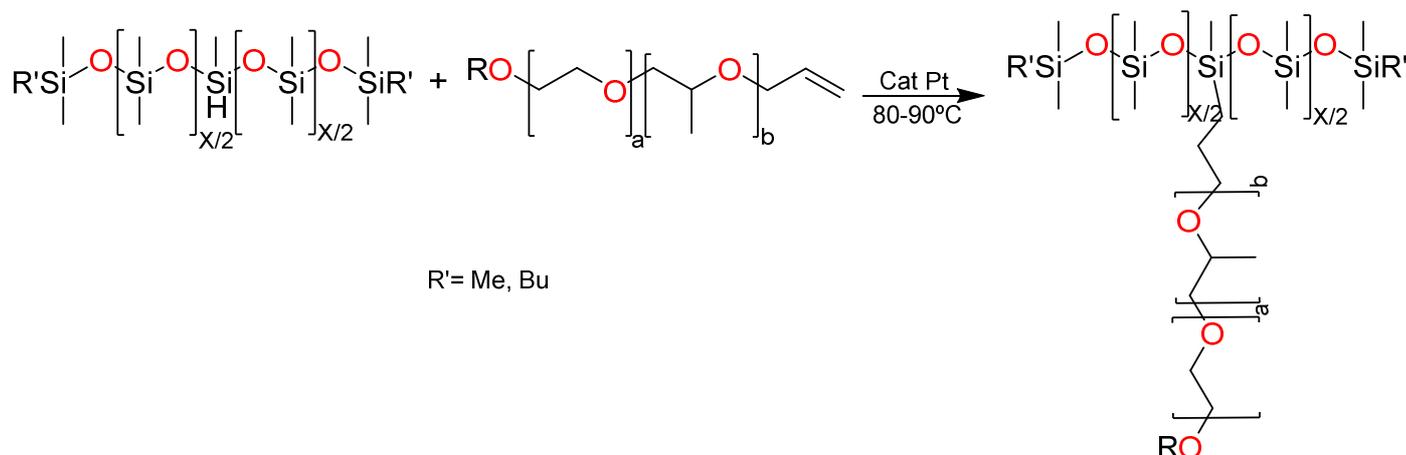


Figura VIII. 13: Reacción de la síntesis de ST1R.

Tabla VIII. 10: Reactivos y cantidades para la síntesis de ST1R.

	Exceso	SR1R		Sustrato Alílico	
Silicona	X	g	Moles	g	Moles
ST1R-Bu-R	1.3	43.5	0.058	56.5	0.075
ST1T-Me-R	1.3	18.6	0.084	81.4	0.109

Para la síntesis de las ST1T se han utilizado dos siliconas diferentes y tres sustratos alílicos insaturados del mismo peso molecular ($M_w=750$, $a=12$ y $b=4$) pero con distinto grupo funcional terminal ($R=H$, CH_3 , $COCH_3$). De esta manera, la relación de los pesos para las diferentes síntesis con los distintos sustratos alílicos no se ve modificada, pero la caracterización del producto final sí. Por este motivo, se ha separado la caracterización según el grupo funcional terminal del sustrato alílico usado y la silicona reactiva empleada.

➤ **ST1R-Bu-H**

FT-IR (pastilla sólida de NaCl) (cm^{-1}):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas bandas. Para ver la asignación ver apartado Capítulo VI.2.2.1.

3400-3600 st ba-bm; 2865-2963 st db-bi; 1957 st ba-bd; 1643 st ba-bd; 1462 δ ip bd; 1349-1375 st db-bd; 1324 st bd; 1297 st bd; 1257 δ sy bi; 1026-1110 st sy db-bi; 947 γ bd; 882 γ bd; 843 γ bd; 803 γ bi; 730 γ bd.

GC (CH_2Cl_2) (min):

Se ha inyectado $1\mu l$ de muestra a una temperatura de inyección de $250^\circ C$, con una rampa de $10^\circ C/min$ que inicia en $80^\circ C$ hasta $300^\circ C$ de temperatura final, con una duración total de 35 min. Para ver la asignación de los diferentes compuestos químicos ver apartado Capítulo VI.2.2.2.

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

GPC (THF) (Mw, min):

Se inyecta 1 µl de muestra con un flujo estable de 1 ml/min a 30°C y se deja correr el método 35 min. Para ver los diferentes pesos moleculares resultantes con los respectivos tiempos de retención de los compuestos químicos sintetizados ver apartado Capítulo VI.2.2.4.

¹H-RMN (300MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales y únicamente tienen diferencias en las áreas. Para ver las diferentes relaciones de áreas y las correspondientes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

3.7 (m, 1H); [3, 3.5] (m, (2+4a+3b)H); 1.36 (m, 2H); 1.1 (m, 8H); 1 (m, 3bH); 0.66 (t, $J_{HH}=9\text{Hz}$, 6H); 0.35 (m, 6H); 0 (m, (15+6X)H).

¹³C-RMN (75MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

[67,77] (CH₂); 66 (CH); 26 (CH₂); 25 (CH₂); 18,5 (CH₃); 17 (CH₃); 14 (CH₂); [0, 1] (CH₃ y CH₂).

²⁹Si-RMN (60MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

6.9 (Si, M); -21.9 (Si, D).

➤ **ST1R-Bu-Met**

FT-IR (pastilla sólida de NaCl) (cm⁻¹):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas bandas. Para ver la asignación ver apartado Capítulo VI.2.2.1.

3400-3600 st db-bm; 2865-2963 st db-bi; 1957 st ba-bd; 1643 st ba-bd; 1462 δ ip bd; 1349-1375 st db-bd; 1324 st bd; 1297 st bd; 1257 δ sy bi; 1026-1110 st sy db-bi; 947 γ bd; 882 γ bd; 843 γ bd; 803 γ bi; 730 γ bd.

GC (CH₂Cl₂) (min):

Se ha inyectado 1 µl de muestra a una temperatura de inyección de 250°C, con una rampa de 10°C/min que inicia en 80°C hasta 300°C de temperatura final, con una duración total de 35 min. Para ver la asignación de los diferentes compuestos químicos ver apartado Capítulo VI.2.2.2.

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

GPC (THF) (Mw, min):

Se inyecta 1 µl de muestra con un flujo estable de 1 ml/min a 30°C y se deja correr el método 35 min. Para ver los diferentes pesos moleculares resultantes con los respectivos tiempos de retención de los compuestos químicos sintetizados ver apartado Capítulo VI.2.2.4.

¹H-RMN (300MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales y únicamente tienen diferencias en las áreas. Para ver las diferentes relaciones de áreas y las correspondientes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

[3.15, 3.5] (m, (2+4a+3b)H); 3.1 (s, 1H); 1.36 (m, 2H); 1.1 (m, 8H); 1 (m, 3bH); 0.62 (t, $J_{HH}=9\text{Hz}$, 6H); 0.28 (m, 6H); 0 (m, (15+6X)H).

¹³C-RMN (75MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

[69,75] (CH₂); 68 (CH); 59 (CH₃); 56 (CH₃); [25, 26] (CH₂); 17 (CH₃); 14 (CH₂); [0, 1] (CH₃ y CH₂).

²⁹Si-RMN (60MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

6.9 (Si, M); -21.9 (Si, D).

➤ **ST1R-Bu-Acet**

FT-IR (pastilla sólida de NaCl) (cm⁻¹):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas bandas. Para ver la asignación ver apartado Capítulo VI.2.2.1.

3400-3600 st db-bm; 2865-2963 st db-bi; 1957 st ba-bd; 1737 st bi; 1643 st ba-bd; 1462 δ ip bd; 1349-1375 st db-bd; 1324 st bd; 1297 st bd; 1257 δ sy bi; 1026-1110 st sy db-bi; 947 γ bd; 882 γ bd; 843 γ bd; 803 γ bi; 730 γ bd.

GC (CH₂Cl₂) (min):

Se ha inyectado 1 µl de muestra a una temperatura de inyección de 250°C, con una rampa de 10°C/min que inicia en 80°C hasta 300°C de temperatura final, con una duración total de 35 min. Para ver la asignación de los diferentes compuestos químicos ver apartado Capítulo VI.2.2.2.

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

GPC (THF) (Mw, min):

Se inyecta 1 µl de muestra con un flujo estable de 1 ml/min a 30°C y se deja correr el método 35 min. Para ver los diferentes pesos moleculares resultantes con los respectivos tiempos de retención de los compuestos químicos sintetizados ver apartado Capítulo VI.2.2.4.

¹H-RMN (300MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales y únicamente tienen diferencias en las áreas. Para ver las diferentes relaciones de áreas y las correspondientes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

[3, 3.5] (m, (2+4a+3b)H); 1.8 (s, 3H); 1.33 (m, 2H); 1.1 (m, 8H); 1 (m, 3bH); 0.64 (t, $J_{HH}=6\text{Hz}$, 6H); 0.31 (m, 6H); 0 (m, (15+6X)H).

¹³C-RMN (75MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

170 (C); [68,75] (CH₂); 63 (CH); [23, 26] (CH₂); 21(CH₃); 17 (CH₃); 13 (CH₂); [0, 1] (CH₃).

²⁹Si-RMN (60MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

6.9 (Si, M); -21.9 (Si, D).

➤ **ST1R-Me-H**

FT-IR (pastilla sólida de NaCl) (cm⁻¹):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas bandas. Para ver la asignación ver apartado Capítulo VI.2.2.1.

3400-3600 st ba-bm; 2865-2963 st db-bi; 1957 st ba-bd; 1643 st ba-bd; 1457 δ ip bd; 1349-1375 st db-bd; 1261 δ sy bi; 1026-1110 st sy db-bi; 863 γ bd; 801 γ bi; 730 γ bd.

GC (CH₂Cl₂) (min):

Se ha inyectado 1 µl de muestra a una temperatura de inyección de 250°C, con una rampa de 10°C/min que inicia en 80°C hasta 300°C de temperatura final, con una duración total de 35 min. Para ver la asignación de los diferentes compuestos químicos ver apartado Capítulo VI.2.2.2.

GPC (THF) (Mw, min):

Se inyecta 1 µl de muestra con un flujo estable de 1 ml/min a 30°C y se deja correr el método 35 min. Para ver los diferentes pesos moleculares resultantes con los respectivos tiempos de retención de los compuestos químicos sintetizados ver apartado Capítulo VI.2.2.4.

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

¹H-RMN (300MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales y únicamente tienen diferencias en las áreas. Para ver las diferentes relaciones de áreas y las correspondientes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

3.7 (m, 1H); [3, 3.5] (m, (2+4a+3b)H); 1.36 (m, 2H); 1 (m, 3bH); 0.24 (m, 2XH); 0.1 (m, 18H); -0.2 (m, 3H).

¹³C-RMN (75MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

[68,75] (CH₂); 66 (CH); 23 (CH₂); 17 (CH₃); 13.37 (CH₂); 1.5 (CH₃); -0.47 (CH₃).

²⁹Si-RMN (60MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

6.9 (Si, M); -21.9 (Si, D).

➤ **ST1T-Me-Met**

FT-IR (pastilla solida de NaCl) (cm⁻¹):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas bandas. Para ver la asignación ver apartado Capítulo VI.2.2.1.

3400-3600 st db-bm; 2865-2963 st db-bi; 1957 st ba-bd; 1643 st ba-bd; 1457 δ ip bd; 1349-1375 st db-bd; 1261 δ sy bi; 1026-1110 st sy db-bi; 863 γ bd; 801 γ bi; 730 γ bd.

GC (CH₂Cl₂) (min):

Se ha inyectado 1 μl de muestra a una temperatura de inyección de 250°C, con una rampa de 10°C/min que inicia en 80°C hasta 300°C de temperatura final, con una duración total de 35 min. Para ver la asignación de los diferentes compuestos químicos ver apartado Capítulo VI.2.2.2.

GPC (THF) (Mw, min):

Se inyecta 1 μl de muestra con un flujo estable de 1 ml/min a 30°C y se deja correr el método 35 min. Para ver los diferentes pesos moleculares resultantes con los respectivos tiempos de retención de los compuestos químicos sintetizados ver apartado Capítulo VI.2.2.4.

¹H-RMN (300MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales y únicamente tienen diferencias en las áreas. Para ver las diferentes relaciones de áreas y las correspondientes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

[3, 3.5] (m, (2+4a+3b)H); 3.2 (m, 1H); 1.36 (m, 2H); 1 (m, 3bH); 0.24 (m, 2XH); 0.1 (m, 18H); -0.2 (m, 3H).

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

^{13}C -RMN (75MHz, CDCl_3) (δ , ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

[68,75] (CH_2); 68 (CH); 58.77 (CH_3); 56.45 (CH_3); 23 (CH_2); 17 (CH_3); 13.31 (CH_2); 1.8 (CH_3); -0.51 (CH_3);

^{29}Si -RMN (60MHz, CDCl_3) (δ , ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

6.9 (Si, M); -21.9 (Si, D).

➤ **ST1R-Me-Acet**

FT-IR (pastilla solida de NaCl) (cm^{-1}):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas bandas. Para ver la asignación ver apartado Capítulo VI.2.2.1.

3400-3600 st db-bm; 2865-2963 st db-bi; 1957 st ba-bd; 1735 st bi; 1643 st ba-bd; 1457 δ ip bd; 1349-1375 st db-bd; 1261 δ sy bi; 1026-1110 st sy db-bi; 863 γ bd; 801 γ bi; 730 γ bd.

GC (CH_2Cl_2) (min):

Se ha inyectado 1 μl de muestra a una temperatura de inyección de 250°C, con una rampa de 10°C/min que inicia en 80°C hasta 300°C de temperatura final, con una duración total de 35 min. Para ver la asignación de los diferentes compuestos químicos ver apartado Capítulo VI.2.2.2.

GPC (THF) (Mw, min):

Se inyecta 1 μl de muestra con un flujo estable de 1 ml/min a 30°C y se deja correr el método 35 min. Para ver los diferentes pesos moleculares resultantes con los respectivos tiempos de retención de los compuestos químicos sintetizados ver apartado Capítulo VI.2.2.4.

^1H -RMN (300MHz, CDCl_3) (δ , ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales y únicamente tienen diferencias en las áreas. Para ver las diferentes relaciones de áreas y las correspondientes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.4.

[3, 3.5] (m, (2+4a+3b)H); 2 (m, 3H); 1.36 (m, 2H); 1 (m, 3bH); 0.24 (m, 2XH); 0.1 (m, 18H); -0.2 (m, 3H).

^{13}C -RMN (75MHz, CDCl_3) (δ , ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

170 (C); [68,75] (CH₂); 63 (CH); [21, 23] (CH₂); 17 (CH₃); 13.30 (CH₂); 1.71 (CH₃); -0.52 (CH₃).

²⁹Si-RMN (60MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

Todos los productos sintetizados presentan las mismas señales. Para ver las diferentes asignaciones ver apartado Capítulo VI.2.2.3.

6.9 (Si, M); -21.9 (Si, D).

VII.5.1.6. Siliconas Tensioactivas Alternativas (STA).

Ha habido un conjunto de surfactantes que se han sintetizado a posteriori de los resultados obtenidos en el screening de la evaluación de los surfactantes en diferentes espumas de poliuretano. Algunas de ellas han sido sintetizadas con sustratos alílicos distintos a los empleados anteriormente, no obstante, aquellas síntesis que se repite el peso molecular son debido al cambio del grupo funcional terminal del sustrato alílico (R=H, CH₃, COCH₃). La caracterización de estas es la misma que las descritas anteriormente según el tipo de silicona reactiva empleada y el sustrato alílicos empleado.

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

Tabla VIII. 11: Reactivos y cantidades para la síntesis de STA.

	Exceso	Silicona Reactiva			Sustrato Alílico			
Silicona	X	Silicona	g	Moles	Mw	OE/OP	g	Moles
STA-1-M	1.3	^H MD ₇ M ^H	50.1	0.153	250	100/0	49.9	0.200
STA-2-M	1.3	^H MD ₇ M ^H	41.8	0.128	350	100/0	58.2	0.166
STA-3-M	1.3	^H MD ₇ M ^H	33.4	0.102	500	100/0	66.6	0.133
STA-4-H	1.3	^H MD ₇ M ^H	41.8	0.128	350	100/0	58.2	0.166
STA-5-H	1.3	^H MD ₇ M ^H	33.4	0.102	500	100/0	66.6	0.133
STA-6-A	1.3	^H MD ₇ M ^H	33.4	0.102	500	100/0	66.6	0.133
STA-11-M	1.3	MD ₂ D ^H M	53.3	0.144	250	100/0	46.7	0.187
STA-12-M	1.3	MD ₂ D ^H M	44.9	0.121	350	100/0	55.1	0.157
STA-13-M	1.3	MD ₂ D ^H M	36.3	0.098	500	100/0	63.7	0.127
STA-14-H	1.3	MD ₂ D ^H M	44.9	0.121	350	100/0	55.1	0.157
STA-15-H	1.3	MD ₂ D ^H M	36.3	0.098	500	100/0	63.7	0.127
STA-16-A	1.3	MD ₂ D ^H M	36.3	0.098	500	100/0	63.7	0.127
STA-21-M	1.3	MD ^H ₂ M	30.3	0.214	250	100/0	69.7	0.279
STA-22-M	1.3	MD ^H ₂ M	23.7	0.168	350	100/0	76.3	0.218
STA-23-M	1.3	MD ^H ₂ M	17.8	0.126	500	100/0	82.2	0.164
STA-24-H	1.3	MD ^H ₂ M	23.7	0.168	350	100/0	76.3	0.218
STA-25-H	1.3	MD ^H ₂ M	17.8	0.126	500	100/0	82.2	0.164
STA-26-H	1.3	MD ^H ₂ M	17.8	0.126	500	100/0	82.2	0.164
STA-31-M	1.3	MD ^H M	40.6	0.183	250	100/0	59.4	0.238
STA-32-M	1.3	MD ^H M	32.8	0.148	350	100/0	67.2	0.192
STA-33-M	1.3	MD ^H M	25.5	0.115	500	100/0	74.5	0.149
STA-34-H	1.3	MD ^H M	32.8	0.148	350	100/0	67.2	0.192
STA-35-H	1.3	MD ^H M	25.5	0.115	500	100/0	74.5	0.149
STA-36-A	1.3	MD ^H M	25.5	0.115	500	100/0	74.5	0.149
STA-110-H	1.5	SRR-1515	45.3	0.073	500	100/0	54.7	0.109
STA-111-M	1.5	SRR-1515	45.3	0.073	500	100/0	54.7	0.109
STA-112-A	1.5	SRR-1515	45.3	0.073	500	100/0	54.7	0.109
STA-120-H	1.5	SRR-1530	31.5	0.091	500	100/0	68.5	0.137
STA-121-M	1.5	SRR-1530	31.5	0.091	500	100/0	68.5	0.137
STA-122-A	1.5	SRR-1530	31.5	0.091	500	100/0	68.5	0.137
STA-210-H	1.5	SRR-2515	34.5	0.058	750	75/25	65.5	0.087
STA-211-M	1.5	SRR-2515	34.5	0.058	750	75/25	65.5	0.087
STA-212-A	1.5	SRR-2515	34.5	0.058	750	75/25	65.5	0.087
STA-220-H	1.5	SRR-2530	22.6	0.069	750	75/25	77.4	0.103
STA-221-M	1.5	SRR-2530	22.6	0.069	750	75/25	77.4	0.103
STA-222-A	1.5	SRR-2530	22.6	0.069	750	75/25	77.4	0.103
STA-310-H	1.5	SRR-8010	23.2	0.028	1800	50/50	76.8	0.043
STA-311-M	1.5	SRR-8010	23.2	0.028	1800	50/50	76.8	0.043
STA-312-A	1.5	SRR-8010	23.2	0.028	1800	50/50	76.8	0.043
STA-RAI-3	1.3	MD ^H M	45.5	0.205	205	100/0	54.5	0.266

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

VIII.5.1.7. Estudio cinético de la reacción de hidrosililación.

Para el estudio cinético de la reacción de hidrosililación en función del grupo funcional terminal del sustrato alílico, se ha utilizado un reactor encamisado para poder controlar las temperaturas de reacción con mayor precisión. El crudo de reacción se ha calentado hasta la temperatura deseada y en este instante, se le ha añadido la concentración de catalizador deseada. Se han realizado varias reacciones a diferentes concentraciones de cada uno de los sustratos y del propio catalizador. Las distintas reacciones se han llevado hasta un cierto tiempo de reacción determinado (5 min) y en ese instante se ha extraído una alícuota que se ha enfriado a temperatura ambiente con la ayuda de un baño agua-hielo para detener la reacción. De este modo se consigue un tiempo de reacción con mayor precisión. Todas las alícuotas han sido analizadas por cromatografía de GC. Para el detalle de las distintas concentraciones, los tiempos de reacción y el análisis de los cromatogramas de GC ver Capítulo VI.2.3.

VIII.5.1.8. $M(\text{Me}_2\text{PyTACN})X_2$

Se ha sintetizado diferentes catalizadores mediante la reacción de coordinación de diferentes metales de la primera serie de transición ($M=\text{Fe, Ni, Co, Cu, Mn}$ y Zn) al mismo ligando (PyTACN) con diferentes contraiones ($X=\text{Cl}$ y OTf). Todos ellos han sido sintetizados y caracterizados de la misma forma que esta descritos en la literatura.²²⁰⁻²²²

VIII.5.1.9. $\text{Fe}(\text{iso-butylTACN})(\text{OTf})_2$

Se ha sintetizado y caracterizado el catalizador de la misma forma que está descrito en la literatura.²²³

VIII.5.1.10. $\text{Fe}(\text{s,s-bpmcn})(\text{OTf})_2$

Se ha sintetizado y caracterizado el catalizador de la misma forma que está descrito en la literatura.²²⁴

VIII.5.1.11. FeL^{Me}

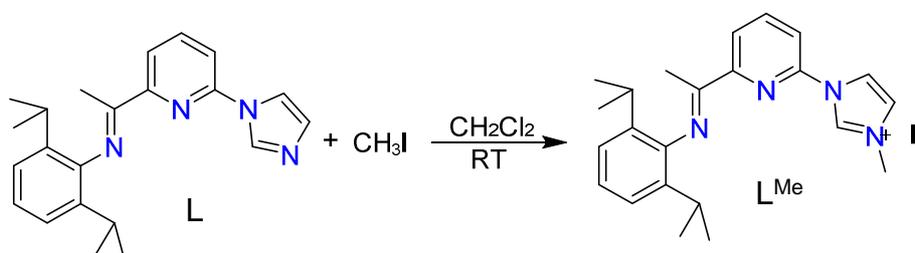


Figura VIII. 14: Síntesis del ligando L^{Me} .

La síntesis de L ha sido basada en la ruta sintética descrita en la literatura.²²⁷⁻²²⁹ En un balón Schlenk se pesan 0.2 g de L (0.58 mmoles) y se hacen ciclos de vacío/nitrógeno. Se le añade 0.14 ml de una disolución de CH_3I (0.87 mmoles) en CH_2Cl_2 (0.62 ml) y se deja agitando

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

la mezcla a temperatura ambiente durante 2 días. Se elimina el exceso de CH₃I mediante una destilación a presión reducida. Se purifica el producto con una columna cromatográfica de sílice (CH₂Cl₂) y se elimina el disolvente mediante una destilación a presión reducida. El producto obtenido (ligando L^{Me}) es una espuma sólida de color amarillo (70% de rendimiento).

¹H-RMN (400MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

11.59 (s, 1H); [8.60, 8.51] (m, 2H); 8.35 (t, *J*_{HH}= 1.8Hz, 1H); 8.18 (t, *J*_{HH}= 8.0Hz, 1H); 7.60 (t, *J*_{HH}= 1.7Hz, 1H); 7.29 (s, 1H); 7.17 (d, *J*_{HH}= 12.3Hz, 3H); 4.36 (s, 3H); [2.76, 2.64] (m, 2H); 2.23 (s, 3H); 1.17 (d, *J*_{HH}= 2Hz, 6H); 1.16 (d, *J*_{HH}= 2.0 Hz, 6H).

¹³C-RMN (100MHz, CDCl₃) (δ, ppm):

164.85 (C); 155.89 (C); 145.80 (C); 144.88 (C); 141.16 (CH); 136.29 (C); 135.50 (CH); 124.10 (CH); 123.70 (CH); 123.11 (CH); 122.61 (CH); 118.72 (CH); 115.85 (CH); 37.60 (CH₃); 28.38 (CH₃); 23.20 (CH₃); 22.81 (CH₃); 17.16 (CH₃).

ESI-HRMS (calculado para C₂₃H₂₉N₄, [M-I]⁺):

361.2400, encontrada 361.2387.

VIII.5.1.12. Evaluación del catalizador

El procedimiento ha sido el mismo que para la síntesis de un surfactante descrito en los apartados anteriores. No obstante, se ha visto modificada la cantidad de materia utilizada, la carga de catalizador y en pocos casos la temperatura de reacción. Para mayor detalle consultar Capítulo VI.2.4. La reacción llevada a cabo ha sido con hexeno (0.94 mmoles) y MD^{HM} (0.094 mmoles).

VIII.6. PARTE EXPERIMENTAL CAPÍTULO VII

VIII.6.1. Procedimiento experimental

Se han realizado numerosas espumas con diferentes sistemas: flexible, viscoelástico y rígido. No obstante, el procedimiento que se ha seguido ha sido el mismo para cada uno de los diferentes sistemas de espumas y únicamente ha habido cambios en los componentes de las formulaciones y en el molde donde ha crecido la espuma. El procedimiento que se ha seguido es el siguiente:

1. Se prepara una única mezcla de polioliol, agua y catalizadores, denominado sistema. Se agita bien la mezcla durante 5 minutos a 2000 r.p.m.
2. Se pesa en un vaso de poliestireno la cantidad deseada del sistema preparado anteriormente.
3. Se pesa la cantidad necesaria del surfactante y se mezcla.
4. Se añade, en los casos necesarios, la cantidad de agente espumante necesaria.
5. Se añade la cantidad de isocianato necesaria acorde al índice ISO establecido, se agita unos 10 segundos y se derrama la mezcla en el molde correspondiente.
6. Se analiza las diferentes propiedades físicas.

Los moldes para las espumas que han polimerizado a presión atmosférica (crecimiento libre) han sido recipientes de poliestireno de 1kg y 5kg o un cajón de 30x30x30 cm forrado con bolsas de plástico de polietileno, ya que estos materiales no presentan afinidad con la espuma de poliuretano, hecho que facilita la extracción de la espuma del molde. En el caso de las espumas que se han polimerizado a presión, se ha aplicado en el molde una fina capa del desmoldeante FDL-585 y se ha dejado secar unos minutos antes de la espumación.

Las distintas formulaciones utilizadas se detallan a continuación.

VIII.6.1.1. Espuma de poliuretano flexible de alta resiliencia, HR

Se ha realizado dos sistemas de espumación: uno con TDI (Tabla VIII. 12) y el otro con MDI (Tabla VIII. 13). Las cantidades de los diferentes componentes se detallan a continuación:

Tabla VIII. 12: Formulación para espumas HR con TDI.

Componentes	pphp (g)
Alcupol F-3011	75
Alcupol P-2321	25
H₂O	3.28
DEOA 85	0.75
Tegoamin 33	0.2
Niax A-1	0.13
NE-3000	0.045
Surfactante	0.5-1
TDI 80/20	38

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

Tabla VIII. 13: Formulación para espumas HR con MDI.

Componentes	pphp (g)
Triol 6000	100
H ₂ O	3.4
DEOA 85	2
Tegoamin 33	0.4
NE-3000	0.33
Surfactante	0.5-1
MDI	61.41

Las analíticas que se han llevado a cabo han sido las siguientes:

- Determinación de la densidad mediante la relación masa/volumen.
- Visualización del aspecto superficial de la espuma.
- Determinación de la apertura celular y del tamaño celular, análisis por SEM.
- Visualización del aspecto interior de la espuma.
- Determinación del FtC (N) a 10 compresiones seguidas del 75%.
- Determinación de los VOC. Se ha cortado un trozo de espuma, se ha envasado al vacío y se ha enviado la muestra al centro de análisis para el ensayo VDA278.

VIII.6.1.2. Espuma de poliuretano flexible convencional, Slabstock

Tabla VIII. 14: Formulación para espumas Slabstock.

Componentes	pphp (g)
Alcupol F-4311	100
H ₂ O	5
Dabco 33LV	0.15
Tib Kat-129	0.22
Surfactante	1
CH ₂ Cl ₂	5
TDI 80/20	63.03

Las analíticas que se han llevado a cabo han sido las siguientes:

- Determinación de la densidad mediante la relación masa/volumen.
- Visualización del aspecto superficial de la espuma.
- Determinación de la apertura celular y del tamaño celular, análisis por SEM.
- Visualización del aspecto interior de la espuma.
- Determinación del FtC (N) al 75%.

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

VIII.6.1.3. Espuma de poliuretano flexible viscoelástica

Tabla VIII. 15: Formulación para espumas viscoelásticas.

Componentes	pphp (g)
Poliol	100
Surfactante	1
MDI	40

Las analíticas que se han llevado a cabo han sido las siguientes:

- Visualización del aspecto superficial de la espuma.
- Determinación del comportamiento viscoelástico de la espuma. Se comprime la espuma con un objeto durante 10 segundos y se determina el tiempo de recuperación.
- Determinación del índice de viscoelasticidad. Se mira la caída de fuerza entre la fuerza analizada al 65% de compresión y la fuerza al 65% de retroceso.
- Determinación del FtC (N) al 75% de 2 compresiones seguidas.
- Índice de apertura. Se mira la caída de fuerza al 75% de las 2 compresiones.

VIII.6.1.4. Espuma de poliuretano rígida

Tabla VIII. 16: Formulación para espumas rígidas.

Componentes	pphp (g)
Polyester-Polyol	90.2
Polyether-Polyol	9.8
T CPP	15.7
KOCT 75%	5.1
KAC	1.18
Surfactante	3.92
Pentano (75%iso-25% <i>n</i>)	14.9
MDI	251

Las analíticas que se han llevado a cabo han sido las siguientes:

- Determinación de la densidad mediante la relación masa/volumen.
- Visualización del aspecto superficial de la espuma.
- Determinación del tamaño celular.
- Visualización del aspecto interior de la espuma.
- Determinación de la estabilidad dimensional. Se determina el FtC (N) comprimiendo la espuma al 10%. Se hace un análisis para un corte horizontal y un análisis para un corte vertical. Se comparan los valores.

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

- Determinación de la inflamabilidad. Se ha cortado un trozo de espuma, se ha envasado al vacío y se ha enviado la muestra al centro de análisis para el ensayo Test B2.
- Determinación de la conductividad térmica. Se analiza la λ de una pieza de dimensiones 20x20x10 cm.

CAPÍTULO VIII – METODOLOGÍA

CAPÍTULO IX

CONCLUSIONES

CAPÍTULO IX – CONCLUSIONES

CAPÍTULO IX – CONCLUSIONES

- Se han hallado las condiciones óptimas para el análisis de polímeros de interés industrial para las necesidades de Concentrol
- Se han calculado el PM, la DPM y el %M de los distintos productos sintetizados en la empresa para poder analizar y verificar su correcta fabricación para los distintos lotes fabricados de cada uno de los productos.
- Se ha implementado con éxito la técnica de cromatografía GPC a la empresa Concentrol tanto para el análisis rutinario de calidad de los productos como para fines de investigación. Este hecho ha hecho mejorar la calidad de análisis de los productos fabricados en Concentrol dando así un nivel mayor de calidad en sus productos, permitiendo que la empresa sea más competitiva en el mercado.
- Se han optimizado las condiciones de polimerización de siliconas no reactivas de estructura PDMS y de las distintas siliconas reactivas sintetizadas, SRL, SRR Y SRLR mediante la ruta sintética CROP.
- Se han sintetizado con éxito las SRL, SRR y SRLR mediante la ruta CROP. Estas se han caracterizado correctamente mediante espectroscopia de FT-IR, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, ^{29}Si -RMN y cromatografía de GC y GPC, pudiendo calcular el PM y la DPM de cada una de ellas.
- El cálculo de la DPM nos ha indicado que las siliconas SRL, SRR y SRLR polimerizan de forma polidispersa con la ruta CROP.
- Se han sintetizado con éxito las SR1T y SR1R mediante la ruta AROP. Estas se han caracterizado correctamente mediante espectroscopia de FT-IR, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN, ^{29}Si -RMN y cromatografía de GC y GPC, pudiendo calcular el PM y la DPM de cada una de ellas.
- El cálculo de la DPM nos ha indicado que las siliconas SR1T y SR1R polimerizan de forma monodispersa con la ruta AROP.
- Gracias a la técnica GPC, se han podido calcular con mayor exactitud los valores de X e Y, y consecuentemente la relación Y/X de las distintas siliconas.
- Se ha sintetizado con éxito un poliéter con 3 unidades de OE mediante la ruta sintética de Williamson.

CAPÍTULO IX – CONCLUSIONES

- El poliéter sintetizado conjuntamente con los PAI comerciales se han caracterizado correctamente mediante espectroscopia de FT-IR, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN, y cromatografía de GC y GPC, pudiendo calcular el PM y la DPM de cada una de ellas.
- El cálculo de la DPM nos ha indicado que los PAI comerciales tienen una dispersión de forma monodispersa.
- La técnica GPC permite el cálculo del PM de productos simples, no obstante, su rendimiento es mejor para polímeros.
- Se han sintetizado con éxito todos los surfactantes planteados, STL, STR, STLR, ST1L y ST1T. Estos se han caracterizado correctamente mediante espectroscopia de FT-IR, ^1H -RMN, ^{29}Si -RMN y cromatografía de GC y GPC, pudiendo calcular el PM y la DPM de cada una de ellas.
- El valor de la DPM de los surfactantes viene procedido por la distribución obtenida por los sustratos polisiloxanos.
- Gracias a la técnica GPC, se ha podido calcular con mayor exactitud los valores de X e Y, y consecuentemente la relación Y/X de las distintas siliconas.
- Se han obtenido los órdenes de reacción parciales ($\alpha=1$, $\beta=0$ y $\gamma=2$) y total (3) para la reacción de hidrosililación, obteniendo como resultado la ecuación de velocidad $V_r=K*[\text{Poliéter}]^1*[\text{Si-H}]^0*[\text{Catalizador}]^2$.
- El grupo funcional del poliéter no modifica el mecanismo de reacción, pero si la velocidad de reacción, siendo $V_{rH} > V_{rA} > V_{rM}$.
- Se han evaluado un conjunto de catalizadores no preciosos para la reacción de hidrosililación.
- Se ha podido obtener un ligando carbeno de tipo pinza.
- Para espumas de poliuretano rígida los surfactantes que mejor se ajustan son los de estructura STR con unos pesos moleculares medios y de ramificación media o alta. A la vez, tienen que contener una composición de OE media o baja ($\text{OE}>75\%$).
- Los surfactantes con una buena estabilidad dimensional no proporcionan una buena conductividad térmica y viceversa en espumas de poliuretano rígidas. Así, en función de la aplicación final de la espuma de poliuretano rígida se escogerá un surfactante u otro.

CAPÍTULO IX – CONCLUSIONES

- Se ha implementado la caracterización de un conjunto de propiedades físicas en las espumas de poliuretano rígidas en la empresa Concentrol. Éste hecho ha mejorado la calidad de análisis de los productos fabricados dando así un nivel mayor de calidad en sus productos, permitiendo que la empresa sea más competitiva en el mercado
- En sistemas de espuma de poliuretano flexible convencional los surfactantes más adecuados son los de estructura STR o STR de peso molecular elevado con ramificaciones medias-bajas ($Y/X < 20$) con grupos capados ya que dan la característica de abertura celular. La composición de OE tiene que ser baja para un mayor rendimiento en las espumas ($\approx 50/50\%$ OE/OP).
- En sistemas de espumas de poliuretano flexible convencional, si se aumenta la ramificación del surfactante se aumenta el rendimiento, menor densidad y fuerzas más bajas, pero se disminuye la estabilidad obteniendo estructuras celulares internas peores. Por el contrario, si se disminuye la ramificación del surfactante se aumenta el poder estabilizante de este.
- Para espumas de poliuretano flexible de alta resiliencia (HR) los surfactantes que mejor se ajustan son los de bajo peso molecular, con grupos *terminación metóxido* y de composición 100% OE.
- Se han diseñado surfactantes con muy bajas contribuciones de VOC manteniendo o mejorando las propiedades de los actuales surfactantes comerciales con mayor contribución de VOC, permitiendo así una ventaja en el mercado. Estos resultados han sido recogidas en dos revistas de nivel internacional.
- Para espumas de poliuretano flexible viscoelástica los surfactantes que mejor se ajustan a estas formulaciones son los surfactantes reactivos, grupos capados no funcionan bien. Además, estos tienen que ser STR con ramificaciones altas ($Y/X > 20$) o STLR con ramificaciones medias/altas ($Y/X > 15$). Parece que composiciones cercanas a 75/25% de OE/OP es la que mejor se ajusta para estas formulaciones.

CAPÍTULO IX – CONCLUSIONES

CAPÍTULO X

BIBLIOGRAFÍA

CAPÍTULO X – BIBLIOGRAFÍA

- (1) Kurts, S. M. *The UHMWPE handbook: ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement*, 2004.
- (2) Helal, B.; Karadi, B. S. *Rheumatology* **1968**, 9, 334.
- (3) Milauskas, A. T. *Arch. Ophthalmol.* **1991**, 109, 913.
- (4) Pelzig, J. United States, 1990; Vol. 4,956,404
- (5) C., F. K. J. *Polymer Sci. A-Polymer Chem.* **1991**, 29, 1834.
- (6) Otto, B. *Angew. Chem.* **1947**, 59, 257.
- (7) Lathe, G. H.; Ruthven, C. R. J. *Biochem. J.* **1956**, 62, 665.
- (8) Moore, J. C. J. *Polymer Sci. A-Polymer Chem.* **1964**, 835.
- (9) Zhang, J.; Jin, J.; Cooney, R.; Zhang, S. *Polymer* **2015**, 57, 45.
- (10) Daigle, J.-C.; Vjih, A.; Hovington, P.; Gagnon, C.; Hamel-Pâquet, J.; Verreault, S.; Turcotte, N.; Clément, D.; Guerfi, A.; Zaghib, K. *J. Power Sources* **2015**, 279, 372.
- (11) Saito, K.; Sjödin, A.; Sandau, C. D.; Davis, M. D.; Nakazawa, H.; Matsuki, Y.; Patterson, D. G. *Chemosphere* **2004**, 57, 373.
- (12) Herrera, A. M. G. C. Y. L. F. N. M. R. *Rev.Fac.Nal.Agr.* **2006**, 59, 3499.
- (13) Shoji, T.; Yanagida, A.; Kanda, T. *J. Agric. Food Chem.* **1999**, 47, 2885.
- (14) Gerd Vanhoenacker, P. S., Frank David, Koen Sandra, Alberto Pereira *LCGC Europe* **2010**, 23, 242.
- (15) Crouch, D. A. S. F. J. H. S. R. *Principles of instrumental analysis*; 6th ed., 2007.
- (16) Barth, M. *Size Exclusion Chromatography*; Springer, 1999.
- (17) Colby, M. R. R. H. *Polymer Physics*, 2003.
- (18) Wake, W. C. *Br. Polym. J.* **1988**, 20, 452.
- (19) Denkov, N. D. *Langmuir* **2004**, 20, 9463.
- (20) Cackovich, A. E., T. *Eur. Coat. J.* **1999**, 10.
- (21) Brown, H. L. *Silicones in Protective Coatings* 1972; Vol. 1.
- (22) Iker, J. W., A. T. *Mater. Struct.* **1992**, 25, 137.
- (23) Ku, C. C. L., R.; Publishers, H., Ed. 1987, p 141.
- (24) In *Market Reasearch Report* 2018, p 190.
- (25) Rochow, E. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 963.
- (26) Hardman, B. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*; Wiley-Interscience, 1989; Vol. 15.
- (27) Ladenburg, A. *J. Chem. Soc.* **1872**, 25, 133.
- (28) Sundararajan, P. R. *Polymer* **2002**, 43, 1691.
- (29) Fletcher, H. J. H. M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, 71, 2918.
- (30) Cypryk, M. S., P. *Macromolecules* **1994**, 27, 6245.
- (31) Barrère, M. M., C.; Ganachaud, F.; Hémerly, P. *Macromol. Symp.* **2000**, 151, 359.
- (32) White, B. M. W., W. P.; Barthelme, E. E.; Beckham, H. W. *Macromolecules* **2002**, 35, 5345.
- (33) Stark, F. O. e. c. *Silicones, Comprehensive Organometallic Chemistry*; Pergamon Press, 1982; Vol. 2.
- (34) Noll, W.; Press, A., Ed. 1968.
- (35) Yahaya, G. O. B., B. J.; Maxwell, M.; England, R. *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, 808.
- (36) Saam, J. C. Z., G. M.; Fearon, F. W. S. *Am. Chem. Soc.* **1990**, 71.
- (37) Wang, Q.; Zhang, H.; Prakash, G. K. S.; Hogen-Esch, T. E.; Olah, G. A. *Macromolecules* **1996**, 29, 6691.
- (38) Chojnowski, J.; Cypryk, M.; Kaźmierski, K. *Macromolecules* **2002**, 35, 9904.
- (39) Brochon, C.; Mingotaud, A. F.; Schappacher, M.; Soum, A. *Macromolecules* **2007**, 40, 3547.
- (40) Matsumoto, K.; Matsuoka, H. *Macromolecules* **2003**, 36, 1474.
- (41) Kogan, E. V. I., A. G.; Reikhsfeld, V. O.; Smirnov, N. I.; Grubber, V. N. *Siloxane Polymers*, 1993.
- (42) Chojnowskki, J. M., M.; Scibiorek, M.; and Wilczek, L. *Macromol. Chem.* **1974**, 174, 3299.
- (43) Wilczek, L.; Rubinsztajn, S.; Chojnowski, J. *Macromol. Chem.* **1986**, 187, 39.
- (44) Out, G. J. J.; Klok, H.-A.; Möller, M.; Oelfin, D. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 195.
- (45) Matisons, J. G.; Provatas, A. *Macromolecules* **1994**, 27, 3397.
- (46) Mercier, R.; Coqueret, X.; Lablache-Combiere, A.; Loucheux, C. *Eur. Polym. J.* **1988**, 24, 639.
- (47) Cancouet, P. D., E.; Hélarly, G.; Moreau, M.; Sauvet, G. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2000**, 38, 826.
- (48) Toskas, G.; Moreau, M.; Masure, M.; Sigwalt, P. *Macromolecules* **2001**, 34, 4730.

CAPÍTULO X – BIBLIOGRAFÍA

- (49) Toskas, G.; Moreau, M.; Sigwalt, P. *Macromol. Symp.* **2006**, *240*, 68.
- (50) Anger, C. A.; Hindelang, K.; Helbich, T.; Halbach, T.; Stohrer, J.; Rieger, B. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 1204.
- (51) Penczek, S. e. a. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 247.
- (52) Olah, G. A. L., X-Y.; Wang, Q.; Rasul G.; Surya Prakash, G. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 8962.
- (53) Cypryk, M. A., Y. *Organometallics* **1997**, *16*, 5938.
- (54) Paulasaari, J. K. W., W. P. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2005.
- (55) Wannagat, U. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1979**, *27*, 280.
- (56) Duda, A. K., A. *Thermodynamics and Kinetics of Ring-Opening Polymerization. In Handbook of Ring-Opening Polymerization*; Wiley-VCH, 2009.
- (57) Gilbert, A. R.; Kantor, S. W. *J. Polym. Sci.* **1959**, *40*, 35.
- (58) Scott, D. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 2294.
- (59) Boileu, S. *Ring Opening Polymerization*; Journal of the American Chemical Society, 1985.
- (60) Davidson, I. M. T.; Thompson, J. F. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1971**, 251.
- (61) Molenberg, A.; Klok, H.-A.; Möller, M.; Boileau, S.; Teyssié, D. *Macromolecules* **1997**, *30*, 792.
- (62) Bellas, V.; Iatrou, H.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6993.
- (63) Cypryk, M.; Kaźmierski, K.; Fortuniak, W.; Chojnowski, J. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1536.
- (64) Rehahn, M. M., W. L.; Suter, U. W. *Adv. Polym. Sci.*, 1997.
- (65) Gordon, M. *Br. Polym. J.* **1970**, *2*, 302.
- (66) DeBolt, L. C. M., J. E. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1988**, *26*, 989.
- (67) Chojnowski, J. R. G. A. W. *Silicon-Containing Polymers*; Kluwer Academic Publishers, 2000.
- (68) Craig, D. P.; Maccoll, A.; Nyholm, R. S.; Orgel, L. E.; Sutton, L. E. *J. Chem. Soc.* **1954**, 1589.
- (69) Cruickshank, D. W. J. *J. Chem. Soc.* **1961**, 5486.
- (70) Camino, G. L., S. M.; Lageard, M. *Polymer* **2002**, *43*, 2011.
- (71) Bleith, T.; Gade, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4972.
- (72) Kang, B. C.; Shin, S. H.; Yun, J.; Ryu, D. H. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 6316.
- (73) Sattler, W.; Ruccolo, S.; Rostami Chaijan, M.; Nasr Allah, T.; Parkin, G. *Organometallics* **2015**, *34*, 4717.
- (74) *Epoxy resin chemistry II*; American Chemical Society: Washington, DC, 1983; Vol. 221.
- (75) Marciniac, B. *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*; VCH, 1996; Vol. 2.
- (76) Osorio-Galindo, M.; Iborra-Clar, A.; Alcaina-Miranda, I.; Ribes-Greus, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81*, 546.
- (77) Isharami, J. V. *Ultratex-New Breed of Textile Finish Book*; AATCC, 1982.
- (78) Eaborn, C.; Harrison, M. R.; Walton, D. R. M. *J. Organomet. Chem.* **1971**, *31*, 43.
- (79) Chatgililoglu, C.; Guerrini, A.; Lucarini, M. *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3405.
- (80) Hiyama, T. K., T. *Comprehensive Organic Synthesis* **1991**, 763.
- (81) Crivello, J. V.; Lee, J. L. *J. Polymer Sci. A-Polymer Chem.* **1990**, *28*, 479.
- (82) Wang, R.-M.; Lv, W.-H.; He, Y.-F.; Wang, Y.; Guo, J.-F. *Polym. Adv. Technol.* **2010**, *21*, 128.
- (83) Leroux, N.; Mauzac, M.; Noirez, L.; Hardouin, F. *Liq. Cryst. Rev.* **1994**, *16*, 421.
- (84) Holohan, A. T.; George, M. H.; Barrie, J. A.; Parker, D. G. *Macromol. Chem. Phys.* **1994**, *195*, 2965.
- (85) Hohmann, A. H., W. *Lexikon der Zahntechnik*, 1998.
- (86) Hickner, M. A.; Ghassemi, H.; Kim, Y. S.; Einsla, B. R.; McGrath, J. E. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4587.
- (87) Zalipsky, S.; Gilon, C.; Zilkha, A. *Eur. Polym. J.* **1983**, *19*, 1177.
- (88) Kean, S. *Distillations* **2017**, *2*, 5.
- (89) Ueno, K.; Nakamura, S.; Shimotani, H.; Ohtomo, A.; Kimura, N.; Nojima, T.; Aoki, H.; Iwasa, Y.; Kawasaki, M. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 855.
- (90) Ikeda, I.; Mitsumoto, S.; Yamada, Y.; Suzuki, K. *Polym. Int.* **1991**, *26*, 115.
- (91) Fedoseev, M. S.; Derzhavinskaya, L. F. *Russ. J. Appl. Chem.* **2012**, *85*, 1753.
- (92) Döring, M.; Arnold, U. *Polym. Int.* **2009**, *58*, 976.
- (93) Wurtz *Ann. Chim. Phys.* **1863**, *69*, 330.
- (94) Rao, A. S.; Paknikar, S. K.; Kirtane, J. G. *Tetrahedron* **1983**, *39*, 2323.

CAPÍTULO X – BIBLIOGRAFÍA

- (95) Price, C. C.; Akkapeddi, M. K.; DeBona, B. T.; Furie, B. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 3964.
- (96) Deffieux, A.; Boileau, S. *Polymer* **1977**, *18*, 1047.
- (97) Esswein, B.; Möller, M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 623.
- (98) Boileau, S.; Deffieux, A.; Lassalle, D.; Menezes, F.; Vidal, B. *Tetrahedron Lett.* **1978**, *19*, 1767.
- (99) Chang, C. J.; Kiesel, R. F.; Hogen-Esch, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 8446.
- (100) Deffieux, A.; Carlotti, S.; Barrère, A. In *Polymer Science: A Comprehensive Reference*; Matyjaszewski, K., Möller, M., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2012, p 117.
- (101) Stolarzewicz, A.; Neugebauer, D.; Grobelny, Z. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 1295.
- (102) Stolarzewicz, A.; Neugebauer, D.; Grobelny, J. *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 787.
- (103) Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1561.
- (104) Williamson, A. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1851**, *77*, 37.
- (105) Williamson, A. W. Q. *J. Chem. Soc.* **1852**, *4*, 229.
- (106) Kürti, L. C., B. *Strategic Applications of Named REactions in Organic Synthesis*; Oxford, 2005.
- (107) Becher, P. J. *Disper. Sci. Technol.* **1998**, *19*, 546.
- (108) Riess, G. H., G.; Bahadur, P.; ; Wiley, Ed. New York, 1985; Vol. 2nd Edn.
- (109) Wang, Y.-Z.; Chen, W.-Y.; Yang, C.-C.; Lin, C.-L.; Chang, F.-C. *J. Polymer Sci. B-Polymer Chem.* **2007**, *45*, 502.
- (110) Rutnakornpituk, M.; Ngamdee, P.; Phinyocheep, P. *Polymer* **2005**, *46*, 9742.
- (111) Rutnakornpituk, M.; Ngamdee, P. *Polymer* **2006**, *47*, 7909.
- (112) Park, J. H.; Bae, Y. H. *Biomater. Res.* **2002**, *23*, 1797.
- (113) Zhang, X. D.; Macosko, C. W.; Davis, H. T.; Nikolov, A. D.; Wasan, D. T. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, *215*, 270.
- (114) Grimminger, J.; Muha, K. *J. Cell. Plast.* **1995**, *31*, 48.
- (115) Fink, H. F. *Tenside Surf. Det.* **1991**, *28*.
- (116) Sommer, L. H.; Pietrusza, E. W.; Whitmore, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 188.
- (117) Speier, J. L. In *Advances in Organometallic Chemistry*; Stone, F. G. A., West, R., Eds.; Academic Press: 1979; Vol. 17, p 407.
- (118) TD, T. *The chemistry of organic silicon chemistry*; Tilley TD: Chichester., 1989.
- (119) Bergens, S. H.; Noheda, P.; Whelan, J.; Bosnich, B. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2128.
- (120) Duckett, S. B.; Perutz, R. N. *Organometallics* **1992**, *11*, 90.
- (121) Pappas, I.; Treacy, S.; Chirik, P. J. *ACS Catal.* **2016**, *6*, 4105.
- (122) Mulzer, J. *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 105.
- (123) Sheldon, R. A. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1996**, *115*, 155.
- (124) *Synth. React. Inorg. M.* **1994**, *24*, 1239.
- (125) Chung, D. W.; Kim, T. G. *J. Ind. Eng. Chem.* **2007**, *13*, 571.
- (126) Chalk, A. J.; Harrod, J. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16.
- (127) de Smet, L. C. P. M.; Zuilhof, H.; Sudhölter, E. J. R.; Lie, L. H.; Houlton, A.; Horrocks, B. R. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 12020.
- (128) A. Schroeder, M.; S. Wrighton, M. *J. Organomet. Chem.* **1977**, *128*, 345.
- (129) Lewis, L. N.; Lewis, N. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7228.
- (130) Lewis, L. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5998.
- (131) Lewis, L. N.; Uriarte, R. J. *Organometallics* **1990**, *9*, 621.
- (132) Steffanut, P.; Osborn, J. A.; DeCian, A.; Fisher, J. *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2008.
- (133) Stein, J.; Lewis, L. N.; Gao, Y.; Scott, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 3693.
- (134) Roy, A. K.; Taylor, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9510.
- (135) Arii, H.; Takahashi, M.; Noda, A.; Nanjo, M.; Mochida, K. *Organometallics* **2008**, *27*, 1929.
- (136) Giorgi, G.; De Angelis, F.; Re, N.; Sgamellotti, A. *Future Gener. Comp.* **2004**, *20*, 781.
- (137) Bingham, D.; Webster, D. E.; Wells, P. B. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1974**, 1514.
- (138) Orchin, M. In *Advances in Catalysis*; Eley, D. D., Pines, H., Weisz, P. B., Eds.; Academic Press: 1966; Vol. 16, p 1.
- (139) Cramer, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 2272.
- (140) Cramer, R.; Lindsey, R. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 3534.
- (141) Evans, D.; Osborn, J. A.; Wilkinson, G. *J. Chem. Soc. A* **1968**, 3133.

CAPÍTULO X – BIBLIOGRAFÍA

- (142) Brook, M. A.; Ketelson, H. A.; LaRonde, F. J.; Pelton, R. *Inorganica Chim. Acta* **1997**, 264, 125.
- (143) Harrod, J. F.; Chalk, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 3491.
- (144) Casey, C. P.; Cyr, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2248.
- (145) Sakaki, S.; Mizoe, N.; Sugimoto, M. *Organometallics* **1998**, 17, 2510.
- (146) Faglioni, F.; Blanco, M.; Goddard, W. A.; Saunders, D. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 1714.
- (147) Sakaki, S.; Mizoe, N.; Musashi, Y.; Sugimoto, M. *J. Mol. Struct-Theochem.* **1999**, 461-462, 533.
- (148) Lewis, L. N.; Sumpter, C. A. *J. Mol. Catal. A-Chem.* **1996**, 104, 293.
- (149) Lewis, L. N. *Platinum Metals Rev.* **1997**, 41, 66.
- (150) Chu, H. K.; Frye, C. L. *J. Organomet. Chem.* **1993**, 446, 183.
- (151) Coqueret, X.; Wegner, G. *Organometallics* **1991**, 10, 3139.
- (152) Elschenbroich, C. *Organometallics*; B. G. Teubner: Wiesbaden, 2003.
- (153) Chung, D. W.; Kim, T. G. *J. Ind. Eng. Chem.* **2007**, 13, 979.
- (154) Roy, A. K. In *Advances in Organometallic Chemistry*; West, R., Hill, A. F., Fink, M. J., Eds.; Academic Press: 2007; Vol. 55, p 1.
- (155) Lickiss, P. D. *Appl. Organomet. Chem.* **2000**, 14, 397.
- (156) Noels, A. F. H., A. J. In *Industrial Applications of Homogeneous Catalysis* Amsterdam, 1985.
- (157) Plueddemann, E. *Silane Coupling Agents*; 2nd ed. New York, 1991.
- (158) (ASTM), A. S. f. T. M. *Symposium on Spectrochemical Analysis for Trace Elements* Washington DC, 1958.
- (159) Holwell, A. J. *Platinum Metals Rev.* **2008**, 243.
- (160) Nakajima, Y.; Shimada, S. *RSC Advances* **2015**, 5, 20603.
- (161) In *Catalysis without Precious Metals*.
- (162) Junge, K.; Schröder, K.; Beller, M. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 4849.
- (163) Sherry, B. D.; Fürstner, A. *Acc. Chem. Res.* **2008**, 41, 1500.
- (164) Bauer, I.; Knölker, H.-J. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 3170.
- (165) Sun, J.; Deng, L. *ACS Catal.* **2016**, 6, 290.
- (166) Tondreau, A. M.; Atienza, C. C. H.; Weller, K. J.; Nye, S. A.; Lewis, K. M.; Delis, J. G. P.; Chirik, P. J. *Science* **2012**, 335, 567.
- (167) Du, X.; Zhang, Y.; Peng, D.; Huang, Z. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2016**, 55, 6671.
- (168) Sunada, Y.; Tsutsumi, H.; Shigeta, K.; Yoshida, R.; Hashimoto, T.; Nagashima, H. *Dalton Trans.* **2013**, 42, 16687.
- (169) Tondreau, A. M.; Atienza, C. C. H.; Darmon, J. M.; Milsman, C.; Hoyt, H. M.; Weller, K. J.; Nye, S. A.; Lewis, K. M.; Boyer, J.; Delis, J. G. P.; Lobkovsky, E.; Chirik, P. J. *Organometallics* **2012**, 31, 4886.
- (170) Peng, D.; Zhang, Y.; Du, X.; Zhang, L.; Leng, X.; Walter, M. D.; Huang, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 19154.
- (171) Sunada, Y.; Noda, D.; Soejima, H.; Tsutsumi, H.; Nagashima, H. *Organometallics* **2015**, 34, 2896.
- (172) Brookhart, M.; Grant, B. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2151.
- (173) Mo, Z.; Liu, Y.; Deng, L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, 52, 10845.
- (174) Chen, C.; Hecht, M. B.; Kavara, A.; Brennessel, W. W.; Mercado, B. Q.; Weix, D. J.; Holland, P. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 13244.
- (175) Lipschutz, M. I.; Tilley, T. D. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7146.
- (176) Srinivas, V.; Nakajima, Y.; Ando, W.; Sato, K.; Shimada, S. *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5, 2081.
- (177) Mathew, J.; Nakajima, Y.; Choe, Y. K.; Urabe, Y.; Ando, W.; Sato, K.; Shimada, S. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 6723.
- (178) Steiman, T. J.; Uyeda, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 6104.
- (179) Buslov, I.; Becouse, J.; Mazza, S.; Montandon-Clerc, M.; Hu, X. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2015**, 54, 14523.
- (180) Atienza, C. C. H.; Diao, T.; Weller, K. J.; Nye, S. A.; Lewis, K. M.; Delis, J. G. P.; Boyer, J. L.; Roy, A. K.; Chirik, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 12108.
- (181) Versteegen, R. M.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, 38, 2917.
- (182) Seymour, R. B.; Kauffman, G. B. *J. Chem. Educ.* **1992**, 69, 909.
- (183) Bayer, O. *Polyurethanes Mod. Plast.* **1947**, 149.
- (184) Lewis, K. M. L., S. J., 1992.

CAPÍTULO X – BIBLIOGRAFÍA

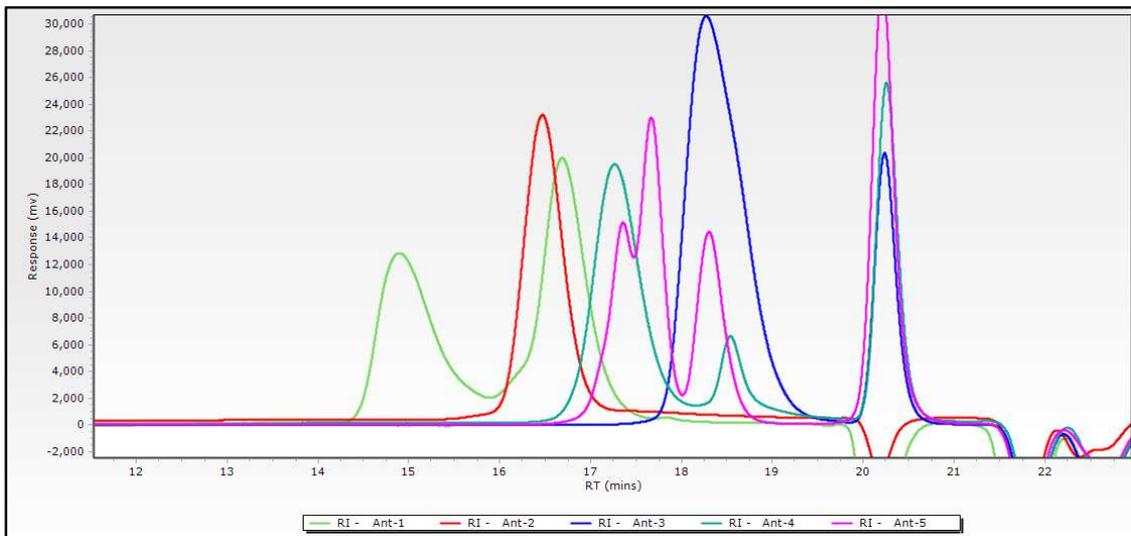
- (185) Zellmer, V. S., H.H.; Ziegler, R.; In *Utech 96*; AG, G., Ed. The Hague, The Netherland, 1996, p 37.
- (186) B.;, D. M. E. M. A. R. C. S. B. *Polym. Rev.* **2012**, 1, 38.
- (187) Jasenak, J. R.; Corporation, M., Ed. U.S., 1989.
- (188) Slocombe, R. J.; Hardy, E. E.; Saunders, J. H.; Jenkins, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 1888.
- (189) Zaunbrecher, K. B., H. In *I.G. Farben Industrie A.G Japan*, 1942; Vol. DRP 936, 113.
- (190) Burkhart, G.; Kollmeier, H. J.; Schloens, H. H. *J. Cell. Plast.* **1984**, 20, 37.
- (191) Farkas, A.; Strohm, P. F. *Ind. Eng. Chem.* **1965**, 4, 32.
- (192) Oberth, A. E.; Bruenner, R. S. *Ind. Eng. Chem.* **1969**, 8, 383.
- (193) Houghton, R. P.; Mulvaney, A. W. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 518, 21.
- (194) Frost, C. B. 1963.
- (195) McVey, S. B. H., B. L.; Lawler, L.F.; In *UTECH 96* The Hague, The Netherlands, 1996, p 38.
- (196) Chojnacki, J. A. S., K. A.; Air Products and Chemicals, I., Ed. 1999.
- (197) Rosbotham, D. D., J.; Thomas, A.K., In *SPI-34th Annual Technical/Marketing Conference* New Orleans, Louisiana, 1992, p 17.
- (198) Batt, A. M. A., P. In *SPI-32nd Annual Technical/Marketing Conference* San Francisco, California, 1989, p 433.
- (199) Carvalho, S. In *UNDP 2012*.
- (200) Ashida, K.; Fischer, H. A., Ed. 1990.
- (201) Doyle, E. N. 1992.
- (202) Ashida, K.; Ohtani, M.; Yokoyama, T.; Ohkubo, S. *J. Cell. Plast.* **1978**, 14, 255.
- (203) Litteral, C. J. M., D.L.; ; Corporation, U. C., Ed. 1977.
- (204) Lammerting, H. L., R.D.; Rossmly, G.; Zäske, P.; ; Goldschmidt, T., Ed. 1977.
- (205) Henry, J. L. T., E. 1965.
- (206) Andresen, J. A.; Grundmann, A.; Bester, K. *Sci. Total Environ.* **2004**, 332, 155.
- (207) Li, W.; Ryan, A. J.; Meier, I. K. *Macromolecules* **2002**, 35, 6306.
- (208) Wurtz, A. C. *R. Acad. Sci.* **1848**, 242.
- (209) Hofmann, A. W. *Ber.* **1885**, 765.
- (210) Hofmann, A. W. *Ber.* **1871**, 246.
- (211) Hofmann, A. W. *Ber.* **1870**, 765.
- (212) Hofmann, A. W. *Ber.* **1870**, 653.
- (213) Lu, Q.-W.; Hoyer, T. R.; Macosko, C. W. *J. Polymer Sci. A-Polymer Chem.* **2002**, 40, 2310.
- (214) Raspoet, G.; Nguyen, M. T.; McGarraghy, M.; Hegarty, A. F. *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 6867.
- (215) Majumdar, K. K.; Kundu, A.; Das, I.; Roy, S. *Appl. Organomet. Chem.* **2000**, 14, 79.
- (216) Nishio, A.; Mochizuki, A.; Sugiyama, J.-I.; Takeuchi, K.; Asai, M.; Yonetake, K.; Ueda, M. *J. Polymer Sci. A-Polymer Chem.* **2000**, 38, 2106.
- (217) Nishio, A.; Mochizuki, A.; Sugiyama, J.-I.; Takeuchi, K.; Asai, M.; Yonetake, K.; Ueda, M. *J. Polymer Sci. A-Polymer Chem.* **2001**, 39, 416.
- (218) GmbH, A. T. D. 2003.
- (219) Atkins, P. W. d. P., J. *Química y Física*; 8ª ed.; Ed. Médica Panamericana: Madrid, 2008.
- (220) Company, A.; Gómez, L.; Güell, M.; Ribas, X.; Luis, J. M.; Que, L.; Costas, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15766.
- (221) Garcia-Bosch, I.; Company, A.; Fontrodona, X.; Ribas, X.; Costas, M. *Org. Lett.* **2008**, 10, 2095.
- (222) Draksharapu, A.; Codolà, Z.; Gómez, L.; Lloret-Fillol, J.; Browne, W. R.; Costas, M. *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 10656.
- (223) So-ichiro, N.; Mitsunobu, K.; Hidetomo, K.; Ren-Hua, J.; Yusuke, S.; Hideo, N. *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 5802.
- (224) Costas, M.; Tipton, A. K.; Chen, K.; Jo, D.-H.; Que, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6722.
- (225) Sanford, M. S.; Love, J. A.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 6543.
- (226) Landrock, A. H. *HANDBOOK OF PLASTIC FOAMS*; NOYES PUBLICATIONS, 1995.
- (227) He, F.; Danopoulos, A. A.; Braunstein, P. *Organometallics* **2016**, 35, 198.
- (228) Parks, J. E.; Wagner, B. E.; Holm, R. H. *J. Organomet. Chem.* **1973**, 56, 53.
- (229) Bianchini, C.; Mantovani, G.; Meli, A.; Migliacci, F.; Laschi, F. *Organometallics* **2003**, 22, 2545.

CAPÍTULO X – BIBLIOGRAFÍA

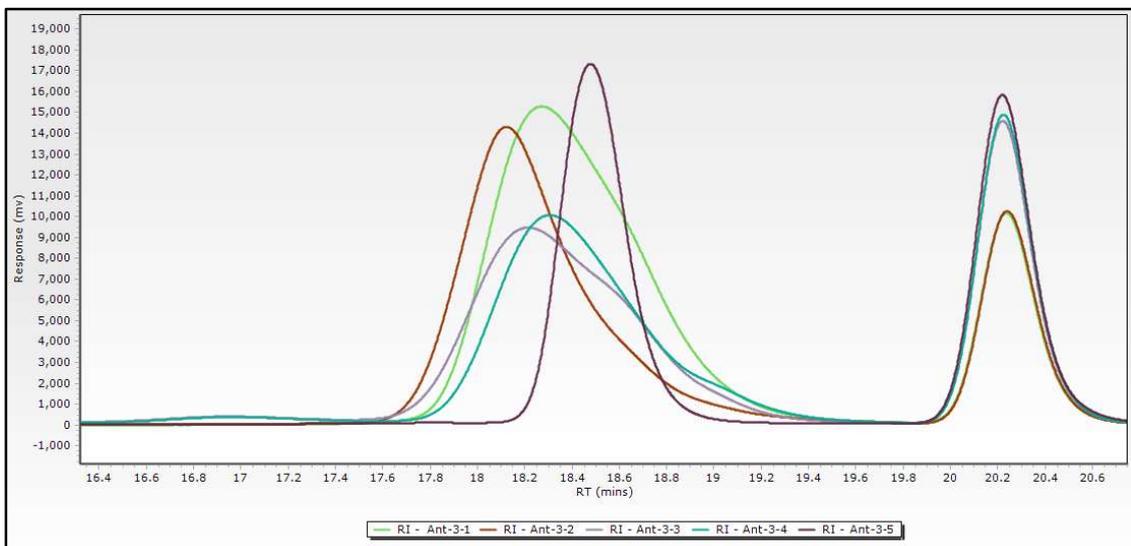
ANEXO

GPC

Antiespumantes

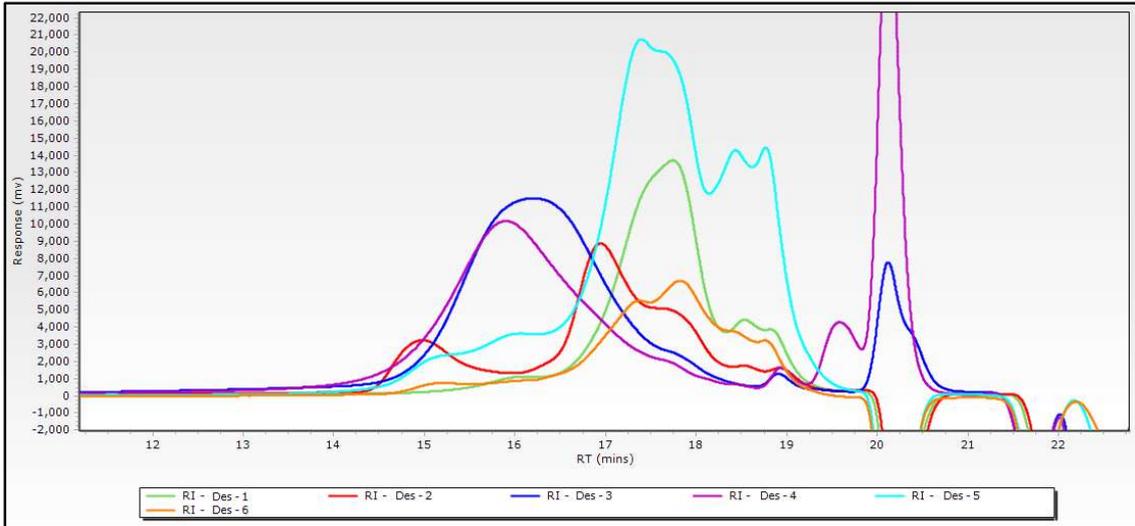


Anexo 1: Cromatograma de distintos antiespumantes de interés industrial.

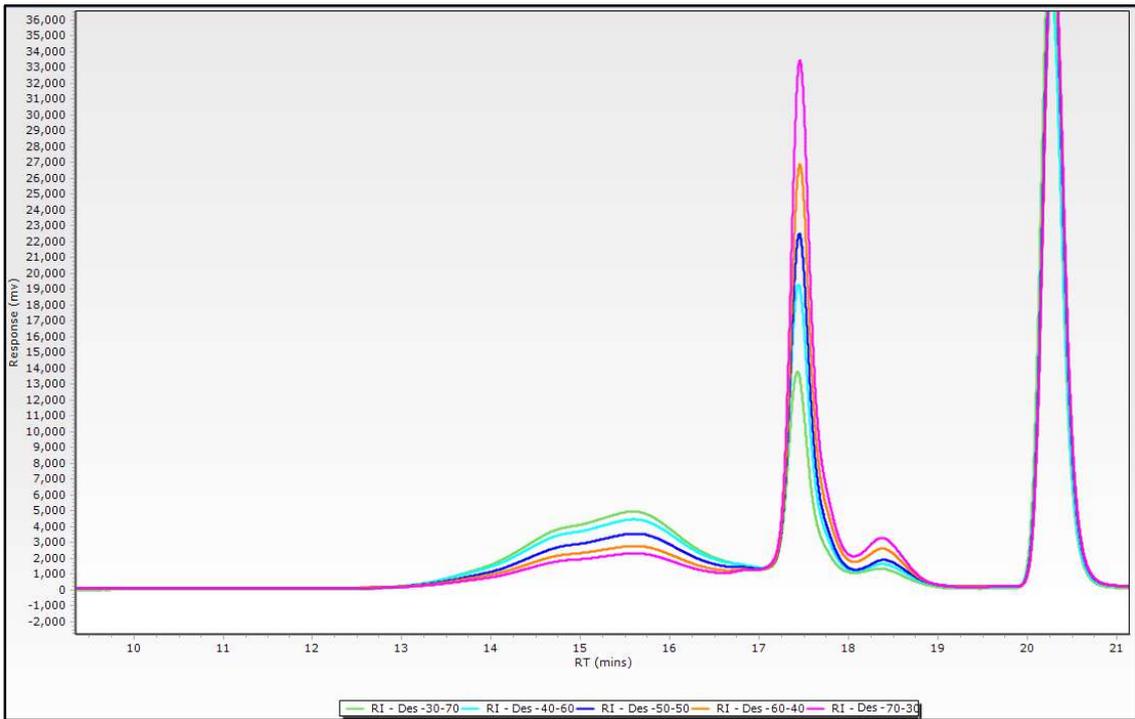


Anexo 2: Cromatograma de distintos lotes del Ant-3.

Desmoldeantes

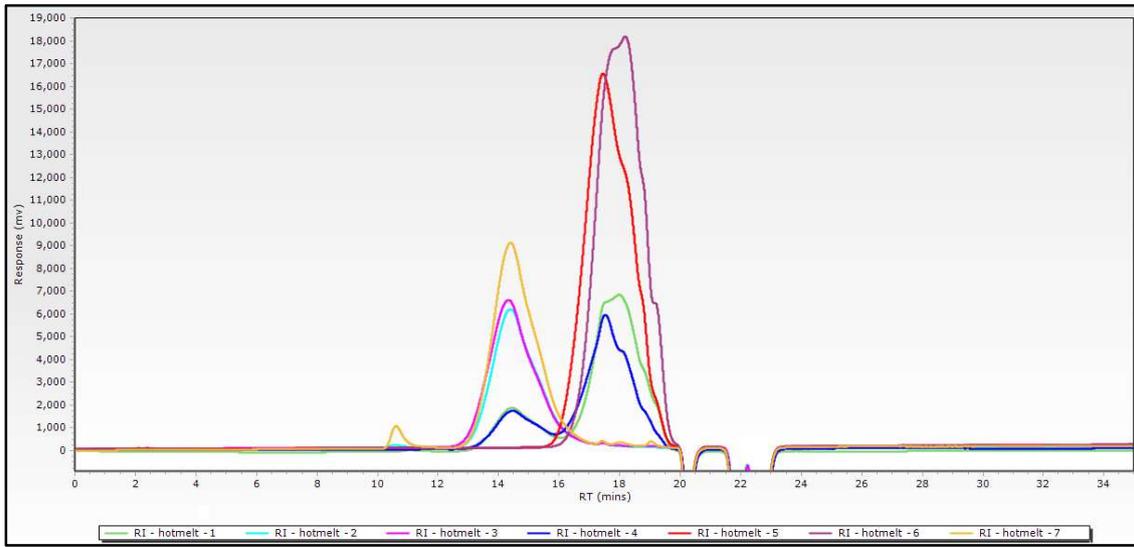


Anexo 3: Cromatograma de distintos desmoldeantes de interés industrial.



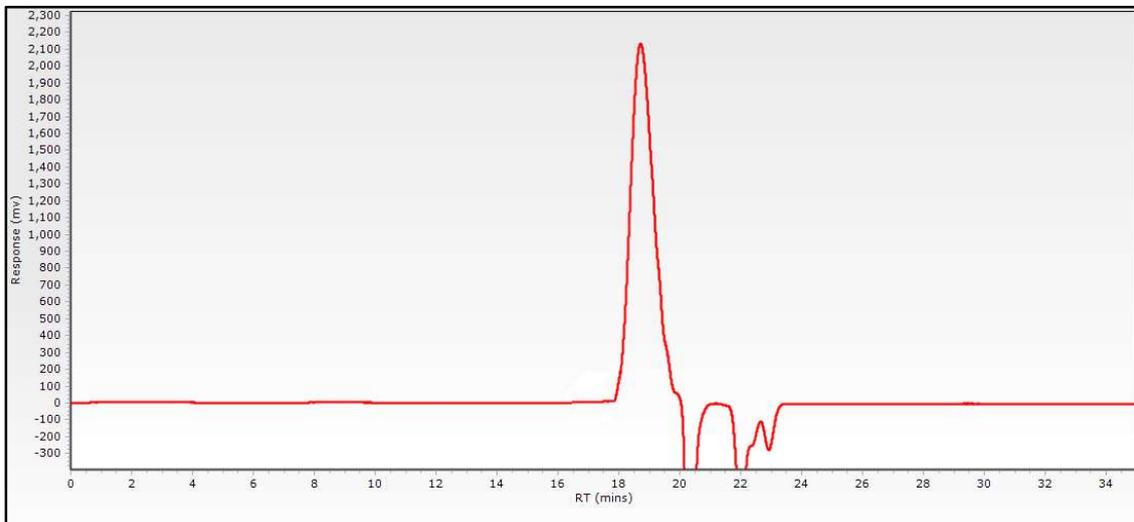
Anexo 4: Cromatograma de 5 desmoldeantes de concentración variable.

Adhesivos Termofusibles



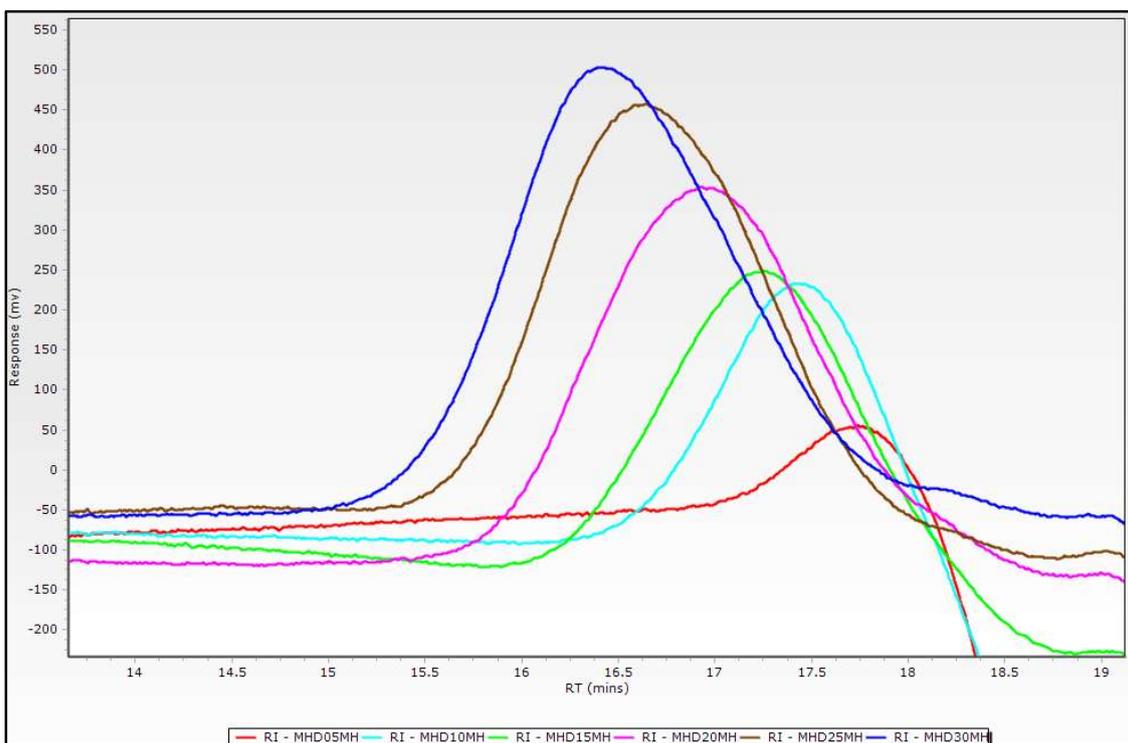
Anexo 5: Cromatograma de distintos adhesivos termofusibles

SNR



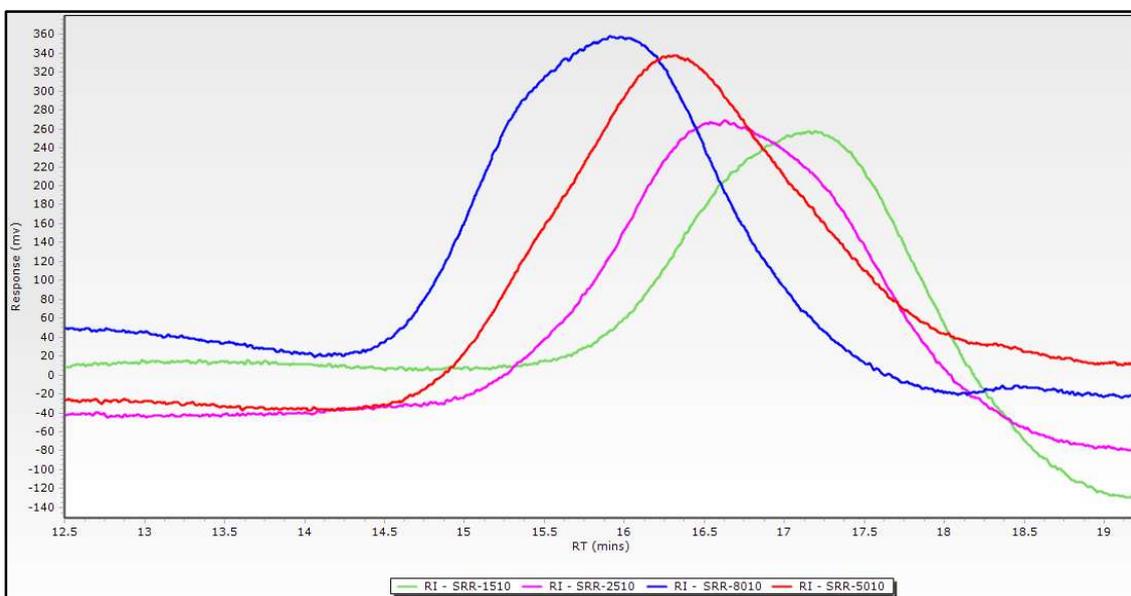
Anexo 6: Cromatograma de la silicona no reactiva, SNR-1.

SRL

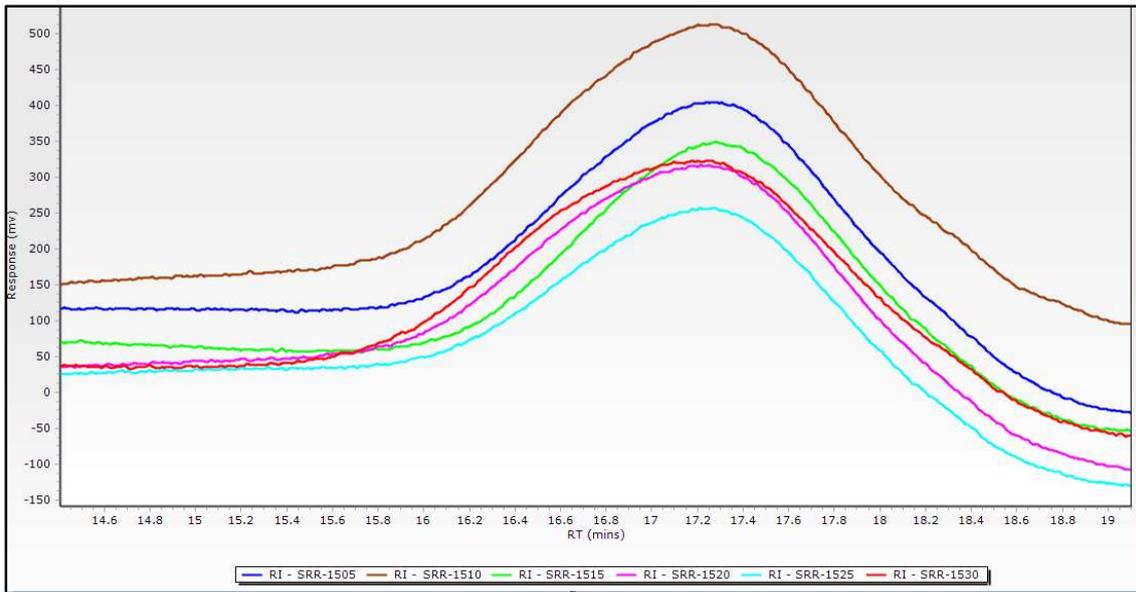


Anexo 7: Cromatograma GPC de las distintas SRL.

SRR

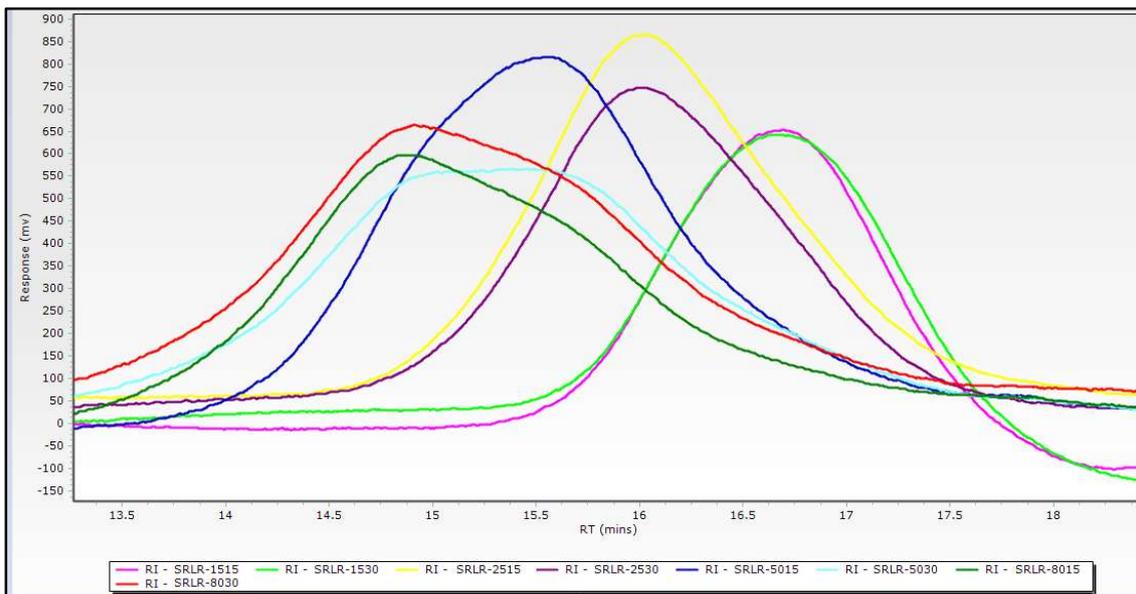


Anexo 8: Cromatograma GPC de distintas SRR.



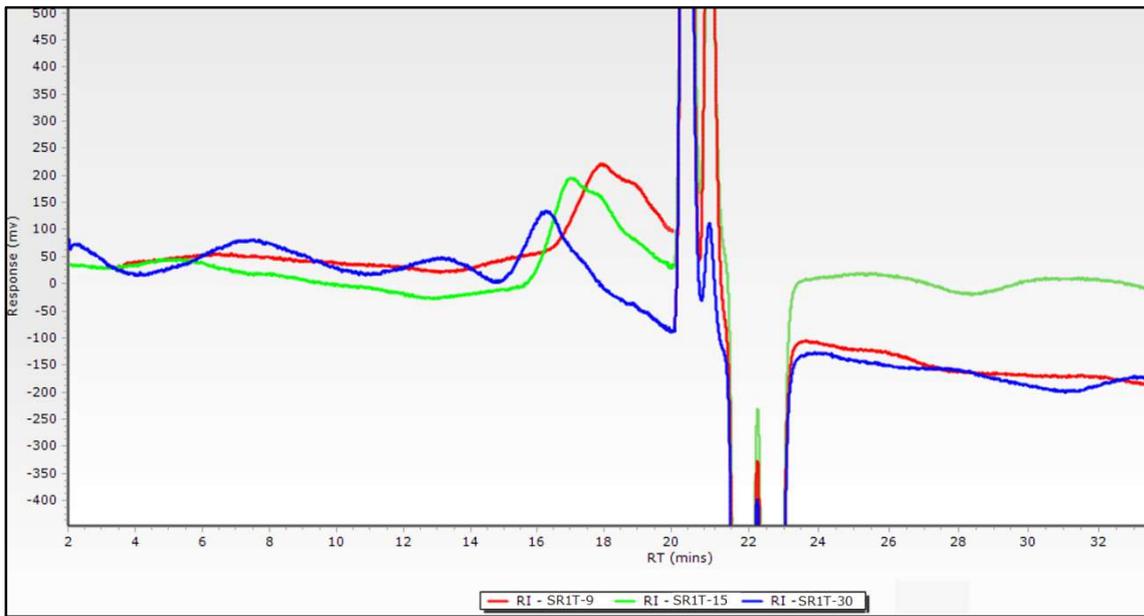
Anexo 9: Cromatograma GPC de las distintas SRR-15XX.

SRLR



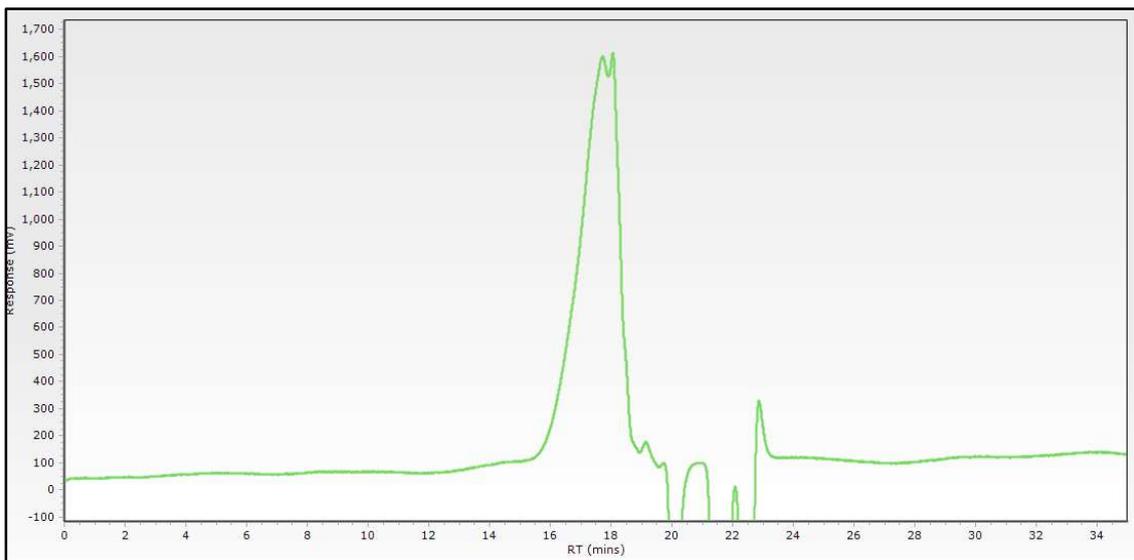
Anexo 10: Cromatograma GPC de las distintas SRLR.

SR1T



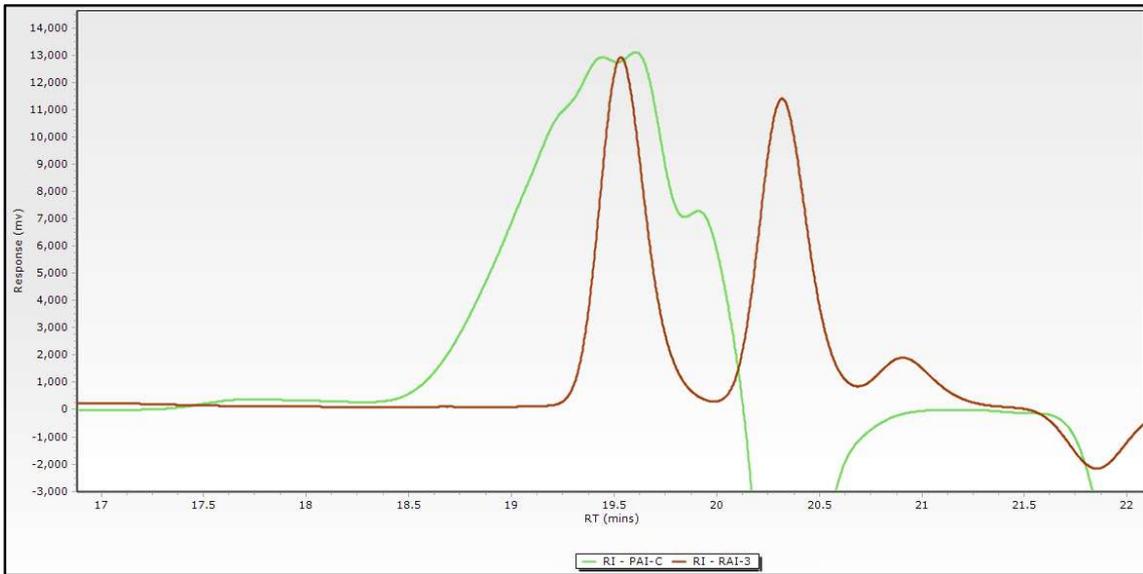
Anexo 11: Cromatograma GPC de las distintas SR1T.

SR1R



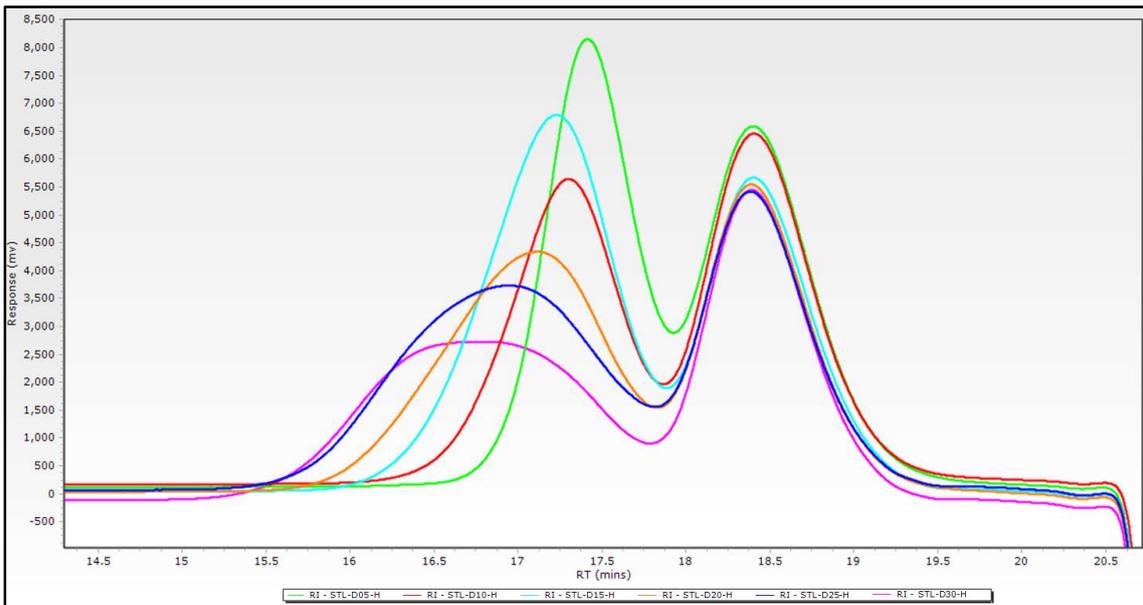
Anexo 12: Cromatograma GPC de SR1R.

RAI

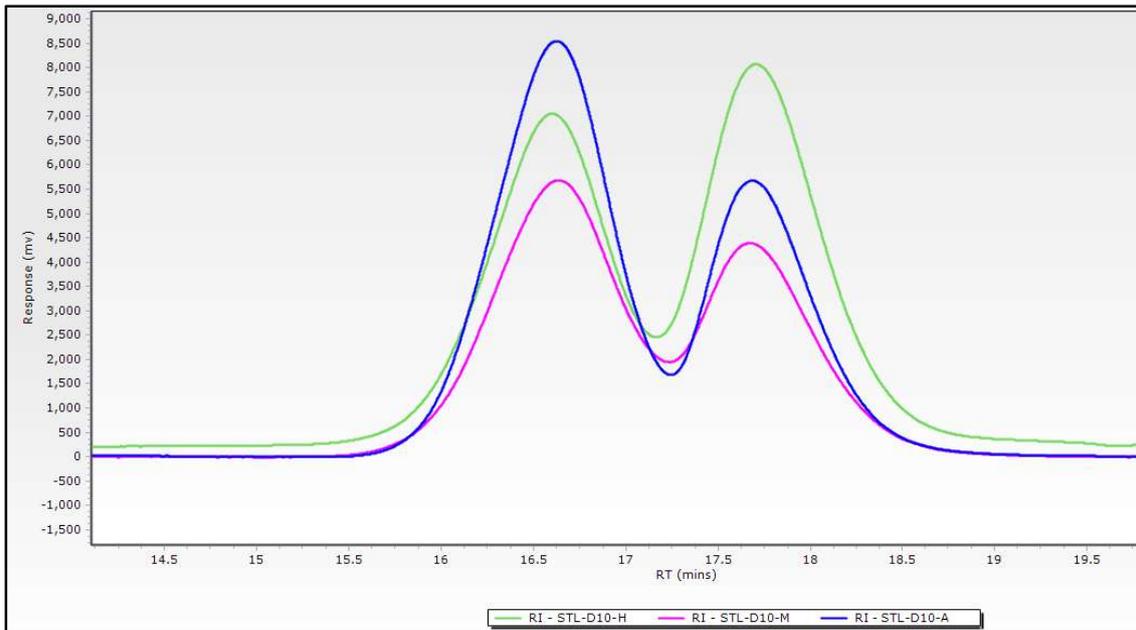


Anexo 13: Cromatograma GPC de RAI-3 y PAI-C.

STL

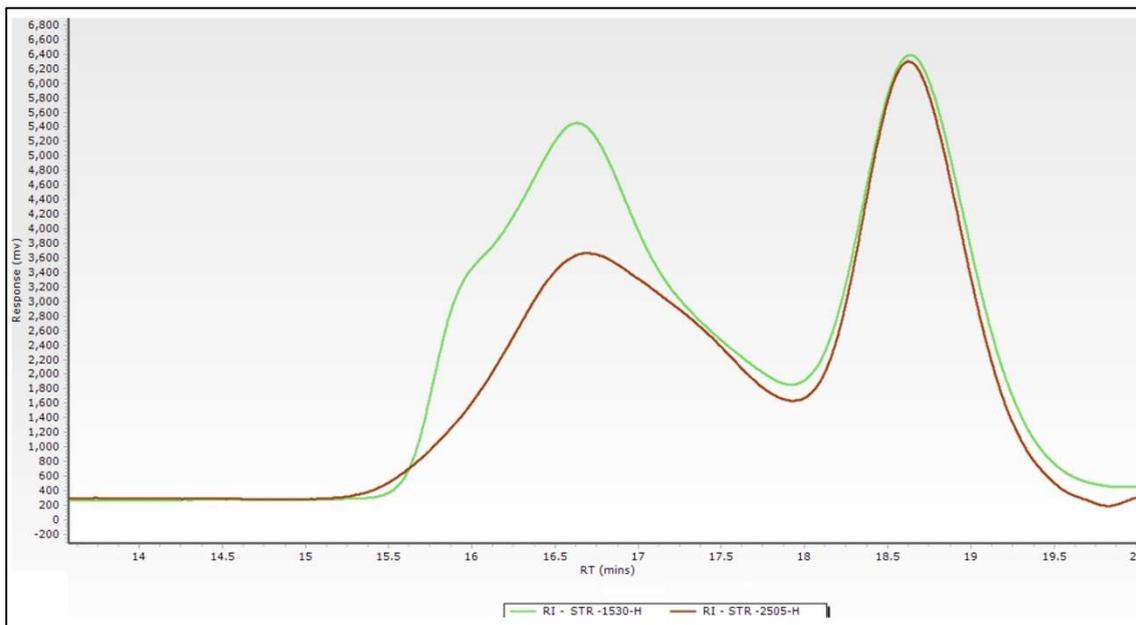


Anexo 14: Cromatograma GPC de las distintas STL-X-H.

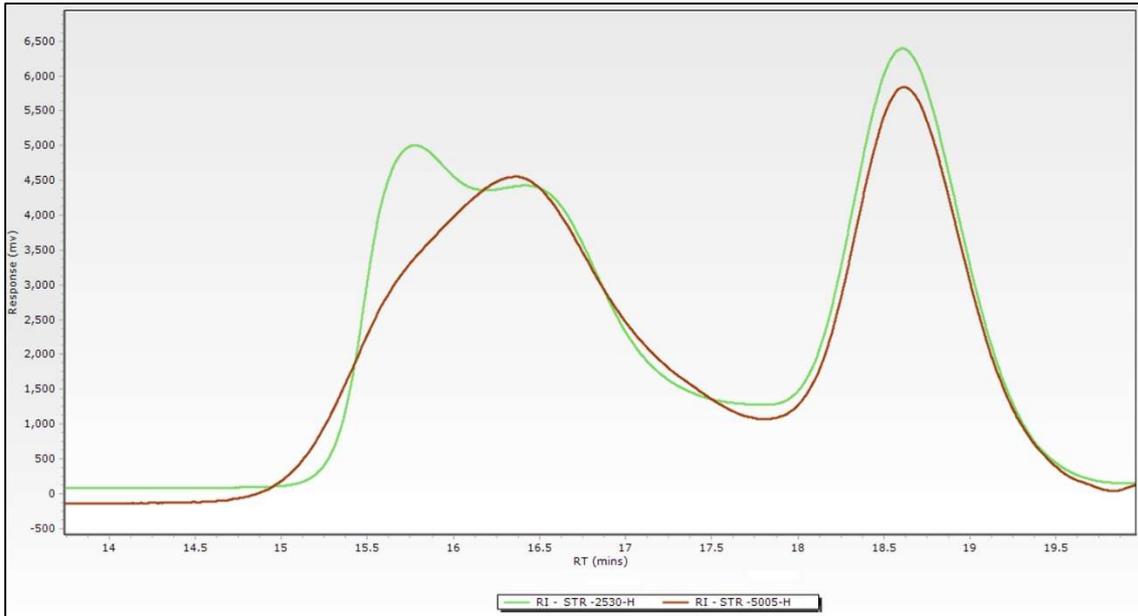


Anexo 15: Cromatograma GPC de las distintas STL-10-R.

STR

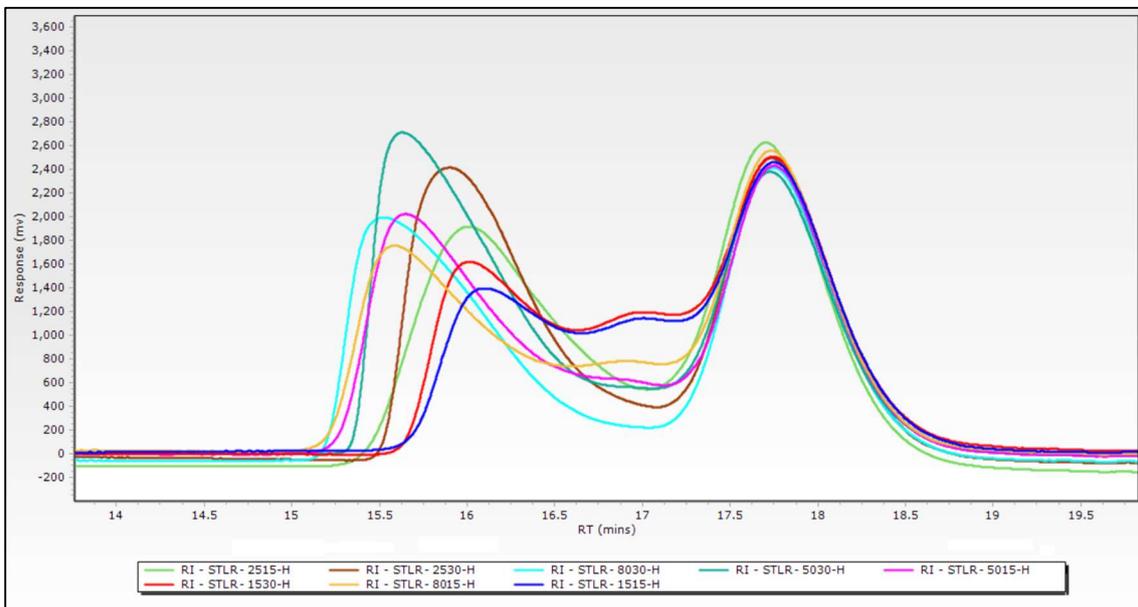


Anexo 16: Comparación de cromatogramas de GPC entre STR-1530-H y STR-2505-H.



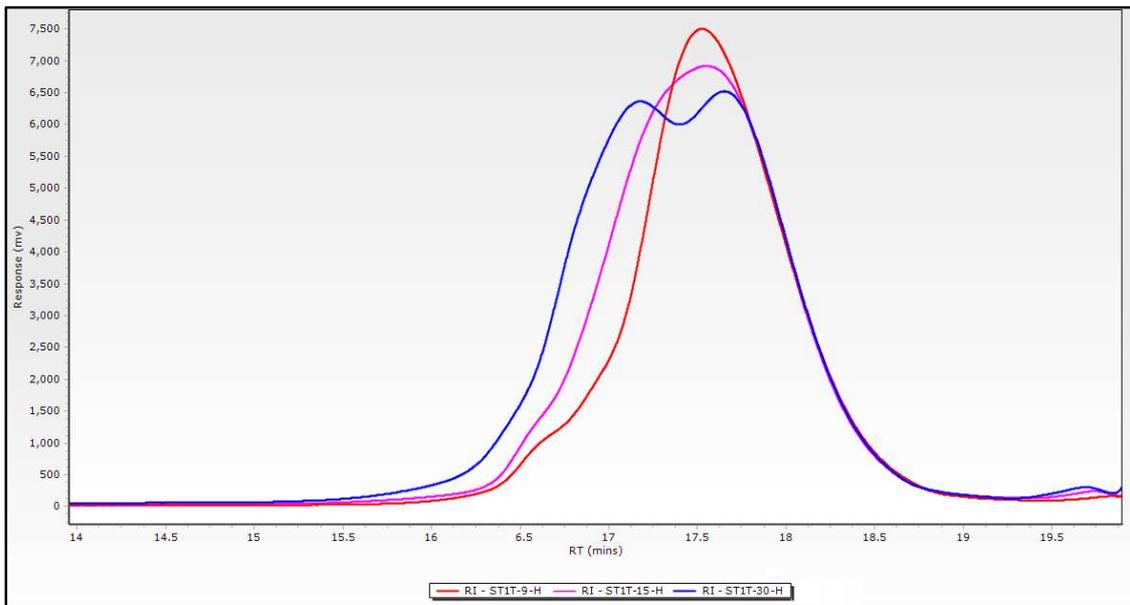
Anexo 17: Comparación de cromatogramas de GPC entre STR-2530-H y STR-5005-H.

STLR



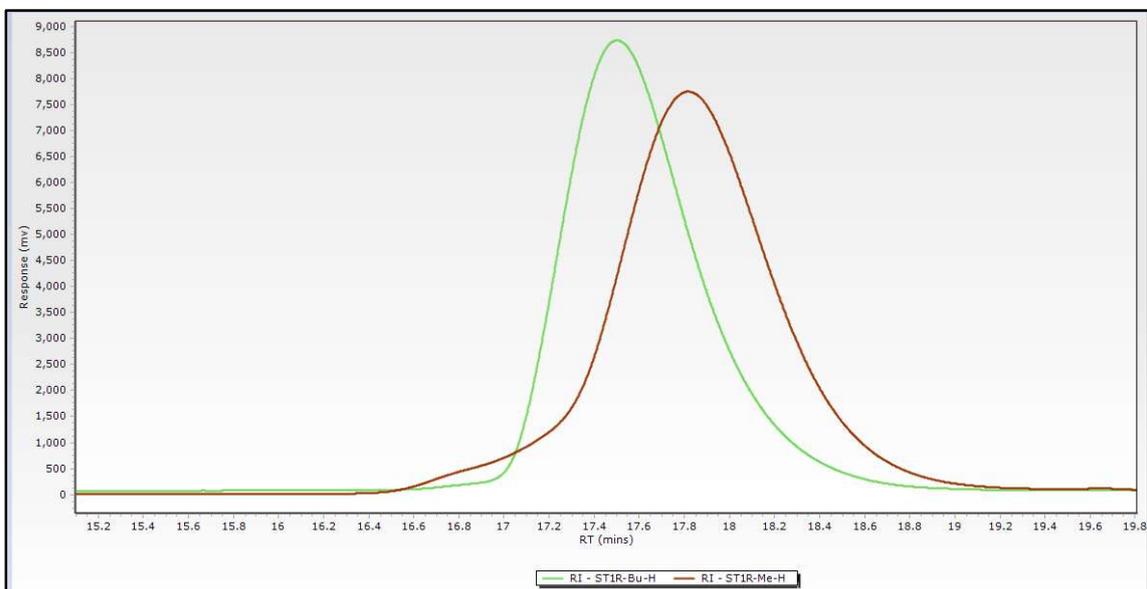
Anexo 18: Cromatograma GPC de las distintas STLR-XXXX-H.

ST1T



Anexo 19: Cromatograma GPC de las distintas ST1T-X-H.

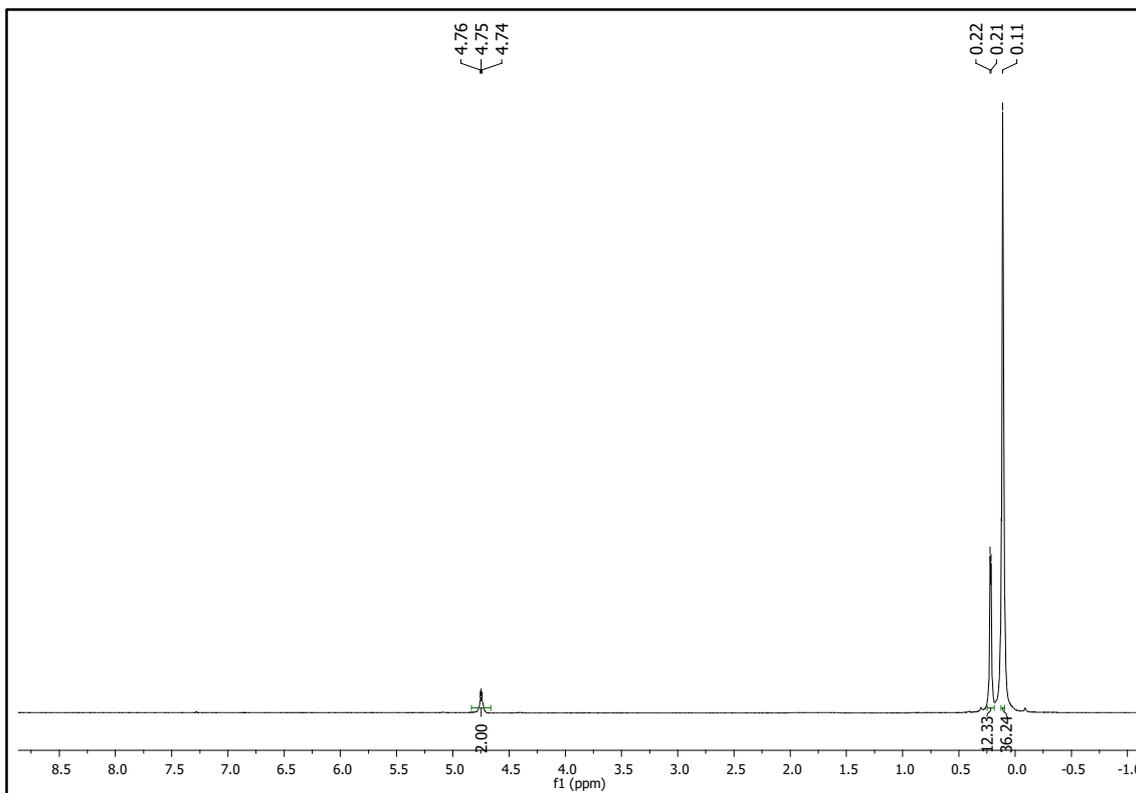
ST1R



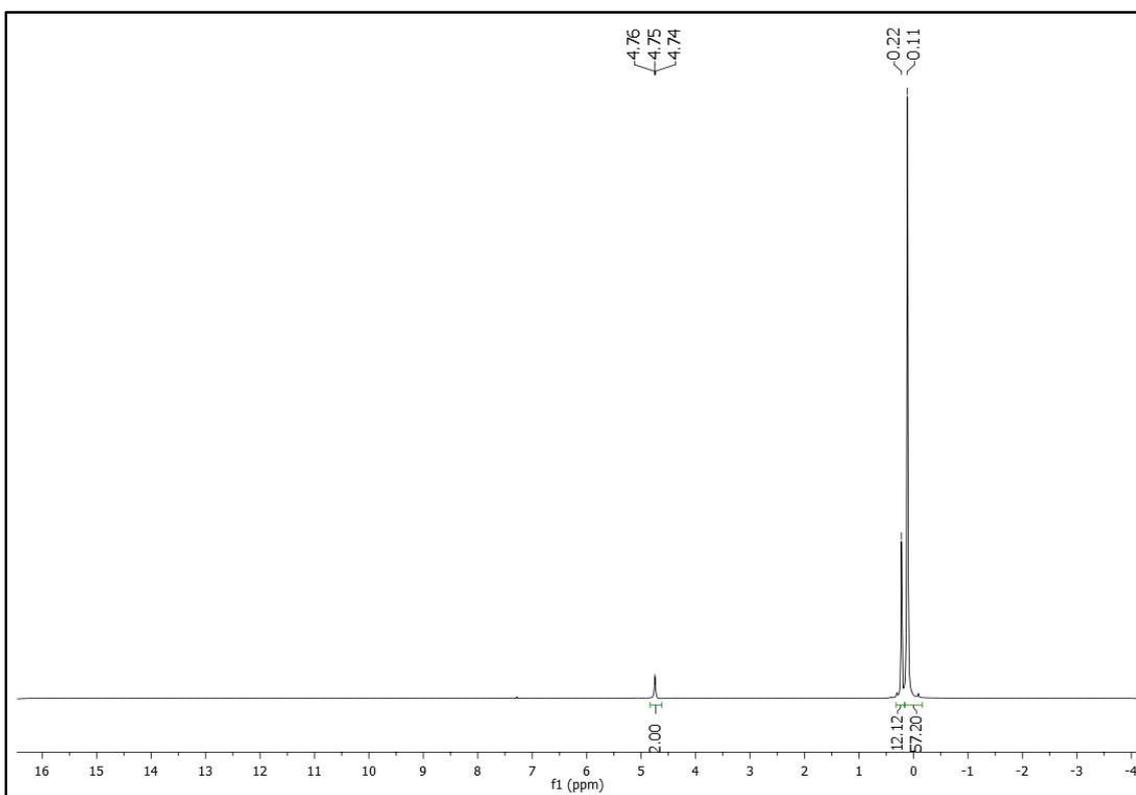
Anexo 20: Cromatograma GPC de las distintas ST1R-X-H.

^1H -RMN

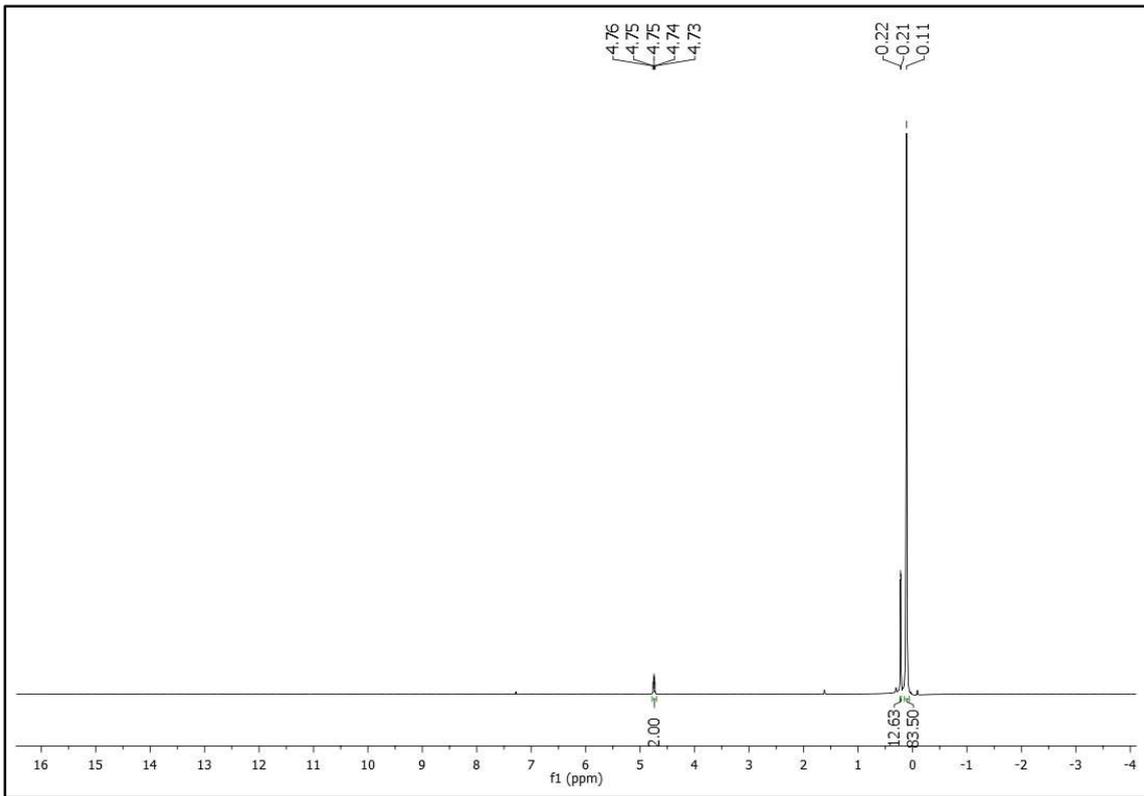
SRL



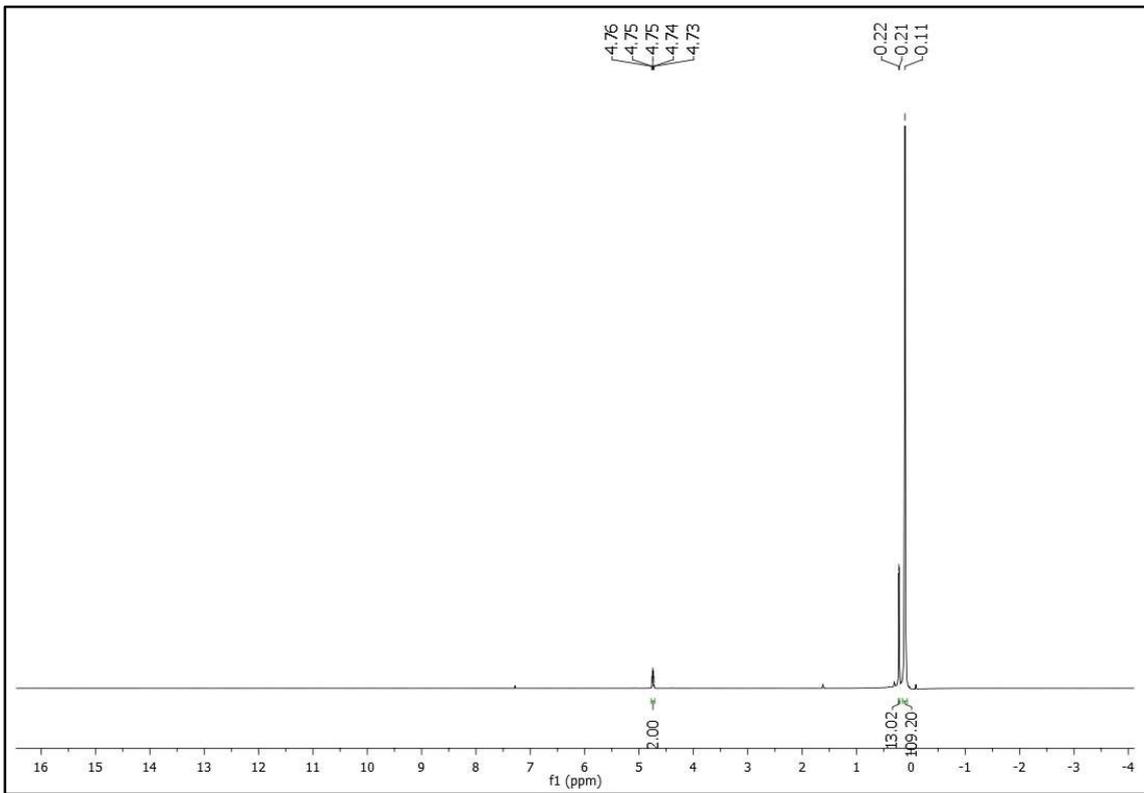
Anexo 21: ^1H -RMN de la silicona lineal $\text{HMD}_5\text{M}^{\text{H}}$.



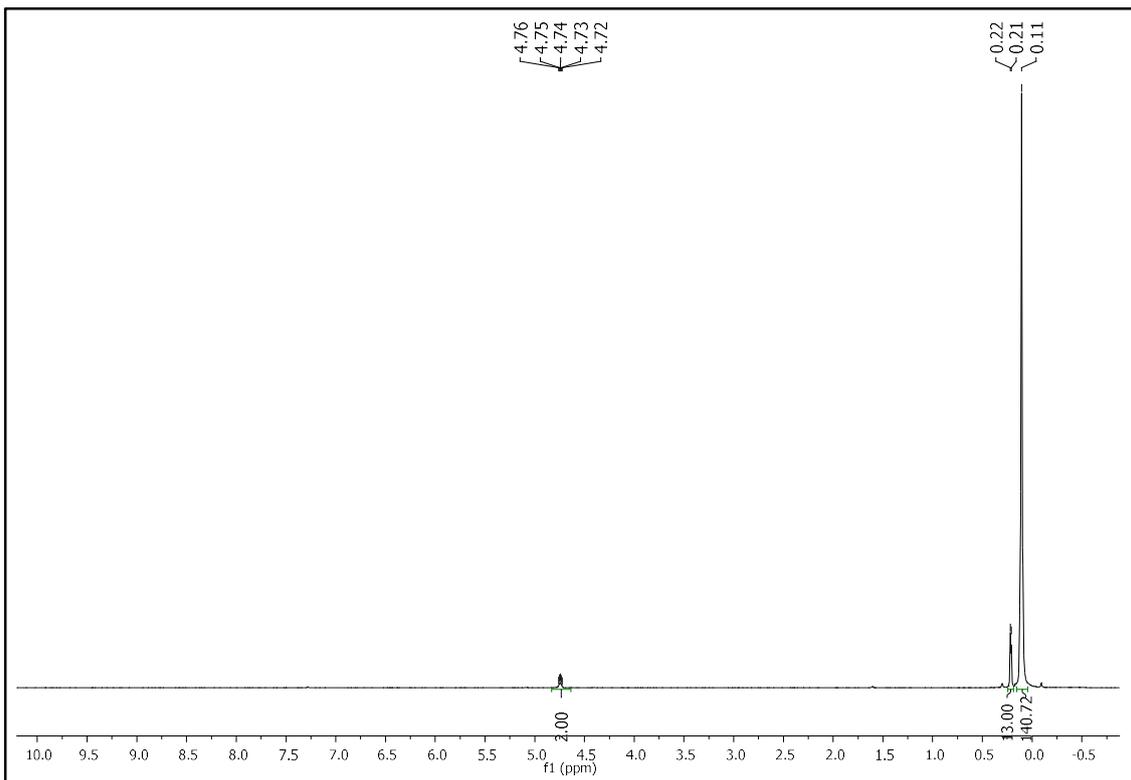
Anexo 22: ^1H -RMN de la silicona lineal $\text{HMD}_{10}\text{M}^{\text{H}}$.



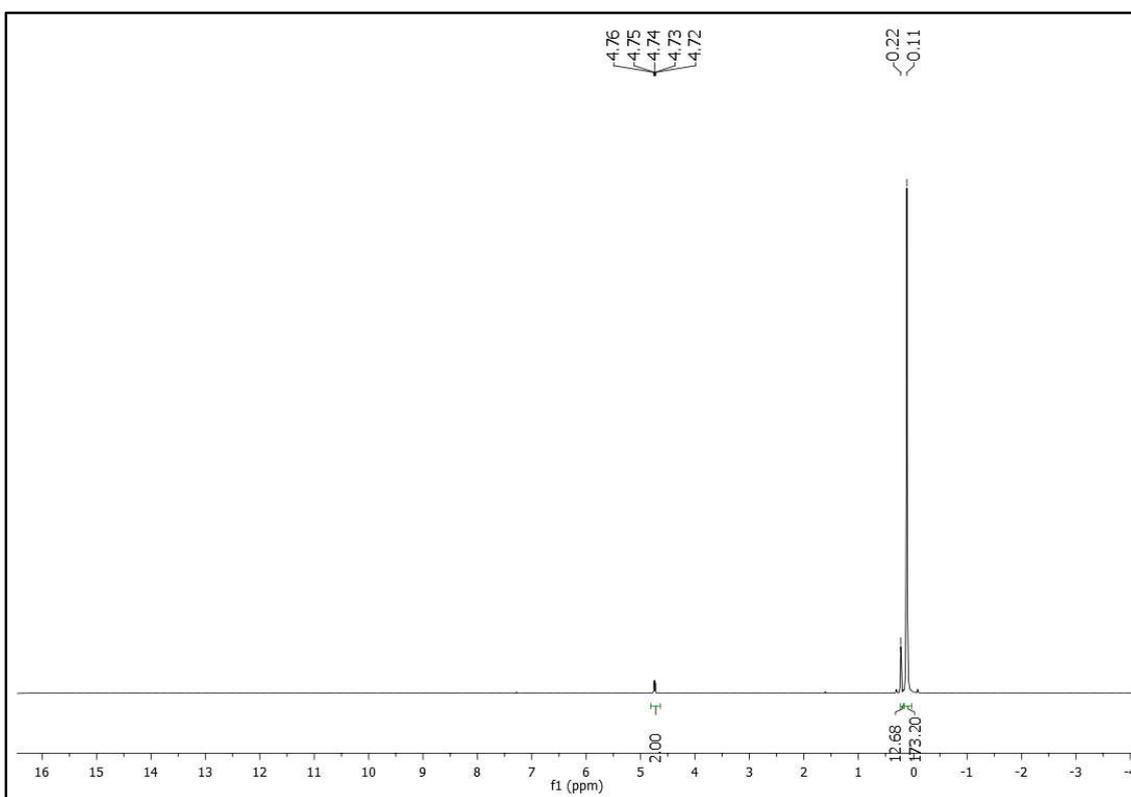
Anexo 23: ¹H-RMN de la silicona lineal ^HMD₁₅M^H.



Anexo 24: ¹H-RMN de la silicona lineal ^HMD₂₀M^H.

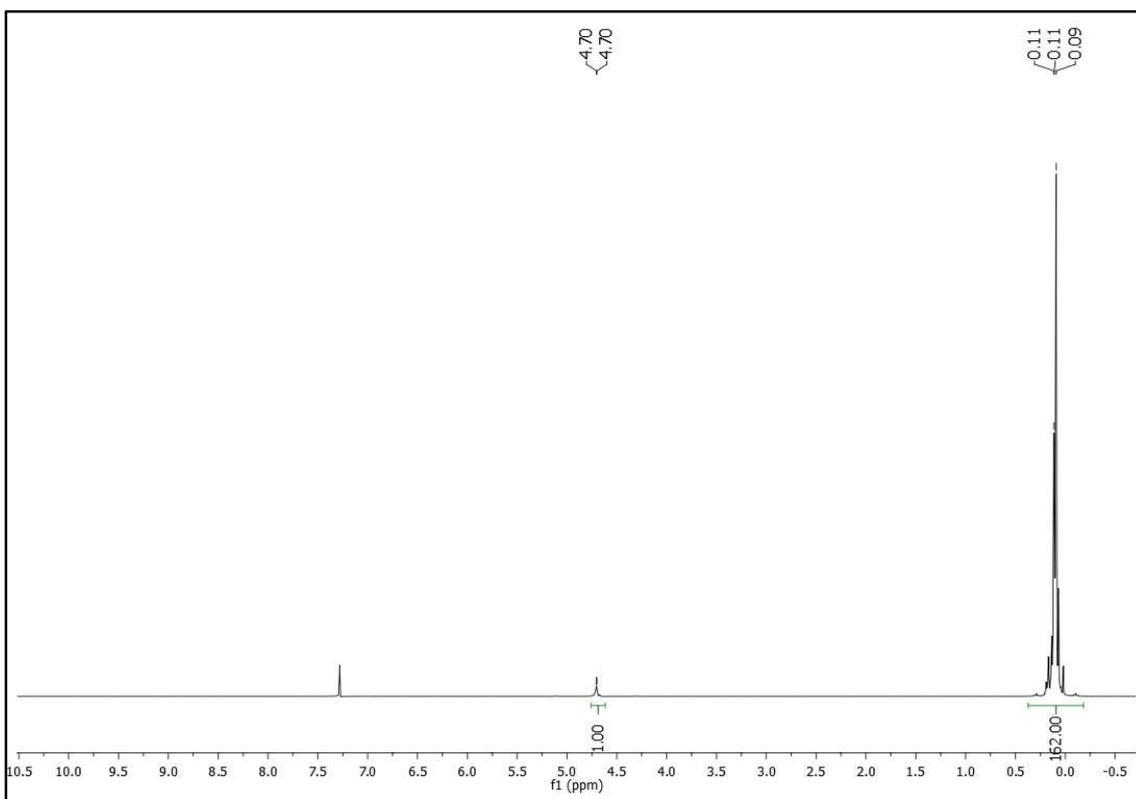


Anexo 25: ^1H -RMN de la silica lineal $^{\text{H}}\text{MD}_{25}\text{M}^{\text{H}}$.

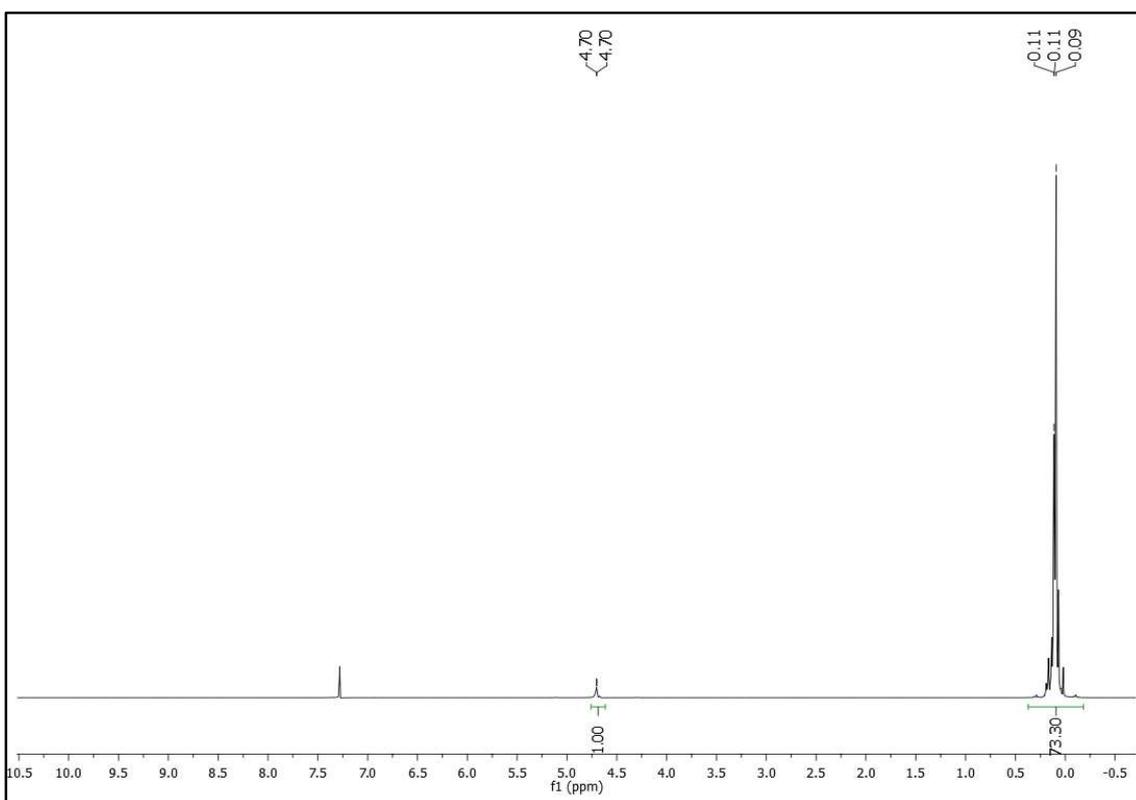


Anexo 26: ^1H -RMN de la silica lineal $^{\text{H}}\text{MD}_{30}\text{M}^{\text{H}}$.

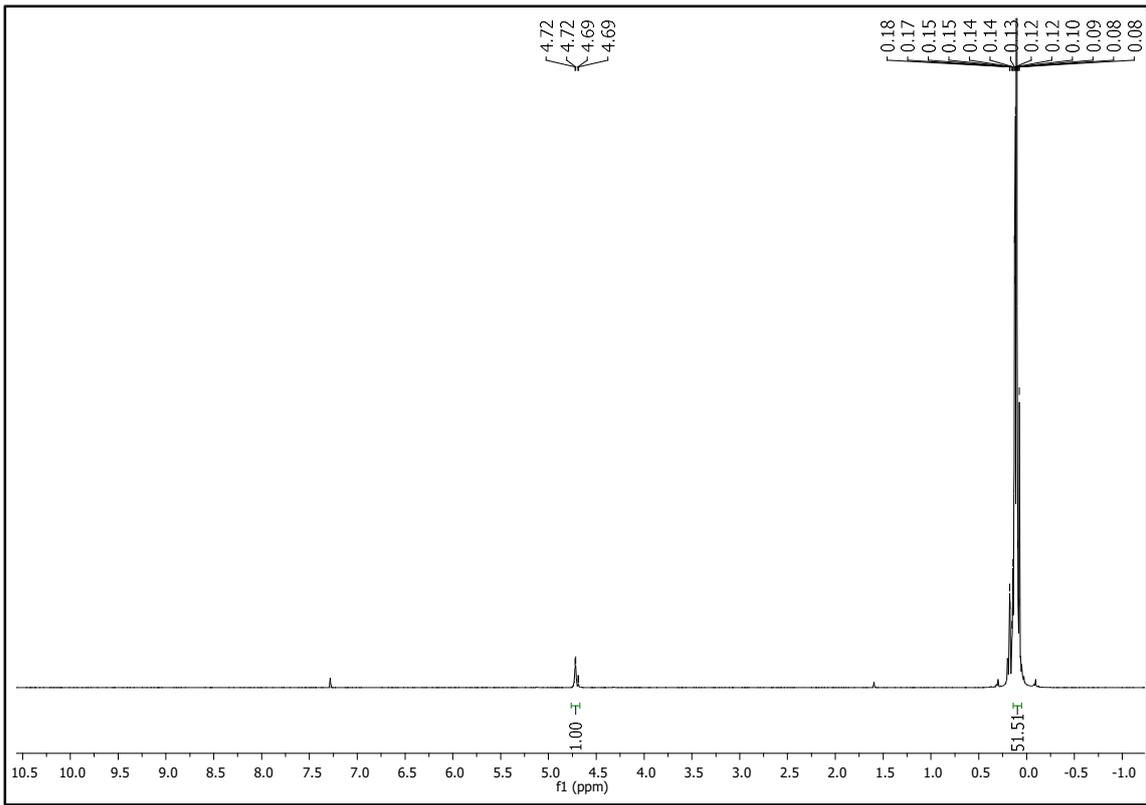
SRR



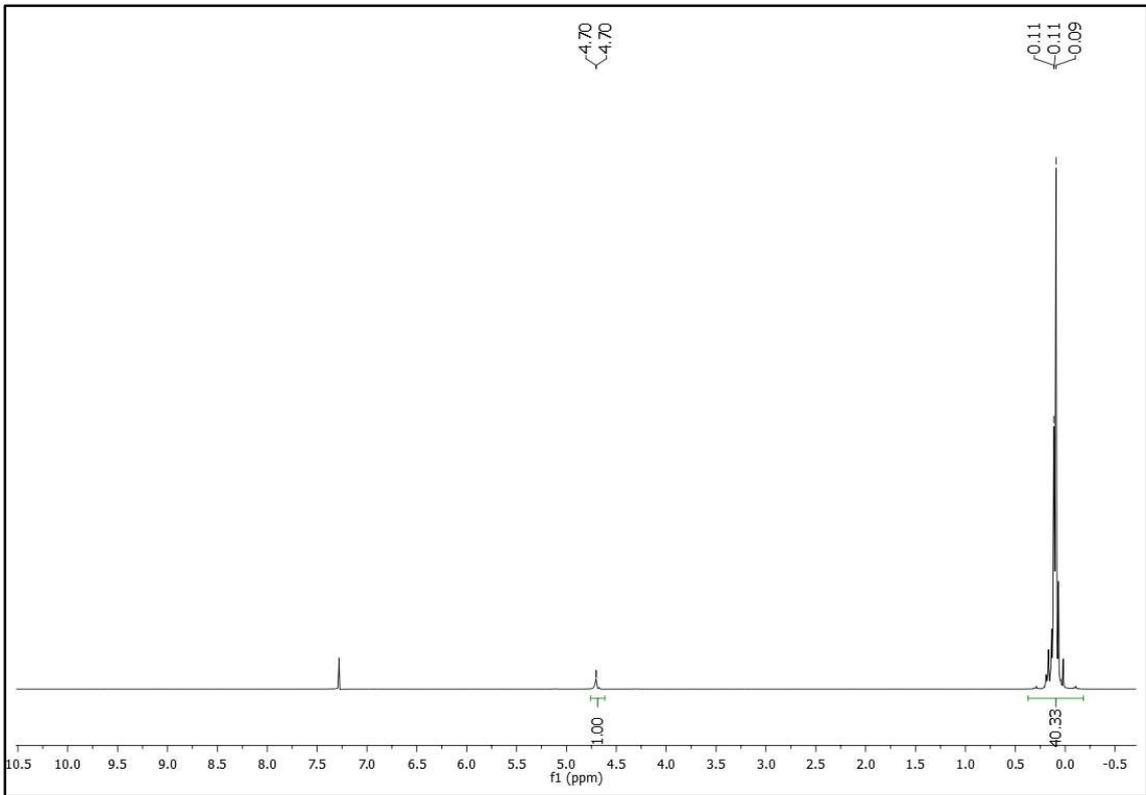
Anexo 27: ¹H-RMN de la silicona reactiva ramificada SRR-1505.



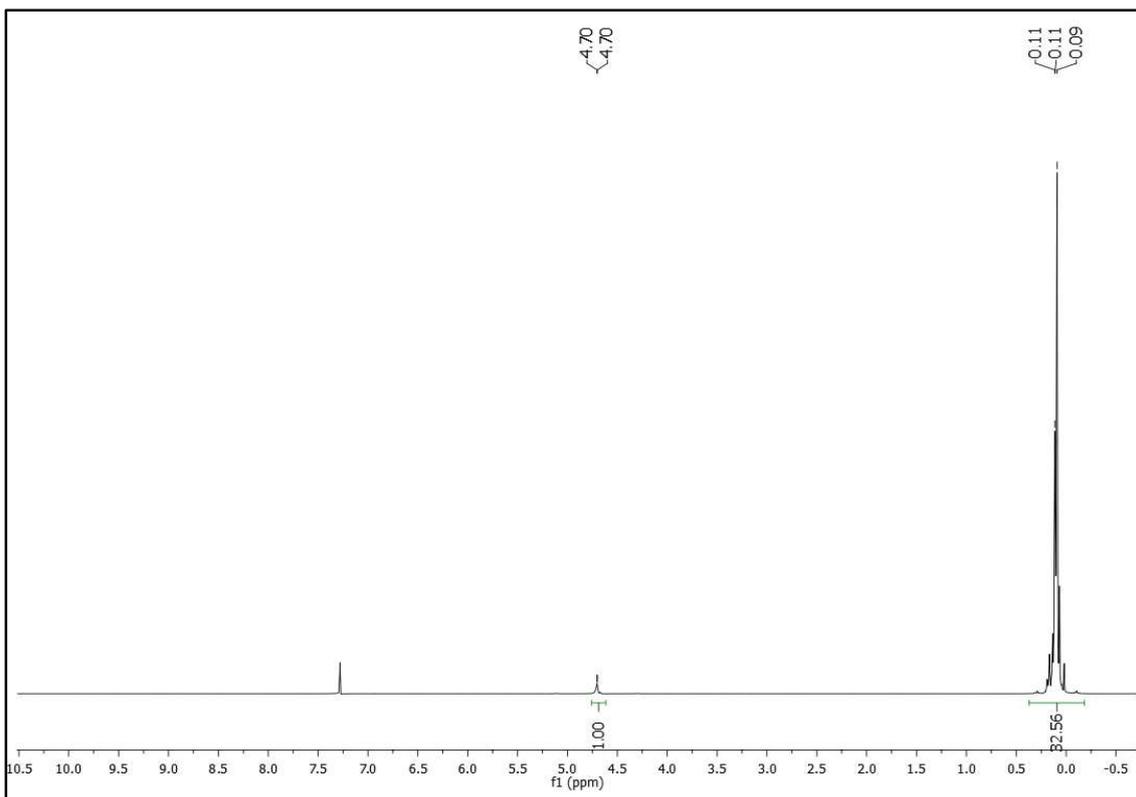
Anexo 28: ¹H-RMN de la silicona reactiva ramificada SRR-1510.



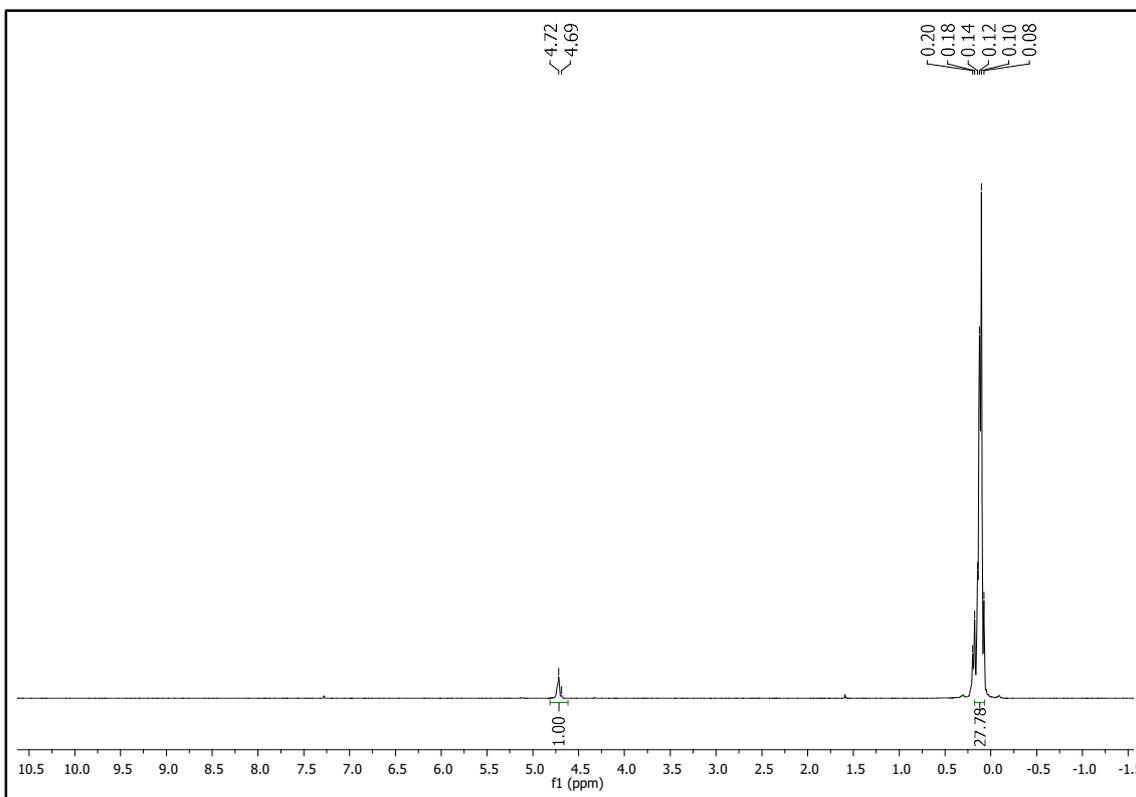
Anexo 29: ¹H-RMN de la silicona reactiva ramificada SRR-1515.



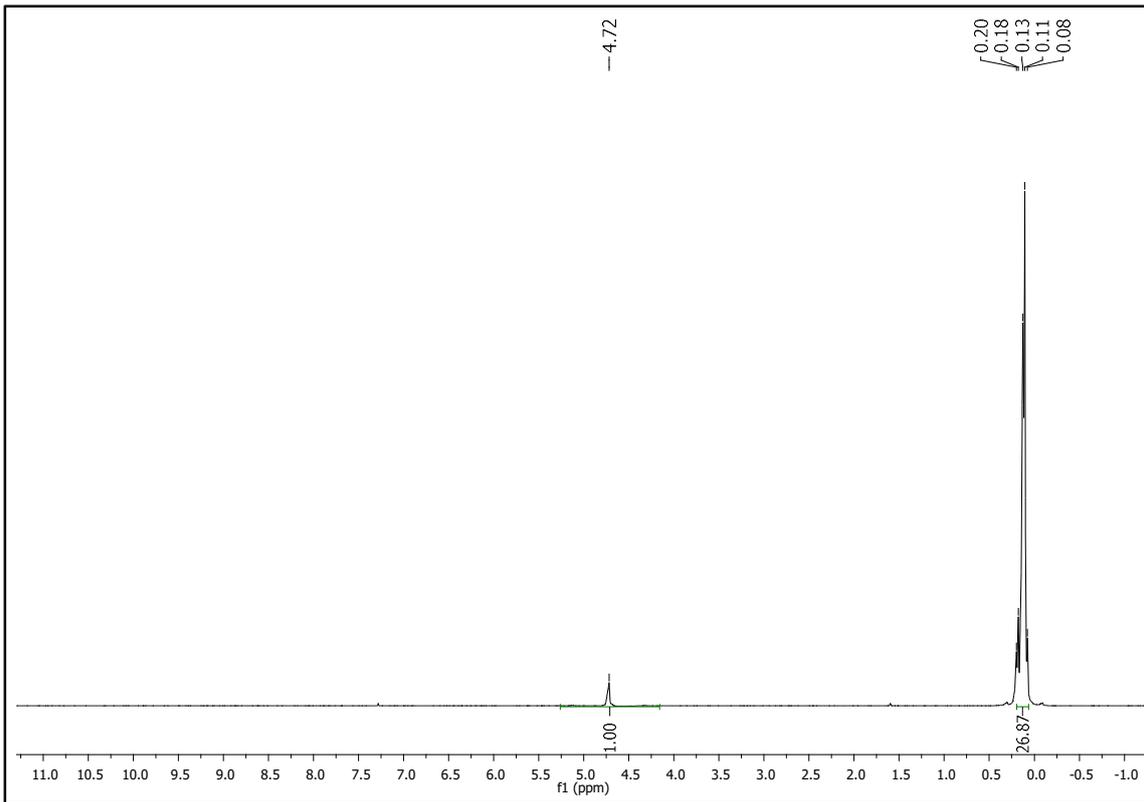
Anexo 30: ¹H-RMN de la silicona reactiva ramificada SRR-1520.



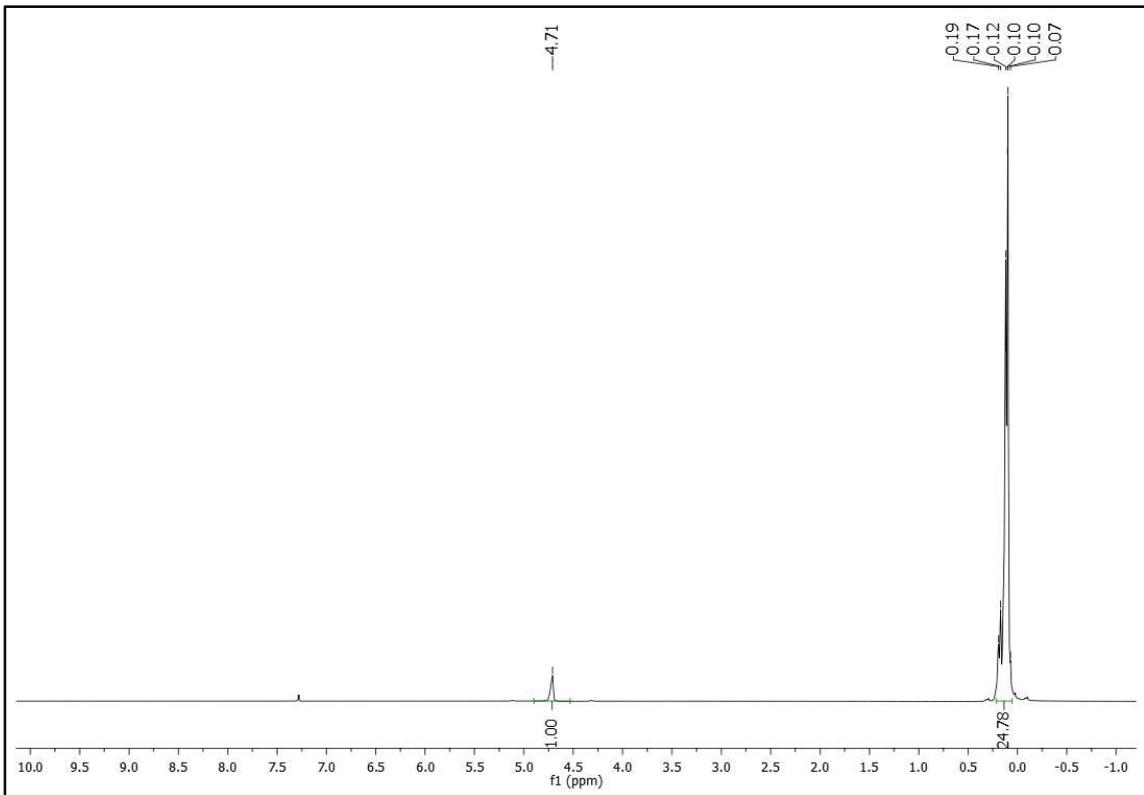
Anexo 31: ¹H-RMN de la silicona reactiva ramificada SRR-1525.



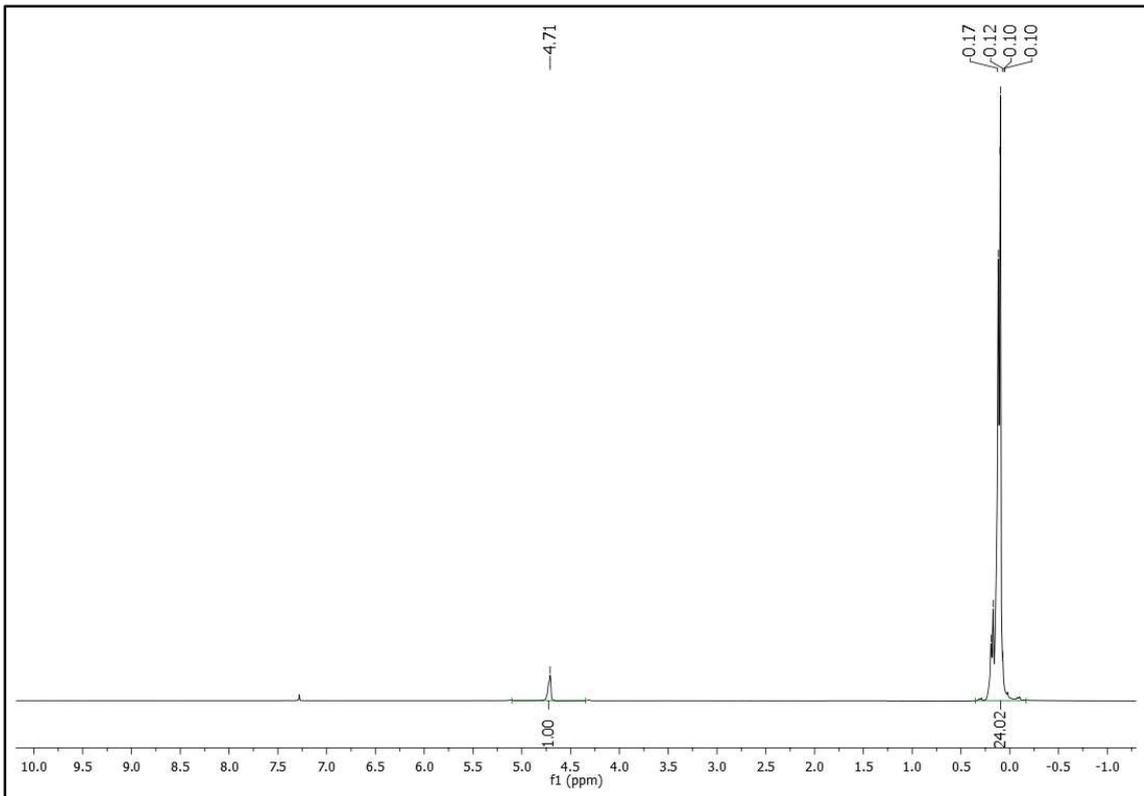
Anexo 32: ¹H-RMN de la silicona reactiva ramificada SRR-1530.



Anexo 33: ¹H-RMN de la silicona reactiva ramificada SRR-2530.

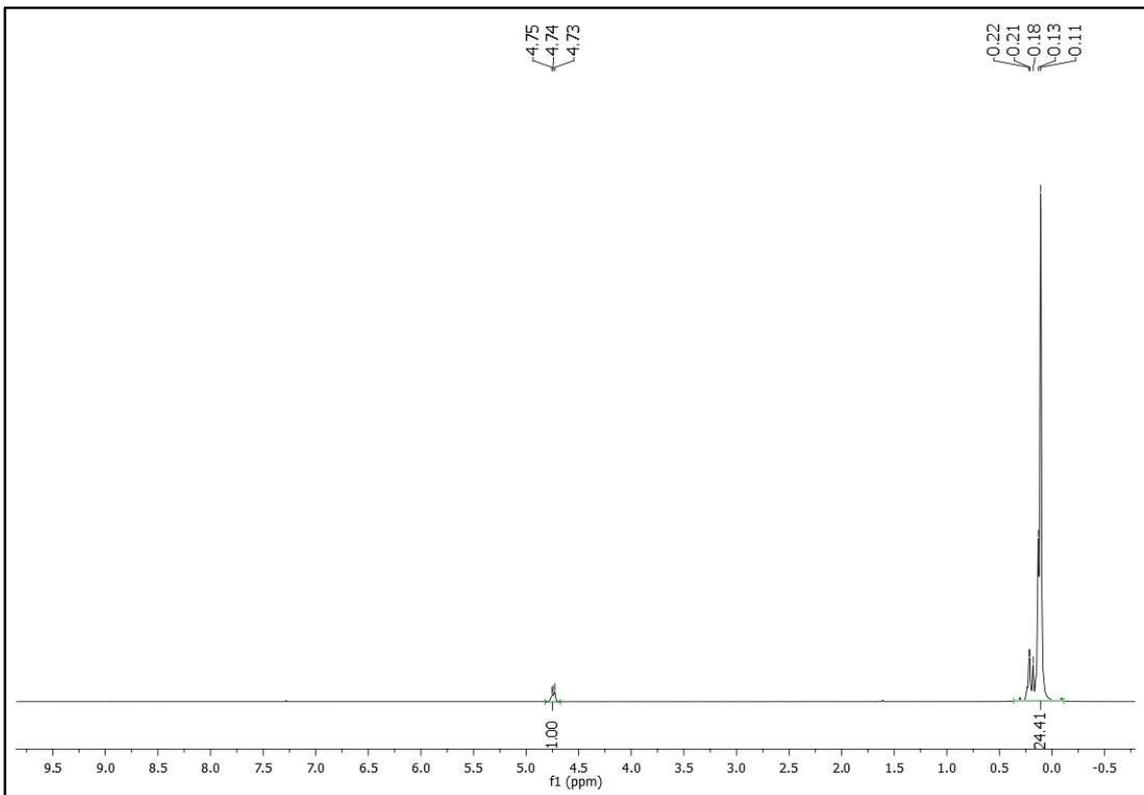


Anexo 34: ¹H-RMN de la silicona reactiva ramificada SRR-5030.

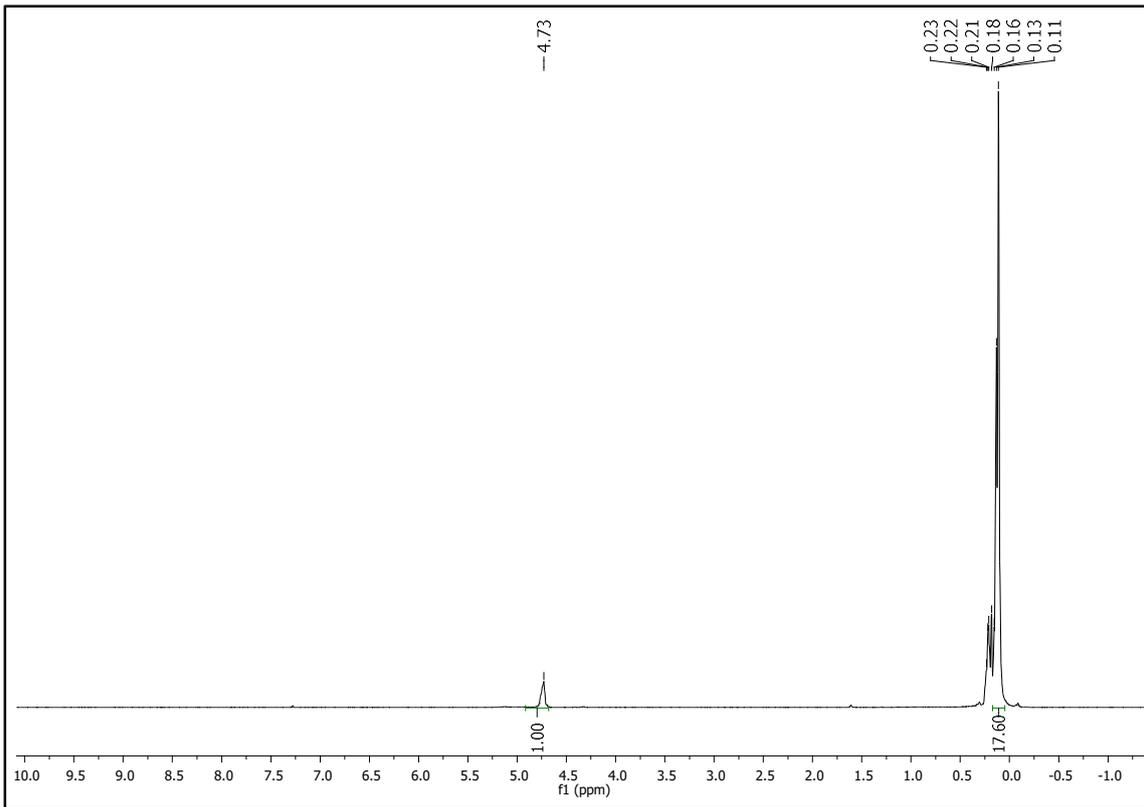


Anexo 35: ^1H -RMN de la silicona reactiva ramificada SRR-8030.

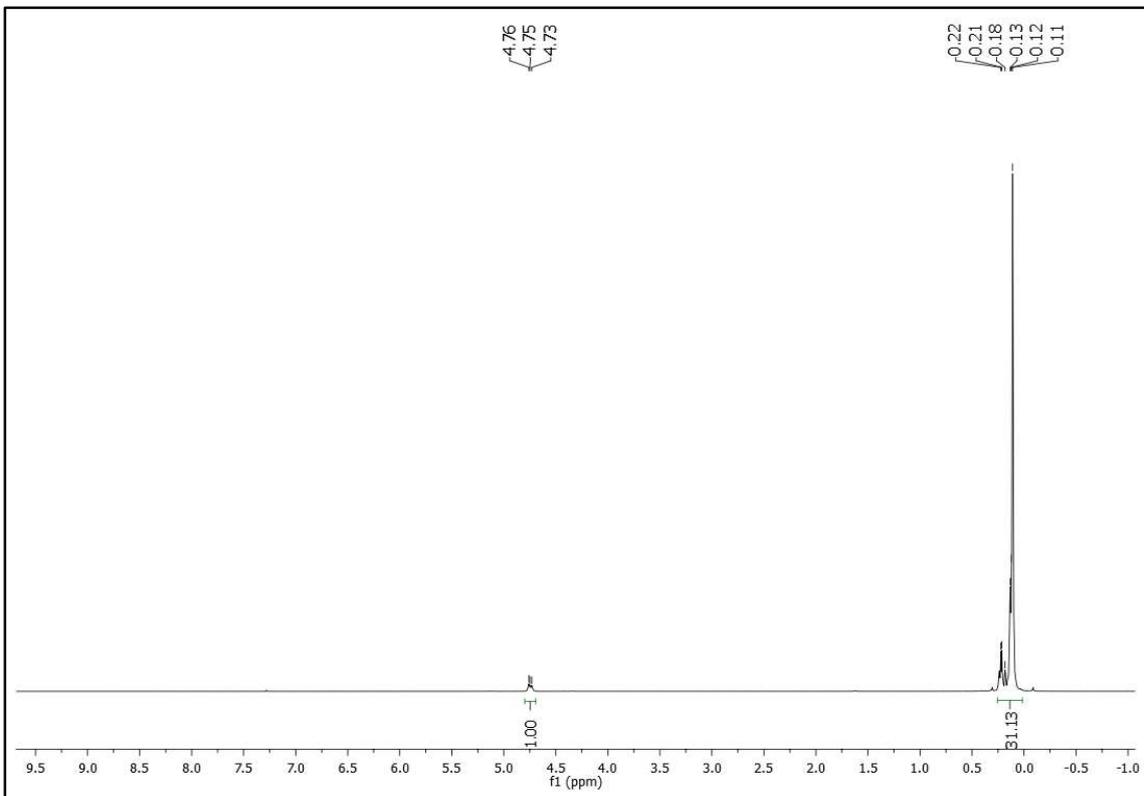
SRLR



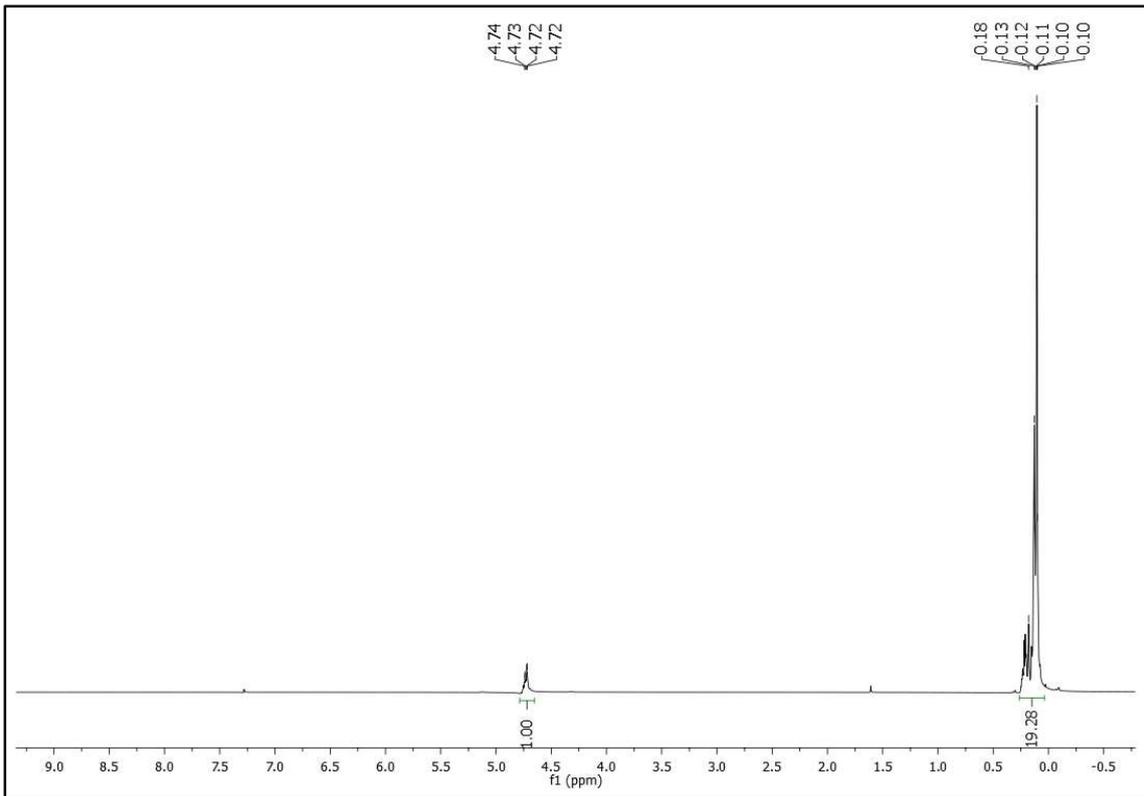
Anexo 36: ^1H -RMN de la silicona reactiva SRLR-1515.



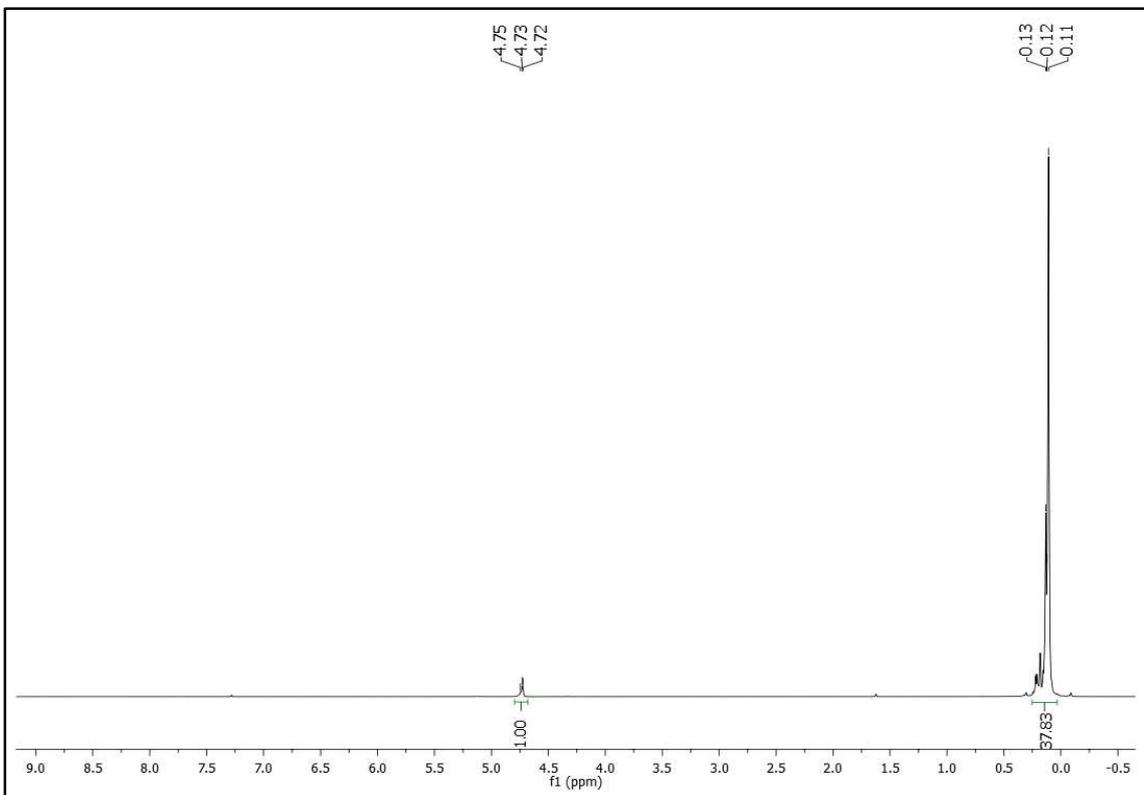
Anexo 37: ¹H-RMN de la sílica reactiva SRLR-1530.



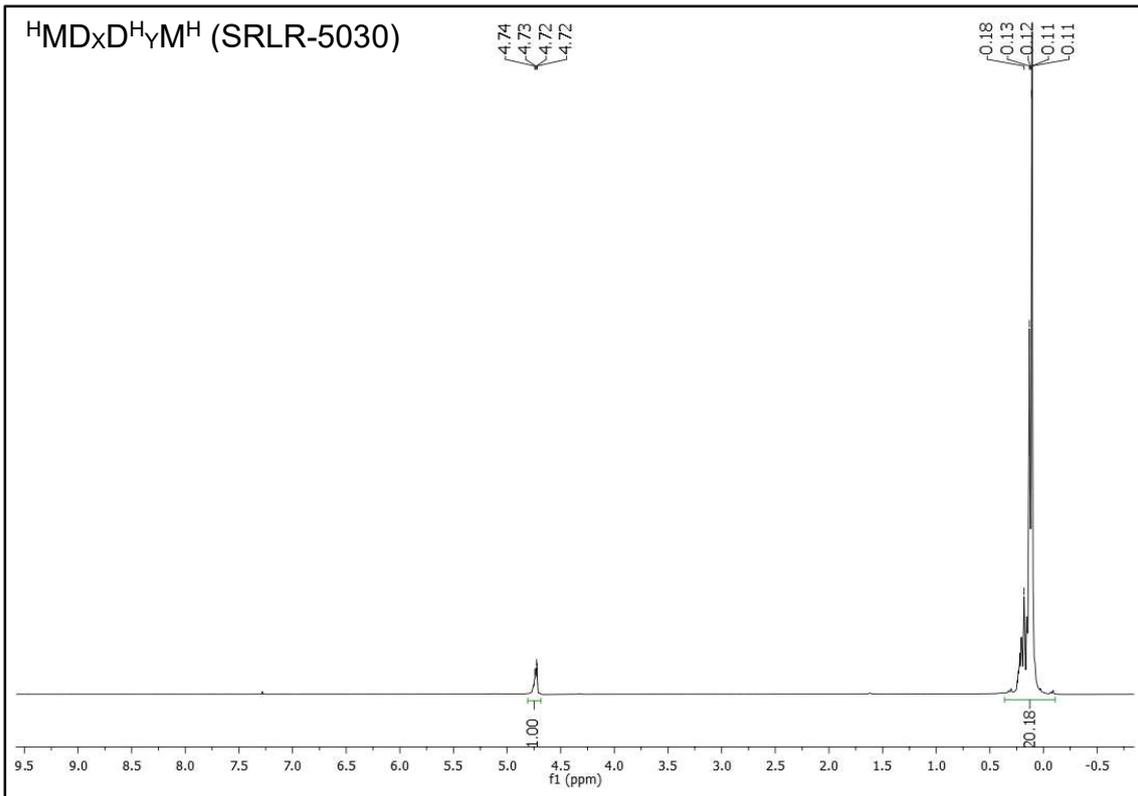
Anexo 38: ¹H-RMN de la sílica reactiva SRLR-2515.



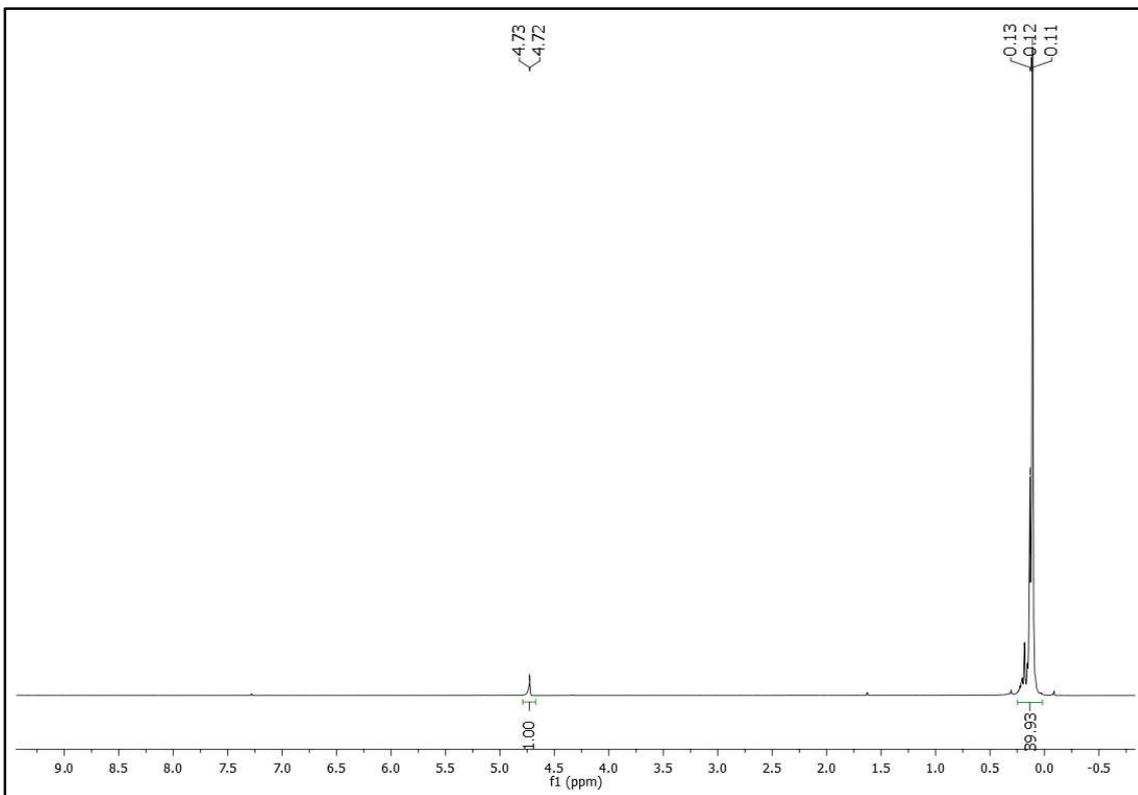
Anexo 39: ^1H -RMN de la sílica reactiva SRLR-2530.



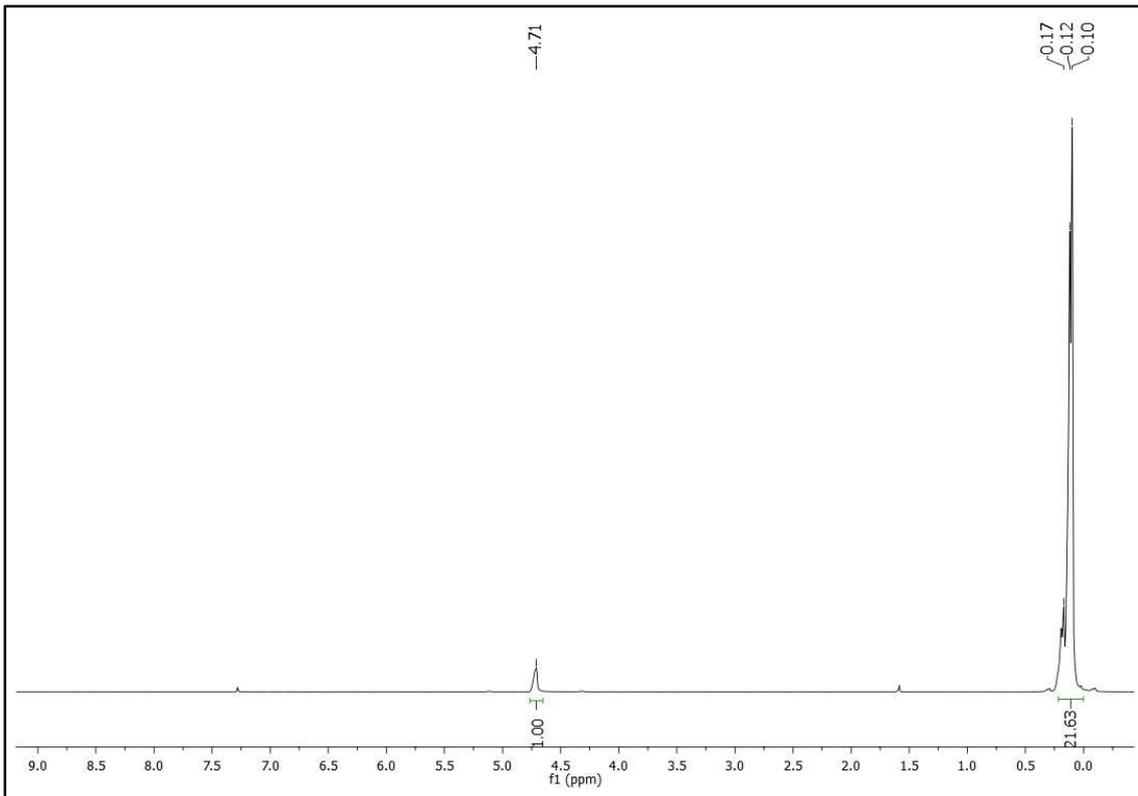
Anexo 40: ^1H -RMN de la sílica reactiva SRLR-5015.



Anexo 41: ^1H -RMN de la silica reactiva SRLR-5030.

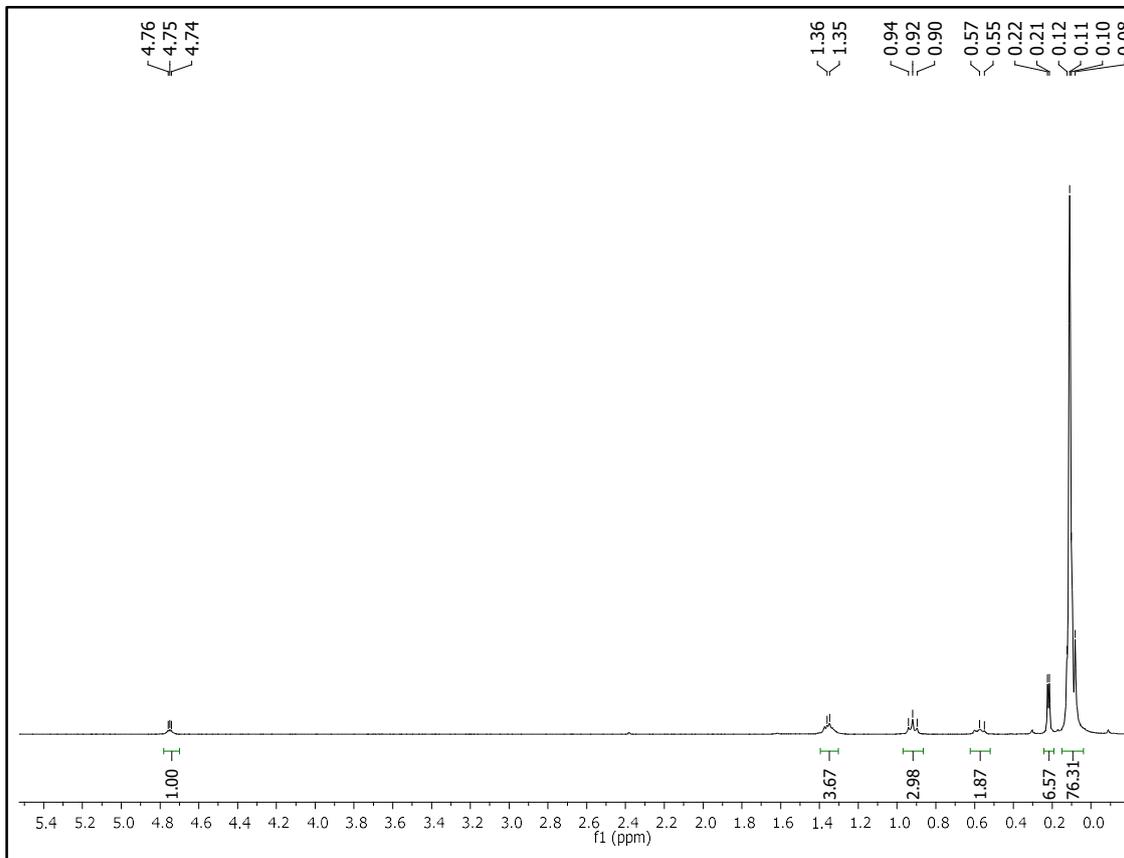


Anexo 42: ^1H -RMN de la silica reactiva SRLR-8015.

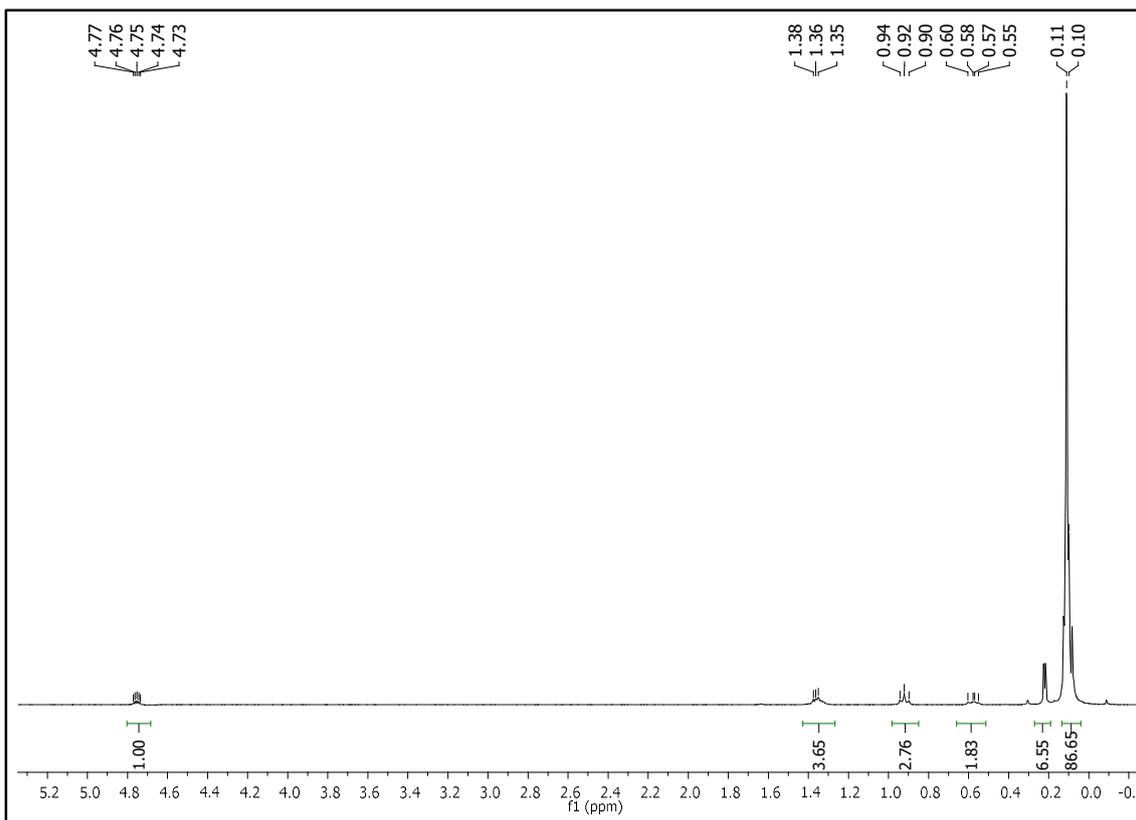


Anexo 43: ¹H-RMN de la silicona reactiva SRLR-8030.

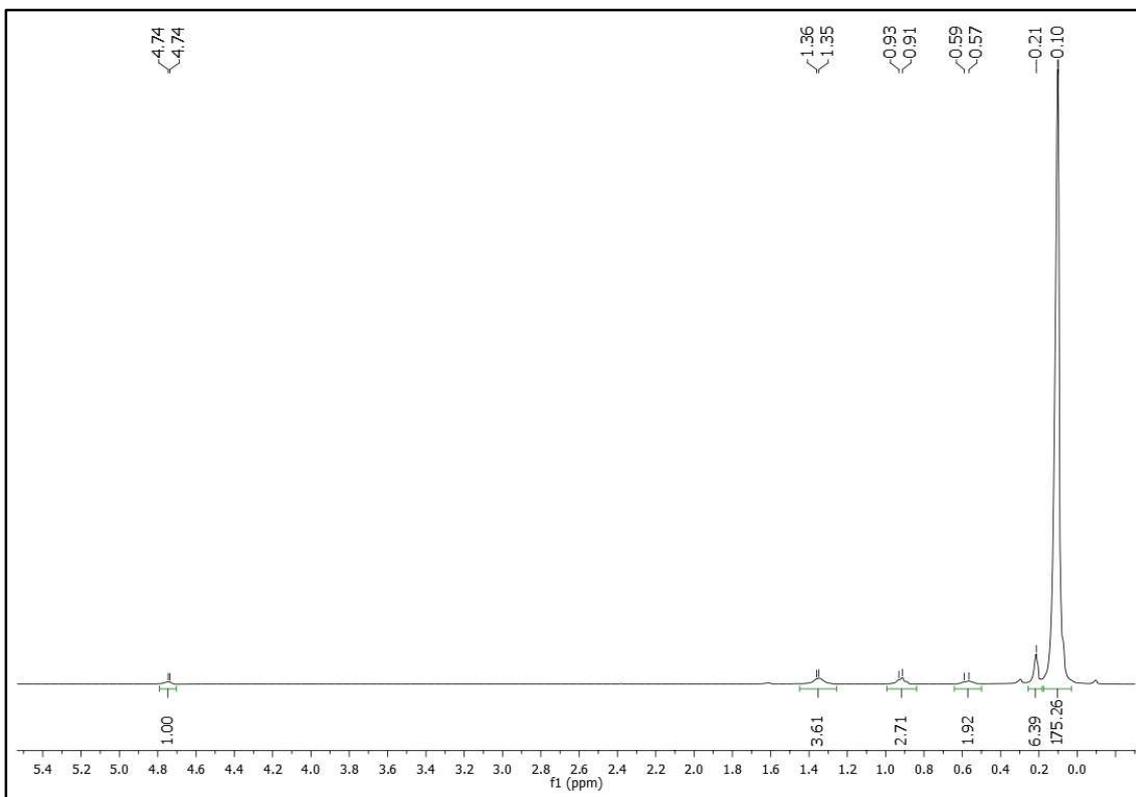
SR1T



Anexo 44: ¹H-RMN de la silicona reactiva SR1T-09.

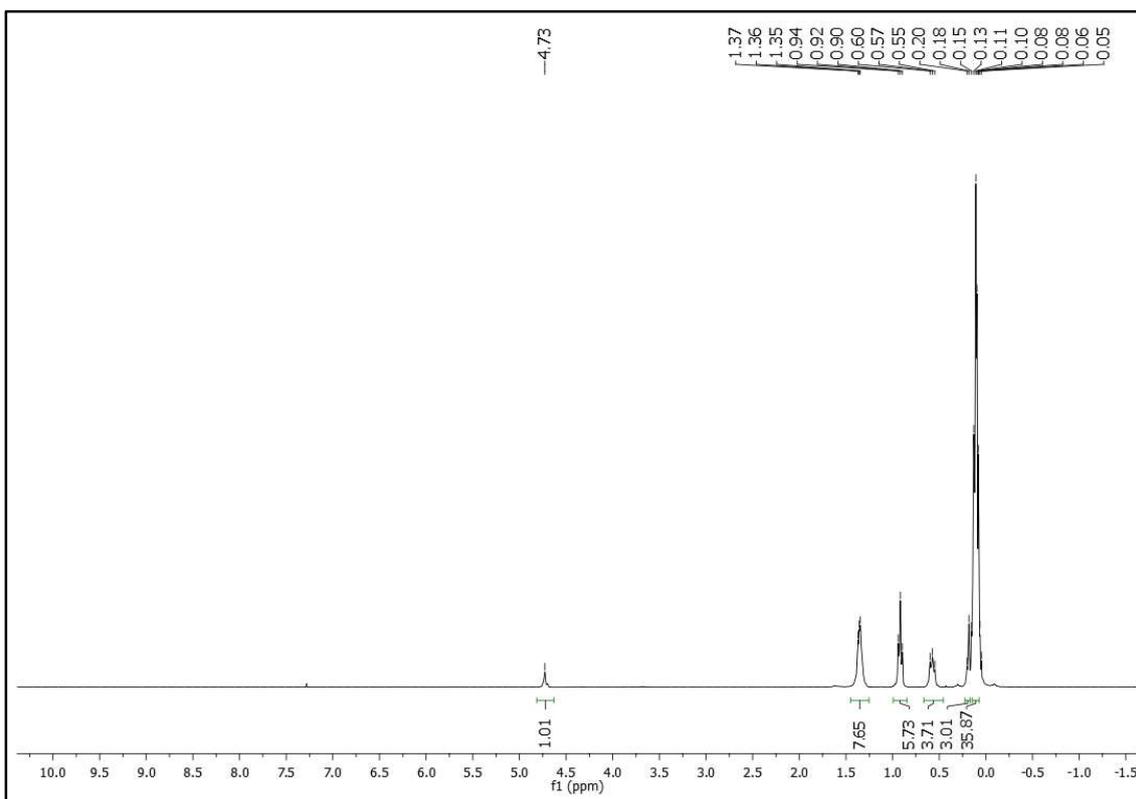


Anexo 45: ^1H -RMN de la silicona reactiva SR1T-15.



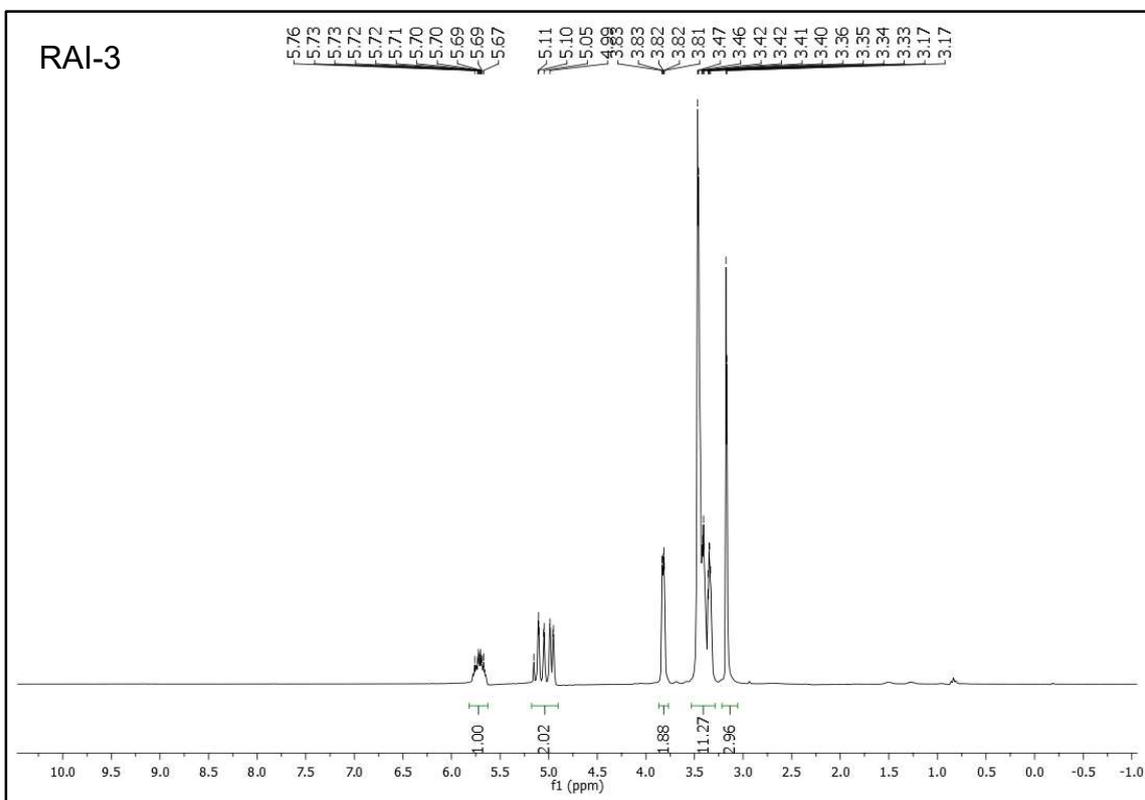
Anexo 46: ^1H -RMN de la silicona reactiva SR1T-30.

SR1R

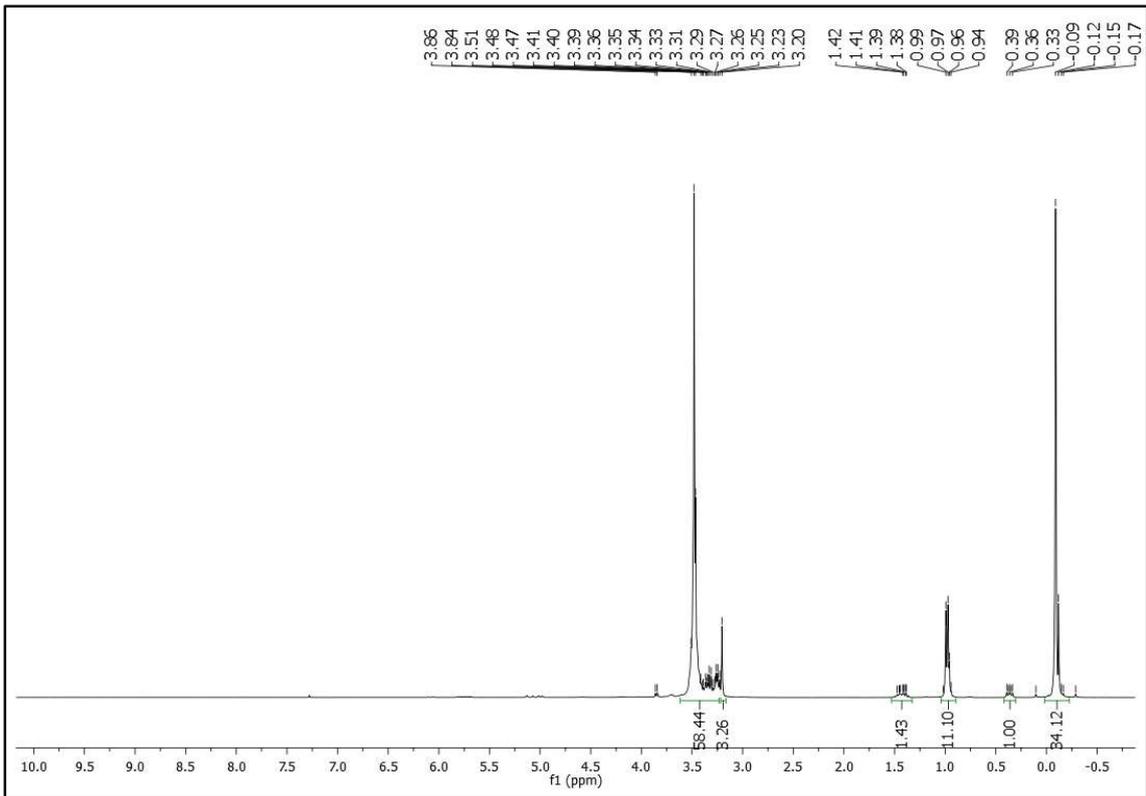


Anexo 47: $^1\text{H-RMN}$ de la silicona reactiva $^{\text{Bu}}\text{MD}_{\text{X}2}\text{D}^{\text{H}}\text{D}_{\text{X}2}\text{M}^{\text{Bu}}$.

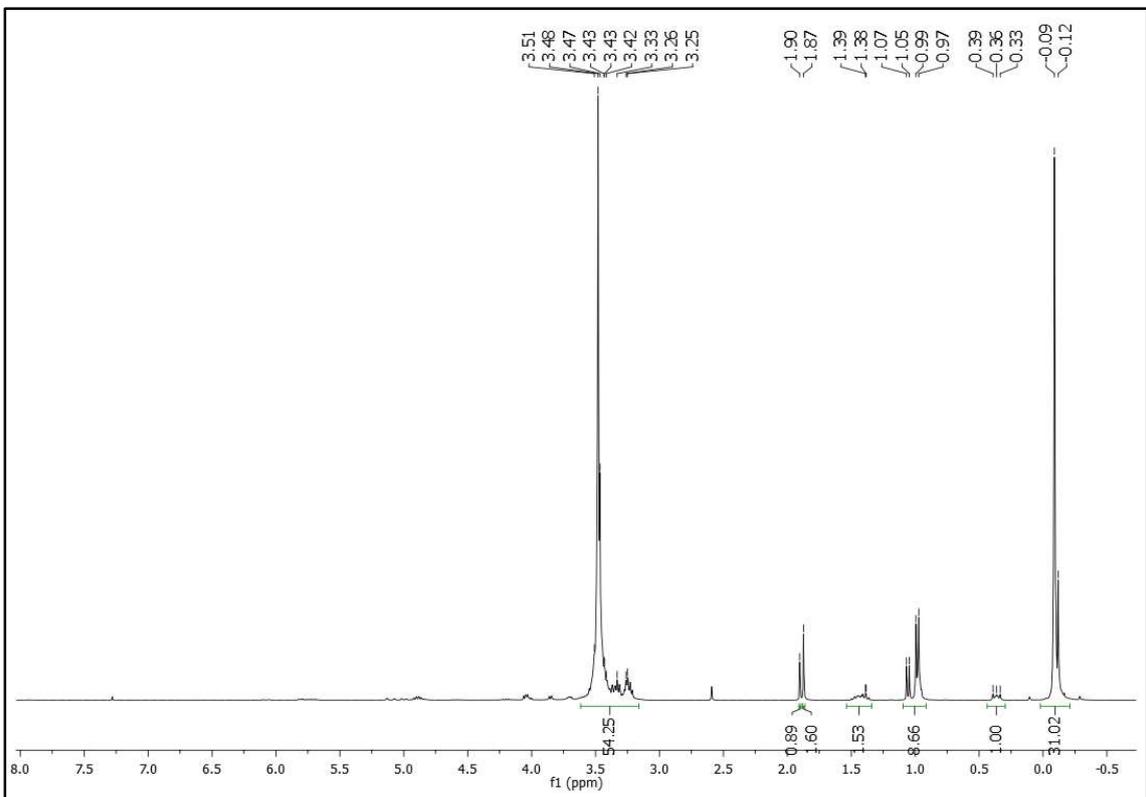
RAI



Anexo 48: $^1\text{H-RMN}$ de RAI-3.

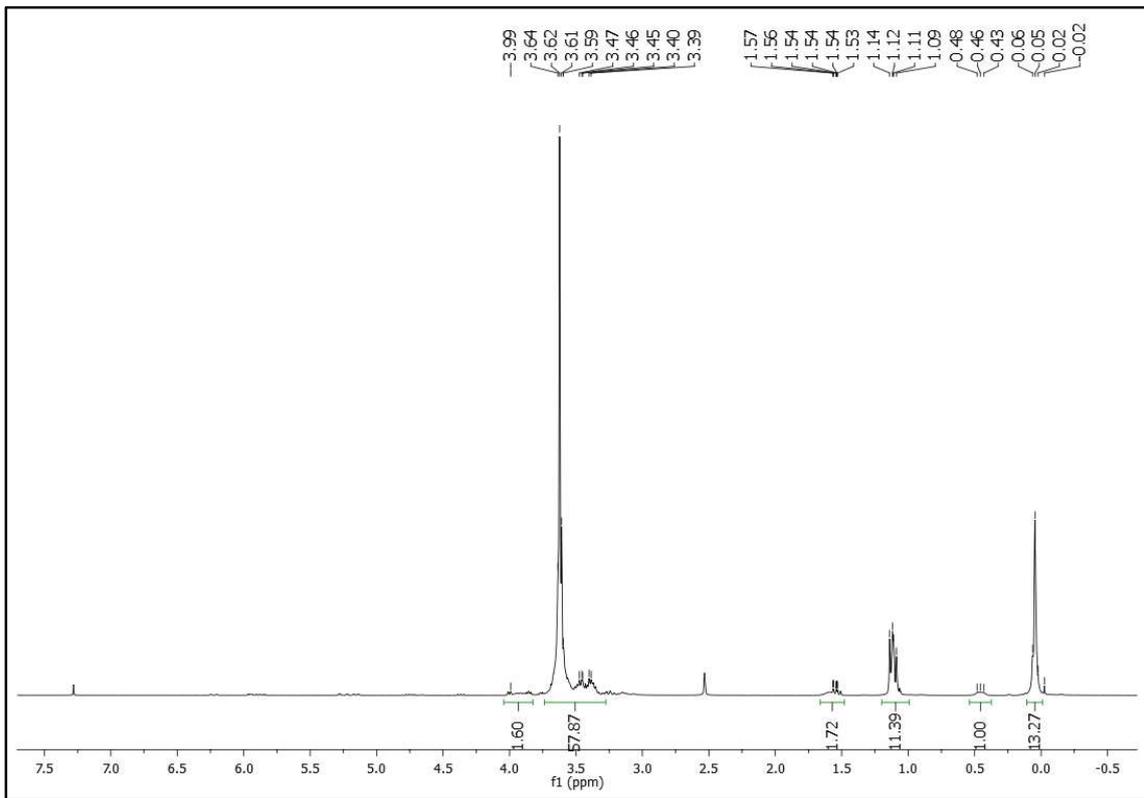


Anexo 51: ^1H -RMN de STL-20-M.

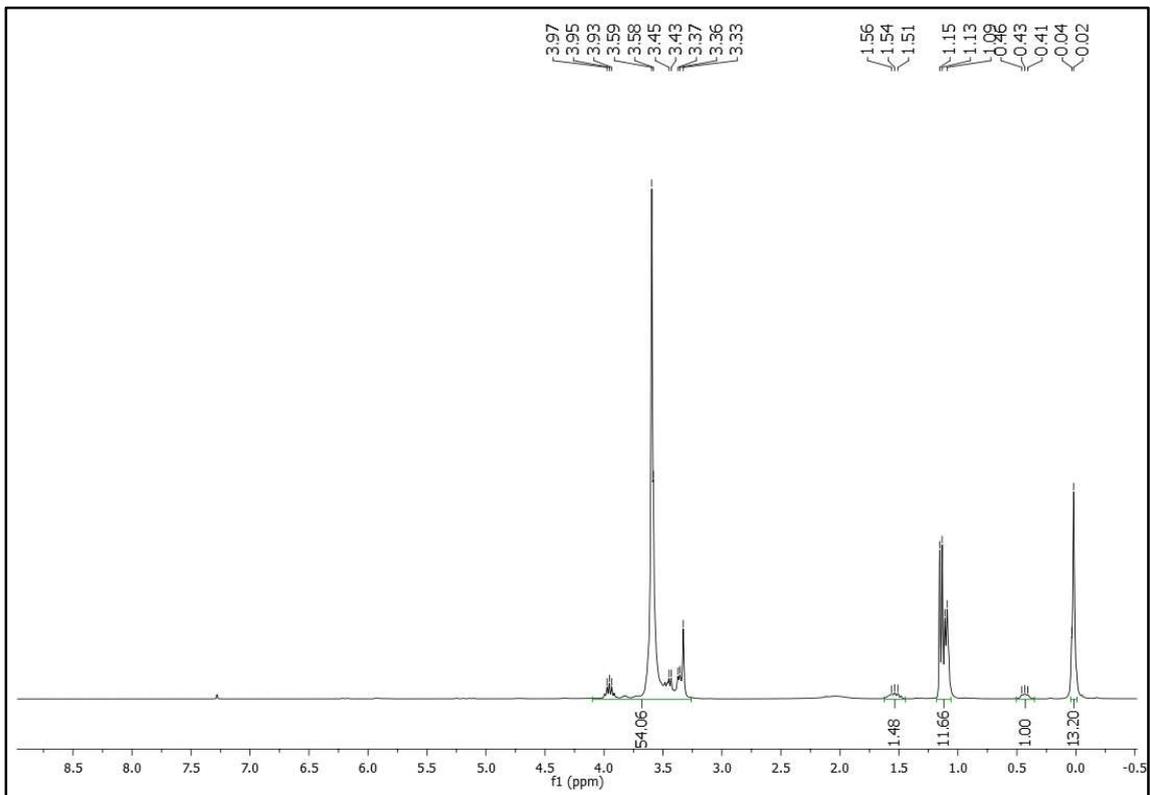


Anexo 52: ^1H -RMN de STL-20-A.

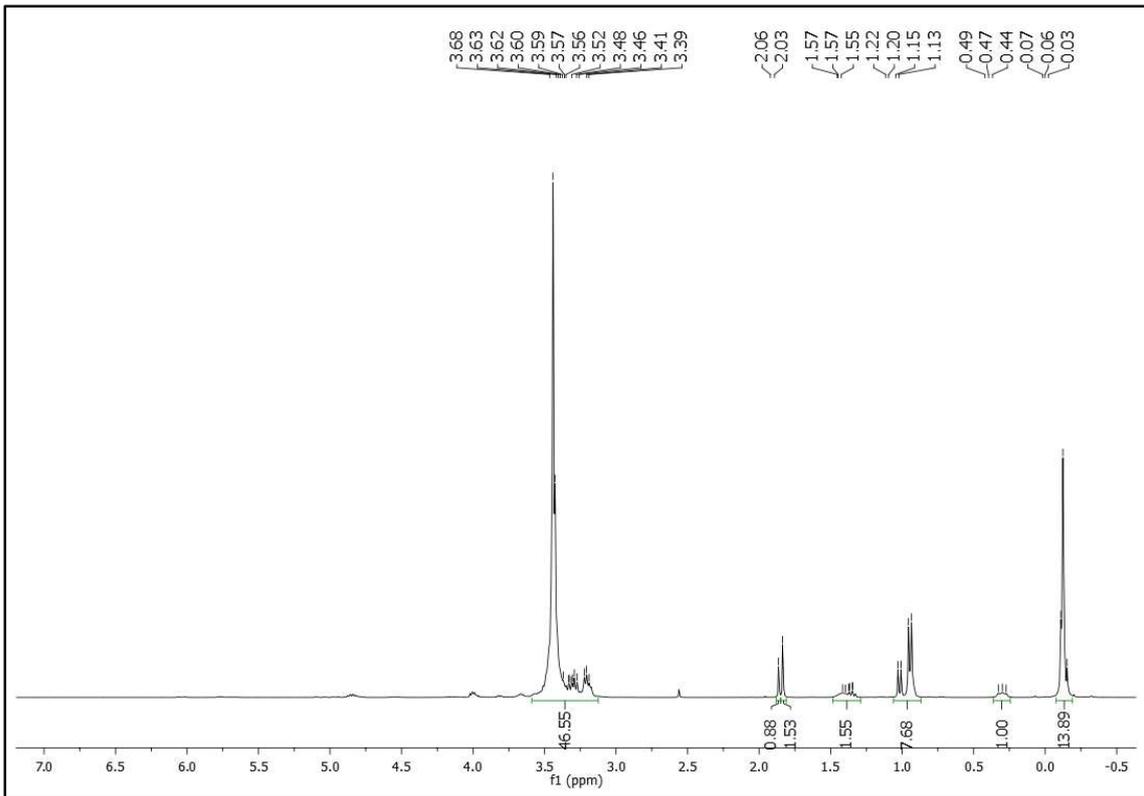
STR



Anexo 53: ^1H -RMN de STR-2530-H.

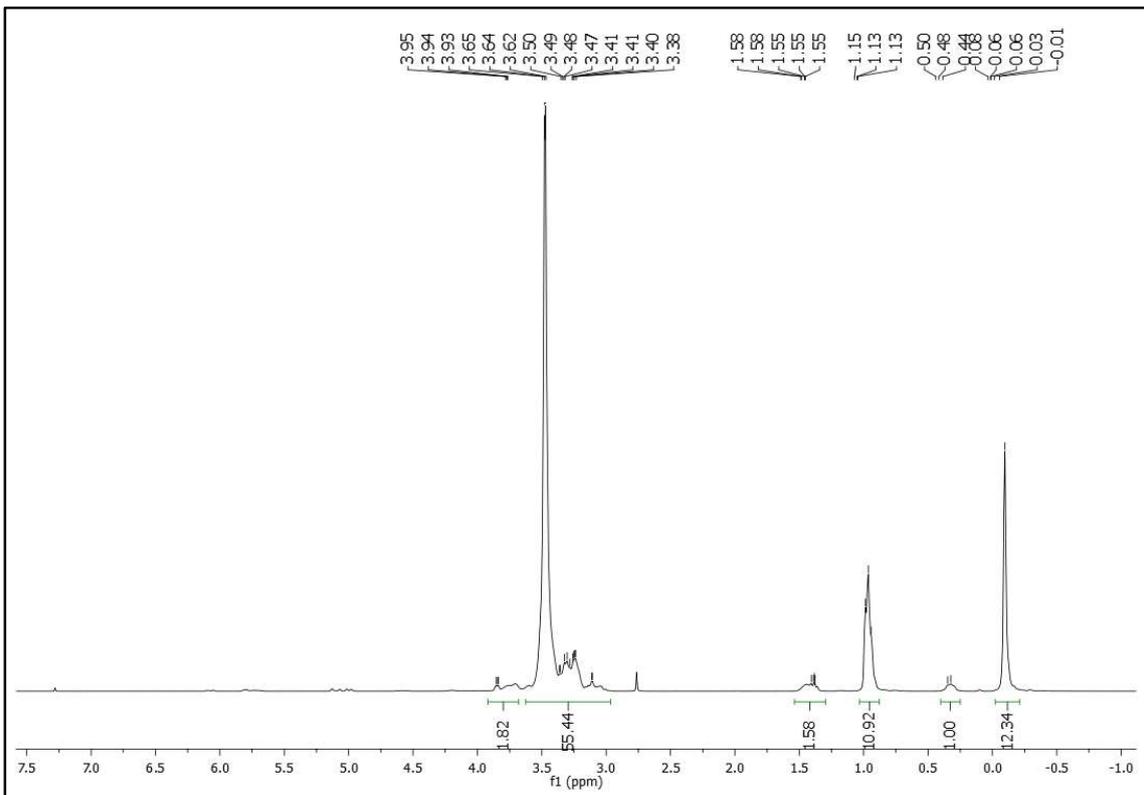


Anexo 54: ^1H -RMN de STR-2530-M.

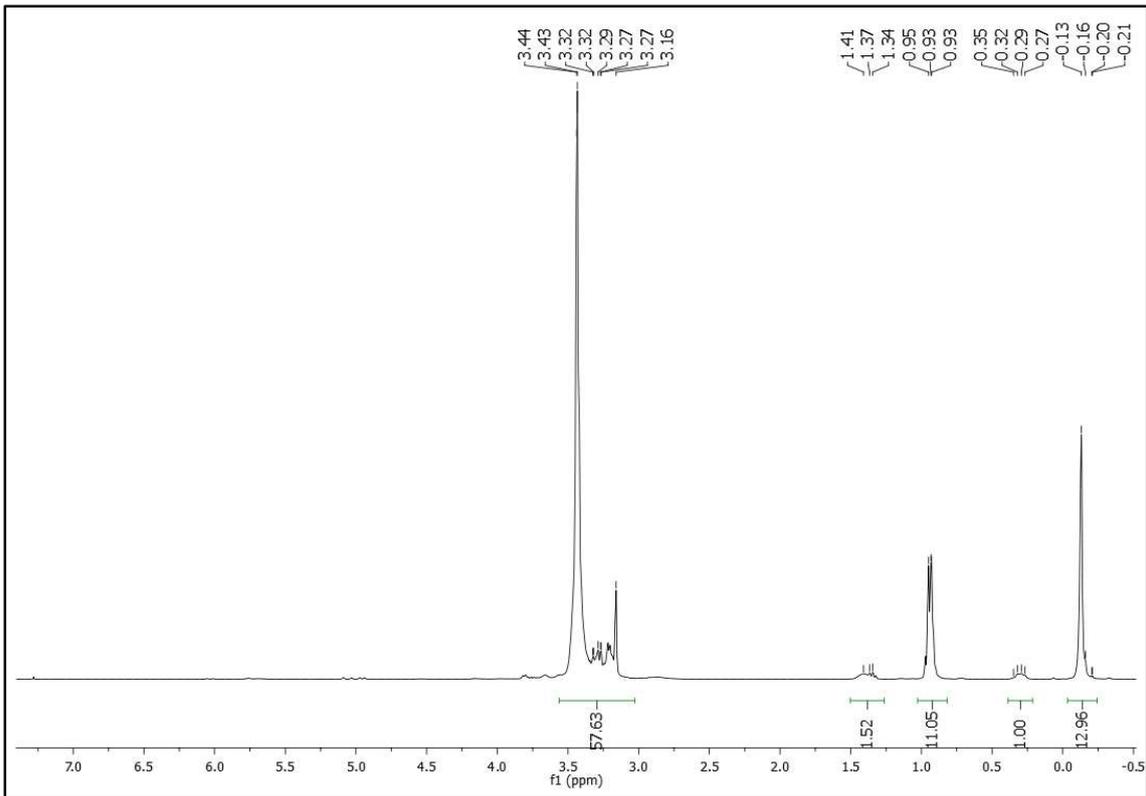


Anexo 55: ^1H -RMN de STR-2530-A.

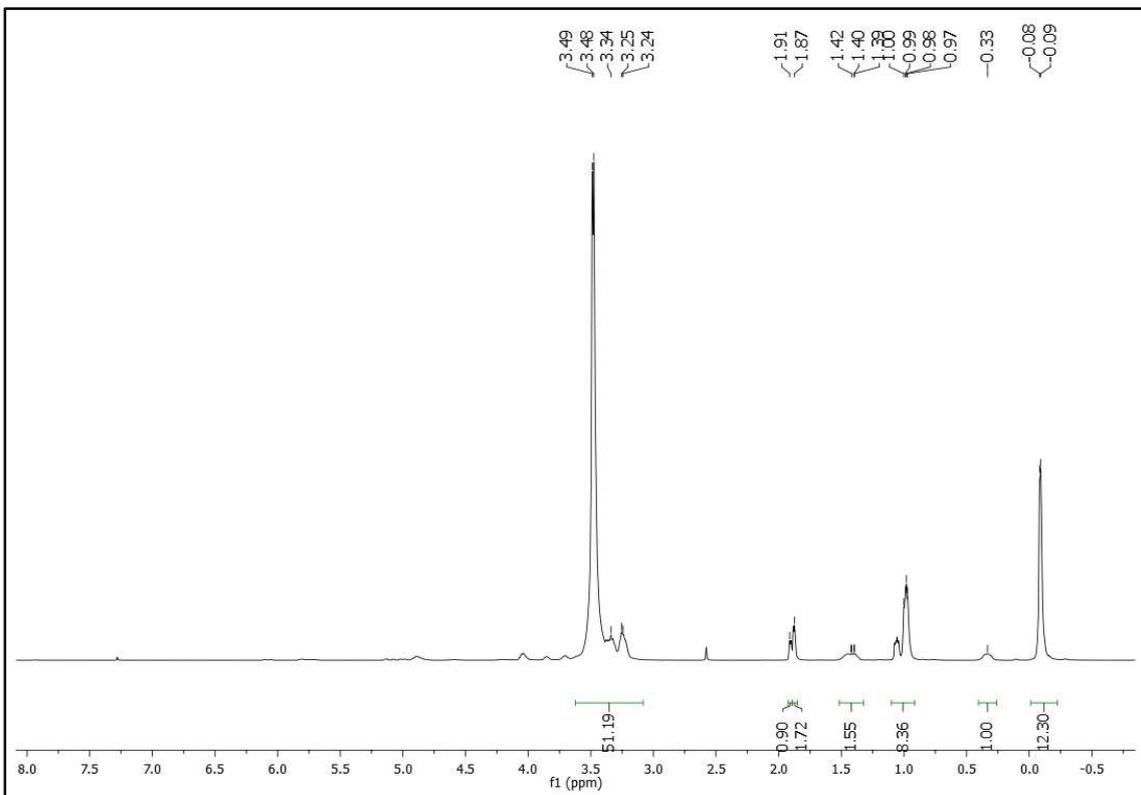
STLR



Anexo 56: ^1H -RMN de STLR-2530-H.

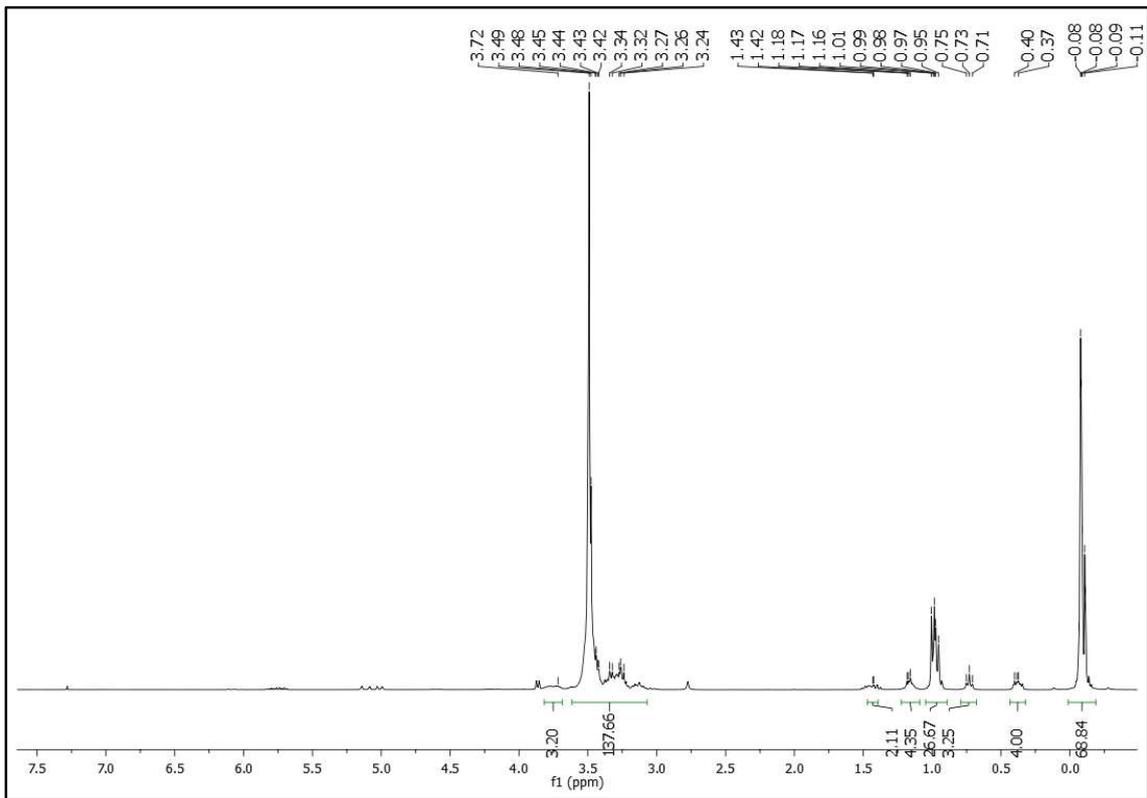


Anexo 57: ^1H -RMN de STLR-2530-M.

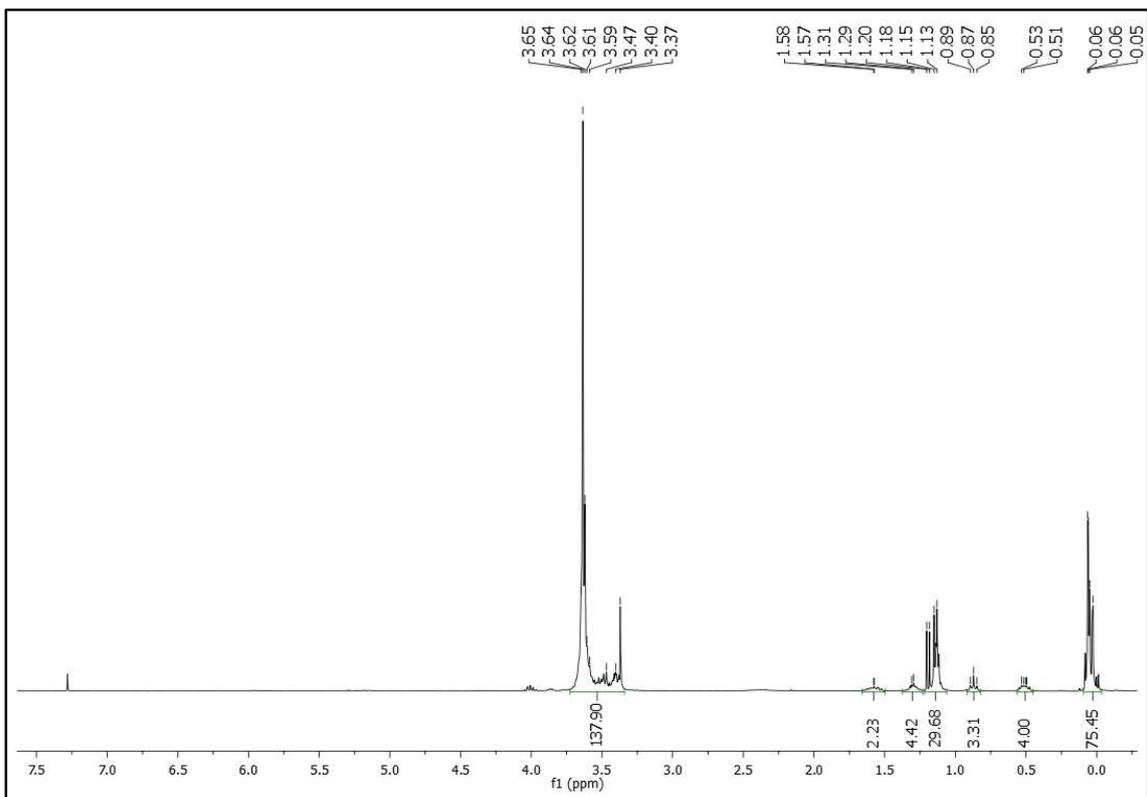


Anexo 58: ^1H -RMN de STLR-2530-A.

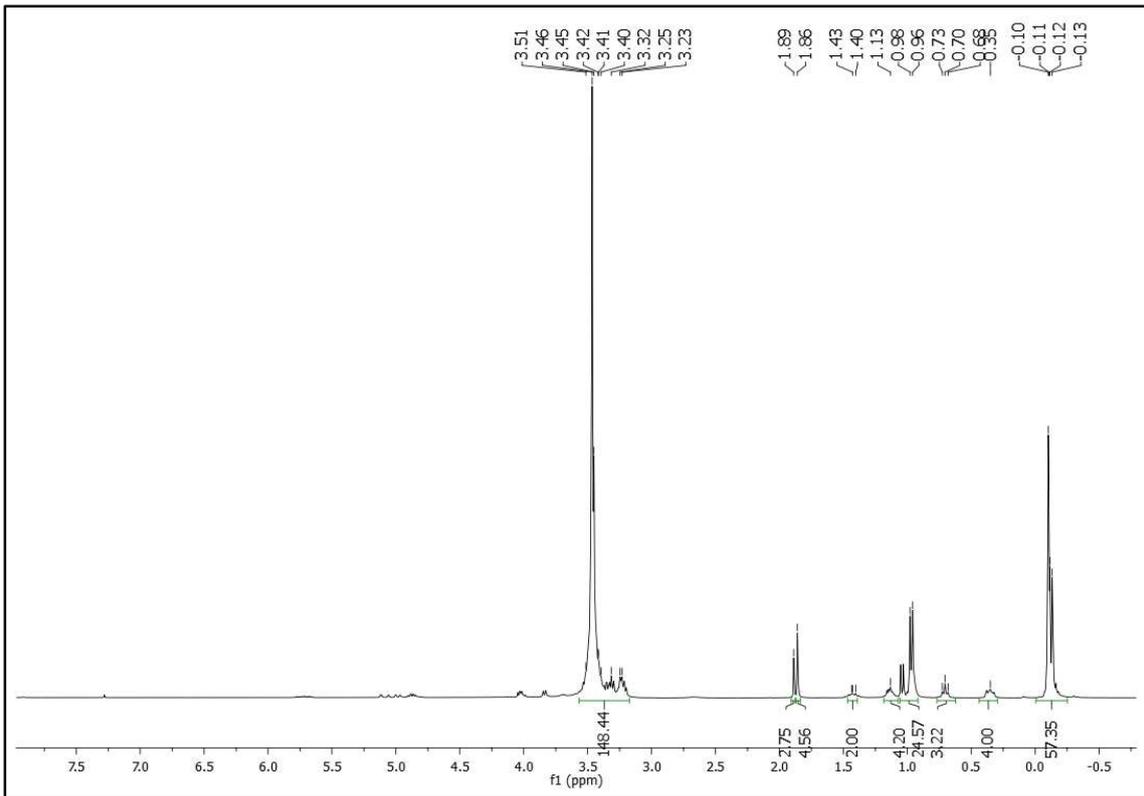
ST1T



Anexo 59: ^1H -RMN de ST1T-9-H.

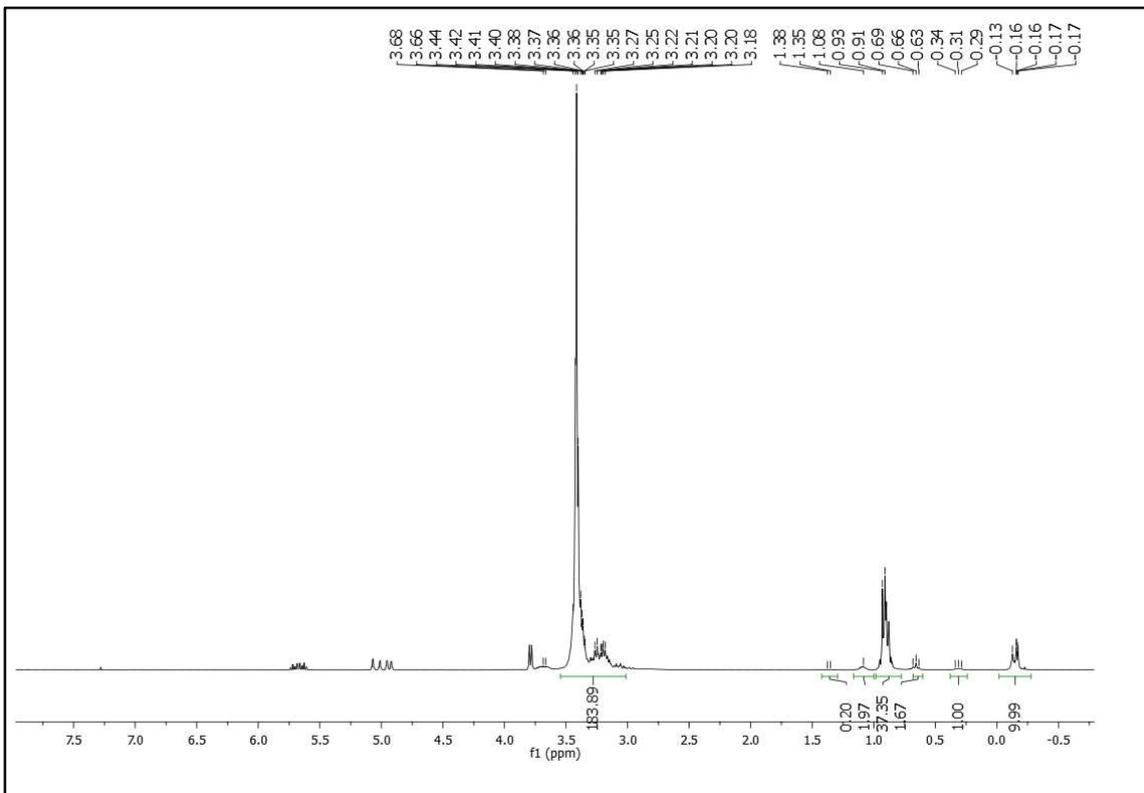


Anexo 60: ^1H -RMN de ST1T-9-M.

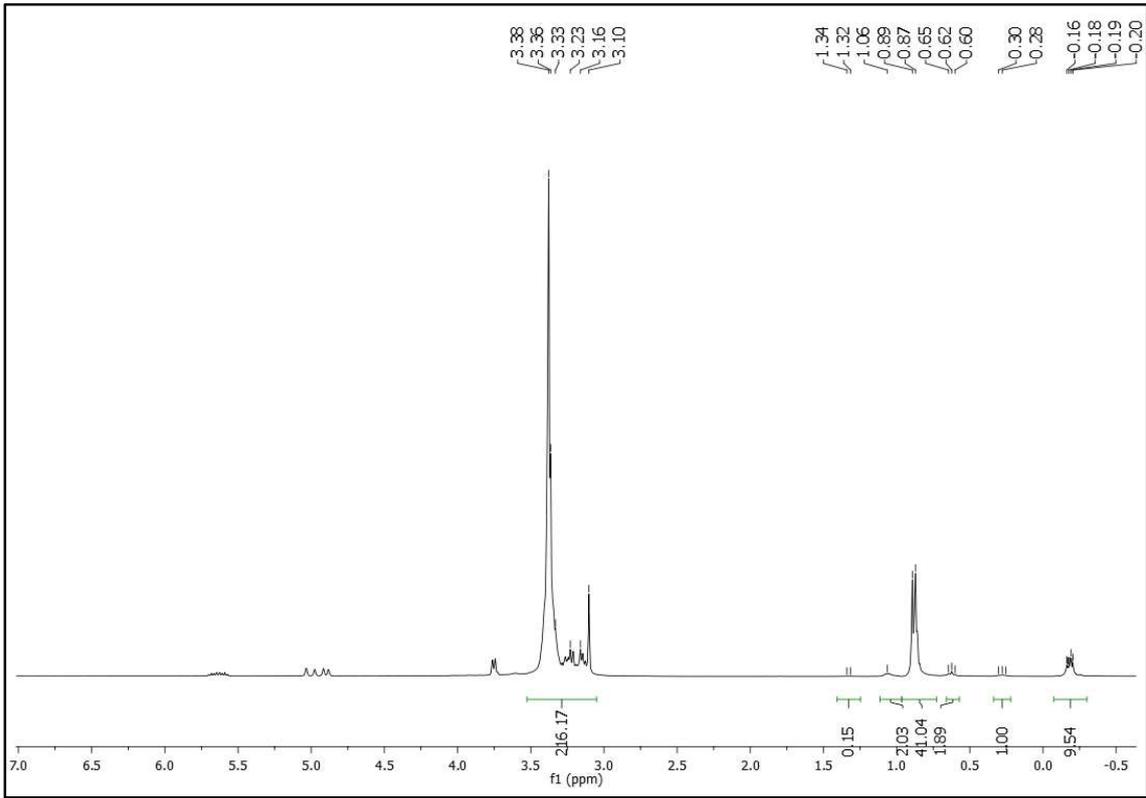


Anexo 61: ^1H -RMN de ST1T-9-A.

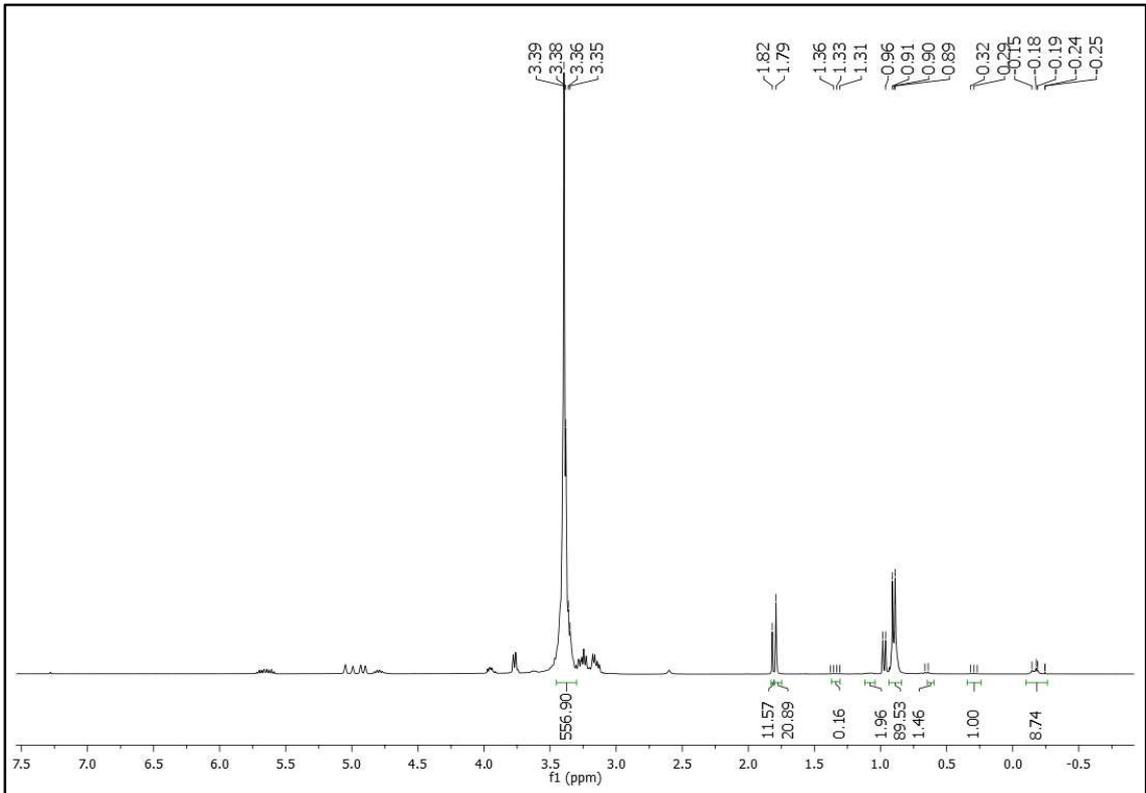
ST1R



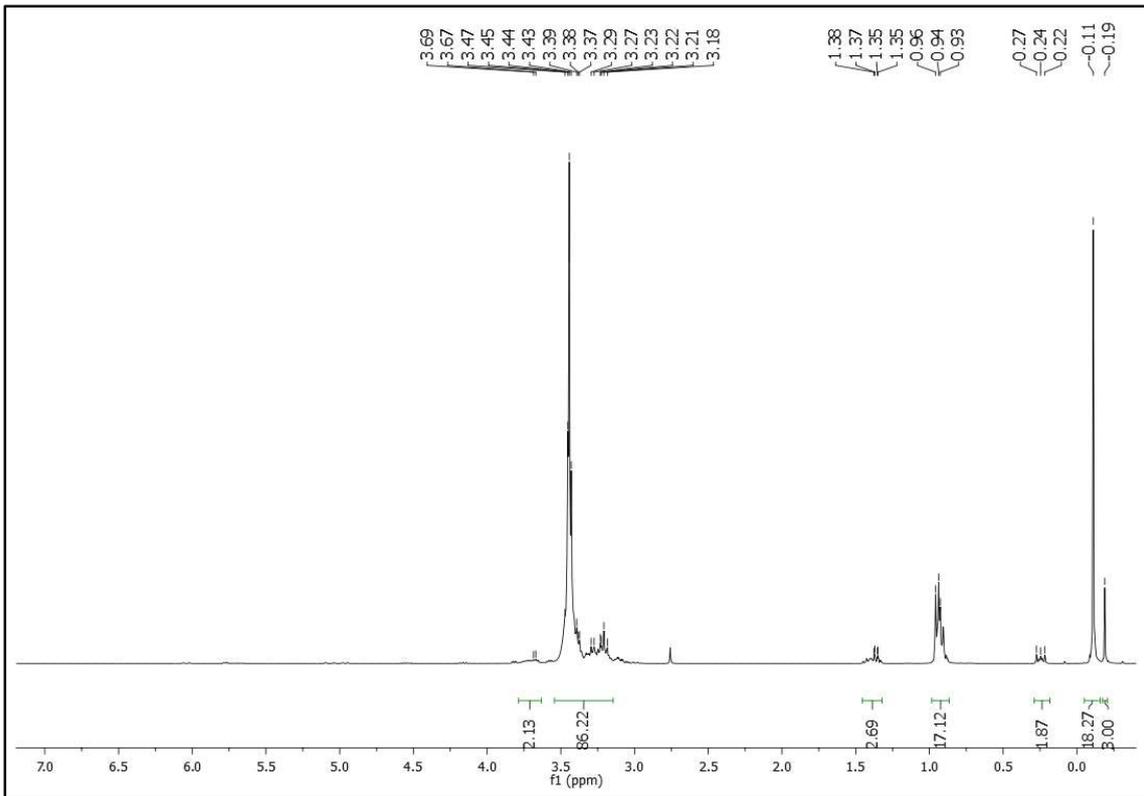
Anexo 62: ^1H -RMN de ST1R-Bu-H.



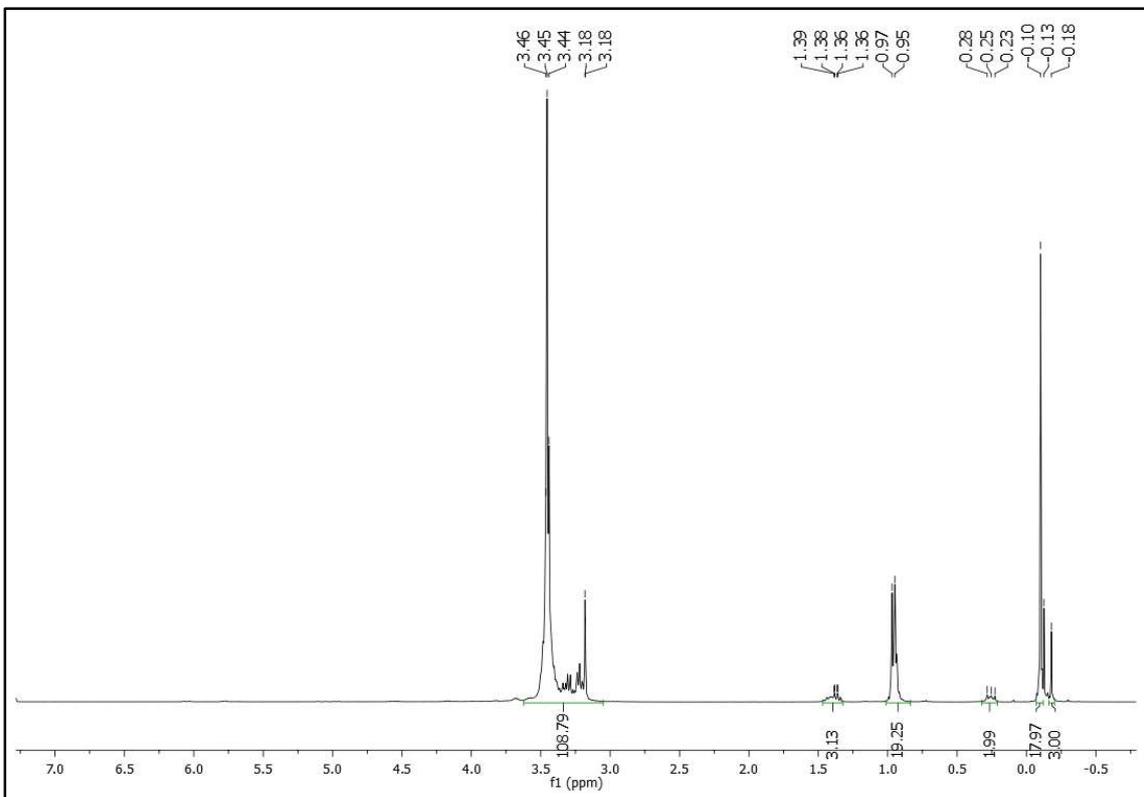
Anexo 63: ^1H -RMN de ST1R-Bu-M.



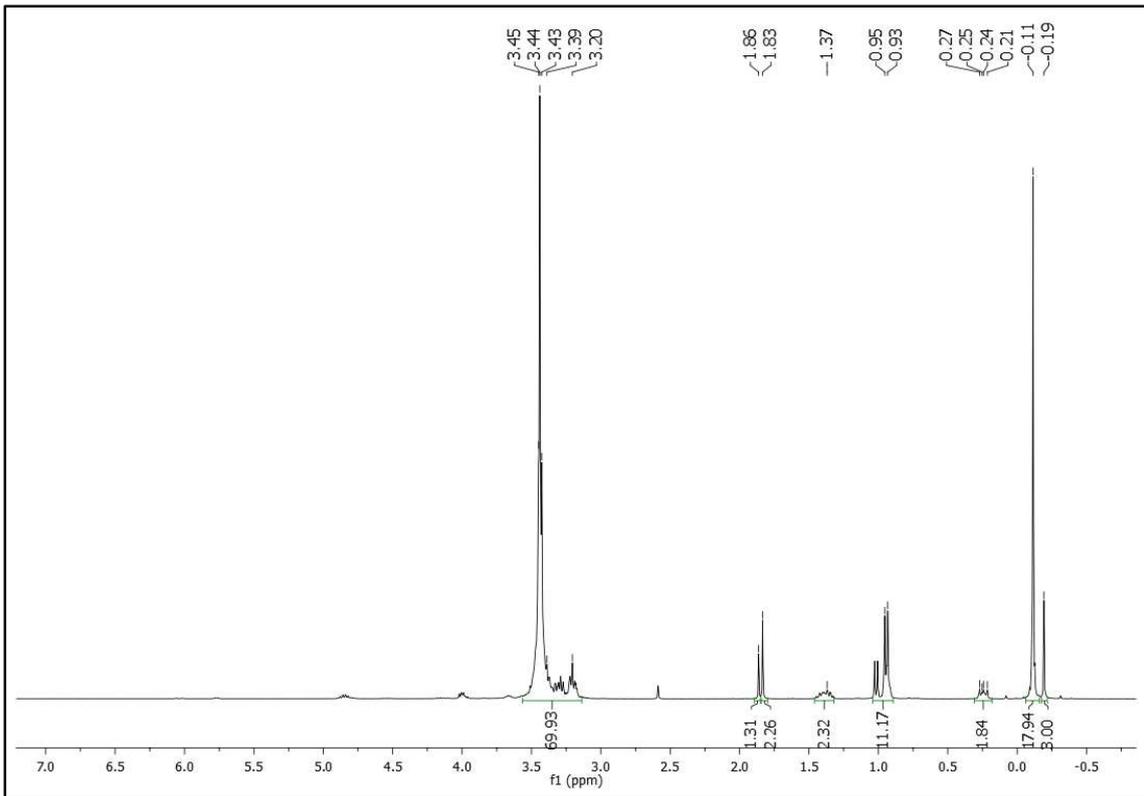
Anexo 64: ^1H -RMN de ST1R-Bu-A.



Anexo 65: ^1H -RMN de ST1R-Me-H.

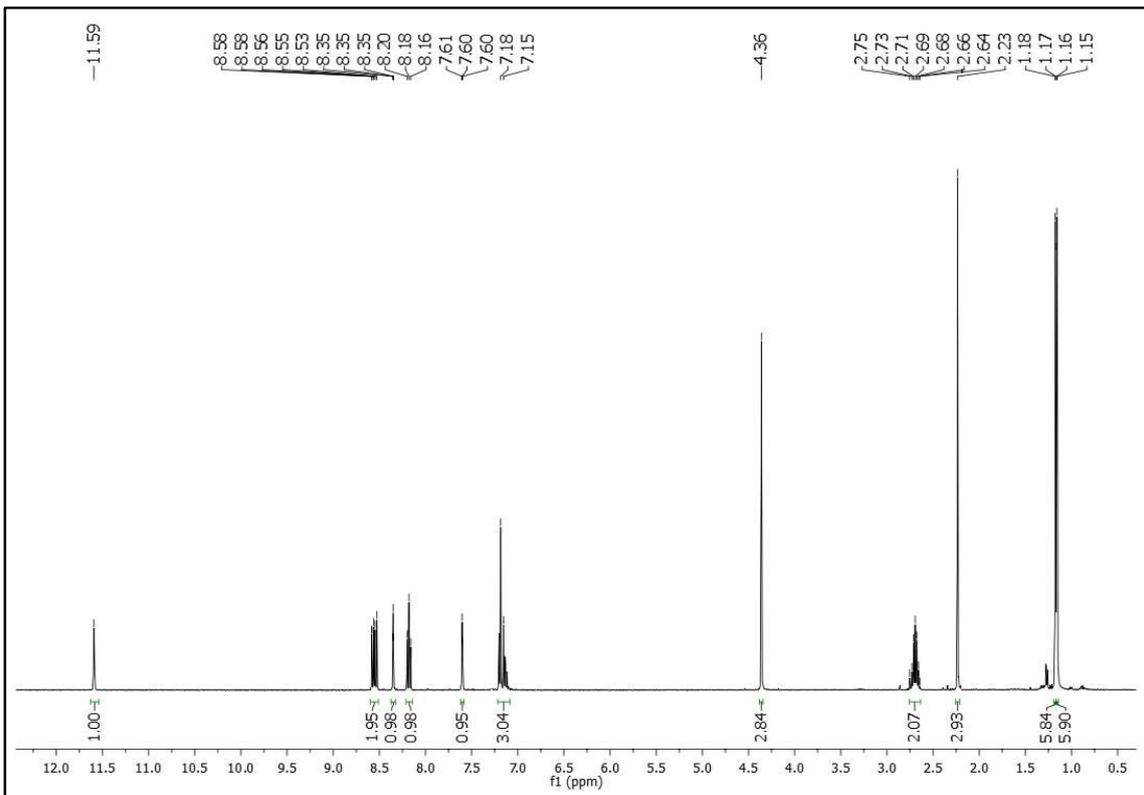


Anexo 66: ^1H -RMN de ST1R-Me-M.



Anexo 67: ^1H -RMN de ST1R-Me-A.

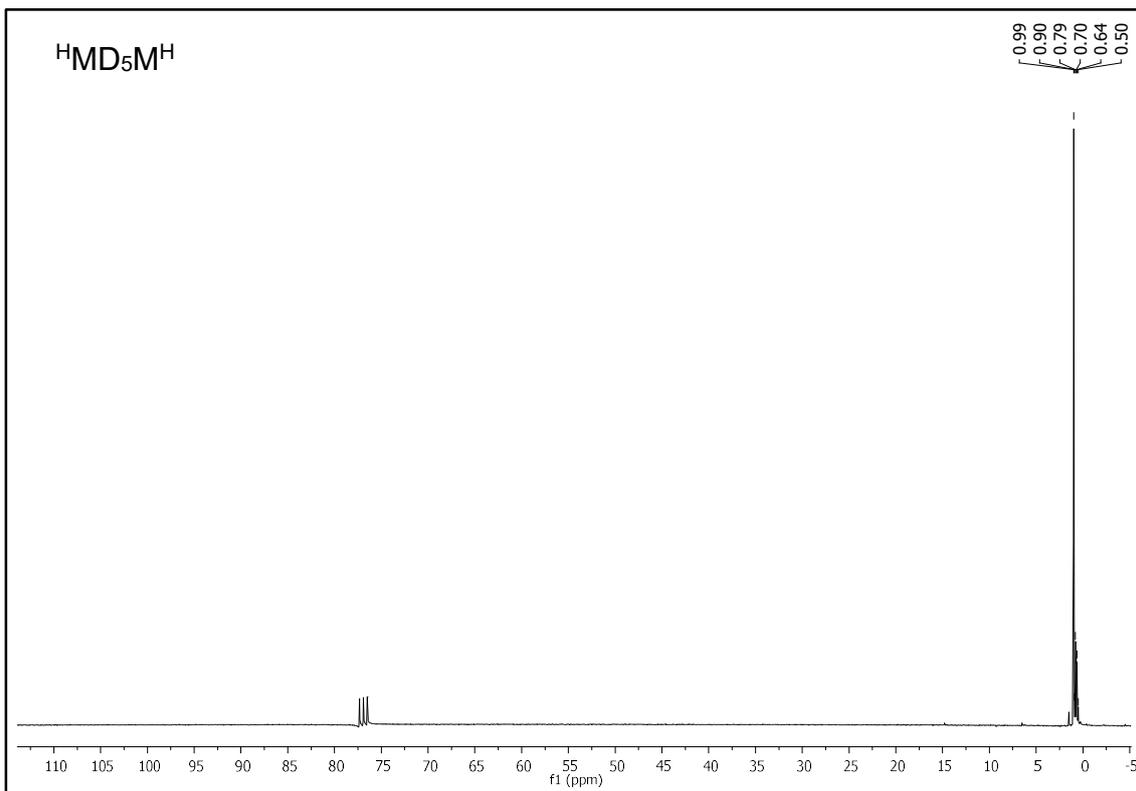
Catalizadores



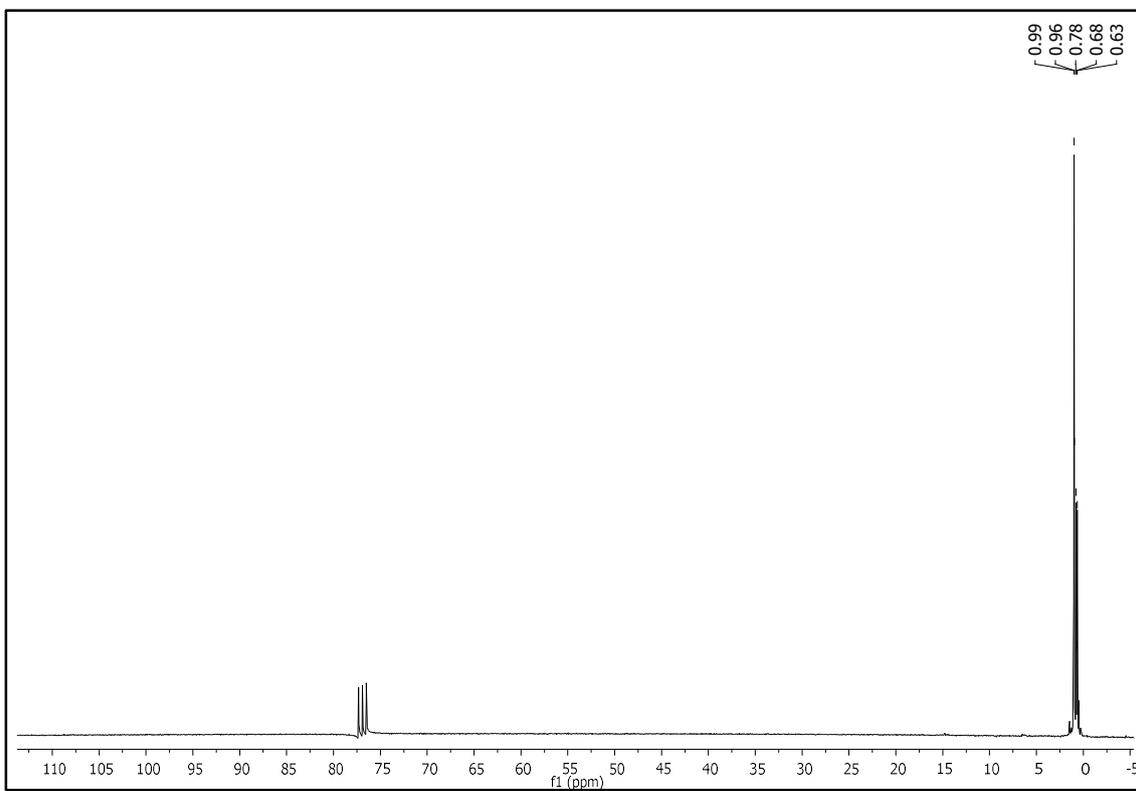
Anexo 68: ^1H -RMN de L^{Me} .

^{13}C -RMN

SRL

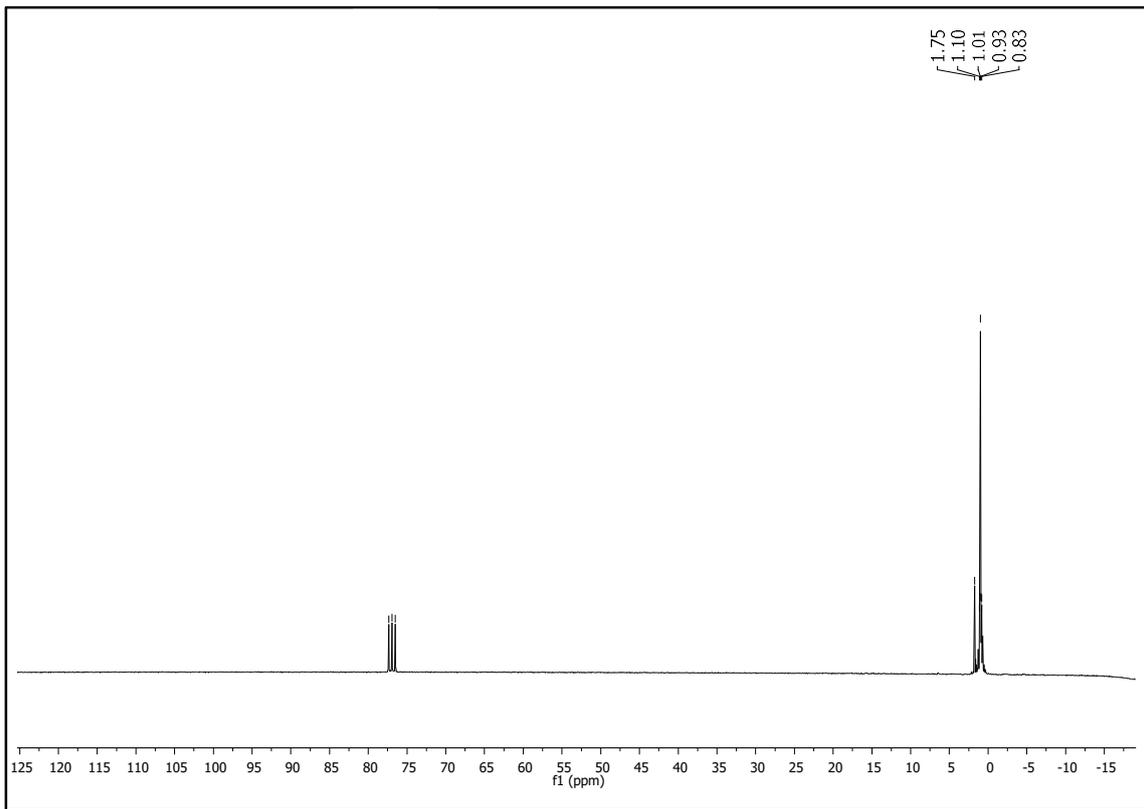


Anexo 69: ^{13}C -RMN de la silicona lineal $^1\text{HMD}_5\text{M}^{\text{H}}$.

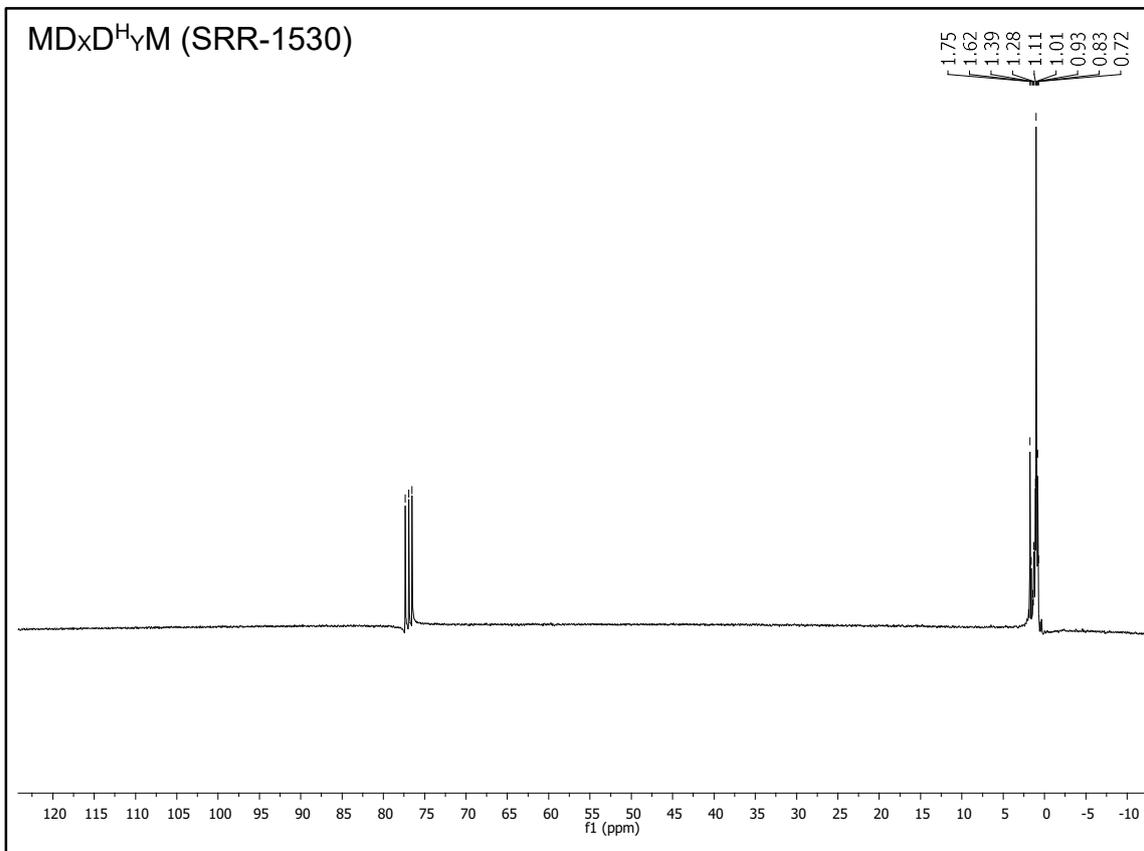


Anexo 70: ^{13}C -RMN de la silicona lineal $^1\text{HMD}_{20}\text{M}^{\text{H}}$.

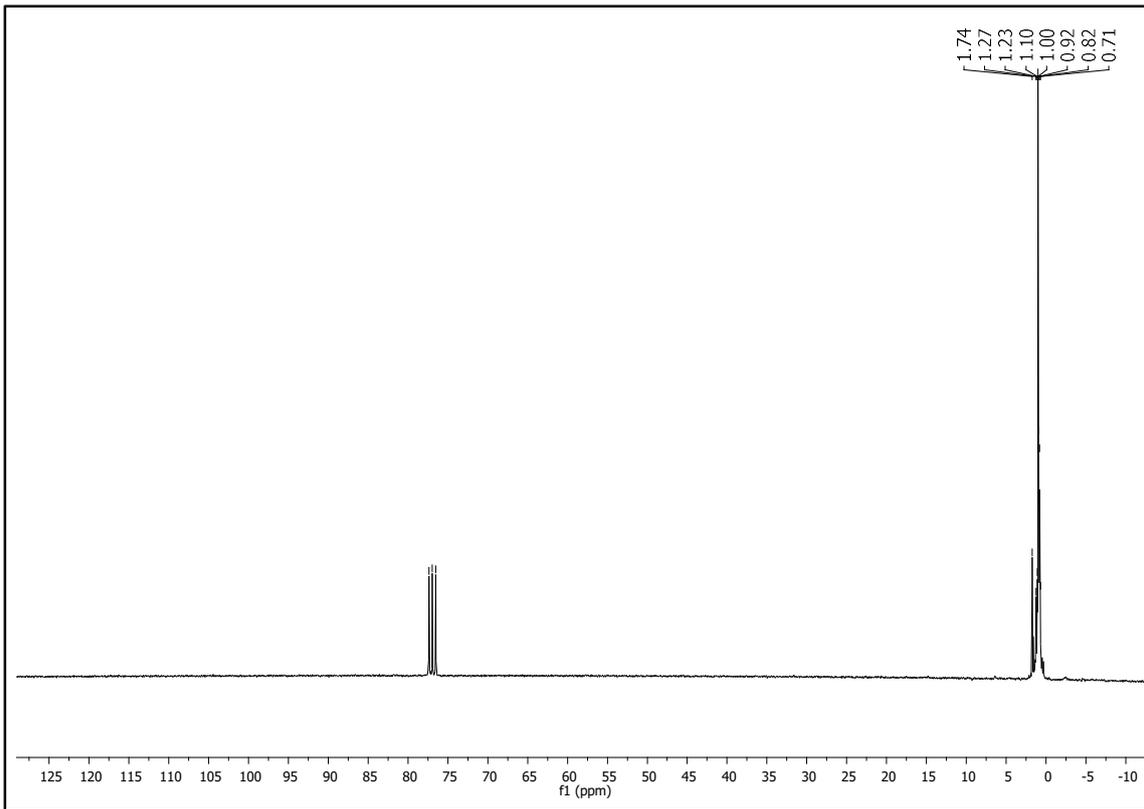
SRR



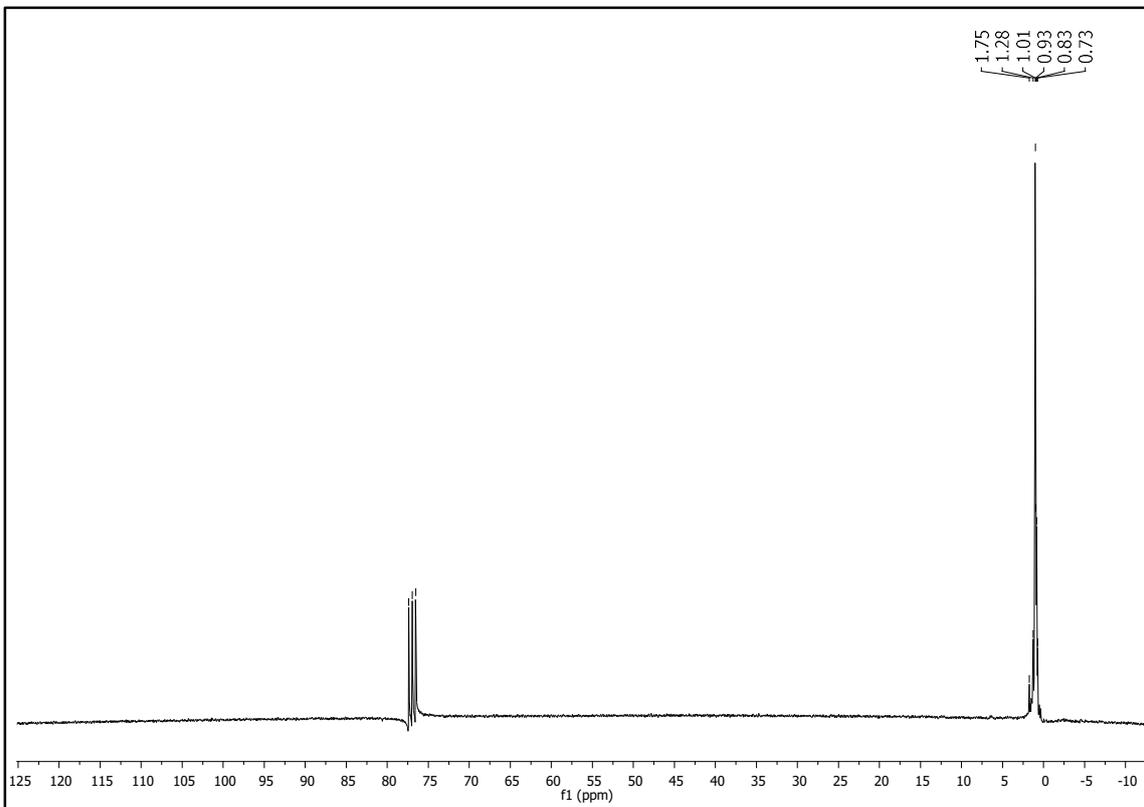
Anexo 71: ¹³C-RMN de la silicona SRR-1515.



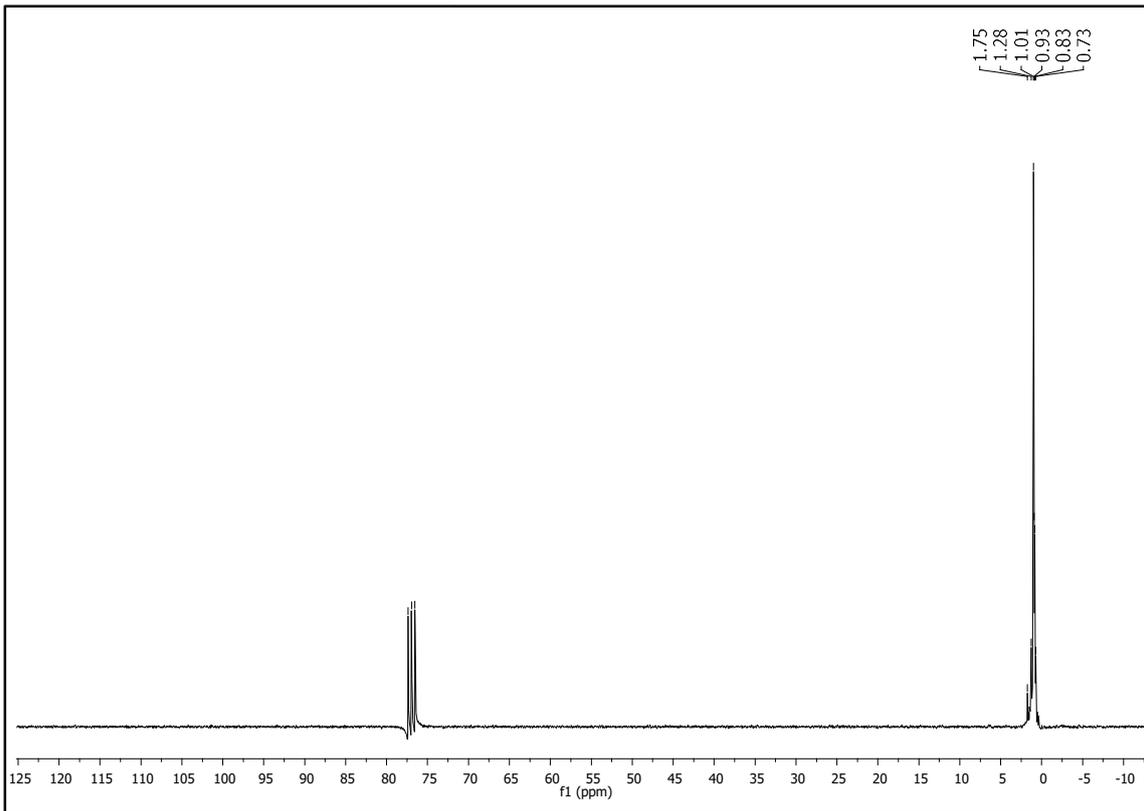
Anexo 72: ¹³C-RMN de la silicona SRR-1530.



Anexo 73: ^{13}C -RMN de la silica SRR-2530.

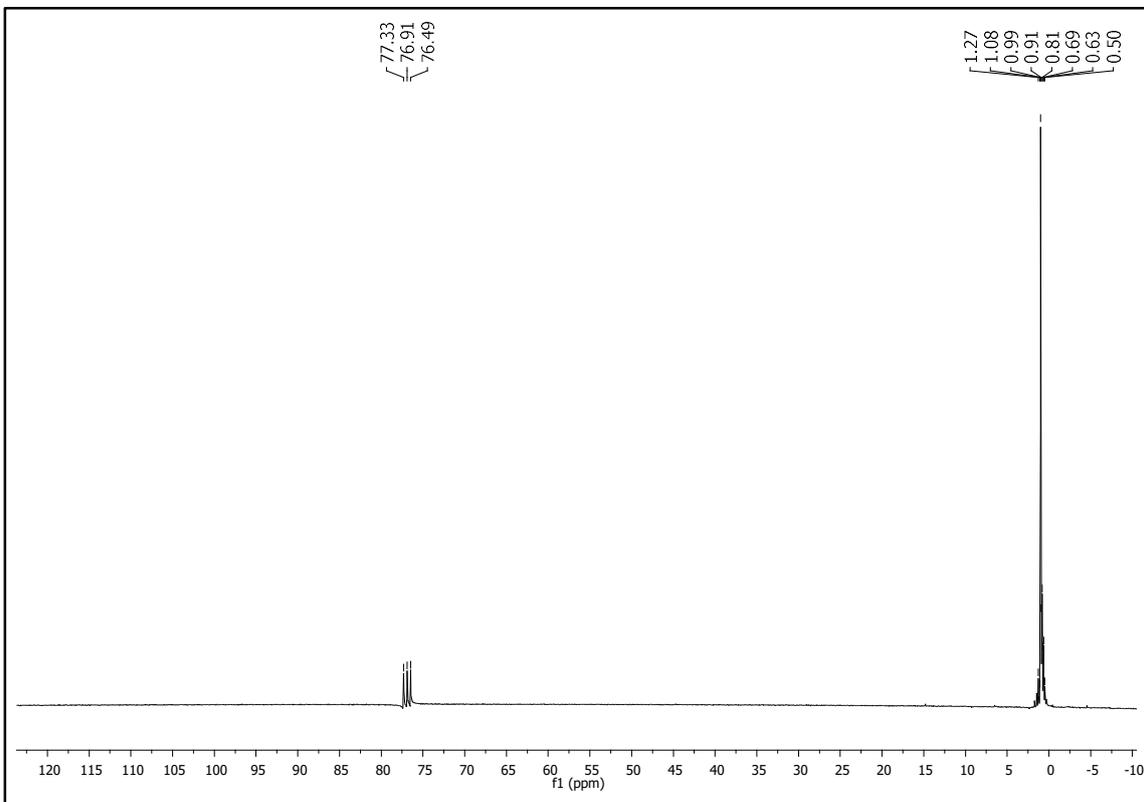


Anexo 74: ^{13}C -RMN de la silica SRR-5030.

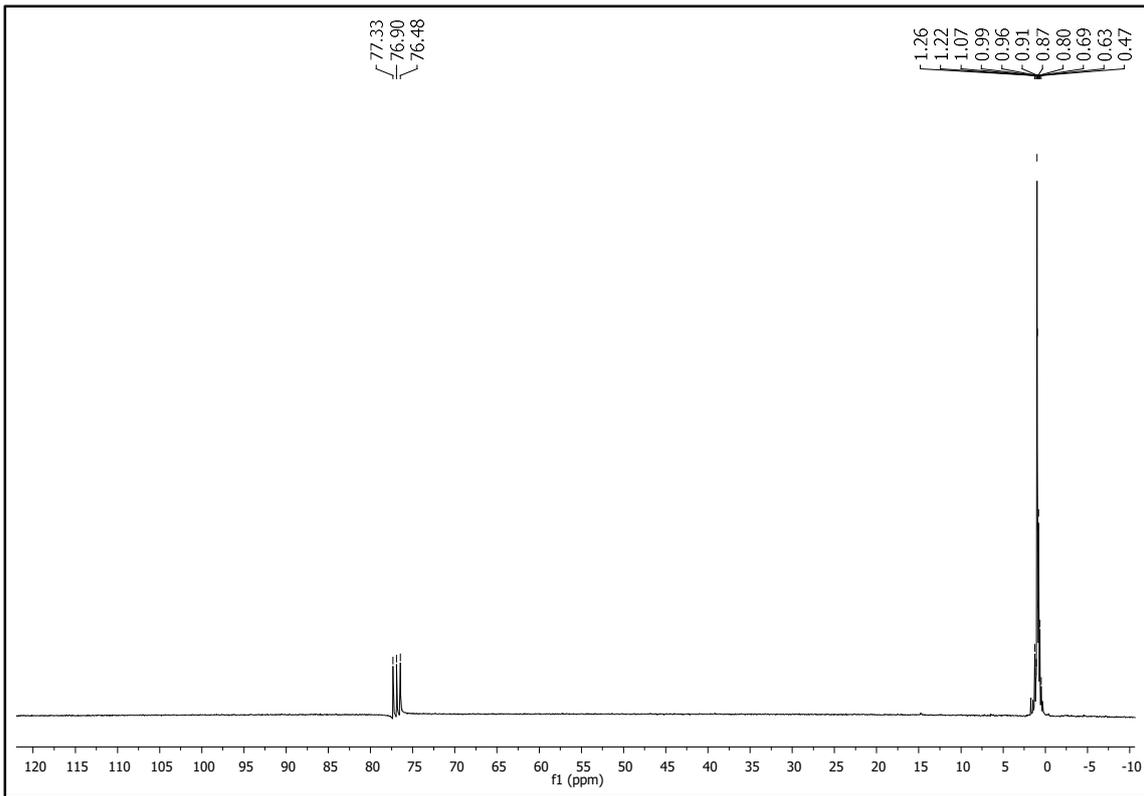


Anexo 75: ^{13}C -RMN de la silica SRR-8030.

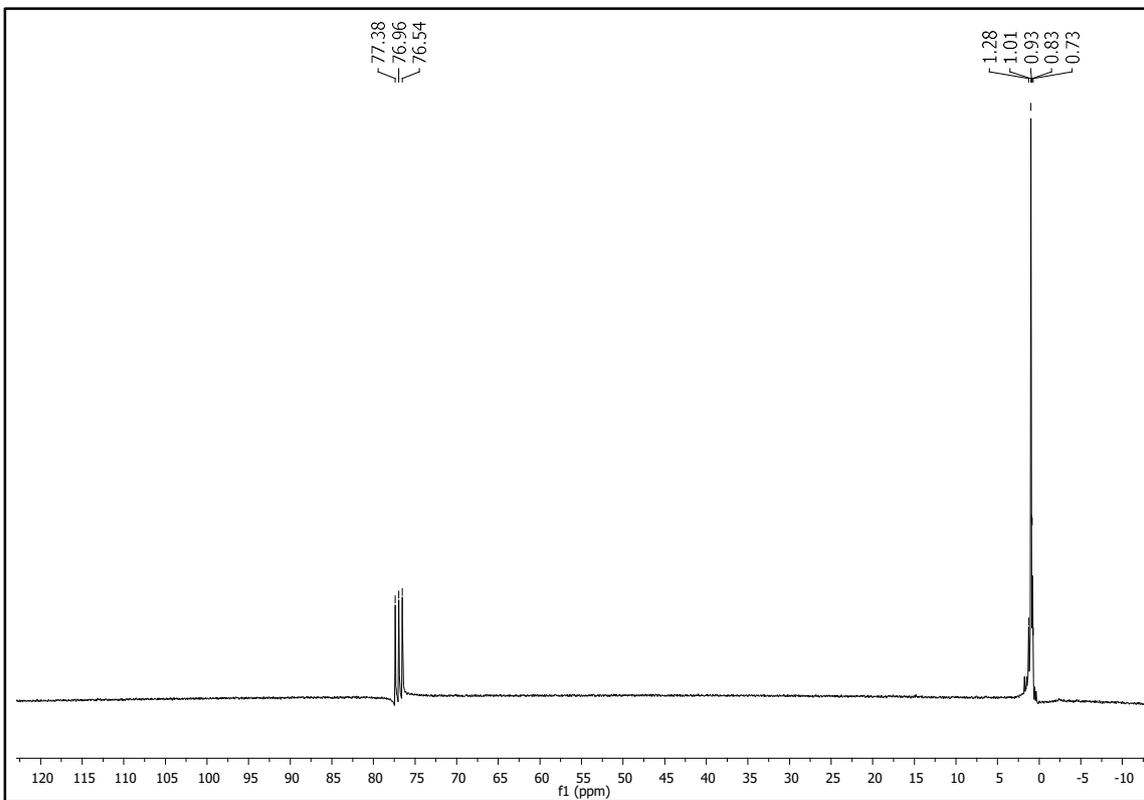
SRLR



Anexo 76: ^{13}C -RMN de la silica SRLR-1515.

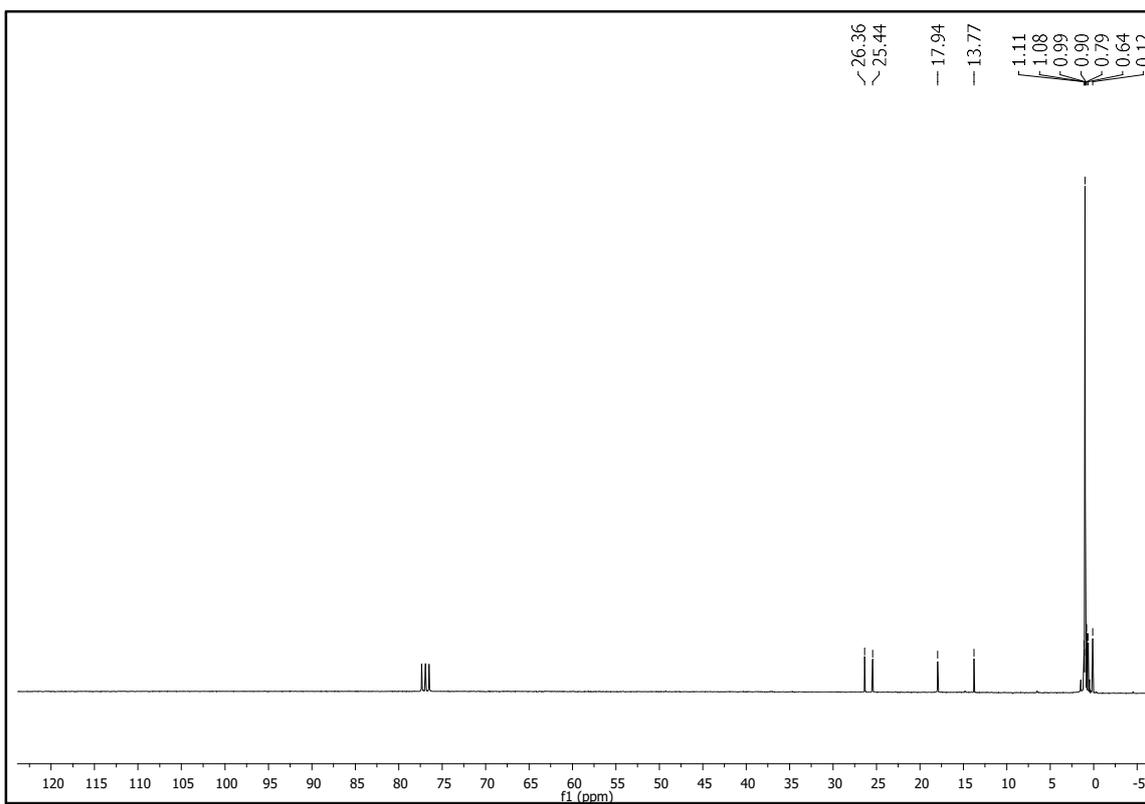


Anexo 77: ^{13}C -RMN de la silica SRLR-1530.



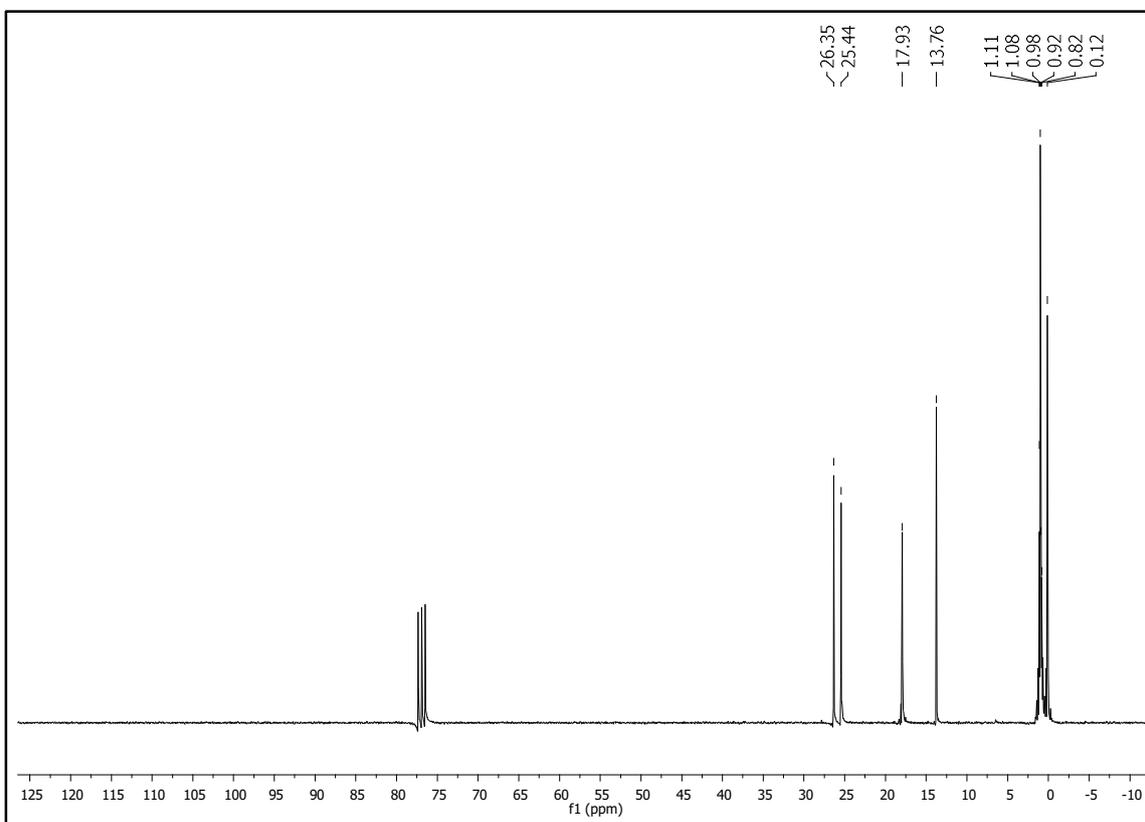
Anexo 78: ^{13}C -RMN de la silica SRLR-8015.

SR1T



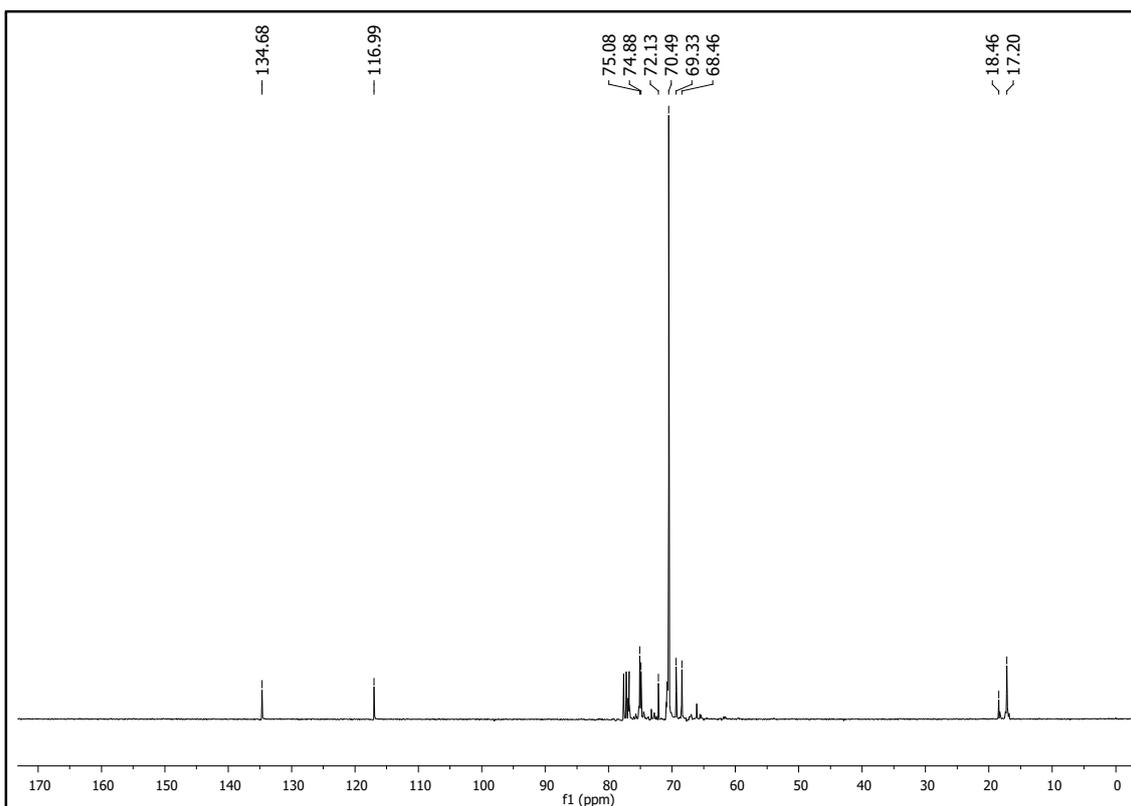
Anexo 79: ^{13}C -RMN de la sílica SR1T-9.

SR1R

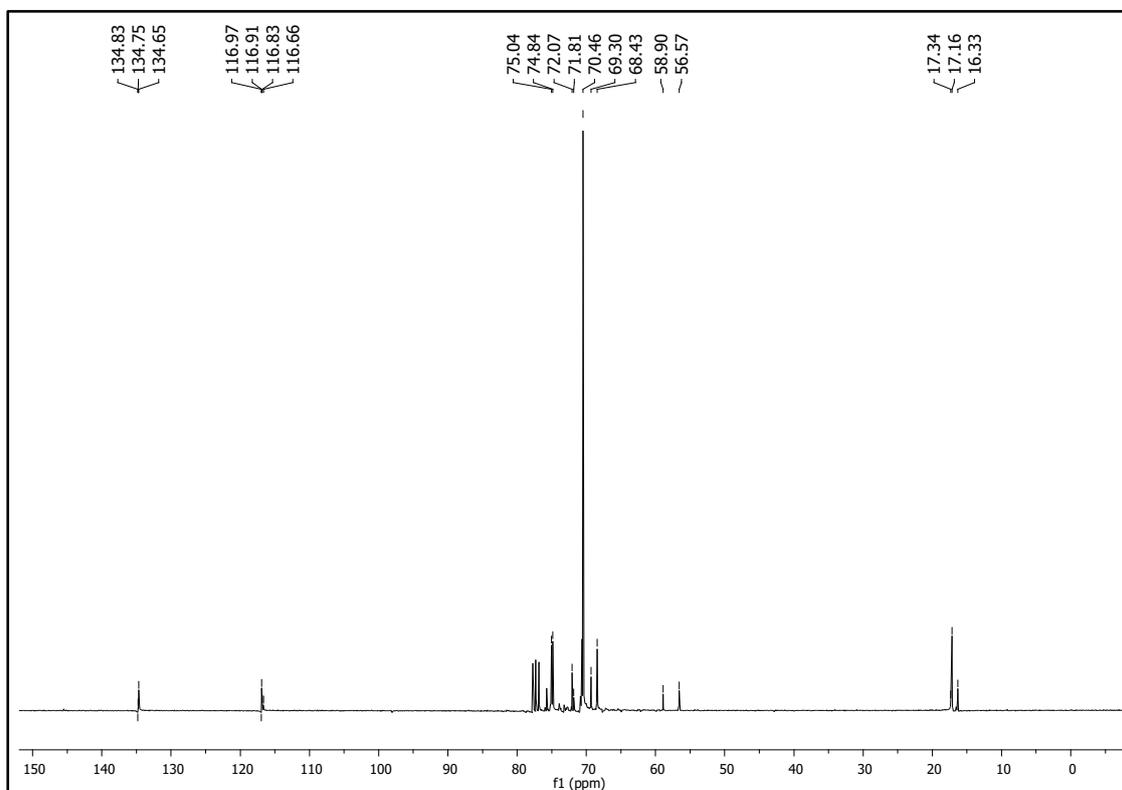


Anexo 80: ^{13}C -RMN de la sílica $\text{BuMD}_{x/2}\text{D}^{\text{H}}\text{D}_{x/2}\text{MBu}$.

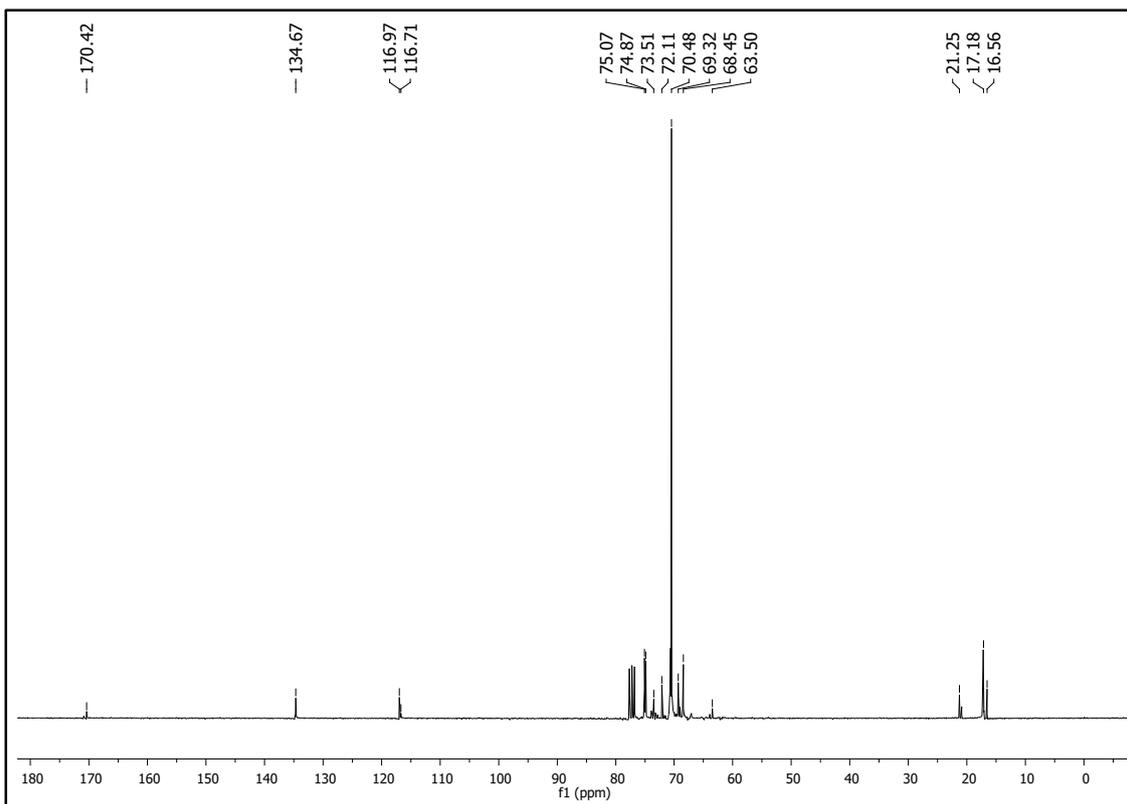
PAI



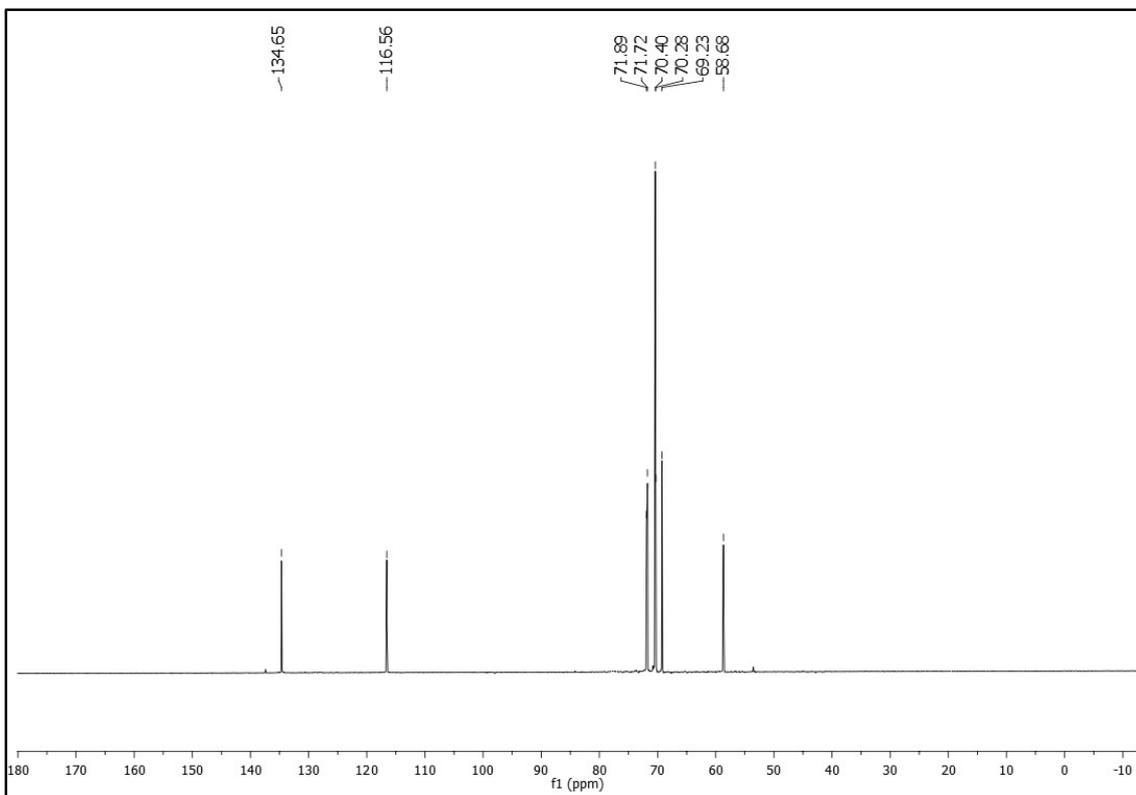
Anexo 81: ^{13}C -RMN de PAI-750-75-H.



Anexo 82: ^{13}C -RMN de PAI-750-75-M.

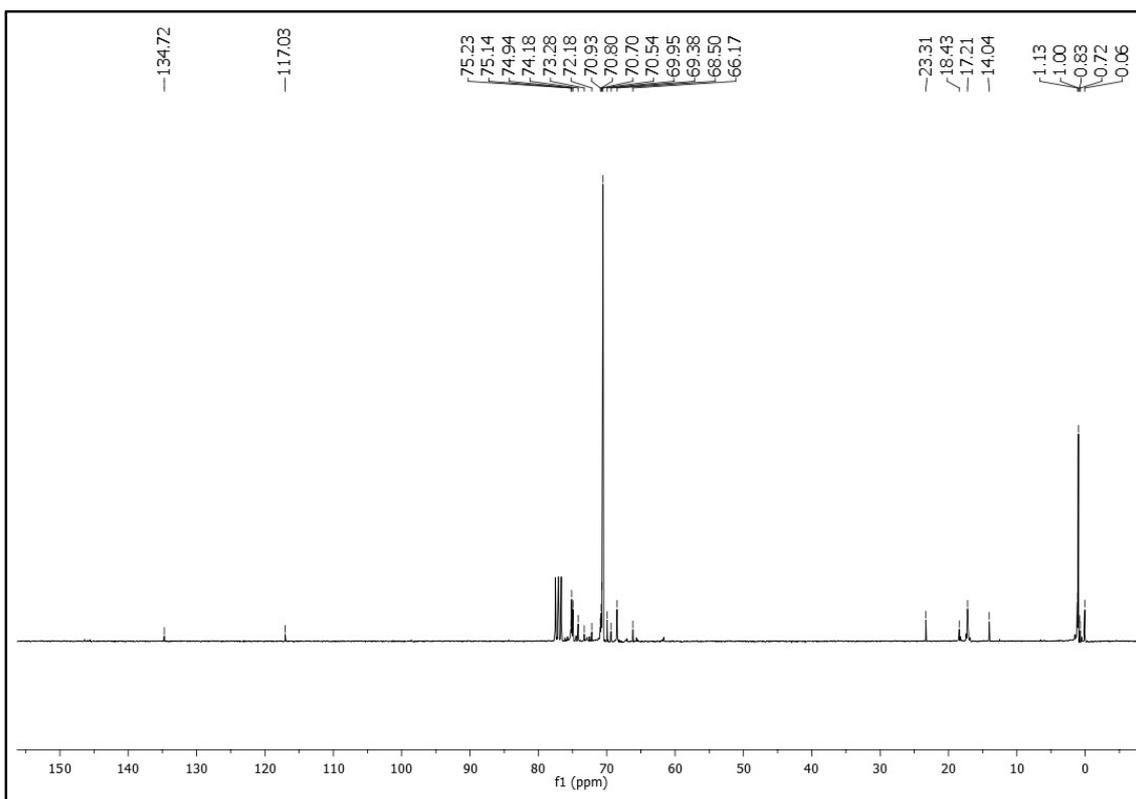


Anexo 83: ^{13}C -RMN de PAI-750-75-A.

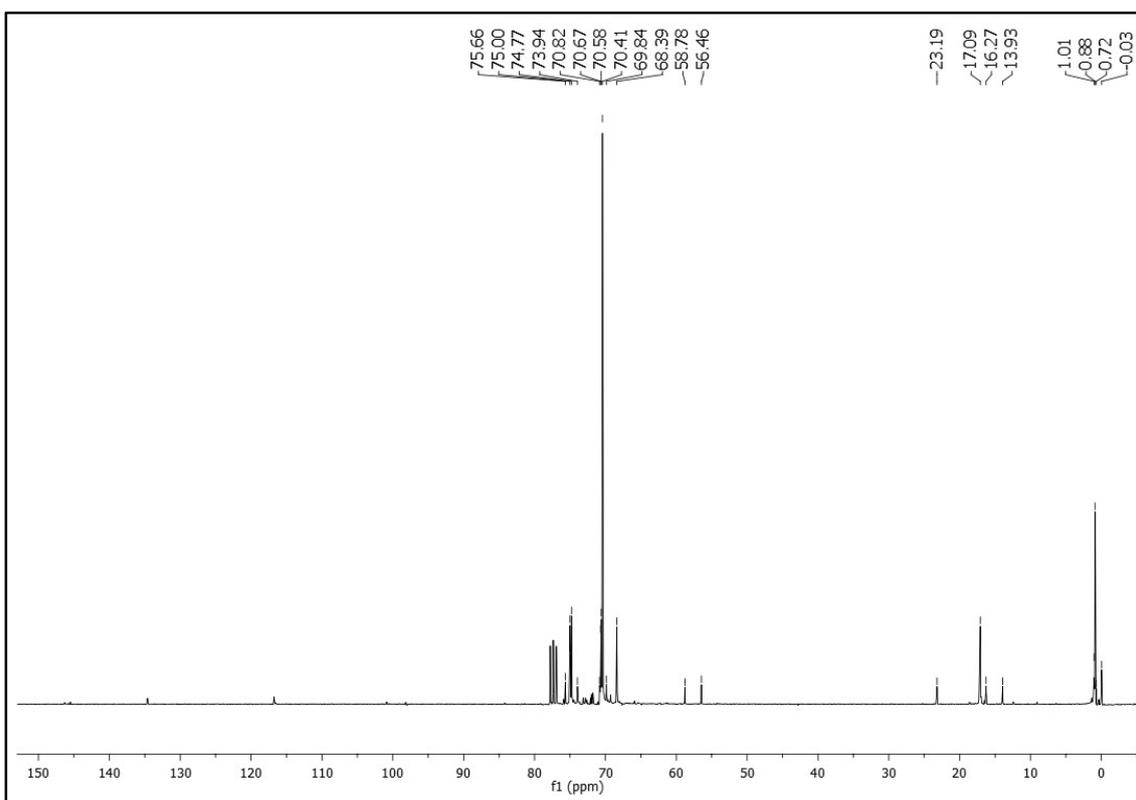


Anexo 84: ^{13}C -RMN de RAI-3.

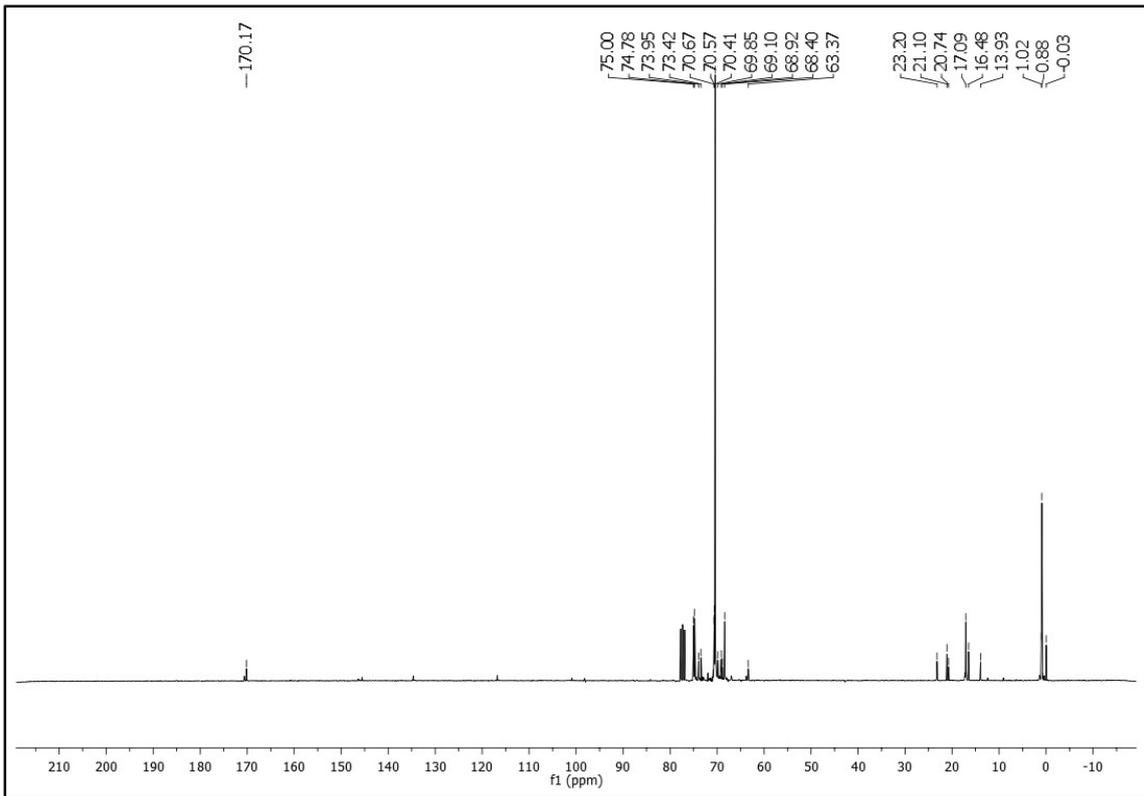
STL



Anexo 85: ¹³C-RMN de STL-20-H.

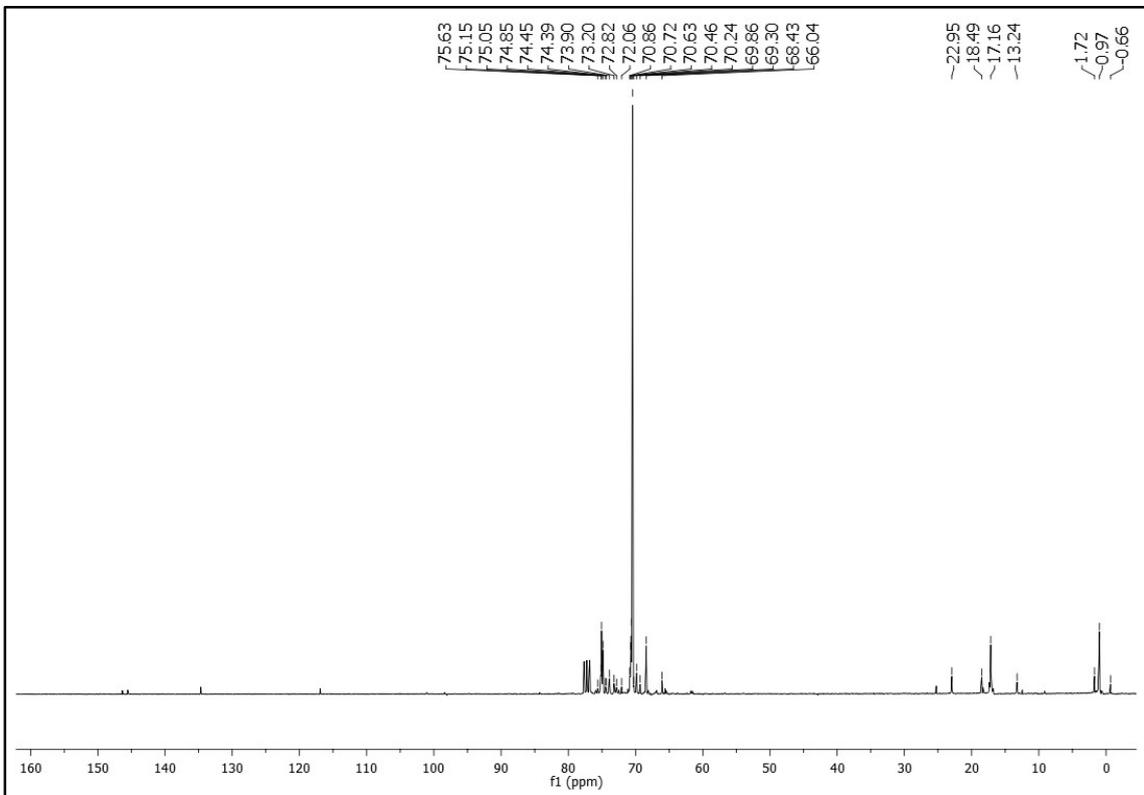


Anexo 86: ¹³C-RMN de STL-20-M.

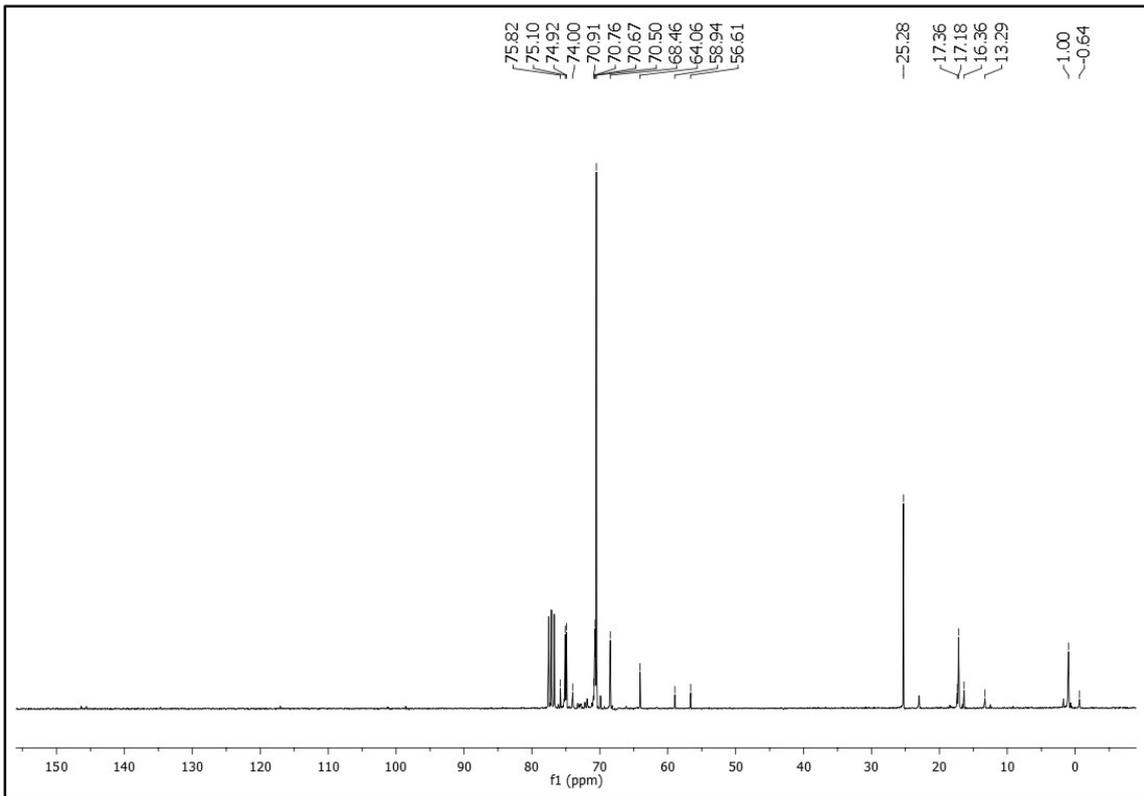


Anexo 87: ^{13}C -RMN de STL-20-A.

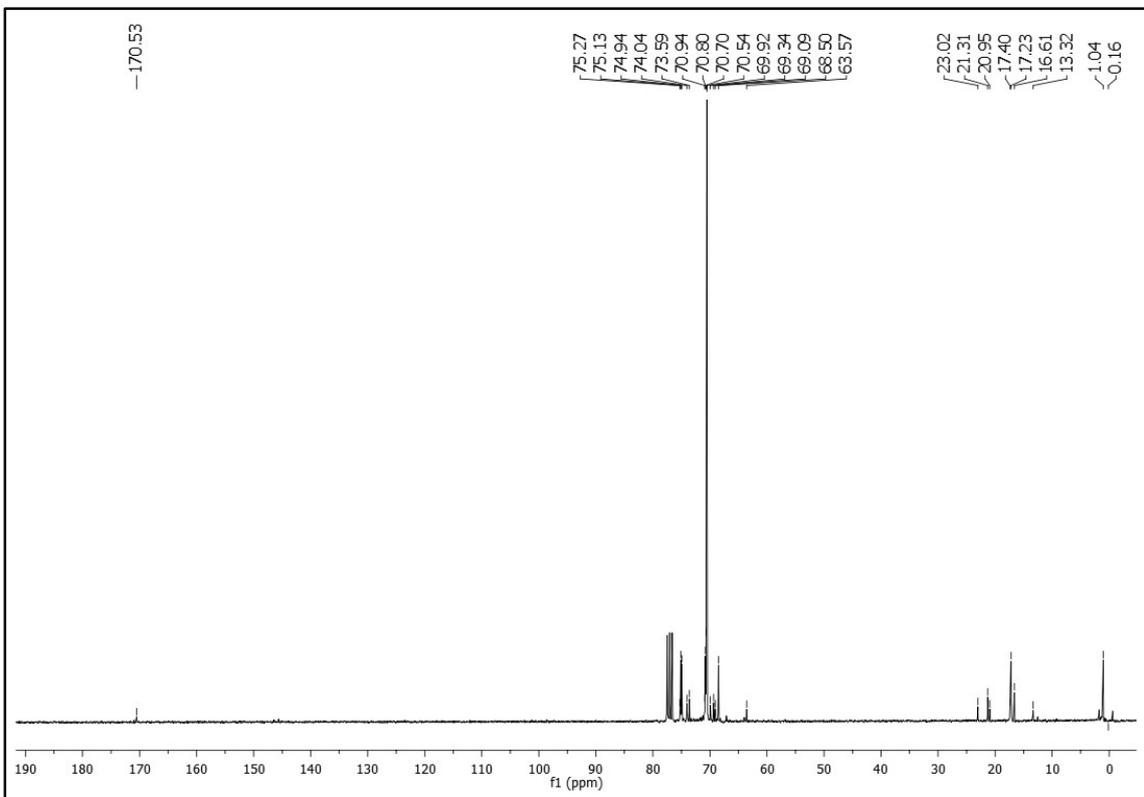
STR



Anexo 88: ^{13}C -RMN de STR-2530-H.

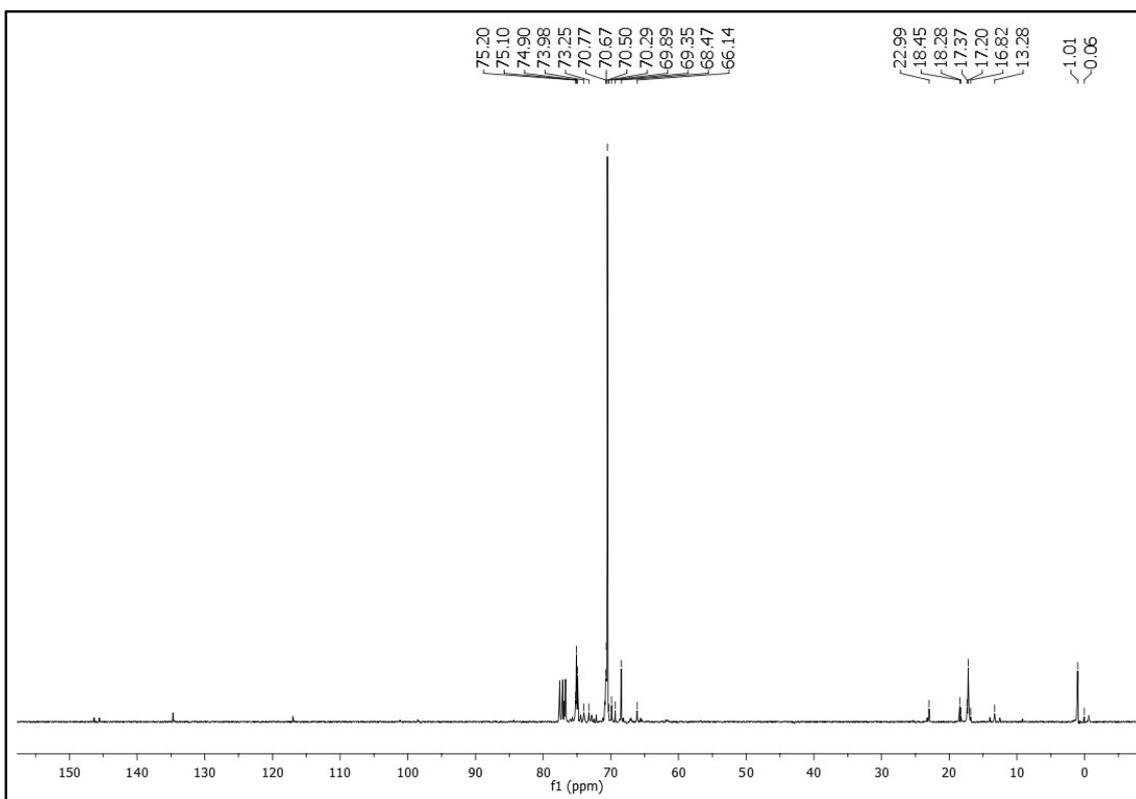


Anexo 89: ¹³C-RMN de STR-2530-M.

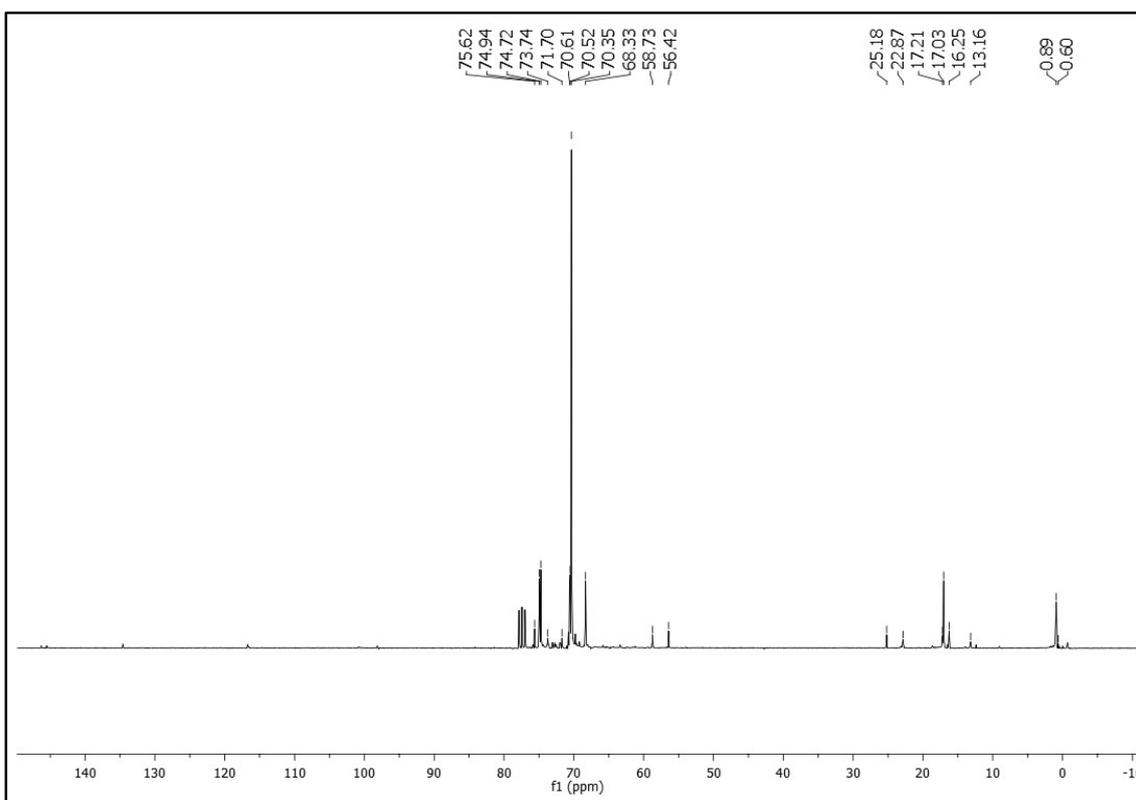


Anexo 90: ¹³C-RMN de STR-2530-A.

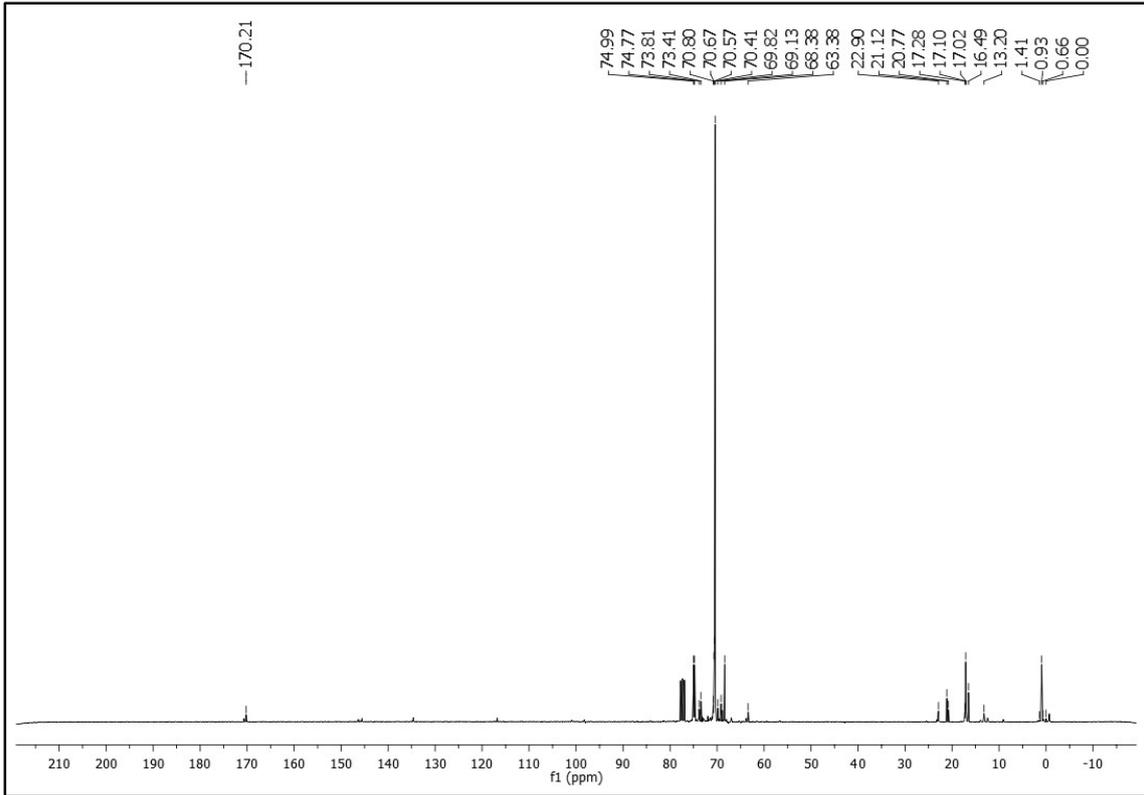
STLR



Anexo 91: ^{13}C -RMN de STLR-2530-H.

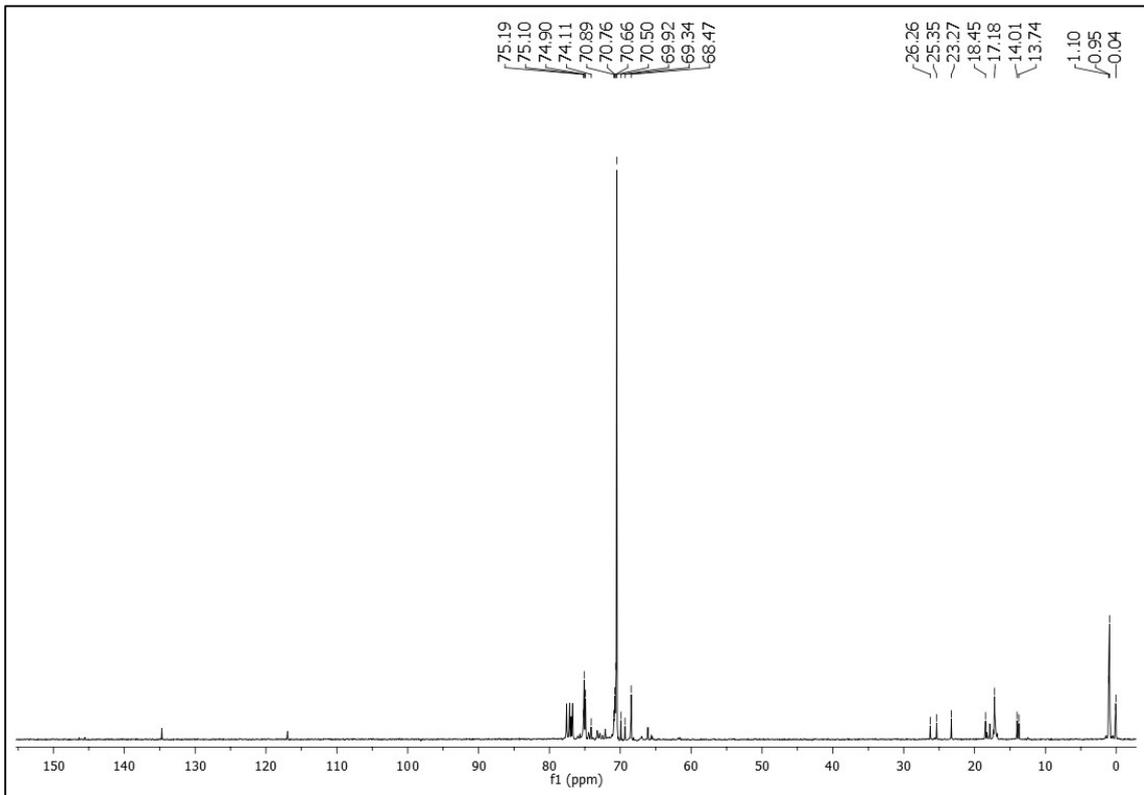


Anexo 92: ^{13}C -RMN de STLR-2530-M.

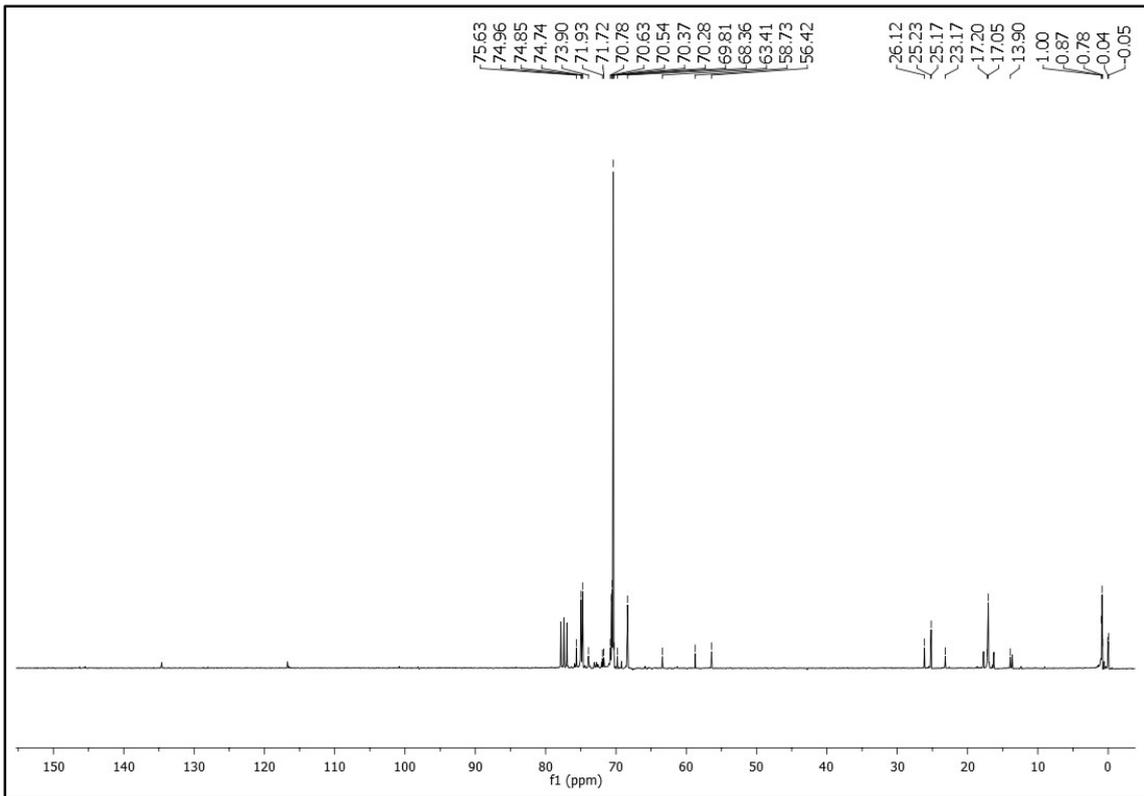


Anexo 93: ^{13}C -RMN de STLR-2530-A.

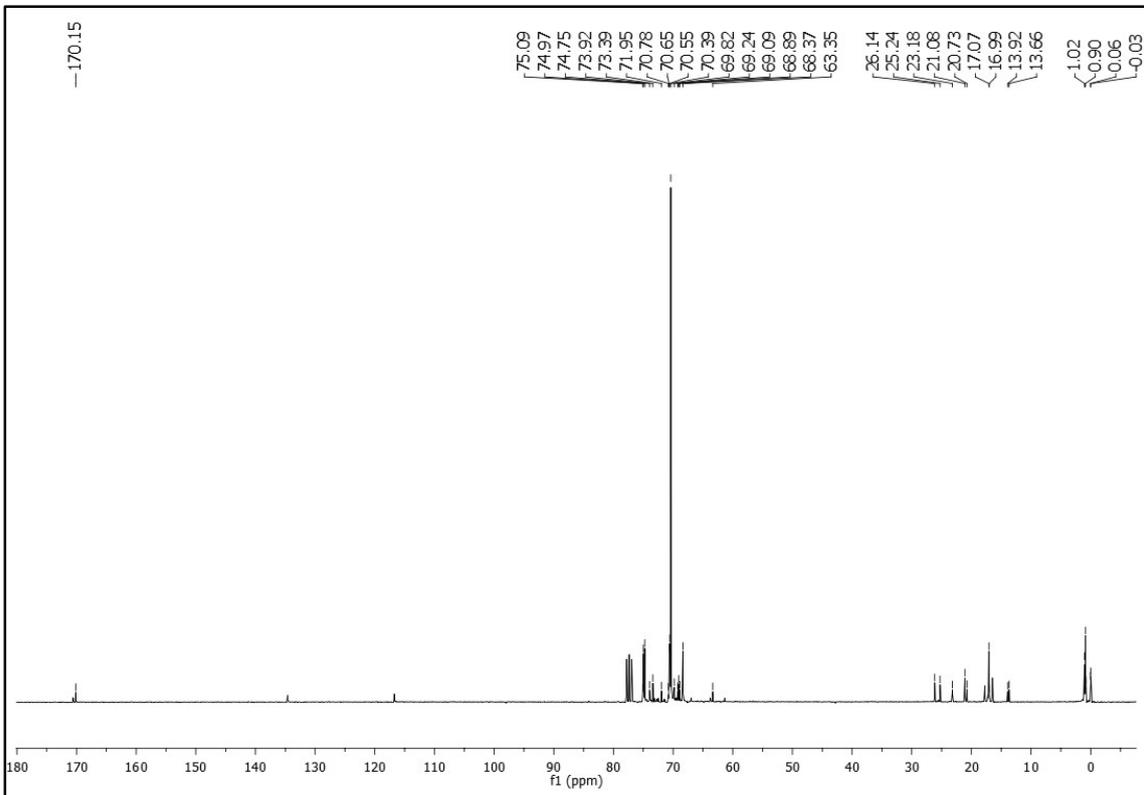
ST1T



Anexo 94: ^{13}C -RMN de ST1T-9-H.

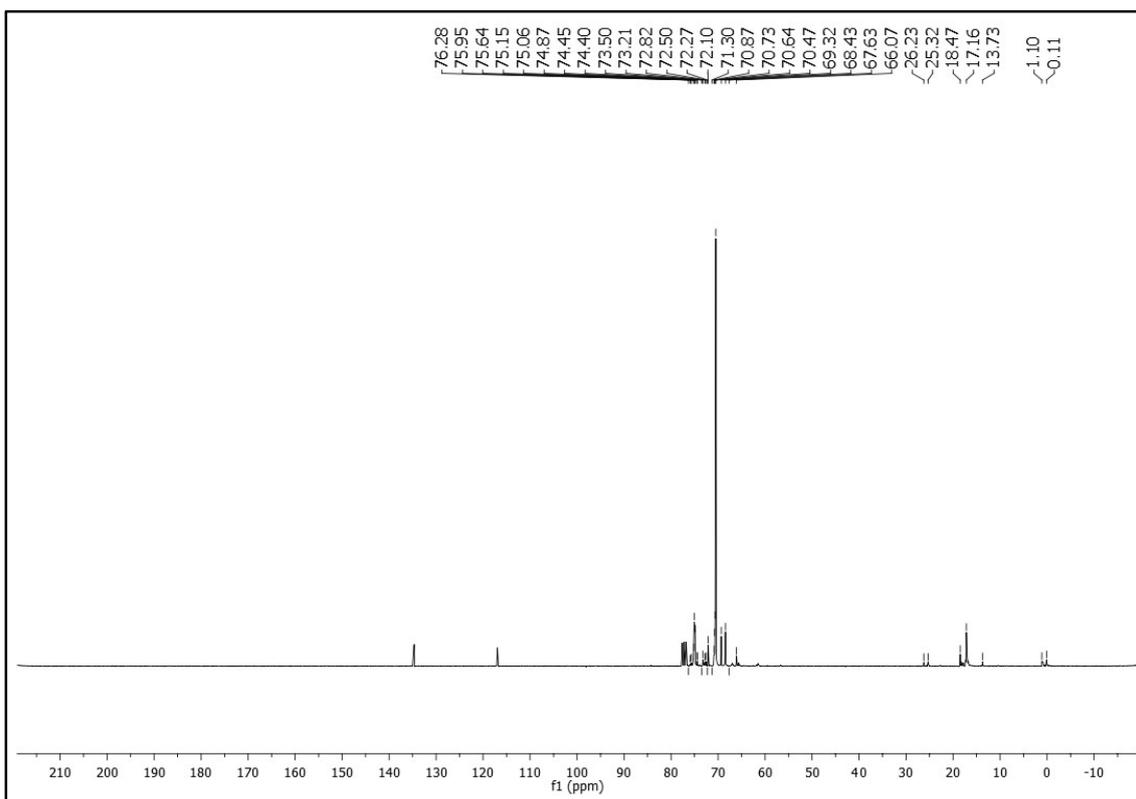


Anexo 95: ^{13}C -RMN de ST1T-9-M.

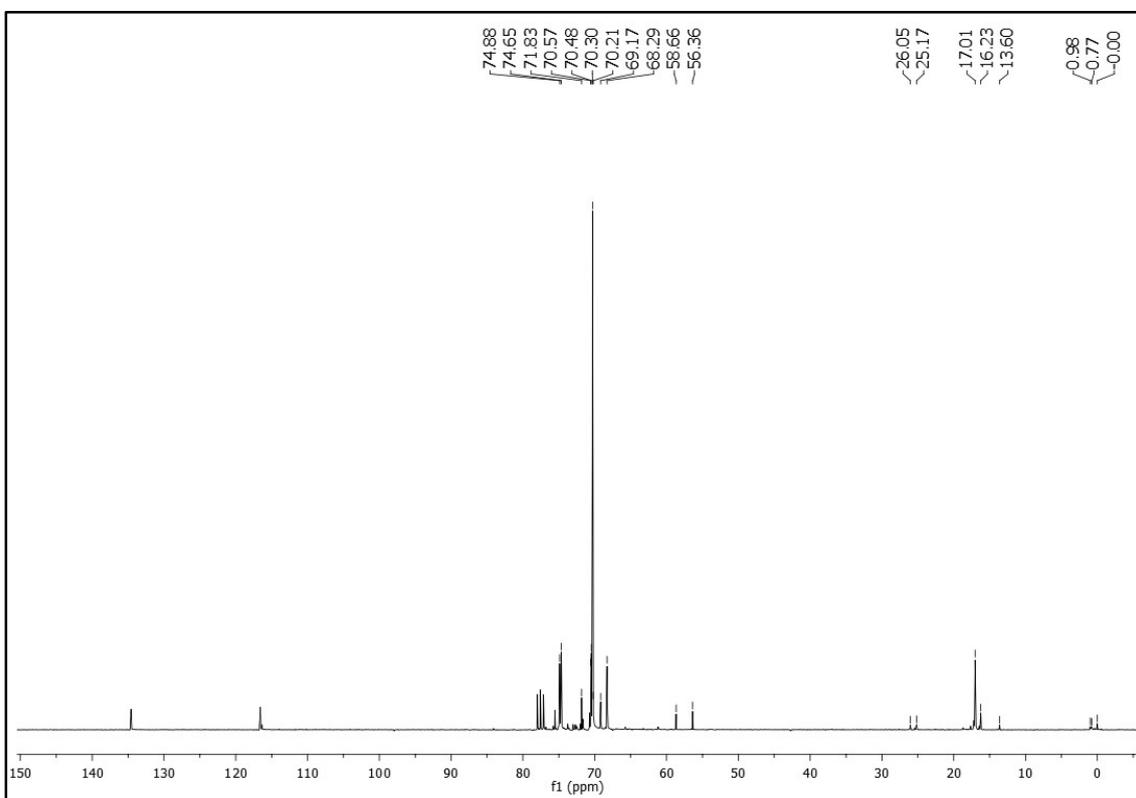


Anexo 96: ^{13}C -RMN de ST1T-9-A.

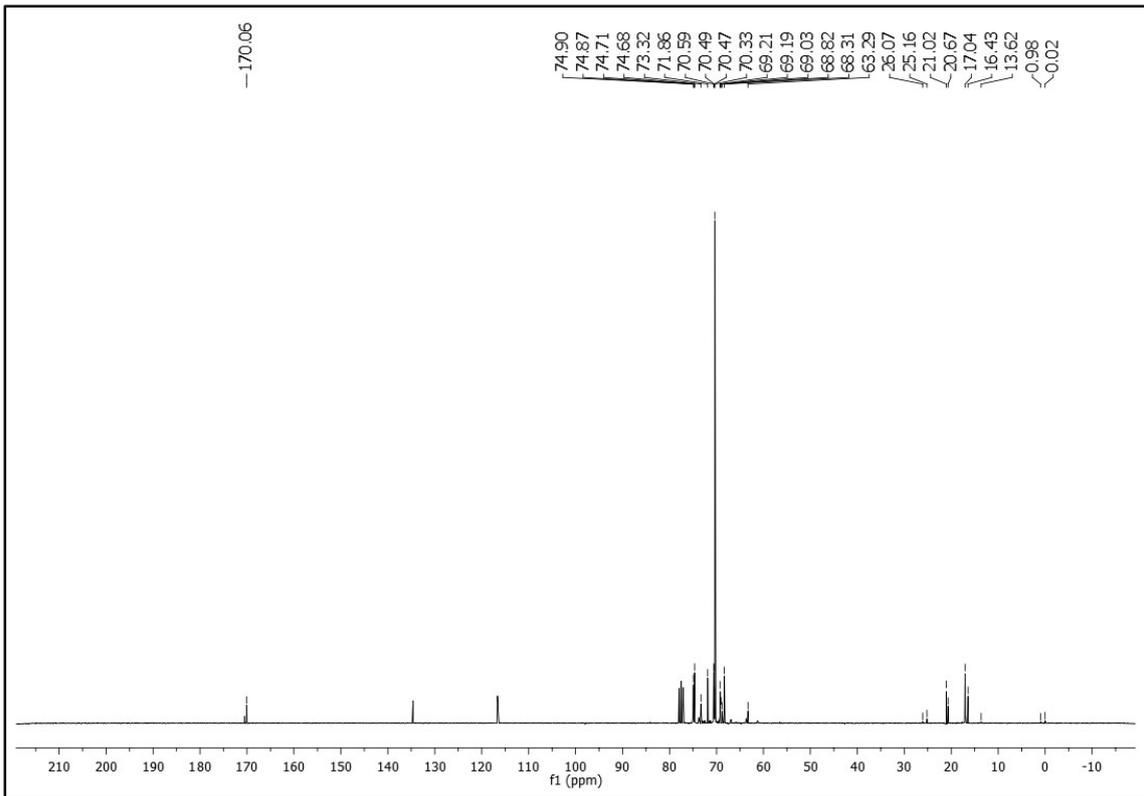
ST1R



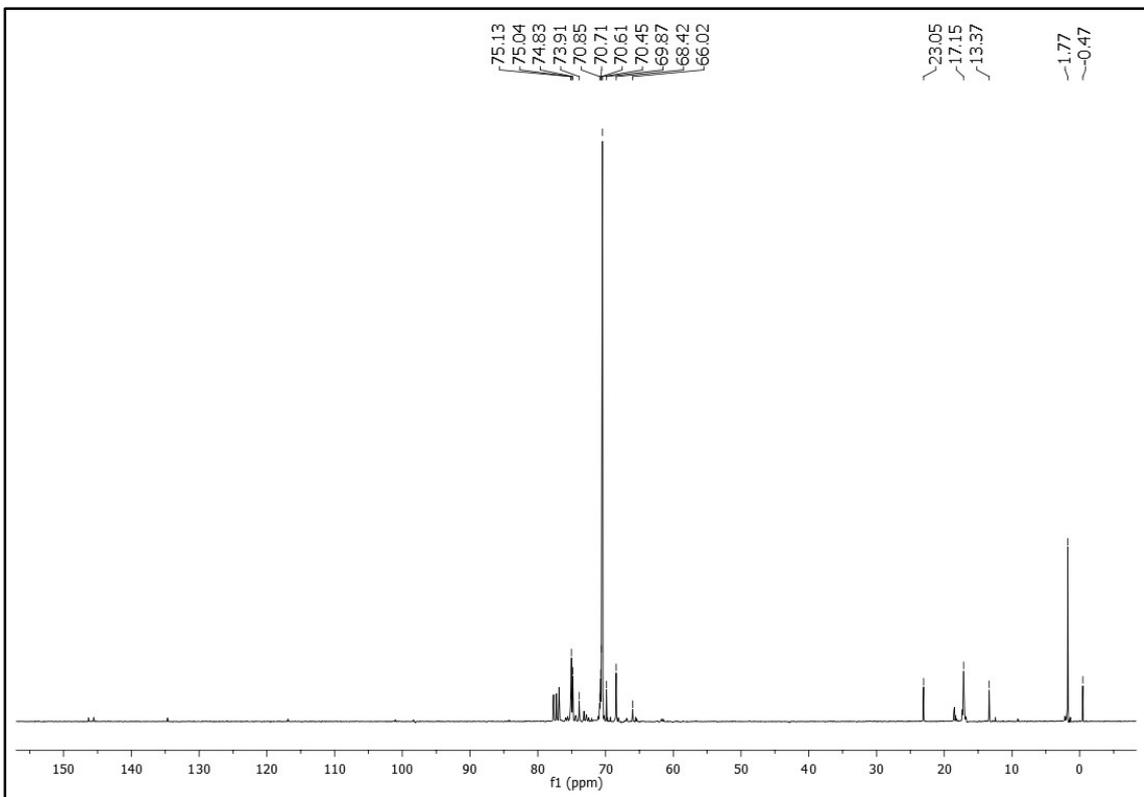
Anexo 97: ^{13}C -RMN de ST1R-Bu-H.



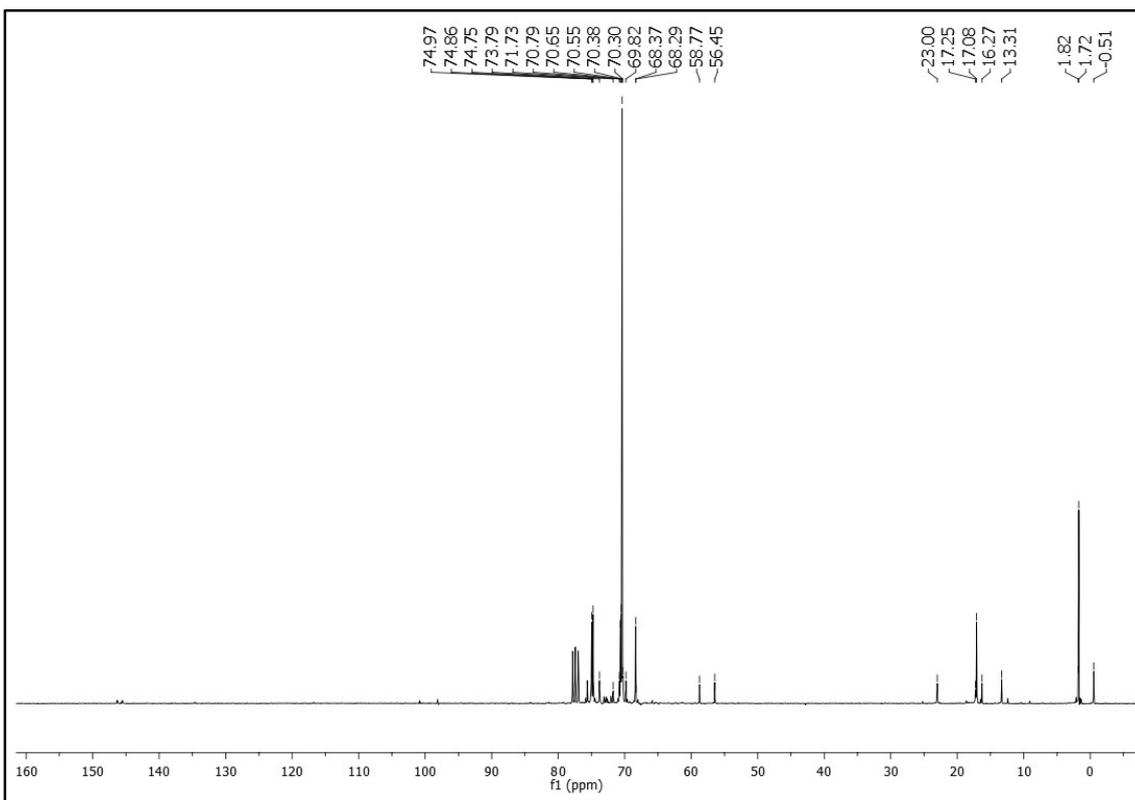
Anexo 98: ^{13}C -RMN de ST1R-Bu-M.



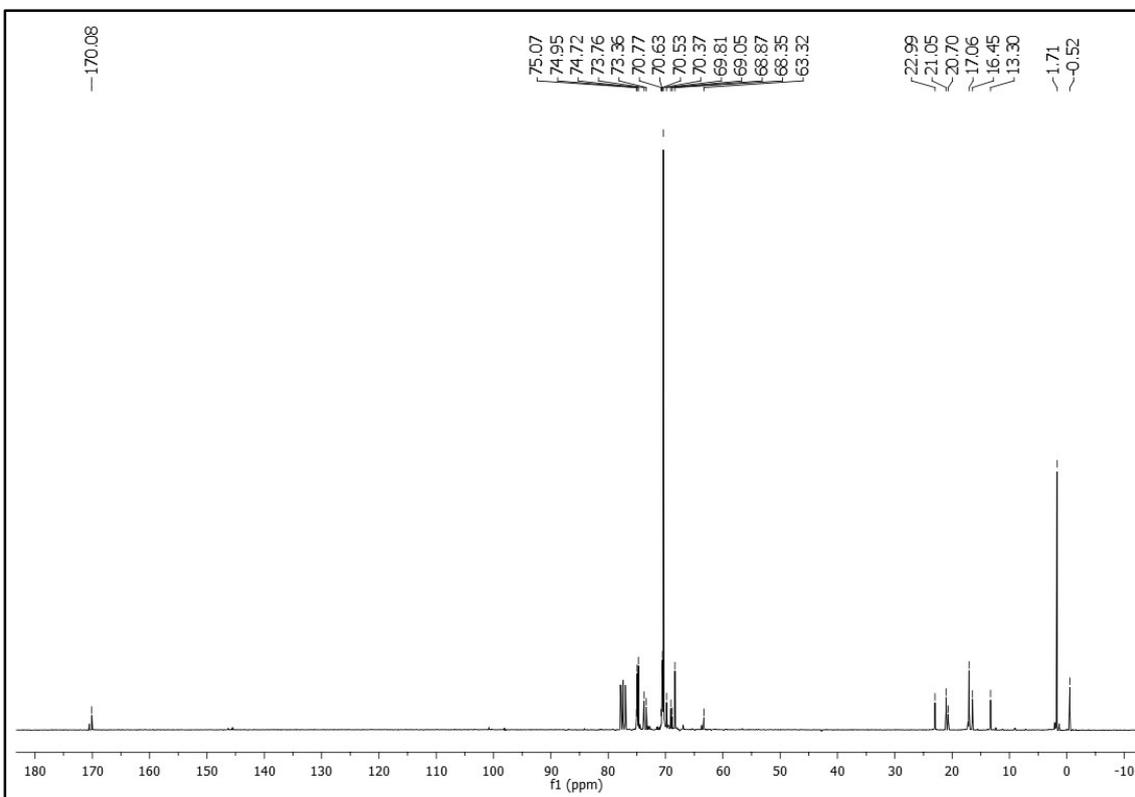
Anexo 99: ^{13}C -RMN de ST1R-Bu-A.



Anexo 100: ^{13}C -RMN de ST1R-Me-H.

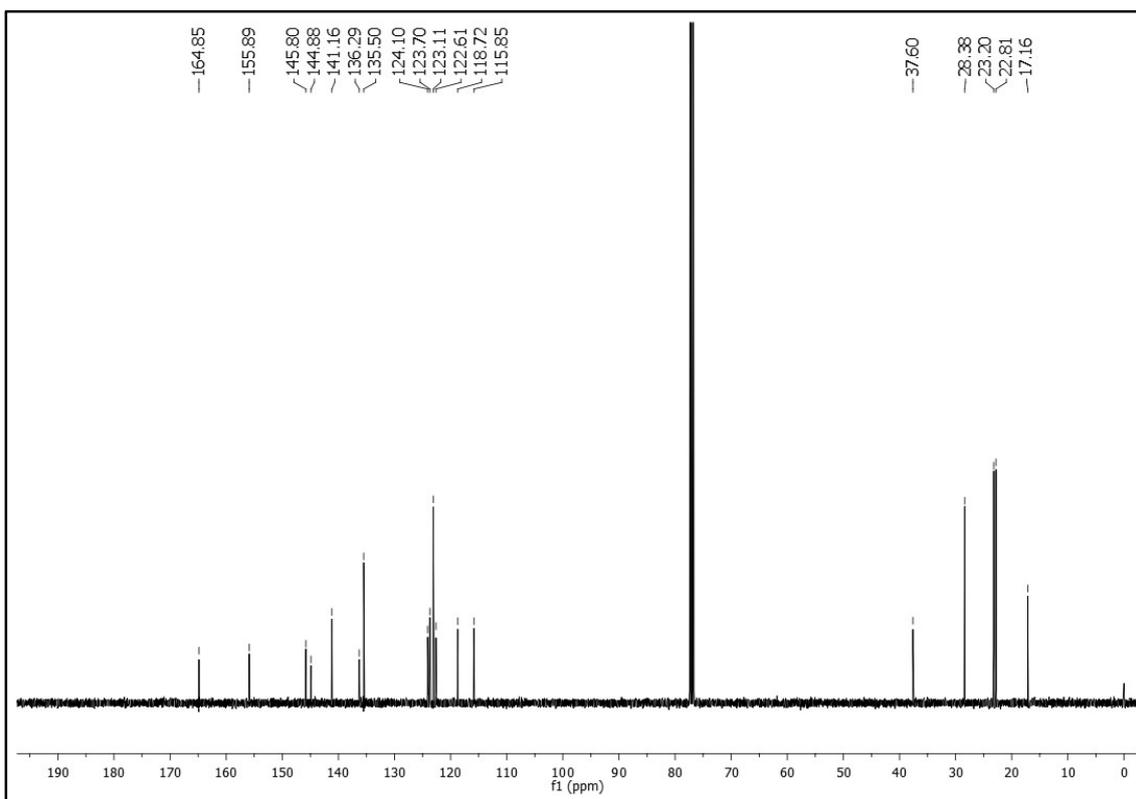


Anexo 101: ^{13}C -RMN de ST1R-Me-M.



Anexo 102: : ^{13}C -RMN de ST1R-Me-A.

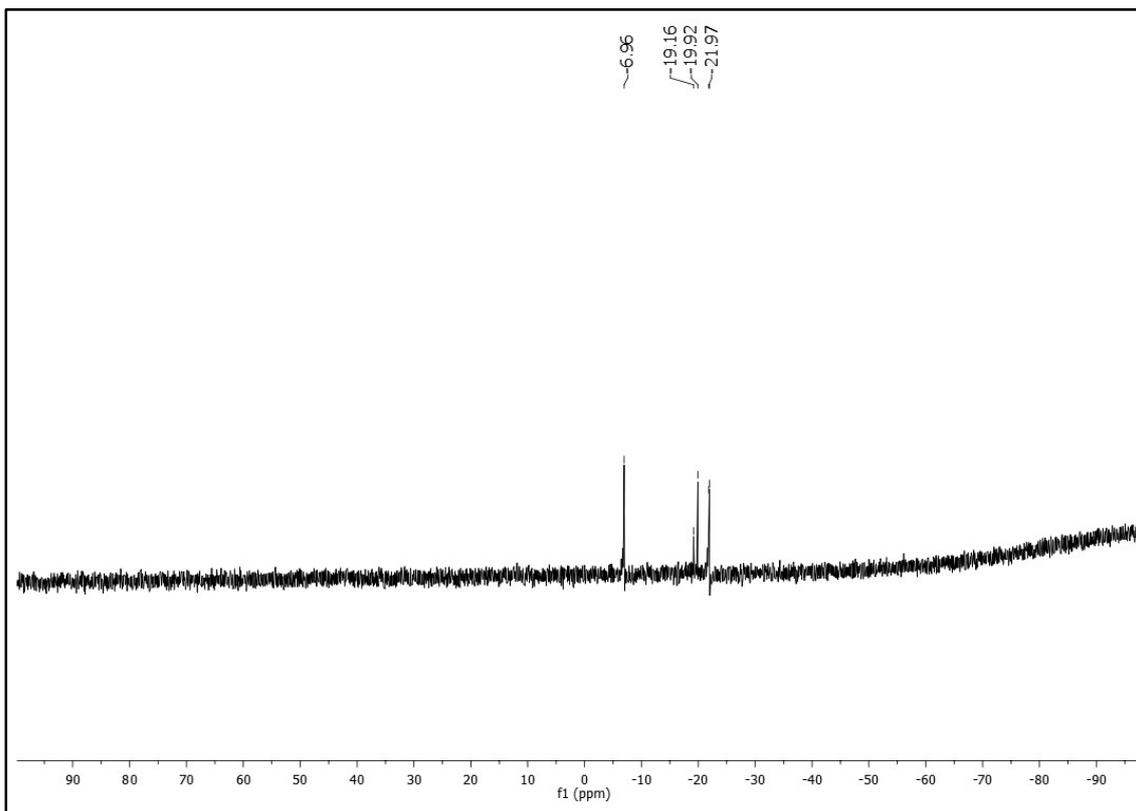
Catalizadores



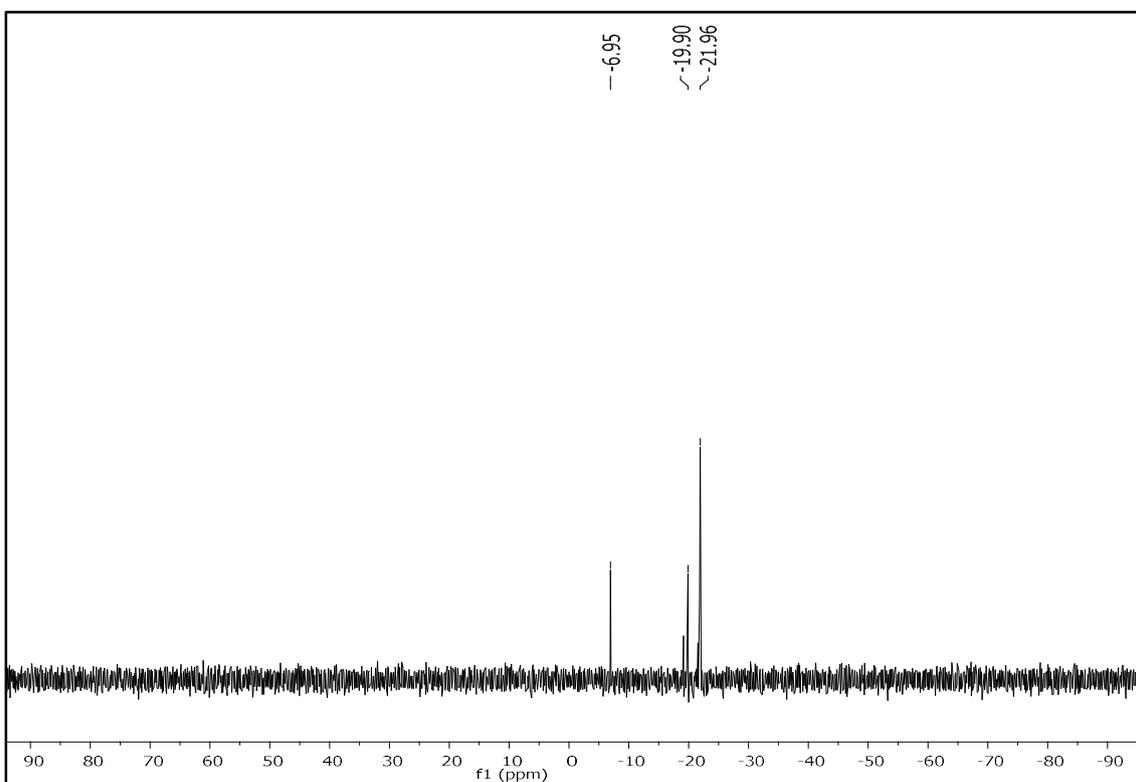
Anexo 103: ^{13}C -RMN de L^{Me} .

^{29}Si -RMN

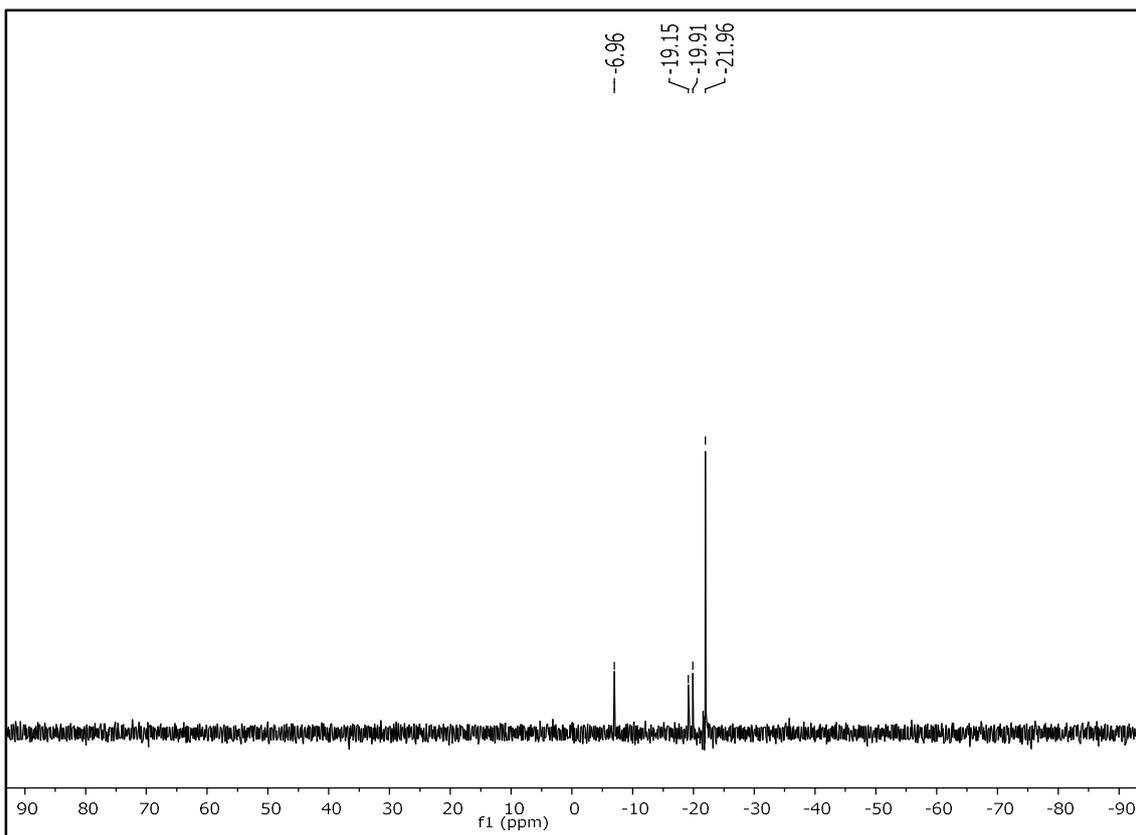
SRL



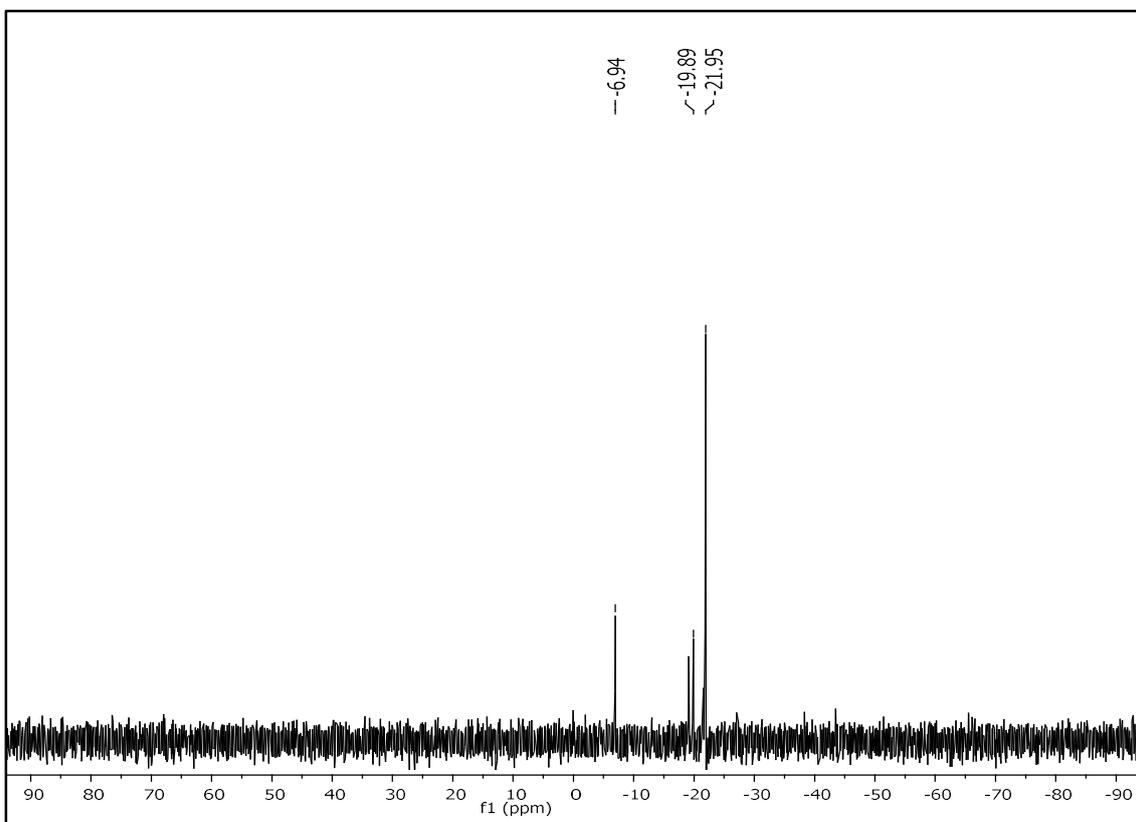
Anexo 104: ^{29}Si -RMN de la silicona lineal $\text{HMD}_5\text{M}^{\text{H}}$.



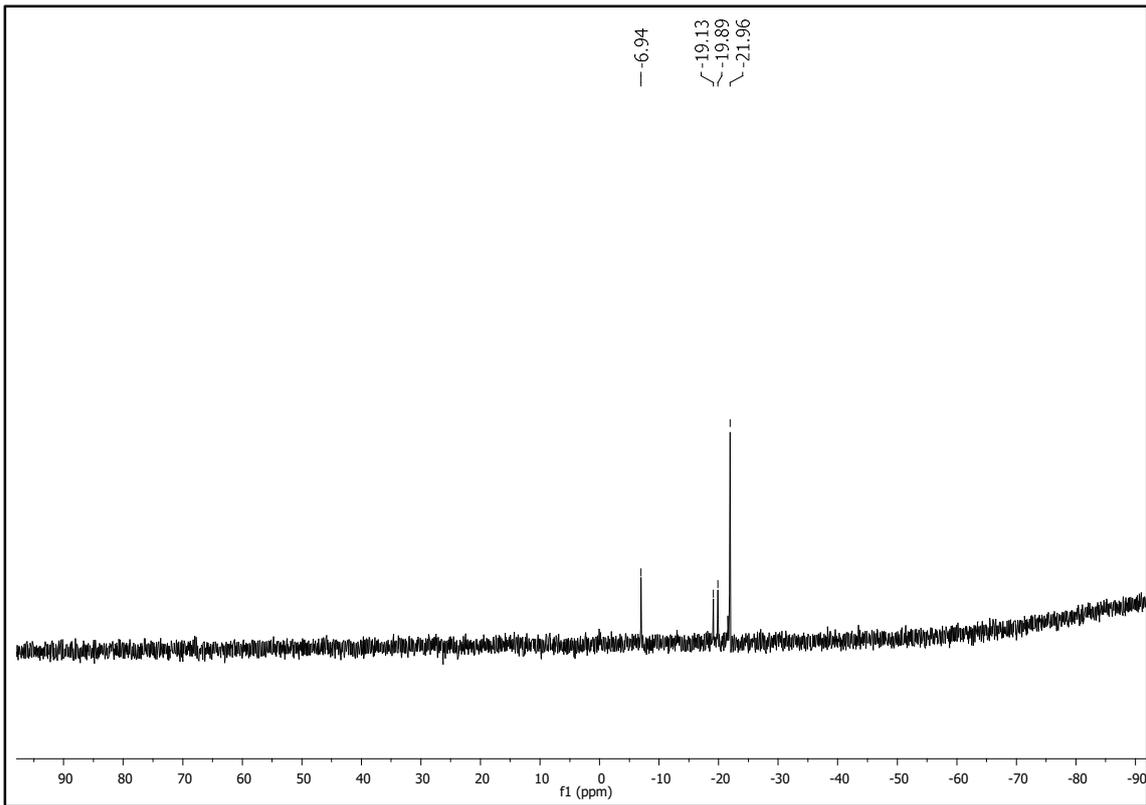
Anexo 105: ^{29}Si -RMN de la silicona lineal $\text{HMD}_{10}\text{M}^{\text{H}}$.



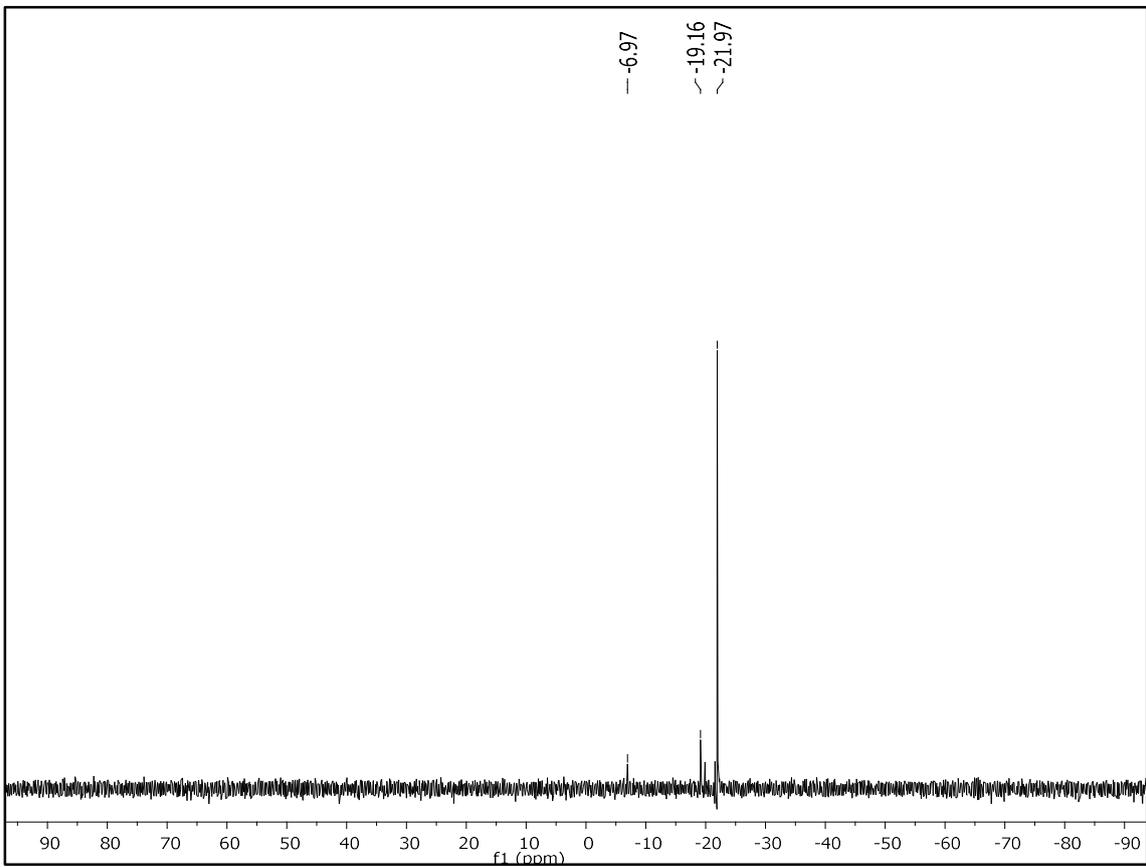
Anexo 106: ^{29}Si -RMN de la silica lineal $^{\text{H}}\text{MD}_{15}\text{M}^{\text{H}}$.



Anexo 107: ^{29}Si -RMN de la silica lineal $^{\text{H}}\text{MD}_{20}\text{M}^{\text{H}}$.

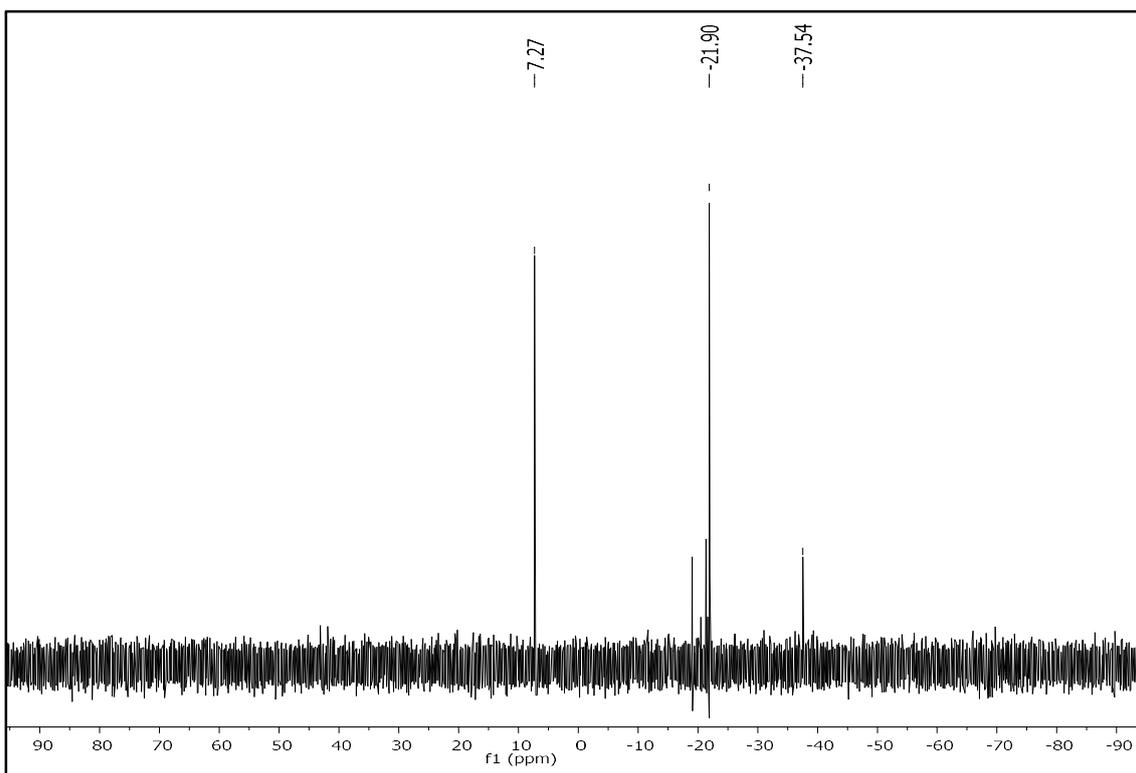


Anexo 108: ^{29}Si -RMN de la sílica lineal $^{\text{H}}\text{MD}_{25}\text{M}^{\text{H}}$.

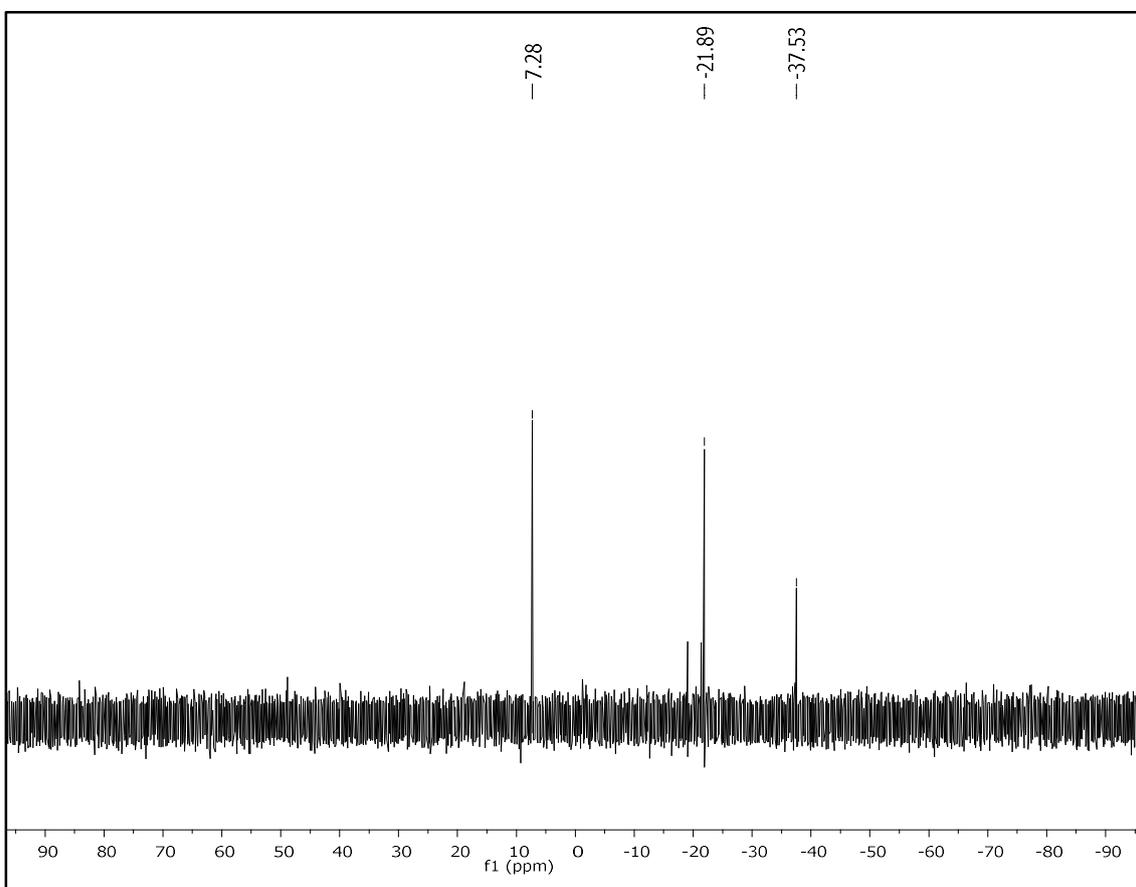


Anexo 109: ^{29}Si -RMN de la sílica lineal $^{\text{H}}\text{MD}_{30}\text{M}^{\text{H}}$.

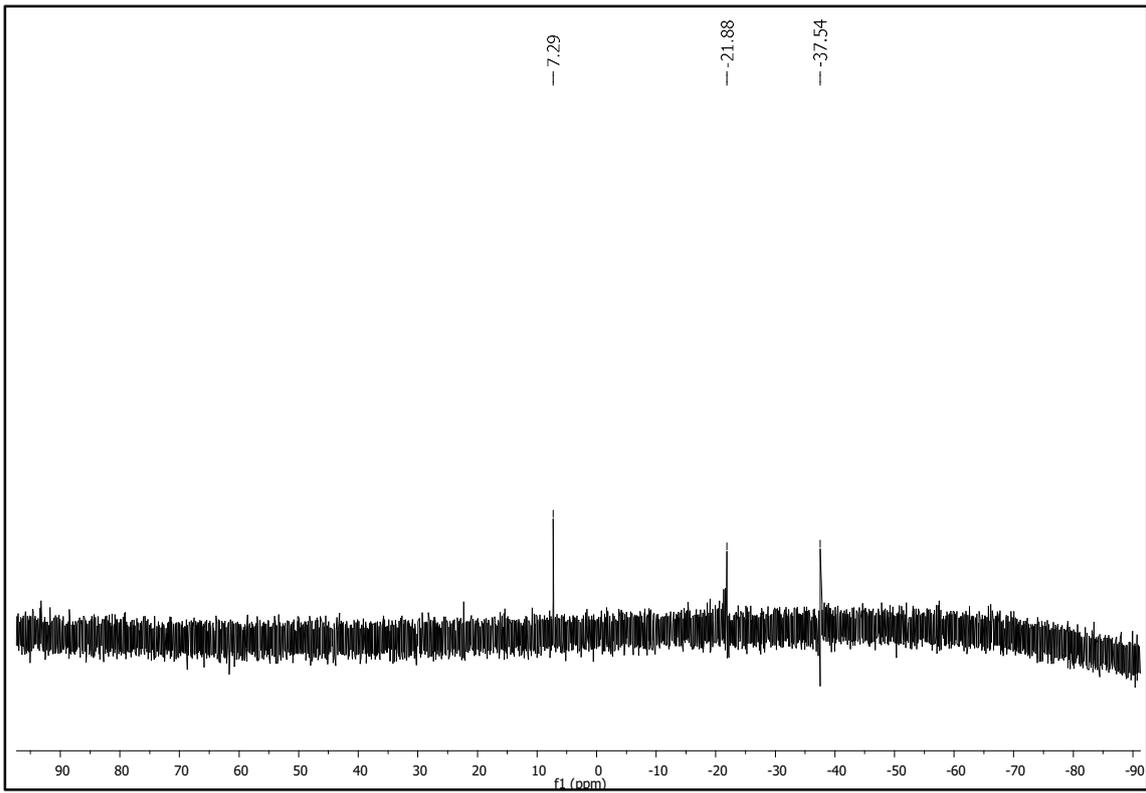
SRR



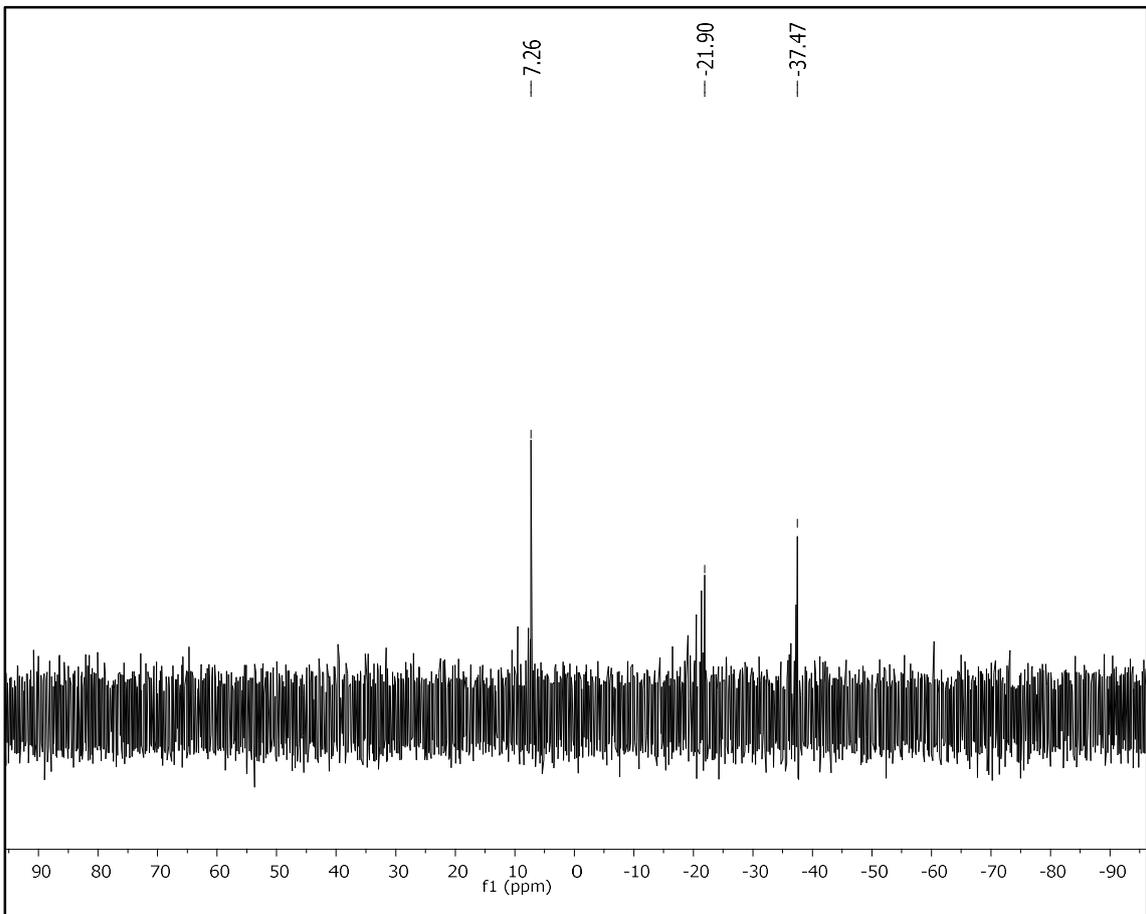
Anexo 110: ^{29}Si -RMN de la sílica SRR-1505.



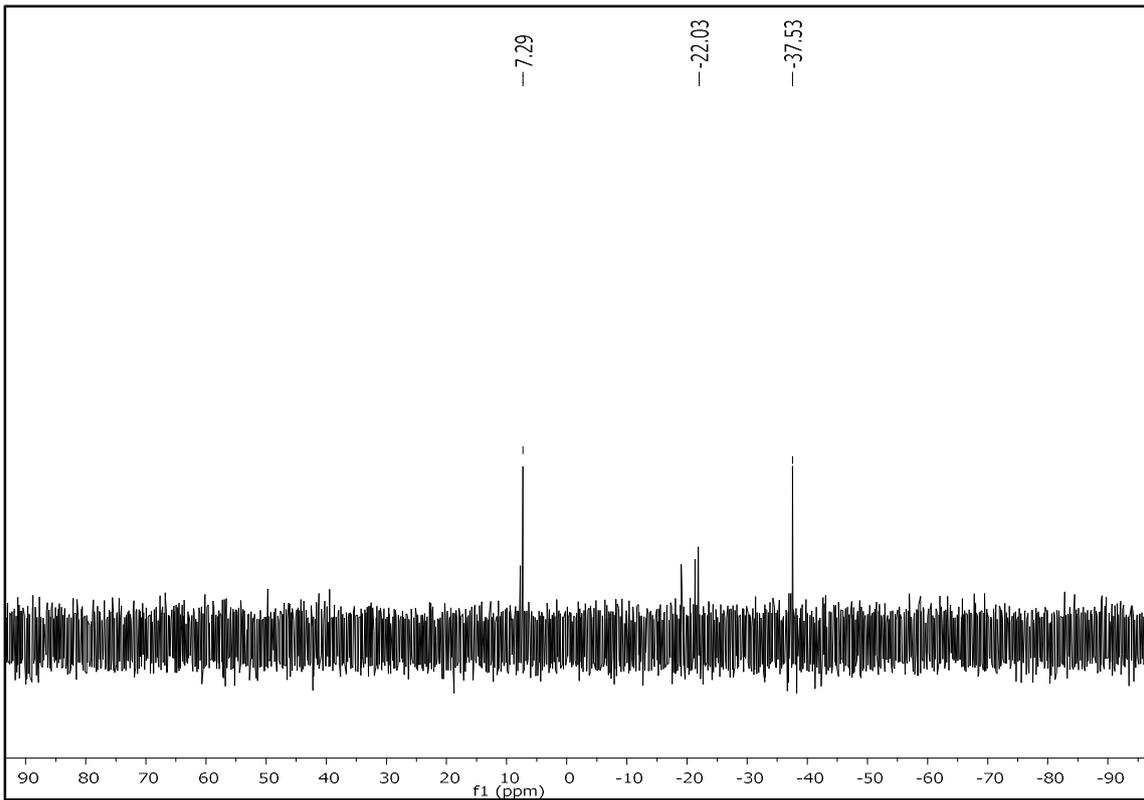
Anexo 111: ^{29}Si -RMN de la sílica SRR-1510.



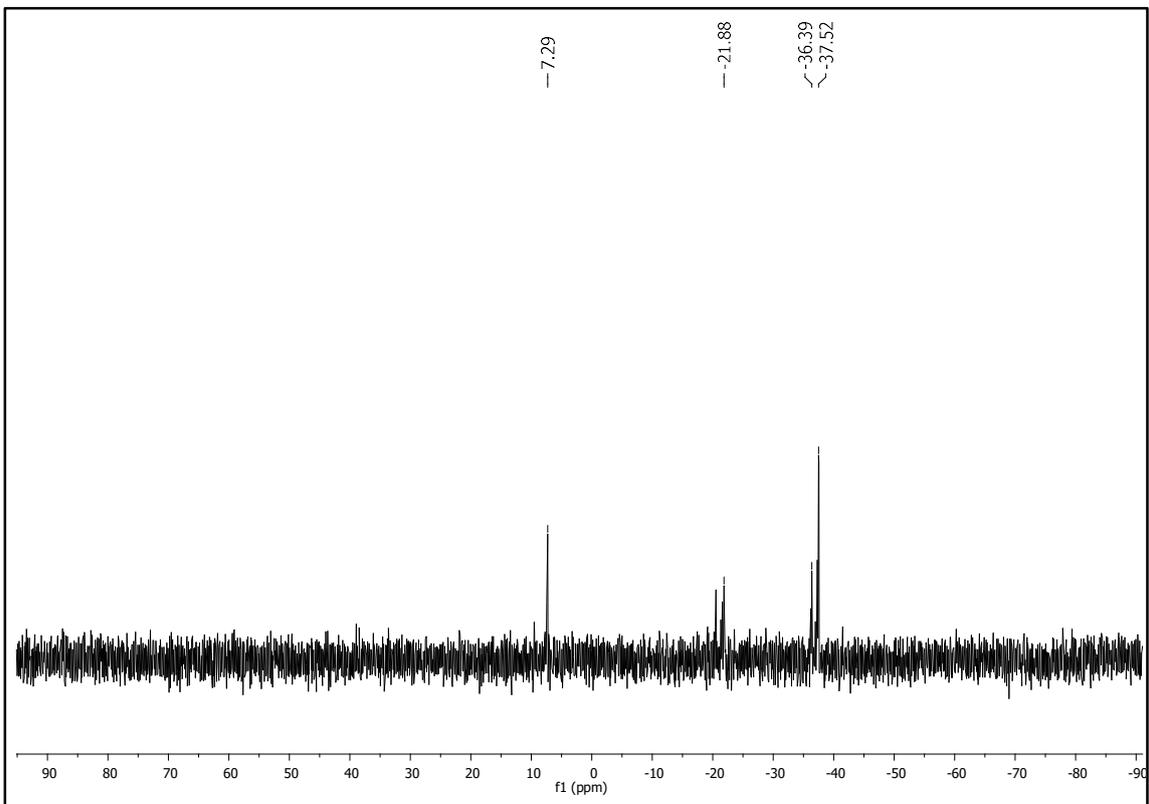
Anexo 112: ^{29}Si -RMN de la silica SRR-1515.



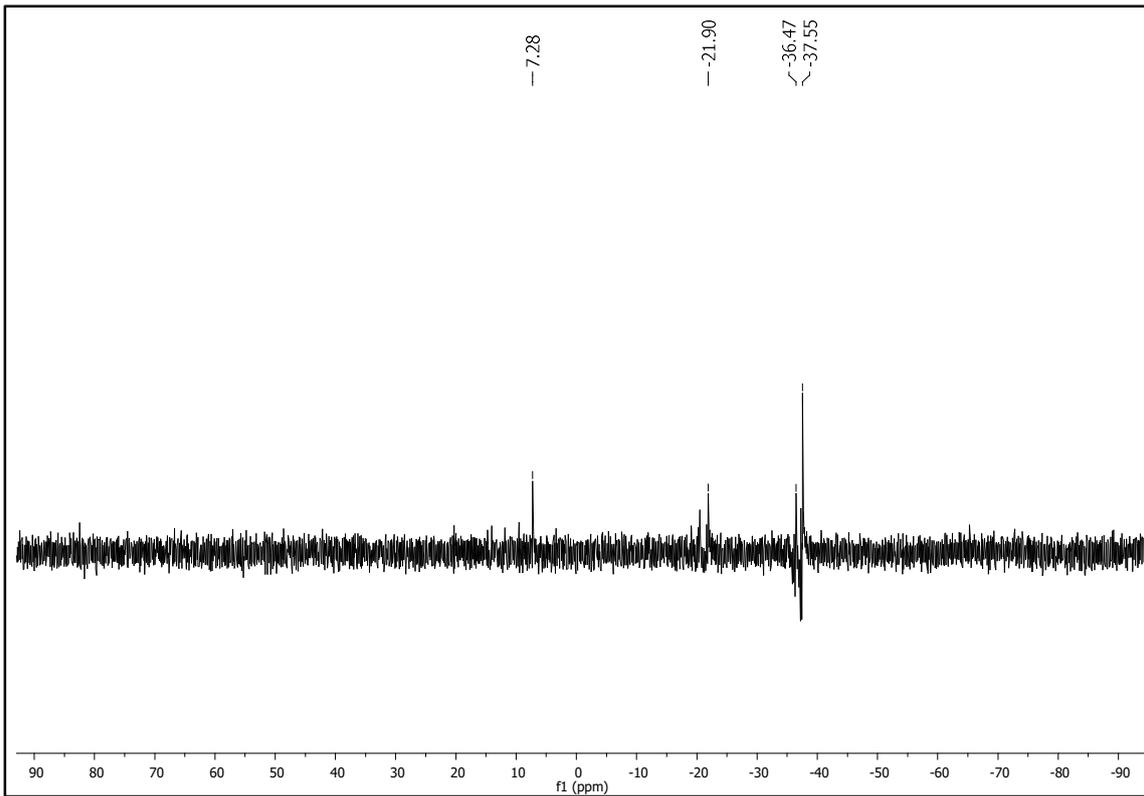
Anexo 113: ^{29}Si -RMN de la silica SRR-1520.



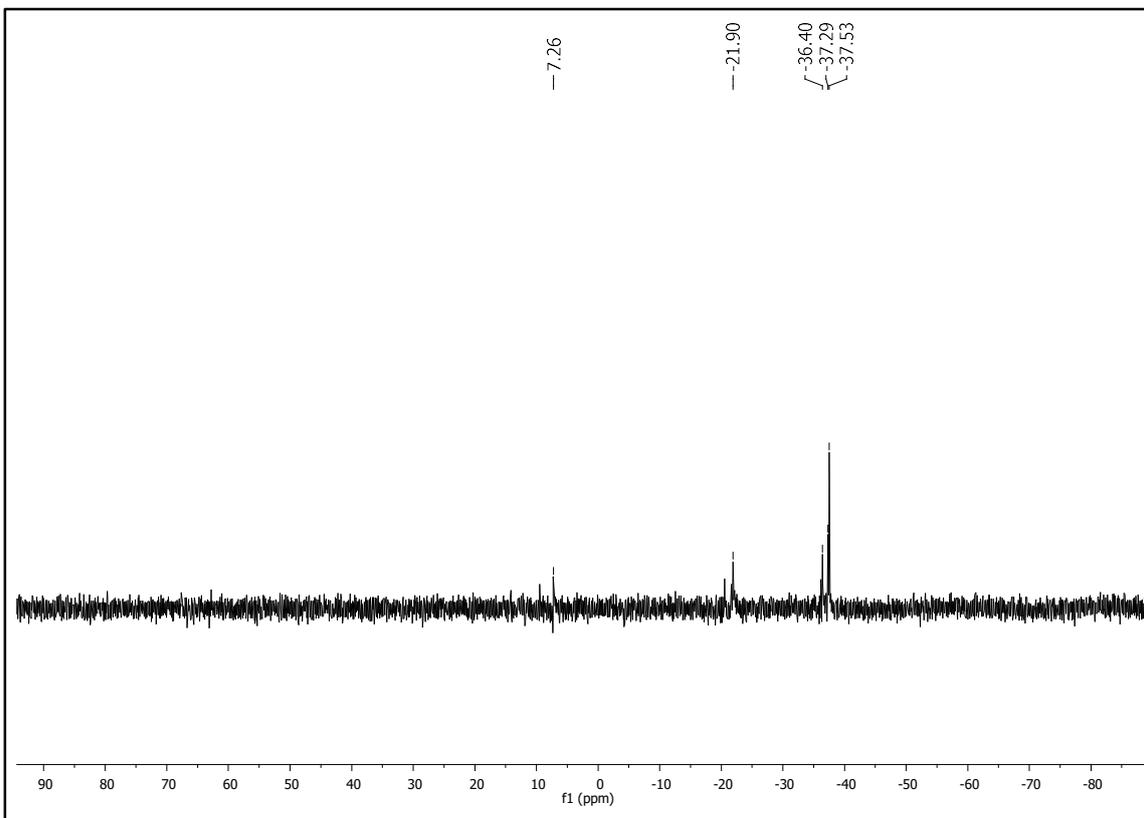
Anexo 114: ^{29}Si -RMN de la sílica SRR-1525.



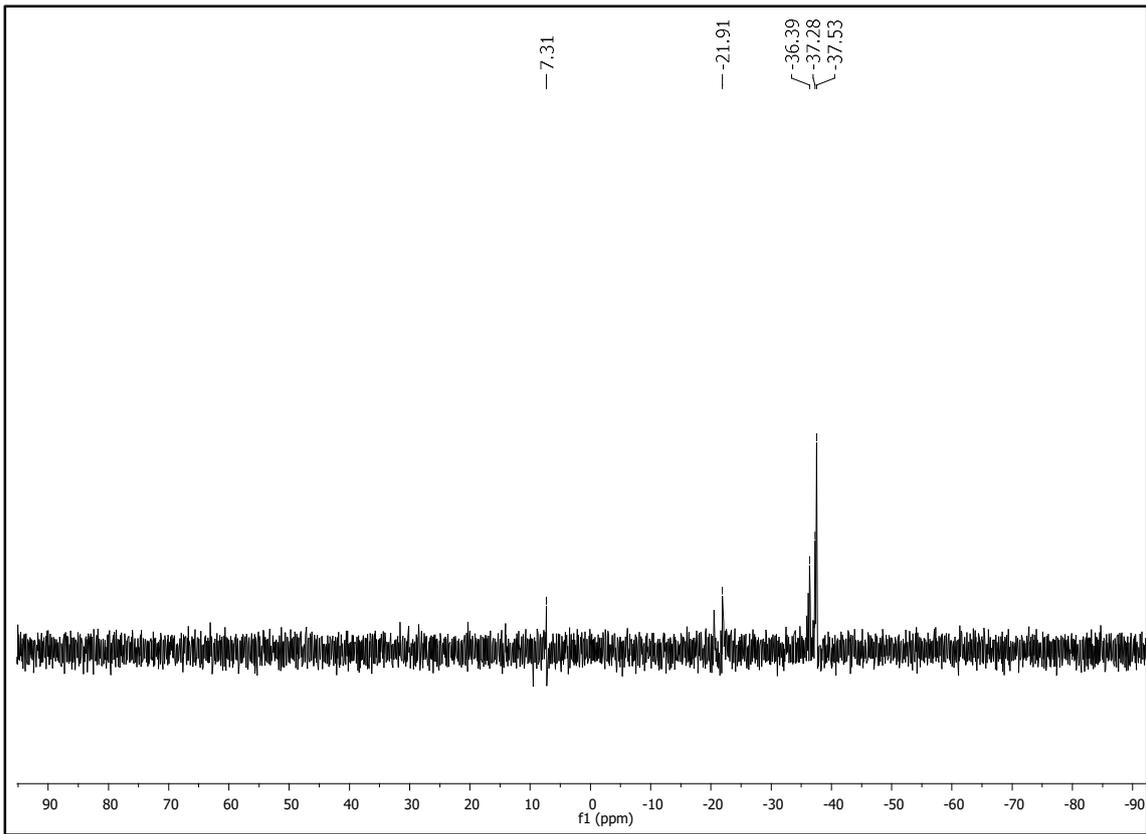
Anexo 115: ^{29}Si -RMN de la sílica SRR-1530.



Anexo 116: ^{29}Si -RMN de la silica SRR-2530.

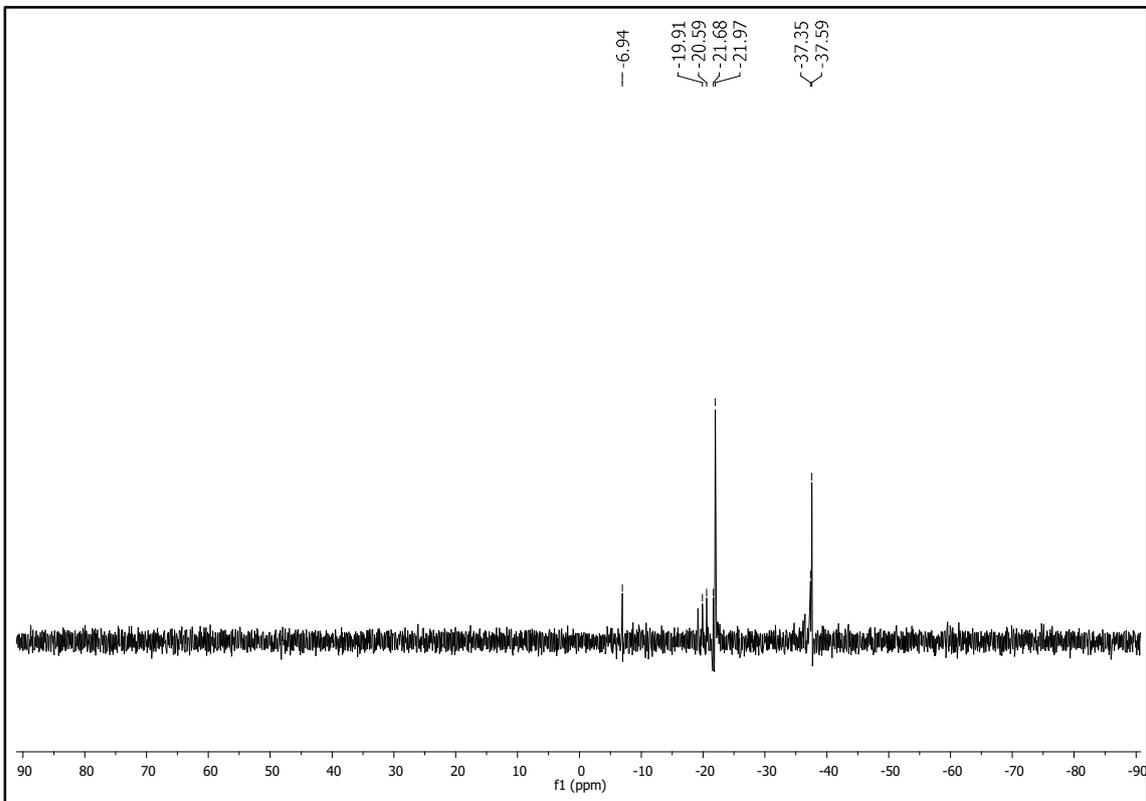


Anexo 117: ^{29}Si -RMN de la silica SRR-5030.

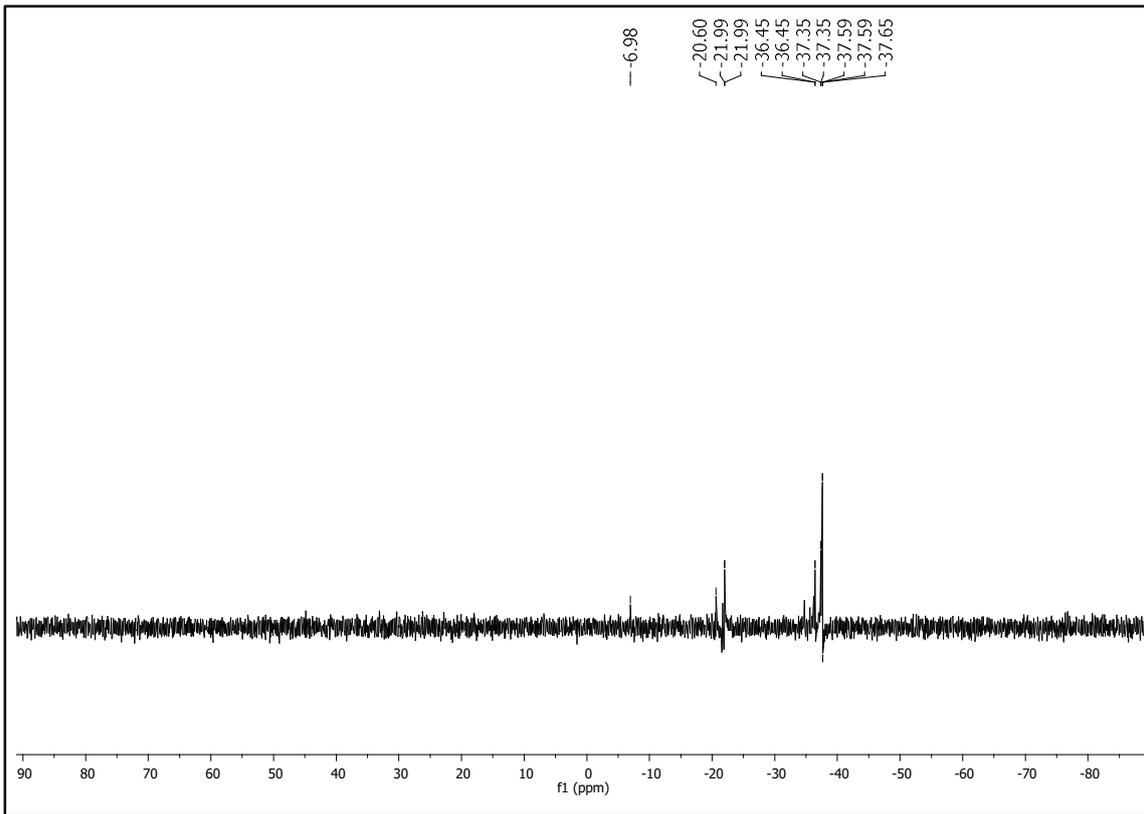


Anexo 118: ²⁹Si-RMN de la silica SRR-8030.

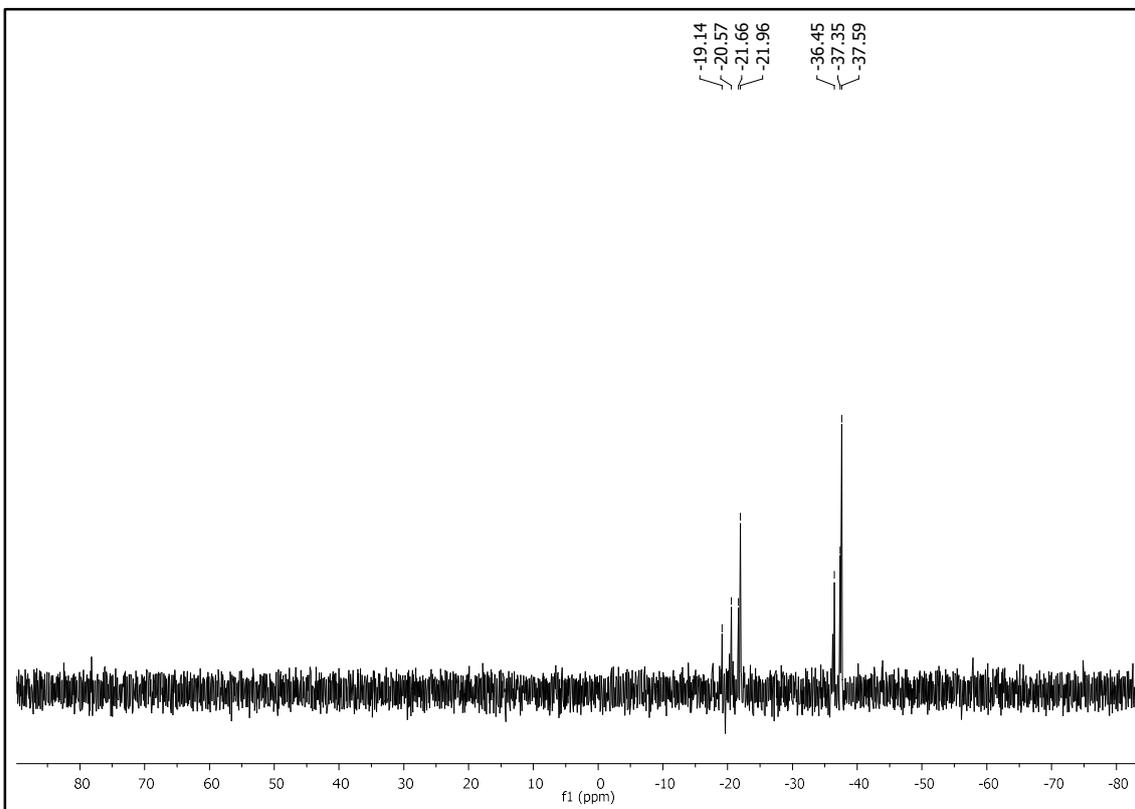
SRLR



Anexo 119: ²⁹Si-RMN de la silica SRLR-1515.

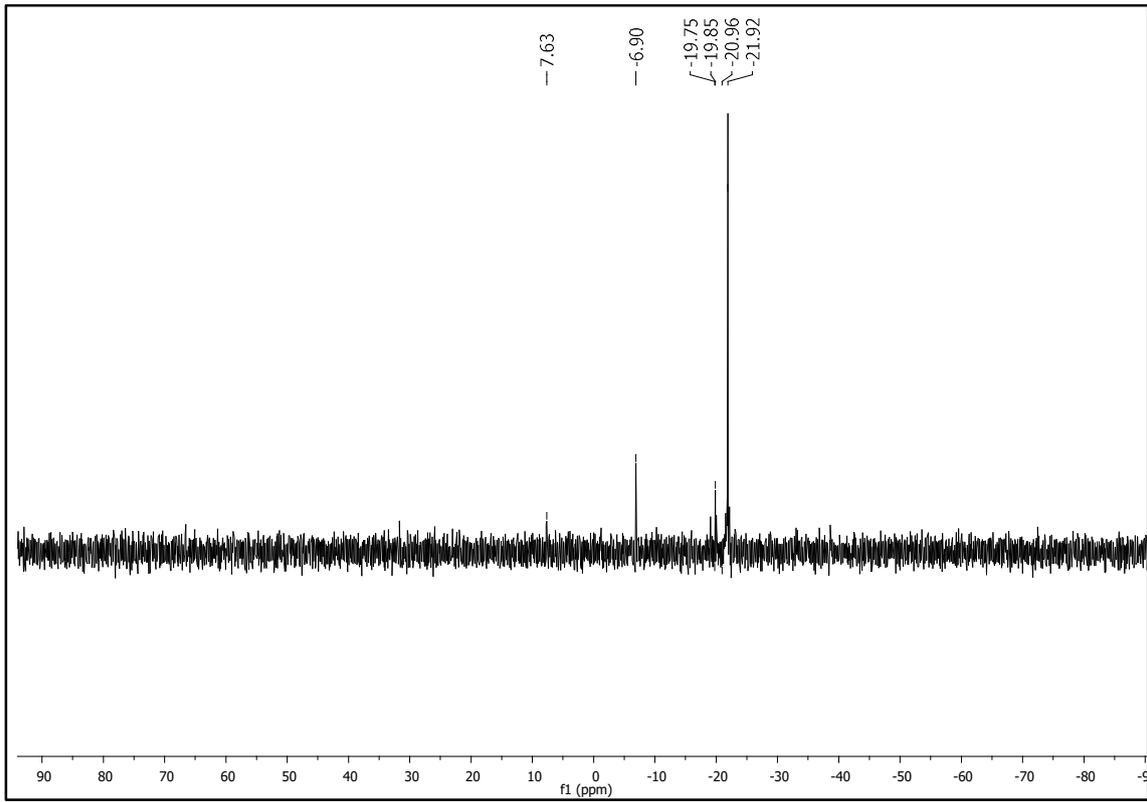


Anexo 120: ^{29}Si -RMN de la silica SRLR-1530.

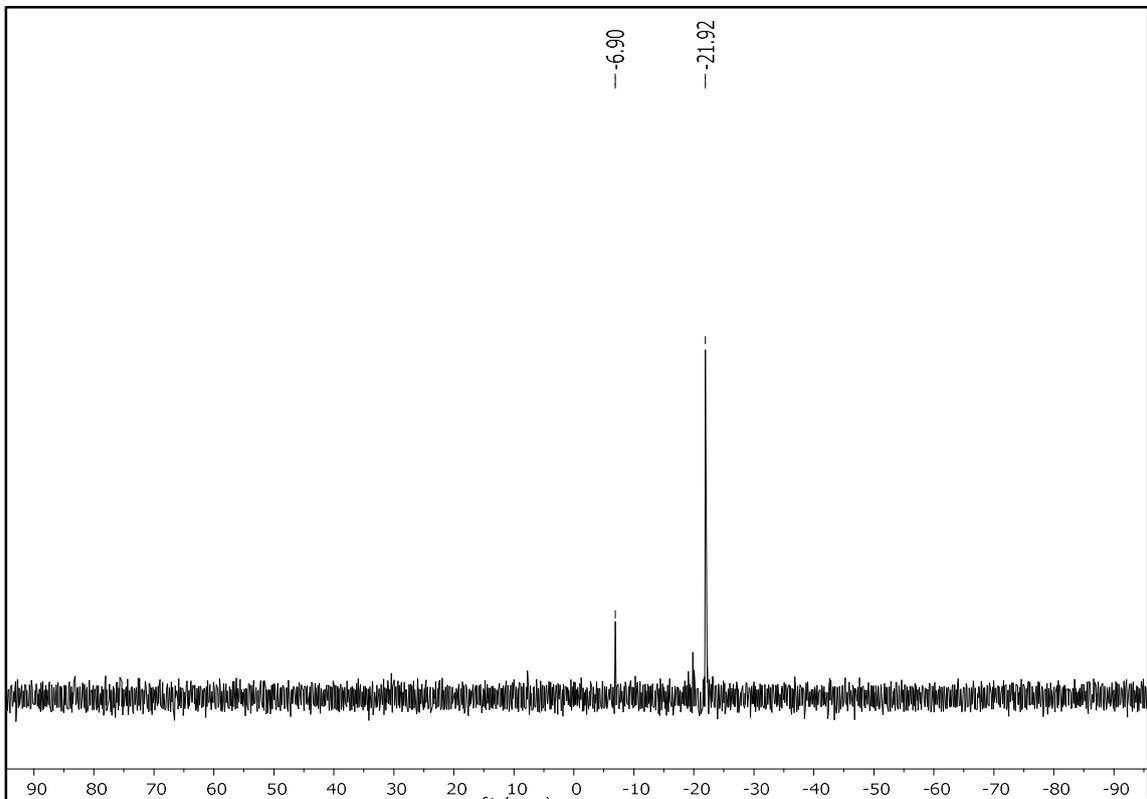


Anexo 121: ^{29}Si -RMN de la silica SRLR-8030.

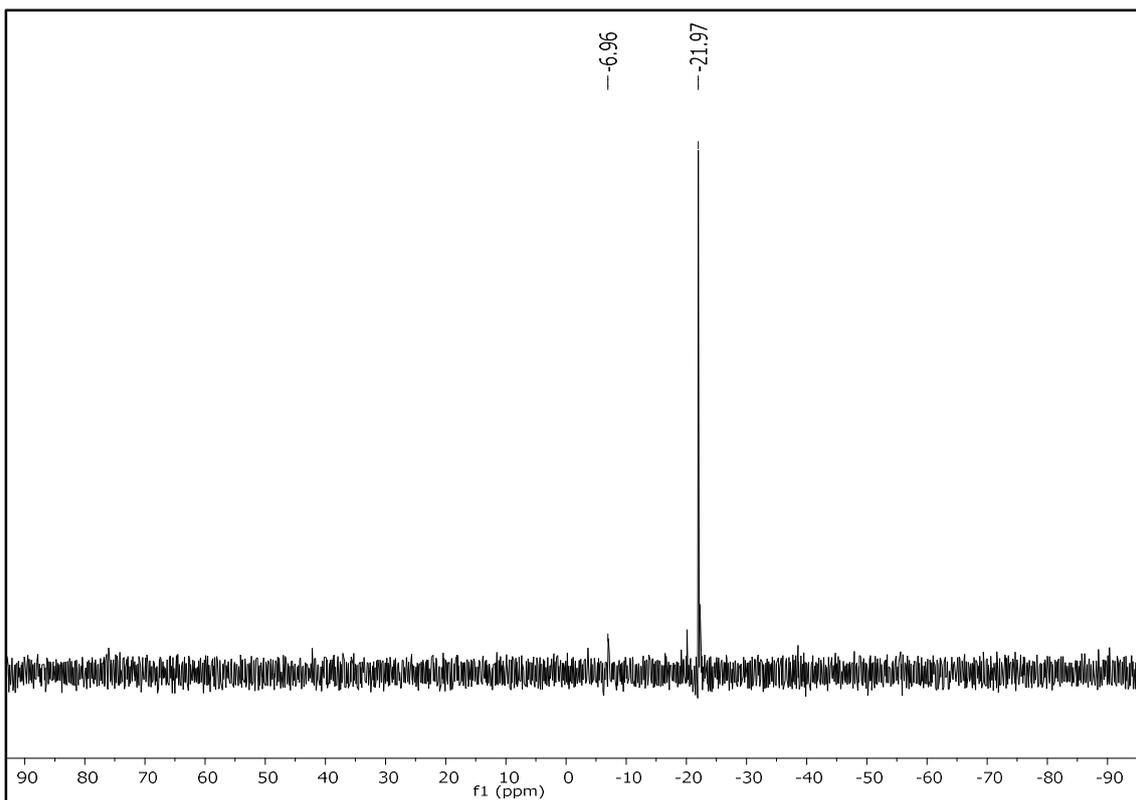
SR1T



Anexo 122: ²⁹Si-RMN de la silica SR1T-9.

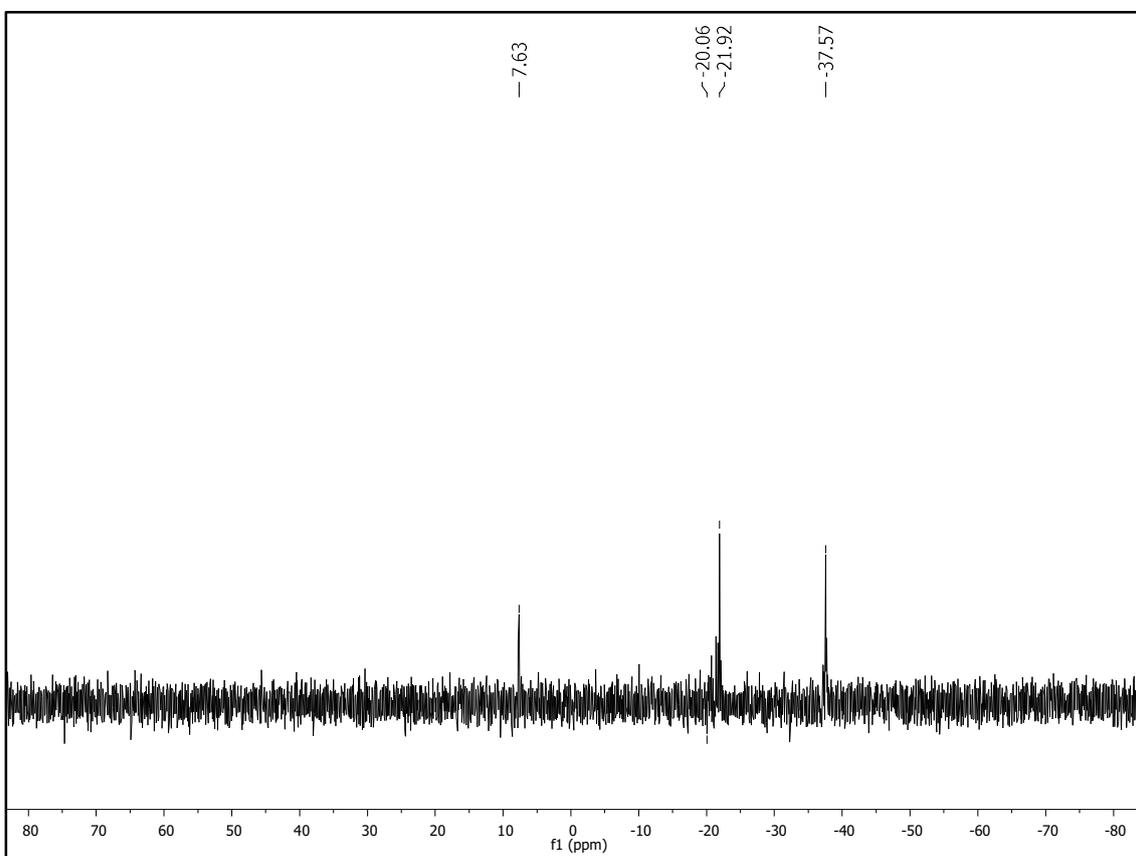


Anexo 123: ²⁹Si-RMN de la silica SR1T-15.



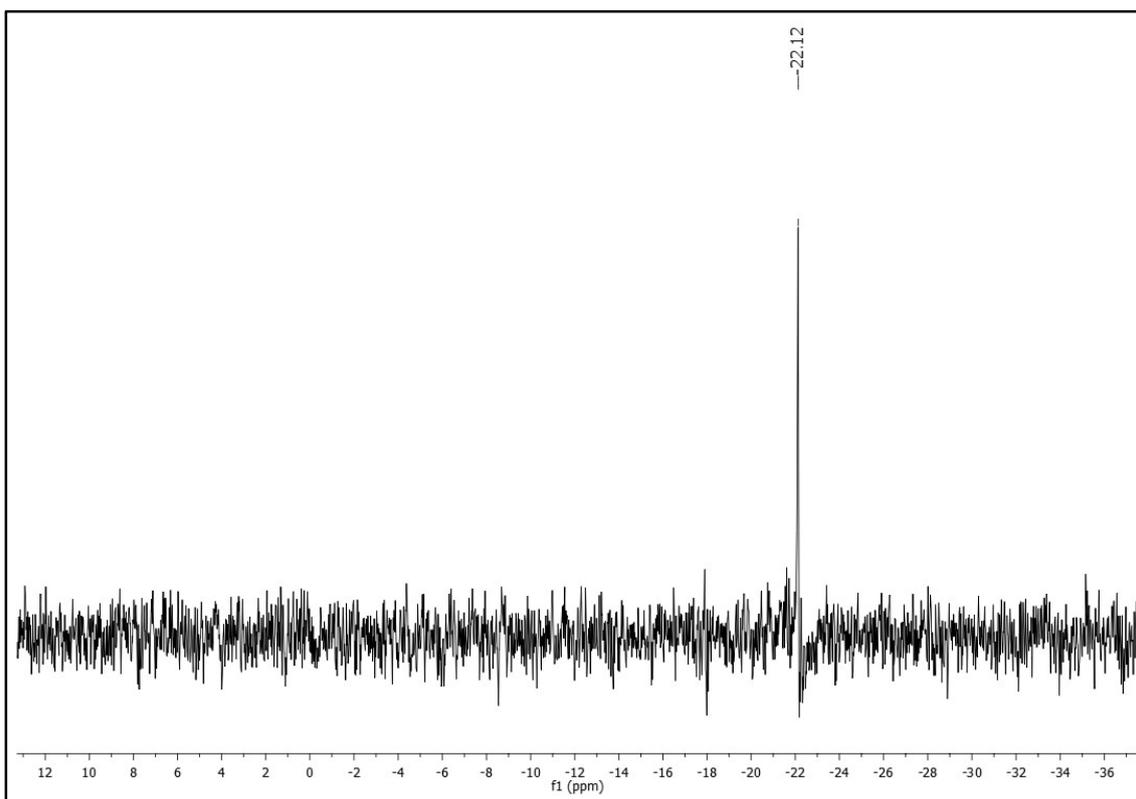
Anexo 124: ^{29}Si -RMN de la silica SR1T-30.

SR1R

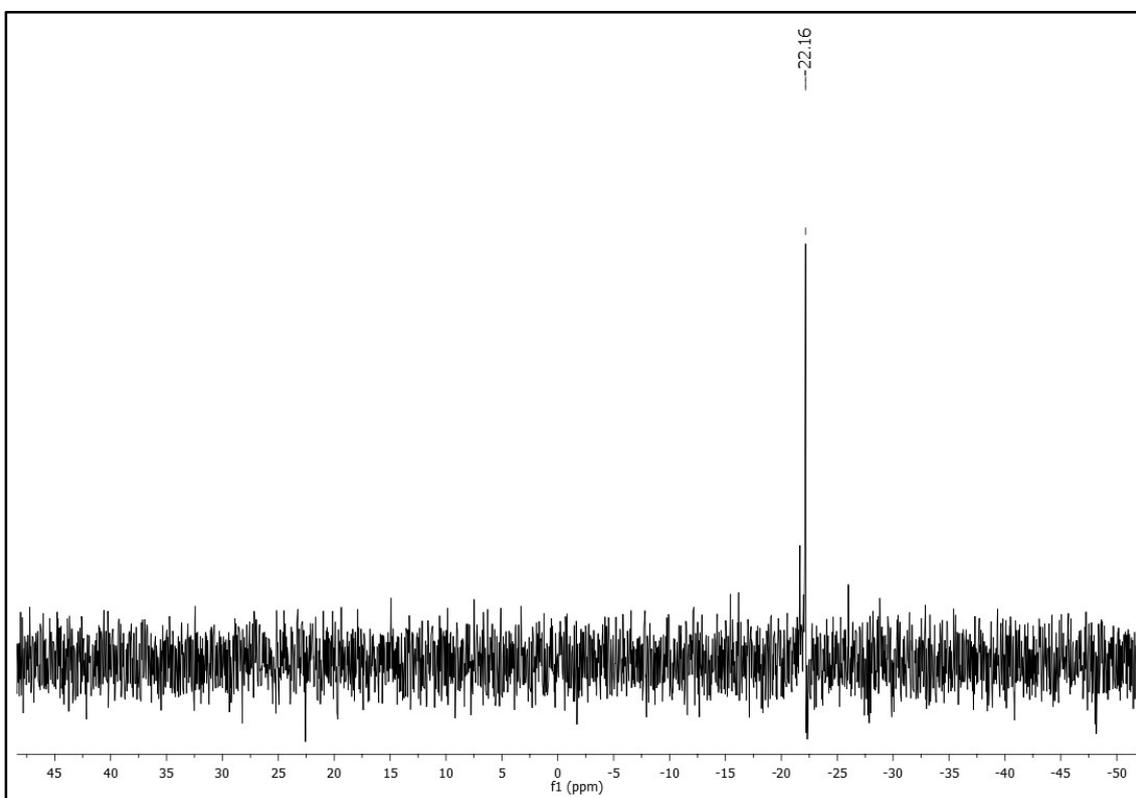


Anexo 125: ^{29}Si -RMN de la silica $\text{BuMD}_{x/2}\text{D}^{\text{H}}\text{D}_{x/2}\text{M}^{\text{Bu}}$.

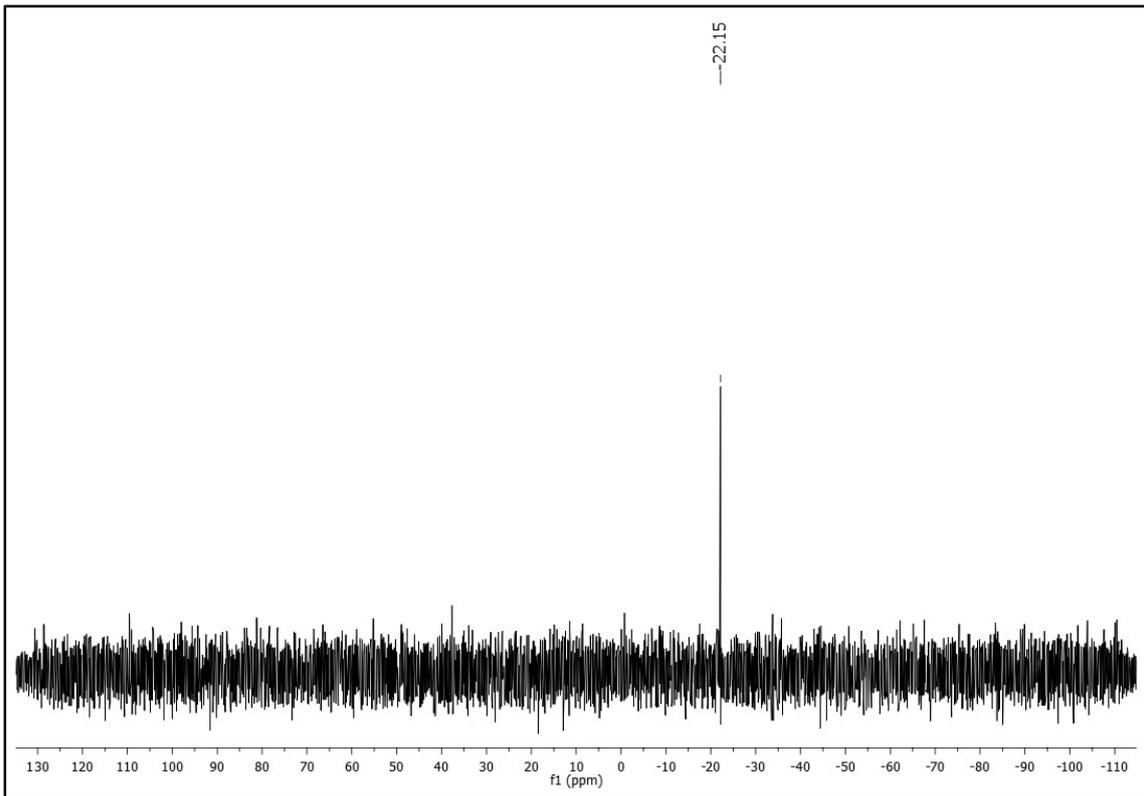
STL



Anexo 126: ^{29}Si -RMN de la silicona STL-20-H.

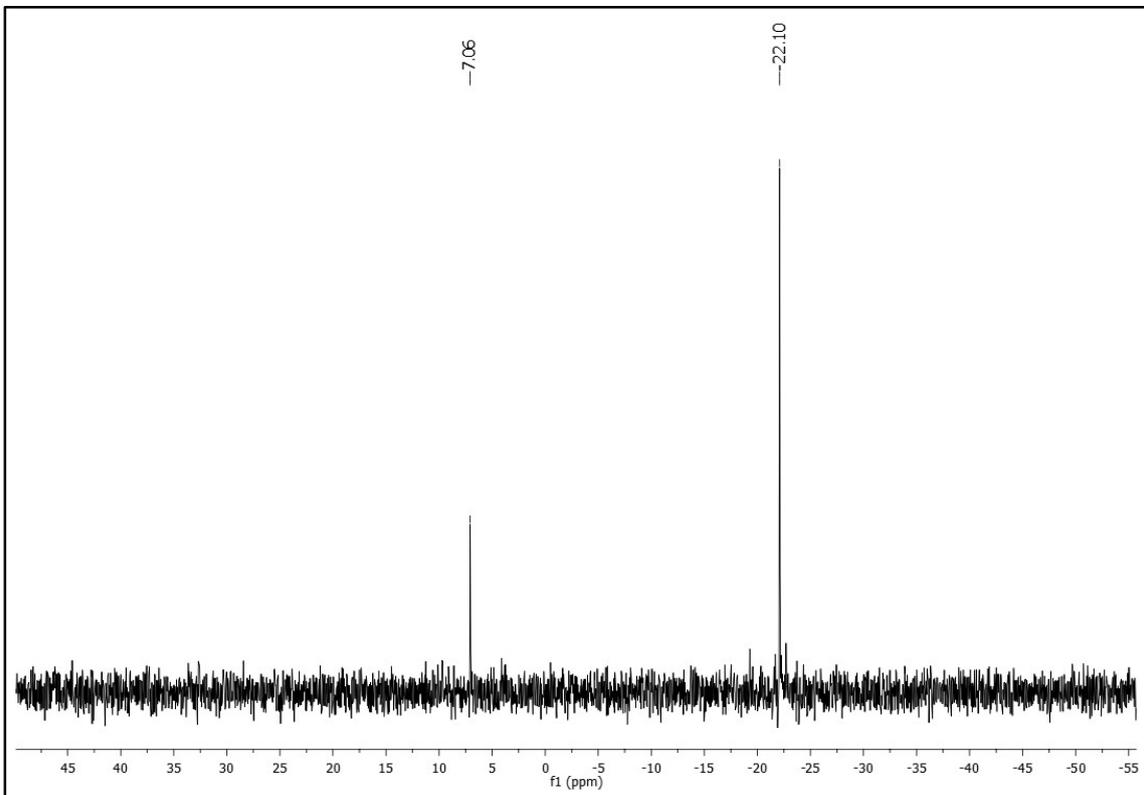


Anexo 127: ^{29}Si -RMN de la silicona STL-20-M.

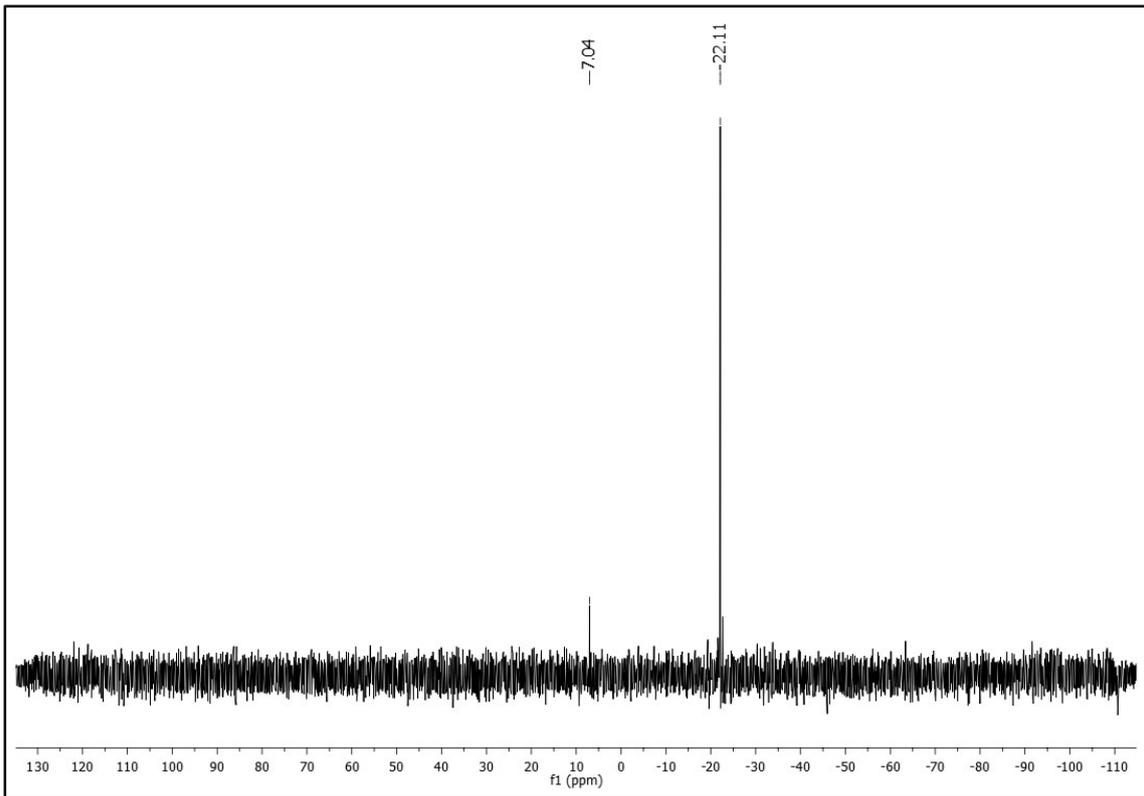


Anexo 128: ^{29}Si -RMN de la silica STL-20-A.

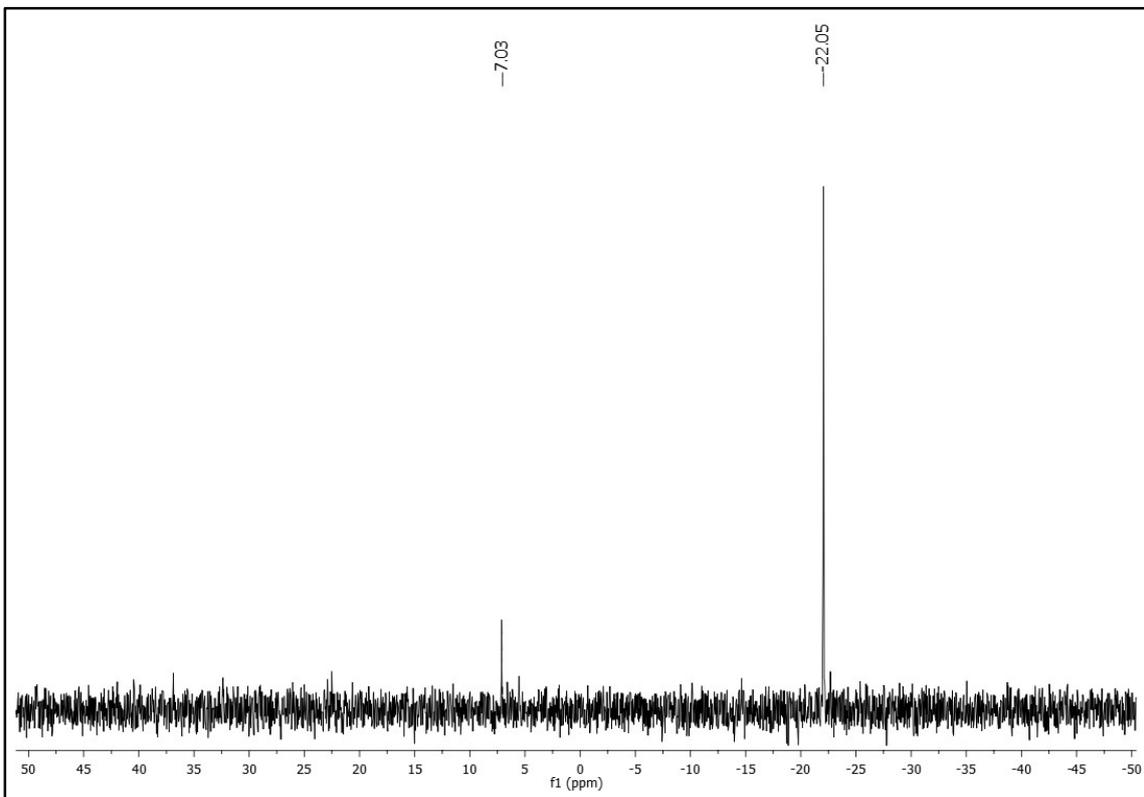
STR



Anexo 129: ^{29}Si -RMN de la silica STR-2530-H.

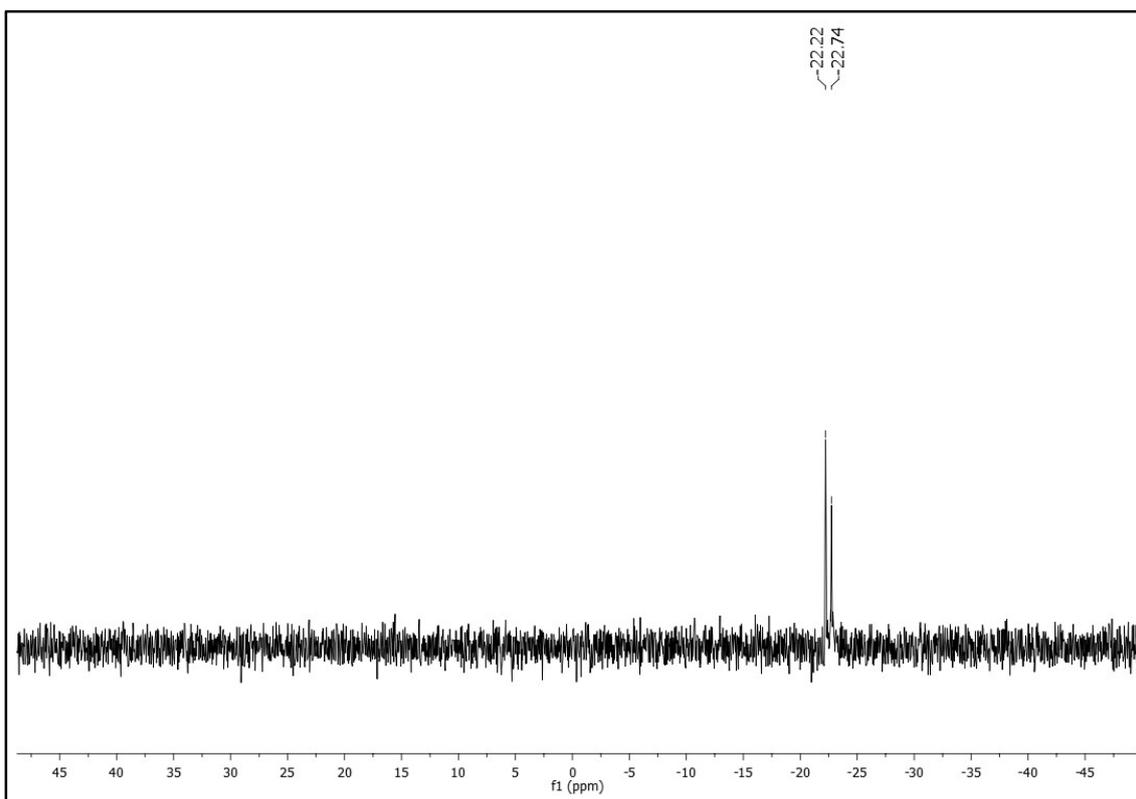


Anexo 130: ^{29}Si -RMN de la silica STR-2530-M.



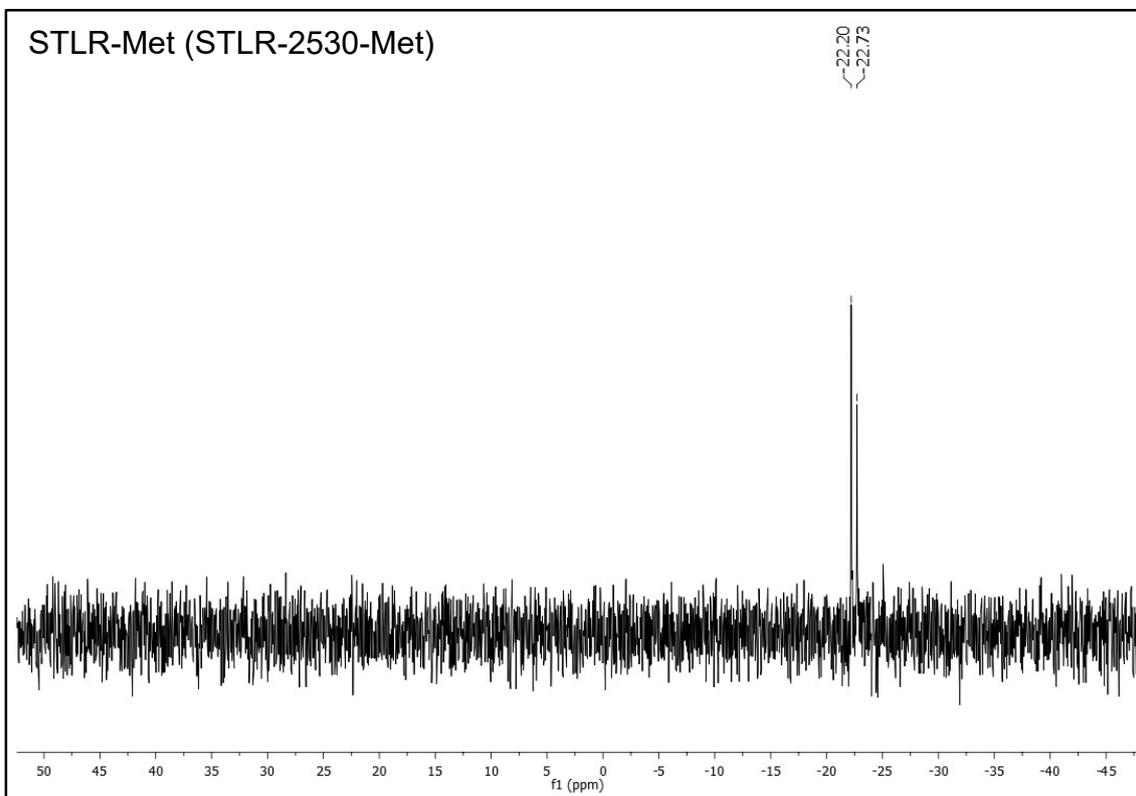
Anexo 131: ^{29}Si -RMN de la silica STR-2530-A.

STLR

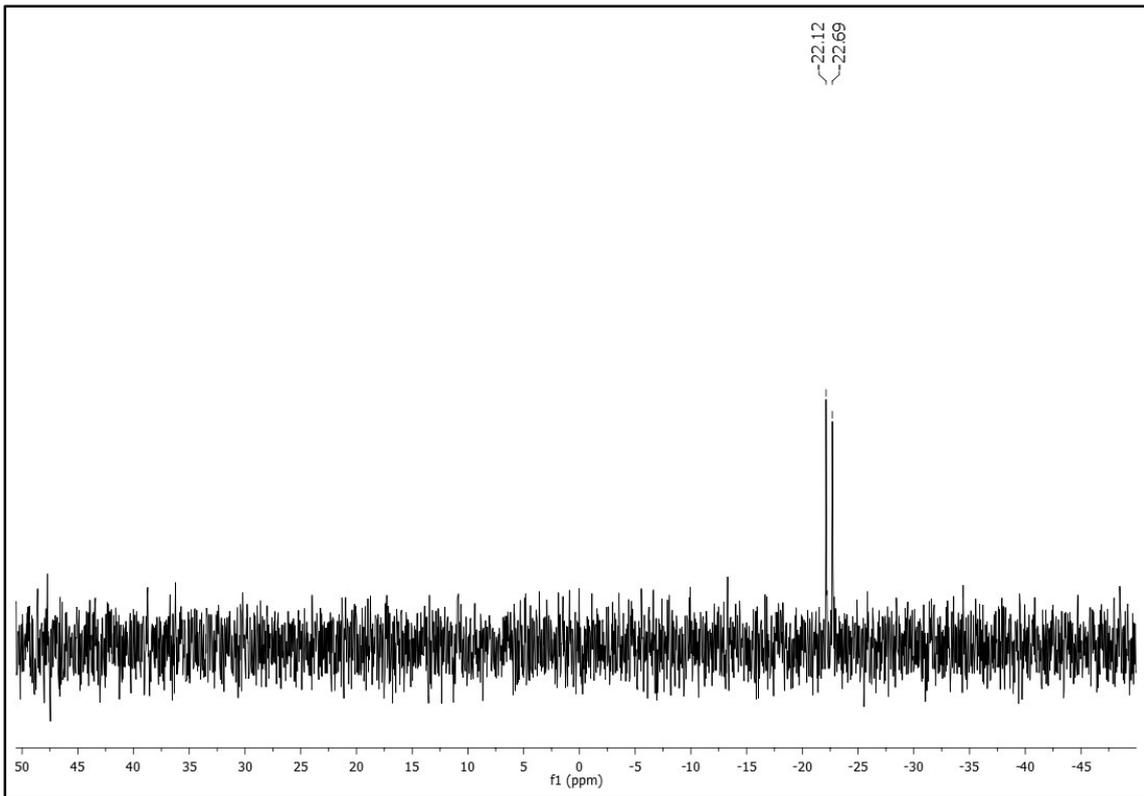


Anexo 132: ^{29}Si -RMN de la silicona STLR-2530-H.

STLR-Met (STLR-2530-Met)

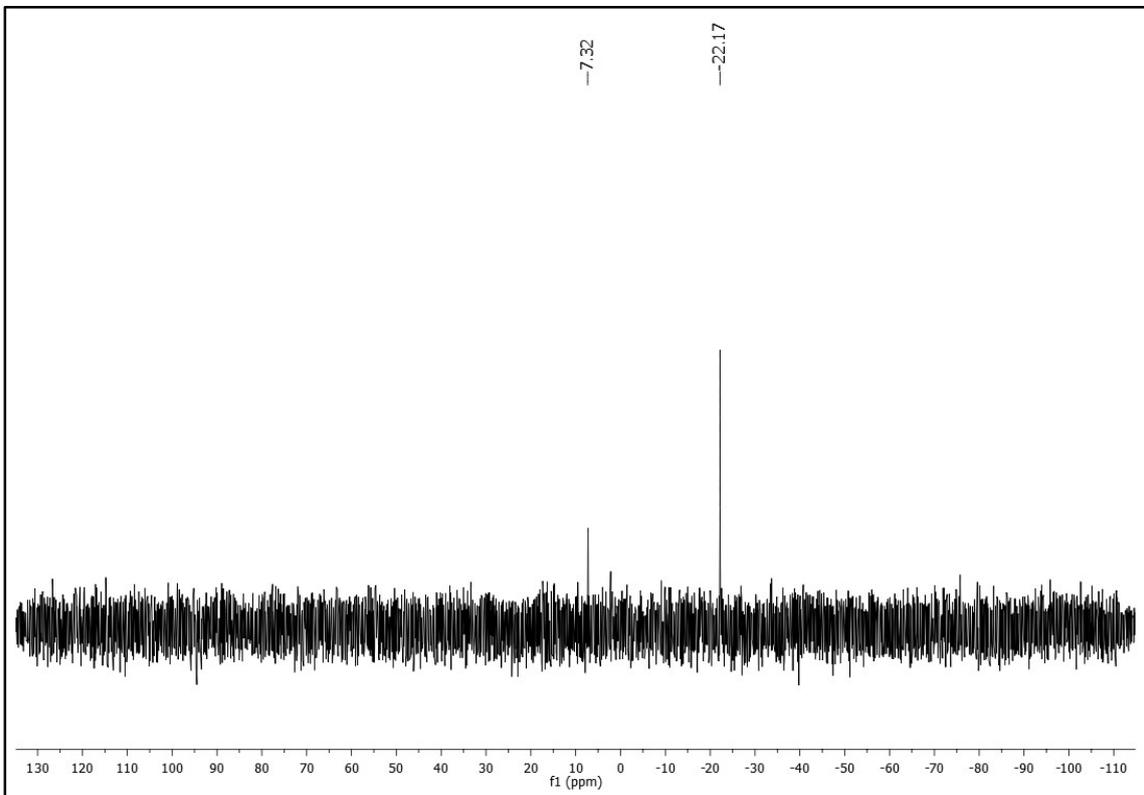


Anexo 133: ^{29}Si -RMN de la silicona STLR-2530-M.

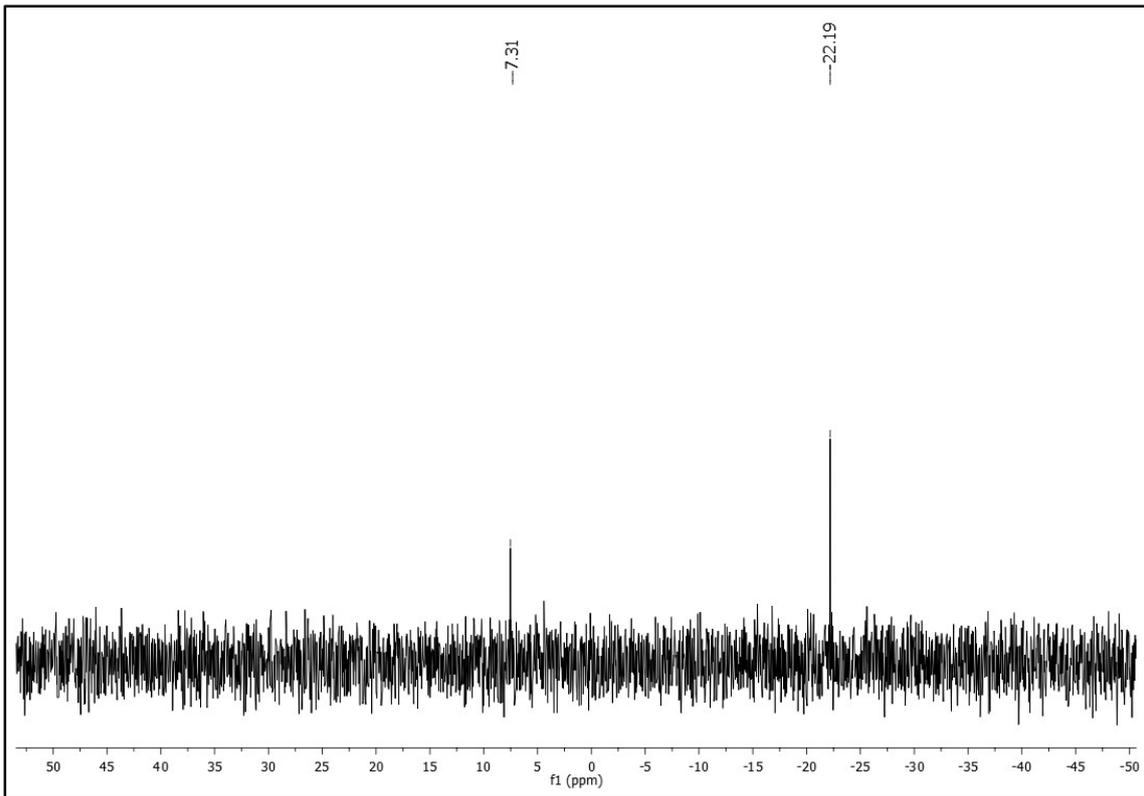


Anexo 134: ^{29}Si -RMN de la silicona STLR-2530-A.

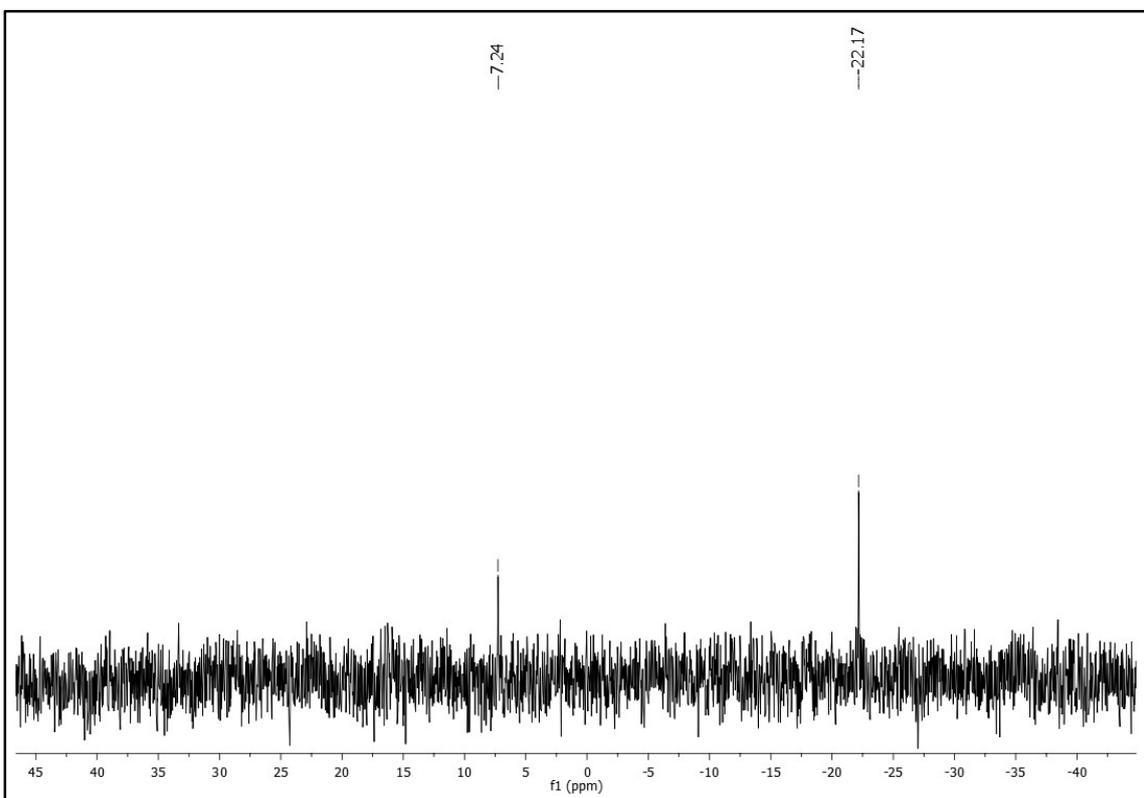
ST1T



Anexo 135: ^{29}Si -RMN de la silicona ST1T-9-H.

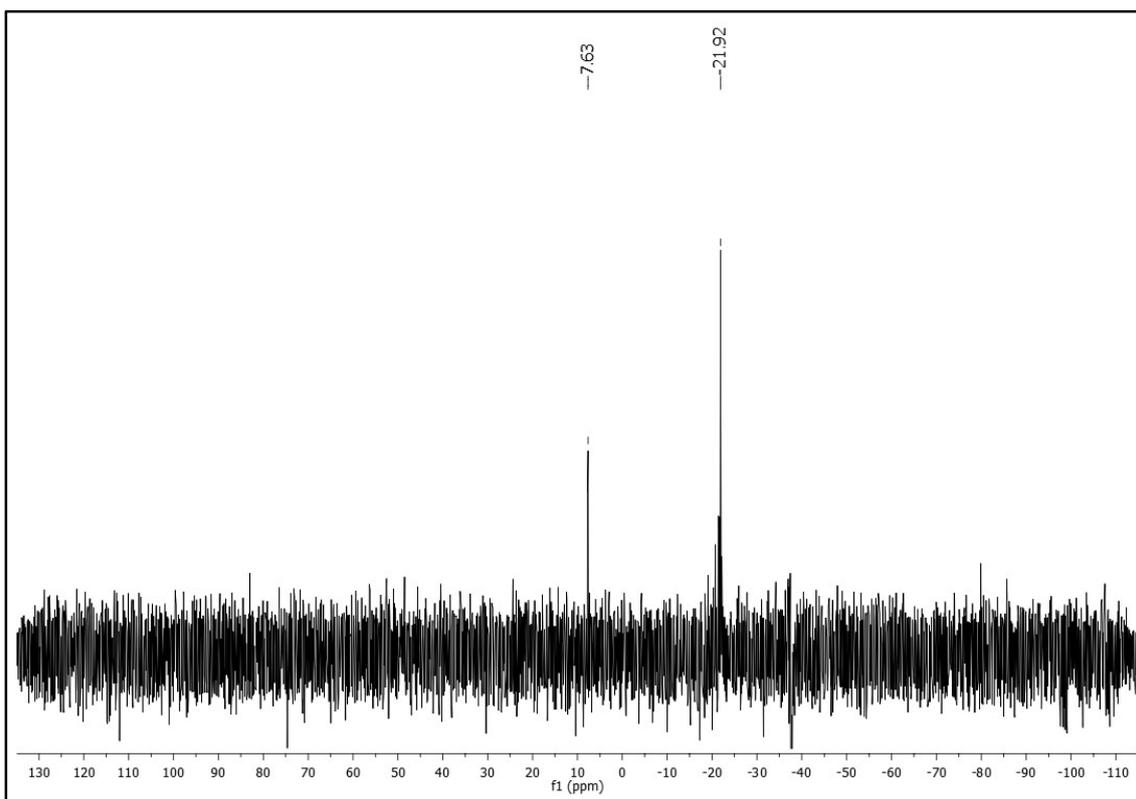


Anexo 136: ^{29}Si -RMN de la sílica ST1T-9-M.

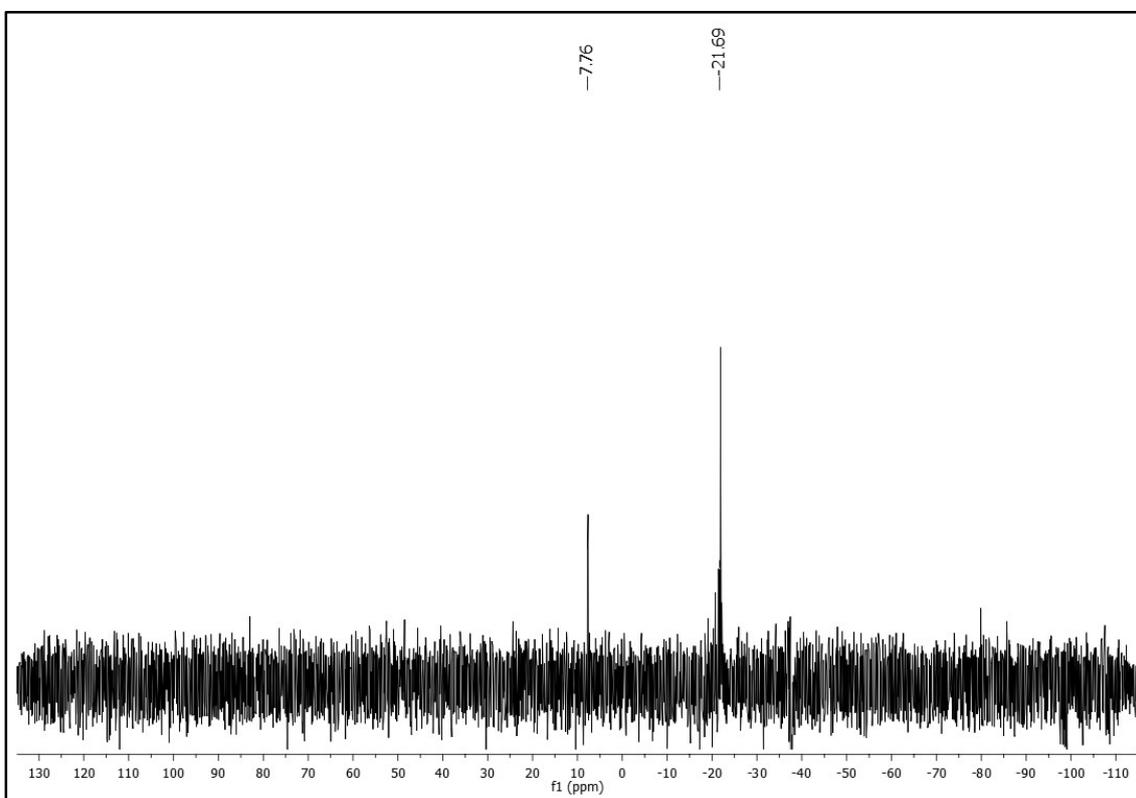


Anexo 137: ^{29}Si -RMN de la sílica ST1T-9-A.

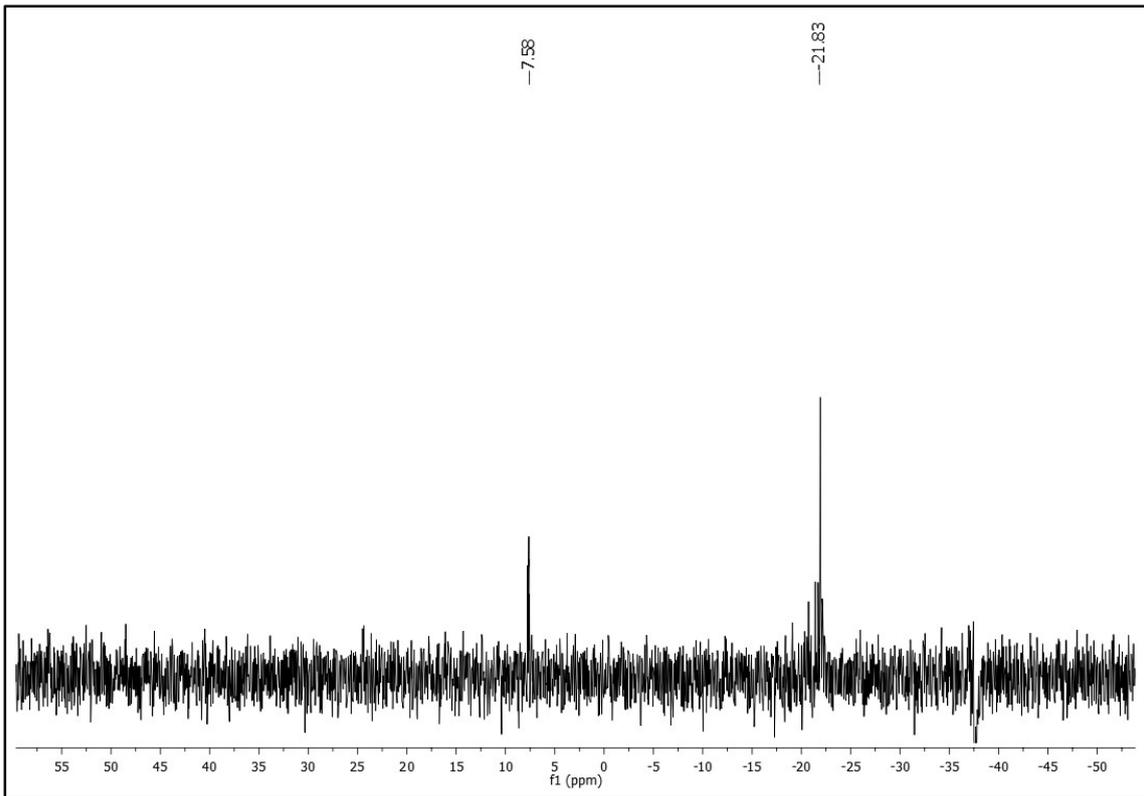
ST1R



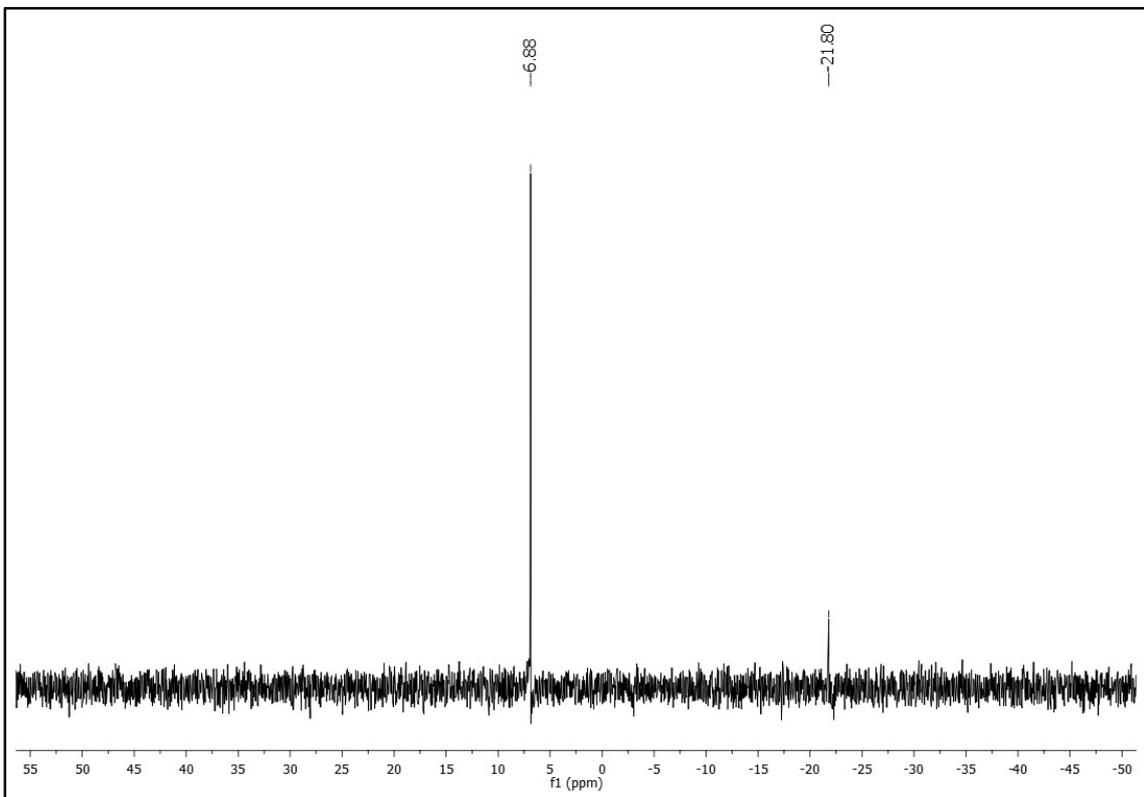
Anexo 138: ^{29}Si -RMN de la silicona ST1R-Bu-H.



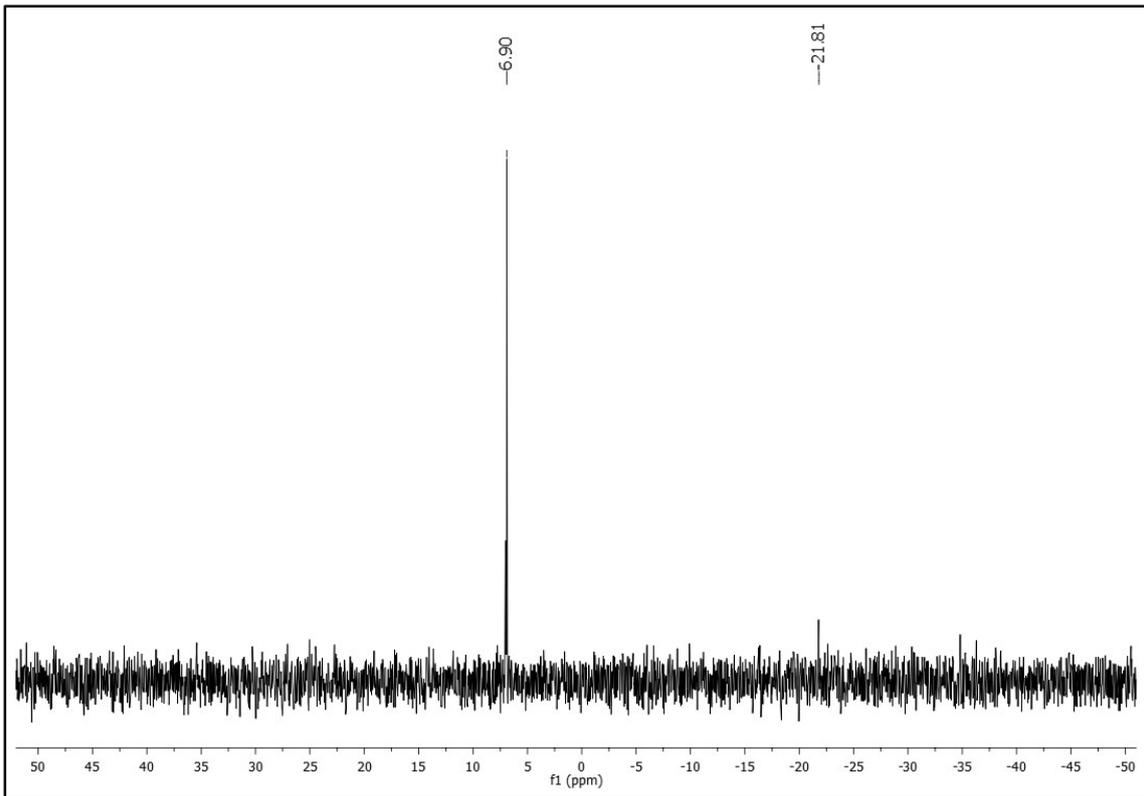
Anexo 139: ^{29}Si -RMN de la silicona ST1R-Bu-M.



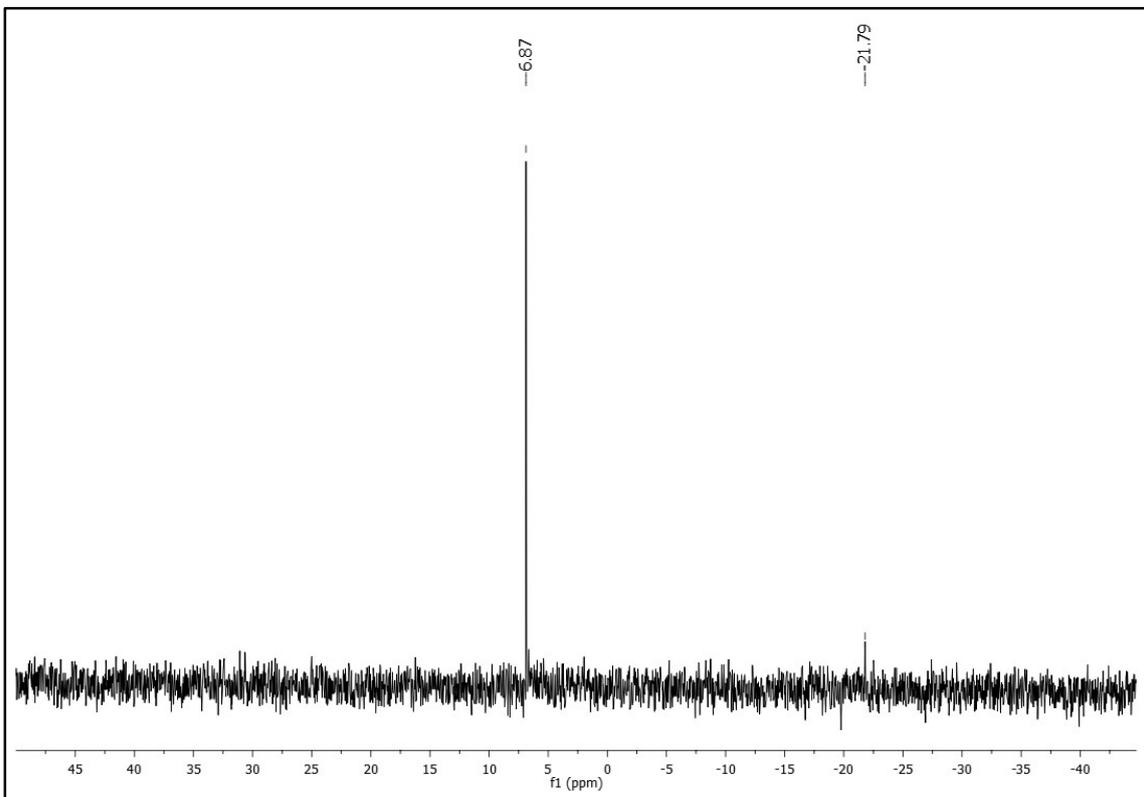
Anexo 140: ^{29}Si -RMN de la silicona ST1R-Bu-A.



Anexo 141: ^{29}Si -RMN de la silicona ST1R-Me-H.



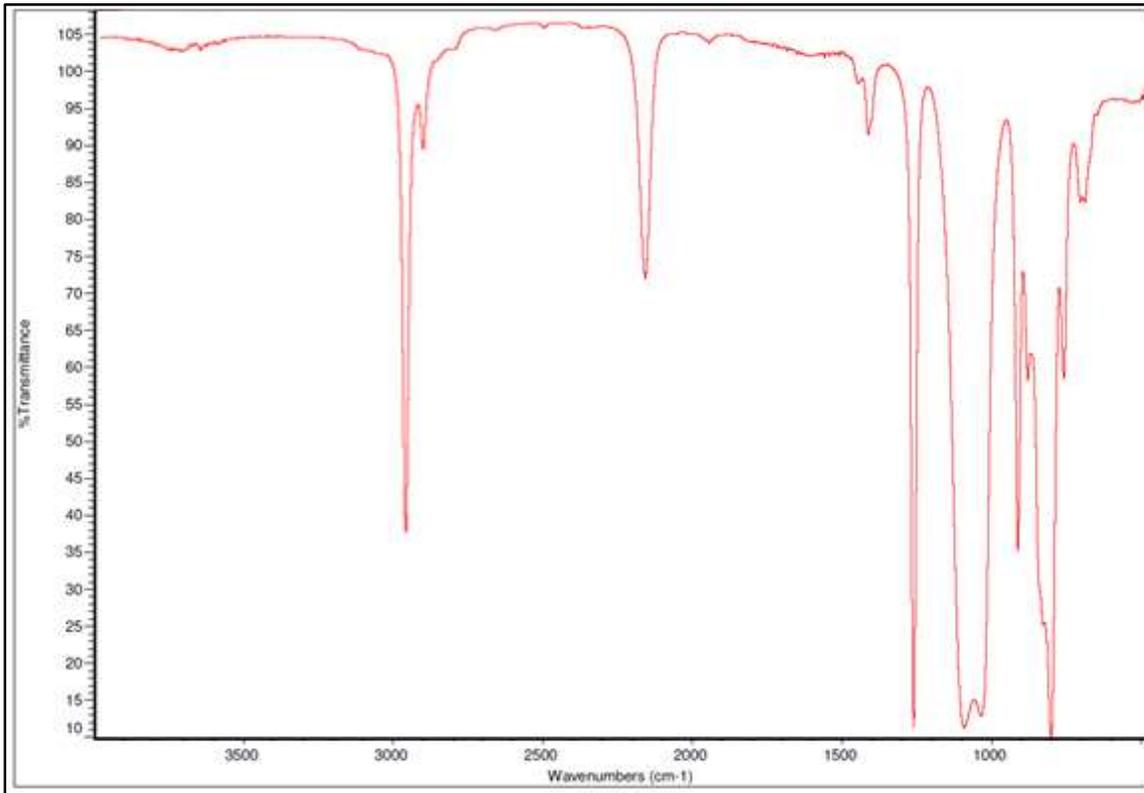
Anexo 142: ^{29}Si -RMN de la sílica ST1R-Me-M.



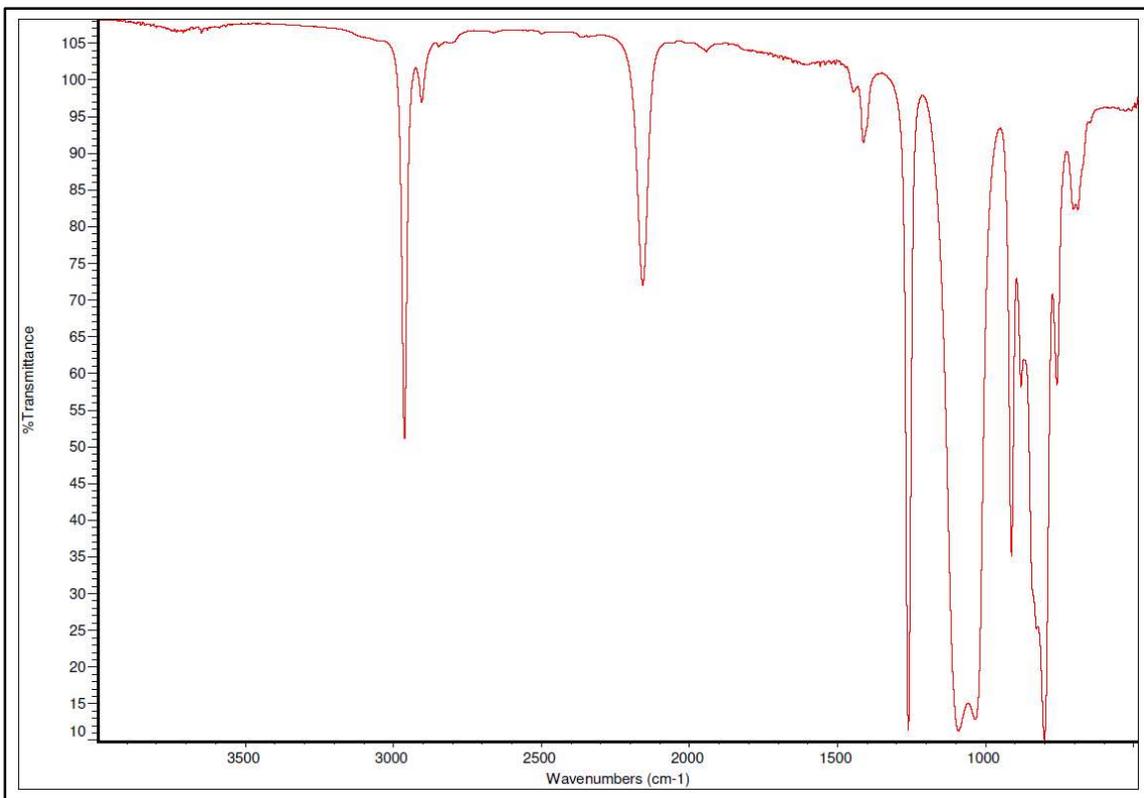
Anexo 143: ^{29}Si -RMN de la sílica ST1R-Me-A.

FT-IR

SRL

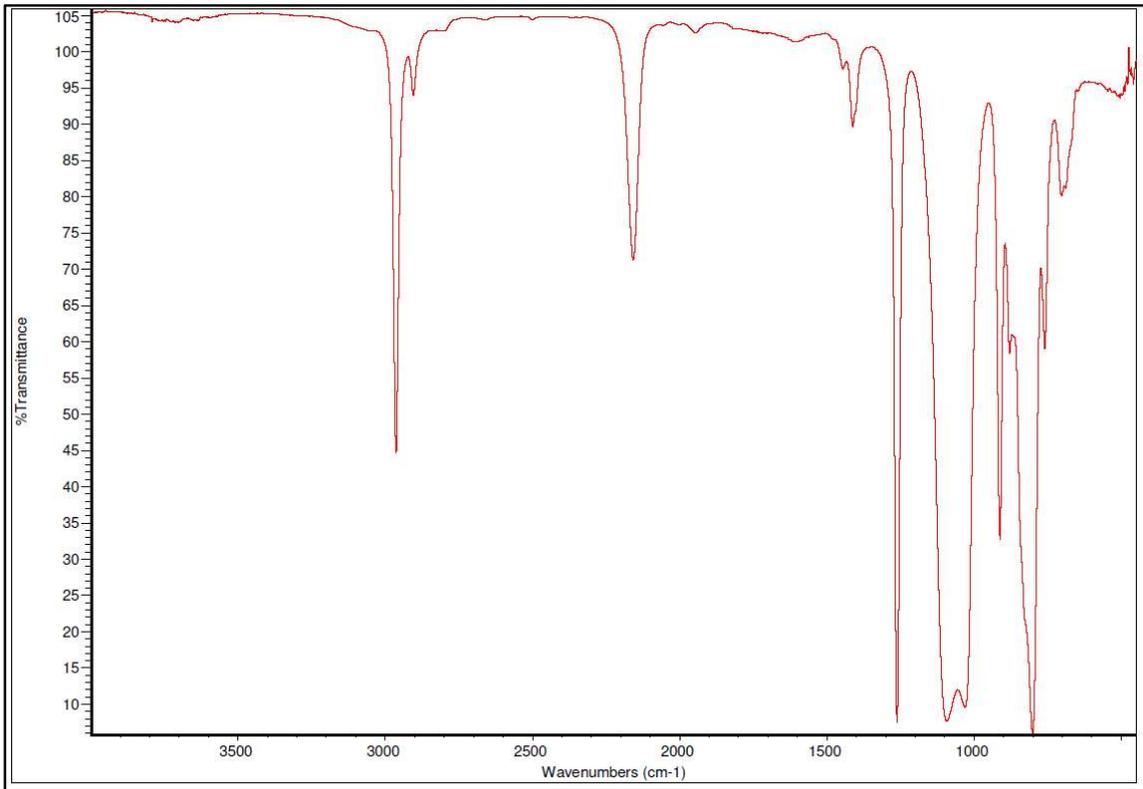


Anexo 144: FT-IR de SRL-05.

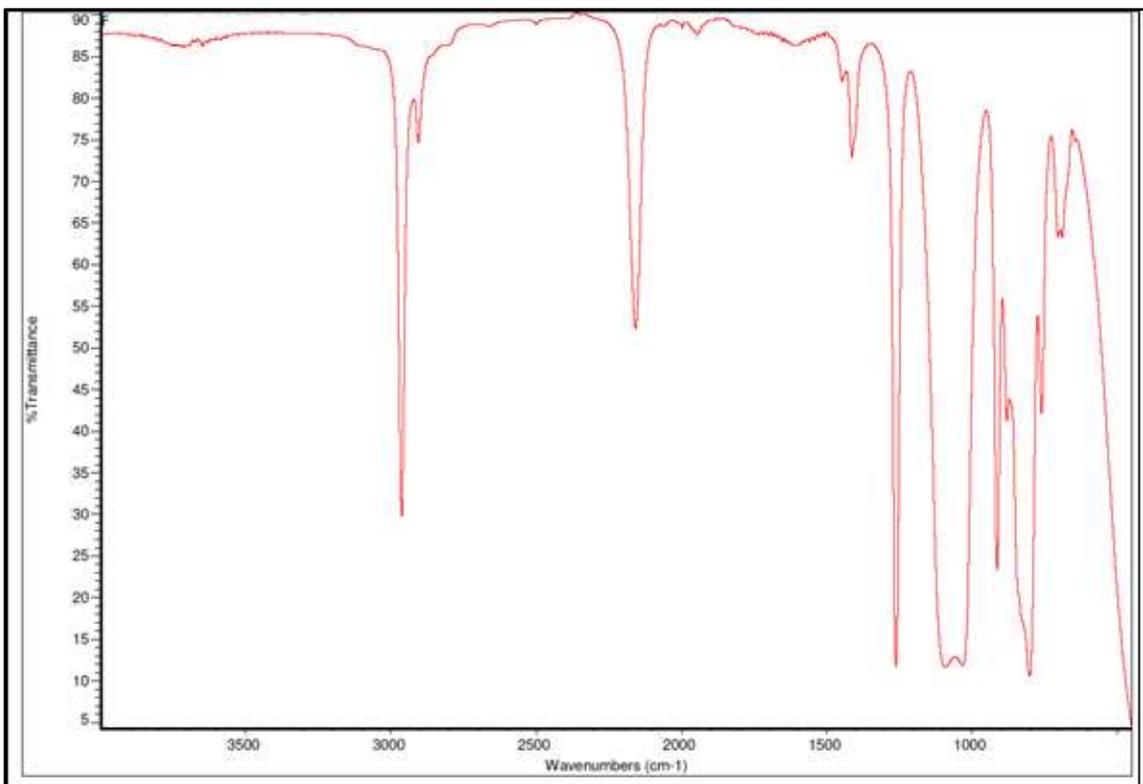


Anexo 145: FT-IR de SRL-25.

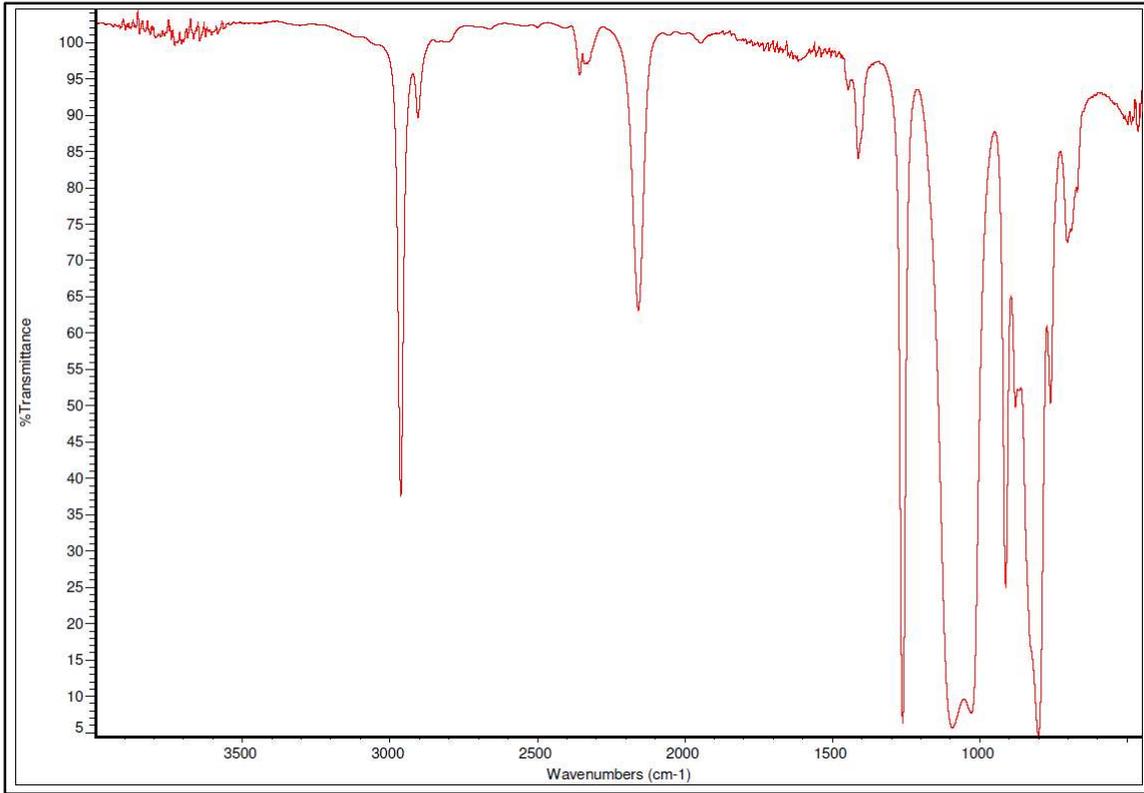
SRR



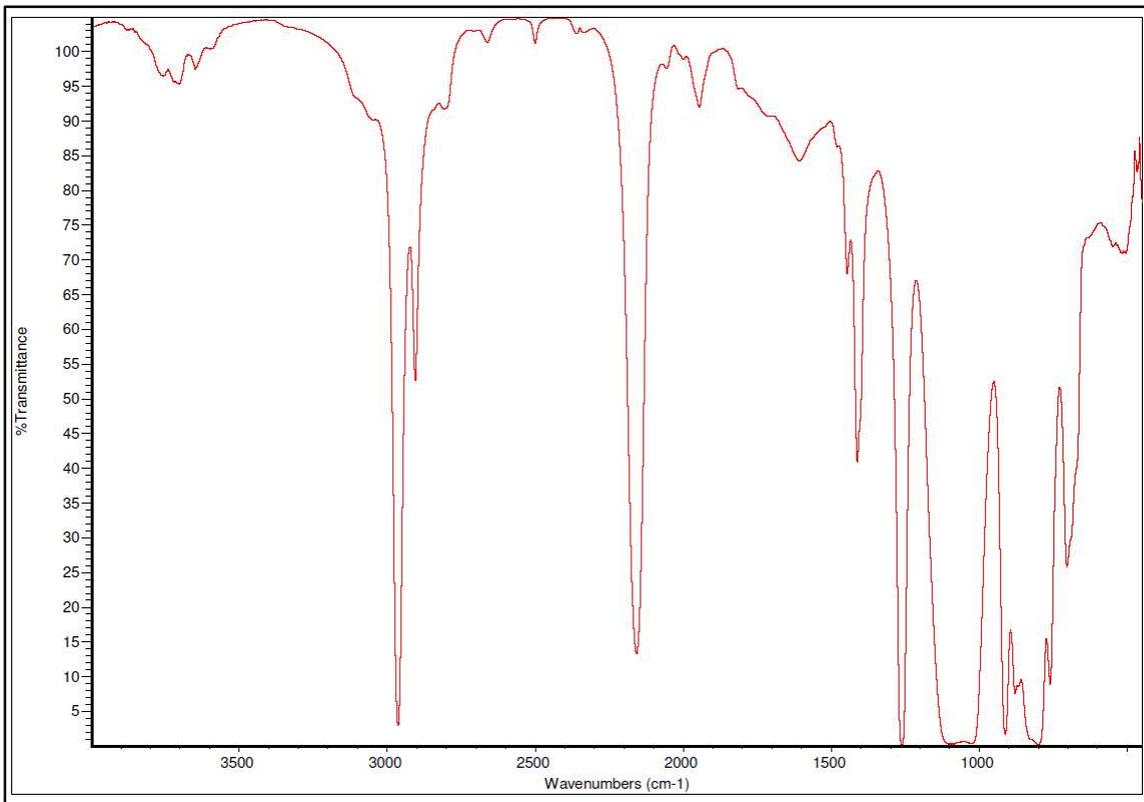
Anexo 146: FT-IR de SRR-1515.



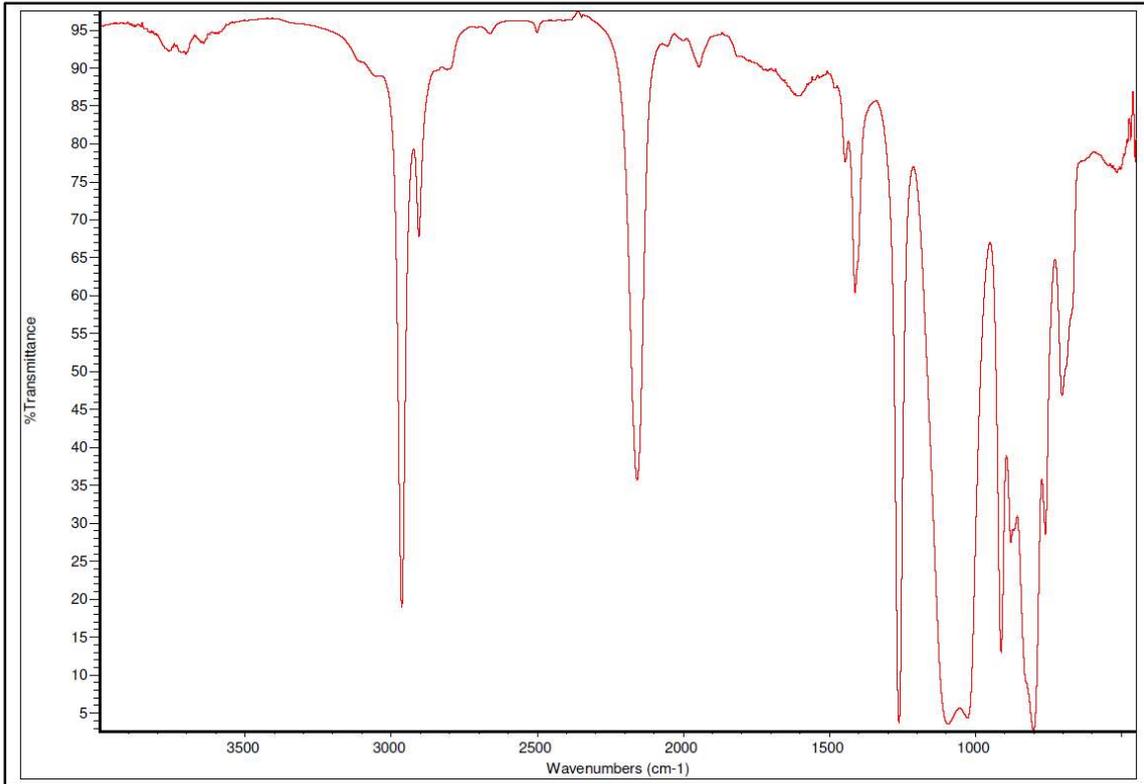
Anexo 147: FT-IR de SRR-1530.



Anexo 148: FT-IR de SRR-2530.

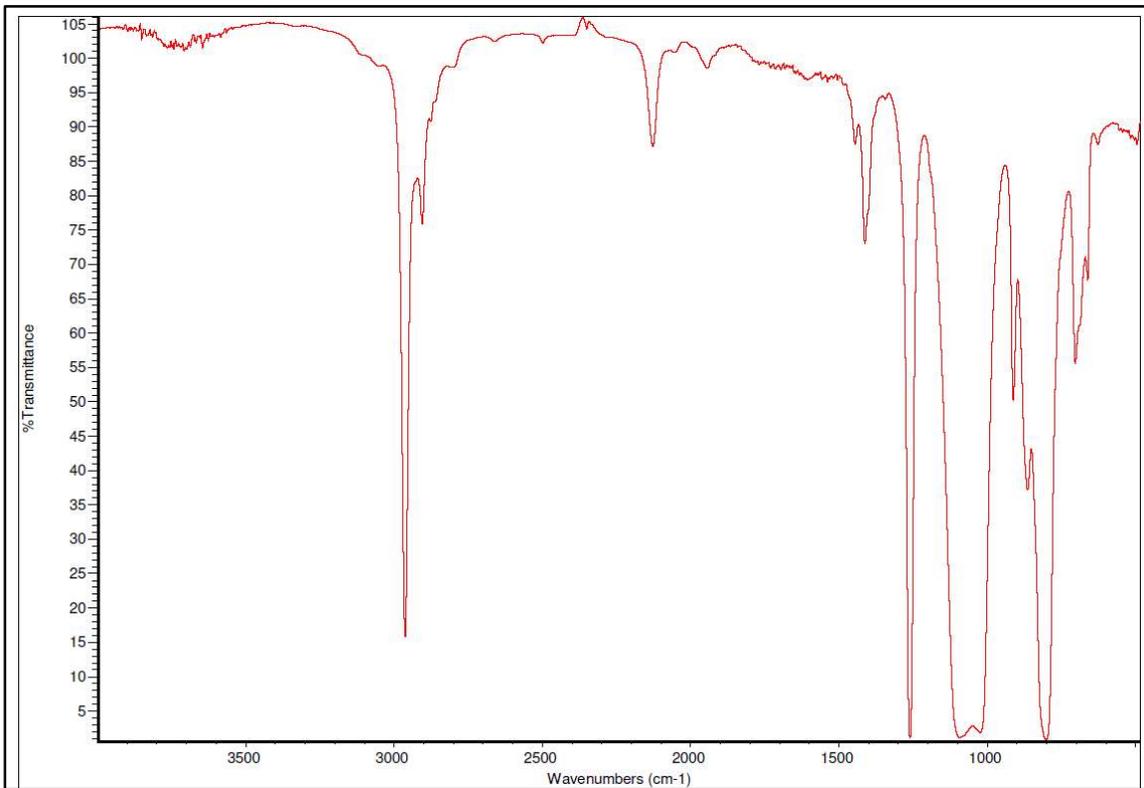


Anexo 149: FT-IR de SRR-5030.



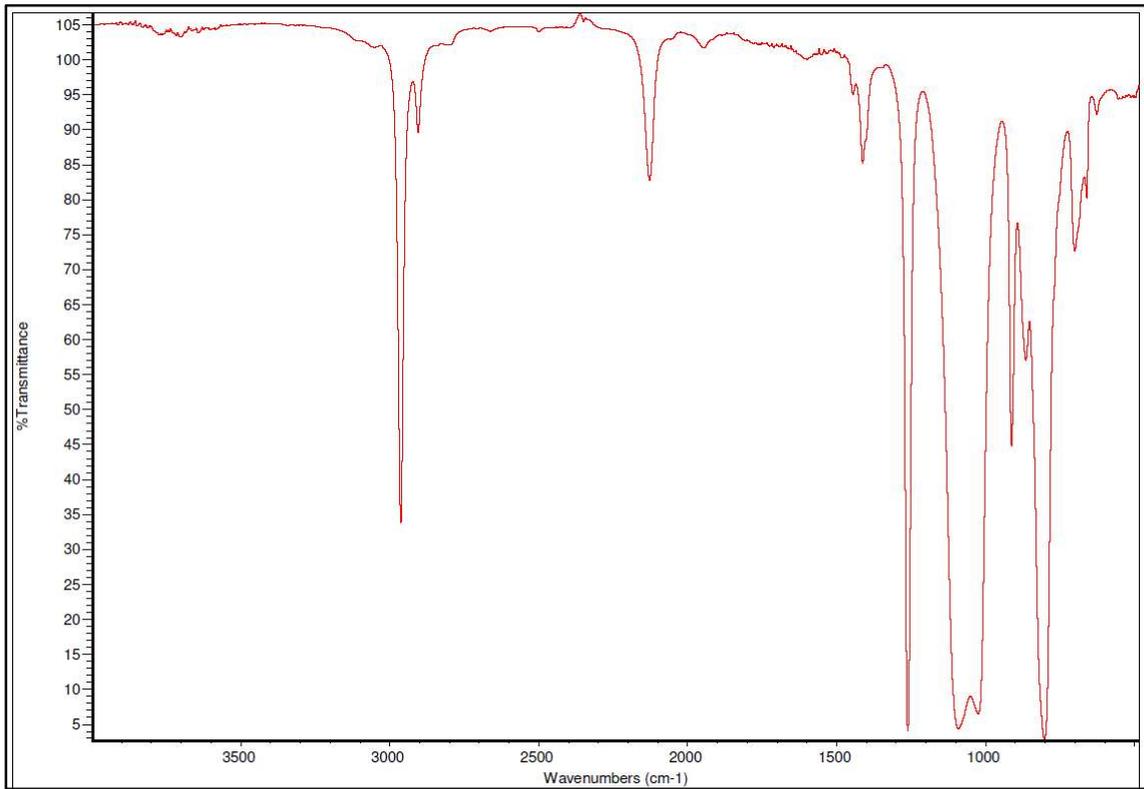
Anexo 150: FT-IR de SRR-8030.

SRLR



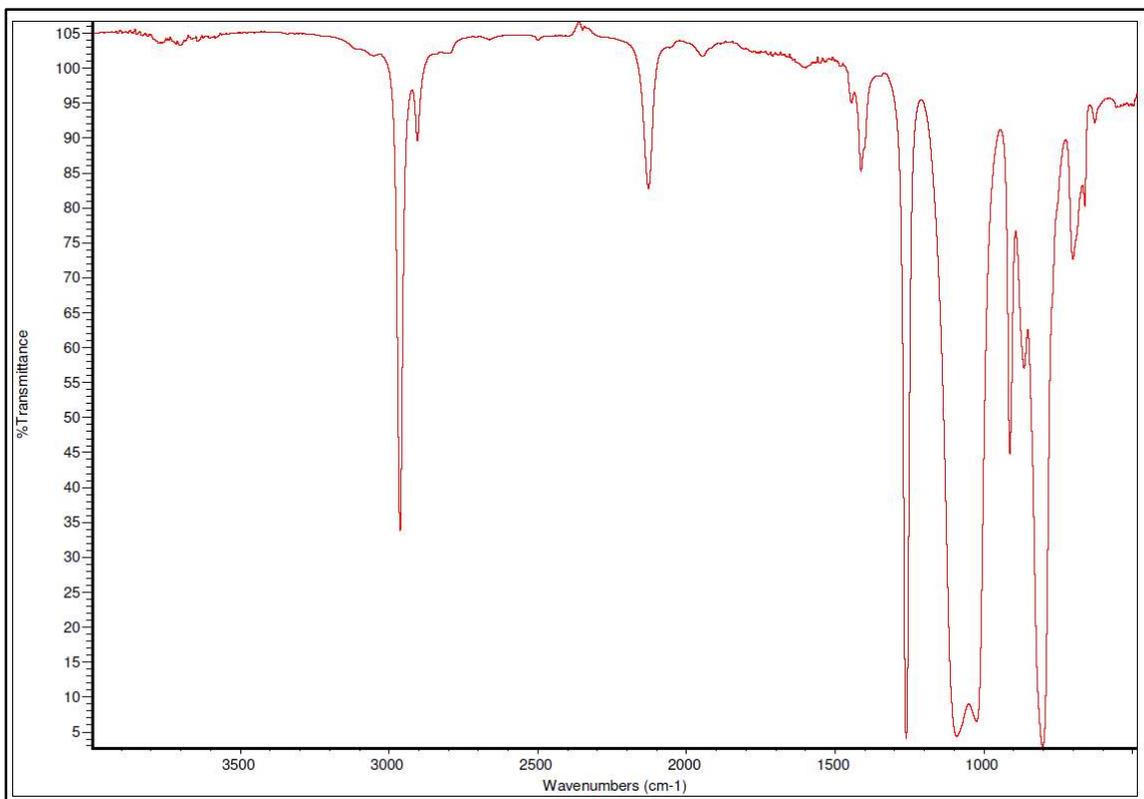
Anexo 151: FT-IR de SRLR-1530.

SR1T



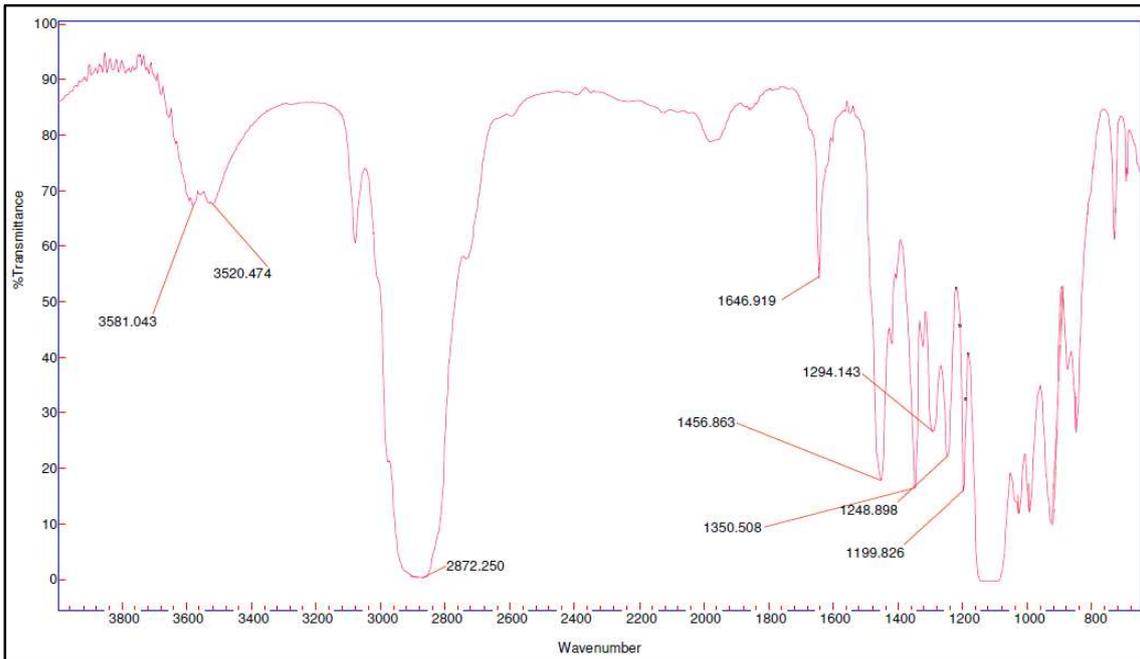
Anexo 152: FT-IR de SR1T-9.

SR1R



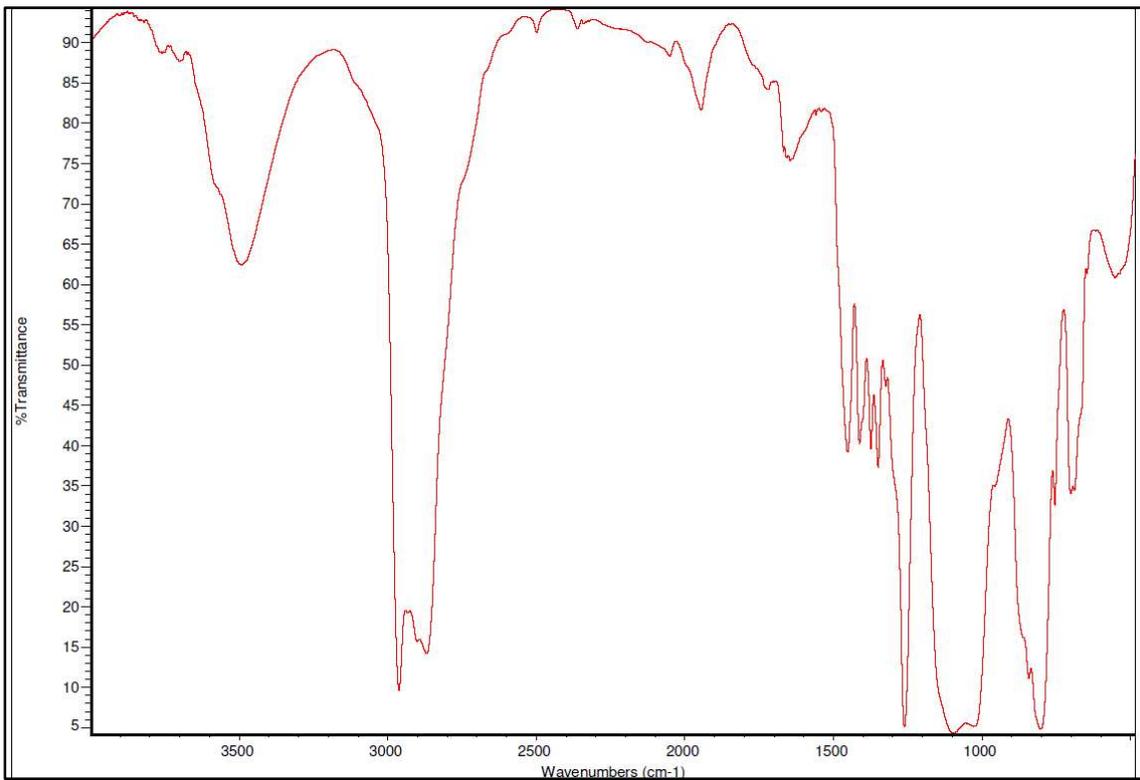
Anexo 153: FT-IR de ^{Bu}MD_xD^HD_xM^{Bu}.

RAI

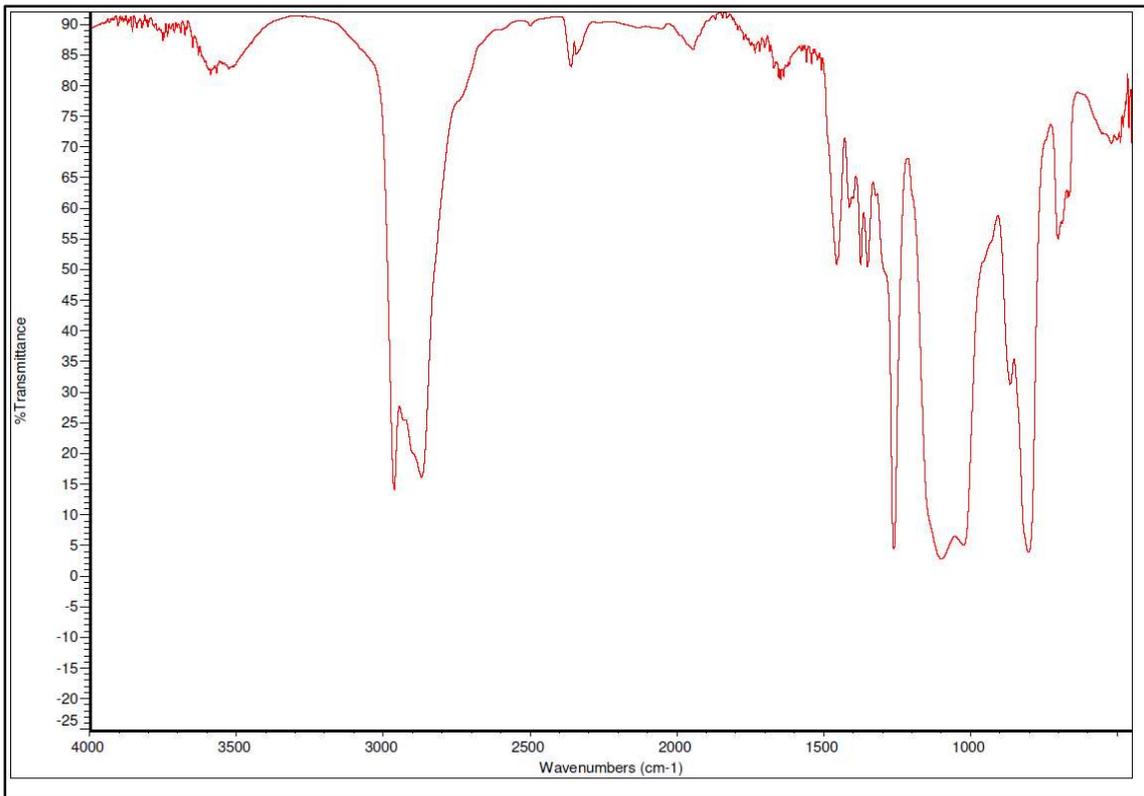


Anexo 154: FT-IR de RAI-3.

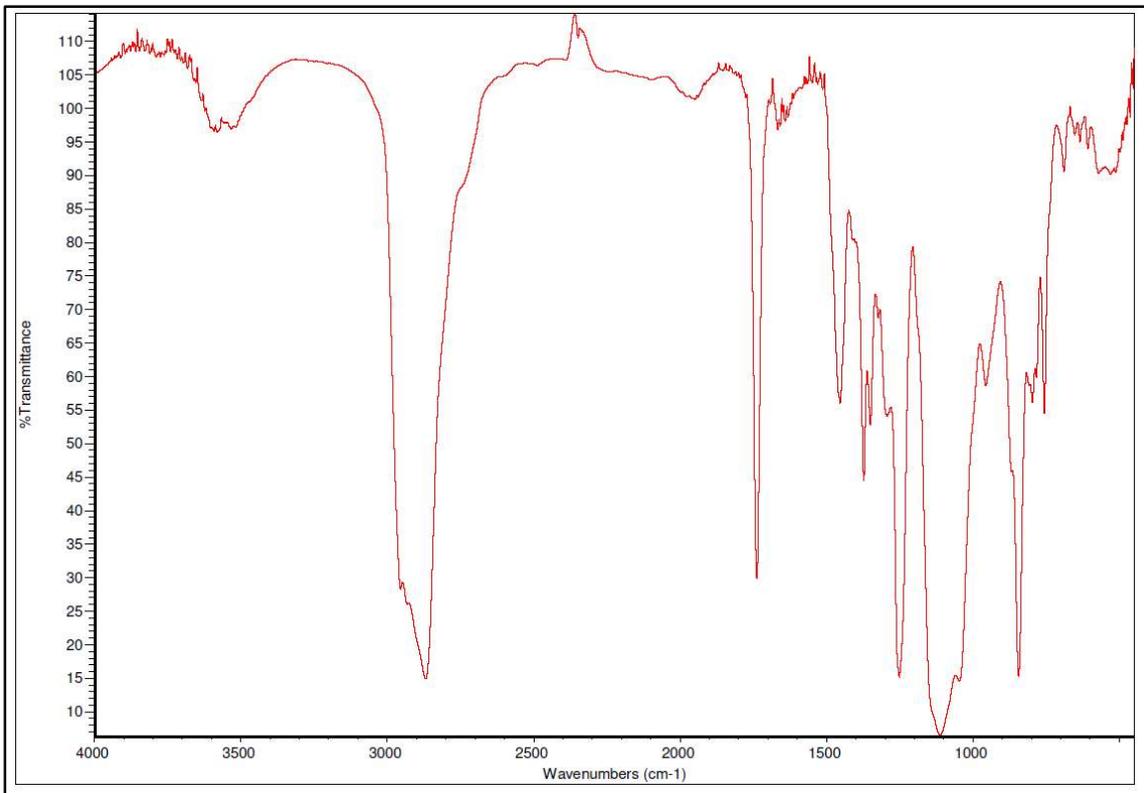
STL



Anexo 155: FT-IR de STL-10-H.

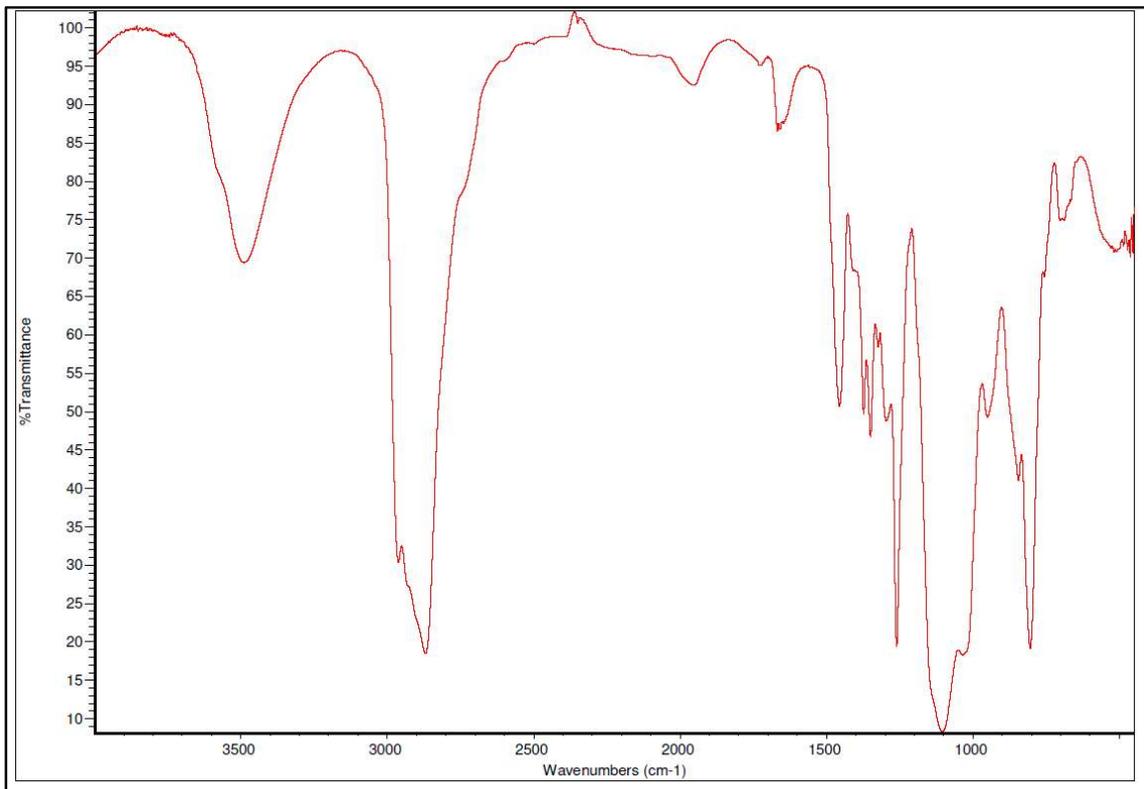


Anexo 156: FT-IR de STL-10-M.

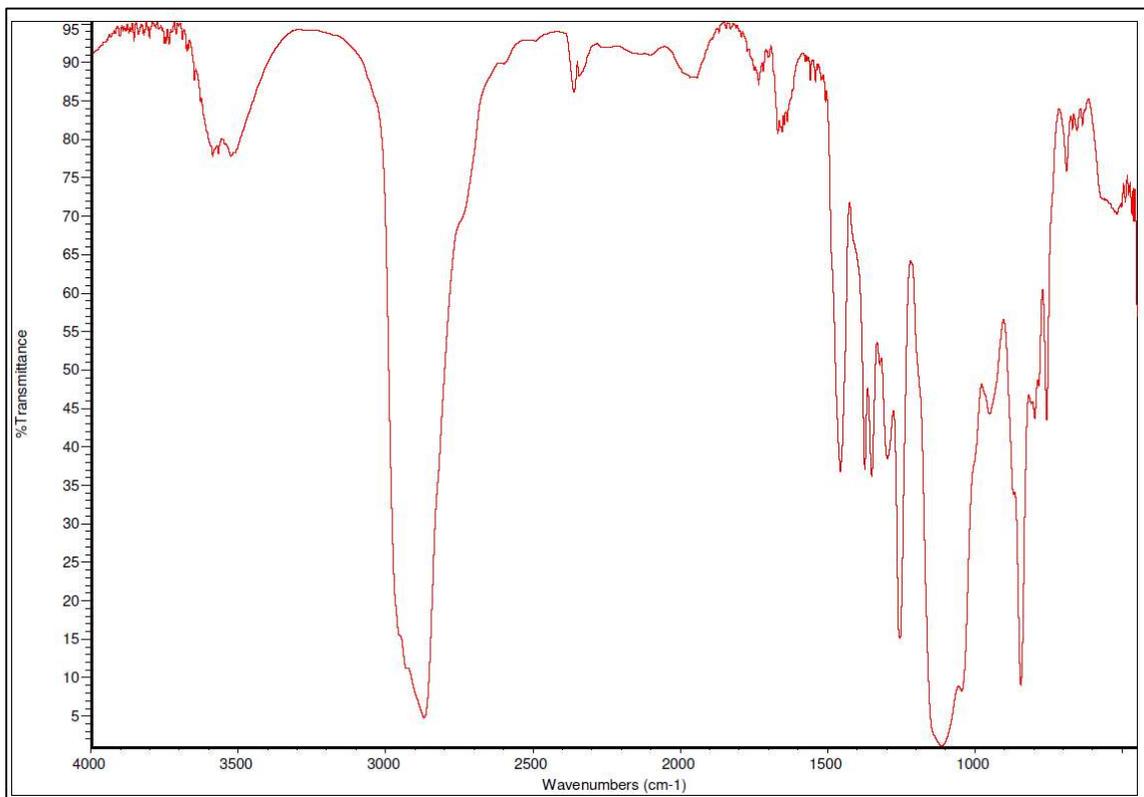


Anexo 157: FT-IR de STL-10-A.

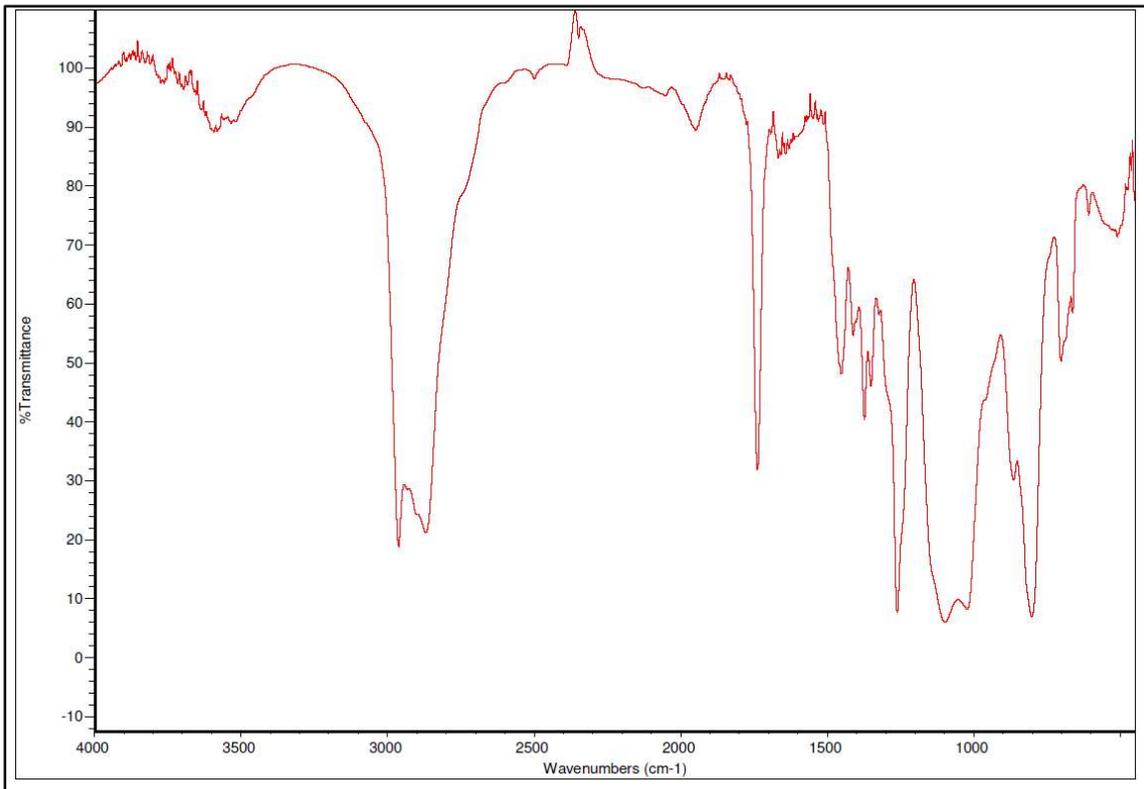
STR



Anexo 158: FT-IR de STR-2530-H.

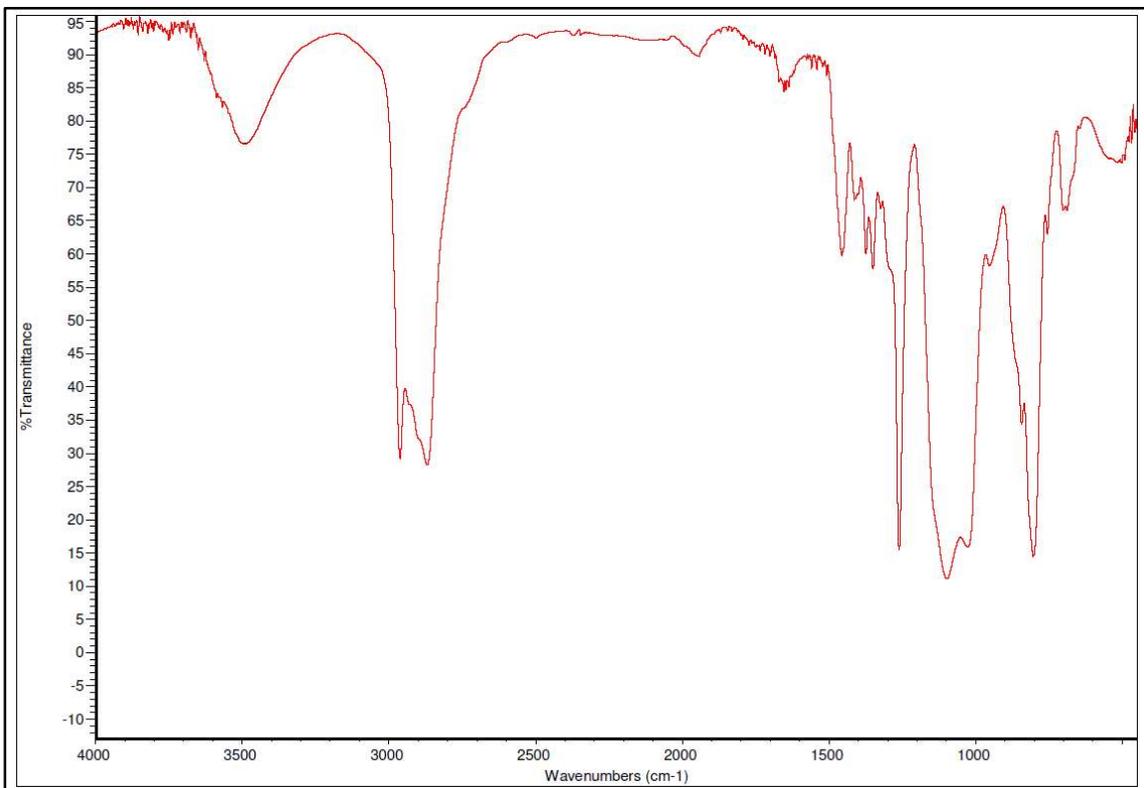


Anexo 159: FT-IR de STR-2530-M.

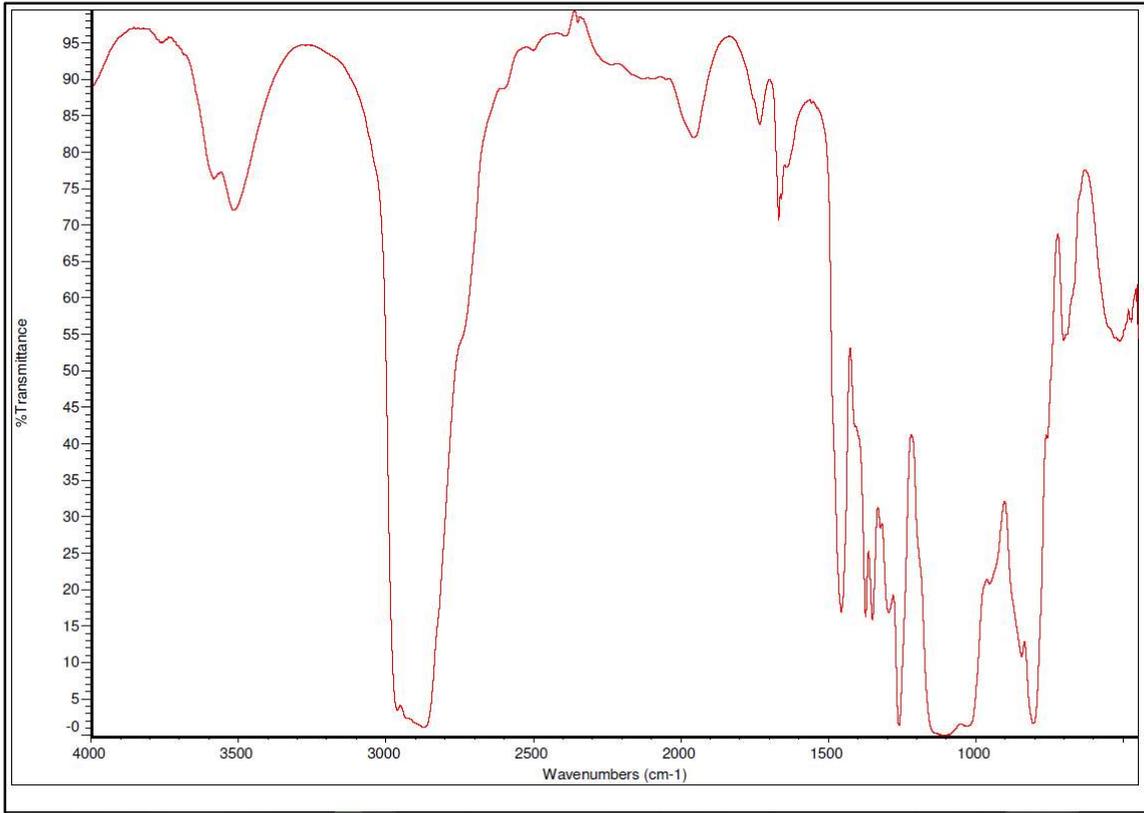


Anexo 160: FT-IR de STR-2530-A.

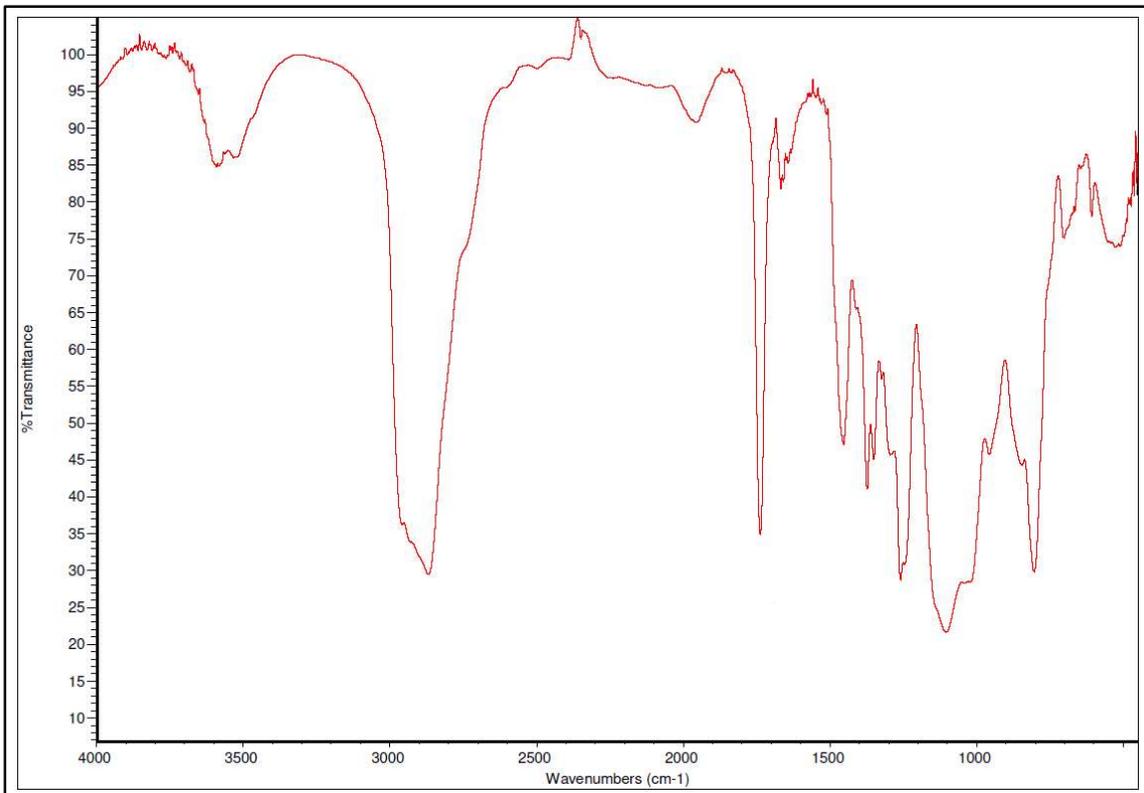
STLR



Anexo 161: FT-IR de STLR-2530-H.

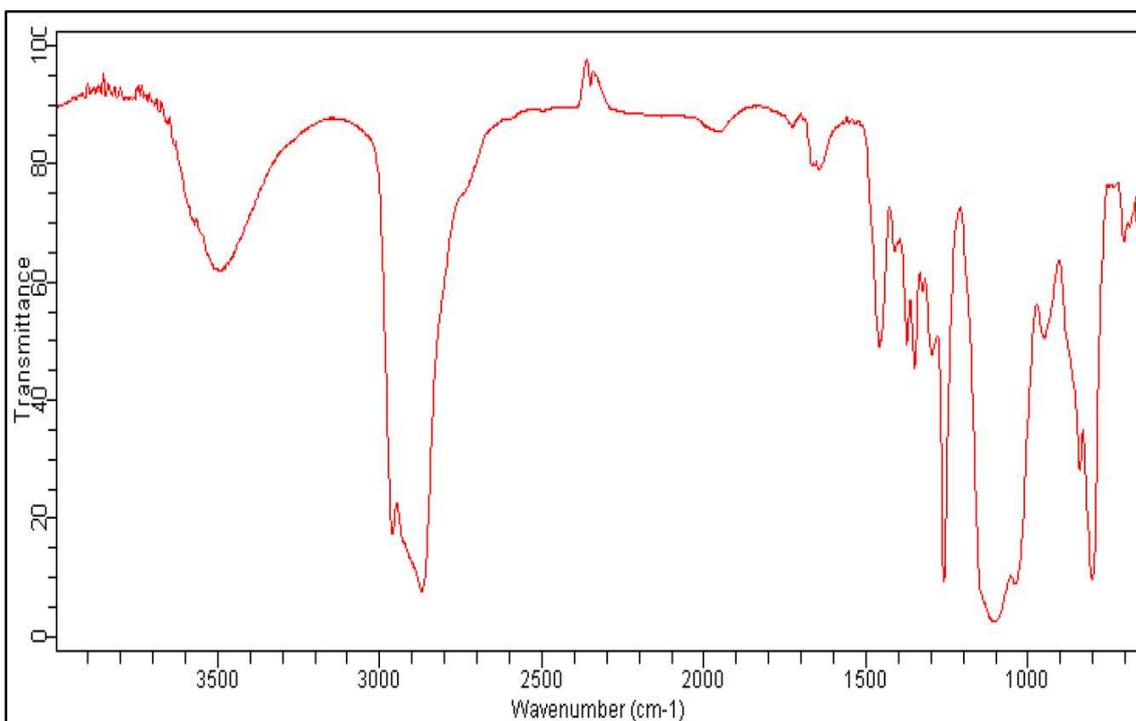


Anexo 162: FT-IR de STLR-2530-M.

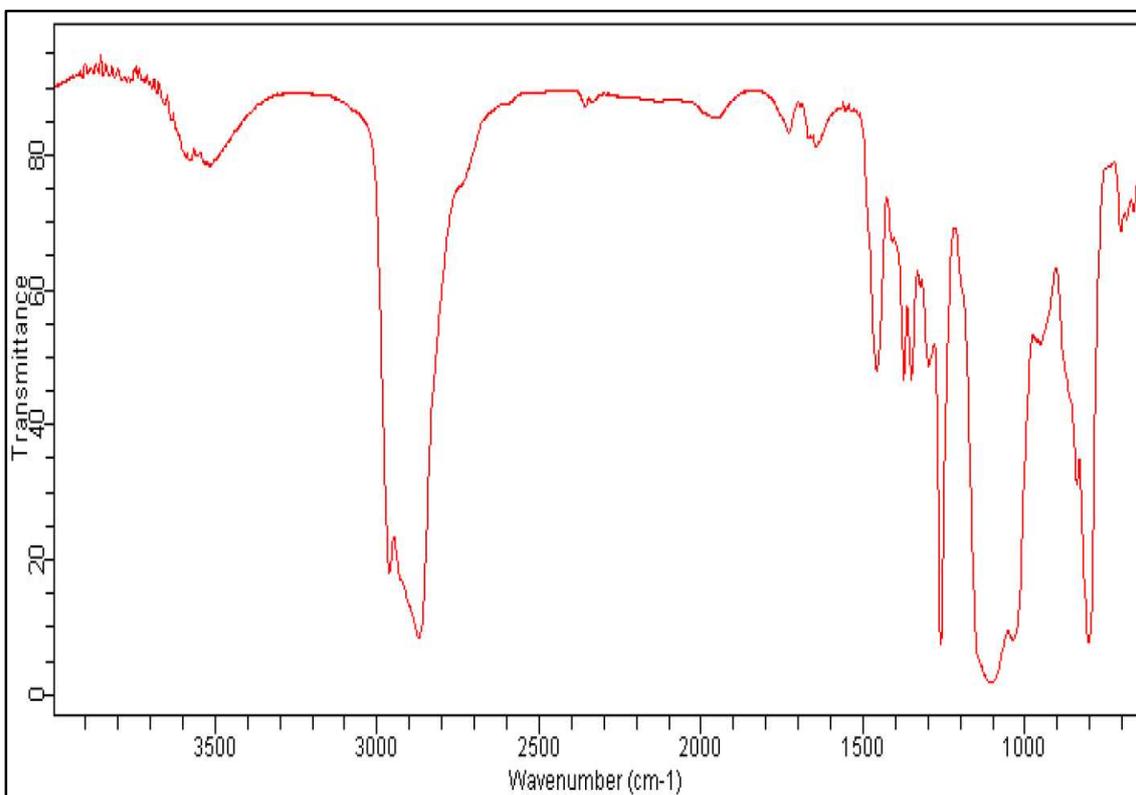


Anexo 163: FT-IR de STLR-2530-A.

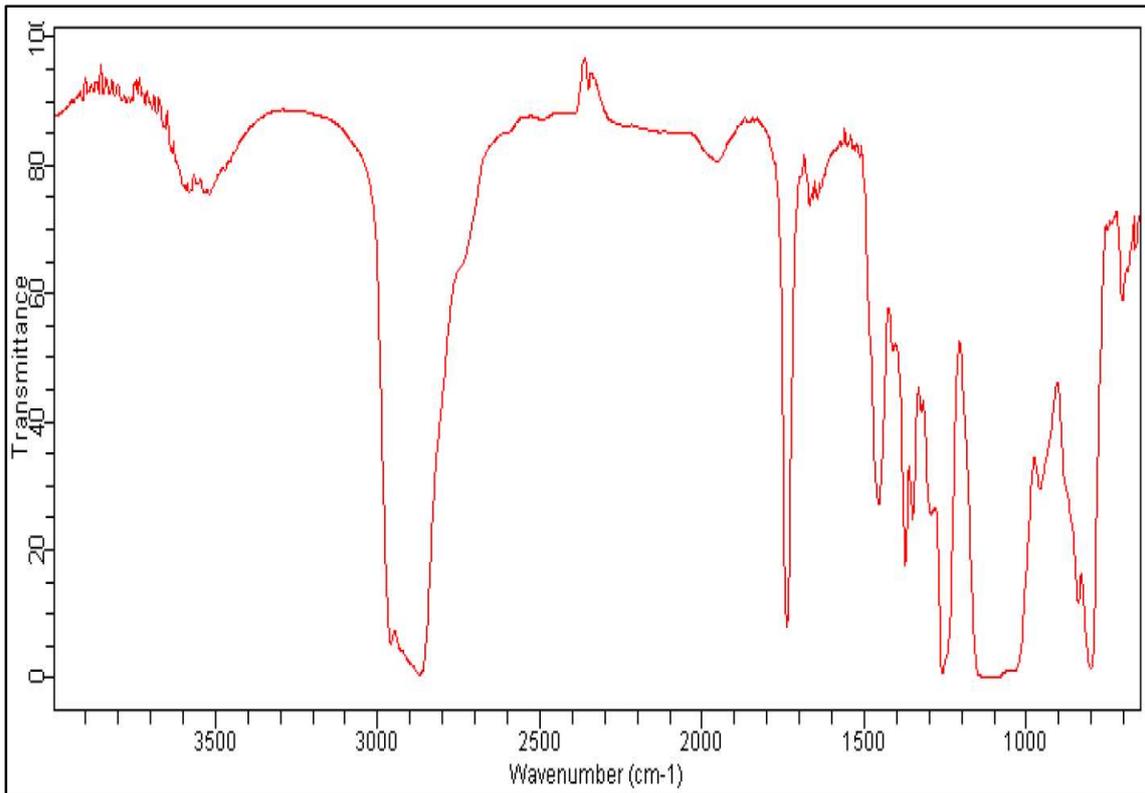
ST1T



Anexo 164: FT-IR de ST1T-15-H.

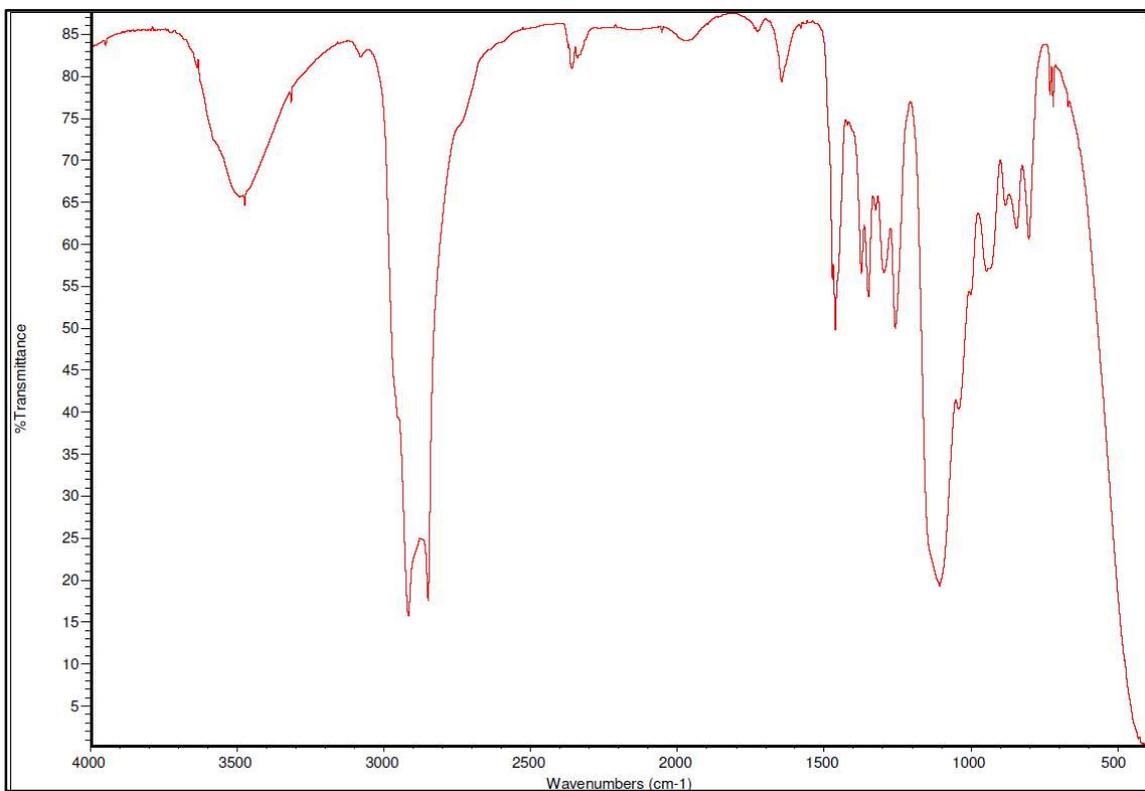


Anexo 165: FT-IR de ST1T-15-M.

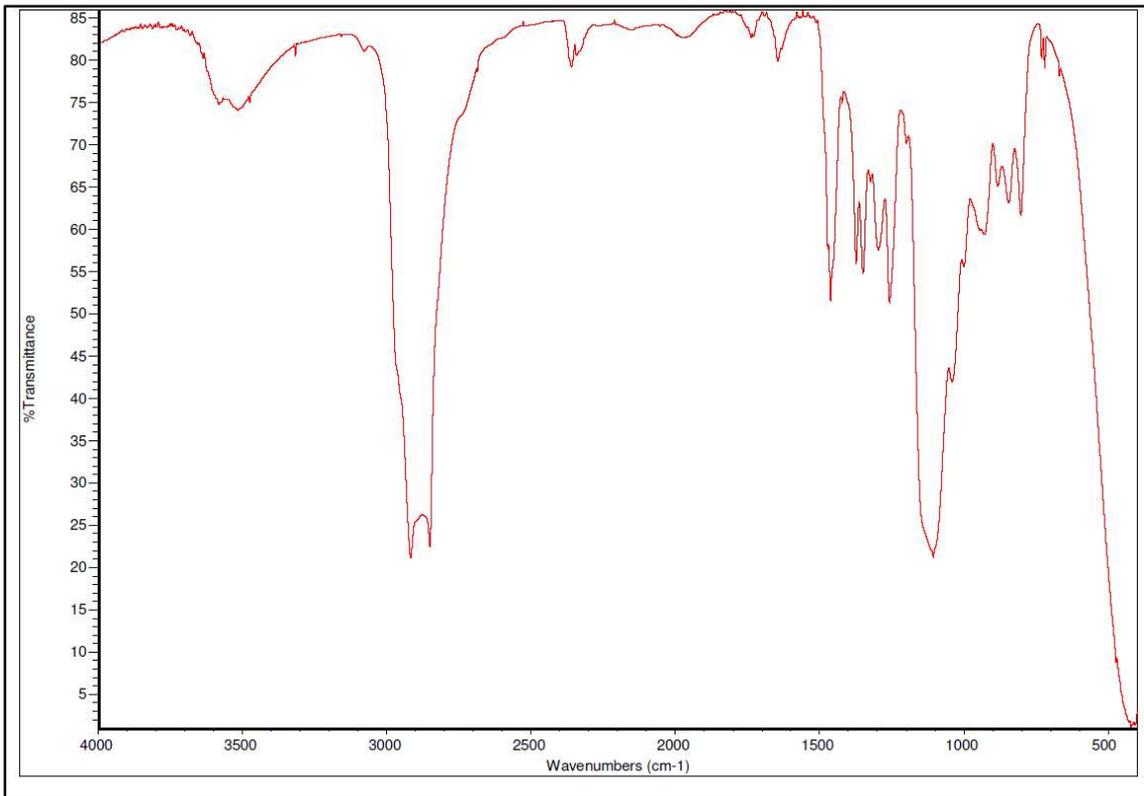


Anexo 166: FT-IR de ST1T-15-A.

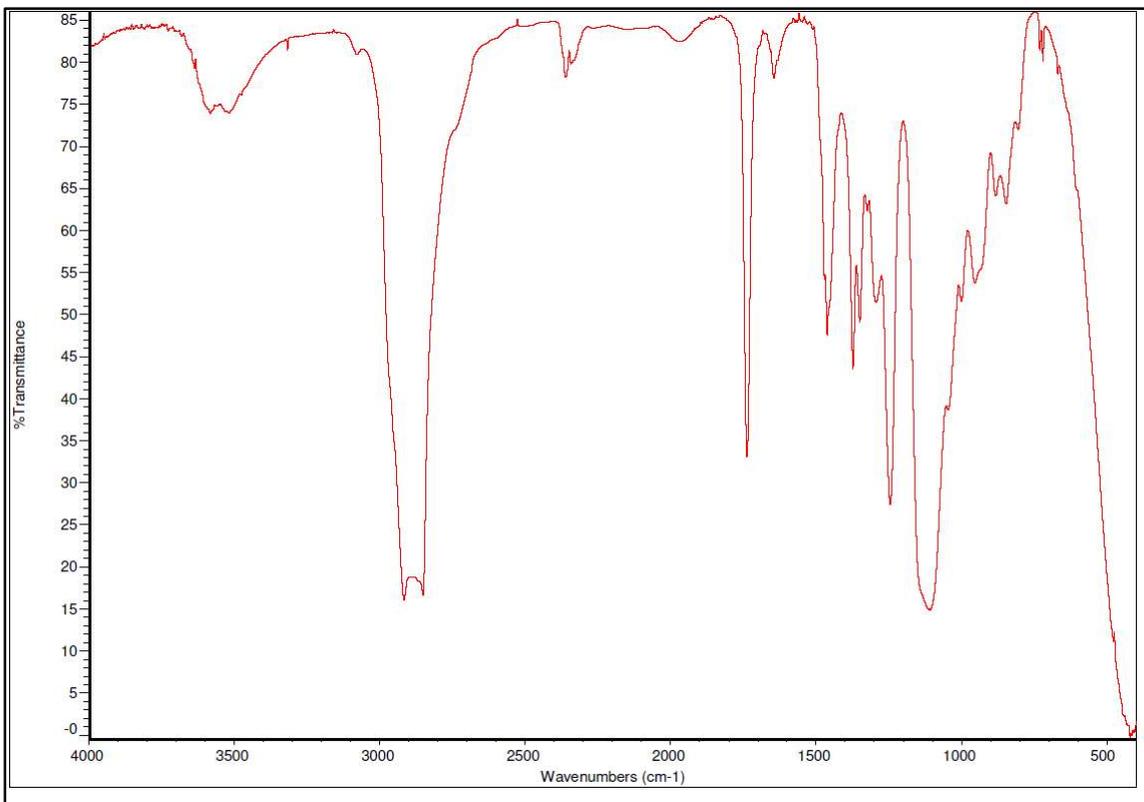
ST1R



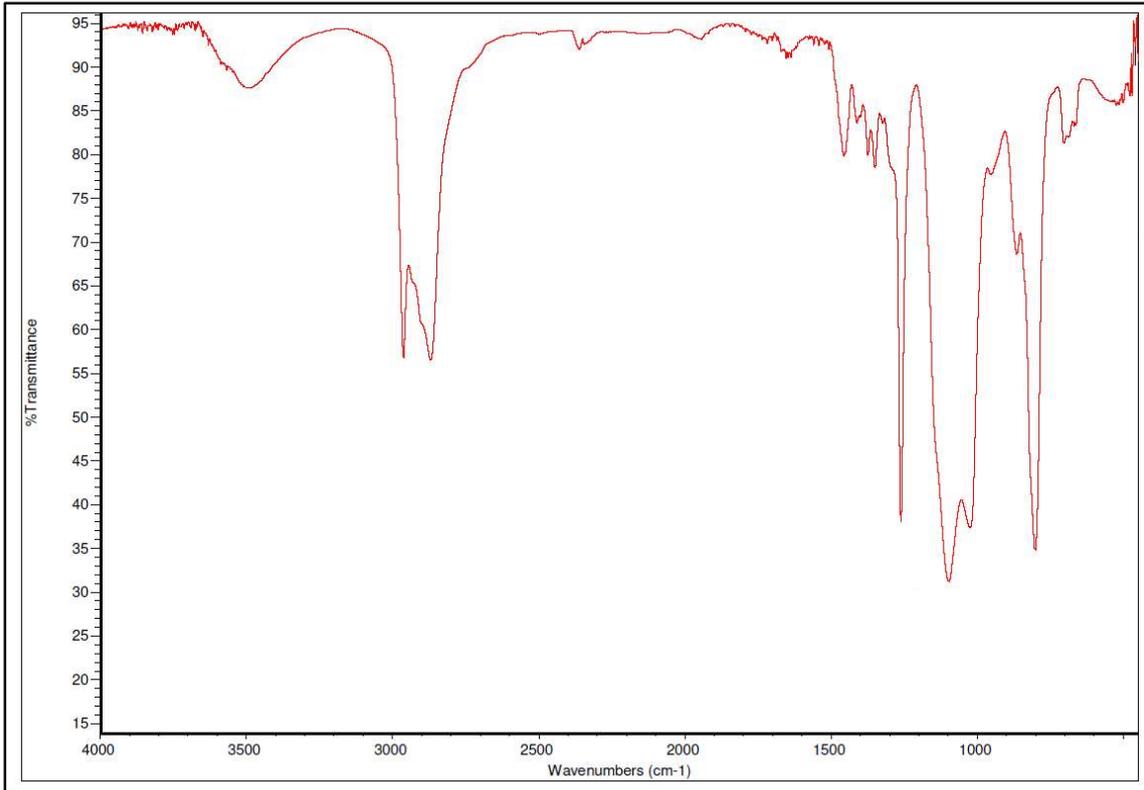
Anexo 167: FT-IR de ST1R-Bu-H.



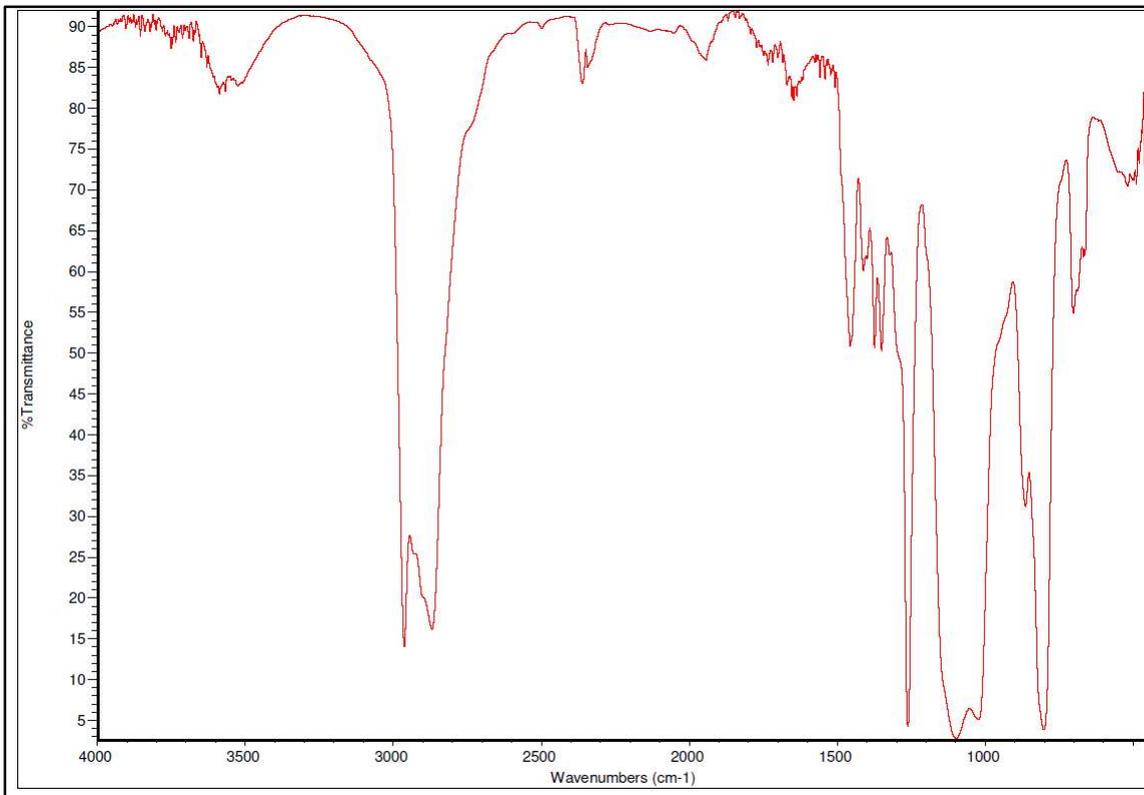
Anexo 168: FT-IR de ST1R-Bu-M.



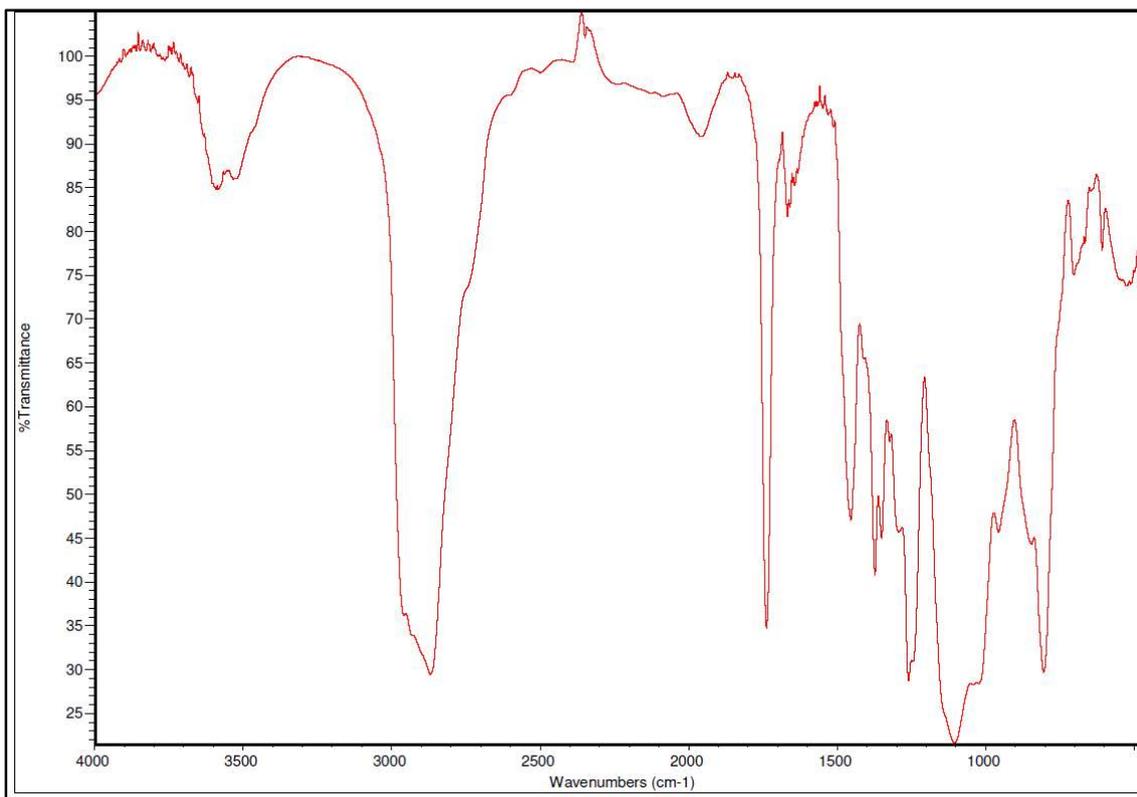
Anexo 169: FT-IR de ST1R-Bu-A.



Anexo 170: FT-IR de ST1R-Me-H.



Anexo 171: FT-IR de ST1R-Me-M.



Anexo 172: FT-IR de ST1R-Me-A.