



Universitat de Girona

NOVES APROXIMACIONS A LA SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE POLIGLICOLS AL·LÍLICS, POLIHIDROSILOXANS I SURFACTANTS COPOLIMÈRICS. AVALUACIÓ D'AQUESTS SURFACTANTS EN FORMULACIONS DE POLIURETÀ

Josep NADAL i SOY

ISBN: 84-688-8625-4

Dipòsit legal: GI-I 138-2004

<http://hdl.handle.net/10803/8030>

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.



Universitat de Girona

Departament de Química

**Noves aproximacions a la síntesi i caracterització
de poliglicols al·lílics, polihidrosiloxans i
surfactants copolimèrics. Avaluació d'aquests
surfactants en formulacions de poliuretà**

TESI DOCTORAL

Josep Nadal i Soy

Girona 2002



Universitat de Girona

Departament de Química

**Noves aproximacions a la síntesi i caracterització
de poliglicols al·lílics, polihidrosiloxans i
surfactants copolimèrics. Avaluació d'aquests
surfactants en formulacions de poliuretà**

Memòria presentada per

Josep Nadal i Soy

Per optar al grau de

Doctor en Ciències Químiques.

Girona, Octubre 2002



Universitat de Girona

Departament de Química

Els sotasignats Antoni Llobet Dalmases, Professor Catedràtic del Departament de Química de la Universitat de Girona i Alfons Polo Ortiz, Professor Titular de Química Inorgànica de la Universitat de Girona,

CERTIFIQUEM

que la memòria que porta per títol "Noves aproximacions a la síntesi i caracterització de poliglicols al·lílics, polihidrosiloxans i surfactants copolimèrics. Avaluació d'aquests surfactants en formulacions de poliuretà" aplega el treball realitzat sota la nostra direcció per Josep Nadal i Soy, llicenciat en Ciències Químiques, i que constitueix la seva memòria per optar al grau de Doctor en Ciències Químiques.

I perquè així consti, signem el present certificat a Girona, 9 d'Octubre de 2002.

Signat: Dr. Antoni Llobet Dalmases.

Dr. Alfons Polo Ortiz.

Campus de Montilivi
E-17071 Girona
Tel. 972.41.87.00
Fax. 972.41.81.50

ÍNDIX GENERAL

I	CAPÍTOL I. INTRODUCCIÓ A LA QUÍMICA DEL POLIURETÀ.	11
I.1	PERSPECTIVA HISTÒRICA.	15
I.2	APLICACIONS DE L'ESPUMA DE POLIURETÀ.	16
I.3	REACCIONS QUÍMIQUES ASSOCIADES AL PROCÉS D'ESPUMACIÓ DE POLIURETÀ.	16
I.4	ESTRUCTURA DE LES ESPUMES DE POLIURETÀ.	21
I.4.1	PROCÉS D'ESPUMACIÓ.	21
I.4.2	MORFOLOGIA ESTRUCTURAL	23
I.5	REACTIUS BÀSICS EN LA SÍNTESI DE LES ESPUMES DE POLIURETÀ.	27
I.5.1	ISOCIANATS	27
I.5.2	POLIOLS	29
I.6	ADDITIUS DEL PROCÉS D'ESPUMACIÓ.	32
I.6.1	CATALITZADORS.	32
I.6.1.1	CATALITZADORS AMÍNICS.	32
I.6.1.2	CATALITZADORS ORGANOMETÀL·LICS	33
I.6.2	ADDITIUS D'ENCREUAMENT.	35
I.6.3	ADDITIUS ESPUMANTS.	35
I.6.4	ALTRES ADDITIUS.	37
I.7	ADDITIUS SURFACTANTS DE SILICONA.	37
I.7.1	SURFACTANTS REGULADORS DE CEL·LA.	37
I.7.2	SURFACTANTS ESTABILITZADORS D'ESPUMA.	39
I.7.2.1	SÍNTESI I ESTRUCTURA DELS SURFACTANTS DE SILICONA ESTABILITZADORS D'ESPUMA.	39
I.7.2.2	COMPORTAMENT DELS SURFACTANTS EN ESPUMES DE POLIURETÀ.	45
I.8	TIPUS DE FORMULACIONS DE POLIURETÀ.	46
I.9	BIBLIOGRAFIA.	48
II	CAPÍTOL II. OBJECTIUS.	53
III	CAPÍTOL III. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE SUBSTRATS AL·LÍLICS INSATURATS DE TIPUS POLIGLICOL.	57
III.1	RESUM	61
III.2	INTRODUCCIÓ.	62

III.2.1	POLIGLICOLS. ANTECEDENTS. _____	62
III.2.2	POLÍMERS DE TIPUS POLIGLICOL. APLICACIONS, SÍNTESI ESTRUCTURA.	63
III.2.3	FUNCIONALITZACIÓ AL·LÍLICA PER A L'OBTENCIÓ DE SUBSTRATS REACTIUS ENFRONT LA HIDROSILILACIÓ. _____	64
III.2.4	MECANISMES DE DEGRADACIÓ. _____	66
III.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ. _____	69
III.3.1	CARACTERITZACIÓ PER CROMATOGRAFIA HPLC-UV DE $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$.	69
III.3.2	SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE SUBSTRATS AL·LÍLICS "MODEL"; $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ i $\text{CH}_3(\text{OC}_3\text{H}_6)_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. _____	71
III.3.3	SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE POLIGLICOLS AL·LÍLICS. INTRODUCCIÓ DEL GRUP AL·LIL EN POLIGLICOLS DE TIPUS MONO-HIDROXI TERMINALS. _____	74
III.3.3.1	SÍNTESI DE POLIGLICOLS AL·LÍLICS. _____	74
III.3.3.2	CARACTERITZACIÓ PER ESPECTROSCÒPIA FT-IR. _____	75
III.3.3.3	CARACTERITZACIÓ PER ESPECTROSCÒPIA ^1H -RMN. ANÀLISI DE GRUPS TERMINALS. _____	75
III.3.3.4	CARACTERITZACIÓ PER ESPECTROSCÒPIA $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN. RECONeixEMENT DE LA MICROESTRUCTURA POLIMÈRICA. _____	79
III.3.3.5	CARACTERITZACIÓ PER CROMATOGRAFIA GC. _____	82
III.3.4	FUNCIONALITZACIÓ DE LA POSICIÓ HIDROXÍLICA EN AL·LIL POLIGLICOLS MONOHIDROXI TERMINALS. _____	83
III.3.5	SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE NOUS EPÒXIDS. _____	86
III.3.6	ESTUDI PRELIMINAR D'OBTENCIÓ PER POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA DE NOVES ESTRUCTURES POLIGLICÒLIQUES RAMIFICADES. _____	89
III.3.7	SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE NOUS AL·LIL POLIGLICOLS D'ESTRUCTURA RAMIFICADA. _____	92
III.4	EXPERIMENTAL. _____	96
III.4.1	MÈTODES GENERALS. _____	96
III.4.2	DISSOLVENTS I REACTIUS. _____	96
III.4.3	CARACTERITZACIÓ PER HPLC-UV DE POLIETILENGLICOLS COMERCIALS.	97
III.4.4	INTRODUCCIÓ DEL GRUP AL·LIL SOBRE POSICIONS HIDROXÍLIQUES. ____	98
III.4.4.1	Síntesi de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ _____	98
III.4.4.2	Síntesi de $\text{CH}_3(\text{OC}_3\text{H}_6)_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ _____	99
III.4.4.3	Síntesi de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{7,2}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ _____	99
III.4.4.4	Síntesi de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ _____	99
III.4.4.5	Síntesi de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{17}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ _____	100
III.4.4.6	Síntesi de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{23}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ _____	100
III.4.4.7	Síntesi de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{15}(\text{OC}_3\text{H}_6)_{14}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ _____	100
III.4.4.8	Síntesi de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{25}(\text{OC}_3\text{H}_6)_{24}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ _____	100
III.4.4.9	Síntesi de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_3\text{H}_6)_{13}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ _____	101
III.4.4.10	Síntesi de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_3\text{H}_6)_{25}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ _____	101
III.4.5	FUNCIONALITZACIÓ DE LA POSICIÓ HIDROXÍLICA. _____	101

III.4.5.1	Síntesi de $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{12}\text{OCH}_2[\text{C}_6\text{H}_5]$, APG-Bz.	101
III.4.5.2	Síntesi de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{12}\text{OCH}_2[\text{C}_5\text{H}_4\text{N}]$, APG-Py.	102
III.4.6	CARACTERITZACIÓ PER GC I GC-MS DE POLIETILENGLICOLS FUNCIONALITZATS.	102
III.4.7	SÍNTESE DE NOUS EPÒXIDS PER REACCIÓ DE POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA.	103
III.4.7.1	Síntesi de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}_2[\text{CHCH}_2\text{O}]$.	103
III.4.7.2	Síntesi de $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_2[\text{CHCH}_2\text{O}]$.	104
III.4.7.3	Síntesi de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_2[\text{CHCH}_2\text{O}]$.	104
III.4.8	NOUS POLÍMERS DE TIPUS POLIGLICOL PER POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA.	104
III.4.8.1	Síntesi de $n\text{Bu}(\text{DEOMe})_9\text{OH}$.	104
III.4.9	INTRODUCCIÓ DEL GRUP AL·LIL EN ELS NOUS EPÒXIDS.	106
III.5	ANNEX.	107
III.6	BIBLIOGRAFIA.	117
IV	CAPÍTOL IV. SÍNTESE I CARACTERITZACIÓ DE POLIHIDROSILOXANS REACTIUS.	121
IV.1	RESUM	125
IV.2	INTRODUCCIÓ.	125
IV.2.1	CARACTERÍSTIQUES GENERALS.	125
IV.2.2	POLI(DIMETILSILOXANS) NO REACTIUS.	126
IV.2.3	CARACTERÍSTIQUES GENERALS DE LA REACTIVITAT HIDRUR.	128
IV.2.4	POLI(DIMETILSILOXANS) LINEALS AMB HIDRUR TERMINAL. ESTRUCTURES ${}^R\text{MD}_x\text{M}^H$.	131
IV.2.5	COPOLÍMERS DE TIPUS POLI(DIMETILSILOXÀ)-co-POLI(HIDROMETILSILOXÀ), PDMS-co-PHMS.	135
IV.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ.	139
IV.3.1	ESTUDI DE LA REACCIÓ "AROP, ANIONIC RING OPENING POLIMERIZATION".	139
IV.3.1.1	SÍNTESE I CARACTERITZACIÓ DE POLI(DIMETILSILOXANS) NO REACTIUS D'ESTRUCTURA ${}^R\text{MD}_x\text{M}$.	139
IV.3.1.2	SÍNTESE I CARACTERITZACIÓ DE POLI(DIMETILSILOXANS) HIDRUR TERMINAL D'ESTRUCTURA ${}^R\text{MD}_x\text{M}^H$.	144
IV.3.1.3	ESTUDI CINÈTIC DE LA REACCIÓ "AROP".	146
IV.3.2	COPOLÍMERS POLI(DIMETILSILOXÀ)-co-POLI(HIDROMETILSILOXÀ), PDMS-co-PHMS.	148
IV.3.2.1	SÍNTESE DE PDMS-co-PHMS. RELACIONS MOLARS ENTRE ELS REACTIUS.	150
IV.3.2.2	CARACTERITZACIÓ PER ESPECTROSCÒPIA FT-IR.	151
IV.3.2.3	CARACTERITZACIÓ PER CROMATOGRÀFIA GC I GC-MS.	152
IV.3.2.4	CARACTERITZACIÓ PER ESPECTROSCÒPIA DE ${}^1\text{H}$ -RMN.	160

IV.3.2.5	CARACTERITZACIÓ PER ESPECTROSCÒPIA DE ^{13}C -RMN.	166
IV.3.2.6	CARACTERITZACIÓ PER ESPECTROSCÒPIA DE ^{29}Si -RMN.	166
IV.3.2.7	CARACTERITZACIÓ PER CROMATOGRAFIA GPC.	171
IV.3.2.8	CARACTERITZACIÓ PER ESPECTROMETRIA MALDI-TOF-MS.	175
IV.3.2.9	CARACTERITZACIÓ DEL NOMBRE D'UNITATS D I D ^H .	185
IV.4	EXPERIMENTAL.	187
IV.4.1	MÈTODES GENERALS.	187
IV.4.2	DISSOLVENTS I REACTIUS	187
IV.4.3	SÍNTESI DE POLI(DIMETILSILOXANS) PER POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA.	188
IV.4.3.1	Síntesi de nBuD ₃₀ M.	188
IV.4.3.2	Síntesi de nBuD ₁₆ M.	189
IV.4.3.3	Síntesi de nBuD _{4.5} M ^H .	189
IV.4.3.4	Síntesi de nBuD ₁₁ M ^H .	190
IV.4.3.5	Síntesi de nBuD _{21.7} M ^H .	190
IV.4.3.6	Estudi cinètic.	190
IV.4.4	SÍNTESI DE COPOLÍMERS PDMS-co-PHMS.	191
IV.4.4.1	SÍNTESI DE PDMS-co-PHMS DE PM = 500 g/mol.	191
IV.4.4.2	SÍNTESI DE PDMS-co-PHMS DE PM = 1000 g/mol.	192
IV.4.4.3	SÍNTESI DE PDMS-co-PHMS DE PM = 2500 g/mol.	194
IV.4.4.4	SÍNTESI DE PDMS-co-PHMS DE PM = 5000 g/mol.	195
IV.5	ANNEX.	196
IV.6	BIBLIOGRAFIA.	198
V	CAPÍTOL V. ESTUDI SISTEMÀTIC DE LA REACCIÓ D'HIDROSILILACIÓ.	203
V.1	RESUM	207
V.2	INTRODUCCIÓ.	208
V.2.1	MECANISME DE CHALK I HARROD I CHALK-HARROD MODIFICAT. PASSOS FONAMENTALS DE QUÍMICA ORGANOMETÀL·LICA.	208
V.2.2	NOUS POSTULATS. MECANISME DE LEWIS.	211
V.2.3	ESTUDI TEÒRIC DELS MECANISMES POSTULATS.	214
V.2.4	CATALITZADORS.	214
V.2.4.1	CATALITZADOR DE KARSTEDT.	215
V.2.5	APLICACIONS INDUSTRIALS RELLEVANTS DE LA REACCIÓ D'HIDROSILILACIÓ	216
V.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ.	218
V.3.1	A.- SÍNTESI DE MODELS DE SURFACTANT.	218
V.3.1.1	RESUM	218
V.3.1.2	SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE CH ₃ (OC ₂ H ₄) ₂ O(CH ₂) ₃ Si(CH ₃) ₂ Cl I DE L'ESPÈCIE DIMÈRICA CH ₃ (OC ₂ H ₄) ₂ O(CH ₂) ₃ Si(CH ₃) ₂]O PER HIDRÒLISI DE L'ENLLAÇ Si-Cl.	218

V.3.1.3	SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE CH ₃ (OC ₂ H ₄) ₂ O(CH ₂) ₃ Si(CH ₂ CH ₃) ₃ . CONSTATAció DE LA REACCIó D'ISOMERITZACIó D'AL·LIL A <i>cis,trans</i> -VINIL.	223
V.3.1.4	SÍNTESI I CARACTERITZACIó DE CH ₃ (OC ₂ H ₄) ₂ O(CH ₂) ₃ Si(CH ₃)[OSi(CH ₃) ₃] ₂ .	229
V.3.2	B.- SÍNTESI I CARACTERITZACIó DE COPOLÍMERS D'ESTRUCTURA SURFACTANT.	232
V.3.2.1	RESUM.	232
V.3.2.2	TIPUS D'ESTRUCTURES COPOLIMÈRIQUES POLIGLICOL-POLISILOXÀ.	233
V.3.2.3	DISCUSSIó DELS RESULTATS DE LA SÍNTESI D'ESTRUCTURES COPOLIMÈRIQUES DE TIPUS AB.	234
V.3.2.4	DISCUSSIó DELS RESULTATS DE LA SÍNTESI D'ESTRUCTURES COPOLIMÈRIQUES DE TIPUS ABA.	238
V.3.2.5	DISCUSSIó DELS RESULTATS DE LA SÍNTESI D'ESTRUCTURES COPOLIMÈRIQUES DE TIPUS B[A _w].	244
V.3.3	C.- VISIó MECANÍSTICA GENERAL DE LA REACCIó D'HIDROSILILACIó.	278
V.4	EXPERIMENTAL.	282
V.4.1	MÈTODES GENERALS.	282
V.4.2	DISSOLVENTS I REACTIUS	282
V.4.3	A.- SÍNTESI DE MODELS DE SURFACTANT	283
V.4.3.1	Síntesi de CH ₃ (OC ₂ H ₄) ₂ O(CH ₂) ₃ Si(CH ₃) ₂ Cl.	283
V.4.3.2	Síntesi de [CH ₃ (OC ₂ H ₄) ₂ O(CH ₂) ₃ Si(CH ₃) ₂] ₂ O.	284
V.4.3.3	Síntesi de CH ₃ (OC ₂ H ₄) ₂ O(CH ₂) ₃ Si(CH ₂ CH ₃) ₃ .	284
V.4.3.4	Síntesi dels isòmers <i>cis</i> - i <i>trans</i> -CH ₃ (OC ₂ H ₄) ₂ OCH=CHCH ₃ per isomerització de CH ₃ (OC ₂ H ₄) ₂ OCH ₂ CH=CH ₂	286
V.4.3.5	Síntesi de CH ₃ (OC ₂ H ₄) ₂ O(CH ₂) ₃ Si(CH ₃)[OSi(CH ₃) ₃] ₂ .	286
V.4.4	B.- SÍNTESI I CARACTERITZACIó DE COPOLÍMERS D'ESTRUCTURA SURFACTANT.	287
V.4.4.1	Síntesi de copolímers emprant Pt/C 5%.	287
V.4.4.2	Síntesi de copolímers emprant el catalitzador de Speier, H ₂ PtCl ₆ /iPrOH 0.01M.	288
V.4.4.3	Síntesi de copolímers emprant el catalitzador de Karstedt, diviniltetrametildisiloxàplatí(0).	289
V.4.4.4	Síntesi de CH ₃ (OC ₂ H ₄) ₂ OCOCH ₂ CH ₃	289
V.4.4.5	Síntesi de CH ₃ (OC ₂ H ₄) ₂ OCH ₂ CH ₂ CH ₃	290
V.4.4.6	Isomerització de CH ₃ (OC ₃ H ₆) ₂ OCH ₂ CH=CH ₂ . Caracterització de CH ₃ (OC ₃ H ₆) ₂ OCH=CHCH ₃	290
V.4.4.7	Síntesi de CH ₃ (OC ₃ H ₆) ₂ O(CH ₂) ₃ Si(CH ₃)[OSi(CH ₃) ₃] ₂ .	291
V.4.4.8	Reacció de O-sililació. Síntesi de CH ₃ (OC ₂ H ₄) ₂ OSi(CH ₃)[OSi(CH ₃) ₃] ₂ .	291
V.4.4.9	Reacció d'hidrosililació sobre els isòmers vinils. CH ₃ (OC ₂ H ₄) ₂ OCH=CHCH ₃ + MD ^H M	292
V.4.4.10	Síntesi de [CH ₃ (OC ₂ H ₄) ₂ O] ₂ CHCH ₂ CH ₃ .	294
V.4.4.11	Síntesi de CH ₃ (OC ₂ H ₄) ₁₁ OCH ₂ CH(CH ₃)OH.	295
V.4.4.12	Síntesi de CH ₃ (OC ₂ H ₄) ₁₁ OCH ₂ CH(CH ₃)OCH ₂ CH=CH ₂ .	295
V.4.4.13	Síntesi de CH ₃ (CH ₂) ₃ (OC ₂ H ₄) ₁₅ (OC ₃ H ₆) ₁₄ OCOCH ₃ .	296
V.5	ANNEX.	297
V.6	BIBLIOGRAFIA.	311

VI	CAPÍTOL VI. AVALUACIÓ DELS SURFACTANTS EN FORMULACIONS DE POLIURETÀ.	319
VI.1	RESUM	323
VI.2	INTRODUCCIÓ.	324
VI.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ.	326
VI.3.1	FORMULACIÓ DE POLIURETÀ RÍGID.	326
VI.3.2	ESPUMA DE POLIURETÀ FLEXIBLE DE TIPUS BLOC DE DENSITAT BAIXA	331
VI.4	EXPERIMENTAL.	338
VI.4.1	MÈTODES GENERALS.	338
VI.4.2	DISSOLVENTS I REACTIUS.	338
VI.5	ANNEX.	340
VI.6	BIBLIOGRAFIA.	341
VII	CAPÍTOL VII. CONCLUSIONS.	343

ABREVIATURES

AB: Nomenclatura de copolímers de tipus bloc, essent A una estructura polimèrica diferent de B.

AROP: "Anionic Ring Opening Polymerization"

Bandes FT-IR: i (intensa), m (mitjana), d (dèbil), b.a. (banda ample)

D: $[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}]$

D₃: Hexametilciclotrisiloxà

dd: doblet de doblet

dm: doblet de multiplet

DP: "degree of polymerization", grau de polimerització, nombre d'unitats monomèriques.

d_{ps}q: doblet de pseudoquadruplet.

dq: doblet de quadruplet

dt: doblet de triplet

GC: "Gas Chromatography"

GPC: "gel permeation chromatography", cromatografia d'exclusió molecular.

HPLC-UV: "High Performance Liquid Chromatography"

IR o FT-IR: Espectroscòpia d'infraroig.

M: $[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]$

MALDI-TOF-MS: "Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization, Time of Flight, Mass Spectrometry"

MD^HM: 1,1,1,3,3,3,5,5,5-Heptametiltrisiloxà

Mn: Pes molecular molar.

MS: Espectrometria de masses.

Mw: Pes molecular màssic.

NP-HPLC: "Normal Phase High Performance Liquid Chromatography"

OE: monòmer òxid de etilè, (OC₂H₄)

OP: monòmer òxid de propilè, (OC₃H₆)

PEG-PPG: copolímer polietilenglicol-polipropilenglicol

PIC: Fenil isocianat.

PHMS: poli(hidrometilsiloxà)

_{ps}d: pseudodoublet

q: quadruplet

quint: quintuplet

Rdt. Rendiment

RMN: Espectroscòpia de ressonància magnètica nuclear.

RP-HPLC: "Reverse Phase High Performance Liquid Chromatography"

TR. Temps de retenció, en cromatografia.

TDI. "toluene diisocyanate".

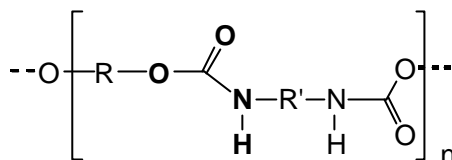
MDI: "diphenylmethane diisocyanate"

UV: Detector d'ultraviolat

SINOPSIS GRÀFICA

Capítol I.

Introducció a la química del poliuretà



Es presenta un resum general del procés d'obtenció d'espumes de poliuretà amb una atenció principal a l'estructura i funció dels additius surfactants.

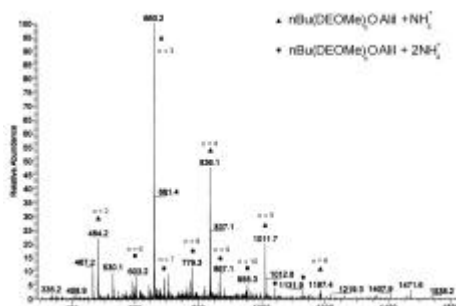
Capítol II.

Objectius.

S'enumeren breument els objectius d'aquest treball.

Capítol III.

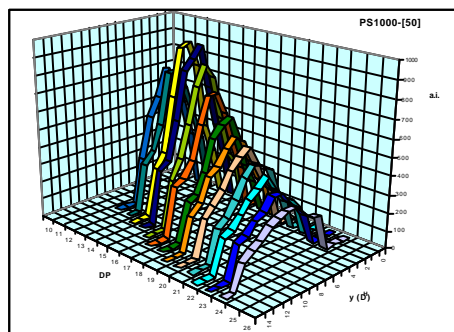
Síntesi i caracterització de substrats al·lílics insaturats de tipus poliglicol.



Es presenta una ruta sintètica industrialment assequible de derivatització al·lílica de poliglicols monohidroxi terminals. Es descriu la derivatització de poliglicols, la caracterització exhaustiva dels productes obtinguts, així com la síntesi i caracterització de noves estructures poliglicòliques ramificades.

Capítol IV.

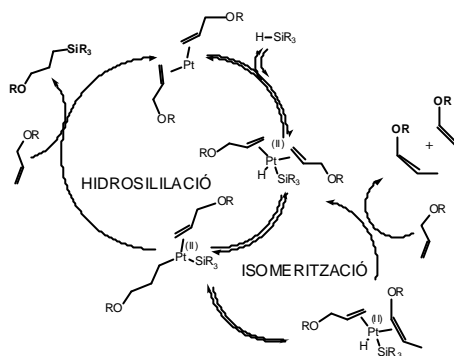
Síntesi i caracterització de polihidrosiloxans reactius.



En aquest capítol es descriu la síntesi de diferents estructures polisiloxàniques amb enllaços Si-H reactius. La caracterització exhaustiva dels copolímers PDMS-co-PHMS permet l'obtenció de la distribució bivariant per MALDI-TOF-MS i per GC.

Capítol V.

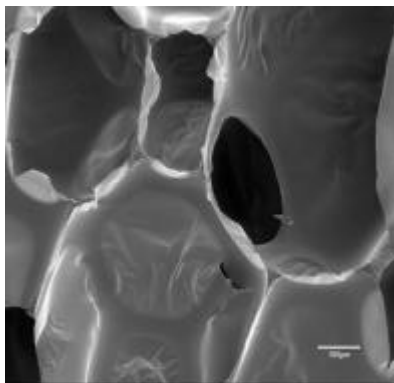
Estudi sistemàtic de la reacció d'hidrosililació.



Es presenta la síntesi d'estructures "model" de PM baix per reacció d'hidrosililació entre el grup al·lílic èter i l'enllaç Si-H i l'aplicació de la reacció d'hidrosililació a l'obtenció d'estructures d'elevat PM. Es posen de manifest diferents reaccions associades a la hidrosililació, presentant-se un resum mecanístic que explica les observacions.

Capítol VI.

Avaluació de les estructures surfactants en diferents formulacions de poliuretà



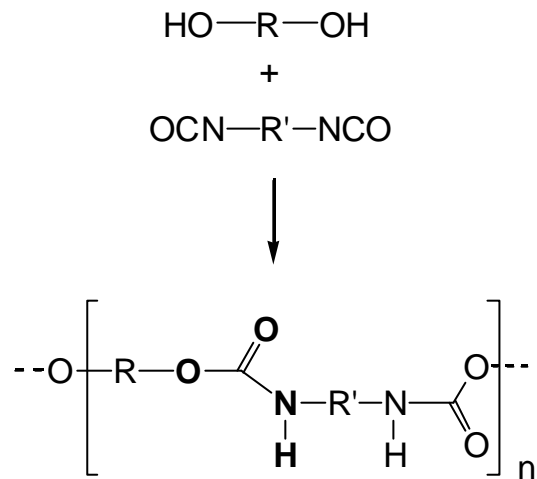
Emprant diferents formulacions de poliuretà representatives de les actualment emprades en la indústria, es presenten els resultats d'aplicació de les estructures surfactants sintetitzades.

Capítol VII.

Conclusions.

S'exposen les conclusions d'aquest treball.

I CAPÍTOL I. INTRODUCCIÓ A LA QUÍMICA DEL POLIURETÀ.



INTRODUCCIÓ A LA QUÍMICA DEL POLIURETÀ.

ÍNDEX

I	CAPÍTOL I. INTRODUCCIÓ A LA QUÍMICA DEL POLIURETÀ.	11
I.1	PERSPECTIVA HISTÒRICA.	18
I.2	APLICACIONS DE L'ESPUMA DE POLIURETÀ.	19
I.3	REACCIONS QUÍMIQUES ASSOCIADES AL PROCÉS D'ESPUMACIÓ DE POLIURETÀ.	19
I.4	ESTRUCTURA DE LES ESPUMES DE POLIURETÀ.	24
I.4.1	PROCÉS D'ESPUMACIÓ.	24
I.4.2	MORFOLOGIA ESTRUCTURAL	26
I.5	REACTIUS BÀSICS EN LA SÍNTESI DE LES ESPUMES DE POLIURETÀ.	30
I.5.1	ISOCIANATS	30
I.5.2	POLIOLS	32
I.6	ADDITIUS DEL PROCÉS D'ESPUMACIÓ.	35
I.6.1	CATALITZADORS.	35
I.6.2	ADDITIUS D'ENCREUAMENT.	38
I.6.3	ADDITIUS ESPUMANTS.	38
I.6.4	ALTRES ADDITIUS.	40
I.7	ADDITIUS SURFACTANTS DE SILICONA.	40
I.7.1	SURFACTANTS REGULADORS DE CEL·LA.	40
I.7.2	SURFACTANTS ESTABILITZADORS D'ESPUMA.	42
I.8	TIPUS DE FORMULACIONS DE POLIURETÀ.	49
I.9	BIBLIOGRAFIA.	51
II	CAPÍTOL II. OBJECTIUS.	56
III	CAPÍTOL III. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE SUBSTRATS AL·LÍCICS INSATURATS DE TIPUS POLIGLICOL.	60
III.1	RESUM	64

III.2	INTRODUCCIÓ.	65
III.2.1	POLIGLICOLS. ANTECEDENTS.	65
III.2.2	POLÍMERS DE TIPUS POLIGLICOL. APLICACIONS, SÍNTESI ESTRUCTURA.	66
III.2.3	FUNCIONALITZACIÓ AL·LÍLICA PER A L'OBTENCIÓ DE SUBSTRATS REACTIUS ENFRONT LA HIDROSILILACIÓ.	67
III.2.4	MECANISMES DE DEGRADACIÓ.	69
III.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ.	72
III.3.1	CARACTERITZACIÓ PER CROMATOGRÀFIA HPLC-UV DE $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$.	72
III.3.2	SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE SUBSTRATS AL·LÍLICS "MODEL"; $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ i $\text{CH}_3(\text{OC}_3\text{H}_6)_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.	74
III.3.3	SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE POLIGLICOLS AL·LÍLICS. INTRODUCCIÓ DEL GRUP AL·LIL EN POLIGLICOLS DE TIPUS MONO-HIDROXI TERMINALS.	77
III.3.4	FUNCIONALITZACIÓ DE LA POSICIÓ HIDROXÍLICA EN AL·LIL POLIGLICOLS MONOHIDROXI TERMINALS.	86
III.3.5	SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE NOUS EPÒXIDS.	89
III.3.6	ESTUDI PRELIMINAR D'OBTENCIÓ PER POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA DE NOVES ESTRUCTURES POLIGLICÒLIQUES RAMIFICADES.	92
III.3.7	SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE NOUS AL·LIL POLIGLICOLS D'ESTRUCTURA RAMIFICADA.	95
III.4	EXPERIMENTAL.	99
III.4.1	MÈTODES GENERALS.	99
III.4.2	DISSOLVENTS I REACTIUS.	99
III.4.3	CARACTERITZACIÓ PER HPLC-UV DE POLIETILENGLICOLS COMERCIALS.	100
III.4.4	INTRODUCCIÓ DEL GRUP AL·LIL SOBRE POSICIONS HIDROXÍLIQUES.	101
III.4.5	FUNCIONALITZACIÓ DE LA POSICIÓ HIDROXÍLICA.	104
III.4.6	CARACTERITZACIÓ PER GC I GC-MS DE POLIETILENGLICOLS FUNCIONALITZATS.	105
III.4.7	SÍNTESI DE NOUS EPÒXIDS PER REACCIÓ DE POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA.	106
III.4.8	NOUS POLÍMERS DE TIPUS POLIGLICOL PER POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA.	107
III.4.9	INTRODUCCIÓ DEL GRUP AL·LIL EN ELS NOUS EPÒXIDS.	109
III.5	ANNEX.	110
III.6	BIBLIOGRAFIA.	120
IV	CAPÍTOL IV. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE POLIHIDROSILOXANS REACTIUS.	124
IV.1	RESUM	128
IV.2	INTRODUCCIÓ.	128

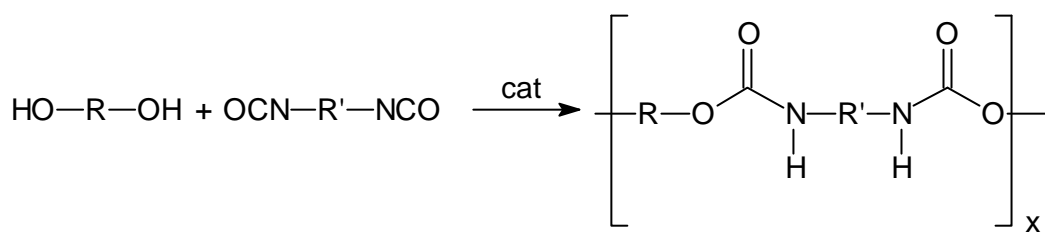
IV.2.1	CARACTERÍSTIQUES GENERALS.	128
IV.2.2	POLI(DIMETILSILOXANS) NO REACTIUS.	129
IV.2.3	CARACTERÍSTIQUES GENERALS DE LA REACTIVITAT HIDRUR.	131
IV.2.4	POLI(DIMETILSILOXANS) LINEALS AMB HIDRUR TERMINAL. ESTRUCTURES $R^M D_x M^H$.	134
IV.2.5	COPOLÍMERS DE TIPUS POLI(DIMETILSILOXÀ)-co-POLI(HIDROMETILSILOXÀ), PDMS-co-PHMS.	138
IV.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ.	142
IV.3.1	ESTUDI DE LA REACCIÓ "AROP, ANIONIC RING OPENING POLIMERIZATION".	142
IV.3.2	COPOLÍMERS POLI(DIMETILSILOXÀ)-co-POLI(HIDROMETILSILOXÀ), PDMS-co-PHMS.	151
IV.4	EXPERIMENTAL.	190
IV.4.1	MÈTODES GENERALS.	190
IV.4.2	DISSOLVENTS I REACTIUS	190
IV.4.3	SÍNTESI DE POLI(DIMETILSILOXANS) PER POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA.	191
IV.4.4	SÍNTESI DE COPOLÍMERS PDMS-co-PHMS.	194
IV.5	ANNEX.	199
IV.6	BIBLIOGRAFIA.	201
V	CAPÍTOL V. ESTUDI SISTEMÀTIC DE LA REACCIÓ D'HIDROSILILACIÓ.	206
V.1	RESUM	210
V.2	INTRODUCCIÓ.	211
V.2.1	MECANISME DE CHALK I HARROD I CHALK-HARROD MODIFICAT. PASSOS FONAMENTALS DE QUÍMICA ORGANOMETÀL·LICA.	211
V.2.2	NOUS POSTULATS. MECANISME DE LEWIS.	214
V.2.3	ESTUDI TEÒRIC DELS MECANISMES POSTULATS.	217
V.2.4	CATALITZADORS.	217
V.2.5	APLICACIONS INDUSTRIALS RELLEVANTS DE LA REACCIÓ D'HIDROSILILACIÓ	219
V.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ.	221
V.3.1	A.- SÍNTESI DE MODELS DE SURFACTANT.	221
V.3.2	B.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COPOLÍMERS D'ESTRUCTURA SURFACTANT.	235
V.3.3	C.- VISIÓ MECANÍSTICA GENERAL DE LA REACCIÓ D'HIDROSILILACIÓ.	281
V.4	EXPERIMENTAL.	285

V.4.1	MÈTODES GENERALS.	285
V.4.2	DISSOLVENTS I REACTIUS	285
V.4.3	A.- SÍNTESI DE MODELS DE SURFACTANT	286
V.4.4	B.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COPOLÍMERS D'ESTRUCTURA SURFACTANT.	290
V.5	ANNEX.	300
V.6	BIBLIOGRAFIA.	314
VI	CAPÍTOL VI. AVALUACIÓ DELS SURFACTANTS EN FORMULACIONS DE POLIURETÀ.	322
VI.1	RESUM	326
VI.2	INTRODUCCIÓ.	327
VI.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ.	329
VI.3.1	FORMULACIÓ DE POLIURETÀ RÍGID.	329
VI.3.2	ESPUMA DE POLIURETÀ FLEXIBLE DE TIPUS BLOC DE DENSITAT BAIXA	334
VI.4	EXPERIMENTAL.	341
VI.4.1	MÈTODES GENERALS.	341
VI.4.2	DISSOLVENTS I REACTIUS.	341
VI.5	ANNEX.	343
VI.6	BIBLIOGRAFIA.	344
VII	CAPÍTOL VII. CONCLUSIONS.	346

I.1 PERSPECTIVA HISTÒRICA.

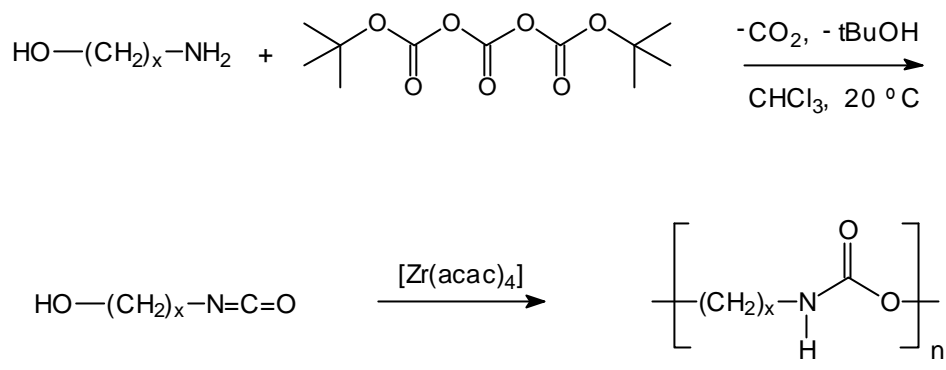
Per poliuretà es coneix la gamma de polímers obtinguts per reacció de polimerització per poliaddició entre compostos amb grups hidroxil i compostos amb grups isocianat. La reacció fou descoberta per *Otto Bayer* el 1937^{1a-b}, essent presentada l'any 1941 la primera espuma de poliuretà flexible obtinguda al laboratori^{1c}.

La producció comercial d'espuma de poliuretà s'inicià l'any 1954 a Alemanya i ràpidament s'estengué arreu del món. Les primeres espumes estaven basades en la reacció entre un isocianat aromàtic i un polioli de tipus poliéster, malgrat que les espumes obtingudes eren sovint incapaces d'aguantar condicions de temperatura i humitat elevades. La introducció, primer de poliols de tipus polièter per BASF i Dow Chemical Company l'any 1957 i després la combinació d'aquests poliols amb nous catalitzadors i surfactants de silicona l'any 1958 feu possible l'anomenada espumació en un sol pas, el camí per assolir la producció de quantitats comercials de producte amb propietats físiques millorades.



Esquema I-1: Síntesis de $[n,m]$ -poliuretans a partir de diisocianats i compostos dihidroxílics.

La reacció de polimerització entre compostos dihidroxílics i diisocianats porta a l'obtenció d'estructures $[n,m]$ -poliuretà on n i m són els monòmers constituents (Esquema I-1).^{1c} Recentment, s'ha descrit la síntesi de $[n]$ -poliuretans a partir de la reacció de polimerització d'un α,ω -isocianat alcohol, sintetitzat a partir de la reacció de conversió d'un α,ω -aminoalcohol en condicions suaus.²



Esquema I-2: Síntesis de [n]-poliuretans (x = 4-12).

Altres estructures de poliuretà de tipus dendrític han estat obtingudes recentment per una via que evita l'ús d'isocianats.³

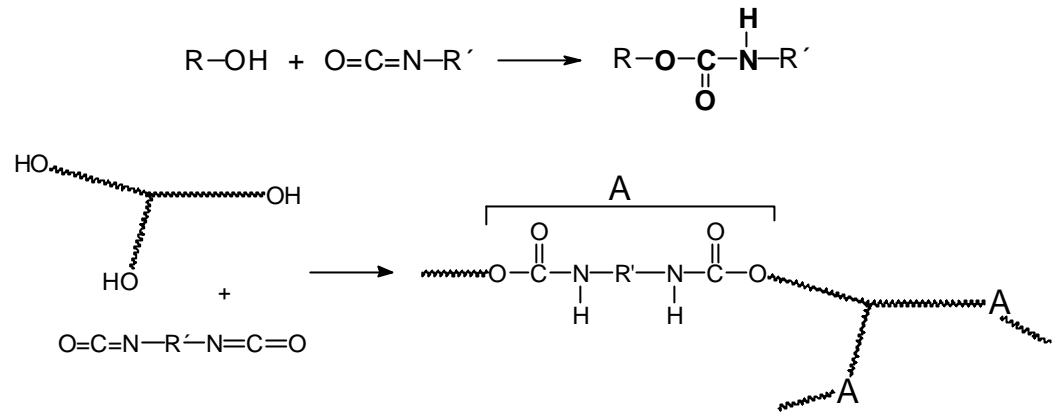
I.2 APLICACIONS DE L'ESPUMA DE POLIURETÀ.

La principal avantatge que ofereixen els poliuretans és la seva versatilitat, tant en l'estructura del producte acabat com en el procés de producció. Variant les relacions i els tipus de poliols i isocianats, es poden obtenir productes que cobreixin un ampli camp d'aplicacions. Existeix espuma flexible per sofàs i matalassos, espuma rígida per aïllaments i semirígida integral en el camp de l'automòbil. També apareixen aplicacions com adhesius i fibres elàstiques.⁴

I.3 REACCIONS QUÍMIQUES ASSOCIADES AL PROCÉS D'ESPUMACIÓ DE POLIURETÀ.

Malgrat la varietat d'aplicacions, la composició química de les espumes de poliuretà és, en general, força similar.

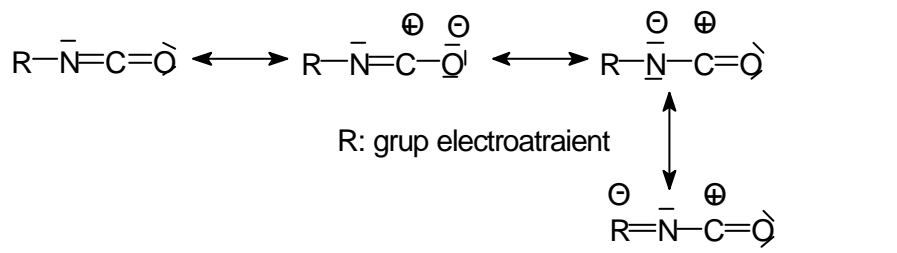
L'element estructural característic de tots aquests polímers és el grup uretà format en el transcurs de la poliaddició (Esquema I-3).



Esquema I-3: Reacció de formació del grup uretà. Emprant poliglicols amb més de dos grups hidroxil i isocianats difuncionals s'assoleix la síntesi d'una estructura polimèrica encreuada. R' és en general un grup aromàtic.

Degut als elevats pesos moleculars dels reactius emprats en les formulacions de poliuretà els grups uretà només representen un percentatge baix de la composició total de l'espuma. La introducció de compostos amínics i aigua en les formulacions de poliuretà porta a l'obtenció de grups urea, es per això que la majoria d'espumes de poliuretà haurien de ser definides com espumes de poliuretà-poliurea.

La química del poliuretà està basada en la reacció dels isocianats amb compostos nucleòfils amb protons reactius. Els isocianats són coneguts des de la meitat del segle XIX essent pioners els treballs de Wurtz⁵ i Hofmann.⁶ La reactivitat del grup $-N=C=O$ està determinada majoritàriament pel marcat caràcter positiu del carboni en la seqüència insaturada d'enllaços, que el converteix en un centre electròfil molt reactiu. (Esquema I-4).^{7a}



Esquema I-4: Estructures ressonants més importants del grup isocianat.

Aquest caràcter electròfil es veu incrementat si el grup R és un substituent aromàtic capaç de deslocalitzar la càrrega negativa (s'observa una diferència apreciable de reactivitat entre isocianats aromàtics i alifàtics), màxim si en les posicions para - i orto- presenta grups electroatnants.^{8,9a-b}

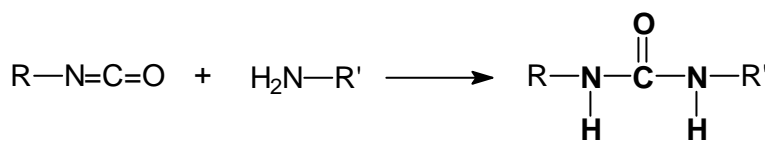
En el transcurs de la reacció de poliaddició es produeixen un seguit de reaccions simultàniament. Així, per formulacions clàssiques consistents en una espècie polimèrica amb grups hidroxil (usualment poliols di- o trifuncionals), aigua, catalitzadors bàsics (usualment de tipus amino) i isocianats s'originen les següents reaccions:¹⁰

a. Obtenció d'un grup uretà

Amb el nom comú uretà (estrictament es tracta d'un grup carbamat) es designa el grup obtingut per reacció entre un isocianat i un compost amb grups hidroxil.^{7a-b} La naturalesa polimèrica del producte final obtingut per poliaddició porta a anomenar aquests polímers com a poliuretans (Esquema I-3). Aquesta reacció es dona en condicions suaus, observant-se un ordre decreixent de reactivitat entre alcohols primaris, secundaris i fenols.¹¹ La reacció de polimerització per addició via formació d'enllaços de tipus uretà porta a l'obtenció d'estructures ramificades, la nomenclatura usual de les quals és la de "fragment tous", degut a la presència de les estructures poliglicòliques, considerades d'elevada flexibilitat i amb valors baixos de T_g ("glass transition temperature").

b. Obtenció d'un grup urea.

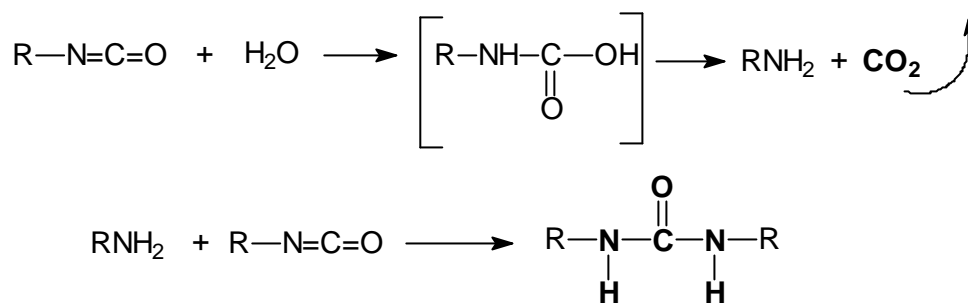
Compostos molt més nucleòfils com les amines reaccionen més vigorosament amb isocianats, formant compostos amb un grup urea (Esquema I-5).



Esquema I-5: Reacció d'obtenció d'un grup urea.

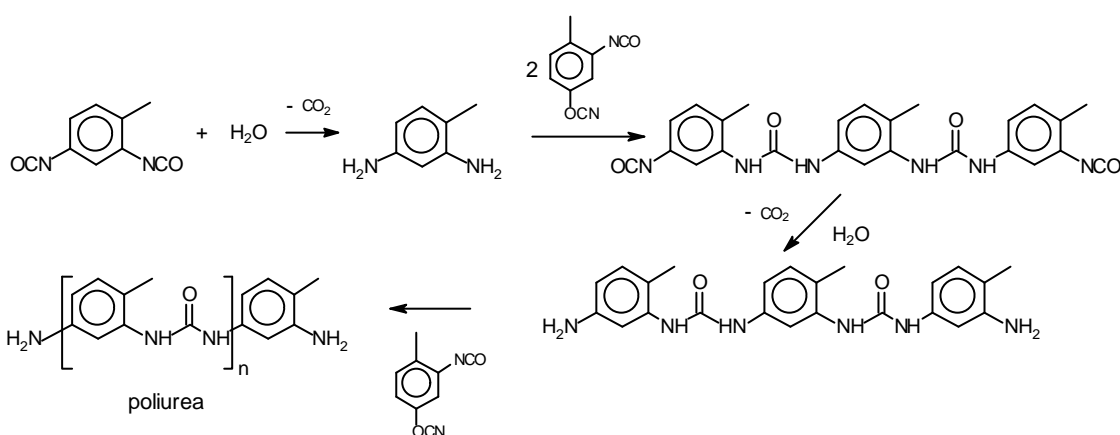
Obtenció d'un grup urea simètric.

Existeix una variant fonamental de la reacció anterior, que porta a l'obtenció de grups urea simètrics. Via reacció entre els grups isocianat i l'aigua s'obté inicialment un àcid carbàmic, però degut a la seva inestabilitat, evoluciona amb despreniment de diòxid de carboni formant l'amina corresponent. La reacció immediata d'aquesta amb un altre grup isocianat present en el medi de reacció origina el grup urea simètric (Esquema I-6).



Esquema I-6: Reacció d'obtenció d'un grup urea simètric.

La polimerització per addició de nous grups isocianat sobre el grup urea disubstituit forma nous enllaços covalents de tipus urea, obtenint-se agregats amb diferents unitats, anomenats "fragments durs", amb valors elevats de T_g en contraposició als "fragments tous" originats per l'addició via enllaços uretà (Esquema I-7).

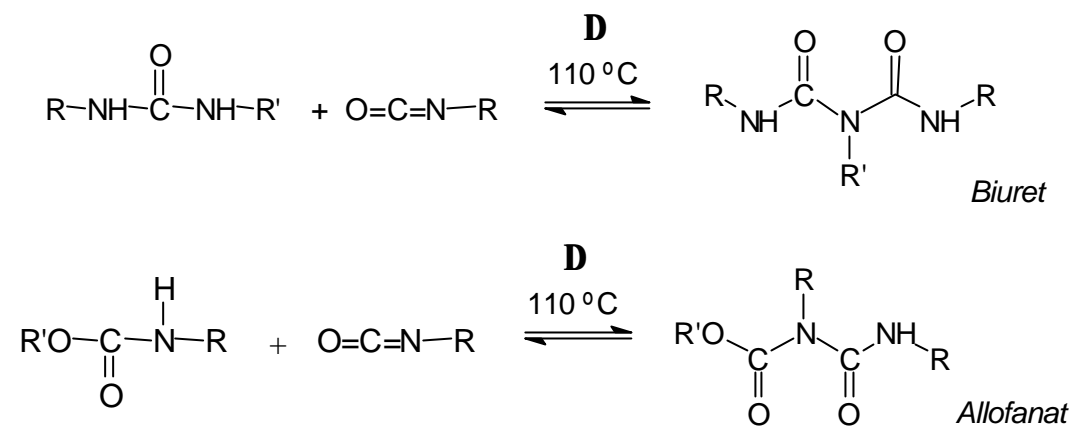


Esquema I-7: Reacció de polimerització per addició de monòmers isocianat, en aquest cas TDI "toluene diisocyanate". Obtenció d'estructures de tipus poliurea.

Aquesta reacció és de gran importància perquè genera diòxid de carboni, gas que compleix la funció d'agent espumant durant la formació del poliuretà

c. Obtenció d'Allofanats i Biurets.

Els grups uretans i les urees posseeixen encara protons àcids. La reactivitat és significativament menor que els alcohols, fenols i amines, però sota condicions de reacció més vigoroses són capaços de reaccionar amb grups isocianat addicionals originant els allofanats a partir dels uretans i els biurets a partir de les urees (Esquema I-8).

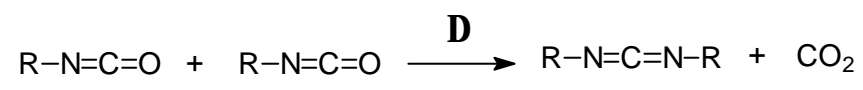


Esquema I-8: Reaccions d'obtenció de biurets i allofanats.

Degut a que es tracta de reaccions en equilibri i que en la majoria de processos d'espumació de poliuretà no es treballa a temperatures tant elevades, el producte final usualment no conté grups biuret o allofanat. Ambdues reaccions, en cas de presentar-se, originen una estructura més ramificada del polímer.

d. Obtenció de Carbodiimides.

A elevades temperatures es produeix la reacció entre dos grups isocianat originant la formació de carbodiimides amb despreniment de diòxid de carboni (Esquema I-9).¹²



Esquema I-9: Reacció d'obtenció de carbodiimides per reacció entre grups isocianat.

Com en el cas anterior, la temperatura no és habitualment tant elevada com per observar-se aquests productes durant el procés d'espumació.

De totes les reaccions detallades, en processos industrials d'espumació només la formació de poliuretà i poliurea són reaccions apreciables, comprovant-se que la reacció d'obtenció d'estructures de tipus poliurea és més ràpida que l'obtenció d'estructures de tipus poliuretà^{13,14,15} malgrat que ambdues reaccions succeeixen simultàniament.^{16a-b}

Resumint, s'han de considerar dues reaccions en el procés d'espumació de poliuretà la reacció de polimerització que origina grups uretà i proporciona l'estructura ramificada del polímer ("gelling reaction" en la nomenclatura usual), i la reacció d'espumació o de síntesi de grups urea que allibera CO₂, ("blowing reaction") l'expansió del qual degut al procés exotèrmic origina l'estructura cel·lular del polímer.

I.4 ESTRUCTURA DE LES ESPUMES DE POLIURETÀ.

Les espumes de poliuretà són aglomeracions tridimensionals de bombolles de gas separades per fines seccions del polímer ramificat. En la Figura I-1 està representada l'estructura d'una espuma flexible de poliuretà amb les cel·les obertes (estructura de les parets trencada). Les àrees buides són l'interior de les cel·les generades per l'expansió del gas introduït en les bombolles inicials. Les parets fines són estructures polimèriques ramificades que s'han originat per les diferents reaccions exposades.

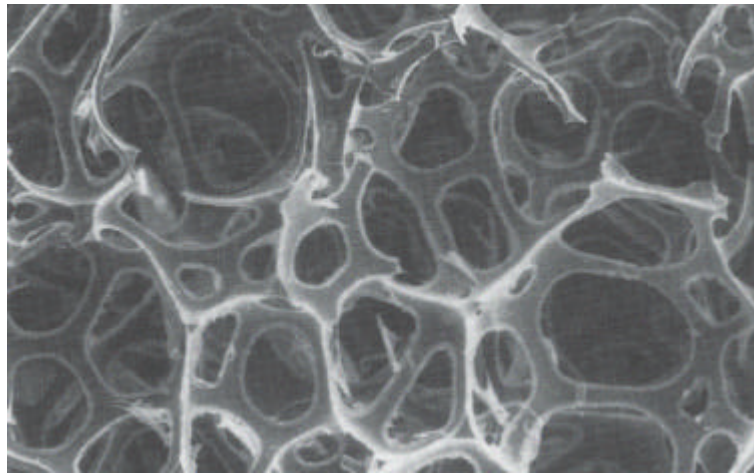


Figura I-1: Espuma de poliuretà flexible amb l'estructura cel·lular oberta, ~ 50 augments.

En general, es diferencien les estructures cel·lulars obertes de parets trencades pròpies de les espumes flexibles, d'aquelles que tenen les cel·les tancades degut a que les parets cel·lulars no s'han trencat, pròpies d'estructures de poliuretà rígid.

I.4.1 PROCÉS D'ESPUMACIÓ.

S'han utilitzat diferents descripcions físiques per explicar el fenomen de formació de les bombolles en un medi líquid.¹⁷ Així, la formació d'una bombolla requereix que aquesta presenti una energia superficial suficient per estabilitzar-la en un medi líquid de manera que les espumes s'han de considerar estructures termodinàmicament inestables fins que altres processos com l'enduriment del polímer els proporcionin una estabilització permanent.⁴ Les bombolles inicials són originades pel procés de barreja que engloba aire dins el líquid, en cap cas s'obtenen espontàniament.¹⁸ S'arriba a deduir que perquè una bombolla creixi s'ha de complir la relació:

$$\Delta P > 2\gamma/r$$

on ΔP és la diferència de pressions entre la bombolla i el líquid que l'envolta (en una espuma de poliuretà és degut a l'alliberament exotèrmic de gas, que fa augmentar la pressió dins la bombolla), γ és la tensió superficial del líquid i r el radi de la bombolla. Observi's que una disminució de la tensió superficial (afegint un surfactant per exemple¹⁹) permet disminuir la diferència de pressió necessària per al creixement de les bombolles.⁴

Les bombolles creixen fins el punt que representen el 74 % de la fracció en volum, moment en el qual perden l'aspecte esfèric i comencen a assolir un aspecte polièdric.²⁰

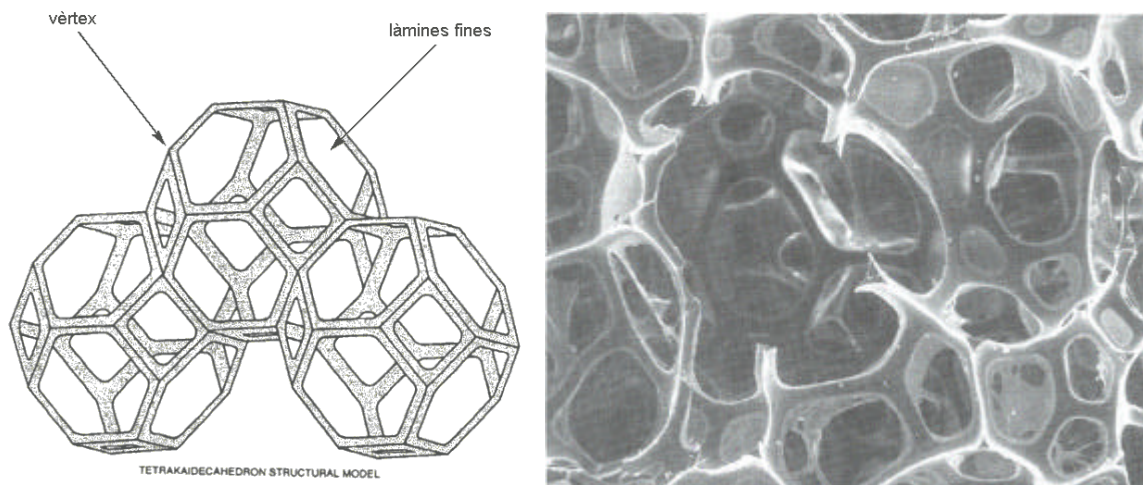


Figura I-2: Model geomètric i estructura cel·lular real en una espuma de poliuretà flexible.

L'estructura detallada en la Figura I-2 conté el que es coneixen com làmines fines (les cares de contacte entre les bombolles) i els vèrtexs entre diferents cares. Físicament existeix una diferència de pressió entre ambdues, compensada per la migració de material de les cares als vèrtexs, originant així un aprimament de les làmines fines.²¹ El cas extrem porta a la ruptura prematura d'aquestes i pèrdua del gas intern de la bombolla. El surfactant juga aquí un altre paper important, participant en la formació d'un gradient de tensió superficial entre la cara interna i externa de la làmina, estabilitzant-la i evitant un trencament prematur d'aquesta.^{22a}

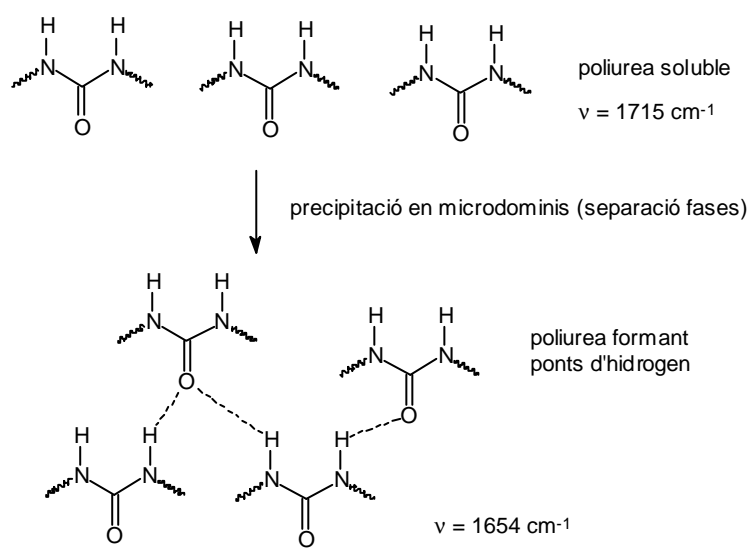
El creixement de les cel·les continua i quan assoleixen un percentatge entre el 95-98 % del volum total, el polímer ha de presentar una consistència suficient per evitar el col·lapse de l'estructura en el moment que la pressió interna supera l'elasticitat de les parets de la bombolla i es produeix la ruptura d'aquestes. En certs casos la pressió a l'interior de la bombolla no es suficient per trencar la paret cel·lular. En espumes de

poliuretà flexible, és llavor necessari un trencament físic d'aquestes, a fi d'eliminar el risc d'encongiment de l'espuma (en refredar-se l'espuma, el gas calent contingut dins una bombolla tancada perd volum, originant un buit parcial dins la bombolla).

S'ha comprovat que l'obertura cel·lular és lleugerament posterior a la precipitació dels agregats de tipus poliurea,^{60a,22b} postulant-se una relació entre ambdós efectes, malgrat que se'n desconeix el mecanisme que opera.²³

I.4.2 MORFOLOGIA ESTRUCTURAL

Les propietats mecàniques finals d'una espuma flexible depenen tant de la geometria cel·lular macroscòpica com de la morfologia microscòpica del polímer contingut en les parets cel·lulars.²⁴ En general es consideren dues unitats estructurals diferents, els agregats de poliuretà obtinguts per reacció entre els poliols i els isocianats, que originen els "*fragments tous*" (Esquema I-3) i els agregats de poliurea, obtinguts per reacció entre els isocianats i l'aigua (Esquema I-7), que originen els "*fragments durs*". L'any 1966 ja es va suggerir una possible separació d'aquestes unitat en dues fases diferents.²⁵ Estudis recents han mostrat que la descripció més correcte de moltes estructures de poliuretà és aquella que considera dues fases, els "*fragments durs*", distribuïts formant agregacions en una matriu continua de "*fragments tous*". Les agregacions entre "*fragments durs*" són degudes a la formació de ponts d'hidrogen entre cadenes de poliurea (observables per FT-IR, Esquema I-10).²⁶



Esquema I-10: Mecanisme de formació dels microdominis de "fragments durs", origen de la separació de fases per precipitació d'aquests fragments.

Molts estudis han modelitzat aquesta peculiar estructura. Rossmly i col·laboradors, emprant espectroscòpia FT-IR, observaren el creixement de les estructures de poliurea, inicialment solubles, però que precipitaven en “*fragments durs*” en assolir una concentració i PM crítics,^{27a-b} just precedint un augment en la viscositat de la mescla espumant i l'obertura cel·lular. Resultats similars han estat presentats per Elwell i col·laboradors,^{16a-b} demostrant que en sistemes emprant MDI (“diphenylmethane diisocyanate”) i per diferents concentracions d'aigua, la transició entre els fragments d'urea solubles i la precipitació en microdominis d'aquests es produeix en assolir-se el 55% de conversió de l'isocianat. Ryan i col·laboradors,²⁸ han observat per FT-IR i SAXS (“small-angle X-ray scattering”) el mateix comportament en formulacions emprant TDI. Recentment, Rightor i col·laboradors²³ han demostrat per STXM (“scanning transmission X-ray microscopy”) i AFM que la diferenciació entre dominis és menys clara, ja que han observat continguts de poliurea dins la matriu de poliuretà i també agregacions de poliuretà dins els “*fragments durs*”. En ambdós casos, però, en percentatges baixos.

La quantitat d'aigua s'ha mostrat com un paràmetre crític (Figura I-3). Amb quantitats inferiors al 3 % sobre el polioliol les estructures de poliurea s'agrupen formant microdominis (<5 nm, per SAXS) de “*fragments durs*”, mentre que per valors superiors les agrupacions de “*fragments durs*” són molt més grans, originant macrodominis d'entre 50-300 nm,²⁴ observables per microscòpia de transmissió electrònica (TEM, “transmission electron microscopy”).¹³

Emprant la tècnica de microscòpia de força atòmica (AFM, “atomic force microscopy”) s'han reportat dues estructures en els microdominis, una de tipus cilíndric i l'altre esfèrica, ambdues amb dimensions de l'ordre de 5-10 nm.²⁹

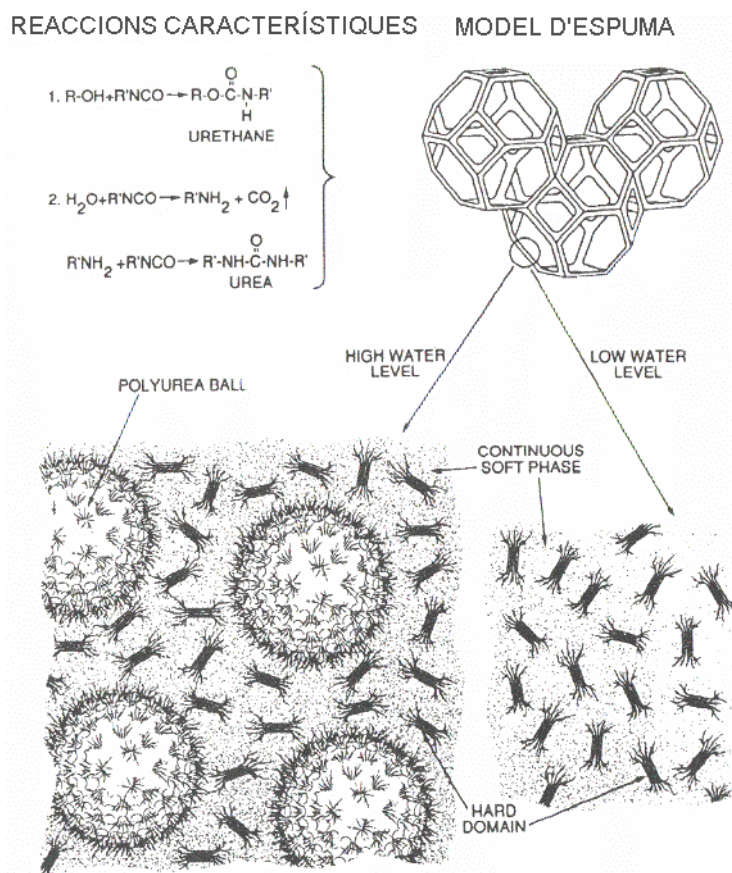
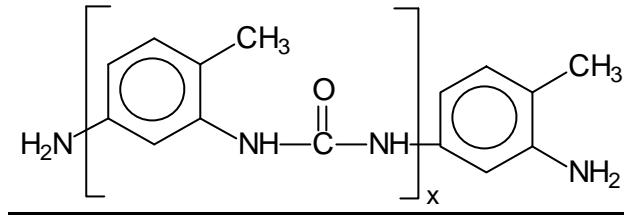


Figura I-3: Reaccions de formació de les parets cel·lulars (macroestructura) i esquemes dels diferents tipus de microestructures, on s'observa la morfologia de les dues fases a diferents concentracions d'aigua.

Estudis sobre la influència de l'estructura del polioli i altres additius han mostrat que els macrodominis es poden disminuir o eliminar amb l'addició de dietanolamina^{15,28} o altres agents encreuants (glicerol,^{13,28} 1,2-etilenglicol,²⁸ 2-(metilamino)etanol²⁸) en petites quantitats. Així, la precipitació dels "fragment durs" en macrodominis és usual en espumes de tipus bloc mentre en espumes d'alta resiliència ("HR-foams"),³⁰ que usen DEOA o altres agents encreuants, aquesta o bé no es produeix¹⁵ o es retarda fins a valors de conversió de l'isocianat d'aproximadament el 70%.²⁸ Tampoc s'observa separació de fases en espumes de poliuretà rígid, degut principalment a l'elevat grau d'encreuament que presenten aquestes espumes.^{31,32}

Recentment han estat publicats dos treballs de caracterització per MALDI-TOF-MS dels fragments durs.^{33,34} Ambdós treballs caracteritzen per primer cop la formació de "fragments durs" d'estructura cíclica (entre un 2-4 %). Mentre el grau de polimerització (5-6 monòmers) dels "fragments durs" es independent del % d'aigua, la distribució de pesos moleculars es veu afectada, detectant-se la presència més important d'estructures de PM elevat en aquelles formulacions amb % d'aigua elevats.³⁴



Esquema I-11: Estructura d'un oligómer obtingut per condensació d'unitats TDI.

Per exemple, els resultats de l'anàlisi d'un fragment dur obtingut per condensació d'unitats isocianat de tipus TDI està representat en la Figura I-4, on s'observa que l'estructura més usual és aquella que conté entre 5 i 6 monòmers.

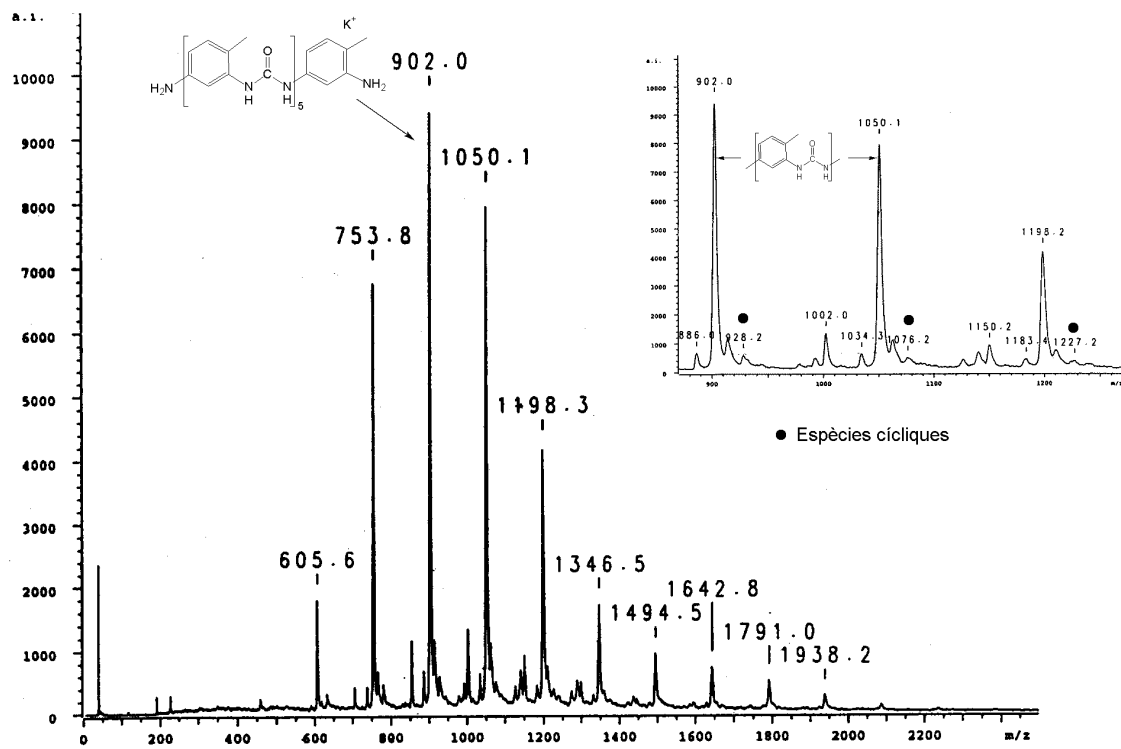


Figura I-4: Espectre MALDI-TOF d'un fragment "dur" d'espuma de poliuretà (3.75 % H₂O, Isocianat: TDI).

La distribució obtinguda en funció del tipus d'isocianat i del poliòl emprant mostra molt lleugeres variacions. La tècnica permet caracteritzar com a majoritaris els grups amino terminals (-NH₂) d'aquestes estructures, que coincideixen amb els esperats del procés d'hidròlisi dels enllaços uretà (majoritàriament, els fragments durs excepte les estructures cíclics estan units als "fragments tous" de la matriu per enllaços uretà).

La independència entre el percentatge d'aigua i el PM mitjà d'aquests fragments indica que la separació de fases per precipitació dels fragments durs és deguda principalment a

efectes físics d'insolubilització d'aquests agregats de poliurea en el medi poliòl en assolir una longitud crítica.

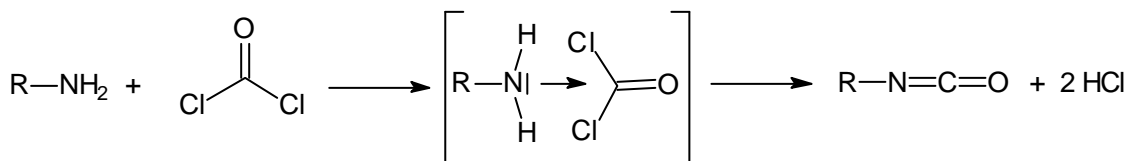
Kaushiva i col·laboradors³⁵ han estudiat la influència del surfactant en la distribució dels "fragments durs" en l'espuma de poliuretà. L'estudi de l'estructura de les espumes de poliuretà mostra que aquests fragments poden acabar formant agregacions importants (esferes de poliurea, "poliurea balls" Figura I-3) la distribució de les quals es veu afectada per la presència del surfactant. L'estabilització de l'estructura cel·lular en el moment de la separació de fases per part del surfactant facilita un ordenament superior dels agregats durs. En mancar el surfactant, la microestructura de fases esdevé menys ordenada. El surfactant no influeix en el procés de separació de fases, només afecta el procés d'estabilització cel·lular.³⁵

El coneixement de l'estructura interna de les espumes de poliuretà és necessari perquè les propietats físiques d'aquestes hi estan íntimament lligades. El tipus de poliòl i d'isocianat emprats afecten en gran mesura les propietats físiques de les espumes de poliuretà però no és menys important la microestructura d'aquest polímer ramificat, que normalment presenta una separació de fases, essent l'estructura i distribució de cadascuna d'elles paràmetres molt importants.^{36,37}

I.5 REACTIUS BÀSICS EN LA SÍNTESI DE LES ESPUMES DE POLIURETÀ.

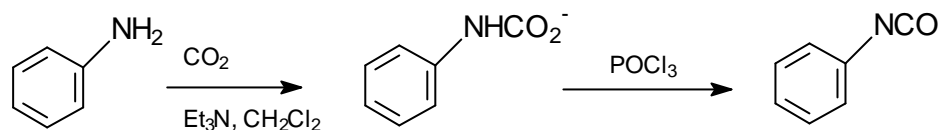
I.5.1 ISOCIANATS

Tots els isocianats utilitzats en la indústria del poliuretà contenen un mínim de dos grups isocianat per molècula. La síntesi comercial d'aquests productes és per reacció entre una amina i fosgè,³⁸ procés complicat per l'existència de múltiples reaccions secundàries.

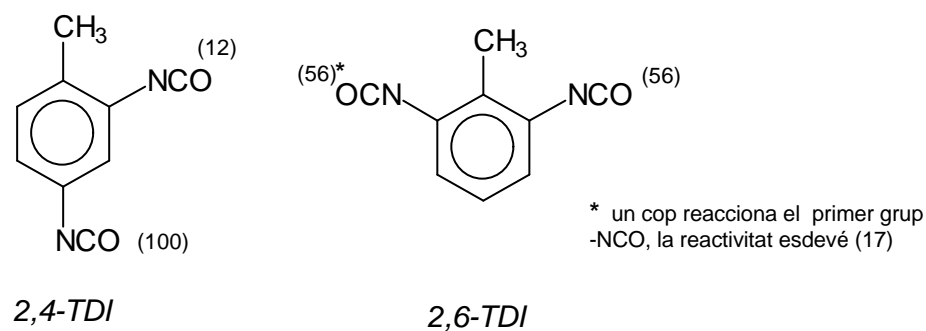


Esquema I-12: Reacció d'obtenció industrial d'isocianats per reacció entre una amina i fosgè.

Altres aproximacions sintètiques han estat descrites en la literatura evitant l'ús de foscè:^{39a-b,40}



Existeixen dos tipus majoritaris d'isocianats en la indústria del poliuretà. Amb estructura d'un únic anell aromàtic, el TDI ("toluene diisocyanate") ha estat l'isocianat més important fins la meitat de la dècada del 1980. Existeixen diferents isòmers comercials, el més important dels quals és el TDI 80, mescla consistent en un 80% de l'isòmer 2,4- i un 20% de l'isòmer 2,6-. La reactivitat dels grups isocianat en la mateixa molècula és influenciada per efectes estèrics (Esquema I-13, entre parèntesis es mostra la reactivitat relativa dels grups isocianat a temperatura ambient).⁴



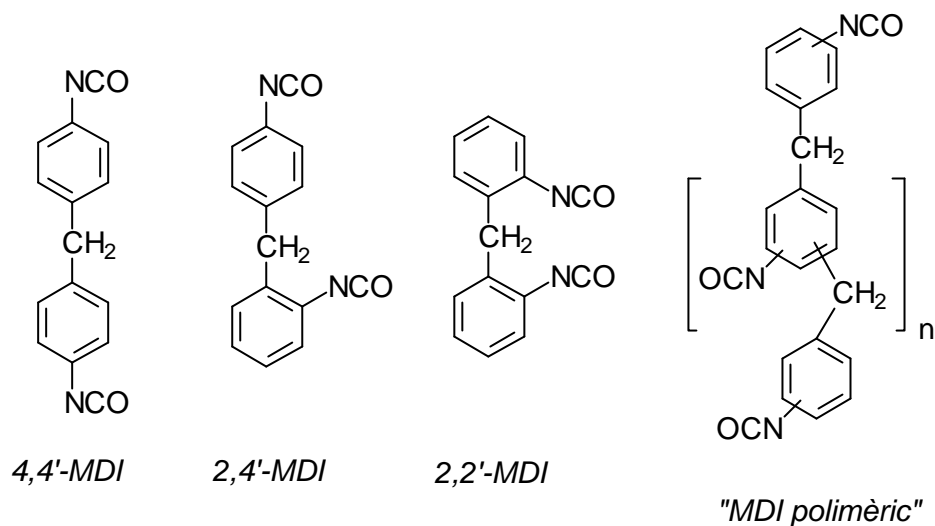
Esquema I-13: Isòmers del TDI més emprats en la indústria del poliuretà.

Actualment, l'isocianat aromàtic amb més producció arreu del món és el MDI ("diphenylmethane diisocyanate"), àmpliament usat en múltiples formulacions. L'ús del MDI permet l'obtenció d'espumes de poliuretà de ràpid assecat amb una temperatura de treball menor, ambdues característiques avantatjoses des d'un punt de vista industrial.

L'ús de MDI porta a l'obtenció de formulacions de poliuretà amb uns requeriments d'estabilització menors per part del surfactant que emprant TDI, essent surfactants adequats aquells que proporcionen una capacitat estabilitzant baixa (estructures cel·lulars obertes) i elevada capacitat reguladora de la mida i distribució de les cel·les.⁴¹

L'estructura del MDI (Esquema I-14), consisteix en un esquelet amb dos anells aromàtics i dos grups isocianat. Existeixen múltiples isòmers, destacant els 4,4'-MDI i 2,4'-MDI com els més usats en espumes flexibles de poliuretà.⁴²

D'altres varietats són les estructures polimèriques, amb més de tres anells, que presenten una reactivitat menor i tenen àmplies aplicacions en la indústria de síntesi de poliuretàrigid.

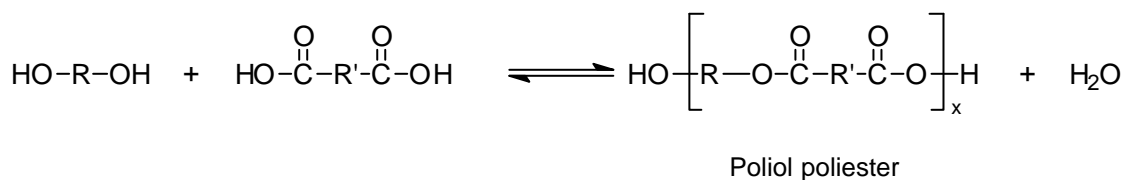


Esquema I-14: Isòmers del MDI més emprats en la indústria del poliuretà.

I.5.2 POLIOLS

Els altres components essencials per la formació del poliuretà són els compostos amb múltiples funcions hidroxil en la seva estructura, poliols.³⁸

Els inicis de la producció industrial de poliuretà emprà poliols d'estructura polièster (Esquema I-15). A partir de la clàssica reacció de condensació entre diols i àcids carboxílics s'obtenen els poliols polièster amb l'estructura i el pes molecular desitjats.



Esquema I-15: Estructura i reacció d'obtenció d'un poliol polièster.

Actualment aquests poliols representen una porció petita del mercat d'espuma flexible de poliuretà però són indispensables en algunes aplicacions degut a les excel·lents propietats com elevada duresa, elevada capacitat de tensió i estirament, resistència a l'oxidació i al contacte amb solvents.⁴³

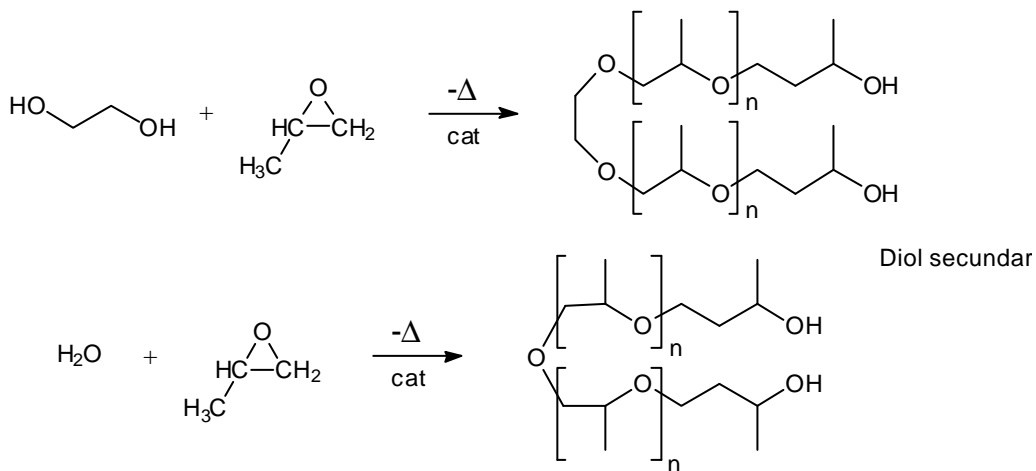
La introducció de l'aigua com a agent reactiu en les formulacions de poliuretà acabà amb l'aplicació majoritària d'aquests poliols polièster, essent substituïts pels poliols polièter, especialment en l'obtenció d'espuma flexible de poliuretà. La presència d'aigua en les formulacions de poliuretà caracteritzades per l'ús de catalitzadors de naturalesa amínica afavoreix la hidròlisi dels enllaços éster.

El 90% de totes les espumes flexibles són actualment produïdes emprant poliols de tipus polièter.

Existeix una gran varietat d'estructures polimèriques:

- 1.- Polipropilenglicols difuncionals (diols), trifuncionals (triols) i tetrafuncionals (tetrols).
- 2.- Polipropilenglicols amb grups etilenglicol terminals (grups hidroxil primaris), diols, triols i tetrols.
- 3.- Copolímers d'estructura aleatòria o bloc obtinguts emprant òxid d'etilè i òxid de propilè.
- 4.- Copolímers amb dispersions de partícules polimèriques sòlides en la matriu polioli.

Els poliols polièter s'obtenen a partir de la reacció de polimerització aniònica d'epòxids, en concret òxid d'etilè i òxid de propilè. La versatilitat d'aquest procés de polimerització permet l'obtenció d'un ampli ventall de productes amb diferents estructures, de manera que es poden acomplir els requeriments de pes molecular, polaritat i funcionalització (Esquema I-16,).

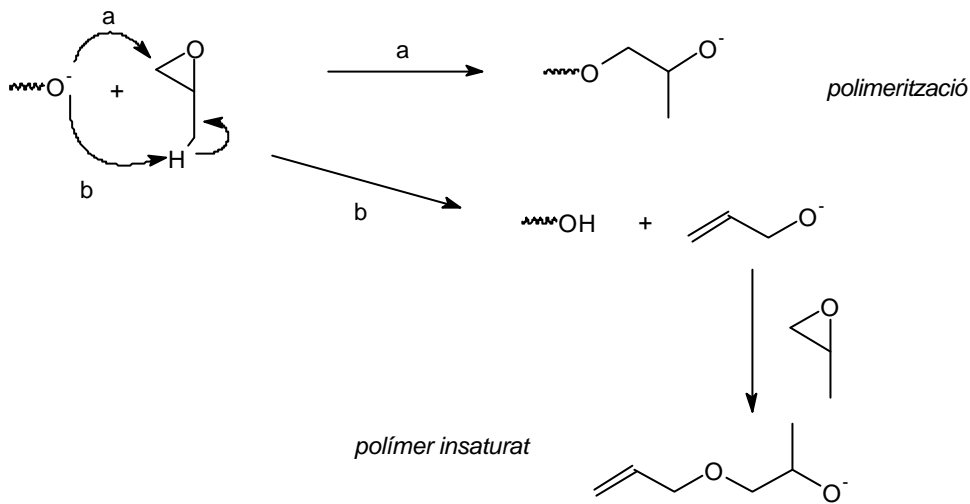


Esquema I-16: Reaccions d'obtenció de poliols (polipropilenglicol) de tipus diol secundaris.

Similarment, emprant un iniciador trifuncional com la glicerina ($\text{HO-CH}_2\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-OH}$) s'obtenen triols i emprant pentaeritritol ($\text{HOCH}_2\text{-C(CH}_2\text{OH)}_3$) s'obtenen tetrols.⁴⁴

En l'obtenció de poliols d'elevada funcionalització, les traces d'aigua són responsables de la formació de poliols de tipus diol.⁴⁵ Els actuals processos industrials minimitzen aquesta reacció d'iniciació eliminant quasi totalment les traces d'aigua presents en els iniciadors de polimerització.

L'altre reacció secundària associada a l'obtenció de polipropilenglicols és la formació d'estructures de tipus monofuncional, degut a la formació d'alcohol al·lílic, iniciador de la polimerització (Esquema I-17).^{46,47}



Esquema I-17: Reacció d'obtenció de l'iniciador al·lílic en la polimerització d'òxid de propilè.

La reactivitat dels poliols varia depenent de si el grup terminal és un hidroxil primari o secundari.^{46,48} S'obtenen copolímers amb grups hidroxil primaris per reacció de polimerització consecutiva emprant primer òxid de propilè i addicionant posteriorment òxid d'etilè (copolímers d'estructura bloc). La reactivitat d'un grup hidroxil primari ha estat considerada en general tres vegades superior a la d'un grup secundari, en el cas dels poliols usuals en formulacions de poliuretà

Els poliols de pes molecular baix i elevada funcionalitat, usualment amb més de tres grups hidroxil per molècula, troben aplicacions en l'obtenció de poliuretà rígid en proporcionar les estructures encreuades característiques d'aquestes espumes.

Un grup de poliols que han assolit una gran importància des de la seva introducció a mitjans de la dècada de 1970 són els poliols que contenen un percentatge de sòlids

finament dividits, dispersats en la mateixa fase que el polioli. Aquestes partícules poden ser de naturalesa inorgànica, com per exemple caolí o guix, o bé poden ser compostos orgànics, amb el que s'aconsegueixen suspensions més estables. L'ús d'aquests poliols permet, per exemple, augmentar la duresa de les espumes de poliuretà flexible que amb l'ús de poliols polièter no s'assoleix.

Actualment existeixen dues classes de poliols amb sòlids en suspensió, els anomenats "poliols polimèrics"^{49a-b} i les dispersions de poliurea o polihidrazodicarbonamida, anomenats "poliols-PHD". En els dos casos els poliglicols estan parcialment units a cadenes polimèriques obtingudes "in situ" en un procés de polimerització posterior a l'obtenció del poliglicol. Aquesta unió parcial als poliglicols augmenta l'estabilitat d'aquests productes respecte les dispersions de sòlids inorgànics que no presenten unió química.

I.6 ADDITIUS DEL PROCÉS D'ESPUMACIÓ.

I.6.1 CATALITZADORS.

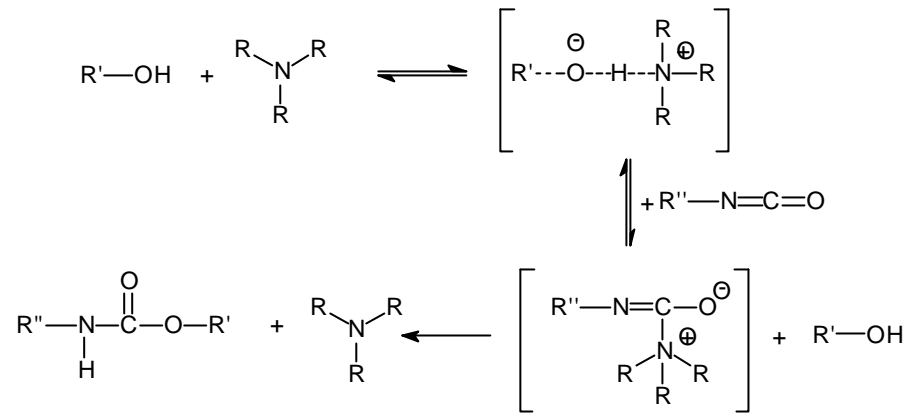
Pràcticament totes les espumes comercials de poliuretà utilitzen en la seva obtenció catalitzadors. De tots els compostos investigats, les amines i els compostos organometàlics han esdevingut els més àmpliament utilitzats.

Mentre els compostos organometàlics catalitzen la reacció de propagació de la cadena polimèrica per reacció entre els grups hidroxil dels poliols i els grups isocianat (reacció d'encreuament), altres compostos de naturalesa nucleòfila com les amines actuen principalment com a catalitzadors de la reacció d'espumació (isocianat amb aigua) i tenen una menor incidència en la reacció d'encreuament.

I.6.1.1 CATALITZADORS AMÍNICS.

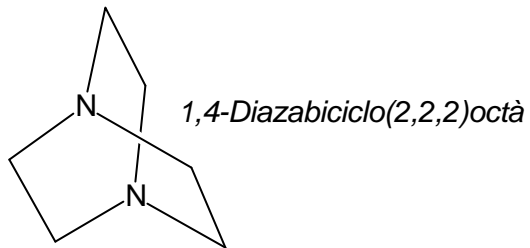
Les amines terciàries són els catalitzadors més usats en l'obtenció d'espumes de poliuretà. L'activitat catalítica de les amines es deu a la presència d'un parell d'electrons lliure, essent l'accessibilitat estèrica un factor més important que la basicitat relativa.

S'han postulat diferents mecanismes que n'expliquen l'activitat catalítica.⁵⁰ Una proposta és aquella que contempla la formació d'un complex amina-hidrogen actiu.⁵¹



Reacció I-1: Reacció de formació d'un complex amina-hidrogen actiu (catàlisi nucleòfila de la reacció de formació d'un grup carbamat).

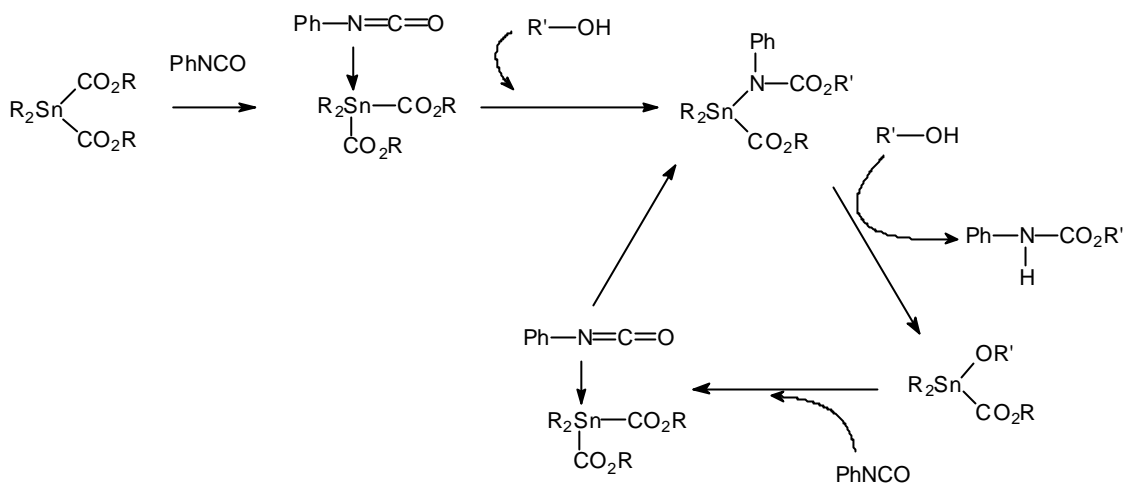
Entre les amines més utilitzades es troba el DABCO (1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octà), que ofereix una elevada reactivitat en els dos parells d'electrons lliures.



I.6.1.2 CATALITZADORS ORGANOMETÀL·LICS

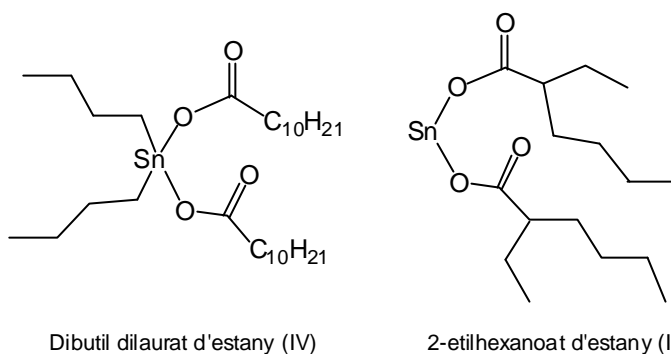
La reacció de polimerització (reacció d'encreuament) entre els grups isocianat i els grups hidroxil del polioli és catalitzada per compostos organometà·lics, essent el compostos d'estany els més adients. Aquests compostos actuen com àcids de Lewis i es considera en general que actuen interaccionant amb posicions bàsiques en el grup isocianat i en els compostos polioli.

El mecanisme d'interacció entre els catalitzadors d'estany, els compostos hidroxílics i els grups isocianat ha estat investigat en profunditat.^{52a-d} Recentment, s'ha postulat un mecanisme que inclou com a etapa inicial l'activació de l'isocianat per l'estany(IV) (Esquema I-18), descartant-se l'activació directe de l'alcohol per part de l'estany(IV).⁸



Esquema I-18: Mecanisme de reacció de formació d'uretans en presència de catalitzadors d'estany(IV).

Entre els compostos més àmpliament utilitzats per la indústria del poliuretà trobem l'octoat d'estany (II) i el dibutil dilaurat d'estany (IV).



El catalitzadors organometàlics juntament amb els de naturalesa amínica presenten importants efectes sinèrgics en ser emprats conjuntament.⁵³

Catalitzador	Concentració %	Reactivitat relativa
s/catalitzador	-	1
TMBDA	0.1	56
DABCO	0.1	130
TMBDA	0.5	160
DBTL	0.1	210
DABCO	0.3	330
DBTL + TMBDA	0.1 + 0.2	700
DBTL + DABCO	0.1 + 0.2	1000

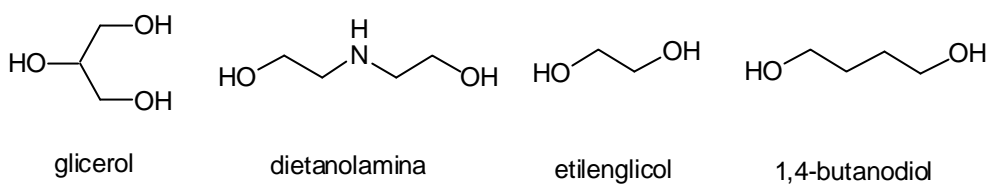
DBTL, Dibutil dilaurat d'estany (IV)
 DABCO, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octà

TMBA, N,N,N,N-tetrametilbutà-1,4-diamina,

Taula I-1: Activitat catalítica de diferents catalitzadors i combinacions de catalitzadors.

I.6.2 ADDITIUS D'ENCREUAMENT.

Els compostos polifuncionals reactius de baix pes molecular són els usats com a agents encreuadors o extensors de cadena, influenciant en les propietats finals del poliuretà respecte la duresa i flexibilitat assolides. Els compostos difuncionals són essencialment agents extensors de cadena, mentre que els encreuadors són compostos amb més alta funcionalització. Alguns exemples de compostos usats en les aplicacions comercials són alcohols com glicerol,^{13,28} etilenglicol²⁸ i 1,4-butanodiol i amines (àmpliament emprada trobem la dietanolamina^{15,28}) o poliamines primàries i secundàries.



Esquema I-19: Estructures d'algunes de les molècules emprades com a additius extensors de cadena.

I.6.3 ADDITIUS ESPUMANTS.

La reacció de l'aigua amb els isocianats origina la formació de diòxid de carboni, que en expandir-se degut a la reacció exotèrmica de polimerització es converteix en l'agent espumant més àmpliament usat en la indústria. Per exemple, en espumes flexibles de poliuretà el volum d'aire de l'espuma representa fins un 95 % del volum final. Certes espumes de poliuretà amb densitats molt baixes són impossibles d'obtenir emprant el diòxid de carboni i és necessari l'ús d'additius espumants externs.⁵⁴

Els agents espumant majoritàriament emprats fins a la dècada de 1980 foren els derivats dels clorofluorocarbons (CFC's), però degut a la problemàtica ambiental per la degradació de la capa d'ozó, el seu ús s'ha restringit des de l'aplicació del Protocol de Montreal de 1990.^{59,60b}

Aquests compostos han estat substituïts per altres agents espumants, com els HCFC's (clorofluorohidrocarbons) amb un àtom d'hidrogen, per exemple els compostos comercials HCFC-22 (HCClF_2), HCFC-123 (CF_3CHCl_2) i HCFC-141b (CCl_2FCH_3),^{38,55} majoritàriament a Nord Amèrica mentre que tant a Europa com a Àsia la substitució dels CFC's ha estat acomplerta majoritàriament amb l'ús de pentà ciclopentà i isopentà⁵⁶, degut a les restriccions en l'ús dels HCFC's a partir de l'any 2002.⁵⁷

Els agents espumants alteren característiques físiques de les formulacions de poliuretà com la polaritat, la solubilitat dels diferents constituents de la fórmula i la tensió superficial, mentre les característiques de difusió i condicions de vaporització d'aquests agents espumants esdevenen paràmetres importants en el procés d'espumació.⁴⁸

Els surfactants de silicona són els additius que desenvolupen el paper més important en el procés d'estabilització de la reacció d'espumació, i la major part dels esforços estan dirigits al disseny de nous surfactants capaços d'acomplir els requeriments que demana la indústria actual.⁵⁷

La indústria del poliuretà flexible ha estat menys afectada pels canvis en els agents espumants degut a que l'agent més utilitzat ha continuat essent el CO₂ que s'allibera de la reacció entre l'aigua i el grup isocianat. Malgrat això, per assolir valors de densitat inferiors a 20-22 Kg/m³ s'usen agents espumants externs. El més generalitzat ha estat el diclorometà durant molts anys, però actualment es tendeix a usar CO₂ extern, en ser un compost menys tòxic i no problemàtic ambientalment.^{58,59,60a}

La tecnologia que permet l'ús de CO₂ tot just es va ajustar a partir de la segona meitat de la dècada dels '90, requerint un canvi en els surfactants de silicona. Un dels requeriments més importants que ha d'acomplir el surfactant és la disminució de la tensió superficial entre les interfases líquid-líquid per augmentar l'emulsificació dels diferents components de les formulacions.⁶¹ Malgrat que el percentatge d'agent espumant en les formulacions és usualment inferior al 10%, si es comparen els valors de tensió superficial d'alguns agents espumants (Taula I-2) s'observa la diferència que suposa l'ús de CO₂ en les formulacions de poliuretà

Reactiu/Component	Tensió superficial (dines/cm)
Aigua	73
Poliol	24-32
Surfactant	21-24
Diclorometà	26
Acetona	24
CO ₂	1.2*
*Valor calculat de l'equilibri amb la fase gas, sense aire.	

Taula I-2: Tensió superficial de components primaris d'espuma flexible.

La ràpida expansió que experimenta el CO₂ en passar de l'estat líquid a l'estat gasós, superior a la de qualsevol altre agent espumant, demana una major capacitat estabilitzant

al surfactant en l'estadi inicial de l'espumació, mantenint però les característiques d'obertura de cel·les en finalitzar el creixement de l'espuma per evitar l'encongiment per una estabilització excessiva.

I.6.4 ALTRES ADDITIUS.

En les formulacions de poliuretà són usats altres additius, com molècules que ajuden en el procés d'obertura de les cel·les, d'estructura éster⁶² o d'estructura siloxànica⁶³ amb grups etilenglicol, molècules retardants de la combustió, normalment ésters fosfòrics^{40,64}, plastificants,⁶⁵ etc.

I.7 ADDITIUS SURFACTANTS DE SILICONA.

Existeixen diferents tipus de surfactants, però els més utilitzats en la indústria del poliuretà són els surfactants de silicona.

Els surfactants de silicona són un conjunt de productes que a compleixen diferents funcions en el procés d'espumació, d'estructura tensoactiva, el que significa que tenen un efecte en la tensió superficial normalment degut a que presenten una estructura formada per dos fragments de característiques físiques diferents, un fragment hidrofòbic i un fragment hidrofílic. Dins la gran varietat de compostos tensoactius, els surfactants de silicona són aquells que bàsicament comparteixen la característica de presentar un grup de tipus polisiloxà. Usualment es distingeixen dos grups de surfactants amb característiques diferents,⁶⁶ els estabilitzadors d'espuma^{67a-b,68} i els reguladors de cel·la,⁶⁹ d'estructures diferents i que desenvolupen diferents funcions en el procés d'espumació del poliuretà.

El surfactant a compleix dues funcions principals. D'una banda, origina una distribució ordenada i uniforme de les cel·les del poliuretà i per altre banda, en certes formulacions inestables proporciona estabilitat a l'espuma de poliuretà mentre es produeix el procés de creixement, impedit que l'estructura caigui prematurament abans d'assolir la consistència suficient.

I.7.1 SURFACTANTS REGULADORS DE CEL·LA.

Els surfactants reguladors de cel·la són una gamma de productes comercials que a compleixen principalment una funció reguladora i uniformitzadora de la mida i distribució

de les cel·les i només en alguns casos tenen funcions estabilitzadores. L'ús d'aquests additius està indicat en aquelles formulacions de poliuretà amb una elevada estabilitat, espumes que sense surfactant de silicona són suficientment estables per no col·lapsar.

Els principals camps d'aplicació d'aquests additius són les formulacions de poliuretà flexible de baixa temperatura, tant de tipus "bloc" com de tipus "motlle". Usualment la temperatura de fabricació d'aquestes espumes està en el rang de 50 a 60 °C en el cas que l'isocianat usat sigui el MDI o mescles MDI/TDI (< 70% TDI), i entre 60 i 70 °C en el cas que l'isocianat escollit sigui TDI pur o mescles MDI/TDI amb més d'un 70% de TDI.

Per regla general, els requeriments d'estabilització augmenten a mesura que augmenta el percentatge de TDI. Així, formulacions en que l'únic isocianat que s'utilitza és el MDI són formulacions amb una gran estabilitat intrínseca i no necessiten cap capacitat estabilitzant extra. Aquest tipus d'espumes només necessiten un efecte regulador de l'estructura externa de l'espuma, de manera que la funció del surfactant es redueix a ordenar les cel·les externes, mentre que l'estructura interna de l'espuma es veu poc alterada.

En aquelles formulacions en què el percentatge de TDI augmenta, els requeriments que ha d'acomplir el surfactant canvien. Aquestes formulacions es poden considerar en el límit perquè l'ús de surfactants reguladors de cel·la pot ser insuficient per als requeriments estabilitzadors que necessiten, mentre que els surfactants estabilitzadors d'espuma poden provocar una estabilització excessiva indesitjable en l'espuma, que porta a l'obtenció d'estructures cel·lulars tancades. Alguns additius comercials poden proporcionar la desitjada capacitat estabilitzant i a la vegada assolir una estructura regular de les cel·les sense que es produeixi una capacitat estabilitzadora excessiva.

Com tots els tensoactius, els reguladors de cel·la alteren la tensió superficial de la formulació. Tenen poc efecte estabilitzant perquè no contribueixen a la formació d'un gradient de tensió en les parets de la cel·la, que n'impediria l'obertura i portaria a l'obtenció d'estructures cel·lulars tancades. L'aspecte intern de les espumes obtingudes amb aquests additius és poc ordenat, les cel·les adopten l'estructura de políedres de mida considerable i només l'estructura externa de les cel·les presenta una estructura regular i uniforme, més petites a mesura que la capacitat estabilitzant del regulador de cel·la augmenta.

L'estructura d'aquests surfactants és la d'oligòmers de tipus pòlidimetilsiloxà¹⁹. S'observa un augment de la capacitat estabilitzant en augmentar el pes molecular del pòlidimetilsiloxà, però per sobre d'un determinat valor la capacitat estabilitzant és excessiva i les espumes obtingudes presenten irregularitats en la distribució cel·lular.

I.7.2 SURFACTANTS ESTABILITZADORS D'ESPUMA.

Els surfactants estabilitzadors d'espuma són aquells surfactants que proporcionen la capacitat estabilitzant a aquelles formulacions de poliuretà en les que, degut a la naturalesa dels poliols i dels isocianats emprats, hi manqui. El procés d'espumació degut a l'expansió del gasos originats per la reacció química o per la vaporització d'agents espumants afegits és un estadi inestable que pot portar a un col·lapse de l'espuma abans que aquesta agafi consistència suficient en endurir-se les parets cel·lulars.

La majoria de formulacions requereixen l'ús de surfactants per estabilitzar aquest estadi d'espumació de l'espuma a més de l'efecte homogeneïtzador de mida i distribució de les cel·les.

Les formulacions que requereixen la presència de surfactants estabilitzadors d'espuma comparteixen unes característiques comunes. Així, a l'ús del TDI 80 com a isocianat, s'afegeix l'ús de poliols hidrofòbics amb elevats percentatges d'unitats d'òxid de propilè i usualment l'ús de formulacions amb un percentatge elevat d'aigua. El comportament típic d'aquestes formulacions si s'inicia el procés d'espumació sense surfactant consisteix en una etapa en la que l'espuma creix regularment, però experimenta un col·lapse sobtat que provoca un desordre acusat en l'estructura de les cel·les i fins i tot, en alguns casos, abans d'assolir la suficient solidesa estructural, l'espuma cau. L'estructura de les cel·les obtingudes mostra un elevat desordre i desorganització en la mida. L'ús de surfactants estabilitzadors d'espuma permet l'obtenció d'espumes de poliuretà amb les propietats físiques requerides (flexibilitat, duresa, densitat, capacitat de recuperació, etc.) i una estructura de les cel·les ordenada i uniforme.

I.7.2.1 SÍNTESI I ESTRUCTURA DELS SURFACTANTS DE SILICONA ESTABILITZADORS D'ESPUMA.

L'estructura clàssica d'aquests surfactants de silicona és la de copolímers formats per un fragment poli(dimetilsiloxà) (PDMS) unit a copolímers poliglicòlics. Això origina estructures formades per dues unitats de naturalesa química diferenciada, un polisiloxà de naturalesa hidròfoba i un poliglicol que presenta un comportament més hidròfil.

S'han descrit⁶⁰ quatre estructures surfactants per a l'aplicació en processos d'espumació de poliuretà

Amb el nom "straight terminal, ST" es coneixen aquells surfactants amb estructures lineals, de tipus AB o ABA, on A és el fragment poliglicòlic i B el fragment polisiloxànic, (Figura I-5).

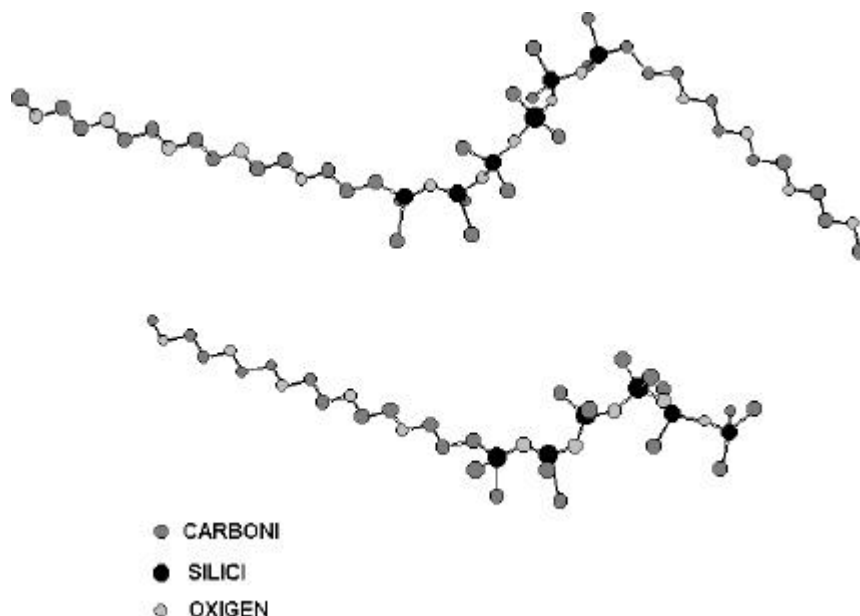


Figura I-5: Representació esquemàtica dels copolímers surfactants de tipus ABA i AB, on el fragment poliglicòlic és de tipus PEG.

Els copolímers de tipus ABA i AB s'han obtingut per reacció d'addició d'un precursor siloxànic amb enllaços Si-H terminals i un poliglicol amb un enllaç insaturat terminal. La reacció d'hidrosililació és l'aproximació sintètica més adequada per l'obtenció dels desitjats enllaços Si-C (Esquema I-20).

Un segon tipus són els surfactants d'estructura B[A_w], on B és la cadena polisiloxànica amb y fragments poliglicòlics (A) inserits reben el nom "straight pendant, SP". Es tracta d'estructures copolimèriques de tipus de tipus "graft" per la inserció dels fragments poliglicòlics en una cadena polisiloxànica.

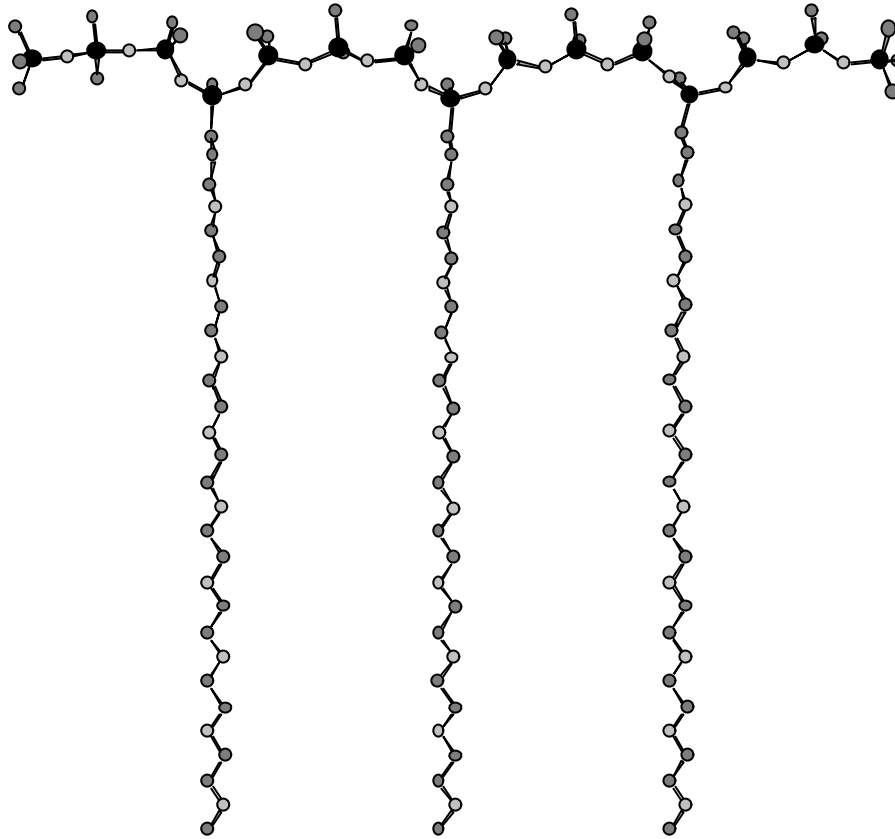
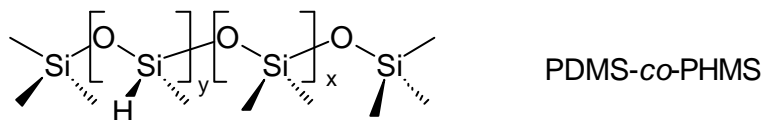


Figura I-6: Representació esquemàtica d'un copolímer surfactant de tipus B[A_w], on el fragment poliglicòlic és un PEG.

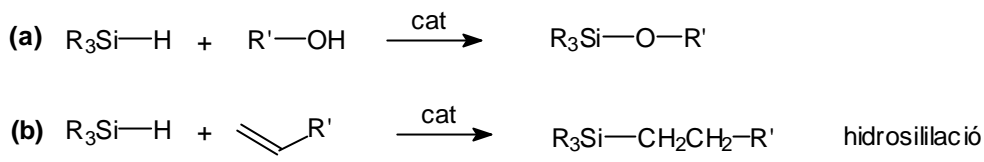
Usualment, aquests copolímers surfactants s'obtenen a partir de copolímers poli(dimetilsiloxà) -co-poli(hidrometilsiloxà), PDMS -co-PHMS. La distribució dels grups poliglicòlic bé determinada per la distribució al llarg de la cadena de les unitats [Si(CH₃)(H)O], D^H, reactives.



Una de les característiques més destacades d'aquest tipus de molècula és l'enllaç entre la cadena polidimetilsiloxànica i els fragments poliglicòlics.

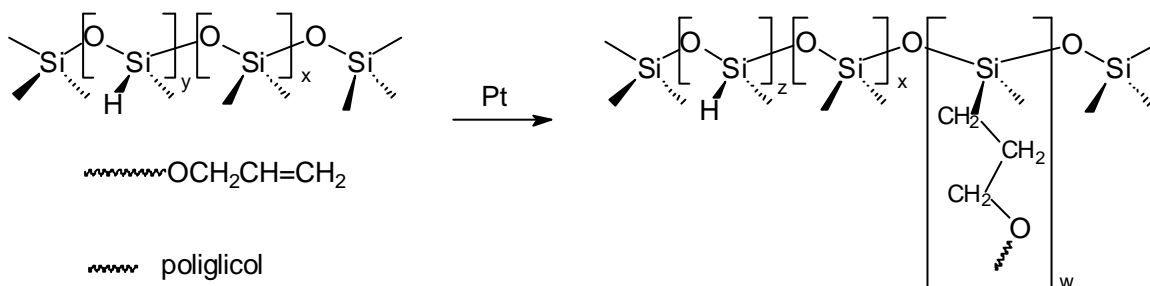
Estructures B[A_w] han estat descrites a partir de la dècada dels '60,^{70a-b,71} considerant les primeres aproximacions sintètiques una unió Si-O-C, a partir de precursors PDMS-co-PHMS amb enllaços Si-H reactius i l'enllaç hidroxil de poliglicòlics monohidroxil terminals (Esquema I-20 (a)). A partir de la descoberta de la reacció d'hidrosililació (Esquema I-20 (b)) que contempla la inserció d'un enllaç silà sobre un substrat insaturat,⁷² s'inicià la

síntesi d'aquest tipus d'estructures a partir de la reacció entre precursors PDMS-co-PHMS i poliglicols amb un grup insaturat, usualment grups al·lil èter ($(\text{RO}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)$)^{67,73} i en menor mesura grups vinil èter ($(\text{RO}-\text{CH}=\text{CH}_2)$)⁷⁴, grups ($(\text{RCOO}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)$)⁷⁵ i grups al·lil éster ($(\text{RO}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2)$)⁷⁶.



Esquema I-20: Reaccions d'obtenció d'enllaços Si-O-C i Si-C.

Així, l'obtenció d'estructures de tipus B[A_w] ("SP") s'assoleix principalment per la reacció d'hidrosililació de precursors PDMS-co-PHMS amb substrats poliglicòlics insaturats (Esquema I-21).

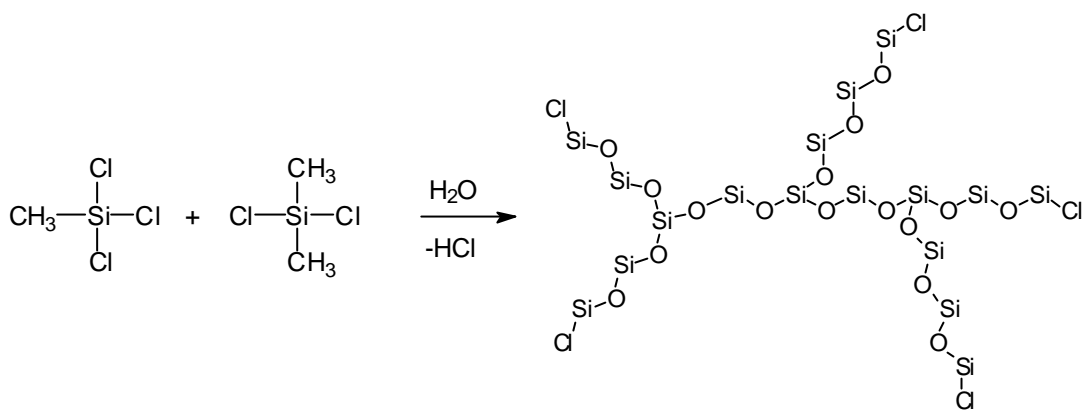


Esquema I-21: Reacció d'obtenció de copolímers surfactants de tipus B[A]_y per reacció d'hidrosililació.

La unió de tipus Si-C que s'obté a partir de la reacció d'hidrosililació és estable a la hidròlisi, i aquesta característica suposa una millora considerable en el comportament d'aquests surfactants en formulacions de poliuretà. En la indústria del poliuretà és usual preparar la formulació del polioliol amb els catalitzadors i tots els additius i emmagatzemar-la per períodes de temps que poden ser llargs.⁴⁸ Aquesta mescla, amb un contingut aquós més o menys important, de naturalesa alcalina degut als catalitzadors bàsics provoca la hidròlisi dels enllaços Si-O-C i la pèrdua d'eficàcia del surfactant. S'evita aquesta problemàtica amb l'ús de surfactants estables a la hidròlisi com els que s'obtenen a partir de la reacció d'hidrosililació.

Una tercera estructura que ha estat estudiada com a surfactant per processos d'espumació de poliuretà és la que es coneix amb el nom 'branched terminal BT'. En aquest cas, l'estructura del fragment polidimetilsiloxà és ramificada i presenta unions terminals amb els fragments poliglicòlics (Figura I-7).³⁵

A partir de la hidròlisi de clorsilans en condicions deficitàries d'aigua s'obtenen els precursors polisiloxànics ramificats amb enllaços Si-Cl terminals^{77,78}.



Reacció I-2: Reacció d'obtenció de clorsilans ramificats terminals per reacció d'hidròlisi en condicions deficitàries d'aigua. S'ometen els metils sobre els silicis per claretat.

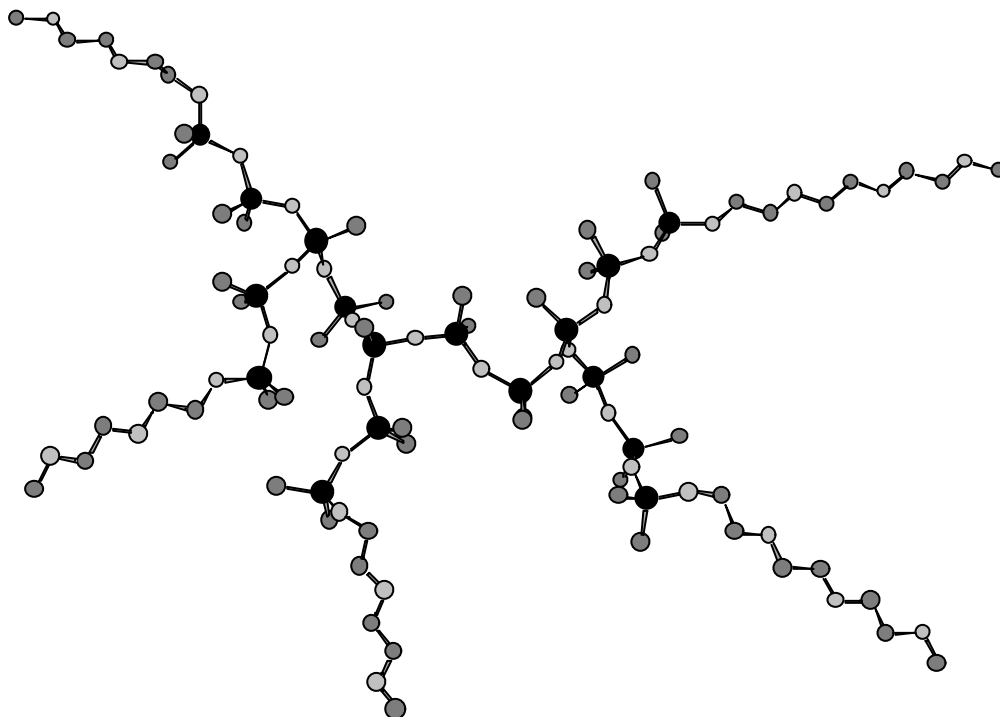


Figura I-7: Representació esquemàtica d'un copolímer surfactant de tipus "branched terminal, BT" on el fragment poliglicòlic és de tipus PEG.

La reacció dels grups hidroxil de poliglicols amb els enllaços Si-Cl (Esquema I-20 (a)) permet l'obtenció d'aquest tipus d'estructures. L'enllaç entre el fragment polidimetilsiloxà i els fragments poliglicòlics és de tipus hidrolitzable en ser els enllaços obtinguts de tipus Si-O-C.

Finalment, el quart tipus de copolímer surfactant, que combina una estructura ramificada del fragment poli(dimetilsiloxànic) i grups poli glicòlics interns penjant d'aquest fragment, es coneixen amb el nom 'branched pendant, BP' (Figura I-9) i sintèticament s'assoleix a partir de la reacció d'hidrosililació de poliglicols amb un grup insaturat i grups silà inserits en una estructura ramificada de polisiloxà (Figura I-8).

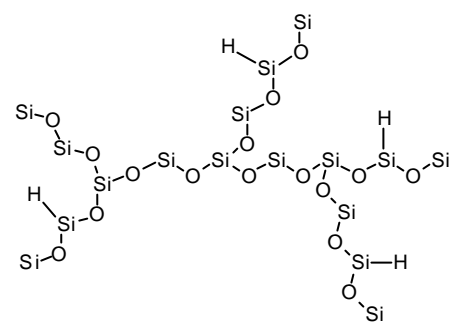


Figura I-8: Estructura polisiloxànica ramificada amb enllaços Si-H interns, precursora d'estructures surfactants de tipus "BP".

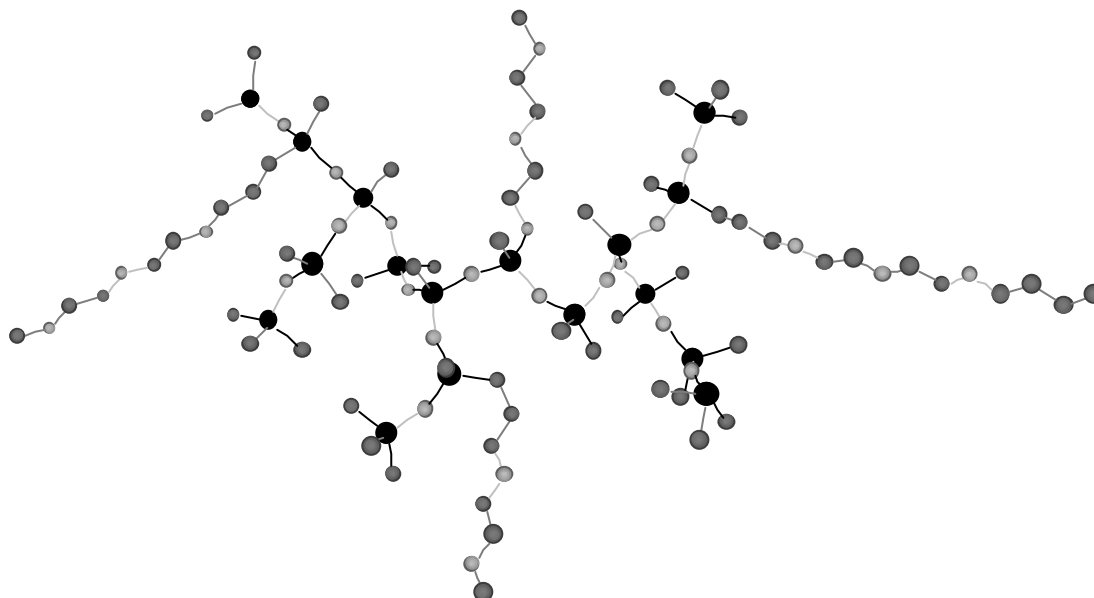


Figura I-9: Representació esquemàtica d'un copolímer surfactant de tipus "branched pendant, BP" on el fragment poliglicòlic és de tipus PEG.

I.7.2.2 COMPORTAMENT DELS SURFACTANTS EN ESPUMES DE POLIURETÀ.

S'ha demostrat que les estructures copolimèriques polisiloxà-poliglicol no alteren la cinètica de la reacció en el procés d'espumació de poliuretà.⁷⁹ Es distingeixen dues funcions bàsiques que aconsegueix el surfactant. En primer lloc, disminueix la tensió superficial de la formulació permetent l'augment del nombre de bombolles formades en el procés de barreja entre el polioli i l'isocianat¹⁹ i en segon lloc, proporciona l'elasticitat necessària a la interfase entre el gas generat i la matriu de poliuretà per permetre que no es trenqui prematurament durant el procés d'espumació, evitant la caiguda i col·lapse de l'espuma.²²

L'estructura particular d'aquests surfactants permet una absorció eficient en la interfase polioli-gas i això provoca un efecte significatiu tant en la generació de bombolles com en el procés d'estabilització de les parets de la cel·la durant el procés d'espumació.⁸⁰ Estudis recents^{22a} permeten relacionar cadascun d'aquests paràmetres amb l'estructura química dels surfactants. S'ha de tenir en compte que les estructures dels surfactants comercials es mantenen com a secret industrial, i que, malgrat que es porten a terme importants estudis per optimitzar l'estructura dels surfactants i conèixer així millor la relació entre el comportament físic dels surfactants en el procés d'espumació i l'estructura dels copolímers surfactants, aquests estudis no són publicats o resten sota protecció de patent.

Durant el procés d'espumació les bombolles inicialment originades en la barreja mecànica creixen. Arriba un moment en què les bombolles esfèriques es converteixen en políedres amb múltiples cares. Existeix una diferència de pressió entre l'interior i l'exterior d'aquestes estructures que genera un drenatge de líquid, drenatge que si s'esdevé massa ràpid provoca la ruptura de les parets de la cel·la i l'obertura prematura d'aquestes.²¹ S'ha demostrat que degut al gradient de tensió superficial generat pel surfactant, aquesta velocitat de drenatge és menor i l'aprimament de les parets de la cel·la és més lent, de manera que la presència de surfactant estabilitza l'espuma durant el procés de creixement.^{21,22a}

De les estructures surfactants detallades, els surfactants de tipus "ST" amb una cadena polidimetilsiloxànica lineal i enllaços amb fragments poliglicòlics terminals, s'han mostrat com les estructures menys adients en els assaigs d'espumació de poliuretà.⁶⁰

Les estructures de tipus "SP" i "BT" són les més àmpliament usades, mentre que les estructures de tipus "BP" s'han mostrat menys eficaces i degut a la dificultat sintètica

associada a la seva obtenció no són productes amb utilitat industrial.⁶⁰

L'avantatge que suposa l'obtenció d'un surfactant amb una estructura estable a la hidròlisi ha convertit les estructures de tipus "SP" en les més àmpliament usades, essent a la vegada les estructures sobre les que s'ha desenvolupat un estudi més intens per relacionar les funcions que aconsegueix el surfactant amb la seva estructura química.

Els surfactants exerceixen una influència en la tensió superficial, demostrant-se que a mesura que la relació polidimetilsiloxà/poliglicol creix, la tensió superficial tendeix a disminuir.¹⁹ Aquesta disminució de la tensió superficial està inversament relacionada amb el nombre de bombolles que es formen en el procés de barreja, de manera que el major nombre de bombolles per unitat de volum correspon al valor més baix de tensió superficial. A la vegada s'estableix una relació directa entre el nombre de bombolles i la mida d'aquestes, de manera que el valor màxim de bombolles coincideix amb el valor mínim de diàmetre de cel·la obtingut en l'espuma de poliuretà.²²

Els surfactants exerceixen també una influència en el valor del gradient de tensió generat en les cares de la cel·la en el procés d'espumació i creixement de les bombolles. S'ha trobat que aquells surfactants amb un efecte més destacat en la disminució de la tensió superficial originen cel·les amb parets menys flexibles, de manera que les espumes obtingudes a partir d'aquests surfactants presenten un percentatge elevat de cel·les obertes. Aquest efecte es compensa amb un augment de la longitud de la cadena polisiloxànica, que genera un augment en la elasticitat de les parets de les cel·les i permet l'obtenció d'espumes de poliuretà amb una mida de cel·la petit i un percentatge òptim d'obertura de cel·les.²² Existeix doncs un interval en els valors de la relació polisiloxà/poliglicol que permet l'obtenció d'estructures estables, interval que s'ha d'ajustar considerant el grau de ramificació del polisiloxà i els pesos moleculars tant dels fragments poliglicòlics com del fragment polisiloxà.

Un altre paràmetre que té una influència molt important en el comportament dels surfactants és el tipus de poliglicol emprat. Usualment es tracta d'estructures copolimèriques tipus PEG-PPG en el cas de surfactants per aplicació en espumes flexibles i PEG en espumes rígides.

I.8 TIPUS DE FORMULACIONS DE POLIURETÀ.

Es distingeixen dos tipus de formulacions de poliuretà les anomenades formulacions estables i les poc estables.⁴ L'estabilitat intrínseca d'una formulació considera la capacitat de l'espuma de créixer i mantenir l'estructura, evitant que aquesta caigui degut a la manca de suficient consistència.

El rol que el surfactant acompleix en les dues formulacions és diferent. En una formulació estable, usualment només ha de proporcionar l'estructura ordenada de les cel·les, i en tot cas, proporcionar un lleuger augment de l'estabilitat de l'espuma. En formulacions poc estables, s'afegeix a aquesta funció la de proporcionar la capacitat estabilitzant necessària per evitar el col·lapse de l'espuma.

En general, les formulacions inestables s'acostumen a utilitzar en l'obtenció d'espumes de poliuretà de tipus "bloc", mentre que les formulacions estables són majoritàriament emprades en l'obtenció d'espumes de poliuretà de tipus "motlle". Les diferències entre les dues formulacions són importants i afecten tant a l'isocianat emprat com al tipus de polioli. El TDI 80 és l'isocianat emprat en la majoria d'aplicacions de tipus "bloc", mentre que el MDI o mesclades MDI/TDI s'acostumen a utilitzar en l'obtenció d'espumes de tipus "motlle".

En els poliols també s'observen diferències importants. Així, en formulacions de tipus "bloc" s'usen poliols amb un pes molecular entre 3000 i 4000 Da, inferior al pes molecular dels poliols emprats en formulacions més estables de tipus "motlle" en les que el pes molecular d'aquests poliols oscil·la entre 4000 i 6000 Da. Ambdós tipus de poliols són polièters trifuncionals, però la relació entre unitats de tipus òxid d'etilè i unitats de tipus òxid de propilè és en general molt diferent. Els poliols emprats en aquelles formulacions menys estables acostumen a presentar elevats percentatges d'òxid de propilè i grups hidroxil secundaris, mentre que s'utilitzen poliols amb grups hidroxil primaris i amb percentatges elevats d'òxid d'etilè en les formulacions amb una capacitat estabilitzant intrínseca elevada. L'ús d'aquests poliols amb grups hidroxil primaris i elevats percentatges d'òxid d'etilè permet augmentar la velocitat de la reacció.^{4,35}

Com s'ha esmentat, els requeriments que ha d'acomplir el surfactant en els dos tipus de formulacions són diferents. S'ha de tenir en compte, però, que existeix una extensa varietat de formulacions i per això no existeix un surfactant universal per totes les formulacions, essent necessari la creació d'una gamma ampla d'estructures que acompleixi tots els requeriments de la indústria del poliuretà

I.9 BIBLIOGRAFIA.

- ¹ (a) O. Bayer, DE-PS 728981, **1937**, I. G. Farben; (b) O. Bayer, *Mod. Plast.*, **1947**, 24, 149-152, 250-262; (c) O. Bayer, *Ang. Chem.*, **1947**, 59, 257.
- ² E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, R. M. Versteegen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 2917.
- ³ A. J. Clarck, J. Echenique, D. M. Haddleton, T. A. Straw, P. C. Taylor, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 8687.
- ⁴ R. Herrington, K. Hock, eds., *Flexible polyurethane foams*, Dow Plastics, Midland, MI, **1991**.
- ⁵ A. Wurtz, *C. R. Acad. Sci. Paris*, **1848**, 27, 242.
- ⁶ (a) A. W. Hofmann, *Ber.*, 1870, 3, 653; (b) A. W. Hofmann, *Ber.*, **1870**, 3, 765; (c) A. W. Hofmann, *Ber.*, **1871**, 4, 246; (d) A. W. Hofmann, *Ber.*, **1885**, 18, 765.
- ⁷ (a) G. Raspoet, M. T. Nguyen, M. McGarraghty, A. F. Hegarty, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 6867; (b) G. Raspoet, M. T. Nguyen, M. McGarraghty, A. F. Hegarty, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63, 6878.
- ⁸ K. K. Majumdar, A. Kundu, I. Das, S. Roy, *Appl. Organomet. Chem.*, **2000**, 14, 79.
- ⁹ (a) A. Nishio, A. Mochizuki, J. -I. Sugiyama, K. Takeuchi, M. Asai, K. Yonetake, M. Ueda, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **2000**, 38, 2106; (b) A. Nishio, A. Mochizuki, J. -I. Sugiyama, K. Takeuchi, M. Asai, K. Yonetake, M. Ueda, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **2001**, 39, 416.
- ¹⁰ Q. -W. Lu, T. R. Hoyer, C. W. Macosko, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2002**, 40, 2310.
- ¹¹ L. u, Ch. Li, K. Y. Simon Ng, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 3952.
- ¹² A. Demharter, *Polyurethanes World Congress '97*, **1997**, 192.
- ¹³ R. Neff, A. Adedeji, C. W. Macosko, A. J. Ryan, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **1998**, 36, 573.
- ¹⁴ S-K. Wang, C. S. P. Sung, *Macromolecules*, **2002**, 35, 883.
- ¹⁵ B. D. Kaushiva, G. L. Wilkes, *Polymer*, **2000**, 41, 6981.
- ¹⁶ (a) M. J. Elwell, A. J. Ryan, H. J. M. Grüngbauer, H. C. Van Lieshout, *Polymer*, **1996**, 37, 1353; (b) M. J. Elwell, A. J. Ryan, H. J. M. Grüngbauer, H. C. Van Lieshout, *Macromolecules*, **1996**, 29,

2960.

¹⁷ J. J. Bikerman, *Foams: Theory and Industrial Applications*; Reinhold: New York, **1953**.

¹⁸ B. Kanner, T. G. Decker, *J. Cell. Plast.*, **1969**, 5/1, 32.

¹⁹ R. M. Hill, S. A. Snow, R. E. Stevens, *Silicone Surfactants*, Ed. New York, **1999**, 86, 137.

²⁰ S. B. McVey, B. L. Hilker, L. F. Lawler, *Utech '96*, The Hague, The Netherlands, OSi Specialties Inc., **1996**, Paper 38.

²¹ T. Housel, *Urethanes Technology*, **2001**, 18, 40.

²² (a) X. D. Zhang, C. W. Macosko, H. T. Davis, A. D. Nikolov, D. T. Wasan, *J. Coll. Interface Sci.*, **1999**, 215, 270; (b) X. D. Zhang, H. T. Davis, C. W. Macosko, *J. Cell. Plast.*, **1999**, 35, 458.

²³ E. G. Rightor, S. G. Urquhart, A. P. Hitchcock, H. Ade, A. P. Smith, G. E. Mitchell, R. D. Priester, A. Aneja, G. Appel, G. Wilkes, W. E. Lidy, *Macromolecules*, **2002**, 35, 5873.

²⁴ J. P. Armistead, G. L. Wilkes, R. B. Turner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1988**, 35, 601.

²⁵ S. L. Cooper, A. V. Tobolsky, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1966**, 10, 1837.

²⁶ E. Yilgör, I. Yilgör, *Polymer*, **2001**, 42, 7953.

²⁷ (a) G. Rossmly, H. Kollmeier, W. Lidy, H. Schator, M. Wiemann, *J. Cell. Plast.*, **1977**, 13, 26; (b) *ibid*, *J. Cell. Plast.*, **1981**, 17, 319.

²⁸ W. Li, A. J. Ryan, I. K. Meier, *Macromolecules*, **2002**, 35, 6306.

²⁹ J. T. Garret, C. A. Siedlecki, J. Runt, *Macromolecules*, **2001**, 34, 7066.

³⁰ Espumes d'alta resiliència (elasticitat) són anomenades així per la característica de presentar una elevada elasticitat. Actualment, amb aquest terme es designen aquelles espumes obtingudes a baixa temperatura (50-70 °C) degut a l'elevada reactivitat de la formulació (poliols d'elevat PM, 4000-6000 g/mol amb elevats percentatges de grups hidroxil primaris, 65-90% i elevades concentracions de catalitzadors). Els surfactant usats són en general de capacitat estabilitzant baixa.

³¹ B-S. Chiou, P. E. Schoen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2002**, 83, 212.

³² H. C. Jung, S. C. Ryu, W. N. Kim, Y.-B. Lee, K. H. Choe, S.-B.

- Kim, J. *Appl. Polym. Sci.*, **2001**, *81*, 486.
- ³³ J. Mertes, H. Stutz, W. Schrepp, M. Kreyenschmidt, *Polyurethanes World Congress '97*, **1997**, 46.
- ³⁴ D. J. Yontz, S. L. Hsu, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 8415.
- ³⁵ B. D. Kaushiva, S. R. McCartney, G. R. Rossmly, G. L. Wilkes, *Polymer*, **2000**, *41*, 285.
- ³⁶ D. V. Dounis, G. L. Wilkes, *Polymer*, **1997**, *38*, 2819.
- ³⁷ H. Shirasaka, S. Inoue, K. Asai, H. Okamoto, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 2776.
- ³⁸ K. M. Lewis, S. J. Landon, J. Fis, E. P. 0533202A1, Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation, **1992**.
- ³⁹ (a) D. C. Dean, M. A. Wallace, T. M. Marks, D. G. Melillo, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 919; (b) A. Schirbel, M. H. Holschbach, H. H. Coenen, *J. Labelled Cpd. Radiopharm.*, **1999**, *42*, 537.
- ⁴⁰ Y. -L. Liu, G. -H. Hsiue, C. -W. Lan, Y. -S. Chiu, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **1997**, *35*, 1769.
- ⁴¹ A. Brüne, J. Klietsch, V. Zellmer, *Utech'96*, Th. Goldschmidt AG., **1996**, Paper 12,.
- ⁴² J. R. Jasenak, U. S. 4822517, Mobay Corporation, **1989**.
- ⁴³ V. Zellmer, H. H. Schiöns, R. Ziegler, *Utech'96*, The Hague, The Netherlands, Th. Goldschmidt AG, **1996**, Paper 37.
- ⁴⁴ K. P. Satterly, U. S. 4248975, Witco Chemical Corporation, **1981**.
- ⁴⁵ B. G. Hill, *Chemtech*, **1973**, Oct., 613.
- ⁴⁶ R. J. Tuinman, T. L. Fishback, C. J. Reichel, *Polyurethanes World Congress '97*, BASF Corporation, **1997**, 560.
- ⁴⁷ S. D. Seneker, C. C. Shein, N. Barksby, *Polyurethanes World Congress '97*, ARCO Chemical Company, **1997**, 568.
- ⁴⁸ K. Schauerte, M. Dahm, W. Dittler, K. Uhlig, *Polyurethane Handbook*, G. Oertel, Ed. Hanser: New York, **1985**, 42.
- ⁴⁹ (a) W. C. Kuryla, F. E. Critchfield, L. W. Platt, P. Stamberger, *J. Cell. Plast.*, **1966**, *2*, 84; (b) F. E. Critchfield, J. V. Koleske, D. C. Priest, *Rubber Chem. Tech.*, **1972**, *45*, 1467.
- ⁵⁰ G. Burkhart, H. J. Kollmeier, H. H. Schloens, *J. Cell. Plast.*, **1984**, *20*, 37.
- ⁵¹ A. Farkas, P. F. Strohm, *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **1965**, *4*, 32.

- ⁵² (a) A. E. Oberth, R. S. Bruenner, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1969**, *8*, 383; (b) J. Holocek, M. Nadvornik, K. Handlir, *J. Organomet. Chem.*, **1986**, *315*, 299; (c) R. P. Houghton, A. W. Mulvaney, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *518*, 21; (d) S. -G. Luo, H. -M. Tan, J. -G. Zhang, Y. -J. Wu, F. -K. Pei, X. -H. Meng, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, *65*, 1217.
- ⁵³ Frisch, K.C., Reegen, S. L., *Advances in Urethane Science and Technology*, **1971**, *1*, 1.
- ⁵⁴ R. W. Tess, G. W. Poehlein, *Applied Polymer Science*, 2nd Ed., ACS Symposium Series 285, **1985**, *20*, 469.
- ⁵⁵ J. H. Frey, J. Grimminger, R. E. Stevens, *Utech'96*, The Hague, The Netherlands, Air Products and Chemicals Inc., **1996**, Paper 57.
- ⁵⁶ J. Fis, K. R. Mehta, K. M. Lewis, B. L. Hilker, *Polyurethanes Expo'98*, Witco Corp., **1998**, 69.
- ⁵⁷ J. A. Chojnacki, K. A. Sabram, *U. S. 5883142*, Air Products and Chemicals, Inc., **1999**.
- ⁵⁸ E. N. Doyle, S. Carson, *U. S. 5120770*, **1992**.
- ⁵⁹ S. B. McVey, B. L. Hilker, L. F. Lawler, *Utech'96*, The Hague, The Netherlands, OSi Specialties Inc., **1996**, Paper 38.
- ⁶⁰ (a) G. Burkhart, R. Langenhagen, A. Weier, *Polyurethanes Expo'98*, Th. Goldschmidt AG, **1998**, 129; (b) G. Burkhart, M. Klincke, *Utech '94*, The Hague, The Netherlands, Th Goldschmidt AG, **1994**, Paper 31.
- ⁶¹ A. Mellé, M-C. Desnier, B. L. Hilken, L. F. Lawler, S. B. McVey, *Polyurethanes World Congress '97*, OSi Specialties, **1997**, 220.
- ⁶² J. D. Tobias, J. R. Bennett, G. D. Andrew, J. E. Dewhurst, R. G. Petrella, *U. S. 6046249*, Air Products and Chemicals, Inc, **2000**.
- ⁶³ D. D. Farris, J. D. Reedy, R. L. Cobb, *U. S. 5192812*, Union Carbide Chemicals & Plastics, **1993**.
- ⁶⁴ G. Burkhart, M. Klincke, *Utech '96*, The Hague, The Netherlands, Th. Goldschmidt AG, Paper 58, **1996**.
- ⁶⁵ J. H. Brown, A. W. Morgan, D. S. T. Wang, *U. S. 4262093*, Monsanto Company, **1981**.
- ⁶⁶ W. Grabowski, *U. S. 5070112*, Union Carbide Chemicals and Plastics Technology Corporation, **1991**.
- ⁶⁷ (a) M. A. Stanga, W. W. Wells, R. E. Stevens, R. H. Whitmarsh,

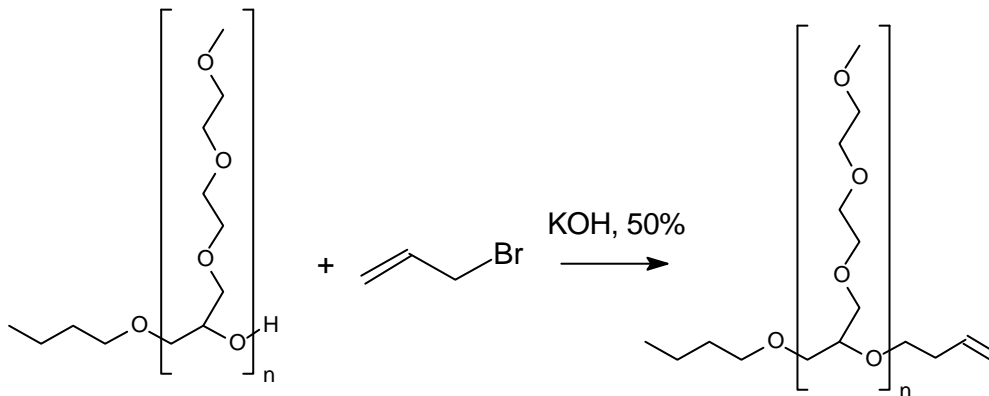
- K. D. Wiese, V. S. Cobb, *E. P. 0780415A2*, Dow Corning Corporation, **1997**; (b) M. A. Stanga, J. H. Frey, R. F. Hoffman, R. E. Stevens, *U. S. 5432206*, Dow Corning Corporation, **1995**.
- ⁶⁸ C. J. Litteral, D. L. Mullins, *U. S. 4025456*, Union Carbide Corporation, **1977**.
- ⁶⁹ H. Lammerting, R. -D. Langenhagen, G. Rossmly, P. Zäske, *U. S. 4042540*, Th Goldschmidt AG, **1977**.
- ⁷⁰ (a) D. L. Bailey, F. M. O'Connor, *U. S. 2834748*, Union Carbide Corporation, **1958**; (b) D. L. Bailey, F. M. O'Connor, *Brit. 892819*, Union Carbide Corporation, **1958**.
- ⁷¹ A. Ibbotson, E. J. Vickers, *Brit. 954041*, **1961**.
- ⁷² J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**.
- ⁷³ J. D. Reedy, R. T. Robertson, *E. P. 0976781A2*, CK Witco Corporation, **1992**.
- ⁷⁴ L. J. Petroff, M. A. Stanga, W. W. Rauscher, R. H. Whitmarsh, P. Ch. Hupfield, *E. P. 0995771A2*, Dow Corning Corporation, **2000**.
- ⁷⁵ C. L. Schilling, *U. S. 4160775*, Union Carbide Corporation, **1979**.
- ⁷⁶ R. E. Moeller, *U. S. 4081410*, General Electric Company, **1978**.
- ⁷⁷ W. I. Patnode, Thomson-Houston, *Fr. 938822* [U.S. Prior. 29.10.1942].
- ⁷⁸ L. H. Shaffer, E. M. Flanigen, *J. Phys. Chem.*, **1957**, 61, 1591.
- ⁷⁹ K. Yasunaga, R. A. Neff, X. D. Zhang, C. W. Macosko, *J. Cell. Plast.*, **1996**, 32, 427.
- ⁸⁰ R. Sharma, *Surfactant Adsorption and Surface Solubilization*, ACS Symposium Series 615, **1995**, 1.

II CAPÍTOL II. OBJECTIUS.

Els objectius d'aquest treball s'engloben en tres de generals:

- 1.- Síntesi i caracterització d'una àmplia gamma de poliglicols al·lílics i de polisiloxans amb grups hidrur reactius, ambdós precursors d'estructures polimèriques de tipus surfactant.
- 2.- Estudi de la reacció d'hidrosililació com a via de formació d'enllaços Si-C no hidrolitzables, per reacció d'addició entre els substrats al·lílics insaturats i els polisiloxans amb grups hidrur reactius.
- 3.- Caracterització de les estructures polimèriques de tipus surfactant obtingudes i avaluació d'aquestes en formulacions de poliuretà a fi de relacionar l'estructura química d'aquests oligòmers amb els efectes físics que originen en l'espuma de poliuretà

III CAPÍTOL III. SÍNTESI I
CARACTERITZACIÓ DE SUBSTRATS
AL·LÍLICS INSATURATS DE TIPUS
POLIGLICOL.



SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE SUBSTRATS AL·LÍLICS INSATURATS DE TIPUS POLIGLICOL

ÍNDEX

I	CAPÍTOL I. INTRODUCCIÓ A LA QUÍMICA DEL POLIURETÀ.	11
I.1	PERSPECTIVA HISTÒRICA.	18
I.2	APLICACIONS DE L'ESPUMA DE POLIURETÀ.	19
I.3	REACCIONS QUÍMIQUES ASSOCIADES AL PROCÉS D'ESPUMACIÓ DE POLIURETÀ.	19
I.4	ESTRUCTURA DE LES ESPUMES DE POLIURETÀ.	24
I.4.1	PROCÉS D'ESPUMACIÓ.	24
I.4.2	MORFOLOGIA ESTRUCTURAL	26
I.5	REACTIUS BÀSICS EN LA SÍNTESI DE LES ESPUMES DE POLIURETÀ.	30
I.5.1	ISOCIANATS	30
I.5.2	POLIOLS	32
I.6	ADDITIUS DEL PROCÉS D'ESPUMACIÓ.	35
I.6.1	CATALITZADORS.	35
I.6.2	ADDITIUS D'ENCREUAMENT.	38
I.6.3	ADDITIUS ESPUMANTS.	38
I.6.4	ALTRES ADDITIUS.	40
I.7	ADDITIUS SURFACTANTS DE SILICONA.	40
I.7.1	SURFACTANTS REGULADORS DE CEL·LA.	40
I.7.2	SURFACTANTS ESTABILITZADORS D'ESPUMA.	42
I.8	TIPUS DE FORMULACIONS DE POLIURETÀ.	49
I.9	BIBLIOGRAFIA.	51
II	CAPÍTOL II. OBJECTIUS.	56
III	CAPÍTOL III. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE SUBSTRATS AL·LÍLICS INSATURATS DE TIPUS POLIGLICOL.	60
III.1	RESUM	66
III.2	INTRODUCCIÓ.	67

III.2.1	POLIGLICOLS. ANTECEDENTS. _____	67
III.2.2	POLÍMERS DE TIPUS POLIGLICOL. APLICACIONS, SÍNTESI ESTRUCTURA.	68
III.2.3	FUNCIONALITZACIÓ AL·LÍLICA PER A L'OBTENCIÓ DE SUBSTRATS REACTIUS ENFRONT LA HIDROSILILACIÓ. _____	69
III.2.4	MECANISMES DE DEGRADACIÓ. _____	71
III.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ. _____	74
III.3.1	CARACTERITZACIÓ PER CROMATOGRÀFIA HPLC-UV DE $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$.	74
III.3.2	SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE SUBSTRATS AL·LÍLICS "MODEL"; $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ i $\text{CH}_3(\text{OC}_3\text{H}_6)_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. _____	76
III.3.3	SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE POLIGLICOLS AL·LÍLICS. INTRODUCCIÓ DEL GRUP AL·LIL EN POLIGLICOLS DE TIPUS MONO-HIDROXI TERMINALS. _____	79
III.3.4	FUNCIONALITZACIÓ DE LA POSICIÓ HIDROXÍLICA EN AL·LIL POLIGLICOLS MONOHIDROXI TERMINALS. _____	88
III.3.5	SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE NOUS EPÒXIDS. _____	91
III.3.6	ESTUDI PRELIMINAR D'OBTENCIÓ PER POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA DE NOVES ESTRUCTURES POLIGLICÒLIQUES RAMIFICADES. _____	94
III.3.7	SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE NOUS AL·LIL POLIGLICOLS D'ESTRUCTURA RAMIFICADA. _____	97
III.4	EXPERIMENTAL. _____	101
III.4.1	MÈTODES GENERALS. _____	101
III.4.2	DISSOLVENTS I REACTIUS. _____	101
III.4.3	CARACTERITZACIÓ PER HPLC-UV DE POLIETILENGLICOLS COMERCIALS.	102
III.4.4	INTRODUCCIÓ DEL GRUP AL·LIL SOBRE POSICIONS HIDROXÍLIQUES. _____	103
III.4.5	FUNCIONALITZACIÓ DE LA POSICIÓ HIDROXÍLICA. _____	106
III.4.6	CARACTERITZACIÓ PER GC I GC-MS DE POLIETILENGLICOLS FUNCIONALITZATS. _____	107
III.4.7	SÍNTESI DE NOUS EPÒXIDS PER REACCIÓ DE POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA.	108
III.4.8	NOUS POLÍMERS DE TIPUS POLIGLICOL PER POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA.	109
III.4.9	INTRODUCCIÓ DEL GRUP AL·LIL EN ELS NOUS EPÒXIDS. _____	111
III.5	ANNEX. _____	112
III.6	BIBLIOGRAFIA. _____	122
IV	CAPÍTOL IV. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE POLIHIDROSILOXANS REACTIUS. _____	126
IV.1	RESUM _____	130
IV.2	INTRODUCCIÓ. _____	130
IV.2.1	CARACTERÍSTIQUES GENERALS. _____	130

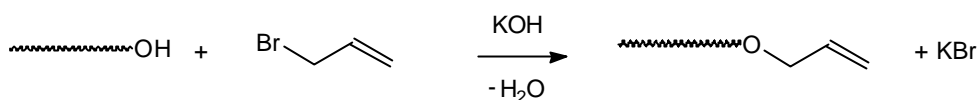
IV.2.2	POLI(DIMETILSILOXANS) NO REACTIUS. _____	131
IV.2.3	CARACTERÍSTIQUES GENERALS DE LA REACTIVITAT HIDRUR. _____	133
IV.2.4	POLI(DIMETILSILOXANS) LINEALS AMB HIDRUR TERMINAL. ESTRUCTURES $R^M D_x M^H$. _____	136
IV.2.5	COPOLÍMERS DE TIPUS POLI(DIMETILSILOXÀ)-co-POLI(HIDROMETILSILOXÀ), PDMS-co-PHMS. _____	140
IV.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ. _____	144
IV.3.1	ESTUDI DE LA REACCIÓ "AROP, ANIONIC RING OPENING POLIMERIZATION". _____	144
IV.3.2	COPOLÍMERS POLI(DIMETILSILOXÀ)-co-POLI(HIDROMETILSILOXÀ), PDMS-co-PHMS. _____	153
IV.4	EXPERIMENTAL. _____	192
IV.4.1	MÈTODES GENERALS. _____	192
IV.4.2	DISSOLVENTS I REACTIUS _____	192
IV.4.3	SÍNTESI DE POLI(DIMETILSILOXANS) PER POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA. _____	193
IV.4.4	SÍNTESI DE COPOLÍMERS PDMS-co-PHMS. _____	196
IV.5	ANNEX. _____	201
IV.6	BIBLIOGRAFIA. _____	203
V	CAPÍTOL V. ESTUDI SISTEMÀTIC DE LA REACCIÓ D'HIDROSILILACIÓ. _____	208
V.1	RESUM _____	212
V.2	INTRODUCCIÓ. _____	213
V.2.1	MECANISME DE CHALK I HARROD I CHALK-HARROD MODIFICAT. PASSOS FONAMENTALS DE QUÍMICA ORGANOMETÀL·LICA. _____	213
V.2.2	NOUS POSTULATS. MECANISME DE LEWIS. _____	216
V.2.3	ESTUDI TEÒRIC DELS MECANISMES POSTULATS. _____	219
V.2.4	CATALITZADORS. _____	219
V.2.5	APLICACIONS INDUSTRIALS RELLEVANTS DE LA REACCIÓ D'HIDROSILILACIÓ _____	221
V.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ. _____	223
V.3.1	A.- SÍNTESI DE MODELS DE SURFACTANT. _____	223
V.3.2	B.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COPOLÍMERS D'ESTRUCTURA SURFACTANT. _____	237
V.3.3	C.- VISIÓ MECANÍSTICA GENERAL DE LA REACCIÓ D'HIDROSILILACIÓ. _____	283
V.4	EXPERIMENTAL. _____	287
V.4.1	MÈTODES GENERALS. _____	287

V.4.2	DISSOLVENTS I REACTIUS	287
V.4.3	A.- SÍNTESI DE MODELS DE SURFACTANT	288
V.4.4	B.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COPOLÍMERS D'ESTRUCTURA SURFACTANT.	292
V.5	ANNEX.	302
V.6	BIBLIOGRAFIA.	316
VI	CAPÍTOL VI. AVALUACIÓ DELS SURFACTANTS EN FORMULACIONS DE POLIURETÀ.	324
VI.1	RESUM	328
VI.2	INTRODUCCIÓ.	329
VI.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ.	331
VI.3.1	FORMULACIÓ DE POLIURETÀ RÍGID.	331
VI.3.2	ESPUMA DE POLIURETÀ FLEXIBLE DE TIPUS BLOC DE DENSITAT BAIXA	336
VI.4	EXPERIMENTAL.	343
VI.4.1	MÈTODES GENERALS.	343
VI.4.2	DISSOLVENTS I REACTIUS.	343
VI.5	ANNEX.	345
VI.6	BIBLIOGRAFIA.	346
VII	CAPÍTOL VII. CONCLUSIONS.	348

III.1 RESUM

En primer lloc es presenta la caracterització cromatogràfica (HPLC -UV) dels polietilenglicols monometoxi terminals comercials, el que ha requerit la prèvia derivatització amb fenil isocianat.

L'obtenció de poliglicols al·lílics s'ha assolit per reacció de poliglicols monohidroxi terminals amb bromur d'al·lílic, (Reacció III-1).



Reacció III-1: Reacció d'obtenció d'un grup al·lílic èter sobre un grup -OH d'un poliglicol.

La introducció del grup al·lílic s'ha assajat primer sobre estructures glicòliques "model", de baix PM, que permeten una acurada caracterització i un estudi de possibles reaccions secundàries. L'optimització de les condicions de reacció ha permès l'aplicació de l'estratègia sintètica a l'obtenció d'estructures al·líliques d'elevat PM.

S'ha modificat la posició hidroxílica lliure de dos poliglicols comercials que ja presenten el grup al·lílic èter en la seva estructura. En aquest cas, el grup hidroxil lliure proporciona un punt de diversitat molecular en aquests poliglicols que ha estat aprofitat en aquest treball.

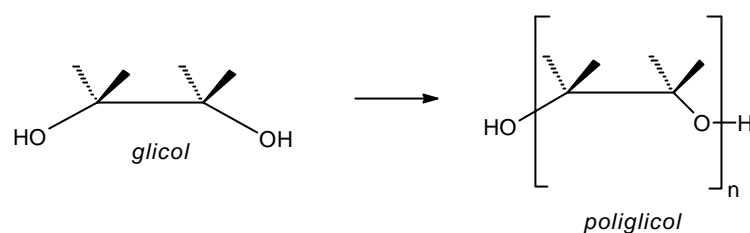
S'han emprat un ampli ventall de tècniques (GC, GC-MS, HPLC-UV, FT-IR, ^1H -RMN, ^{13}C -RMN i ESI-MS) per a la caracterització tant dels reactius comercials com dels productes obtinguts.

Finalment, s'ha iniciat un estudi de polimerització aniònica per a l'obtenció de noves estructures poliglicòliques, el que ha requerit la síntesi de nous epòxids amb un punt de diversitat estructural.

III.2 INTRODUCCIÓ.

III.2.1 POLIGLICOLS. ANTECEDENTS.

Per poliglicol es defineixen un seguit d'estructures amb la característica de presentar unitats repetitives de tipus èter, $-[(CR_2)_x-O-]_n$, estructures polimèriques on el monòmer (la unitat repetitiva) és de tipus glicol.



Esquema III-1: Estructura general dels polímers de tipus poliglicol.

L'obtenció d'aquests productes s'ha assolit a partir de dues rutes principalment, la polimerització catiònica i la polimerització aniònica d'èters cíclics, usualment epòxids.

Eastham i col·laboradors^{1a-d} inicien l'estudi de la reacció de polimerització catiònica d'òxid d'etilè a finals de la dècada de 1950 emprant catalitzadors com clorur d'estany (IV) o triflorur de bor. Un mecanisme de reacció complicat (polimerització per equilibració amb un ió oxoni terciari com a espècie activa) i el difícil control del PM dels PEGs obtinguts van desplaçar l'interès cap a la polimerització aniònica en l'obtenció d'aquests poliglicols.

És en la polimerització d'altres monòmers com el tetrahidrofur^{2a,b} on ha trobat aplicació la polimerització catiònica d'obertura d'anell, obtenint-se estructures de fórmula general $-[O-(CH_2)_4]-$.

La reacció de polimerització aniònica és coneguda ja des de finals del segle XIX³ i ha estat estudiada amb detall des de llavors. Els primers estudis ja van determinar la naturalesa additiva d'aquesta polimerització aniònica, obeint els productes resultants una distribució que s'ajusta a una corba de Poisson.⁴ La polimerització aniònica d'obertura d'anell de tipus epòxid transcorre per un mecanisme de "polimerització viva" de tipus S_N2 via ions alcoxi.^{5,6} Estudis més recents^{7,8,9} han determinat que la cinètica de la reacció és depenent de la força dels parells iònics formats entre els ions alcoxi i cations com Li^+ , Na^+ , K^+ i Cs^+ , demostrant-se la influència de dissolvents coordinants com el THF o

criptands en la cinètica de la polimerització aniònica degut a la capacitat de capturar el catió.


III.2.2 POLÍMERS DE TIPUS POLIGLICOL. APLICACIONS, SÍNTESI ESTRUCTURA.

Han estat descrites en la literatura moltes estructures polimèriques i copolimèriques de tipus poliglicol, des de les més usuals a partir de la polimerització d'òxid d'etilè per donar polietilenglicols^{10,11} o d'òxid de propilè per obtenir polipropilenglicols (i d'ambdós monòmers per obtenir estructures copolimèriques, tant de tipus bloc^{12,13a-c} com de tipus aleatori), com d'altres emprant epòxids com òxid de butilè,^{14a-d} òxid d'estirè,¹⁵ glicidil metacrilat,¹⁶ epiclorhidrina,¹⁷ glicidol^{18a-b} o be copolímers amb altres molècules com lactides,¹⁹ estirè,²⁰ isoprè,²¹ poli(silans)²² o uretans.²³

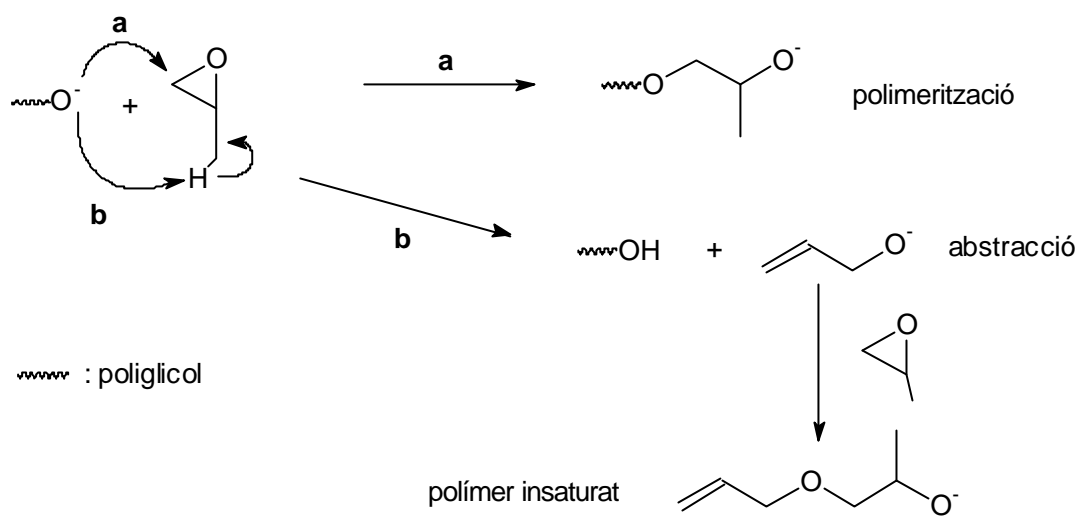
Els poliglicols són àmpliament utilitzats en la indústria farmacèutica com excipients, en productes de cura personal com ingredients lubricants en cremes personals, com a tensoactius en aplicacions detergents i d'altres aplicacions que exploten la baixa toxicitat i el particular comportament en solució d'aquests productes. La modificació de lligands amb la introducció de molècules poliglicòliques en complexos metà·lics ha originat interessants resultats d'aplicació de reaccions catalítiques,^{24a-b} degut als canvis en l'esfera de coordinació metà·lica.

Industrialment s'assoleix la síntesi de polietilenglicols per polimerització aniònica d'òxid d'etilè via mecanisme de polimerització de cadena "viva", per continua addició de nous monòmers sense que s'observin reaccions secundàries importants.


Entre elles, és important la reacció secundària d'abstracció d'un protó en posició veïna al grup epòxid (en aquells epòxids que presentin aquest tipus de protons, com l'òxid de

propilè ) i formació d'un grup insaturat. Aquesta reacció secundària limita el

PM en certs polímers (Esquema III-2)²⁵. En concret, la polimerització aniònica d'òxid de propilè porta a la obtenció de pesos moleculars limitats, per exemple, emprant t-BuOK/DMSO s'obtenen PPG de PM limitat a 1200 g/mol, mentre que treballant amb dissolvents polars no reactius o sense dissolvents²⁶ es pot disminuir aquesta reacció d'abstracció i assolir PM més elevats, malgrat que continua existint una limitació en l'obtenció de PM molt elevats (> 4000 g/mol) pel mecanisme de polimerització aniònica.²⁷



Esquema III-2: Reaccions de polimerització aniònica (a) i formació d'un grup insaturat per abstracció de protó (b).

En el cas de la polimerització aniònica d'òxid de propilè (, la quiralitat del carboni terciari origina efectes en la morfologia estructural del polímer final.

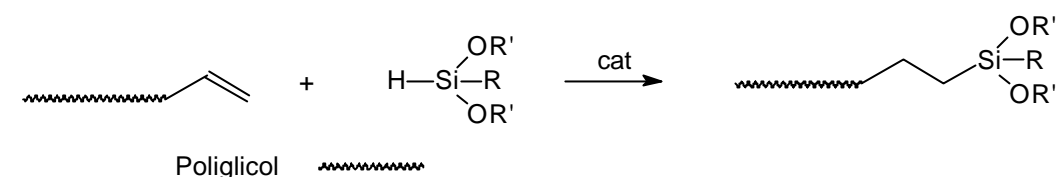
Emprant hidròxid potàssic en la polimerització s'obté una cinètica dues vegades superior en el cas d'emprar la mescla racèmica d'òxid de propilè que emprant (S)-òxid de propilè, el que indica una preferència per l'obtenció de seqüències alternades en els monòmers²⁶ a mesura que creix la cadena polimèrica. A més, la reacció evoluciona amb un alt grau de retenció de la simetria com s'ha comprovat amb l'obtenció de polímers isotàctics (cadascun dels successius centres asimètrics presenten la mateixa configuració) a partir de la polimerització de (S)-òxid de propilè.²⁸

Estructuralment, estudis comparatius^{29a-b} de la conformació adoptada per molècules de PEG han mostrat una preferència per una conformació de tipus hèlix en solucions aquoses (degut bàsicament a les interaccions per pont d'hidrogen amb les molècules d'aigua) enfront conformacions enrotllades adoptades en solucions amb dissolvents apolars com el benzè.

III.2.3 FUNCIONALITZACIÓ AL·LÍLICA PER A L'OBTENCIÓ DE SUBSTRATS REACTIUS ENFRONT LA HIDROSILILACIÓ.

Les estructures surfactants més usals per aplicacions en espumació de poliuretà contenen un fragment de tipus polisiloxà i un fragment de tipus poliglicol (Esquema III-3).

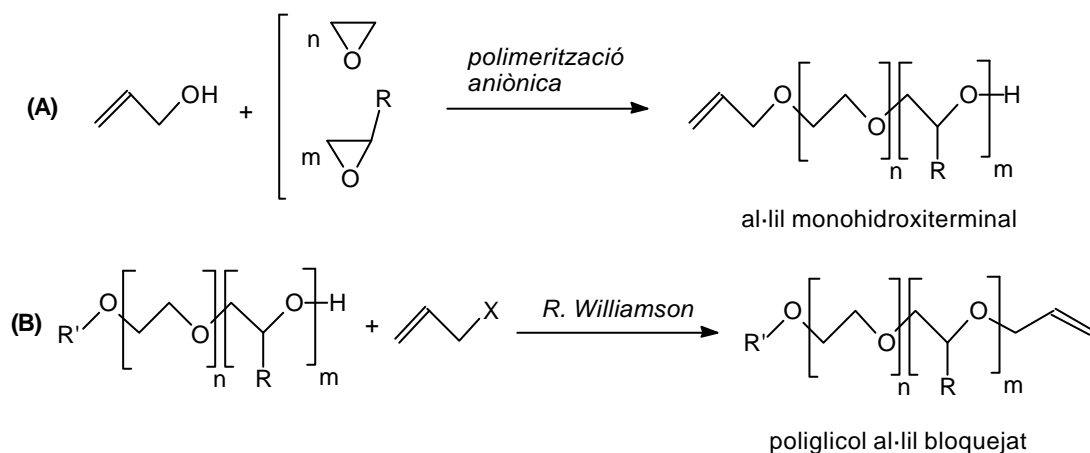
L'obtenció de surfactants estables a la hidròlisi contempla la formació d'un enllaç Si-C, essent la reacció d'hidrosililació el procés habitual de síntesi.



Esquema III-3: Obtenció d'un enllaç Si-C per reacció d'hidrosililació a partir d'un substrat insaturat de tipus poliglicol.

S'han descrit pocs exemples de substrats poliglicòlics amb funcionalització diferent al grup al·lílic. Considerant que una de les reaccions secundàries importants en la reacció d'hidrosililació pot ser la isomerització del grup insaturat, s'ha assajat el grup vinil per l'avantatge que representa no poder originar aquesta reacció.^{30,31}

La introducció d'un grup al·lílic en una estructura de tipus poliglicol es pot assolir principalment per dos camins (Esquema III-4). Per polimerització aniónica d'epòxids sobre un iniciador com l'alcohol al·lílic s'obtenen poliglicols al·lílics monohidroxiterminals **(A)**.



Esquema III-4: Rutes sintètiques bàsiques per a l'obtenció de poliglicols al·lílics.

La segona ruta contempla la introducció del grup al·lílic sobre la posició hidroxílica via formació d'un enllaç de tipus èter **(B)**. L'aplicació de la coneguda *reacció de Williamson*^{32,33} consistent en la reacció d'un ió alcoxi o aroxi format a partir de la reacció amb sodi metàl·lic sobre un grup halur porta a l'obtenció de l'enllaç èter.³⁴ Han estat descrites noves variants, emprant hidròxid potàssic/dimetilsulfòxid,³⁵ tert-butòxid potàssic,³⁶ amb NaOH/toluè i un catalitzador de transferència de fase,³⁷ amb diferents resultats. En el treball que presentem s'empra una estratègia sintètica que usa un medi

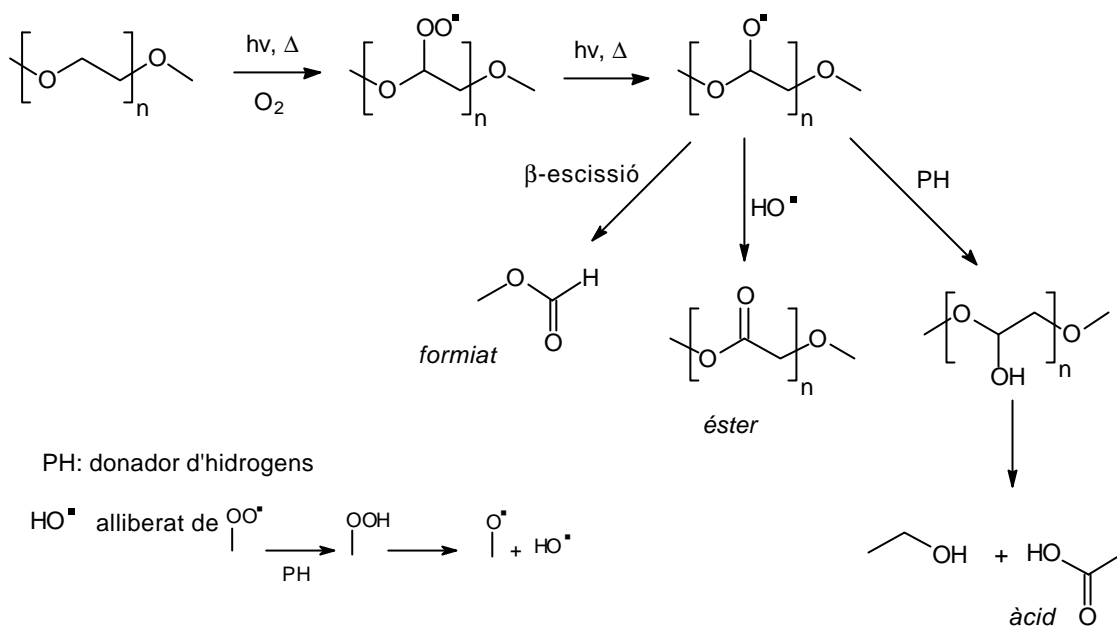
fortament alcalí (KOH 50%, amb un catalitzador de transferència de fase) que porta a la introducció del grup al·lil en condicions suaus, senzilles i amb rendiments elevats.

Comparant entre les dues opcions d'introducció d'un grup al·lil, la diferència principal radica en l'obtenció d'una posició hidroxílica lliure en el cas de la polimerització a partir de l'alcohol al·lílic, mentre que en el cas de la introducció posterior del grup al·lil, aquest mateix grup bloqueja la posició hidroxílica lliure. Un grup hidroxil lliure pot reaccionar amb els grups isocianat de les formulacions de poliuretà de manera que en alguns copolímers comercials de tipus surfactant s'ha optat per protegir-lo via formació d'un éster.

III.2.4 MECANISMES DE DEGRADACIÓ.

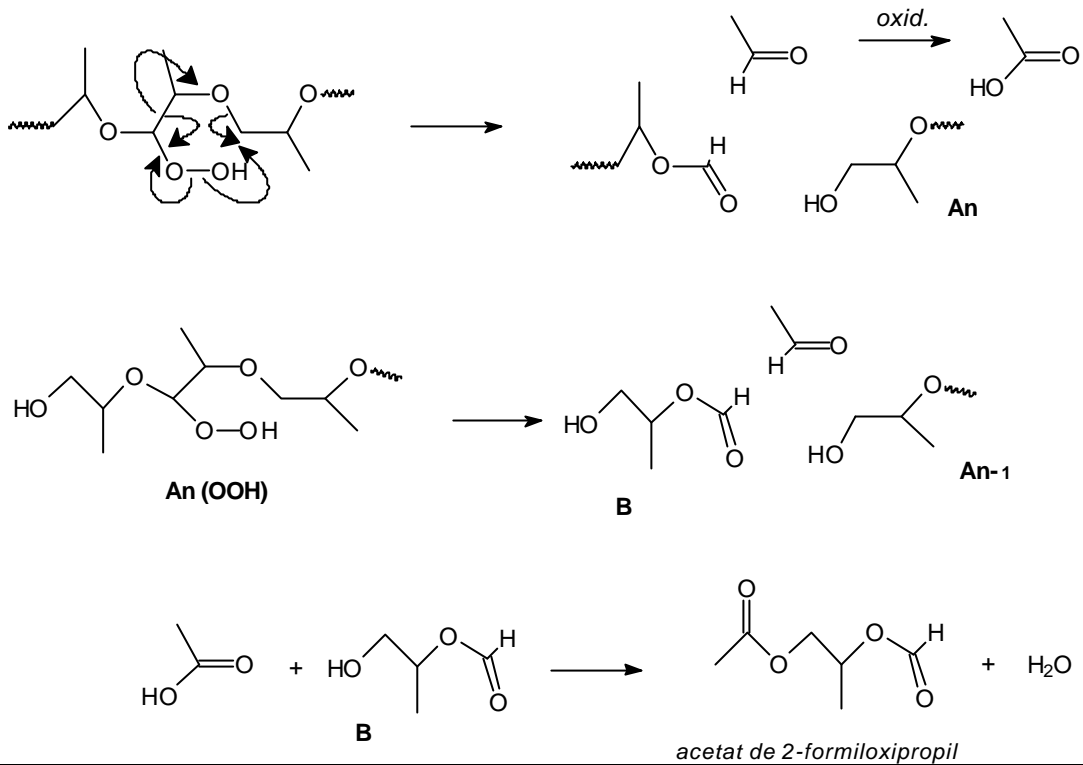
Les molècules de tipus poliglicol sofreixen degradació, majorment per un mecanisme d'oxidació tèrmica o també per un mecanisme d'oxidació fotoquímica.

En el cas concret dels polietilenglicols,^{38,39,40} el mecanisme de degradació a baixes temperatures (50-150 °C) s'inicia en un carboni en posició α respecte l'àtom d'oxigen, contempla la formació d'un intermedi de tipus hidroperòxid, que tant pot reaccionar tèrmica com fotoquímicament per originar un conjunt de productes, majoritàriament estructures de tipus formiat, éster i en menor mesura àcids carboxílics (Esquema III-5). A elevades temperatures (450 –550 °C), el mecanisme de degradació contempla un trencament homolític inicial d'enllaços C-O i C-C.⁴¹



Esquema III-5: Mecanisme de degradació d'estructures PEG per un mecanisme radicalari via formació d'hidroperòxids.

En el cas dels polipropilenglicols (i dels copolímers PEG-PPG) s'ha comprovat la seva menor estabilitat tèrmica respecte als PEG. Estudis recents^{38,42} han determinat que el mecanisme de degradació d'aquests polímers transcorre via formació d'un hidroperòxid sobre el carboni secundari i posterior transposició intramolecular (Esquema III-6). La detecció de la molècula d'acetat de 2-formiloxi-propil en els estadis inicials de la degradació ha permès elucidar el mecanisme de degradació.



Esquema III-6: Mecanisme de degradació de PPG via formació d'hidroperòxids sobre el carboni secundari. La molècula d'acetat de 2-formiloxi-propil apareix com el producte de degradació majoritari. An @ An-1 indica la pèrdua d'un monòmer en la cadena poliglicòlica .

En tots els casos, la degradació de l'estructura poliglicòlica porta a un escurçament per trencaments aleatoris de la cadena polimèrica, perdent el polímer les característiques físiques en un procés gradual.

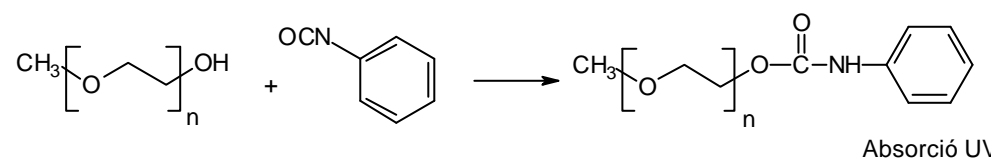
III.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ.

III.3.1 CARACTERITZACIÓ PER CROMATOGRÀFIA HPLC-UV DE $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$.

En la literatura^{43a-g} s'han descrit diferents mètodes per a la caracterització de tensoactius amb distribucions de tipus OE. La majoria d'aquests tensoactius tenen aplicacions en el camp dels detergents i la seva fórmula general és $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$, essent el grup R també una distribució d'espècies alquíliques amb quantitats diferents de carbonis. Així, la metodologia usual contempla la caracterització de la distribució d'espècies en la cadena R- per cromatografia líquida de fase reversa (RP-HPLC) mentre la caracterització de la distribució OE s'assoleix per cromatografia líquida de fase normal (NP-HPLC).⁴⁴

L'adaptació de les condicions cromatogràfiques (detallades en l'apartat experimental III.4.3) a permès la caracterització de la distribució d'oligòmers en els polietilenglicols presentats en aquest treball (no s'han aconseguit resultats interessants en la separació de polipropilenglicols i copolímers PEG-PPG malgrat provar diferents condicions cromatogràfiques).

L'ús del detector UV requereix un grup cromòfor en la molècula analitzada, grup que s'ha introduït en els polietilenglicols monohidroxifuncionals $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$ per reacció amb fenil isocianat,^{45,46} reactiu de derivatització usual (Reacció III-2). La distribució s'ha assignat a partir del glicol model $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OH}$ seguint una seqüència lògica d'espècies.



Reacció III-2: Reacció de derivatització de MeOPEG per l'anàlisi HPLC-UV.

El mètode cromatogràfic escollit està detallat en l'apartat experimental i contempla l'ús d'un gradient aigua/acetonitril, condicions usualment emprades en anàlisis de tipus RP-HPLC. L'ús en NP-HPLC porta a la separació respecte el nombre d'unitats OE. Els cromatogrames obtinguts estan representats en la Figura III-1, així com l'assignació dels diferents pics.

Només s'extreuen dades vàides per poliglicols monohidroxi termin als de PM elevat, ja que la separació cromatogràfica que s'aconsegueix no permet l'assignació precisa dels oligòmers.

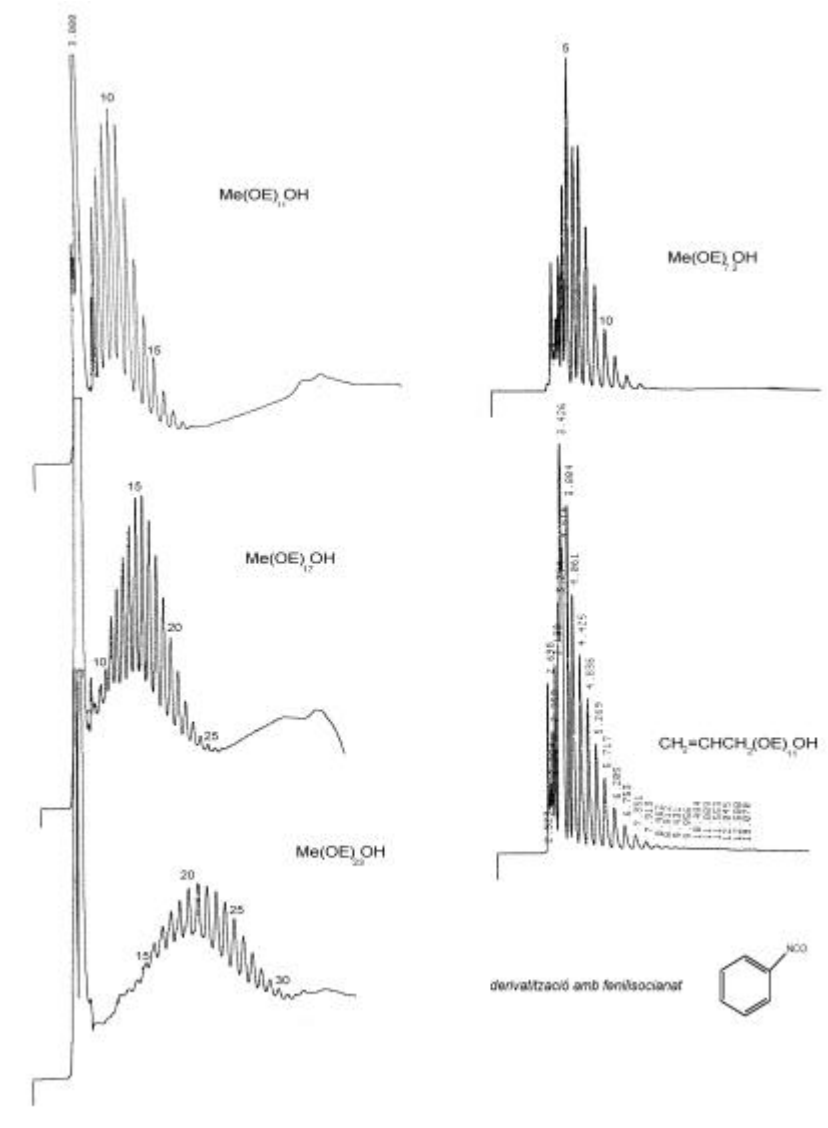


Figura III-1: Cromatogrames NP-HPLC-UV de la sèrie de polietilenglicols monohidroxi terminals comercials abans de la funcionalització al·lílica. Derivatització PIC.

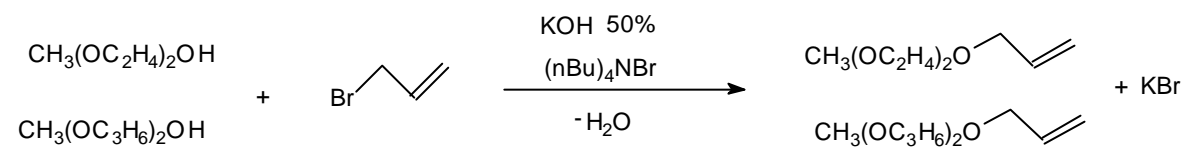
Els cromatogrames obtinguts permeten, però, una caracterització de tipus “fingerprint” qualitativa. Estan detallats en la Taula III-1 els resultats obtinguts d'aquells productes que presenten una separació suficient en l'assignació dels diferents oligòmers, en bona concordança amb els obtinguts per ¹H-RMN o GC dels corresponents productes al·lílics derivats.

PRODUCTE	n (OE)	PM
CH ₃ (OC ₂ H ₄) ₁₁ OH	9.8	503
CH ₃ (OC ₂ H ₄) ₁₇ OH	15.6	758
CH ₃ (OC ₂ H ₄) ₂₃ OH	20.9	992

Taula III-1: Resum de les dades per NP-HPLC-UV de CH₃(OC₂H₄)_nOH.

III.3.2 SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE SUBSTRATS AL·LÍLICS "MODEL"; CH₃(OC₂H₄)₂OCH₂CH=CH₂ i CH₃(OC₃H₆)₂OCH₂CH=CH₂.

La utilització del mètode descrit en l'apartat experimental utilitzant com alcohols el dietilenglicol monometilèter, (2-(2-Metoxietoxi)etanol) i el dipropilenglicol monometilèter, (2-(2-Metoxipropoxi)propanol) porta a l'obtenció del 1-Propé,3-[2-(2-Metoxietoxi)etoxi]- (Me(OE)₂Alil) i 1-Propé,3-[2-(2-Metoxipropoxi)propoxi] (Me(OP)₂Alil) en condicions senzilles i rendiments elevats (superiors al 80%).



Reacció III-3: Reacció d'obtenció dels glicols al·lílics "model".

Ambdós productes han estat caracteritzats per espectroscòpia IR i RMN i per espectrometria de masses.

La introducció del grup al·lílic es comprova en l'espectre d'IR en les senyals característiques (ν_{CH_2}) a 3079 cm⁻¹ i ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$) a 1645 cm⁻¹.

L'espectre ¹H-RMN dels dos productes és similar. En el cas de Me(OE)₂Alil (Figura III-2), el grup metoxi apareix com a singlet a 3.38 ppm i els 8 protons dels dos grups etilenglicol apareixen com a multiplet entre 3.55 i 3.69 ppm. El grup al·lílic presenta una estructura particular (Figura III-2), apareixent un doblet de triplets a 4.09 ppm assignat al metilè unit a oxigen. Els dos protons d'aquest grup apareixen com equivalents i l'estructura fina de l'espectre es correspon a un acoblament amb el protó del carboni terciari (J = 5.4 Hz) i amb dos acoblaments del mateix ordre (J = 1.5 Hz) amb els protons del metilè terminal.

Els protons d'aquest metilè apareixen a 5.17 i 5.28 ppm, ambdós com a doblets de pseudoquadruplets. La forma d'aquestes senyals és deguda a un acoblament amb el

protó del carboni terciari ($J = 10.4$ Hz i 17.2 Hz respectivament, el que indica la posició relativa cis del primer i trans del segon) i tres acoblaments d'aproximadament el mateix ordre ($J = 1.5$ Hz) corresponents, un a l'acoblament geminal entre ambdós protons i dos acoblament al·lílic amb els protons del grup metilè unit a oxigen.

Finalment, a un desplaçament de 5.94 ppm apareix un multiplet (doblet de doblets de triplets no resolt) assignat al protó del carboni terciari degut a l'acoblament a tots els protons del grup al·lílic. Les 12 senyals esperades es troben sobreposades en 8.

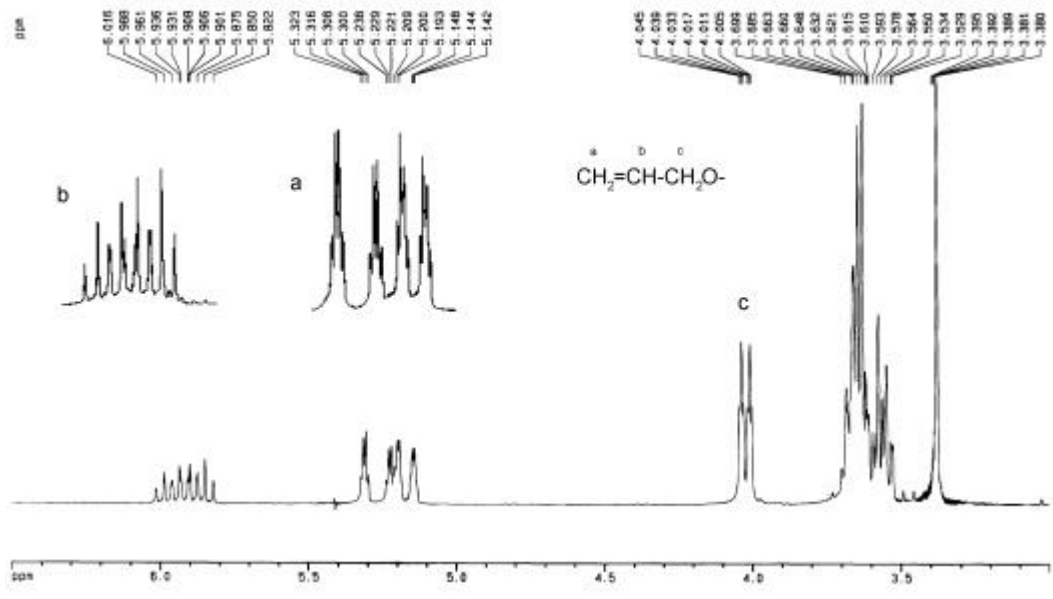
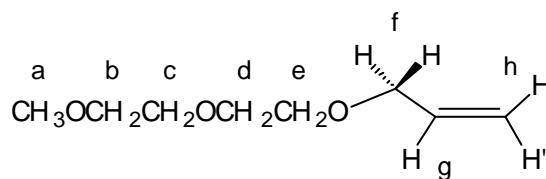


Figura III-2: Espectre de ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3) de $\text{Me}(\text{OE})_2\text{Alil}$.

L'espectre de ^{13}C -RMN de $\text{Me}(\text{OE})_2\text{Alil}$ (Figura A. III-1) presenta un senyal per a cadascun dels carbonis de la molècula, assignats amb l'ajuda de l'espectre $^{13}\text{C}\{\text{DEPT}\}$.



^1H (integral)	δ (ppm)	mult	J (Hz)
H_a (3H)	3.38	s	
$\text{H}_{b,c,d,e}$ (8H)	3.55-3.69	m	
H_f (2H)	4.09	dt	$J_{\text{H}_f-\text{H}_g} = 5.4$, $J_{\text{H}_f-\text{H}_h} = J_{\text{H}_f-\text{H}_{h'}} = 1.2$
$\text{H}_{h'}$ (1H)	5.17	d_{psq}	$J_{\text{H}_{h'}-\text{H}_g} = 10.4$, $J_{\text{H}_{h'}-\text{H}_h} = 1.5$, $J_{\text{H}_{h'}-\text{H}_f} = 1.5$
H_h (1H)	5.28	d_{psq}	$J_{\text{H}_h-\text{H}_g} = 17.2$, $J_{\text{H}_h-\text{H}_{h'}} = 1.5$, $J_{\text{H}_h-\text{H}_f} = 1.5$
H_g (1H)	5.94	m	

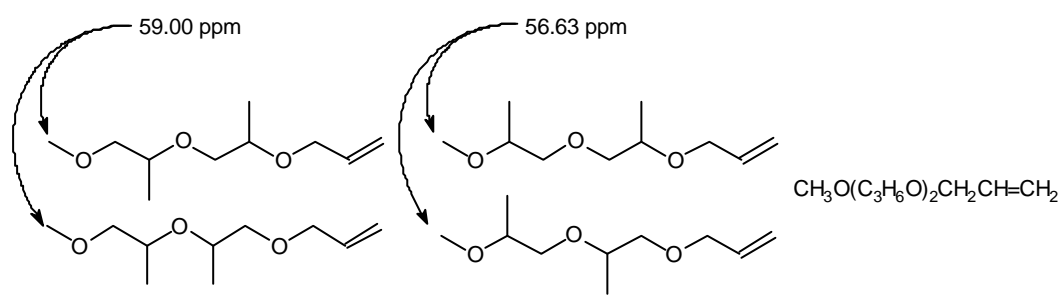
¹³ C(H)	d (ppm)	mult
C _a	59.03	s
C _{b,c,d,e}	69.48, 70.61, 70.71, 72.0	s
C _f	72.26	s
C _h	117.02	s
C _g	134.84	s

Taula III-2: Resultats espectroscòpics de RMN de Me(OE)₂Alil.

En el cas de Me(OP)₂Alil l'espectre de ¹H-RMN és similar, excepte pel pseudodoblet a 1.15 ppm (J = 5.6 Hz) assignat als dos metils de cadascun dels grups propilglicol i la menor resolució de l'estructura fina del grup al·lil, de manera que el metilè unit a oxigen apareix com a doblet a 4.07 ppm (J = 5.6 Hz) mentre els protons del metilè terminal apareixen com a doblets a 5.14 ppm (J = 10.2 Hz) i 5.26 (J = 17.4 Hz).

L'espectre de ¹³C-RMN (Figura A. III-3) és de difícil assignació en tractar-se el producte CH₃(OP)₂Alil d'una mescla d'isòmers (l'alcohol de partida és una mescla d'isòmers).

És interessant destacar que a un desplaçament de δ = 135.34 ppm apareix el carboni al·lil terciari, a δ=116.19 ppm el carboni del metilè al·lil terminal i a δ=70.07 ppm el carboni del metilè al·lil unit a oxigen. Dos senyals assignats al carboni del grup metoxi a δ=56.63 i δ=59.00 són indicatius de la naturalesa isomèrica del producte (Esquema III-7). No s'ha portat a terme l'assignació de cadascuna de les senyals en tractar-se d'una tasca complicada per la similitud dels diferents carbonis.

Esquema III-7: Isòmers estructurals del producte CH₃O(C₃H₆O)₂CH₂CH=CH₂.

L'espectre de masses (Figura A. III-2) del producte Me(OE)₂Alil confirma l'estructura, malgrat que no s'observa el pic corresponent al pic molecular [M⁺] a m/z = 160.

III.3.3 SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE POLIGLICOLS AL·LÍLICS. INTRODUCCIÓ DEL GRUP AL·LIL EN POLIGLICOLS DE TIPUS MONO- HIDROXI TERMINALS.

III.3.3.1 SÍNTESI DE POLIGLICOLS AL·LÍLICS.

Un cop assolida en rendiments i condicions acceptables la introducció del grup al·lil sobre una posició hidroxílica es va aplicar la metodologia trobada a la síntesi de poliglicols al·lilics a partir de poliglicols monohidroxi terminals.

A continuació és detallen els poliglicols derivatitzats.

- Gamma de polietilenglicols de fórmula general $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$ on $n = 7, 11, 17$ i 23 .
- Gamma de polipropilenglicols de fórmula general $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_3\text{H}_6)_m\text{OH}$, on $m = 13$ i 25 .
- Gamma de copolímers de tipus polietilenglicol-polipropilenglicol de fórmula general $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_n(\text{OC}_3\text{H}_6)_m\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, un d'ells amb $n=15$ i $m=14$ i l'altre amb $n=25$ i $m=24$.

Els valors de n i m (dels que es deriva el PM mitjà d'aquests polímers) són valors mitjans calculats per diferents tècniques com l'espectroscòpia de ^1H -RMN i la cromatografia GC i LC. L'espectroscòpia de ressonància de protó s'ha mostrat molt adient a l'hora de calcular les unitats monomèriques per anàlisi de grups terminals, en concret el grup metoxi i el grup butil d'aquests poliglicols. La introducció del grup al·lil clarifica encara més aquesta assignació en presentar llavors la molècula sintetitzada dos grups terminals diferents. La tècnica presenta la limitació que per polímers d'elevat PM, les senyals dels grups terminals apareixen amb intensitats molt inferiors a la resta de l'espectre i la integració pot esdevenir més errònia.

Aplicant la mateixa metodologia sintètica que en el cas dels glicols model s'obtenen els poliglicols modificats amb el grup al·lil. La durada de la reacció ha estat usualment de 24 h, en les quals s'ha observat una conversió quasi total, sense que assaigs de reacció de més durada hagin aportat cap millora en el grau de conversió, obtenint-se llavors productes amb coloració groga, indicativa de la presència de subproductes de degradació per oxidació dels poliglicols.

Els productes obtinguts són en tots els casos olis viscosos incoloros o amb lleugera coloració groga. Intentos de purificació per dissolució i rentats o per precipitació amb d'altres dissolvents no han aportat cap millora en la puresa dels productes, excepte en el cas del polietilenglicol de $PM = 1000 \text{ g/mol}$, que pot ser precipitat amb èter dietílic o hexà per obtenir un sòlid blanc.

III.3.3.2 CARACTERITZACIÓ PER ESPECTROSCÒPIA FT-IR.

Els espectres d'IR en tots els polímers presenten les mateixes bandes assignades a la tensió (ν_{CH_2}) a 3079 cm^{-1} i a la tensió ($\nu_{\text{C=C}}$) a 1643 cm^{-1} que corresponen a la introducció del grup al·lílic. En tots els casos apareix una banda molt intensa a 1112 cm^{-1} deguda a la tensió ($\nu_{\text{as C-O-C}}$) dels monòmers etilenglicol i propilenglicol.

III.3.3.3 CARACTERITZACIÓ PER ESPECTROSCÒPIA ^1H -RMN. ANÀLISI DE GRUPS TERMINALS.

S'assoleix mitjançant espectroscòpia ^1H -RMN una caracterització acurada dels poliglicols al·lílics sintetitzats. S'obtenen els valors mitjans del grau de polimerització i es comprova que la introducció del grup al·lílic ha estat total per anàlisi de grups terminals. Aquesta tècnica es converteix en l'eina de rutina en la caracterització d'aquestes estructures.

En el cas del polietilenglicols de fórmula general $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ l'espectre de ^1H -RMN (Figura III-3) mostra un singlet a un desplaçament de 3.39 ppm assignat als protons del grup metoxi que s'agafa com a referència d'integració (3H), un multiplet entre 3.51 i 3.70 ppm assignat als protons dels monòmers OE i les senyals característiques del grup al·lílic ja descrit. Es comprova que la reacció d'introducció del grup al·lílic ha estat completa per comparació amb la integral dels protons al·lílics. La integració relativa dels protons dels grups terminals respecte els protons dels monòmers permet trobar el valor mitjà de grau de polimerització n i el PM.

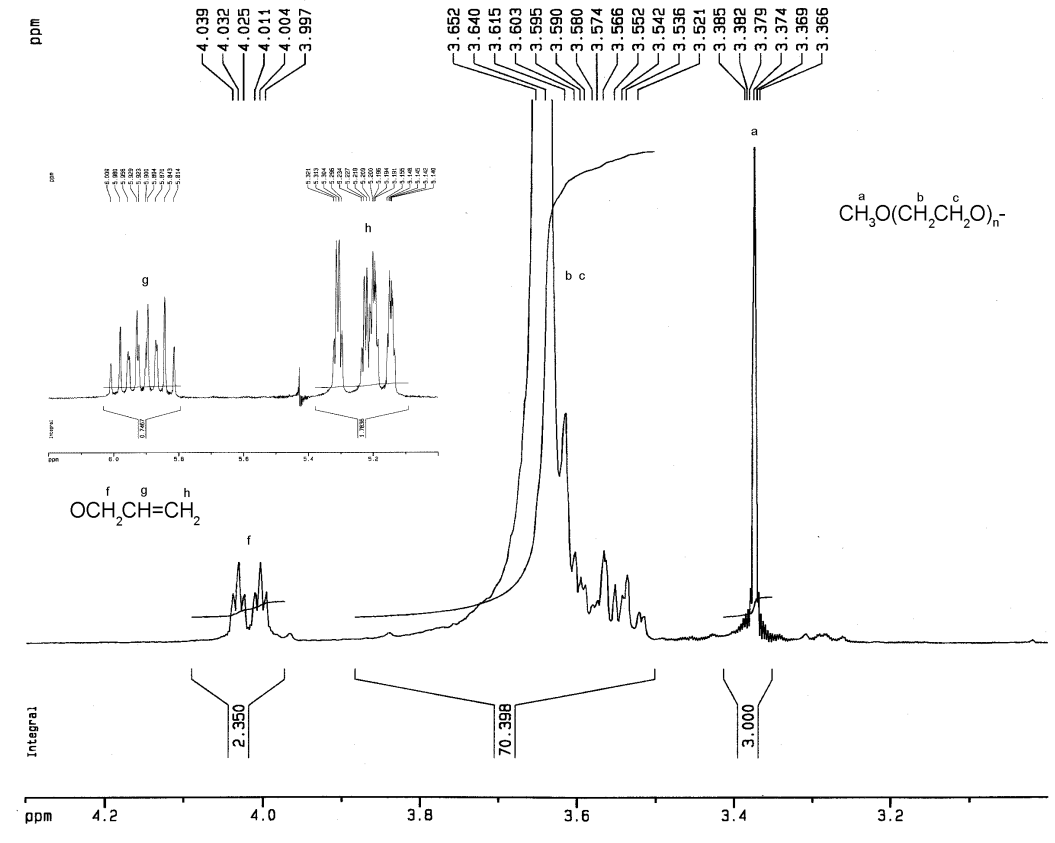


Figura III-3: Espectre de ^1H -RMN (200MHz, CDCl_3) de $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{17}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ i assignació de les senyals.

$$A_{3.6\text{ppm}} = 4n(\text{H})$$

$$\text{H} = 1$$

$$n = A_{3.6\text{ppm}} / 4$$

L'espectre de ^1H -RMN dels polipropilenglicols de fórmula $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_3\text{H}_6)_m\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ mostra les senyals assignades al grup butil i al·lil terminals així com les corresponents a les unitats monomèriques OP (Figura III-4). A un desplaçament de 0.92 ppm apareix un triplet ($J = 7.2$ Hz) assignat al metil terminal del grup nbutil. Aquesta senyal s'agafa com a referència d'integració (3H) en els càlculs de grau de polimerització. Es comprova que la reacció d'introducció del grup al·lil ha estat completa per comparació amb la integral dels protons al·lílics. A un desplaçament de 1.16 ppm apareix una senyal intensa amb estructura de doblet ($J = 5.8$ Hz) que correspon als protons dels metils de cada monòmer OP. A un desplaçament de 1.33 ppm apareix un multiplet assignat als dos protons del metilè unit al metil del grup nbutil, mentre que a un desplaçament de 1.55 ppm es troba un multiplet que es correspon als dos protons del metilè amb dos metilens veïns del grup nbutil.

A un desplaçament d'entre 3.32 i 3.65 ppm apareix un multiplet assignat als protons dels metilens dels monòmers OP i als 2 protons del metilè unit a oxigen del grup nbutil

terminal.

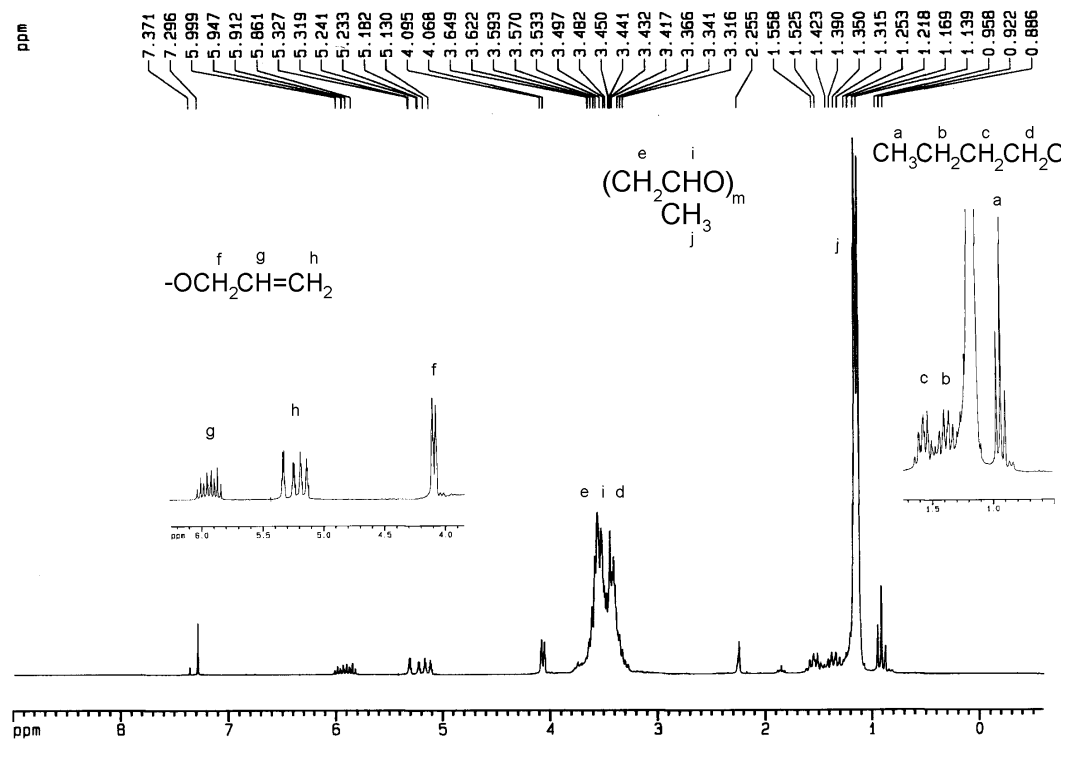


Figura III-4: Espectre de ^1H -RMN (200MHz, CDCl_3) de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{13}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ i assignació de les senyals.

Similarment al cas dels polietilenglicols es pot trobar el grau de polimerització segons:

$$A_{1.16\text{ppm}} = 3m(\text{H})$$

$$\text{H} = 1$$

$$m = A_{1.16\text{ppm}} / 3$$

L'espectre de ressonància de protó (Figura III-5) en el cas de les estructures copolimèriques és molt similar als descrits anteriorment. Apareixen les senyals assignades als grups terminals nbutil i al·lil que ja han estat descrites (la concordança en les àrees assegura una introducció total del grup al·lil). Així mateix, apareix un pseudodoublet a 1.16 ppm assignat als protons dels grups metil dels monòmers OP i un multiplet entre 3.35 ppm i 3.64 ppm que inclou als quatre protons de cada monòmer OE, tres protons de cada monòmer OP i els dos protons del metilè unit a oxigen del grup nbutil, sense que la seva assignació per separat sigui possible.

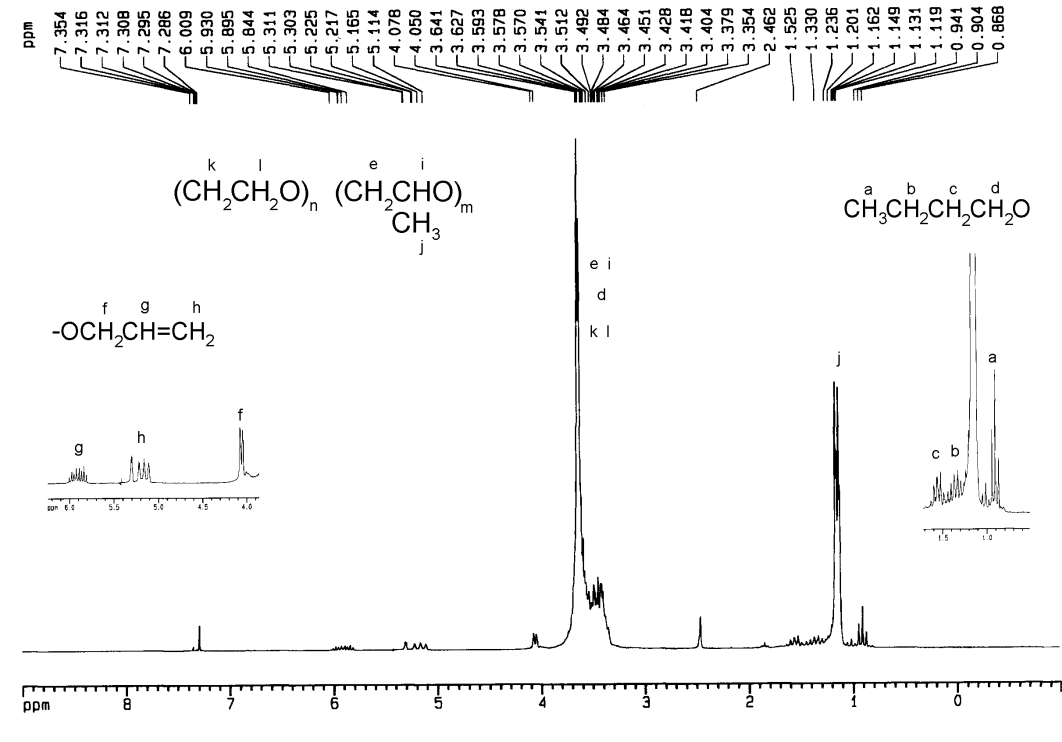


Figura III-5: Espectre de ^1H -RMN (200MHz, CDCl_3) de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{15}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{14}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ i assignació de les senyals.

Es troben els valors de cadascun dels monòmers segons:

$$A_{1.16\text{ppm}} = 3m(\text{H})$$

$$m = A_{3.4\text{ppm}} / 3$$

$$A_{3.5\text{ppm}} = 4n(\text{H}) + 3m(\text{H}) + 2(\text{H})$$

$$n = (A_{3.5\text{ppm}} - A_{1.16\text{ppm}} - 2) / 4$$

En la següent taula es troben recollides les dades extretes de l'anàlisi espectroscòpic dels poliglicols al·lílics sintetitzats:

Producte	n (OE)	m (OP)	PM (g/mol)
$\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_7\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	7.2	0	389
$\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	11.3	0	569
$\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{17}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	16.8	0	811
$\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{23}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	22.5	0	1062
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_3\text{H}_6)_{13}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	0	13	868
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_3\text{H}_6)_{25}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	0	25	1564
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{15}(\text{OC}_3\text{H}_6)_{14}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	15	14	1586
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{25}(\text{OC}_3\text{H}_6)_{24}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	25	24	2606

III.3.3.4 CARACTERITZACIÓ PER ESPECTROSCÒPIA $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN. RECONeixEMENT DE LA MICROESTRUCTURA POLIMÈRICA.

L'espectroscòpia de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN permet l'assignació de les senyals dels grups terminals dels diferents poliglicols, el grup metoxi, el grup nbutil i el grup al·lil. A més, l'estudi detallat de l'espectre dels copolímers PEG-PPG permet el reconeixement de la microestructura polimèrica, comprovant-se una distribució aleatòria dels monòmers al llarg de la cadena polimèrica.

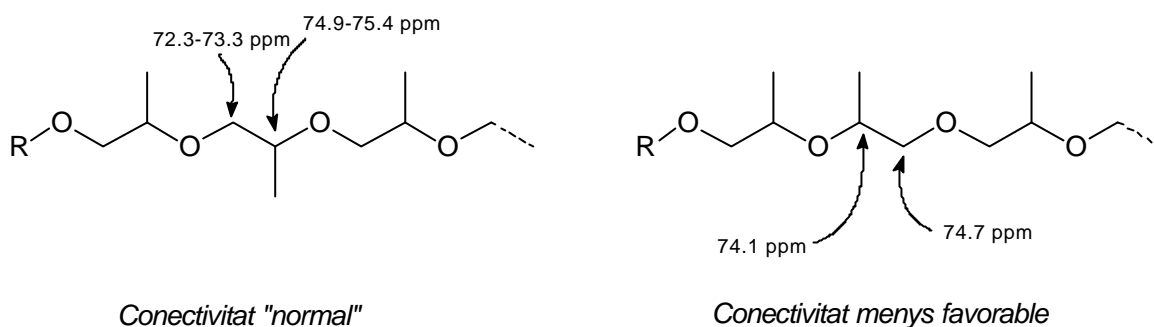
L'espectre de ^{13}C -RMN en el cas de polietilenglicols (Figura A. III-4) de fórmula general $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ és de senzilla interpretació amb l'ajuda de l'espectre $^{13}\text{C}\{\text{DEPT}\}$. A un desplaçament de 58.72 ppm apareix una senyal assignada al carboni del grup metoxi terminal, a un desplaçament de 69.13 ppm apareix una senyal assignada al carboni del metilè més proper al grup al·lil, mentre que a un desplaçament de 71.63 ppm apareix el carboni del metilè en posició (1) al grup metoxi. La senyal intensa a 70.25 ppm és deguda a tots els carbonis dels metilens dels monòmers OE.

Finalment, l'assignació dels carbonis del grup al·lil és molt similar a la ja detallada anteriorment. A un desplaçament de 71.91 ppm apareix el carboni del metilè unit a oxigen, mentre que a 116.77 ppm apareix el carboni del metilè terminal i a 134.48 ppm el carboni terciari del grup al·lil.

En el cas de l'espectre de ^{13}C -RMN dels polipropilenglicols (Figura A. III-5) de fórmula general $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_3\text{H}_6)_m\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ apareixen amb claredat els senyals corresponents als grups terminals. L'assignació del grup nbutil és segons es detalla, amb una senyal a 13.88 ppm assignada al metil, a 19.22 ppm el metilè unit al metil, a 31.69 ppm el metilè intern unit a dos metilens i a 71.16 ppm el metilè unit a oxigen. L'assignació del grup al·lil és la mateixa ja detallada en el casos anteriors, apareixent el carboni del metilè unit a oxigen a 70.08 ppm, el carboni del metilè terminal a 116.37 ppm i el carboni terciari a 135.36 ppm.

Tres senyals d'intensitat elevada corresponen a les unitats monomèriques OP. A un desplaçament de 17.3 ppm apareixen els carbonis dels metils, mentre que els carbonis secundaris apareixen entre 72.3 i 73.3 ppm com a dues senyals amples i els carbonis terciaris apareixen entre 74.9 i 75.4 ppm també com a senyals amples. Aquestes senyals corresponen a la connectivitat esperada en aquest tipus de polímer, provenint de l'atac més favorable sobre la posició menys impedida estèricament de l'epòxid. L'atac menys favorable també succeeix en menor mesura com es comprova per les senyals a 74.1 ppm

que es corresponen a carbonis terciaris i la senyal a 74.7 ppm assignada a carbonis secundaris segons l'espectre $^{13}\text{C}\{\text{DEPT}\}$ -RMN (Figura A. III-5).



Esquema III-8: Diferents connectivitats dels monòmers OP en funció del punt d'obertura de l'epòxid.

L'espectre de ^{13}C -RMN en el cas dels copolímers PEG-PPG (Figura A. III-6) es resol amb l'ajuda de les assignacions anteriors dels polietilenglicols i polipropilenglicols. Així, el grup nbutil apareix a un desplaçament de 13.78 ppm el metil, a 19.09 ppm el metilè unit al metil i a 31.51 ppm el metilè intern unit a dos metilens. L'assignació del metilè unit a oxigen és difícil per l'elevada intensitat de les senyals dels carbonis dels grups EO que apareixen en el mateix desplaçament. El grup al·lil presenta les senyals característiques ja descrites, a un desplaçament de 69.9 ppm el metilè unit a oxigen, a un desplaçament de 116.3 ppm el carboni del metilè terminal i a 135.3 ppm el carboni terciari.

A un desplaçament d'entre 17.0 i 17.3 ppm apareix una senyal intensa corresponent als carbonis dels metils dels grup OP. L'assignació de la resta de l'espectre és una mica més complicada degut als efectes de connectivitat entre els monòmers. En la Figura III-6, en l'ampliació del copolímer de fórmula general $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{15}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{14}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, es detalla l'assignació de les senyals que indiquen connectivitat entre monòmers OE i OP, mentre que la connectivitat OE-OE origina l'espectre superior, el d'un polietilenglicol i la connectivitat OP-OP origina l'espectre inferior, el d'un polipropilenglicol.

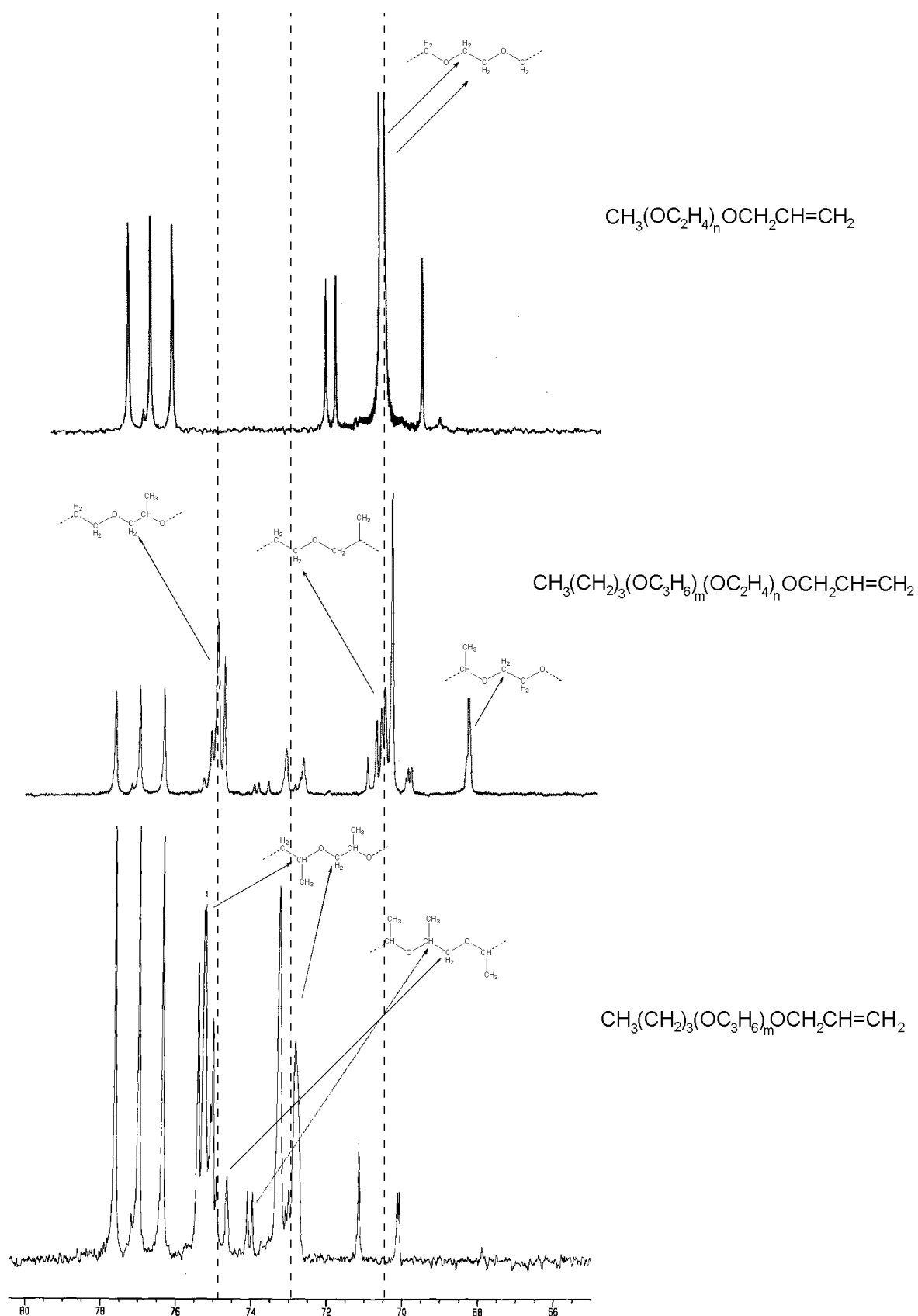


Figura III-6: Ampliació dels espectres de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN dels diferents poliglicols al·lílics sintetitzats. Assignació de les senyals més importants respecte la seva connectivitat.

La senyal a 68.4 ppm és important ja que determina una connectivitat de tipus aleatòria en la distribució dels monòmers. Aquesta senyal s'origina pels carbonis dels metilens dels grups OE units a grups OP i indica que existeix una quantitat important d'estructures amb connectivitat $-(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))(\underline{\text{O}}\text{CH}_2\text{CH}_2)-$. Altres evidències d'una naturalesa aleatòria en la distribució dels monòmers es troben en les senyals entre 70.6 ppm i 71 ppm corresponents als carbonis de grups EO d'estructura $-(\text{OCH}_2\underline{\text{C}}\text{H}_2)(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ i en la presència de carbonis secundaris entre 74.8 ppm i 75.3 ppm per la connectivitat $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)(\underline{\text{O}}\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$, on només s'esperaria trobar carbonis terciaris. L'espectre d'un copolímer de tipus bloc diferiria apreciablement i es correspondria aproximadament a la superposició d'espectres d'un polietilenglicol i un polipropilenglicol i la senyal a 68.4 ppm, en cas d'aparèixer seria d'intensitat molt baixa ja que el copolímer només presentaria una unitat de tipus $-(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))(\underline{\text{O}}\text{CH}_2\text{CH}_2)-$.

III.3.3.5 CARACTERITZACIÓ PER CROMATOGRÀFIA GC.

De dos dels poliglicols al·lílics sintetitzats ($\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$; $n = 7$ i 11) s'ha obtingut el cromatograma de gasos (Figura III-7) en presentar una volatilitat que en permet l'anàlisi cromatogràfic. Les condicions emprades estan detallades en l'apartat experimental (III.4.6), i inclouen l'ús d'una columna de fase estacionària dimetilsiloxàfenilmetilsiloxà 95/5 i un rang de temperatures suficientment ampli per aconseguir una separació acurada dels diferents oligòmers. S'han assignat cadascun dels oligòmers seguint la seqüència lògica d'espècies a partir del glicol al·lílic model $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

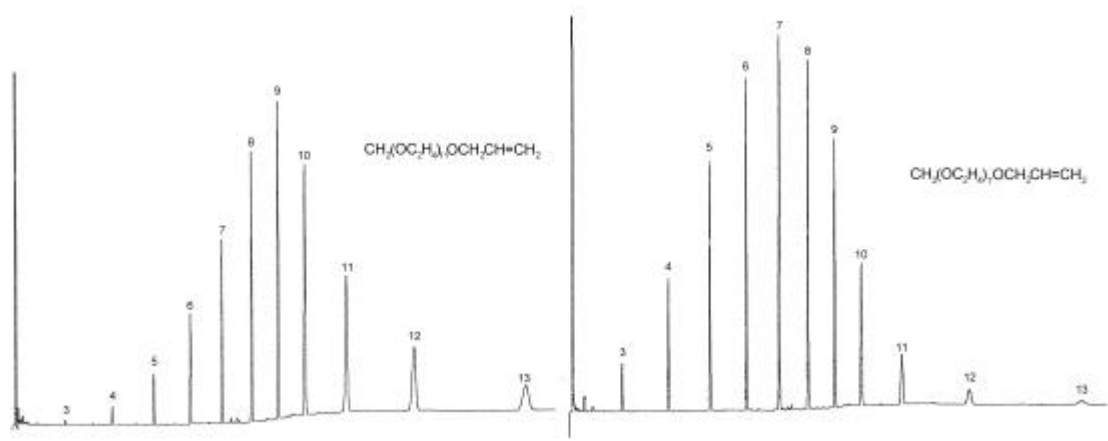


Figura III-7: GC dels polietilenglicols de fórmula general $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. El número correspon a n de cada oligómer.

Les dades cromatogràfiques obtingudes permeten la caracterització d'aquests dos polietilenglicols, resumint-se les dades obtingudes en la Taula III-3.

Producte	n (OE)	PM
$\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_7\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	7.2	389
$\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	10.2	521

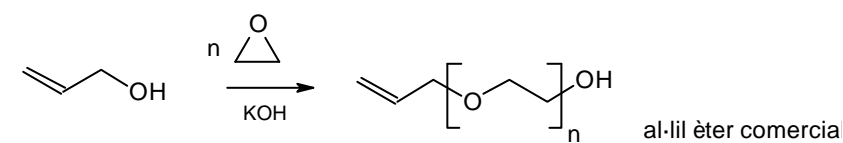
Taula III-3: Resum de les dades cromatogràfiques per GC de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

III.3.4 FUNCIONALITZACIÓ DE LA POSICIÓ HIDROXÍLICA EN AL·LIL POLIGLICOLS MONOHIDROXI TERMINALS.

S'han aconseguit dues estructures poliglicòliques comercials amb el grup al·lil èter ja introduït i un grup hidroxil terminal. En aquest cas, la caracterització per espectroscòpia $^1\text{H-RMN}$ n'ha permès la determinació estructural:

- $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OH}$
- $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_3\text{H}_6)_9\text{OH}$

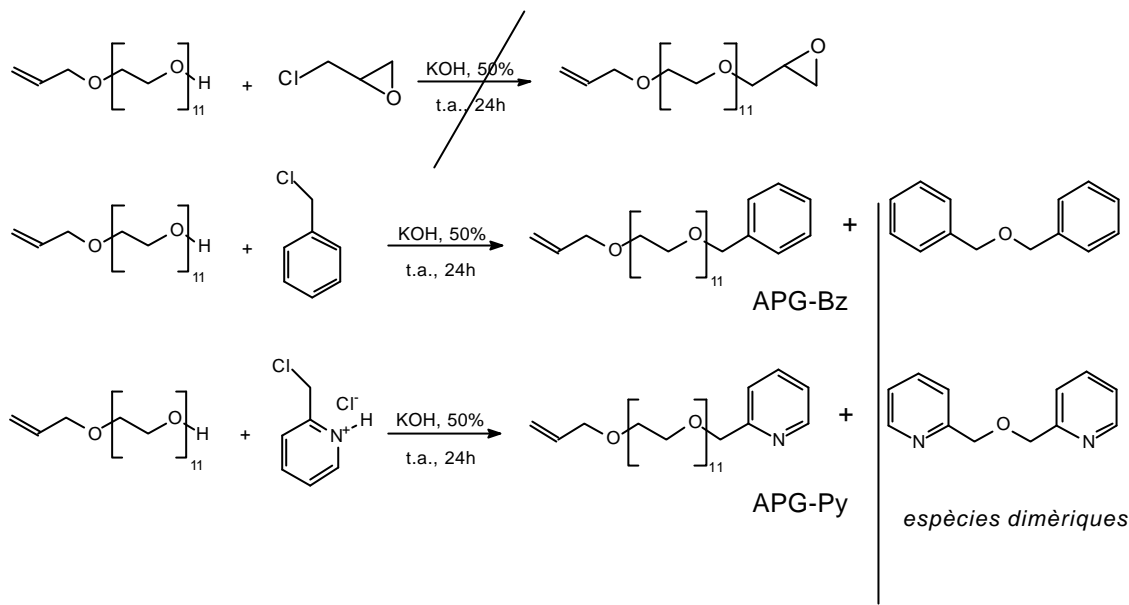
ambdós productes han estat utilitzats directament en l'obtenció de copolímers d'estructura surfactant, però a més s'ha aprofitat la funció hidroxil terminal per a la introducció de diferents grups funcionals amb la intenció d'avaluar diferents característiques físiques en aquestes molècules. Aquests productes presenten el grup al·lil èter ja introduït ja que han estat obtinguts per polimerització aniònica emprant com a iniciador de la polimerització alcohol al·lílic (Esquema III-9).



Esquema III-9: Reacció d'obtenció d'al·lil PEG per polimerització aniònica iniciada per alcohol al·lílic.

A l'hora d'estudiar els efectes físics de la cadena de poliglicol en la molècula surfactant es va considerar interessant la introducció d'algun grup amb característiques particulars sobre la posició hidroxílica lliure del polietilenglicol $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OH}$. S'ha assolit amb èxit la introducció d'un grup benzil ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$, APG-Bz) i d'un grup piridina ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OCH}_2\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$, APG-Py), (Esquema III-10), mentre que la introducció d'un grup epòxid per reacció amb epiclorhidrina no s'ha aconseguit en les

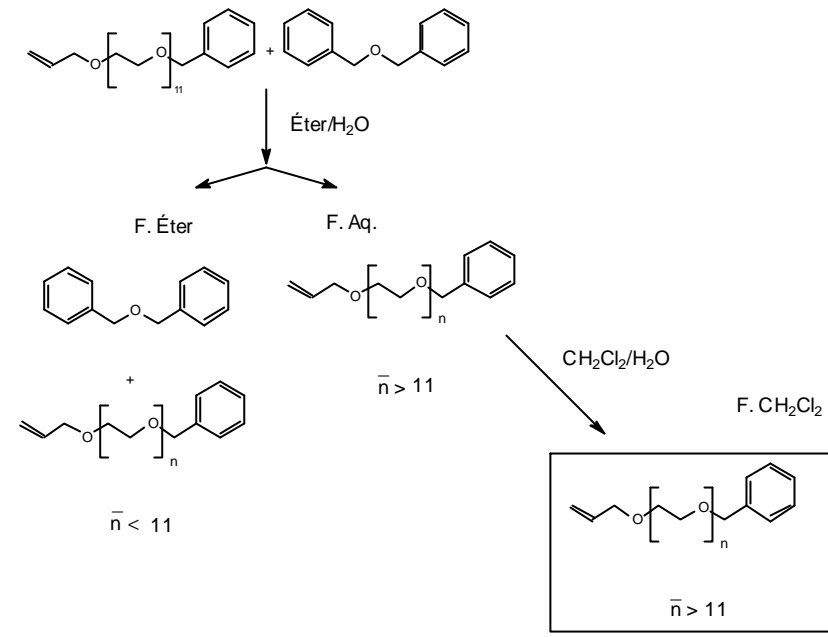
condicions experimentals emprades, a diferència dels resultats observats en les reaccions detallades en l'apartat III.3.5 en què sí s'obté la introducció del grup epòxid sobre alcohols de menor PM.



Esquema III-10: Modificacions en la posició hidroxílica de $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OH}$

La reacció és similar a la detallada per a la introducció del grup al·lil, malgrat que s'han hagut d'ajustar les condicions experimentals, disminuint l'excés d'halur per minimitzar la formació d'espècies dimèriques.

El procés de purificació porta a l'eliminació d'aquestes impureses dimèriques junt amb un percentatge oligòmers de menor PM (nombre mitjà de monòmers n petit i per tant més hidròfobs), el que provoca que el producte final pur presenti un lleuger increment en el nombre mitjà d'unitats monomèriques (Esquema III-11).



Esquema III-11: Estratègia de purificació mitjançant una separació de fases èter/ H_2O / CH_2Cl_2 . Es separen les espècies dimèriques junt amb algun oligòmer de caràcter més hidròfob (n petit).

Es comprova la puresa d'ambdós productes per GC, observant-se en els dos casos la pràctica absència de subproducte dimèric.

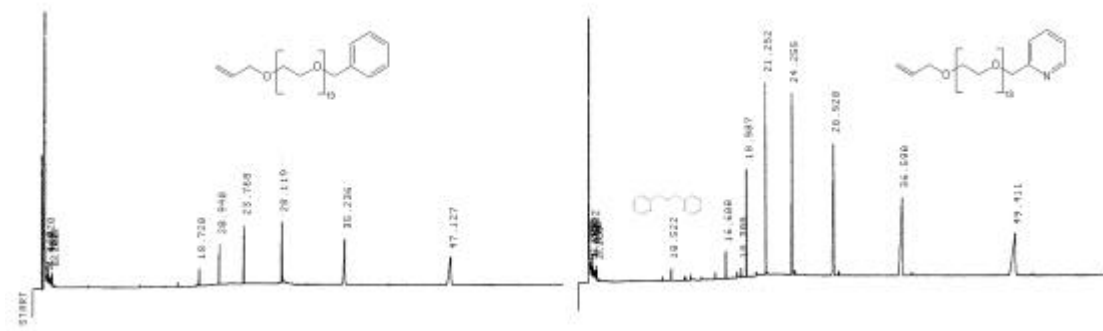


Figura III-8: GC dels polietilenglicols funcionalitzats.

Ambdós productes han estat caracteritzats mitjançant tècniques espectroscòpiques d'IR i RMN.

L'espectre de ^1H -RMN (Figura A. III-7) del polietilenglicol APG-Bz presenta les senyals característiques del grup al·lil i dels monòmers etilenglicol ja descrites, així com un singlet a $\delta=4.59$ ppm assignat al metilè unit a l'anell aromàtic i un conjunt de senyals de tipus multiplet entre 7.24 i 7.37 ppm assignades als 5 protons aromàtics del grup benzil comprovant-se la introducció total del grup benzil per la relació d'integració.

L'espectre de ^{13}C -RMN (Figura A. III-8) d'aquest mateix compost mostra una senyal per cadascun dels carbonis de l'anell benzílic ($\delta = 127.25, 127.38, 127.89$ i 137.93 ppm, les senyals assignades als carbonis en orto i meta més intenses degut a la simetria de l'estructura). Apareixen les senyals assignades al grup al·lil i als monòmers etilenglicol ja descrites, a més de la senyal assignada al metilè unit a oxigen i a l'anell benzílic, a $\delta = 72.81$ ppm.

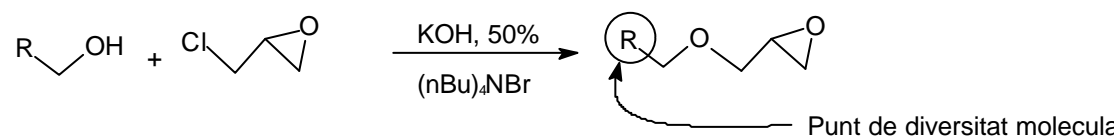
En l'espectre de ^1H -RMN (Figura A. III-9) del polietilenglicol APG-Py apareixen les senyals assignades al grup al·lil i als monòmers etilenglicol. Es comprova la introducció del grup piridina per l'assignació del singlet a $\delta = 4.68$ ppm al metilè unit a l'anell de piridina i l'aparició de 4 senyals de tipus multiplet diferents ($\delta = 7.17, 7.47, 7.68, 8.53$ ppm) assignades als 4 protons piridínics.

L'espectre de ^{13}C -RMN amb l'assignació de les senyals es presenta en la Figura A. III-10. Apareixen les senyals assignades al grup al·lil i als monòmers etilenglicol, així com una senyal per cadascun dels carbonis de l'anell piridina ($\delta = 121.17, 122.10, 136.41, 148.80$ i 158.35 ppm) i a $\delta = 73.85$ ppm el metilè unit a oxigen i a l'anell piridina.

III.3.5 SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE NOUS EPÒXIDS.

En les estructures surfactants els fragments poliglicòlics són estructures de tipus polietilenglicol i copolímers de tipus polietilenglicol-polipropilenglicol usualment. Fins al nostre coneixement, no existeix literatura de surfactants efectius amb fragments poliglicòlics diferents als mencionats, de manera que un repte sintètic va ser l'obtenció de nous poliglicols, substrats de noves estructures surfactants.

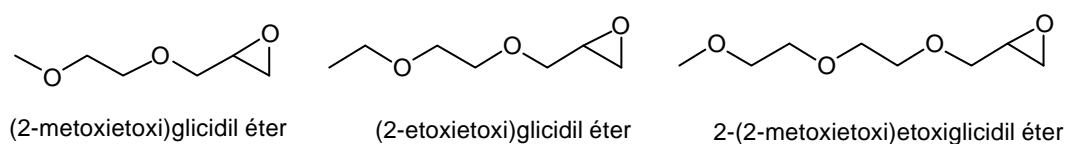
L'obtenció d'un epòxid susceptible de polimerització aniònica amb un punt de diversitat estructural s'ha assolit aplicant la coneguda síntesi de reacció de l'epiclorhidrina amb un alcohol en medi bàsic fort,⁴⁷ emprant un catalitzador de transferència de fase⁴⁸ per accelerar la reacció entre l'alcoholat format en la fase aquosa i l'epiclorhidrina orgànica.



Esquema III-12: Reacció d'obtenció d'èters glicidílics amb un punt de diversitat molecular.

Els productes obtinguts (Esquema III-13) han estat $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})\text{CH}_2[\text{CHCH}_2\text{O}]$, $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})\text{CH}_2[\text{CHCH}_2\text{O}]$ i $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_2[\text{CHCH}_2\text{O}]$, caracteritzats tots ells per les tècniques espectroscòpiques usuals. És d'esperar un comportament molt hidrofílic per tots els compostos sintetitzats, però altres epòxids poden obtenir-se emprant alcohols de característiques més hidrofòbiques com el dipropilenglicol monometilèter ($\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OH}$), el propilenglicol monometilèter ($\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)\text{OH}$), l'alcohol benzílic ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$) i d'altres.

Una continuació d'aquest treball ha de comptar amb aquests altres epòxids, incloent també l'assaig de copolimerització de diferents monòmers per assolir estructures amb diferents balanços hidrofílic-hidrofòbic.



Esquema III-13: Epòxids sintetitzats susceptibles de polimerització aniònica.

Les senyals més destacades en l'espectre de ^1H -RMN d'aquests compostos (Figura A. III-11, Figura A. III-12 i Figura III-9) són les corresponents als protons del grup epòxid i als protons veïns a aquest grup, protons que es troben en un entorn isomèric deguda la rigidesa originada pel grup epòxid (Figura III-9).

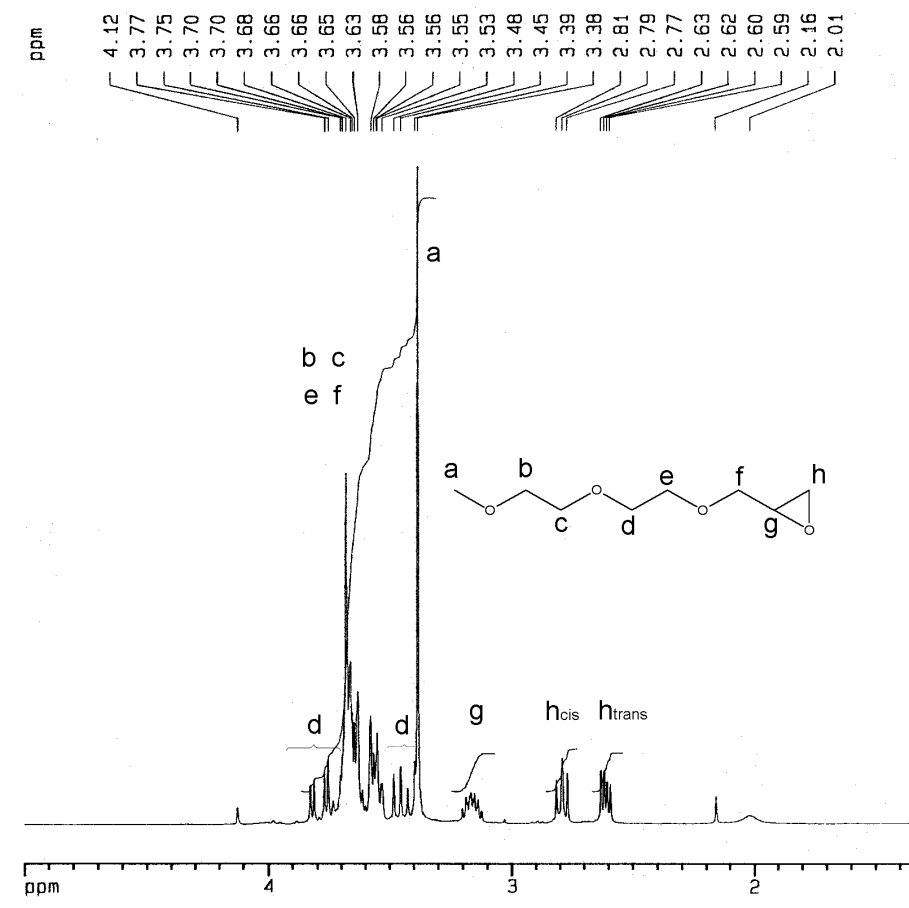


Figura III-9: Espectre de $^1\text{H-RMN}$ (200MHz, CDCl_3) de $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_2[\text{CHCH}_2\text{O}]$ amb l'assignació de les senyals.

El protó en trans i el protó en cis del metilè terminal apareixen a un desplaçament de $\delta=2.61$ ppm com a doblet de doblets ($J_{\text{gem}}=5.0$ Hz i $J_{\text{cis}}=2.8$ Hz) i a $\delta=2.79$ ppm com un doblet de doblets sobreposats en forma de triplet ($J_{\text{gem}} \approx J_{\text{trans}} \approx 5.0$ Hz) respectivament.

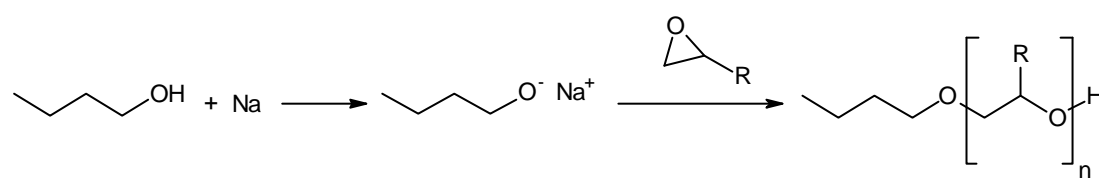
A un desplaçament de 3.17 ppm apareix un multiplet assignat al protó del carboni terciari i finalment, destacar que els dos protons del metilè unit a oxigen i al grup epòxid apareixen a desplaçaments molt diferents, un d'ells a $\delta=3.44$ ppm com a doblet de doblets ($J=11.6$ Hz i $J=5.8$ Hz) i l'altre a $\delta=3.79$ ppm també com a doblet de doblets ($J=11.6$ Hz i $J=3$ Hz), malgrat que en aquest cas la senyal es troba sobreposada amb el singlet dels protons del grup metoxi.

L'espectre de $^{13}\text{C-RMN}$ és similar en tots els casos (Figura A. III-14). Apareix un senyal per cadascun dels carbonis del grup epòxid, assignant-se la senyal a un desplaçament de $\delta=44.28$ ppm al metilè terminal, a $\delta=50.82$ apareix la senyal assignada al carboni terciari i el metilè unit a oxigen i al grup epòxid origina una senyal entre 71.96 i 71.99 ppm, trobant-se sobreposada amb la senyal d'un metilè dels grups etilenglicol.

III.3.6 ESTUDI PRELIMINAR D'OBTENCIÓ PER POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA DE NOVES ESTRUCTURES POLIGLICÒLIQUES RAMIFICADES.

Un cop assolida la síntesi de molècules de tipus epòxid susceptibles de polimerització aniònica, l'obtenció de nous polímers de tipus poliglicol va esdevenir el següent pas. Es presenten resultats preliminars de la síntesi d'aquests nous poliglicols d'estructura "ramificada"⁴⁹ així com la seva caracterització estructural.

A partir d'un alcohol com el n-butanol, es prepara l'alcoholat per reacció amb sodi metàl·lic en condicions anhidres. L'addició de l'epòxid inicia la polimerització aniònica (Esquema III-14), l'evolució de la qual es pot seguir per la presència d'epòxid residual (GC). Usualment s'ha treballat escalfant el medi de reacció a 60 °C per accelerar la reacció, i s'ha observat que la reacció evoluciona més ràpidament en presència d'un dissolvent com el THF, amb tendència a coordinar el sodi, que d'altra manera origina un parell iònic bastant inert amb l'alcoholat.⁷ S'ha descrit^{14(a)-(b), 16} l'ús de potassi per iniciar reaccions de polimerització aniònica, en ser el parell iònic que forma amb l'alcoholat menys fort que el format per cations alcalins petits com el sodi o el liti.



Esquema III-14: Reacció de polimerització aniònica d'obtenció de nous poliglicols.

Els poliglicols ramificats obtinguts han estat caracteritzats per tècniques espectroscòpiques i per ESI-MS.

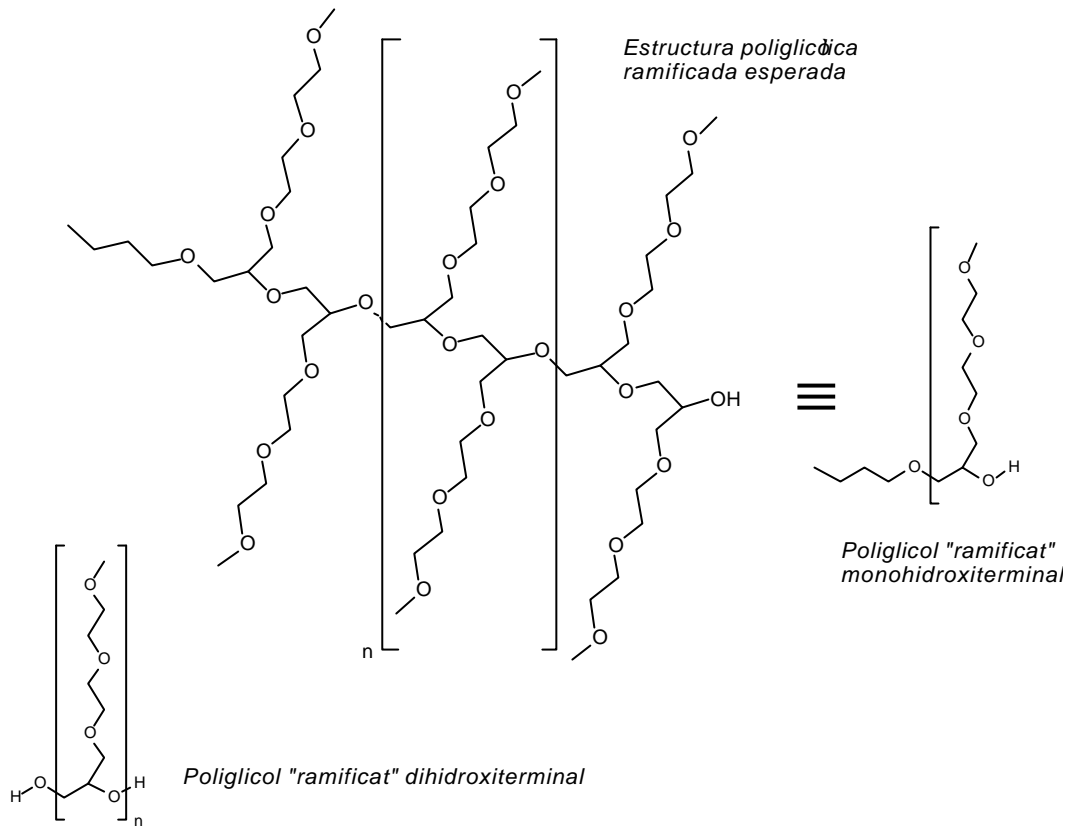
La nomenclatura indica el nombre d'unitats monomèriques introduïdes (valor mitjà obtingut per diferents tècniques) i la funcionalització terminal del poliglicol. Per exemple, nBu(DEOMe)₉OH és un poliglicol ramificat, amb un grup n-butanol i un grup hidroxil en cadascun dels extrems i amb 9 unitats de tipus dietilenglicol monometilèter en la seva cadena.

Agafant com exemple el poliglicol ramificat nBu(DEOMe)₉OH, l'espectre de IR (Figura A. III-15) mostra les senyals característiques d'un poliglicol, una banda ampla a 3500 cm⁻¹ característica dels grups hidroxil i una banda intensa i ampla a 1110 cm⁻¹ deguda a la tensió (ν_{as} C-O-C).

L'espectre de ^1H -RMN (Figura A. III-16) permet trobar el grau de polimerització per anàlisi de grups terminals per integració re relativa de les senyals a $\delta=3.40$ ppm assignada als protons del grup metoxi (3 protons per cada monòmer) i entre 3.44 i 3.70 ppm assignada a la resta de protons monomèrics (13 protons per cada monòmer) respecte el triplet a $\delta=0.93$ ppm dels tres protons del metil terminal i als dos multiplets a $\delta=1.35$ i 1.52 ppm assignats als quatre protons dels dos metilens interns del grup butil terminal. El resultat obtingut indica un valor d'entre 8.7 i 9.2 unitats monomèriques introduïdes, similar a les 9.3 esperades per l'estequiometria de la reacció.

L'espectre de ^{13}C -RMN (Figura A. III-17) sorprèn per la seva simplicitat. Apareixen les senyals assignades als carbonis del metil i els dos metilens interns del grup butil terminal ($\delta=13.78$, 19.14 i 31.6 ppm), la senyal a $\delta=58.84$ ppm assignada al carboni dels grups metoxi, una sèrie de senyals entre 69.46 i 72.28 ppm assignades als carbonis dels metilens monomèrics i finalment, entre 78.45 i 78.93 ppm una senyal assignada als carbonis terciaris monomèrics.

L'anàlisi per ESI-MS (Figura III-10) clarifica l'estructura polimèrica obtinguda. Dues distribucions majoritàries apareixen en l'espectre, ambdues per formació de parells iònics amb el poliglicol, una d'elles amb un grup amoni i l'altre amb dos grups amoni. No es pot ajustar cap de les distribucions a una estructura de tipus dihidroxil terminal que podria aparèixer com a subproducte (Esquema III-15).



Esquema III-15: Estructures possibles per reacció de polimerització aniónica sobre nous epòxids.

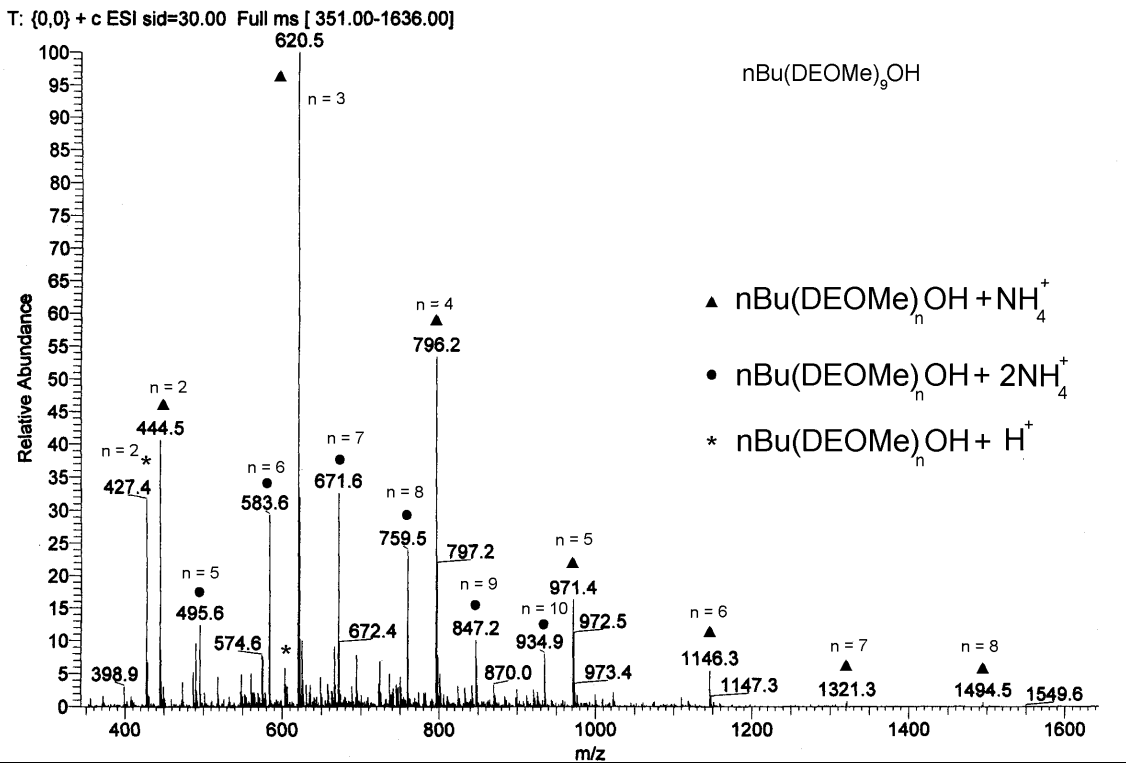


Figura III-10: ESI en l'interval m/z = 350-1636 del poliglicol nBu(DEOMe)₉OH. DEOMe representa el monòmer [CH₃(OC₂H₄)₂CH₂]CHCH₂O amb l'assignació de les distribucions mono i di amòniques.

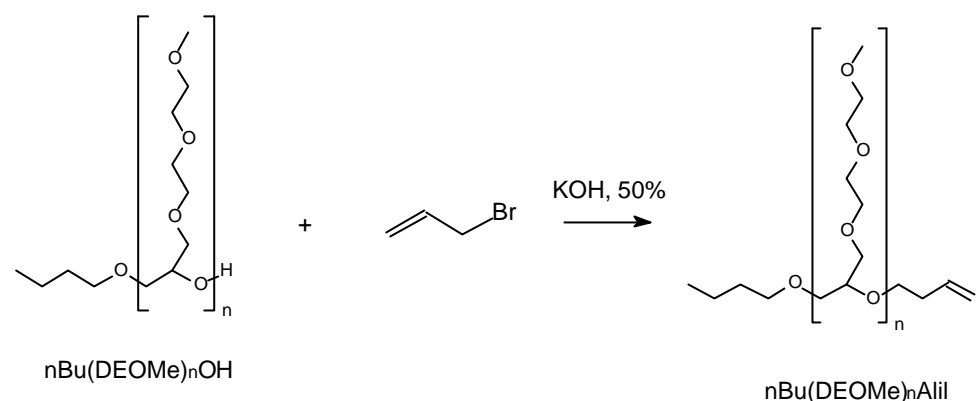
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}_3)\text{O}]_n\text{H} \cdot \text{NH}_4^+$	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6
$m/z = (73+176n+1+18)$	268	444	620	796	972	1148
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}_3)\text{O}]_n\text{H} \cdot 2\text{NH}_4^+$	n=5	n=6	n=7	n=8	n=9	n=10
$m/z = (73+176n+1+36)/2$	495	583	671	759	847	935

La distribució d'espècies mostra un màxim a $n=3$ per la distribució monohidroxí terminal monocarregada, molt inferior al teòric esperat, essent però el resultat concordant amb l'observació d'una pèrdua de sensibilitat per elevats PM en l'anàlisi de polímers per ESI-MS.⁵⁰ Per contra la distribució monohidroxí terminal dicarregada amb dos cations amoni mostra un valor màxim per $n=7$, més similar al teòric ($n=9.3$) i a l'obtingut per ^1H -RMN. Els resultats indiquen, doncs, que només observem la part de menor PM en la distribució monocarregada, mentre que amb la distribució dicarregada sí s'obté una distribució completa de tots els pesos moleculars. D'altra banda, els resultats mostren que durant la polimerització no es produeixen reaccions de degradació significatives que portarien a la ruptura de la distribució regular obtinguda.

No es detecta per ESI-MS presència d'espècies dihidroxíliques originades per l'atac nucleofílic de traces d'aigua en el medi bàsic.

III.3.7 SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE NOUS AL·LIL POLIGLICOLS D'ESTRUCTURA RAMIFICADA.

Un cop caracteritzades les noves estructures poliglicòliques ramificades, la introducció del grup al·lil (Esquema III-16) sobre la posició hidroxílica terminal converteix els productes en substrats de la reacció d'hidrosililació.



Esquema III-16: Reacció d'introducció del grup al·lil sobre el poliglicol ramificat $\text{nBu(DEOMe)}_n\text{OH}$.

Aquests productes han estat caracteritzats per espectroscòpia IR i RMN i per ESI-MS.

Els resultats són similars als descrits per al poliglicol $\text{nBu(DEOMe)}_9\text{OH}$ excepte per la presència de les senyals assignades al grup al·lil, ja descrites amb detall en l'apartat III.3.3. L'anàlisi de grups terminals (^1H -RMN, Figura A. III-18) mostra la introducció total del grup al·lil sobre la posició hidroxílica, però en tots els casos apareix en petit excés respecte el grup butil, el que indicaria que el poliglicol està impurificat parcialment amb espècies dihidroxíliques originades per la reacció de polimerització iniciada per traces d'aigua.

Recentment s'ha publicat un treball⁵¹ on es quantifica la presència d'espècies de tipus diol en un polietilenglicol de tipus monometoxi terminal MePEG per tècniques cromatogràfiques, mostrant que poden representar fins un 20 % del total en el poliglicol estudiat.

L'espectre de ^{13}C -RMN (Figura A. III-19) és molt similar al descrit per al poliglicol $\text{nBu(DEOMe)}_9\text{OH}$. Apareixen les senyals assignades als carbonis del metil i els dos metilens interns del grup butil terminal ($\delta=13.78, 19.14$ i 31.6 ppm), la senyal a $\delta=58.84$ ppm assignada al carboni dels grups metoxi, una sèrie de senyals entre 69.46 i 72.28 ppm assignades als carbonis dels metilens monomèrics i entre 78.45 i 78.93 ppm una senyal assignada als carbonis terciaris monomèrics. Es comprova la introducció del grup al·lil per l'assignació de les senyals a $\delta=116.38$ ppm al carboni del metilè i a $\delta=135.24$ ppm al carboni terciari.

Els resultats obtinguts per ESI-MS (Figura III-11) no mostren cap indicatiu d'espècies de tipus diol, apareix clarament una distribució que s'assigna a l'estructura esperada $\text{nBu(DEOMe)}_n\text{Alil NH}_4^+$ tant en les seves formes monocarregada com dicarregada, essent en aquest cas el màxim localitzat en l'espècie $\text{nBu(DEOMe)}_9\text{Alil}$.

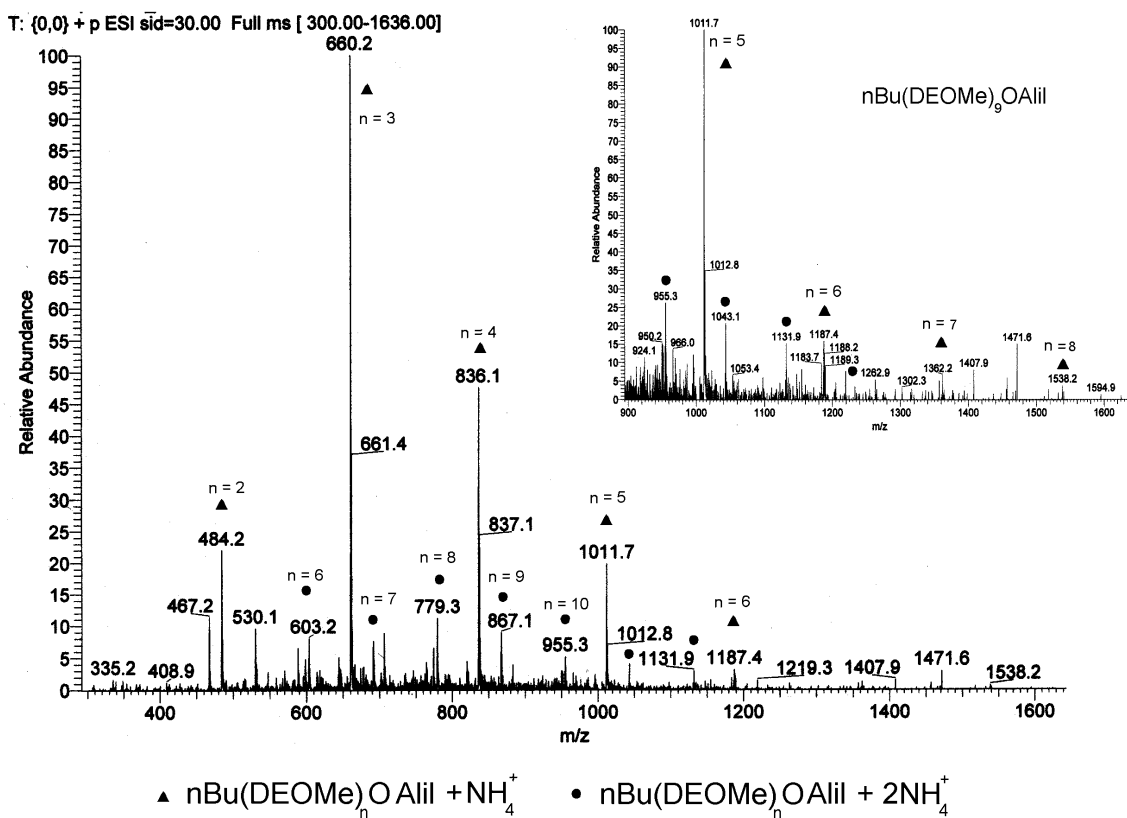


Figura III-11: ESI en l'interval $m/z = 350-1636$ del poliglicol $n\text{Bu}(\text{DEOMe})_9\text{OAlil}$. DEOMe representa el monòmer $[\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{CH}_2]\text{CHCH}_2\text{O}$ amb l'assignació de les distribucions mono i di amòniques.

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}_3)\text{O}]_n\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \cdot \text{NH}_4^+$	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5	n=6
$m/z = (73+176n+41+18)$	308	484	660	836	1012	1188
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}_3)\text{O}]_n\text{H} \cdot 2\text{NH}_4^+$	n=5	n=6	n=7	n=8	n=9	n=10
$m/z = (73+176n+41+36)/2$	515	603	691	779	867	955

Els estudis de polimerització aniònica han mostrat que es poden obtenir noves estructures poliglicòliques amb estructura ramificada de forma senzilla. Els resultats per espectroscòpia de RMN i sobretot els espectres de masses obtinguts per ESI-MS han permès caracteritzar aquests poliglicols, obtenint-se la distribució completa d'oligòmers, distribució que en la seva forma dicarregada s'ajusta prou bé a la teòrica esperada per la relació iniciador/monòmer.

III.4 EXPERIMENTAL.

III.4.1 MÈTODES GENERALS.

Espectroscòpia FT-IR, model Mattson Satellite i Nicolet Avatar 360. En els espectres s'especifica si s'han portat a terme amb pastilla de KBr o amb finestra de NaCl. Espectroscòpia RMN, espectrofotòmetre Bruker DPX200 Model Avance (4.7 T) del Servei de Ressonància Magnètica Nuclear de la Universitat de Girona. El dissolvent emprat ha estat el cloroform deuterat (Merck, >98.8%) i s'ha referenciat l'espectre respecte la senyal del cloroform no deuterat en ^1H -RMN i ^{13}C -RMN. Cromatografia de Gasos, cromatògraf Shimadzu GC-17A i cromatògraf Hewlett-Packard HP 4890A, ambdós amb detectors de tipus FID. Columnes 5% fenilmetilsiloxà HP -5 (15m×0.53mm×1.5 μm) i Zorbax SB5 en el cromatògraf Hewlett-Packard i Tracer TRB5 (30m×0.25mm×0.25 μm) en el cromatògraf Shimadzu. Cromatografia de Gasos- Espectrometria de Masses, aparell ThermoQuest Trace GC2000 Series, equipat amb una columna DB-5 (30m×0.25mm×0.25 μm). Cromatografia Líquida d'alt rendiment- espectrofotometria UV (HPLC-UV), cromatògraf de líquids Hewlett-Packard Series 1100. Columna Hypersil -NH₂. Detector UV. Temperatura ambient. Flux: 1 ml/min. Injecció 20 μl . Espectròmetre de masses de baixa resolució amb analitzador quadrupolar i font d'ionització química a pressió atmosfèrica (APCI) i electroesprai (ESI), ThermoQuest. Mode d'ionització positiu, interval de masses m/z = 300-1636. Les mostres han estat introduïdes per injecció directa, el dissolvent emprat MeOH i CH₃COONH₄ com agent cationitzant.

III.4.2 DISSOLVENTS I REACTIUS.

Els dissolvents usats en les extraccions d'alguns dels productes sintetitzats han estat dissolvents comercials amb qualitat PA, PS o PRS.

Els reactius usats sense purificació prèvia han estat: Dietilenglicol monometilèter $\geq 98\%$ (Fluka), Hidròxid potàssic 85, 90% (Panreac, Scharlau), Clorur Sòdic 99.5% (Panreac), Bromur d'al·lil 96% (Janssen Chimica), Clorur amònic 99.5-100.5% (Panreac), Celite 545 (SdS), Bromur de tetrabutilamoni 99% (Aldrich), Sulfat magnèsic anhidre (SdS), Epiclorhidrina (Janssen Chimica), Sodi (Fluka), Clorur de benzil, Clorur de 2-picolil, Fenil isocianat, Metanol HPLC-gradient, JT Baker, Acetonil HPLC-gradient, JT Baker.

Alguns reactius i dissolvents han estat purificats prèviament: nButanol (assecat sobre CaH₂ i destil·lat, 10⁻³ bar), THF: (assecat sobre Na amb indicador de benzofenona).

Altres reactius han estat mostres comercials subministrades per diferents empreses. En alguns s'ha optat per una caracterització estructural prèvia. Bromur d'al·lil 96% (Elf Atochem), Polyglicol B01/20, $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_3\text{H}_6)_{13}\text{OH})$ per $^1\text{H-RMN}$, Clariant), Polyglicol B01/50, $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_3\text{H}_6)_{25}\text{OH})$ per $^1\text{H-RMN}$, Clariant), Polyglicol B11/50, $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{15}(\text{OC}_3\text{H}_6)_{14}\text{OH})$ per $^1\text{H-RMN}$, Clariant), Polyglicol B11/150, $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{25}(\text{OC}_3\text{H}_6)_{24}\text{OH})$ per $^1\text{H-RMN}$, Clariant), PLURIOL 350 PE, $(\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_7\text{OH})$ per $^1\text{H-RMN}$, BASF), PLURIOL 500 PE, $(\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OH})$ per $^1\text{H-RMN}$, BASF), PLURIOL 750 PE, $(\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{17}\text{OH})$ per $^1\text{H-RMN}$, BASF), PLURIOL 1000 PE, $(\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{23}\text{OH})$ per $^1\text{H-RMN}$, BASF), PLURIOL A010R, $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OH})$ per $^1\text{H-RMN}$, BASF), PLURIOL A90R, $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_3\text{H}_6)_9\text{OH})$ per $^1\text{H-RMN}$, BASF), Dipropilenglicol monometilèter DPM (Dow Chemical), Propilenglicol monometilèter (Dow Chemical), Etilglicol, Metilglicol.

III.4.3 CARACTERITZACIÓ PER HPLC-UV DE POLIETILENGLICOLS COMERCIALS.

S'han caracteritzat els poliglicols $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$ ($n = 2, 7, 11, 17, 23$) i $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OH}$. Condicions emprades: Columna fase normal Hypersil-NH₂

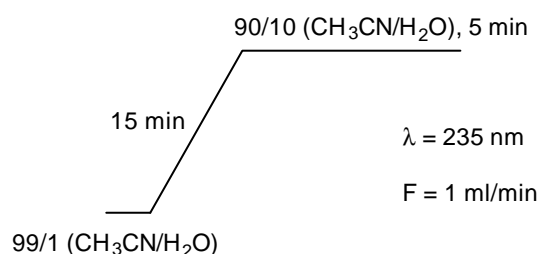


Figura III-12: Condicions cromatogràfiques per HPLC per l'anàlisi de PEGs monohidroxiterminals.

Derivatització: Fenil isocianat, es manté durant 1h a 60 °C. Excés $\times 1.1$ molar de fenil isocianat sobre el poliglicol. Diluïó CH_2Cl_2 , 2.5 ml per 150 mg de poliglicol. Dissolvent: CH_3CN .

III.4.4 INTRODUCCIÓ DEL GRUP AL·LIL SOBRE POSICIONS HIDROXÍLIQUES.

L'estratègia sintètica general contempla la derivatització al·lilica de les posicions hidroxíliques de poliglicols per convertir-los en substrats insaturats de la reacció d'hidrosililació. El procés sintètic és similar en tots els casos. Els rendiments obtinguts en l'obtenció de poliglicols al·lilics són elevats, entre 90 i 95% en el cas de productes de PM elevat, mentre en el cas de glicols model PM inferior es detalla en cada cas el rendiment obtingut.

III.4.4.1 Síntesi de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

En un baló de fons rodó refredat en un bany d'aigua gel s'afegeixen 20 ml de solució aquosa de KOH al 50 % (p/p), 250 mg (0.775 mmol) de bromur de tetrabutilamoni i 3 ml (25 mmol) de bromur d'al·lil. Quan la temperatura de la mescla baixa de 10 ° C s'afegeixen 2.5 ml (21 mmol) de dietilenglicol monometil éter, amb compte i vigilant que la temperatura no superi els 10 ° C. Es deixa en agitació vigorosa durant 24 h, deixant que assoleixi la temperatura ambient lentament. La mescla de reacció s'addiciona sobre 10 ml d'aigua, s'afegeixen 20 ml de CH_2Cl_2 i es separa la fase orgànica. La fase aquosa es renta tres vegades amb 15 ml de CH_2Cl_2 i s'ajunten les fases orgàniques. Es renta la fase orgànica amb 10 ml d'aigua i HCl 1N fins pH neutre, amb 10 ml de solució de NaCl 10% i finalment amb 10 ml d'aigua. S'asseca la fase orgànica sobre MgSO_4 anhidre, es filtra i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. Finalment, per acabar d'eliminar el bromur d'al·lil s'evapora a la línia de buit (10^{-3} mmHg). S'obté un líquid lleugerament colorat, el GC del qual indica la reacció total respecte el glicol de partida. Es purifica el cru de reacció mitjançant una destil·lació a pressió atmosfèrica, recollint la fracció entre 120 i 150 °C. Es recullen 2.75 g (Rdt: 83%) d'un líquid incolor amb una puresa superior al 96 % per GC, caracteritzat per espectroscòpia IR i RMN i per espectrometria de masses.

IR (pastilla de NaCl) [cm^{-1}]: 3079m, 2873i, 1645m, 1456m, 1350m, 1110i.

EM: 131.1, 115.0, 103.0, 101.1, 89.1, 85.1, 84.1, 73.0, 71.1, 58.7, 55.1.

^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 3.38 (s, 3H), 3.53-3.70 (m, 8H), 4.09 (dt, 2H), 5.17 (d_{psq} , 1H), 5.28 (d_{psq} , 1H), 5.94 (m, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (50.3 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 59.03 (CH_3), 69.48, 70.61, 70.71, 72.00 (CH_2), 72.26(CH_2), 117.02 (CH_2), 134.84 (CH).

III.4.4.2 Síntesi de $\text{CH}_3(\text{OC}_3\text{H}_6)_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

Emprant el mateix procés sintètic descrit per l'obtenció de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ s'assoleix la síntesi del compost $\text{CH}_3(\text{OC}_3\text{H}_6)_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, caracteritzat per espectroscòpia IR i RMN.

IR (pastilla de NaCl) [cm^{-1}]: 3078m, 2871i, 1645m, 1457m, 1350m, 1111i.

^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 1.15 ppm (psd, 6H), 3.36 (s, 3H), 3.34-3.62 (m, 6H), 4.07 (d, 2H), 5.14 (d, 1H), 5.26 (d, 1H), 5.94 (m, 1H).

III.4.4.3 Síntesi de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{7.2}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

En un baló de fons rodó s'afegeixen 200 ml de solució aquosa de KOH al 50 % (p/p), 1 g (3.1 mmol) de bromur de tetrabutilamoní i 12.3 ml (0.14 mol) de bromur d'al·lil. Lentament, s'addicionen 25 g (0.0714 mol) de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{7.2}\text{OH}$ i es deixa evolucionar la reacció 24h en agitació vigorosa. S'extreu la fase aquosa amb 3 rentats de CH_2Cl_2 (20 ml). S'afegeixen 10 ml d'aigua i HCl 1M fins a pH neutre. Es renta la f. org. amb aigua (3×10 ml). S'asseca amb MgSO_4 anhidre i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. Finalment, s'elimina totalment el dissolvent a la línia de buit (10^{-3} bar). El producte obtingut ha estat caracteritzat per espectroscòpia d'IR, RMN així com per cromatografia GC.

IR (pastilla de NaCl) [cm^{-1}]: 3078d, 2871i, 1643m, 1457m, 1350m, 1296m, 1250m, 1109i, 1039m, 997m, 945m, 851m.

^1H RMN (200 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 3.39 (s, 3H), 3.51-3.70 (m, 29H), 4.03 (dt, 2H, $J=5.6$ Hz, $J=1.4$ Hz), 5.19 (dq, 1H, $J=10.4$ Hz, $J=1.5$ Hz), 5.29 (dq, 1H, $J=17.2$ Hz, $J=1.5$ Hz), 5.93 (m, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (50.3 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 58.72 (CH_3), 69.13 (CH_2), 69.97-70.60 (CH_2), 71.63 (CH_2), 71.91 (CH_2), 116.77 (CH_2), 134.48 (CH).

III.4.4.4 Síntesi de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

Es segueix el mateix procediment sintètic ja descrit per la introducció del grup al·lil sobre el $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{7.2}\text{OH}$. El producte obtingut ha estat caracteritzat per espectroscòpia

d'IR, RMN així com per cromatografia GC. Els resultats espectroscòpics són similars als detallats anteriorment variant les relacions d'integració, mentre el cromatograma obtingut presenta una distribució de PM més elevats.

III.4.4.5 Síntesi de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{17}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

Es segueix el mateix procediment sintètic ja descrit per la introducció del grup al·lil sobre el $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{7.2}\text{OH}$. El producte obtingut ha estat caracteritzat per espectroscòpia d'IR i RMN, essent l'assignació de les senyals igual a la detallada en el cas de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{7.2}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

III.4.4.6 Síntesi de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{23}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

Es segueix el mateix procediment sintètic ja descrit per la introducció del grup al·lil sobre el $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{7.2}\text{OH}$. El producte es purifica per precipitació amb èter dietílic, filtració sobre placa porosa i rentat amb hexà. S'obté un sòlid blanc. El producte obtingut ha estat caracteritzat per espectroscòpia d'IR i RMN, essent l'assignació de les senyals igual a la detallada en el cas de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{7.2}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

III.4.4.7 Síntesi de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{15}(\text{OC}_3\text{H}_6)_{14}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

Es segueix el mateix procediment sintètic ja descrit per a l'obtenció dels poliglicols al·lílics. El producte obtingut es caracteritza per espectroscòpia IR i RMN.

IR (pastilla de NaCl) [cm^{-1}]: 3077d, 2968i, 2869i, 1642d, 1457m, 1374m, 1112i.

^1H RMN (200 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 0.93 (t, 3H, $J=7.2$ Hz), 1.14-1.18 (m, 42H), 1.28-1.65 (m, 4H), 3.42-3.67 (m, 104 H), 4.08 ($_{\text{psd}}$, 2H, $J=5.4$ Hz), 5.23 (m, 2H), 5.94 (m, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (50.3 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 13.8 (CH_3), 17.0-17.3 (CH_3), 19.0 (CH_2), 31.5 (CH_2), 68.4 (CH_2), 69.9 (CH_2), 70-71 (CH_2), 72.7-73.2 (CH_2), 74.8-75.3 (CH, CH_2), 116.3 (CH_2), 135.3 (CH).

III.4.4.8 Síntesi de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{25}(\text{OC}_3\text{H}_6)_{24}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

Es segueix el mateix procediment sintètic ja descrit per a l'obtenció dels poliglicols al·lílics. El producte obtingut es caracteritza per espectroscòpia IR i RMN, obtenint-se els

mateixos resultats que en el cas de $n\text{Bu}(\text{OE})_{15}(\text{OP})_{14}\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$. L'anàlisi de grups terminals és en aquest cas més difícil degut a la poca intensitat relativa d'aquestes senyals i porta associat un marge d'error considerable.

III.4.4.9 Síntesi de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_3\text{H}_6)_{13}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

Es segueix el mateix procediment sintètic ja descrit per a l'obtenció dels poliglicols al·lílics. El producte obtingut es caracteritza per espectroscòpia IR i RMN.

IR (pastilla de NaCl) [cm^{-1}]: 3079d, 2971i, 2931i, 2869i, 1643d, 1457i, 1374i, 1110i.

^1H RMN (200 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 0.90-0.97 (t, 3H), 1.15-1.18 (m, 39H), 1.29-1.63 (m, 4 H), 3.37-3.66 (m, 41 H), 4.09 (d, 2H), 5.12-5.34 (m, 2H), 5.84-6.03 (m, 1H).

^{13}C RMN $\{^1\text{H}\}$: 13.9 (CH_3), 17.3 (CH_3), 19.2 (CH_2), 31.7 (CH_2), 70.1 (CH_2), 71.2 (CH_2), 72.3-73.3 (CH_2), 74.7 (CH_2), 74.9-75.4 (CH), 116.4 (CH_2), 135.4 (CH).

III.4.4.10 Síntesi de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_3\text{H}_6)_{25}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

Es segueix el mateix procediment sintètic ja descrit per a l'obtenció dels poliglicols al·lílics. El producte obtingut es caracteritza per espectroscòpia IR i RMN, obtenint-se els mateixos resultats que en el cas de $n\text{Bu}(\text{OP})_{13}\text{OCH}_2\text{CHCH}_2$.

III.4.5 FUNCIONALITZACIÓ DE LA POSICIÓ HIDROXÍLICA.

III.4.5.1 Síntesi de $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{12}\text{OCH}_2[\text{C}_6\text{H}_5]$, APG-Bz.

En un baló de fons rodó s'afegeixen 150 ml de solució aquosa de KOH al 50 % (p/p) i 1.86 ml (20.6 mmol) de clorur de benzil. Lentament, s'addicionen 10 g (18.5 mmol) de $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OH}$ i es deixa evolucionar la reacció 24h en agitació vigorosa. S'extreu la fase aquosa amb 3 rentats de CH_2Cl_2 (20 ml). S'afegeixen 10 ml d'aigua i HCl 1M fins a pH neutre. Es renta la f. org. amb aigua (3×10 ml). S'asseca amb MgSO_4 anhidre i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. Es dilueix l'oli obtingut en èter dietílic (50 ml) i s'extreu amb aigua (4×10 ml). S'ajunten les fases aquoses i s'afegeixen 5 g de NaCl. S'extreu la fase aquosa amb CH_2Cl_2 (4×10 ml), s'asseca amb MgSO_4 anhidre i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. Finalment, s'elimina totalment el dissolvent a la

línia de buit (10^{-3} bar). El producte obtingut ha estat caracteritzat per espectroscòpia d'IR, RMN així com per cromatografia GC i GC-MS.

IR (pastilla de NaCl) [cm^{-1}]: 2868i, 1645m, 1454m, 1350m, 1298m, 1250m, 1105i, 1040m, 997m, 949m, 848m.

^1H RMN (200 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 3.59-3.73 (m, 48H), 4.03 (dt, 2H, $J=5.6$ Hz, $J=1.4$ Hz), 4.59 (s, 2H), 5.19 (d_{psq} , 1H, $J=10.4$ Hz, $J=1.5$ Hz), 5.29 (d_{psq} , 1H, $J=17.2$ Hz, $J=1.5$ Hz), 5.93 (m, 1H), 7.24-7.37 (m, 5H).

III.4.5.2 Síntesi de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{12}\text{OCH}_2[\text{C}_5\text{H}_4\text{N}]$, APG-Py.

Es segueix un procediment similar al descrit per la obtenció de APG-Bz, emprant el clorur de 2-picolil en un excés $\times 1.1$ molar. S'ha d'anar amb compte a mantenir un pH neutre o lleugerament alcalí en l'extracció aigua/ CH_2Cl_2 perquè a pH àcid la protonació del N indueix la solubilitat del producte en la fase aquosa. La purificació del producte s'assoleix mitjançant l'estratègia de solubilització amb éter dietílic/ CH_2Cl_2 /aigua descrita en III.4.5.1. Es caracteritza el producte obtingut (Rdt. 77%) per espectroscòpia d'IR, RMN així com per cromatografia GC.

IR (pastilla de NaCl) [cm^{-1}]: 3010d, 2869i, 1642m, 1591m, 1463m, 1438m, 1351m, 1296m, 1250m, 1111i, 1046m, 995m, 944m.

^1H RMN (200 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 3.59-3.73 (m, 48H), 4.03 (dt, 2H, $J=5.6$ Hz, $J=1.4$ Hz), 4.68 (s, 2H), 5.19 (dm, 1H, $J=10.4$ Hz), 5.29 (dm, 1H, $J=17.2$ Hz), 5.93 (m, 1H), 7.17 (m, 1H), 7.47 (m, 1H), 7.68 (dt, 1H, $J=7.6$ Hz, $J=1.6$ Hz), 8.53 (m, 1H).

^{13}C RMN ($\{^1\text{H}\}$): 69.22 (CH_2), 70.05-70.46 (CH_2), 71.98 (CH_2), 73.85 (CH_2), 116.81 (CH_2), 121.17 (CH), 122.10 (CH), 134.57 (CH), 136.41 (CH), 148.80 (CH), 158.35 (C).

III.4.6 CARACTERITZACIÓ PER GC I GC-MS DE POLIETILENGLICOLS FUNCIONALITZATS.

Els productes analitzats per GC han estat $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ($x = 2, 7.2, 11$), $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{12}\text{OCH}_2[\text{C}_5\text{H}_4\text{N}]$ i $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. S'ha caracteritzat el polietilenglicol $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{12}\text{OCH}_2[\text{C}_6\text{H}_5]$ per GC i GC-MS. Les condicions emprades han estat similars en tots els casos.

Columna 5% fenilmetilsiloxà (HP -5, 15m×0.53mm×1.5µm; Zorbax ZB-5, 30m×0.25mm×0.25µm). Dilució de les mostres en CH₂Cl₂ (≈ 5%). S'ha emprat CH₃(OC₂H₄)₂OCH₂CH=CH₂ com a patró d'assignació de la distribució CH₃(OC₂H₄)_xOCH₂CH=CH₂, seguint una seqüència lògica d'espècies. Condicions cromatogràfiques:

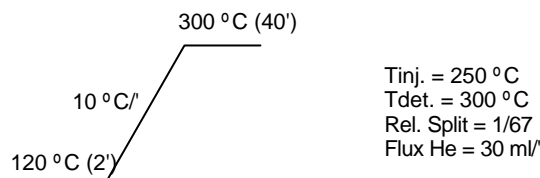


Figura III-13: Condicions cromatogràfiques per l'anàlisi de PEGs funcionalitzats.

III.4.7 SÍNTESI DE NOUS EPÒXIDS PER REACCIÓ DE POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA.

III.4.7.1 Síntesi de CH₃(OC₂H₄)₂OCH₂[CHCH₂O].

En un baló de dues boques equipat amb un termòmetre, s'afegeixen 160 ml d'una solució de KOH al 50%. S'addicionen 30.7 g (0.332 mol) d'epiclorhidrina i 1 g (3.1 mmol) de bromur de tetrabutilamoni. Es refreda el baló i es manté entre 0 i 10 °C en un bany d'aigua gel. Tot seguit, lentament i amb agitació s'afegeixen 20 g (0.166 mol) de dietilenglicol monometilèter. Es deixa la reacció 24h en agitació vigorosa, assolint la temperatura ambient. S'extreu el producte amb CH₂Cl₂ (3×20 ml), s'acidifica la fase orgànica amb HCl 1N i es renta amb H₂O (3×10 ml). S'asseca la fase orgànica amb MgSO₄ anhidre i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El producte és purificat per destil·lació al buit (70 °C, 10⁻³ bar), recollint-se 19 g (Rdt: 65%) d'un líquid incolor que és caracteritzat per espectroscòpia IR i RMN.

IR (pastilla de NaCl) [cm⁻¹]: 3056d, 2989i, 2880i, 1457m, 1368m, 1340m, 1282m, 1254m, 1107i, 1031m, 990m, 913m, 854m.

¹H RMN (200 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 2.61 (dd, 1H), 2.79 (pst, 1H), 3.17 (m, 1H), 3.38 (s, 3H), 3.44 (dd, 1H), 3.53-3.73 (m, 8H), 3.79 (dd, 1H).

¹³C{¹H} RMN (50.3 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 44.28 (CH₂), 50.82 (CH), 59.03 (CH₃), 70.58-70.77 (3CH₂), 71.96-71.99 (2CH₂).

III.4.7.2 Síntesi de $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_2[\text{CHCH}_2\text{O}]$.

En les mateixes condicions experimentals que en la síntesi de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}_2[\text{CHCH}_2\text{O}]$ s'assoleix l'obtenció de $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_2[\text{CHCH}_2\text{O}]$, amb un rendiment inferior (26%), possiblement degut a pèrdues per evaporació per l'elevada volatilitat del producte.

IR (pastilla de NaCl) [cm^{-1}]: 3055d, 2987i, 2882i, 1458m, 1368m, 1340m, 1284m, 1253m, 1107i, 1032m, 990m, 913m, 852m, 761d.

^1H RMN (200 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 2.63 (m, 1H), 2.82 (pst, 1H), 3.20 (m, 1H), 3.41 (s, 3H), 3.45 (m, 1H), 3.55-3.74 (m, 4H), 3.82 (dd, 1H).

III.4.7.3 Síntesi de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_2[\text{CHCH}_2\text{O}]$.

En similars condicions a les detallades anteriorment, s'assoleix la síntesi de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_2[\text{CHCH}_2\text{O}]$ amb un rendiment del 42%.

IR (pastilla de NaCl) [cm^{-1}]: 3055d, 2973i, 2868i, 1448m, 1377m, 1345m, 1289m, 1250m, 1110i, 911m, 848m, 759d.

^1H RMN (200 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 1.23 (t, 3H), 2.62 (dd, 1H), 2.80 (pst, 1H), 3.19 (m, 1H), 3.45 (dd, 1H), 3.55 (q, 2H), 3.58-3.73 (m, 4H), 3.81 (dd, 1H).

III.4.8 NOUS POLÍMERS DE TIPUS POLIGLICOL PER POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA.

III.4.8.1 Síntesi de $n\text{Bu}(\text{DEOMe})_9\text{OH}$.

(a) Es prepara un muntatge consistent en un baló de dues boques equipat amb un refrigerant de reflux i es purga aplicant alternativament buit (10^{-3} bar)/nitrogen. S'hi afegeixen 61 mg (2.65 mmol) de sodi finament trencat i es purga aplicant alternativament buit (10^{-3} bar)/nitrogen. S'addicionen 196 mg (2.65 mmol) de nbutanol sec i 5 ml de THF anhidre. Es manté aquesta solució a 60 °C durant 30 min. En aquest moment s'addicionen gota a gota amb xeringa 5 g (28.41 mmol) de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}_2[\text{CHCH}_2\text{O}]$, observant-se ràpidament un viratge a color taronja. Es deixa 24h a reflux. S'atura la

reacció afegint 5 ml d'aigua, deixant reaccionar 5 min. S'extreu el producte amb CH_2Cl_2 , es neutralitza la fase orgànica amb solució saturada de NH_4Cl i finalment es renta la fase orgànica amb solució saturada de NaCl . S'asseca amb MgSO_4 anhidre, es filtra i s'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El producte és purificat segons el procediment de solubilització amb èter dietílic/ CH_2Cl_2 /aigua descrit en III.4.5.1. L'oli (4.89 g, Rdt: 94%) amb coloració groguenca és caracteritzat per espectroscòpia IR i RMN, per GC i ESI-MS.

IR (pastilla de NaCl) [cm^{-1}]: 2873i, 1639d, 1458m, 1353m, 1199m, 1111i.

^1H RMN (200 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 0.93 (t, 3H), 1.35 (m, 2H), 1.52 (m, 2H), 3.40 (s, 26H), 3.44-3.70 (m, 117H), 3.93 (m, OH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (50.3 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 13.78 (CH_3), 19.14 (CH_2), 31.6 (CH_2), 58.84 (CH_3), 69.46-72.28 (CH_2), 78.45-78.93 (CH).

GC (condicions detallades en l'apartat III.4.6): no s'observa la presència de monòmer lliure.

ESI-MS ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) (m/z): 427.3, 620.5, 796.3, 972.0, 1147.5, 1322.6 ($\text{nBu}(\text{DEOMe})_n\text{OH} \cdot \text{NH}_4^+$)

(b) Emprant condicions similars a les descrites per l'obtenció de EP-002-OH, ara a 60 °C i sense dissolvent, es sintetitza EP-003-OH. Es recullen dues fraccions, a les 24h i a les 48h de reacció per comprovar l'evolució de la reacció. Ambdues mostren restes d'epòxid no polimeritzat (per GC).

(c) Emprant les condicions similars a les descrites, 67 mg (2.91 mmol) de sodi, 200 mg (2.71 mmol) de nbutanol, 20 ml de THF anhidre i 4.4 g (25.3 mmol) de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}_2[\text{CHCH}_2\text{O}]_n$, a 60 °C, s'obté EP-004-OH (4.3 g, Rdt: 93%) a les 48h de reacció, sense que es detecti epòxid lliure per GC. El producte és caracteritzat per espectroscòpia IR i RMN i per ESI-MS.

IR (pastilla de NaCl) [cm^{-1}]: 3503a, 2875i, 1640d, 1458m, 1353m, 1299m, 1249m, 1199m, 1110i.

^1H RMN (200 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 0.92 (t, 3H), 1.35 (m, 2H), 1.52 (m, 2H), 3.40 (s, 26H), 3.44-3.70 (m, 117H), 3.93 (m, OH).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (50.3 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 13.78 (CH_3), 19.14 (CH_2), 31.60 (CH_2), 58.84 (CH_3), 69.46-72.28 (CH_2), 78.45-78.93 (CH).

ESI-MS ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) (m/z): 427.4, 620.5, 796.2, 971.4, 1146.3, 1321.3 ($\text{nBu}(\text{DEOMe})_n\text{OH} \cdot \text{NH}_4^+$); 495.6, 583.6, 671.6, 759.5, 847.2, 934.9

(nBu(DEOMe)_nOH· 2NH₄⁺).

III.4.9 INTRODUCCIÓ DEL GRUP AL·LIL EN ELS NOUS EPÒXIDS.

S'introdueix el grup al·lil sobre els poliglicols EP-002-OH, EP-003-OH i EP-004-OH segons el procediment experimental descrit a l'apartat III.4.4. Després del procés de purificació descrit per els PEG, s'obtenen els productes EP-002-Alil, EP-003-Alil i EP-004-Alil en rendiments elevats (>90 %) com a olis viscosos amb lleugera coloració groga. Els productes són caracteritzats per espectroscòpia IR i RMN i per ESI-MS.

IR (pastilla de NaCl) [cm⁻¹]: 2871i, 1640d, 1457m, 1351m, 1296m, 1248m, 1195m, 1108i.

¹H RMN (200 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 0.93 (t, 3H), 1.35 (m, 2H), 1.52 (m, 2H), 3.41 (s, 23H), 3.44-3.70 (m, 105H), 3.93 (m, OH), 4.15 (dm, 2H), 5.15 (dm, 1H), 5.28 (dm, 1H), 5.91 (m, 1H).

¹³C{¹H} RMN (50.3 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 13.78 (CH₃), 19.14 (CH₂), 31.60 (CH₂), 58.84 (CH₃), 70.34-72.31 (CH₂), 78.46-78.63 (CH), 116.38 (CH₂), 135.24 (CH).

ESI-MS (CH₃COONH₄) (m/z): 484.2, 660.2, 836.1, 1011.7, 1187.4, 1362.2 (nBu(DEOMe)_nOCH₂CHCH₂· NH₄⁺); 603.2, 691, 779.3, 867.1, 955.3, 1043.1, 1131.9 (nBu(DEOMe)_nOCH₂CHCH₂· 2NH₄⁺).

III.5 ANNEX.

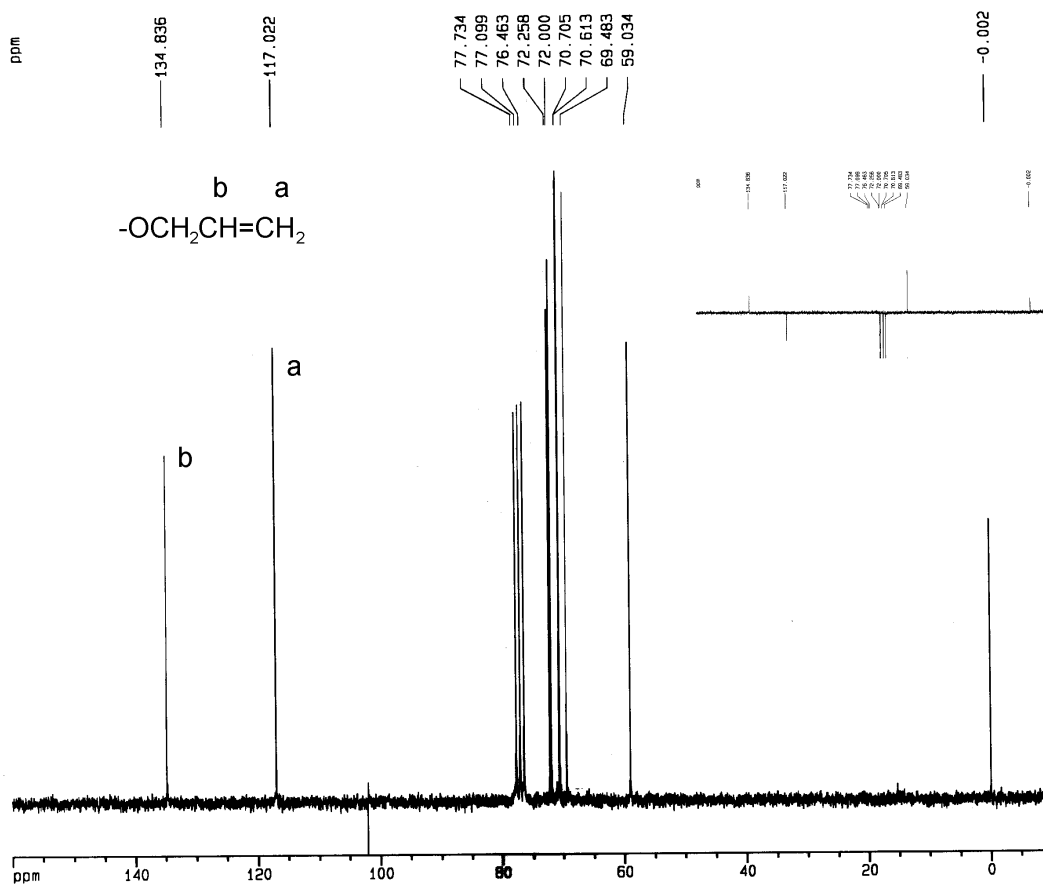


Figura A. III-1: Espectre de ^{13}C -RMN (50.3 MHz, CDCl_3) de $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

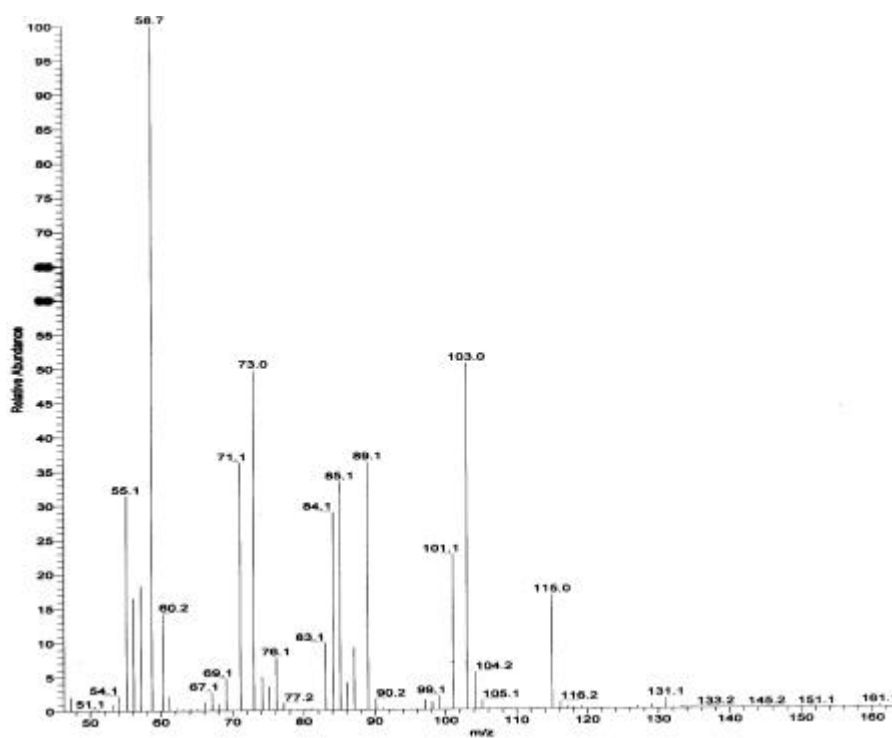


Figura A. III-2: Espectre de masses de $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

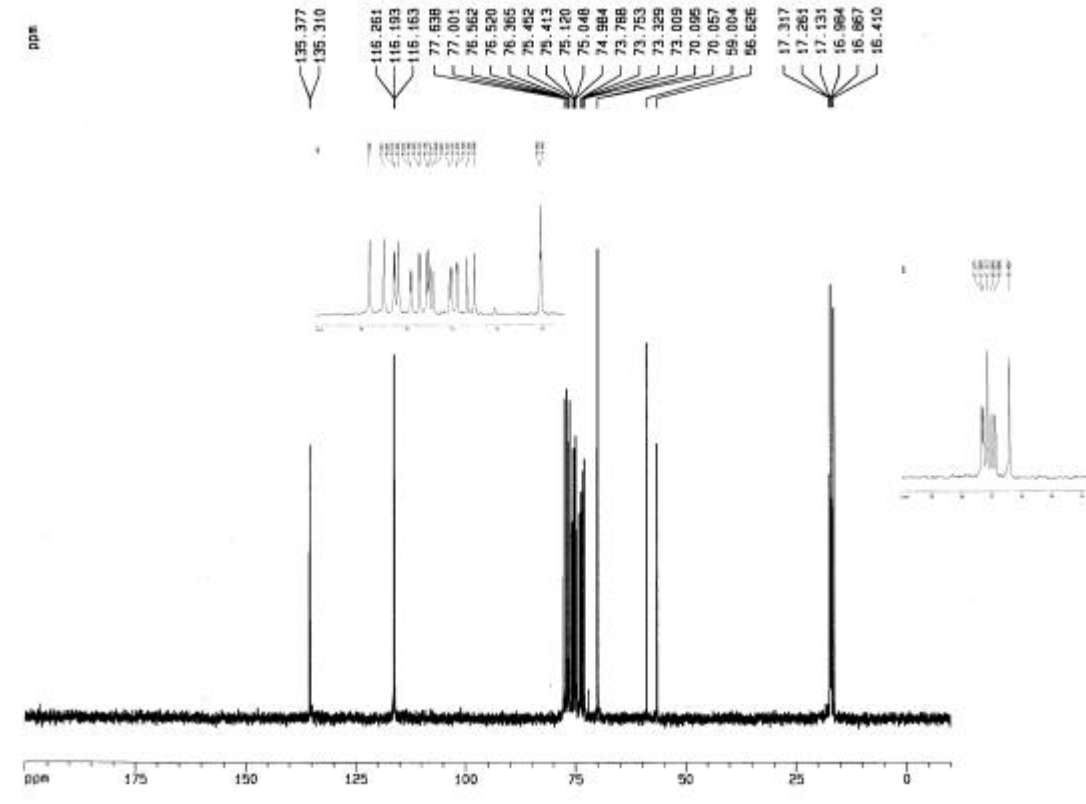


Figura A. III-3: Espectre de ^{13}C -RMN (50.3 MHz, CDCl_3) de $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ i ampliacions.

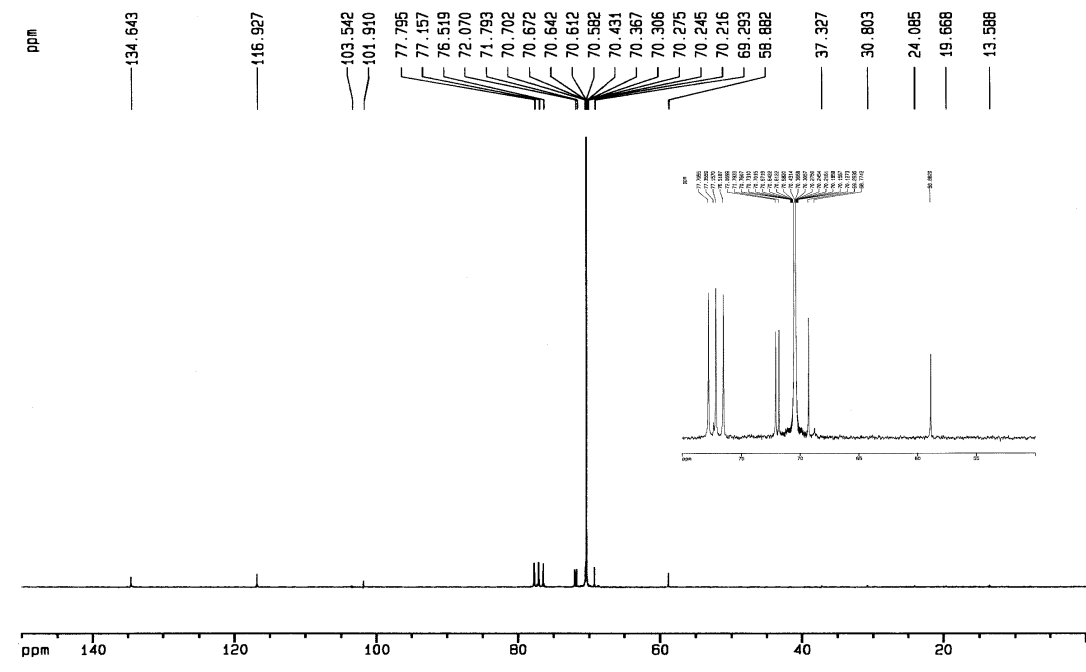


Figura A. III-4: Espectre de ^{13}C -RMN (50.3 MHz, CDCl_3) de $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{17}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

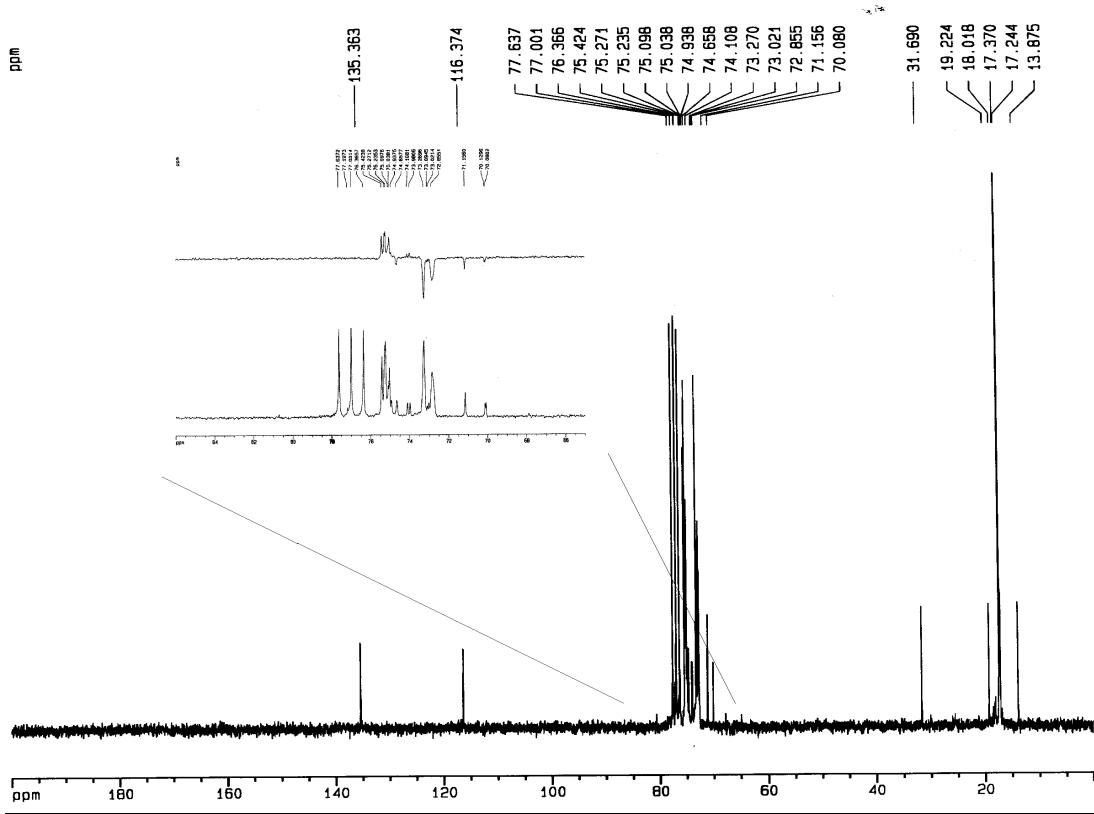


Figura A. III-5: Espectre de ^{13}C i $^{13}\text{C}\{\text{DEPT}\}$ -RMN (50.3 MHz, CDCl_3) de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{13}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

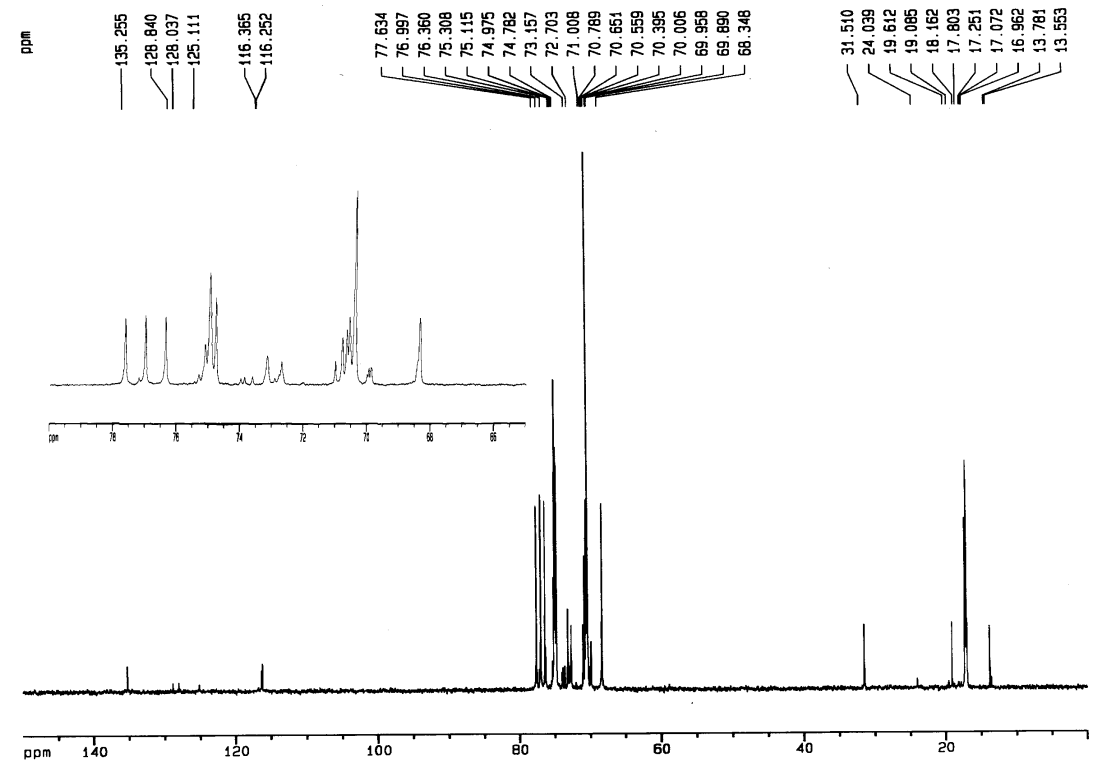


Figura A. III-6: Espectre de ^{13}C -RMN (50.3 MHz, CDCl_3) de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{15}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_{14}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

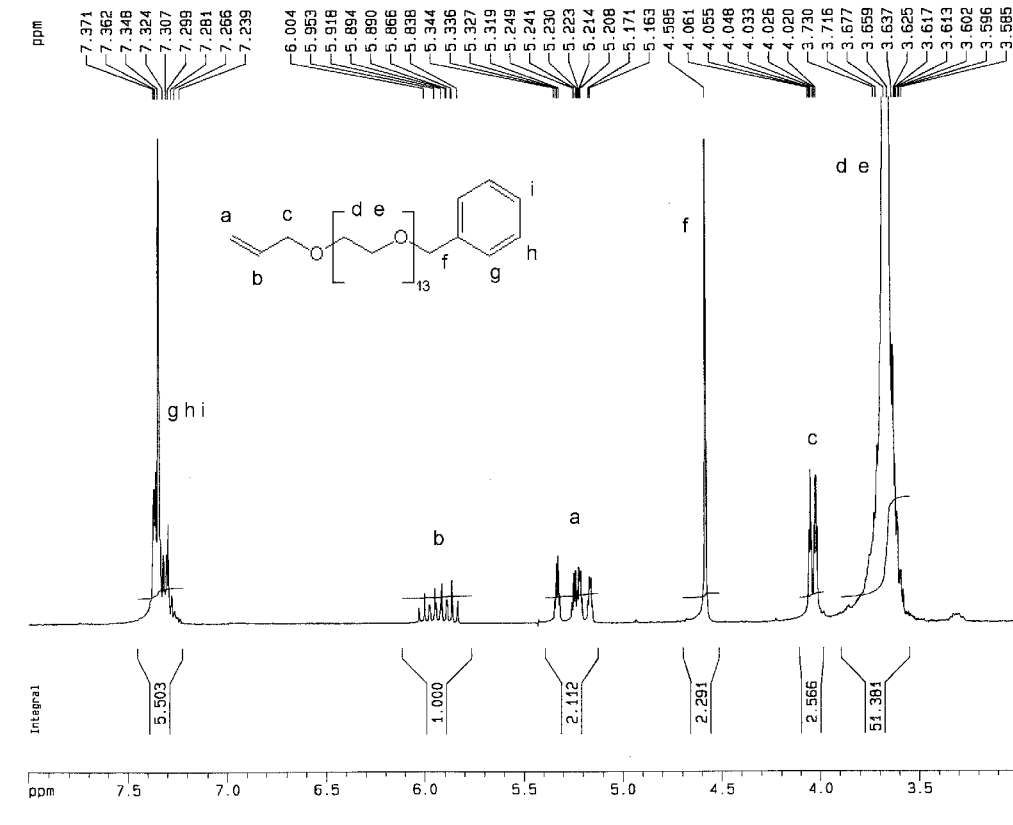


Figura A. III-7: Espectre de ^1H -RMN (200MHz, CDCl_3) de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{13}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

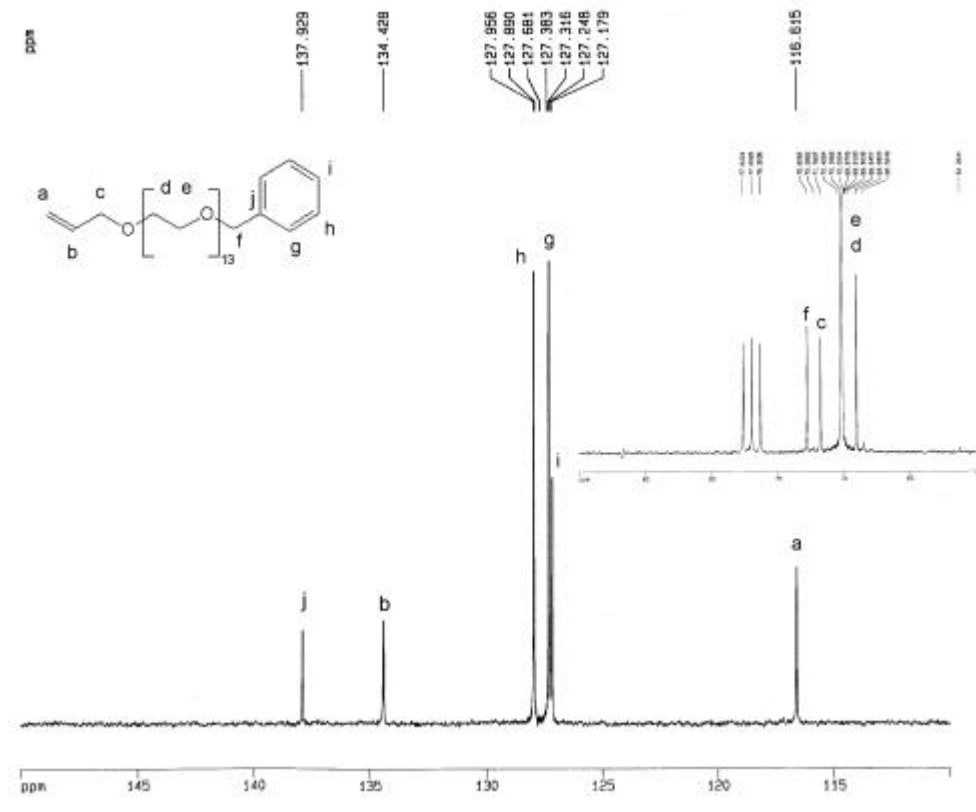


Figura A. III-8: Espectre de ^{13}C -RMN (50.3 MHz, CDCl_3) de $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{13}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

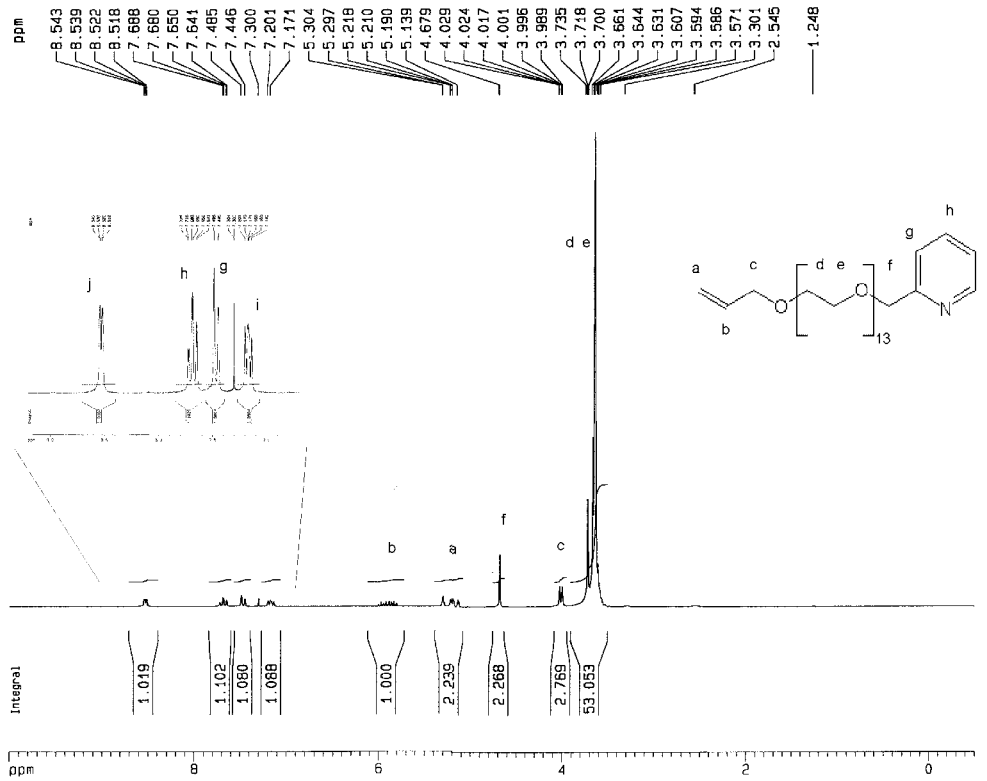


Figura A. III-9: Espectre de ^1H -RMN (200MHz, CDCl_3) de $\text{Py-CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{13}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

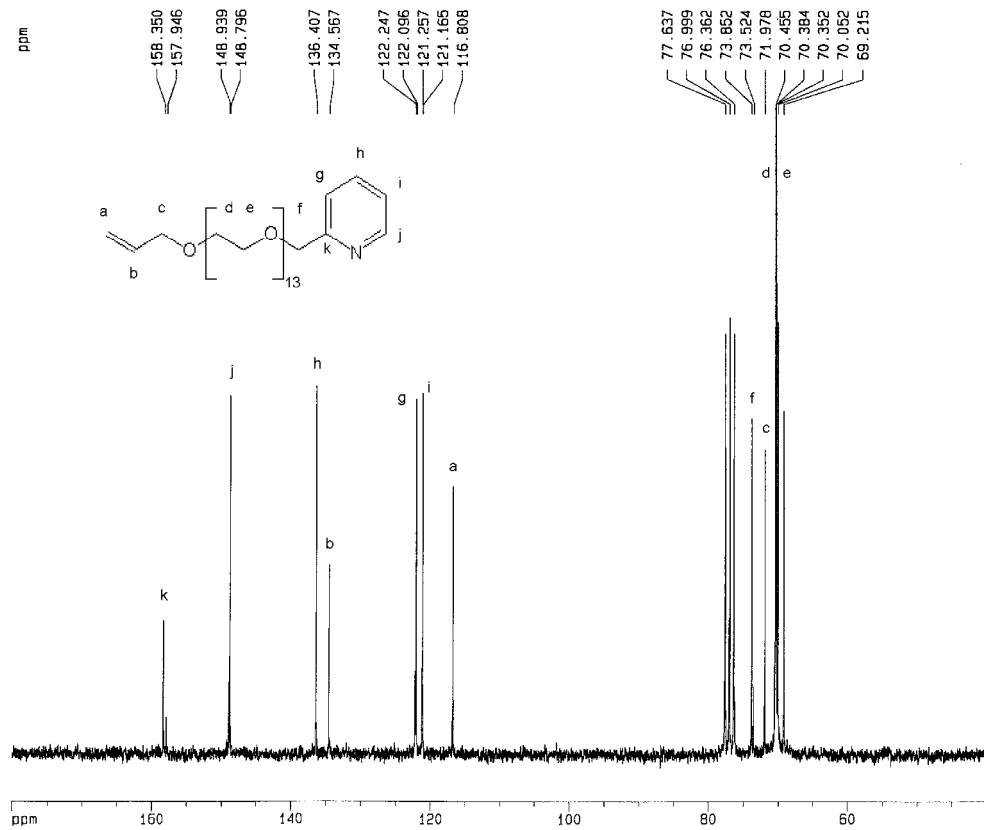


Figura A. III-10: Espectre de ^{13}C -RMN (50.3 MHz, CDCl_3) de $\text{Py-CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_{13}\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

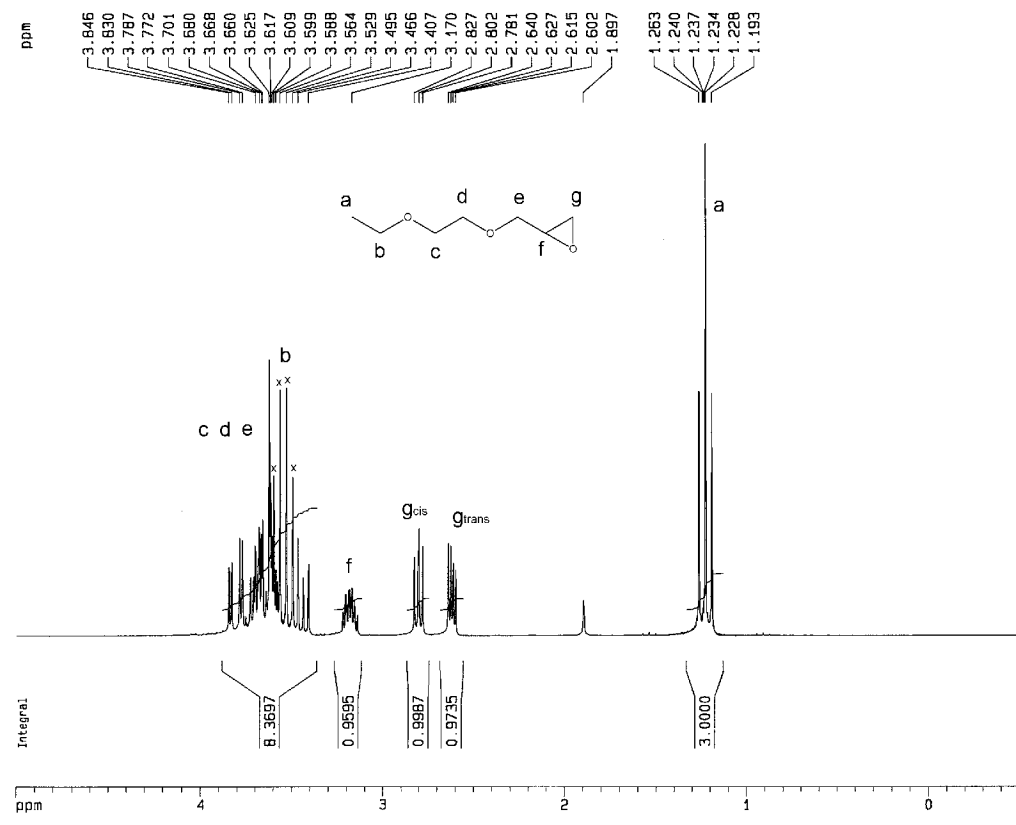


Figura A. III-11: Espectre de ^1H -RMN (200MHz, CDCl_3) de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})\text{CH}_2[\text{CHCH}_2\text{O}]$.

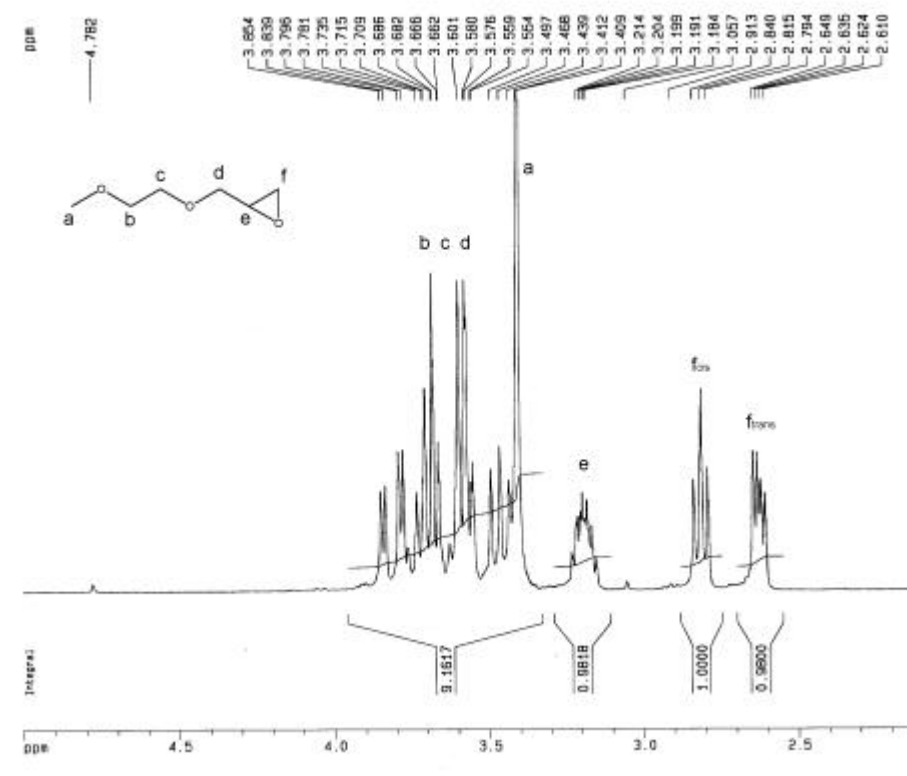


Figura A. III-12: Espectre de ^1H -RMN (200MHz, CDCl_3) de $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})\text{CH}_2[\text{CHCH}_2\text{O}]$.

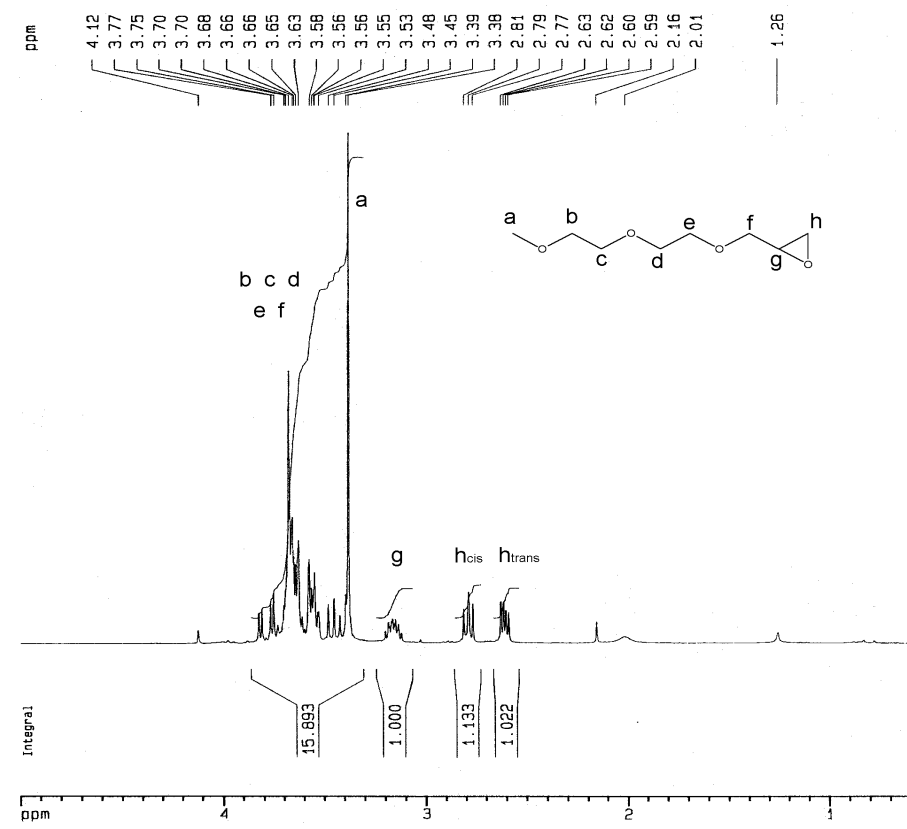


Figura A. III-13: Espectre de ^1H -RMN (200MHz, CDCl_3) de $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_2[\text{CHCH}_2\text{O}]$.

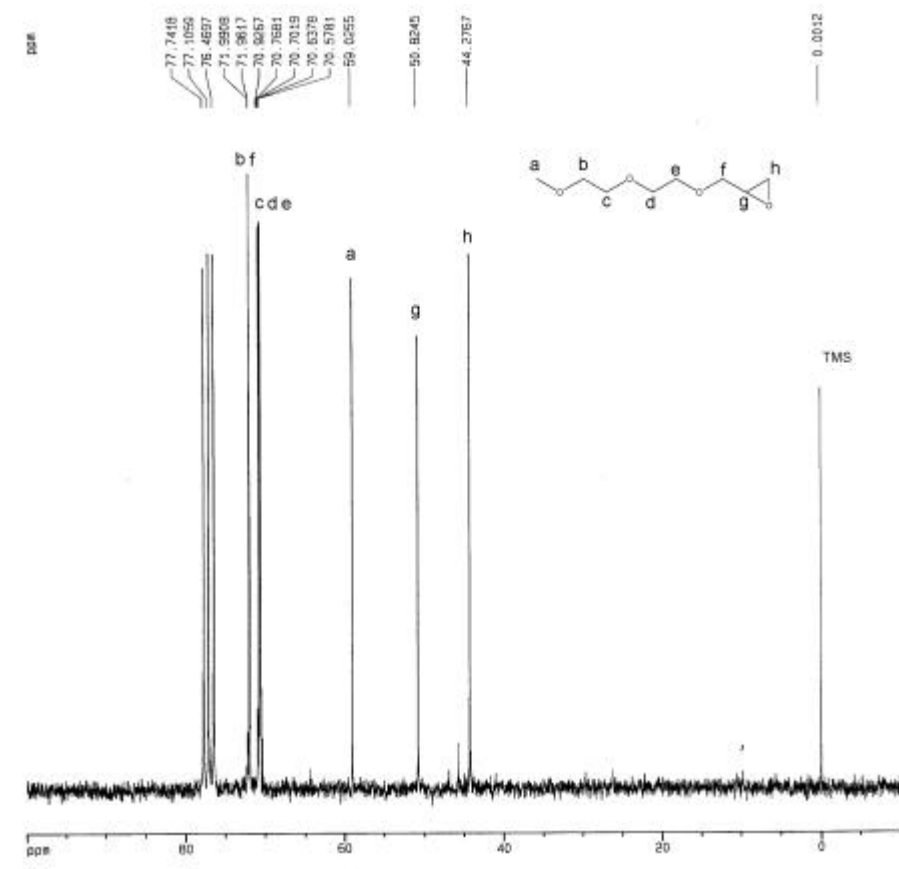


Figura A. III-14: Espectre de ^{13}C -RMN (50.3 MHz, CDCl_3) de $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_2[\text{CHCH}_2\text{O}]$.

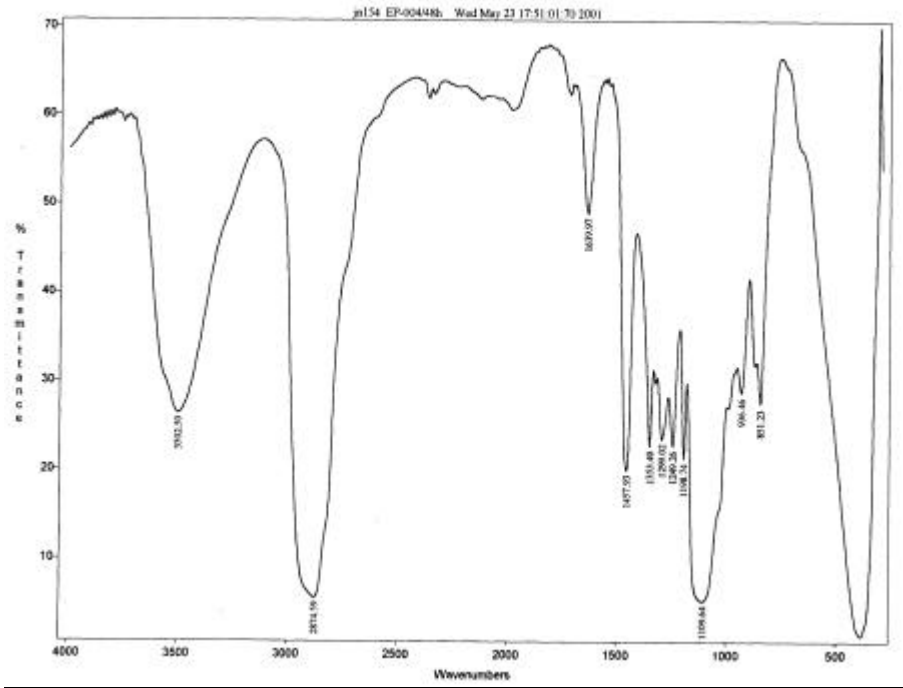


Figura A. III-15: Espectre d'IR en film sobre NaCl de $CH_3(CH_2)_3(OCH_2CH[CH_2(OC_2H_4)_2OCH_3])_nOH$.

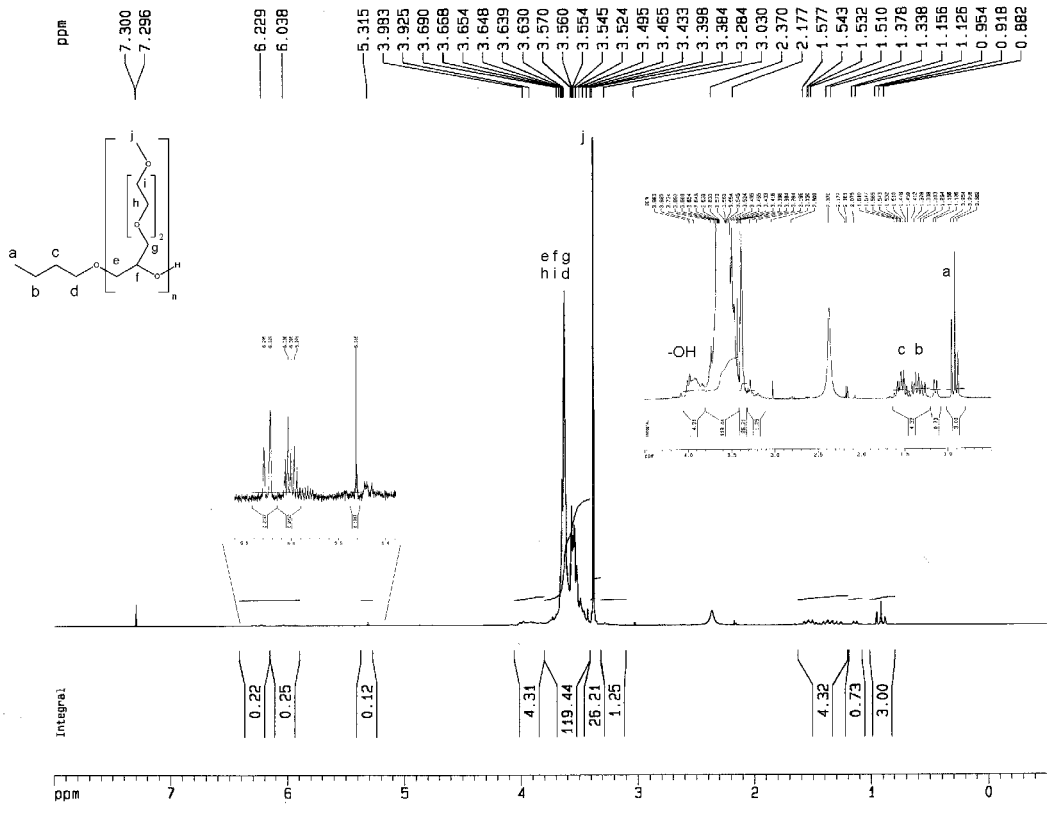


Figura A. III-16: Espectre de 1H -RMN (200MHz, $CDCl_3$) de $CH_3(CH_2)_3(OCH_2CH[CH_2(OC_2H_4)_2OCH_3])_nOH$.

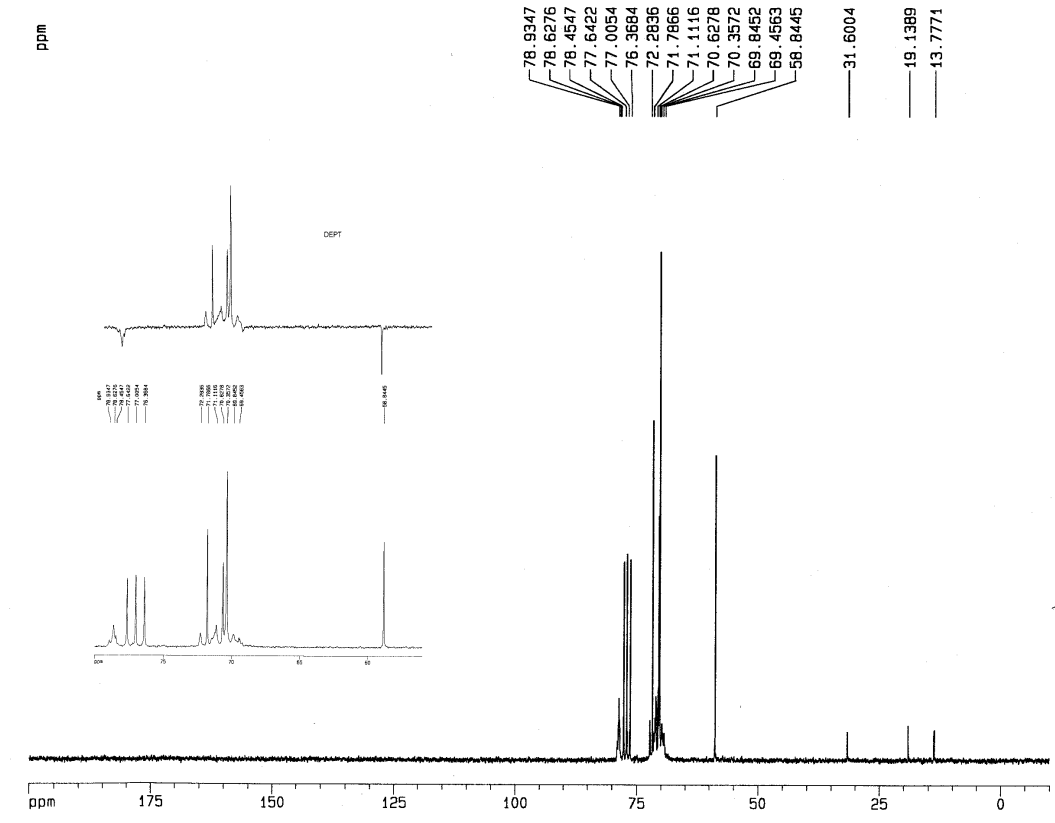


Figura A. III-17: Espectre de ^{13}C -RMN (50.3 MHz, CDCl_3) de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_2\text{CH}[\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}_3])_n\text{OH}$.

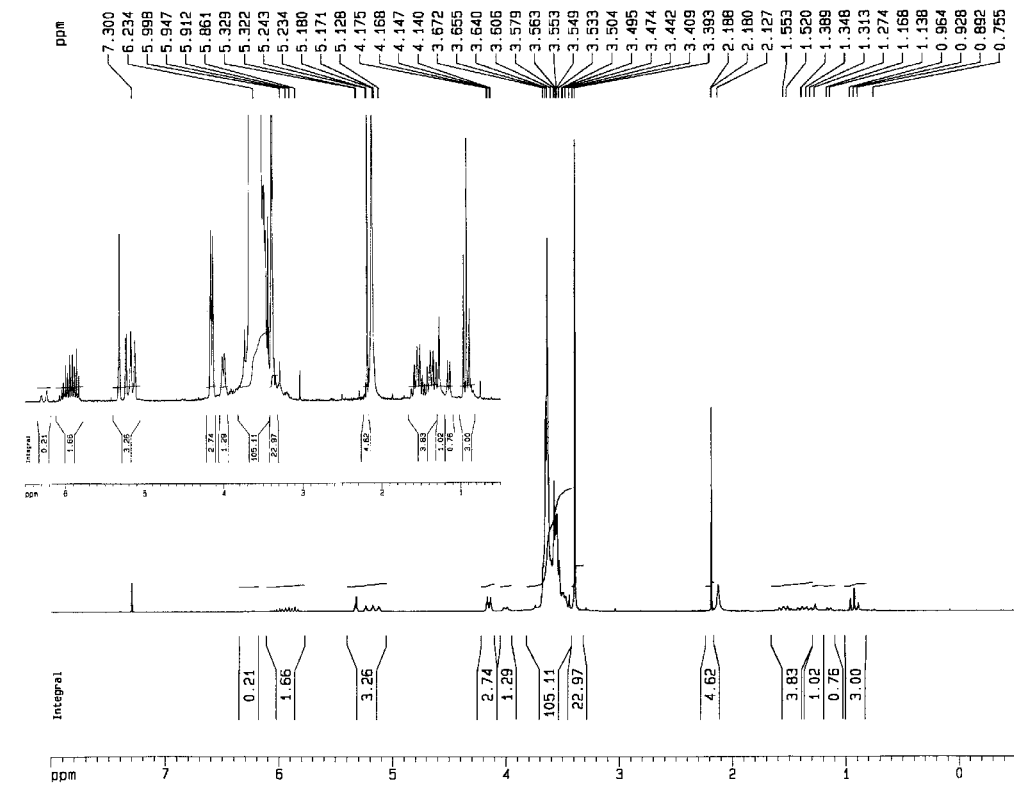


Figura A. III-18: Espectre de ^1H -RMN (200MHz, CDCl_3) de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_2\text{CH}[\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}_3])_n\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

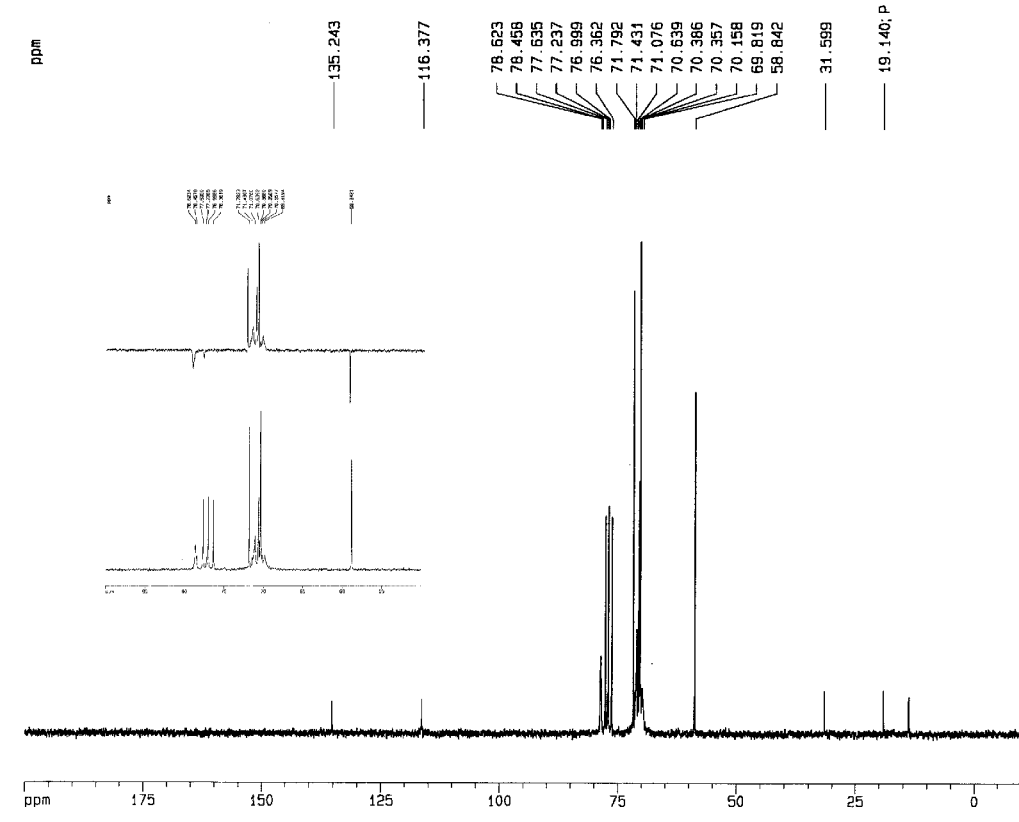


Figura A. III-19: Espectre de ^{13}C -RMN (50.3 MHz, CDCl_3) de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OCH}_2\text{CH}[\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}_3])_n\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

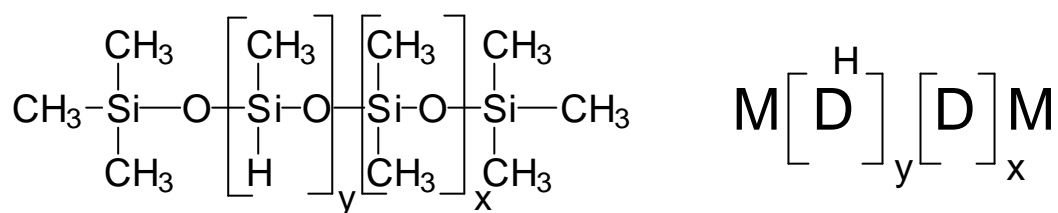
III.6 BIBLIOGRAFIA.

- ¹ (a) D. J. Worsfold, A. M. Eastham, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 897. (b) D. J. Worsfold, A. M. Eastham, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 900. (c) G. A. Latremouille, G. T. Merrall, A. M. Eastham, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 120. (d) G. T. Merrall, G. A. Latremouille, A. M. Eastham, *Can. J. Chem.*, **1960**, 38, 1967.
- ² (a) W. J. Murbach, A. Adocoff, *Ind. & Eng. Chem.*, **1960**, 52, 772. (b) M. Sano, M. Wada, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 1374.
- ³ Wurtz, *Ann. Chim.*, **1863**, (3), 69, 330.
- ⁴ P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 62, 1561.
- ⁵ A. S. Rao, S. K. Paknikar, J. G. Kirtane, *Tetrahedron*, **1983**, 39, 2323.
- ⁶ C. C. Price, M. K. Akkapeddi, B. T. DeBona, B. C. Furie, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 3964.
- ⁷ B. Esswein, M. Möller, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, No 6, 623.
- ⁸ S. Boileau, A. Deffieux, D. Lassalle, F. Menezes, B. Vidal, *Tetrahedron Lett.*, **1978**, 1767.
- ⁹ C. J. Chang, R. F. Kiesel, T. E. Hogen-Esch, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 8446.
- ¹⁰ G. M. Bonora, F. M. Veronese, *La Chimica e l'Industria*, **1998**, 80, 887.
- ¹¹ Hoechst Polyglycols Katalog, Properties and Use of Polyethylene Glycol, **1977**.
- ¹² L. G. Lundsted, G. I. Mich, *US Patent 2674619*, **1954**.
- ¹³ (a) I. W. Hamley, V. Castelletto, Z. Yang, C. Price, C. Booth, *Macromolecules*, **2001**, 34, 4079; (b) A. Caragheorgheopol, H. Caldararu, I. Dragutan, H. Joela, W. Brown, *Langmuir*, **1997**, 13, 6912; (c) J-T. Li, K. D. Caldwell, N. Rapoport, *Langmuir*, **1994**, 10, 4475.
- ¹⁴ (a) G-E. Yu, Z-K. Zhou, D. Attwood, C. Price, C. Booth, P. C. Griffiths, P. Stilbs, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, 92, 5021; (b) G-E. Yu, D. Mistry, S. Ludhera, F. Heatley, D. Attwood, C. Booth, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, 93, 3383; (c) Z. Yang, Y-W. Yang, Z-K. Zhou, D. Attwood, C. Booth, *J. Chem. Soc.*,

- Faraday Trans.*, **1996**, *92*, 257; (d) K. Schillén, P. M. Claesson, M. Malmsten, P. Linse, C. Booth, *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*, 4238.
- ¹⁵ S-M. Mai, S. Ludhera, F. Heatley, D. Attwood, C. Booth, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1998**, *94*, 567.
- ¹⁶ K. Ishizu, T. Furukawa, *Polymer*, **2001**, *42*, 7233.
- ¹⁷ H-Q. Xie, J-S., Guo, G-Q. Yu, J. Zu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, *80*, 2446.
- ¹⁸ (a) A. Sunder, R. Mülhaupt, H. Frey, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 309; (b) A. Sunder, H. Türk, R. Haag, H. Frey, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 7682.
- ¹⁹ W. M. Stevels, M. J. K. Ankoné, P. J. Dijkstra, J. Feijen, *Macromol. Chem. Phys.*, **1995**, *196*, 3687.
- ²⁰ X. Chen, B. Gao, J. Kops, W. Batsberg, *Polymer*, **1998**, *4*, 911.
- ²¹ M. Odenwald, H.-F. Eicke, W. Meier, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 5069.
- ²² S. J. Holder, R. C. Hiorns, N. A. J. M. Sommerdijk, S. J. Williams, R. G. Jones, R. J. M. Nolte, *Chem. Commun.*, **1998**, 1445.
- ²³ B. Xu, L. Li, K. Zhang, P. M. Macdonald, M. A. Winnik, *Langmuir*, **1997**, *13*, 6896.
- ²⁴ (a) E. A. Karakhanov, Y. S. Kardasheva, A. L. Maksimov, V. V. Predeina, E. A. Runova, A. M. Utukin, *J. Molec. Cat. A. Chemical*, **1996**, *107*, 235; (b) D. E. Bergbreiter, L. Zhang, V. M. Mariagnanam, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *115*, 9295.
- ²⁵ C. C. Price, D. D. Carmelite, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 4039.
- ²⁶ C. C. Price, M. K. Akkapeddi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, *94*, 3972.
- ²⁷ S. D. Seneker, C. C. Shen, N. Barksby, *Polyurethanes World Congress '97, September 29- October 1*, **1997**, 568.
- ²⁸ C. C. Price, M. Osgan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, *78*, 4788.
- ²⁹ (a) K. Tasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 8459; (b) K. Tasaki, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 8922.
- ³⁰ F. Cazaux, X. Coqueret, *Eur. Polym. J.*, **1995**, *31*, 521.
- ³¹ L. J. Petroff, M. A. Stanga, W. W. Rauscher, R. H. Whitmarsh, P. C. Hupfield, European Patent Application, EP0995771A2, **2000**.
- ³² C. S. Williamson, *J. Chem. Soc.*, **1851**, *106*, 229.
- ³³ B. Kanner, W. G. Reid, I. H. Petersen, *Ind. Eng. Chem.*, **1967**, *6*, 88.

- ³⁴ I. L. Rushkin, L. V. Interrante, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 5784.
- ³⁵ D. R. Benedict, T. A. Bianchi, L. A. Cate, *Synthesis*, **1979**, 428.
- ³⁶ T. Iwahara, M. Kusakabe, M. Chiba, K. Yonezawa, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **1993**, *31*, 2617.
- ³⁷ F. Tronc, L. Lestel, S. Boileau, *Polymer*, **2000**, *41*, 5039.
- ³⁸ G. Gallet, S. Carroccio, P. Rizzarelli, S. Karlsson. *Polymer*, **2002**, *43*, 1081.
- ³⁹ S. Morlat, J-J. Gardette, *Polymer*, **2001**, *42*, 6071.
- ⁴⁰ L. Yang, F. Heatley, T. G. Blease, R. I. G. Thompson, *Eur. Polym. J.*, **1996**, *32*, 535.
- ⁴¹ K. J. Voorhees, S. F. Baugh, D. N. Stevenson. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **1994**, *30*, 47.
- ⁴² Z. Barton, T. J. Kemp, A. Buzy, K. R. Jennings, *Polymer*, **1995**, *36*, 4927.
- ⁴³ (a) T. Bán, E. Papp, J. Inczédy, *J. Chromatogr.*, **1992**, *593*, 227; (b) R. E. Murphy, M. R. Schure, J. P. Foley, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 4353; (c) T. Cserhádi, E. Forgács, *J. Chromatogr. A*, **1997**, *774*, 265; (d) K. Heinig, C. Vogt, G. Werner, *Anal. Chem.*, **1998**, *70*, 1885; (e) K. Lemr, *J. Chromatogr. A*, **1996**, *732*, 299; (f) A. Marcomini, M. Zanette, *J. Chromatogr. A.*, **1996**, *773*, 193; (g) A. T. Kiewiet, P. de Voogt, *J. Chromatogr. A*, **1996**, *733*, 185.
- ⁴⁴ C. Sun, M. Baird, H. A. Anderson, D. L. Brydon, *J. Chromatogr. A*, **1996**, *731*, 161.
- ⁴⁵ A. T. Kiewiet, J. M. D. van der Steen, J. R. Parsons, *Anal. Chem.*, **1995**, *67*, 4409.
- ⁴⁶ L. Nitschke, L. Huber, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1993**, *345*, 585.
- ⁴⁷ G. Mozin, H. Coussa, J. P. Rien, A. Dulfos, *Synthesis*, **1983**, *232*, 117.
- ⁴⁸ Phase Transfer Catalysts, Properties and Applications, Merck-Schuchardt.
- ⁴⁹ N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, S. Pispas, H. Iatrou, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 3747.
- ⁵⁰ H. M. Janssen, E. Peeters, M. F. van Zundert, M. H. P. van Genderen, E. W. Meijer, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 8113.
- ⁵¹ D. Lee, I. Teraoka, *Polymer*, **2002**, *43*, 2691.

IV CAPÍTOL IV. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE POLIHIDROSILOXANS REACTIUS.



SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE POLIHIDROSILOXANS REACTIUS

ÍNDEX

I	CAPÍTOL I. INTRODUCCIÓ A LA QUÍMICA DEL POLIURETÀ.	11
I.1	PERSPECTIVA HISTÒRICA.	18
I.2	APLICACIONS DE L'ESPUMA DE POLIURETÀ.	19
I.3	REACCIONS QUÍMIQUES ASSOCIADES AL PROCÉS D'ESPUMACIÓ DE POLIURETÀ.	19
I.4	ESTRUCTURA DE LES ESPUMES DE POLIURETÀ.	24
I.4.1	PROCÉS D'ESPUMACIÓ.	24
I.4.2	MORFOLOGIA ESTRUCTURAL	26
I.5	REACTIUS BÀSICS EN LA SÍNTESI DE LES ESPUMES DE POLIURETÀ.	30
I.5.1	ISOCIANATS	30
I.5.2	POLIOLS	32
I.6	ADDITIUS DEL PROCÉS D'ESPUMACIÓ.	35
I.6.1	CATALITZADORS.	35
I.6.2	ADDITIUS D'ENCREUAMENT.	38
I.6.3	ADDITIUS ESPUMANTS.	38
I.6.4	ALTRES ADDITIUS.	40
I.7	ADDITIUS SURFACTANTS DE SILICONA.	40
I.7.1	SURFACTANTS REGULADORS DE CEL·LA.	40
I.7.2	SURFACTANTS ESTABILITZADORS D'ESPUMA.	42
I.8	TIPUS DE FORMULACIONS DE POLIURETÀ.	49
I.9	BIBLIOGRAFIA.	51
II	CAPÍTOL II. OBJECTIUS.	56
III	CAPÍTOL III. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE SUBSTRATS AL·LÍCICS INSATURATS DE TIPUS POLIGLICOL.	60
III.1	RESUM	66

III.2	INTRODUCCIÓ.	67
III.2.1	POLIGLICOLS. ANTECEDENTS.	67
III.2.2	POLÍMERS DE TIPUS POLIGLICOL. APLICACIONS, SÍNTESI ESTRUCTURA.	68
III.2.3	FUNCIONALITZACIÓ AL·LÍLICA PER A L'OBTENCIÓ DE SUBSTRATS REACTIUS ENFRONT LA HIDROSILILACIÓ.	69
III.2.4	MECANISMES DE DEGRADACIÓ.	71
III.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ.	74
III.3.1	CARACTERITZACIÓ PER CROMATOGRAFIA HPLC-UV DE $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$.	74
III.3.2	SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE SUBSTRATS AL·LÍLICS "MODEL"; $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ i $\text{CH}_3(\text{OC}_3\text{H}_6)_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.	76
III.3.3	SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE POLIGLICOLS AL·LÍLICS. INTRODUCCIÓ DEL GRUP AL·LIL EN POLIGLICOLS DE TIPUS MONO-HIDROXI TERMINALS.	79
III.3.4	FUNCIONALITZACIÓ DE LA POSICIÓ HIDROXÍLICA EN AL·LIL POLIGLICOLS MONOHIDROXI TERMINALS.	88
III.3.5	SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE NOUS EPÒXIDS.	91
III.3.6	ESTUDI PRELIMINAR D'OBTENCIÓ PER POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA DE NOVES ESTRUCTURES POLIGLICÒLIQUES RAMIFICADES.	94
III.3.7	SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE NOUS AL·LIL POLIGLICOLS D'ESTRUCTURA RAMIFICADA.	97
III.4	EXPERIMENTAL.	101
III.4.1	MÈTODES GENERALS.	101
III.4.2	DISSOLVENTS I REACTIUS.	101
III.4.3	CARACTERITZACIÓ PER HPLC-UV DE POLIETILENGLICOLS COMERCIALS.	102
III.4.4	INTRODUCCIÓ DEL GRUP AL·LIL SOBRE POSICIONS HIDROXÍLIQUES.	103
III.4.5	FUNCIONALITZACIÓ DE LA POSICIÓ HIDROXÍLICA.	106
III.4.6	CARACTERITZACIÓ PER GC I GC-MS DE POLIETILENGLICOLS FUNCIONALITZATS.	107
III.4.7	SÍNTESI DE NOUS EPÒXIDS PER REACCIÓ DE POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA.	108
III.4.8	NOUS POLÍMERS DE TIPUS POLIGLICOL PER POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA.	109
III.4.9	INTRODUCCIÓ DEL GRUP AL·LIL EN ELS NOUS EPÒXIDS.	111
III.5	ANNEX.	112
III.6	BIBLIOGRAFIA.	122
IV	CAPÍTOL IV. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE POLIHIDROSILOXANS REACTIUS.	126
IV.1	RESUM	133
IV.2	INTRODUCCIÓ.	133

IV.2.1	CARACTERÍSTIQUES GENERALS.	133
IV.2.2	POLI(DIMETILSILOXANS) NO REACTIUS.	134
IV.2.3	CARACTERÍSTIQUES GENERALS DE LA REACTIVITAT HIDRUR.	136
IV.2.4	POLI(DIMETILSILOXANS) LINEALS AMB HIDRUR TERMINAL. ESTRUCTURES $R^M D_x M^H$.	139
IV.2.5	COPOLÍMERS DE TIPUS POLI(DIMETILSILOXÀ)-co-POLI(HIDROMETILSILOXÀ), PDMS-co-PHMS.	143
IV.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ.	147
IV.3.1	ESTUDI DE LA REACCIÓ "AROP, ANIONIC RING OPENING POLIMERIZATION".	147
IV.3.2	COPOLÍMERS POLI(DIMETILSILOXÀ)-co-POLI(HIDROMETILSILOXÀ), PDMS-co-PHMS.	156
IV.4	EXPERIMENTAL.	195
IV.4.1	MÈTODES GENERALS.	195
IV.4.2	DISSOLVENTS I REACTIUS	195
IV.4.3	SÍNTESI DE POLI(DIMETILSILOXANS) PER POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA.	196
IV.4.4	SÍNTESI DE COPOLÍMERS PDMS-co-PHMS.	199
IV.5	ANNEX.	204
IV.6	BIBLIOGRAFIA.	206
V	CAPÍTOL V. ESTUDI SISTEMÀTIC DE LA REACCIÓ D'HIDROSILILACIÓ.	211
V.1	RESUM	215
V.2	INTRODUCCIÓ.	216
V.2.1	MECANISME DE CHALK I HARROD I CHALK-HARROD MODIFICAT. PASSOS FONAMENTALS DE QUÍMICA ORGANOMETÀL·LICA.	216
V.2.2	NOUS POSTULATS. MECANISME DE LEWIS.	219
V.2.3	ESTUDI TEÒRIC DELS MECANISMES POSTULATS.	222
V.2.4	CATALITZADORS.	222
V.2.5	APLICACIONS INDUSTRIALS RELLEVANTS DE LA REACCIÓ D'HIDROSILILACIÓ	224
V.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ.	226
V.3.1	A.- SÍNTESI DE MODELS DE SURFACTANT.	226
V.3.2	B.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COPOLÍMERS D'ESTRUCTURA SURFACTANT.	240
V.3.3	C.- VISIÓ MECANÍSTICA GENERAL DE LA REACCIÓ D'HIDROSILILACIÓ.	286
V.4	EXPERIMENTAL.	290

V.4.1	MÈTODES GENERALS.	290
V.4.2	DISSOLVENTS I REACTIUS	290
V.4.3	A.- SÍNTESI DE MODELS DE SURFACTANT	291
V.4.4	B.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COPOLÍMERS D'ESTRUCTURA SURFACTANT.	295
V.5	ANNEX.	305
V.6	BIBLIOGRAFIA.	319
VI	CAPÍTOL VI. AVALUACIÓ DELS SURFACTANTS EN FORMULACIONS DE POLIURETÀ.	327
VI.1	RESUM	331
VI.2	INTRODUCCIÓ.	332
VI.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ.	334
VI.3.1	FORMULACIÓ DE POLIURETÀ RÍGID.	334
VI.3.2	ESPUMA DE POLIURETÀ FLEXIBLE DE TIPUS BLOC DE DENSITAT BAIXA	339
VI.4	EXPERIMENTAL.	346
VI.4.1	MÈTODES GENERALS.	346
VI.4.2	DISSOLVENTS I REACTIUS.	346
VI.5	ANNEX.	348
VI.6	BIBLIOGRAFIA.	349
VII	CAPÍTOL VII. CONCLUSIONS.	351

IV.1 RESUM

En aquest capítol es detalla la síntesi i caracterització d'estructures poli(dimetilsiloxà), PDMS i PDMS hidrur terminals monoreactives (${}^R\text{MD}_x\text{M}^H$) per reacció de polimerització aniónica d'obertura d'anell (AROP), així com una cinètica aproximada del procés de polimerització. Les estructures ${}^R\text{MD}_x\text{M}^H$ són els polisiloxans hidrur terminals precursors de copolímers surfactants de tipus AB, on A representa un fragment poliglicòlic i B un fragment polisiloxànic.

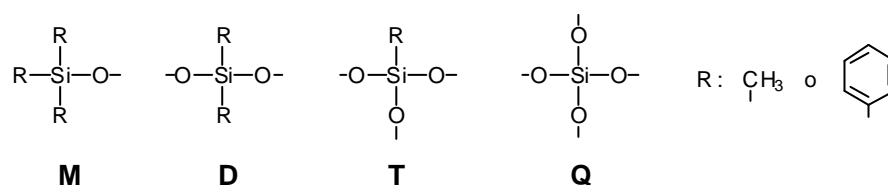
Es presenta també la síntesi i caracterització exhaustiva d'una àmplia gamma de copolímers poli(dimetilsiloxà) -co-poli(hidrometilsiloxà), PDMS -co-PHMS, presentant-se la distribució bivariant d'aquestes estructures per primer cop emprant dades totalment experimentals per dues tècniques diferents, GC i MALDI-TOF-MS. Aquestes dades junt amb les proporcionades per tècniques espectroscòpiques permeten la caracterització de la microestructura polimèrica. Els copolímers PDMS-co-PHMS són els polisiloxans precursors dels surfactants d'estructura $B[A_w]$ (estructura de "graft-copolymer", copolímer empeltat en forma de pinta).

IV.2 INTRODUCCIÓ.

IV.2.1 CARACTERÍSTIQUES GENERALS.

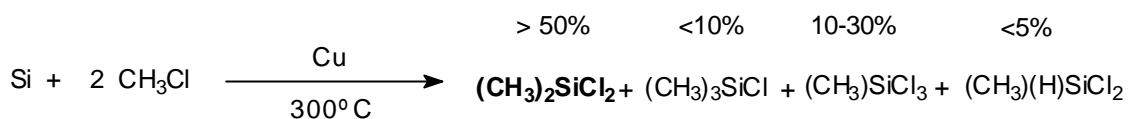
Les silicones, poli(organosiloxans), són l'únic tipus de polímer amb un enllaç inorgànic industrialment important. A més dels polisiloxans d'estructura linear, la més senzilla de les quals és α,ω -bis(trimetilsiloxi)poli(dimetilsiloxà), existeixen també molts altres tipus d'estructures ramificades i encreuades.¹

Els poli(organosiloxans) estan composts bàsicament d'unitats $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ (monofuncional, M), $\text{R}_2\text{SiO}_{2/2}$ (difuncional, D), $\text{RSiO}_{3/2}$ (trifuncional, T) i $\text{SiO}_{4/2}$ (tetrafuncional, Q), on R és normalment metil o fenil i que es poden combinar de múltiples maneres.



Esquema IV-1: Unitats poli(siloxàniques) no reactives més usuals.

Rochow i Müller descobriren l'any 1945^{2a-b} la síntesi directe dels (clor)metilsilans. Aquestes molècules així com altres (clor)silans són els precursors per a la síntesi d'estructures polimèriques. En el procés, s'obté una mescla de clorsilans a partir de pols de silici que reacciona amb clorur de metil en presència d'entre un 2-6 % d'un catalitzador de coure (majoritàriament òxid de coure) i entre un 0.05-0.5% d'òxid de zinc com activador, a pressió (1-5 bar) i a 250-350 °C.



Reacció IV-1: Mescla de (clor)silans obtinguda pel mètode de Rochow-Müller de síntesi directa.

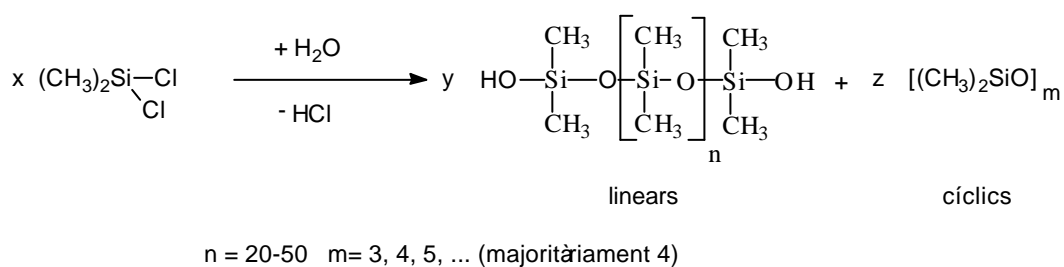
La posterior purificació per destil·lació fraccionada permet la purificació dels diferents (clor)silans.

L'elevat cost associat a l'obtenció d'aquestes estructures ha encaminat la recerca a noves rutes sintètiques menys costoses.³

IV.2.2 POLI(DIMETILSILOXANS) NO REACTIUS.

Els olis de poli(dimetilsiloxà)⁴ són substàncies inerts, estables a l'aigua, aire, oxigen, metalls i que únicament es descomponen a elevades temperatures⁵ en presència d'àcids minerals forts, bases i agents oxidants forts.

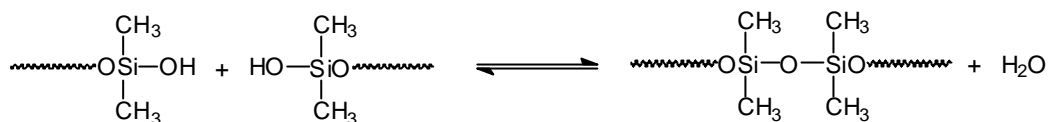
La reacció d'obtenció de poli(dimetilsiloxans) s'assoleix en diferents etapes. Primerament, la reacció de clorsilans^{6,7} per reacció d'hidròlisi i condensació porta a l'obtenció de les estructures polisiloxàniques, mescla d'estructures lineals i cícliques,⁸ Reacció IV-2.



Reacció IV-2: Reacció d'hidròlisi de clorsilans. Obtenció de a,w-dihidroxipoli(dimetilsiloxans) i cíclics.

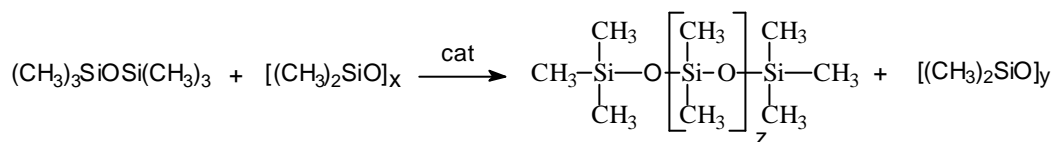
Per assolir polisiloxans de PM més elevat és fa necessària la reacció de condensació dels lineals o polimerització dels cíclics.

La reacció de condensació dels α,ω -dihidroxipoli(dimetilsiloxans)^{9,10,11,12} lineals (Reacció IV-3) és catalitzada per molts àcids, bases o metalls¹³ (característicament carboxilats de dialquilestany i carboxilats de zinc), i es veu afavorida per l'eliminació de l'aigua residual.



Reacció IV-3: Reacció de condensació de α,ω -dihidroxipoli(dimetilsiloxans).

La reacció de polimerització de les estructures cícliques (Reacció IV-4) és un mecanisme d'equilibració catalitzat per diferents àcids o bases,^{14,6} i origina un equilibri d'espècies cícliques i lineals. És usual la reacció en presència d'un terminador de cadena com $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ de manera que la relació entre unitats D i M permet definir el pes molecular mitjà del polímer format.



Reacció IV-4: Reacció de polimerització de poli(dimetilsiloxans) cíclics.

Aquesta reacció es produeix per trencament heterolític de l'enllaç Si-O catalitzat per àcids o bases. L'enllaç Si-O és molt resistent al trencament homolític, mentre que sofreix fàcilment trencament heterolític degut a l'elevada polarització de l'enllaç.¹⁵ Això és degut a la diferència en els valors d'electronegativitat del silici ($X_{\text{Si}} = 1.8$) i l'oxigen ($X_{\text{O}} = 3.4$), que origina un enllaç amb un marcat caràcter iònic i amb una elevada energia d'enllaç, 452 kJ/mol (108 kcal/mol), més elevada que la que presenten els enllaços Si-C, 318 kJ/mol (76 kcal/mol) i C-C, 347 kJ/mol (83 kcal/mol). Aquests valors expliquen parcialment l'elevada estabilitat dels polisiloxans enfront múltiples reaccions químiques i alteracions físiques.

La reacció de polimerització per equilibració és catalitzada per catalitzadors bàsics i

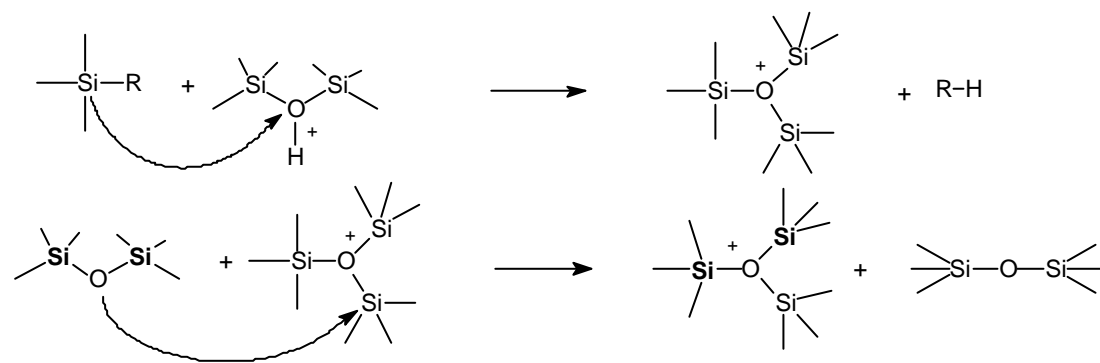
àcids.

L'ús de catalitzadors bàsics com $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ origina un inicial augment del PM, degut a que els siloxans cíclics són compostos més susceptibles a un atac nucleofílic en tenir cada silici unions amb dos oxígens, mentre que les unitats terminals només estan unides a un oxigen. Això provoca un inicial augment del PM en unir-se els fragments originats en l'obertura de les estructures cícliques. A mesura que reaccionen les unitats terminals amb aquestes estructures de pes molecular elevat, el valor del PM disminueix progressivament fins assolir el valor que es correspon al PM teòric. S'ha establert la següent seqüència de reactivitat en condicions de catàlisi bàsica: ¹⁴



D'altra banda, l'ús de catalitzadors àcids com l'àcid sulfúric concentrat, provoca un augment progressiu del PM fins assolir també un valor constant que es correspon al teòric predit a partir de les relacions estequiomètriques, sense que s'observi cap valor màxim en el transcurs de la polimerització.

Recentment s'ha postulat que el mecanisme de reacció inclou la formació d'intermedis catiónics reactius amb unitats $[\text{Si}_3\text{O}^+]$ ^{16,17,18,19} com a pas clau en sistemes de redistribució d'unitats siloxàniques (Esquema IV-2).

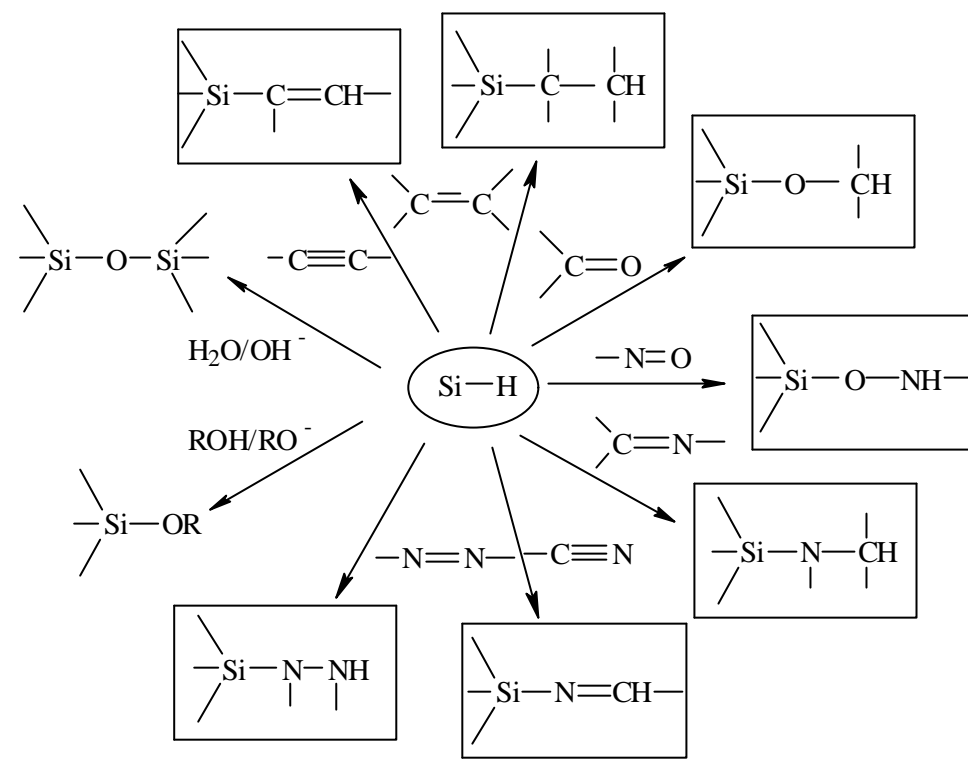


Esquema IV-2: Mecanisme d'equilibració catiónica de siloxans mitjançant intermedis de tipus trisililoxoni.

IV.2.3 CARACTERÍSTIQUES GENERALS DE LA REACTIVATAT HIDRUR.

L'enllaç Si-H apareix en un ampli ventall de reaccions químiques, (Esquema IV-3).²⁰

Es susceptible de patir un trencament hidrolític amb despreniment d'hidrogen, essent la facilitat d'hidròlisi depenent del pH, de manera que l'enllaç és relativament estable en medis àcids mentre que reacciona fàcilment en medis bàsics.



Esquema IV-3: Reactivitat de l'enllaç Si-H. Requadrats els productes obtinguts per addició sobre grups insaturats.

Paral·lelament a aquest comportament, l'enllaç és susceptible de reaccionar amb compostos amb grups hidroxil amb despreniment d'hidrogen, reacció accelerada en medis alcalins o amb catalitzadors de zinc i estany.²¹ Aquestes reaccions tenen amplies aplicacions en els camps de la indústria tèxtil, del paper i del cuir²² arran de les característiques d'hidrofugació i d'impregnació obtingudes pels productes amb aquest tipus d'unió.

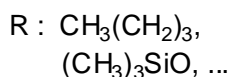
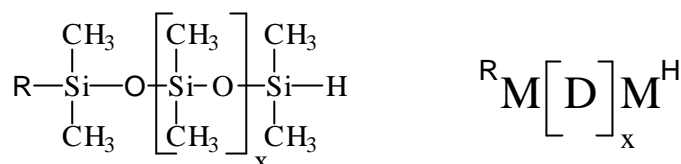
L'enllaç Si-H és també susceptible d'originar reaccions d'addició de tipus radicalari amb compostos insaturats en presència d'iniciadors com peròxids o radiació UV,^{23,24} per trencament homolític de l'enllaç i formació d'un radical silil, que s'addiciona sobre un grup insaturat. En aquest cas, la regioselectivitat de l'addició està governada fonamentalment per l'estabilitat del nou centre radicalari format. Aquest radical generat captura un hidrogen d'una altre molècula d'hidrosilà per completar el cicle catalític i regenerar el

radical silil actiu. Aquesta reacció, d'aplicacions industrials en l'obtenció d'autoadhesius i recobriments, presenta el problema que amb olefines molt reactives aquestes originen reaccions laterals d'auto-polimerització abans que s'iniciï la reacció.

Es pot evitar aquest problema amb la utilització de catalitzadors metàl·lics, majoritàriament compostos basats en platí i en rodi, amb els quals els productes obtinguts s'originen per reacció d'addició. Aquesta reacció, d'àmplies aplicacions industrials,^{25,15} és coneguda amb el nom d'hidrosililació, essent la ruta sintètica que s'aplica a escala industrial per a l'obtenció dels surfactants copolimèrics de tipus polisiloxà-poliglicol amb enllaços no hidrolitzables Si-C. La reacció, com a base sintètica dels surfactants, ha estat estudiada en aquest treball.

IV.2.4 POLI(DIMETILSILOXANS) LINEALS AMB HIDRUR TERMINAL.
ESTRUCTURES ${}^R\text{MD}_x\text{M}^H$.

Els poli(dimetilsiloxans) amb funcionalització hidrur terminal tenen l'estructura detallada en l'Esquema IV-4.

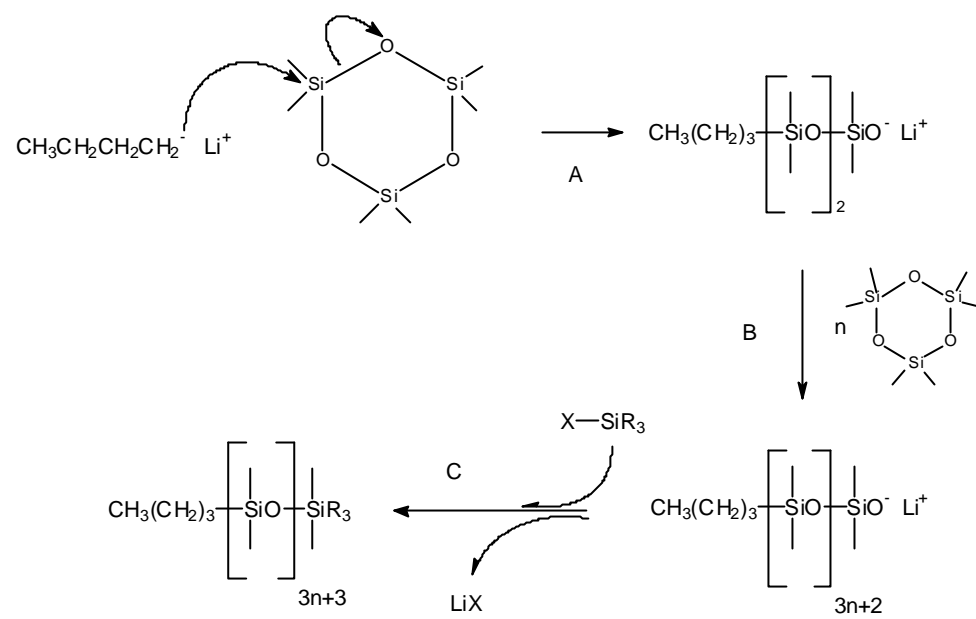


Esquema IV-4: Estructura i nomenclatura dels poli(dimetilsiloxans) lineals hidrur terminals.

Es tracta d'estructures monoreactives amb un sol grup hidrur terminal, amb la cadena polimèrica formada per unitats dimetilsiloxà. Usualment el grup R és un grup n-butil, malgrat que altres grups s'han introduït en aquestes estructures en funció de l'iniciador de la polimerització (nBuLi, Me₃SiOLi, ...). La funcionalització de l'enllaç hidrur terminal porta a l'obtenció d'estructures copolimèriques de tipus AB.

L'obtenció d'aquests poli(dimetilsiloxans) així com d'altres amb diferents grups terminals com metacrilats,²⁶ alquins,²⁷ alquens,²⁸ s'ha assolit a partir de la polimerització aniònica d'obertura d'anell (AROP), (generalment a partir de D₃),²⁹ emprant el corresponent reactiu terminador de la polimerització en les condicions de no equilibri usuals en aquest tipus de polimerització per addició d'unitats monomèriques (Esquema IV-5).

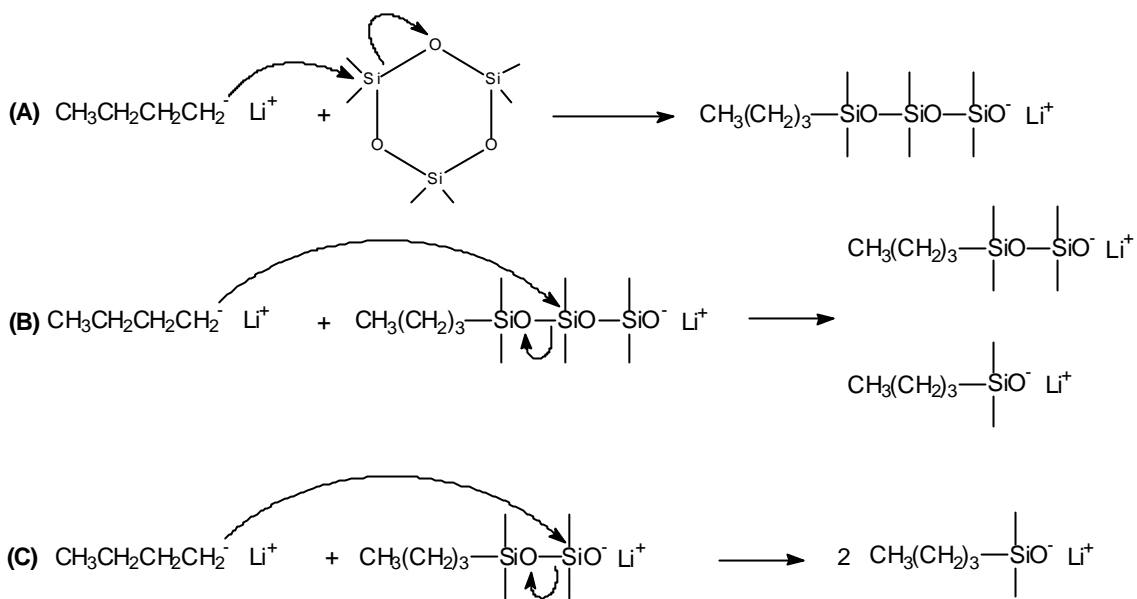
Com en la majoria de processos que transcorren per un mecanisme de polimerització "viu", s'obtenen polímers amb distribucions de PM estretes.



Esquema IV-5: Mecanisme de polimerització aniònica de ciclotrisiloxans cíclics.

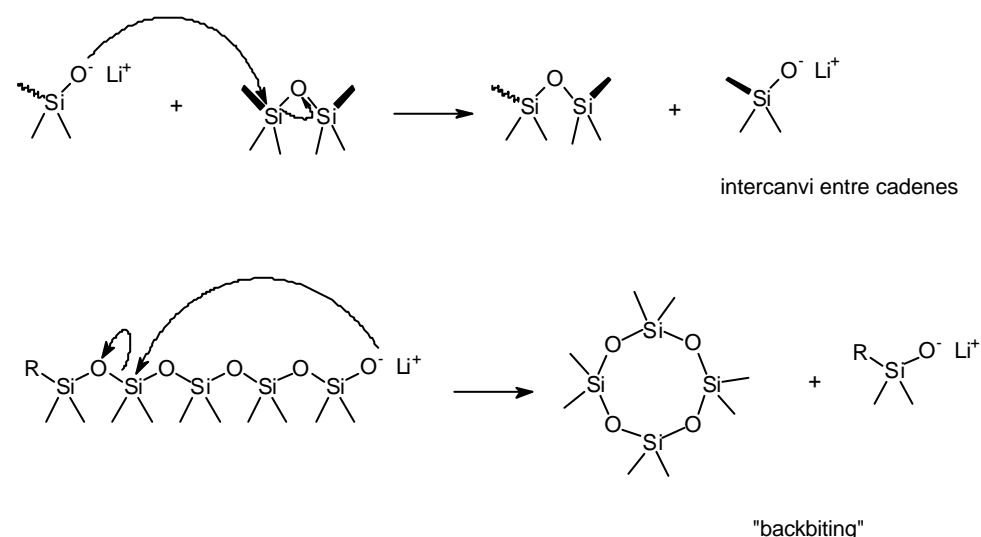
El mecanisme transcorre per una etapa d'iniciació **(A)** afavorida per la tensió interna de l'anell de 3 silicis. La propagació a través de la unitat vivent en l'etapa **(B)** porta al creixement de la cadena polimèrica, afavorida en el cas d'emprar com a dissolvent THF^{30,31} (la interacció del catió liti amb aquest dissolvent és més forta que amb la cadena polisiloxànica) o diferents èters corona.³¹ La reacció pot transcórrer fins a l'esgotament del monòmer i addició del terminador **(C)**, de manera que el PM obtingut és funció de la relació molar entre iniciador i monòmer, o bé pot transcórrer fins que s'afegeix un agent terminador en un estadi intermedi de la reacció. Llavors, l'estructura del producte que s'obté és funció de la cinètica de polimerització.

Recents resultats³² han clarificat l'etapa d'iniciació del mecanisme de polimerització. Si la reacció transcorre a temperatura ambient, tres possibles iniciacions (Esquema IV-6) són llavors possibles, originant cadascuna d'elles una distribució que difereix en una unitat siloxànica. Les tres distribucions han estat detectades amb l'anàlisi per MALDI - TOF-MS, essent majoritària aquella que s'origina per l'atac sobre el ciclotrisiloxà (ruta **A**, Esquema IV-6).



Esquema IV-6: Mecanisme d'obtenció de les tres estructures iniciadors de la polimerització aniònica.

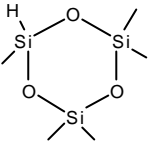
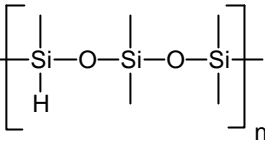
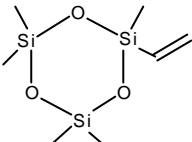
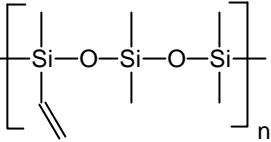
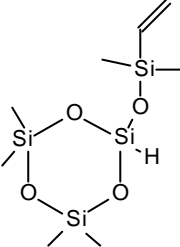
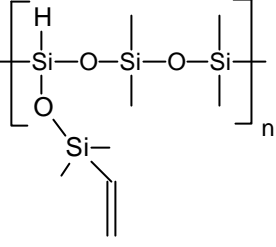
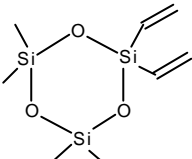
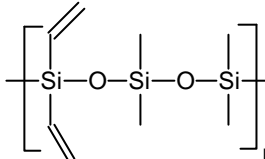
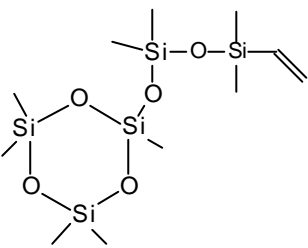
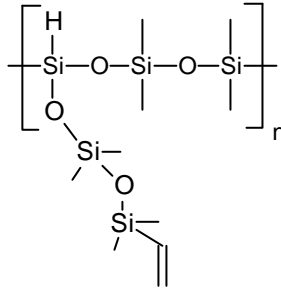
Altres reaccions com l'intercanvi entre cadenes³³ i reaccions de trencament interpolimèriques,³² (Esquema IV-7) es minimitzen si la reacció de polimerització es porta a terme a baixa temperatura (-30 °C), com ha estat demostrat recentment per Chojnowski³⁴ i Hadjichristidis,³⁵ que obtenen només distribucions polimèriques del monòmer ciclotrisiloxà amb les unitats inicials i terminals en els extrems (mecanisme d'iniciació **(A)** en l'Esquema IV-6).



Esquema IV-7: Possibles reaccions entre i inter cadenes polimèriques.

Darrerament ha aparegut un gran interès en l'obtenció d'estructures polisiloxàniques amb una distribució regular dels seus monòmers.

Així, s'ha assolit la síntesi de polímers amb una distribució regular a partir de la polimerització de monòmers amb grups electroatracients (considerant la unió d'aquests grups amb silici), com H (constant Taft $\sigma^* = 0.40$), vinil ($\sigma^* = 0.49$) o bé amb unitats $-\text{SiO}_3$, (Taula IV-1) per l'atac preferent del corresponent iniciador en aquesta posició electròfila.

Iniciador	Monòmer	Polímer	Ref
$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{O}^-\text{Li}^+)_2$			DDDHDD 36
$n\text{BuLi}$, $\text{Me}_3\text{SiO}^-\text{Li}^+$			DDDVDD 34
$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{O}^-\text{Li}^+)_2$			DDTHDD 37
$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{O}^-\text{Li}^+)_2$			DDDVDD 38
$\text{Ph}_2\text{Si}(\text{O}^-\text{Li}^+)_2$			DDTDD 18

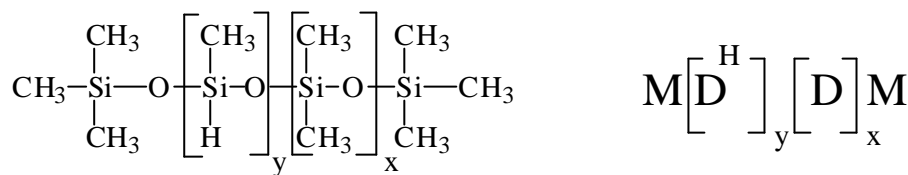
Taula IV-1: Monòmers ciclotrisiloxànics i les corresponents estructures polimèriques regulars que s'obtenen.

Paral·lelament a l'obtenció de polímers amb una elevada regularitat en la seva estructura per polimerització aniónica d'obertura d'anell, s'ha descrit també l'obtenció d'aquest productes mitjançant la reacció de polimerització catiónica d'obertura d'anell.

La tensió interna de les molècules ciclotrisiloxàniques permet l'obertura selectiva d'aquests anells sense reaccions d'equilibració^{18,38} pròpies de la catàlisi àcida, però l'estructura final obtinguda presenta més variacions ja que la quimioselectivitat en el procés d'obertura és menor que emprant la polimerització aniònica.

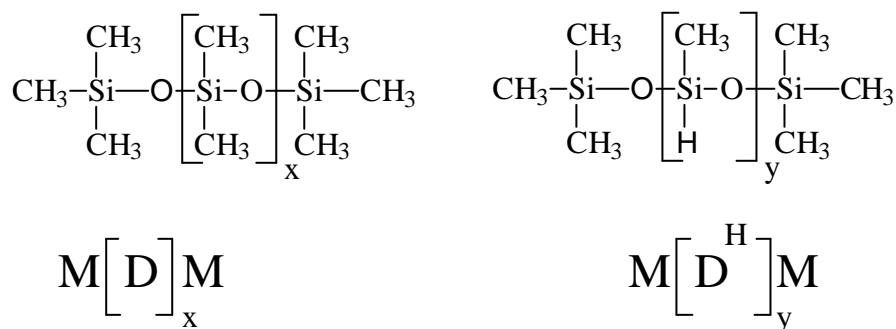
IV.2.5 COPOLÍMERS DE TIPUS POLI(DIMETILSILOXÀ)-co-POLI(HIDROMETILSILOXÀ), PDMS-co-PHMS.

Els copolímers poli(dimetilsiloxà) -co-poli(hidrometilsiloxà) són els copolímers lineals d'estructura detallada en l'Esquema IV-8. Aquestes molècules polimèriques estan compostes per dues unitats monomèriques diferents, que són les unitats [(CH₃)₂SiO] i [(CH₃)(H)SiO] així com les dues unitats terminals [(CH₃)₃SiO].



Esquema IV-8: Estructura i nomenclatura d'un copolímer PDMS-co-PHMS.

Aquesta estructura deriva de dos tipus d'oligòmers lineals, els coneguts com a olis de silicona o poli(dimetilsiloxans) no reactius, PDMS, i els poli(hidrometilsiloxans) reactius,³⁹ PHMS.



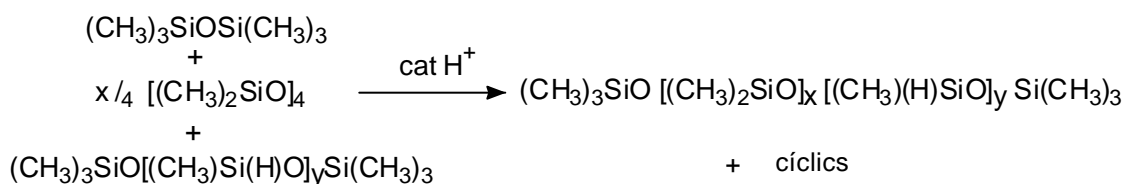
Esquema IV-9: Estructura i nomenclatura dels polímers PDMS i PHMS.

Les principals característiques estructurals dels copolímers PDMS-co-PHMS són el PM, el nombre d'unitats monomèriques de cada tipus i per tant, la relació existent entre elles i la distribució al llarg de la cadena d'aquestes unitats.

La reactivitat hidrur els converteix en precursors de diferents tipus de copolímers de fórmula general B[A_w].

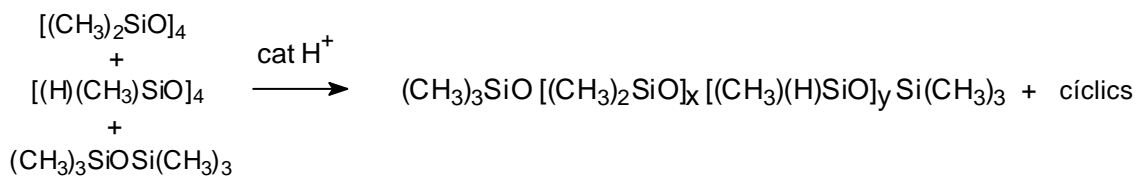
L'estructura dels copolímers PDMS-co-PHMS és molt similar a la dels coneguts poli(dimetilsiloxans) lineals, amb la diferència que presenten unitats reactives de tipus [(Me)Si(H)O] (D^H) distribuï des aleatòriament al llarg de la cadena polimèrica. No s'observen variacions destacades entre les propietats físiques d'aquests copolímers PDMS-co-PHMS i els clàssics polímers PDMS,⁴ però les unitats D^H confereixen un comportament químic molt diferent a aquests copolímers, ja que es tracta d'unitats que poden originar múltiples reaccions (Esquema IV-3).

Inicialment, els copolímers reactius PDMS-co-PHMS s'obtenien a partir de mescles dels clorsilans ((CH₃)₃SiCl, (CH₃)₂SiCl₂ i (CH₃)(H)SiCl) que per reacció d'hidròlisi i condensació portaven a l'obtenció del producte desitjat.^{40,41} Per minimitzar les dificultats que planteja l'ús de reactius com els clorsilans, s'ha modificat la metodologia de reacció i els copolímers s'obtenen per equilibració de siloxans cíclics i polímers reactius del tipus (CH₃)₃SiO-[(CH₃)Si(H)O]_y-Si(CH₃)₃, (PHMS lineals), (Reacció IV-5).^{42,43}



Reacció IV-5: Reacció d'obtenció de copolímers PDMS-co-PHMS a partir de PHMS lineals.

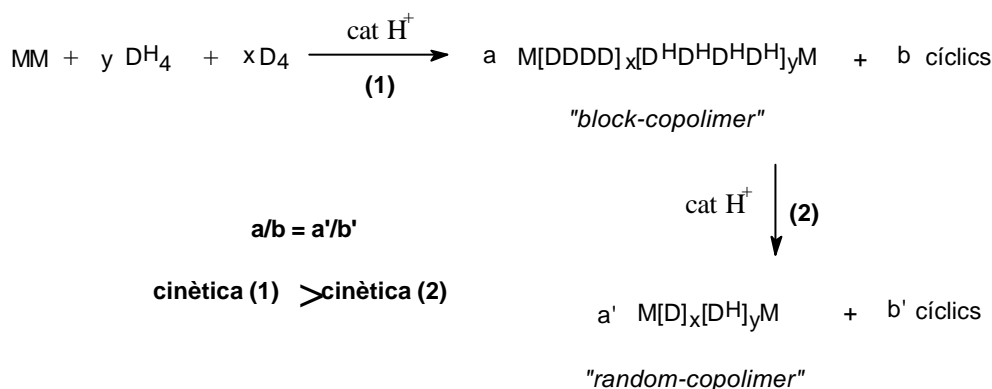
Recentment s'ha detallat un exemple de la reacció d'obtenció de PDMS-co-PHMS a partir de la reacció de polimerització catiònica d'obertura d'anells, en concret octametilciclotetrasiloxà (D₄) i 1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxà (D^H₄) en presència de hexametildisiloxà com agent terminador de la reacció¹⁹ (Reacció IV-6) i s'ha comparat amb la reacció d'obtenció de PDMS-co-PHMS a partir de la reacció entre PHMS i D₄ detallada en la Reacció IV-5.



Reacció IV-6: Reacció d'obtenció de copolímers PDMS-co-PHMS a partir de siloxans cíclics.

L'estudi detallat mitjançant anàlisis d'espectroscòpia de ^1H -RMN i ^{29}Si -RMN d'alta resolució ha permès un anàlisi acurat de l'estructura del copolímer i del mecanisme d'obtenció d'aquests productes (Esquema IV-10).

S'ha establert que el temps necessari per què s'assoleixi la redistribució de les unitats monomèriques D i D^{H} al llarg de la cadena polimèrica és molt més llarg que el temps necessari perquè s'estableixi l'equilibri entre els polímers lineals i els oligòmers cíclics. Ara bé, la redistribució dels monòmers és suficientment ràpida per prevenir la formació de seqüències de tipus bloc, principalment en el cas d'emprar quantitats importants de catalitzador. Això implica que en un estadi inicial de la reacció ja s'assoleix la relació entre espècies cícliques i espècies lineals que es trobarà en l'estadi final de la reacció (relació $\mathbf{a/b = a'/b'}$ en l'Esquema IV-10), però també indica que la naturalesa d'aquests copolímers en l'estadi inicial de la reacció és la de copolímers de tipus bloc ja que la redistribució dels monòmers no s'ha acomplert totalment. Durant el transcurs de la reacció es produeix un procés de redistribució de les unitats repetitives de manera que s'acaba obtenint una distribució aleatòria de les unitats D^{H} en aquest tipus de copolímer PDMS-co-PHMS.



Esquema IV-10: Mecanisme d'obtenció de copolímers PDMS-co-PHMS.

La introducció d'enllaços reactius del tipus Si-H redueix les possibilitats d'obtenció d'aquest copolímers a l'ús de catalitzadors àcids en ser l'enllaç silici-hidrur reactiu en condicions bàsiques. En la literatura s'han descrit reaccions d'equilibració en que s'usen àcids forts com sulfúric concentrat,^{44,45} i posterior tractament de neutralització, però l'ús de resines àcides d'intercanvi iònic s'ha descrit^{46,47} com la millor opció en permetre l'ús de condicions de reacció anhidres i d'atmosfera inert de manera que es minimitzen els subproductes que es podrien originar per reacció entre l'enllaç Si-H i l'oxigen de l'aire a elevades temperatures. A més, aquests catalitzadors presenten l'avantatge de ser fàcilment separats del producte per filtració.

S'han utilitzat bàsicament resines de poliestirè sulfonat (polímers sulfonats d'estirè i divinilbenzè) (Figura IV-1), resines amb un caràcter àcid fort proporcionat pels grups sulfònic (-SO₃H) que permeten la interacció de protons amb el medi.

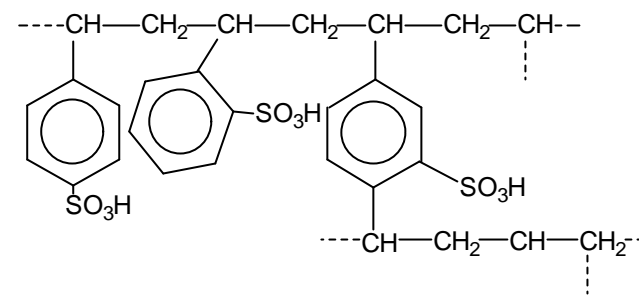
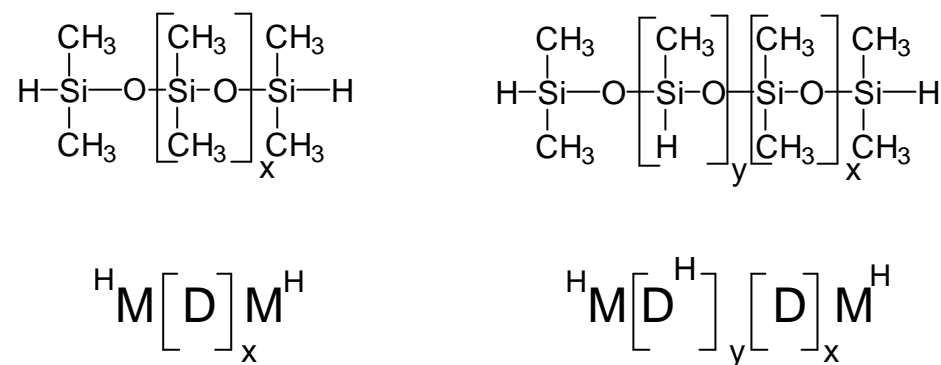


Figura IV-1: Estructura química de les resines de poliestirè sulfonat

Si en la reacció d'obtenció de PDMS o PDMS-co-PHMS s'empren com a reactius terminadors de cadena compostos amb grups hidrur (usualment M^HM^H, tetrametildisiloxà) s'assoleix la síntesi d'estructures com les detallades en l'Esquema IV-11.



Esquema IV-11: Estructura i nomenclatura dels polímers siloxànics amb dos grups hidrur terminals.

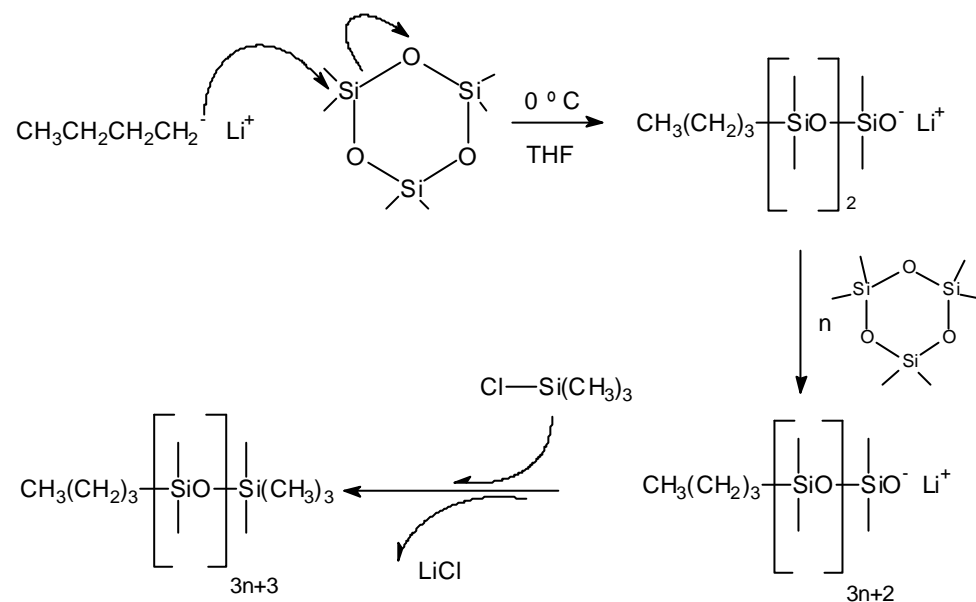
En el cas de les estructures ^HMD_xM^H, la doble funcionalització terminal converteix aquestes estructures en precursors de copolímers de tipus ABA, mentre que en el cas dels PDMS-co-PHMS amb hidrurs terminals, les estructures que es poden obtenir són més complexes, A(B[A_w])A.

IV.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ.

IV.3.1 ESTUDI DE LA REACCIÓ “AROP, ANIONIC RING OPENING POLIMERIZATION”.

IV.3.1.1 SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE POLI(DIMETILSILOXANS) NO REACTIUS D'ESTRUCTURA ${}^{\text{R}}\text{MD}_x\text{M}$.

Amb l'objectiu d'establir les condicions de reacció adients i obtenir dades aproximades de la cinètica de la reacció de polimerització aniónica d'obertura d'anell es va plantejar la síntesi d'alguna estructura PDMS no reactiva, segons la Reacció IV-7.



Reacció IV-7: Reacció d'obtenció de poli(dimetilsiloxans) d'estructura ${}^{\text{nBu}}\text{MD}_x\text{M}$ per “AROP”.

Treballant a baixa temperatura (0 °C) es minimitzen les reaccions secundàries. Són necessàries estrictes condicions anhidres en les síntesis. S'escull el THF per la capacitat coordinant sobre el Li^+ , de manera que s'augmenta la capacitat nucleòfila del iniciador nButil Liti.

Per comprovar l'evolució de la reacció es van preparar dos experiments, un dels quals va ser aturat a les 6 hores de polimerització i l'altre es va deixar evolucionar 24h (Rdt: 85%). L'anàlisi dels dos productes dona una estructura nBuD_{16}M a les 6h i una estructura nBuD_{30}M a les 24h, aquesta última concorda amb la relació molar entre iniciador i monòmer.

Es comprova que la reacció evoluciona per polimerització aniónica de l'anell sense reaccions secundàries destacades de redistribució observant el GC obtingut de $n\text{BuD}_{16}\text{M}$ (només s'observa part de la distribució polimèrica ja que no es poden observar els oligòmers de PM més elevat degut a la seva baixa volatilitat).

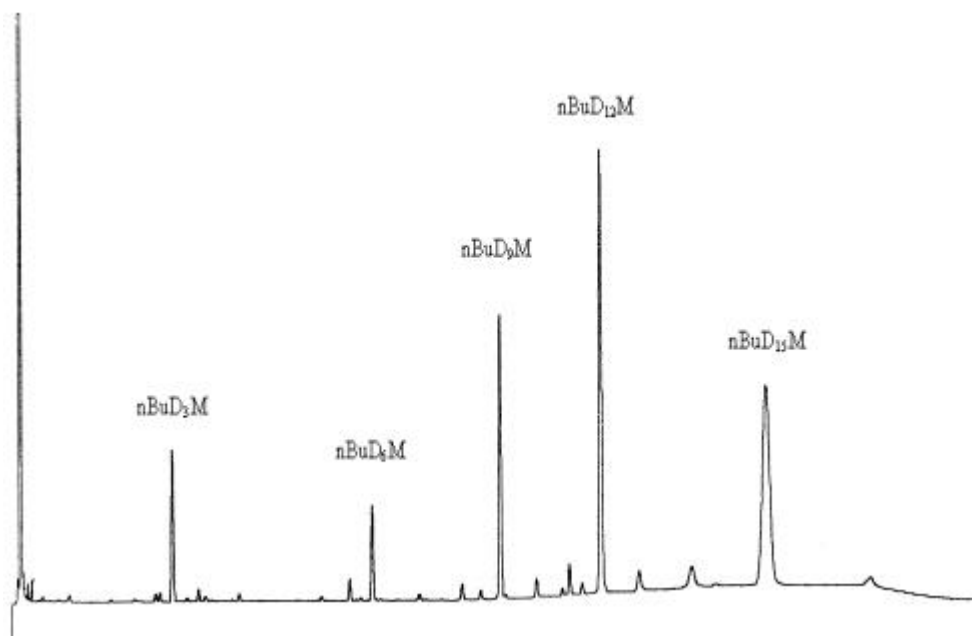


Figura IV-2: Cromatograma GC dels oligòmers volàtils de $n\text{BuD}_{16}\text{M}$ obtingut per "AROP".

La reacció de polimerització és aturada amb clortrimetilsilà ($(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$) en un petit excés fàcilment eliminable. S'evapora el THF fins a aparició de precipitat (LiCl), s'afegeix tolué i es filtra sobre un llit de celita. S'obtenen olis incoloros que es poden caracteritzar per espectroscòpia IR i RMN.

Per al D_3 s'ha descrit²⁶⁻³² una durada entre 12 i 20 h per a compleció de la polimerització aniónica a temperatura ambient. Altres monòmers diferents al D_3 (Taula IV-1) presenten cinètiques de polimerització més ràpides i en la literatura^{34,36-38} es troben conversions superiors al 90% sobre aquests monòmers en 1-3 hores, fins i tot a baixa temperatura ($0\text{ }^\circ\text{C}$, $-7\text{ }^\circ\text{C}$, $-30\text{ }^\circ\text{C}$ i $-78\text{ }^\circ\text{C}$). Això pot associar-se a l'elevada reactivitat dels monòmers emprats degut als diferents grups electroatracients sobre la posició més susceptible d'atac nucleòfil.

L'espectre d'IR presenta les bandes típiques d'un poli(dimetilsiloxà) ($\nu_{\text{C-H}}$ 2962 cm^{-1} , $\delta_{\text{Si-CH}_3}$ 1260 cm^{-1} , $\nu_{\text{Si-O}}$ $1086, 1031\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{Si-C}}$ 799 cm^{-1}).

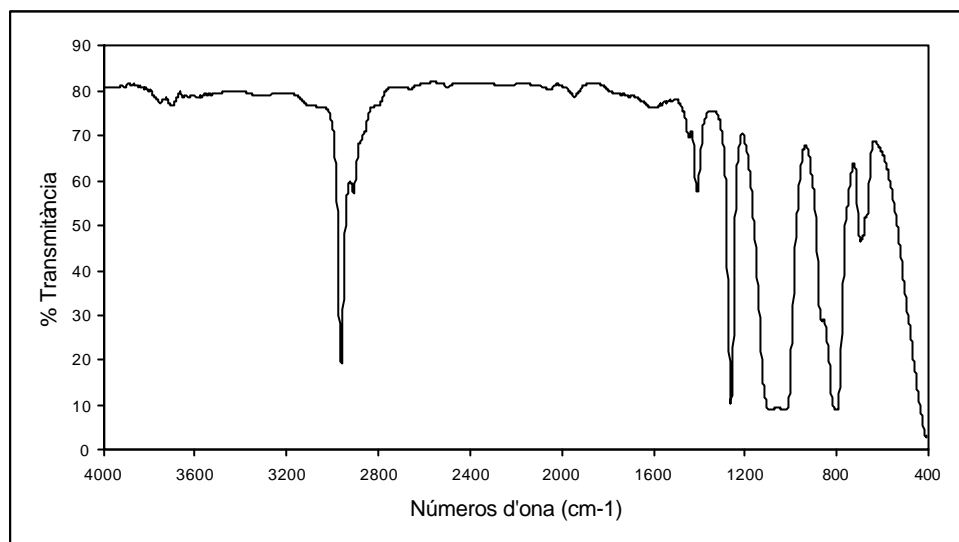


Figura IV-3: Espectre d'IR en film sobre NaCl de nBuD₃₀M (24h de "AROP").

L'espectre de ¹H-RMN permet la caracterització dels polisiloxans obtinguts i del pes molecular per anàlisi de grups terminals. A un desplaçament de $\delta = 0.10$ ppm apareix un singlet assignat als protons dels metils units a silici. Aquesta senyal presenta uns satèl·lits amb una $J = 118$ Hz degut a l'acoblament entre els protons dels grups metil i els nuclis de carboni-13.

El grup butil apareix a uns desplaçaments característics. Així, a un desplaçament de $\delta = 0.57$ ppm apareix el multiplet assignat als protons del metilè unit a silici, a un desplaçament de $\delta = 0.92$ ppm apareix el pseudotriplet ($J = 6$ Hz) assignat als protons del metil i a un desplaçament de $\delta = 1.36$ ppm apareix el multiplet assignat als protons dels dos metilens interns.

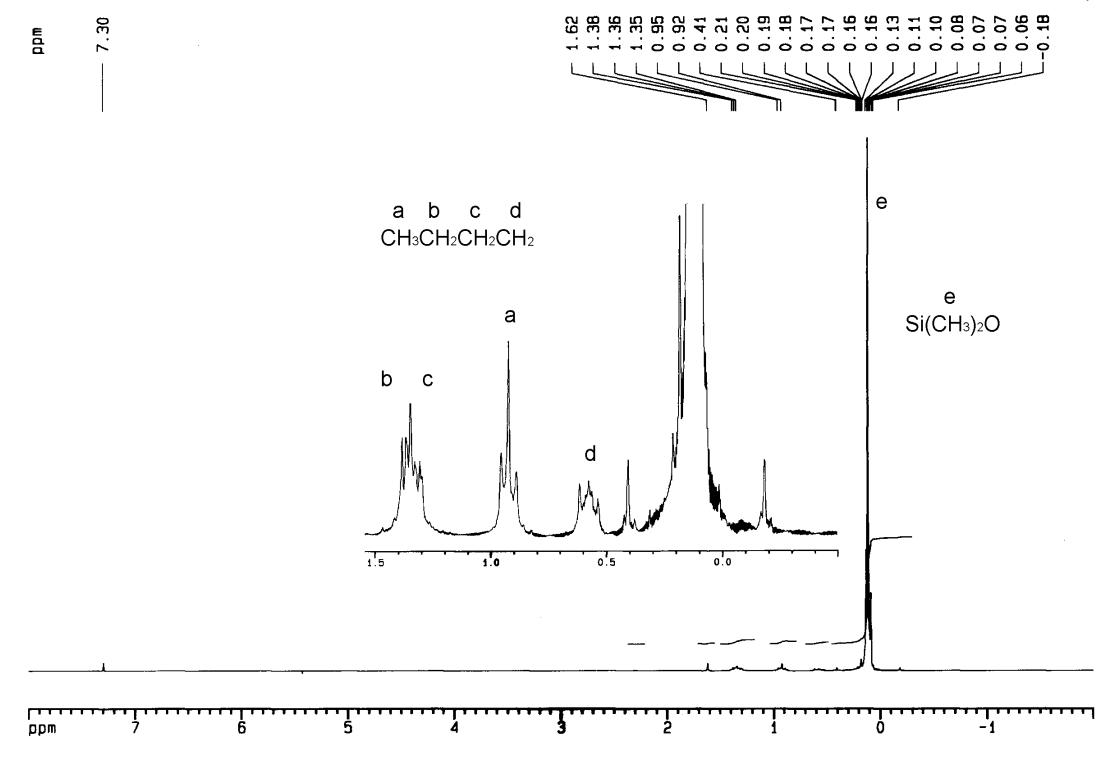


Figura IV-4: Espectre de ^1H -RMN (200MHz, CDCl_3) de nBuD_{16}M .

La integració relativa de totes les senyals del grup nButil respecte els protons corresponents als metils units als silicis permet calcular el valor mitjà de PM i DP (“degree of polymerization”, grau de polimerització) d’aquests productes:

	DP (^1H -RMN)	PM (^1H -RMN)
nBuD_xM (24 h)	$x = 30$	2350 g/mol
nBuD_xM (6h)	$x = 16$	1314 g/mol

L’espectre de silici-29 d’aquests productes presenta dos singlets a uns desplaçaments de $\delta = 7.67$ i 7.31 ppm assignats als silicis terminals, i un singlet intens a $\delta = -21.64$ ppm que s’assigna als silicis dels grups D de poli(dimetilsiloxà). No s’observa la presència de D_3 sense reaccionar (-8.36 ppm).

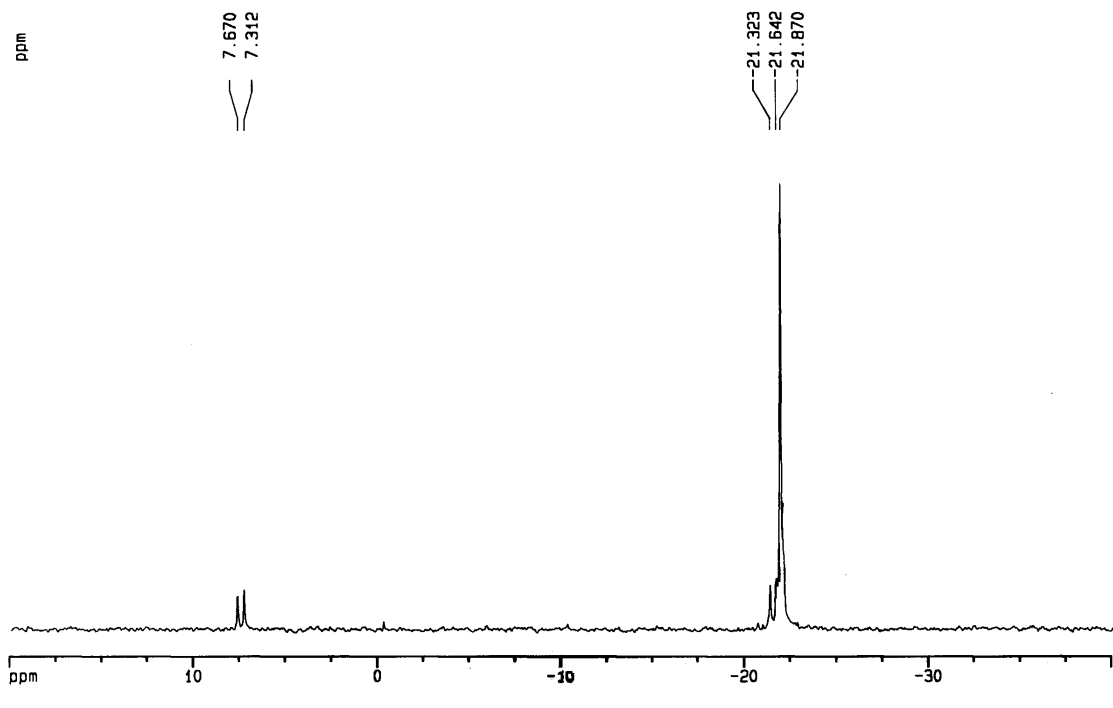
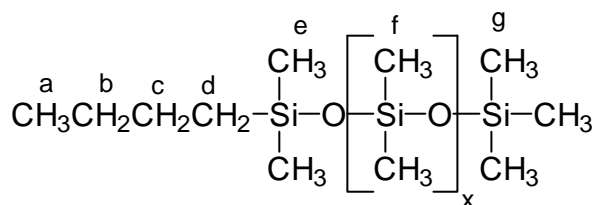


Figura IV-5: Espectre de ²⁹Si-RMN (39.76 MHz, CDCl₃, seqüència dept) de nBuD₁₆M.



¹ H (integral)	d (ppm)	mult	J (Hz)
H _a (3H)	0.92	ps t	J _{HaHb} = 6.0
H _{b,c} (4H)	1.36	m	
H _d (2H)	0.57	m	
H _{e,f,g} (6Hx+15H)	0.10	s	

²⁹ Si	d (ppm)	mult
Si _e	7.67	s
Si _g	7.31	s
Si _f	- 21.64	s

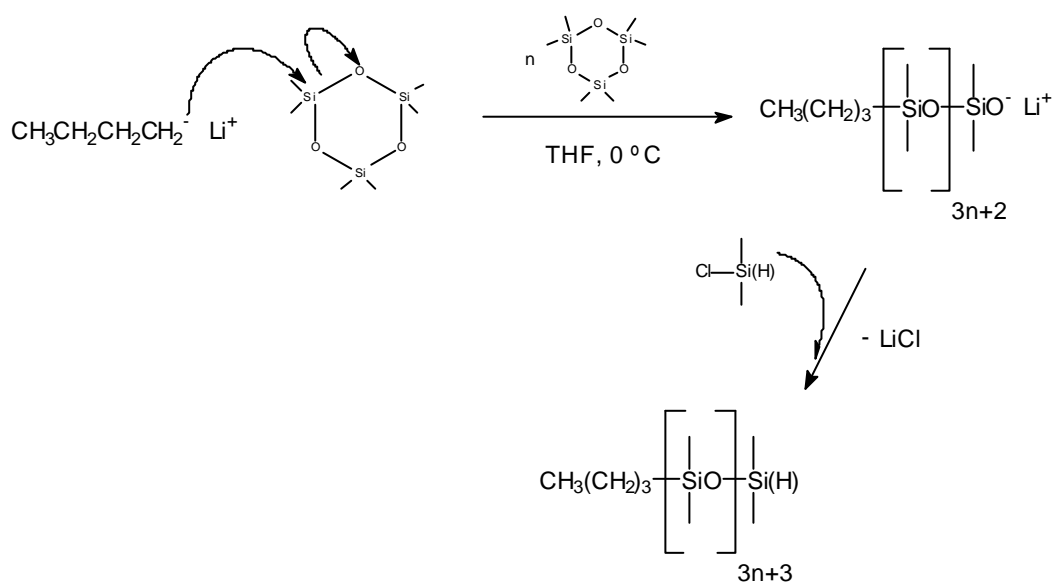
Taula IV-2. Resultats de l'anàlisi per espectroscòpia RMN de ^RMD_xM.

En el procés d'optimització de les condicions experimentals d'aquesta reacció s'observà la formació d'un polímer d'estructura poli(dimetilsiloxà) (en ^{29}Si -RMN apareix una senyal intensa a $\delta = -21.9$ però no es detecten les corresponents als grups terminals a $\delta = 7.67$ i 7.31 ppm i en ^1H -RMN tampoc s'observa en el grup nButil característic de l'iniciador de la polimerització). La formació d'aquest producte es minimitza emprant nButil liti "fresc", i malgrat que se'n desconeix l'origen és possible que traces d'aigua⁴⁸ amb el nButil liti formin LiOH, que també pot esdevenir un catalitzador de la polimerització aniònica portant a l'obtenció del corresponent poli(dimetilsiloxà), en aquest cas α,ω -dihidroxipoli(dimetilsiloxà).

IV.3.1.2 SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE POLI(DIMETILSILOXANS) HIDRUR TERMINAL D'ESTRUCTURA $^R\text{MD}_x\text{M}^H$.

Assolides unes condicions de reacció adients per la reacció "AROP" de D_3 , el següent pas contempla l'obtenció d'estructures polisiloxàniques precursors de copolímers AB, el que implica l'obtenció d'una estructura amb funcionalització hidrur terminal.

Per introduir aquesta grup reactiu s'usa el clordimetilsilà $((\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl})$ com a reactiu de tancament de cadena.



Reacció IV-8: Reacció d'obtenció d'estructures $^R\text{MD}_x\text{M}^H$ per "AROP".

Deixant evolucionar la reacció 24h fins assolir una conversió total s'han sintetitzat i caracteritzat tres productes (Rdt: 76-97%), les característiques estructurals dels quals es detallen en la Taula IV-3.

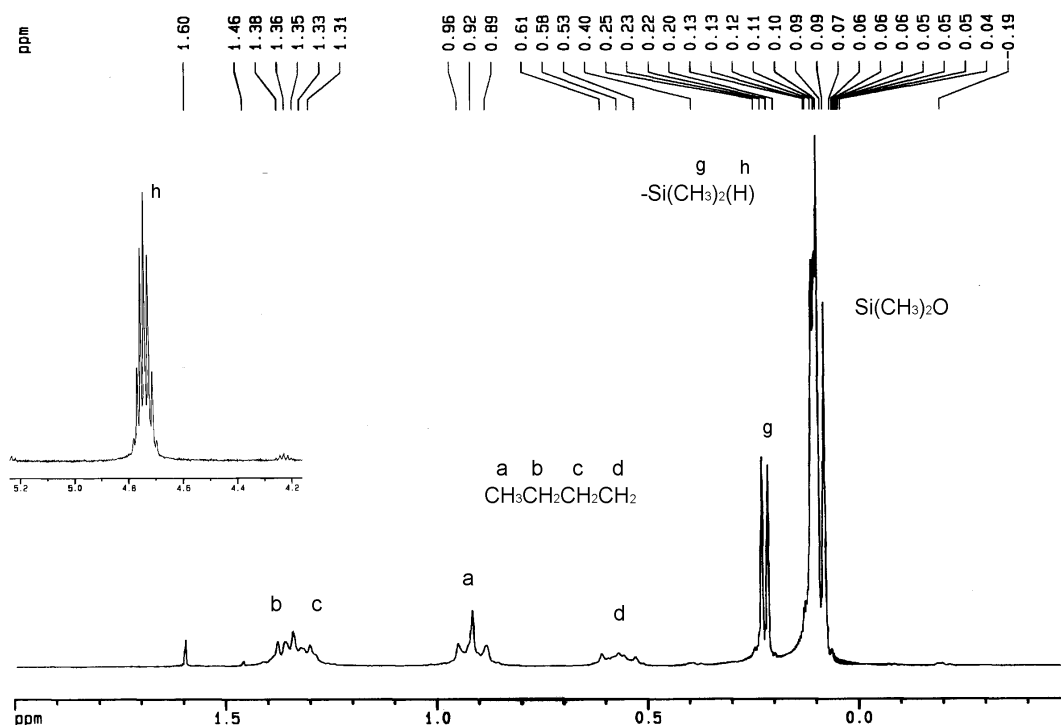
	[D ₃]/[nBuLi]	x teòric*	x experimental	PM
nBuD _{4.5} M ^H	1.375	4.13	4.5	450
nBuD ₁₁ M ^H	5.0	15	11	930
nBuD _{21.7} M ^H	6.76	20.3	21.7	1740

*: el valor x teòric ha estat calculat suposant una conversió total del monòmer D₃

 Taula IV-3: Caracterització dels oligòmers d'estructura ^RMD_xM^H.

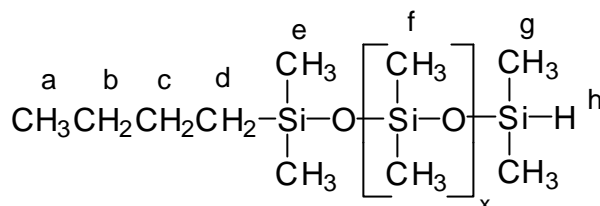
Aquests productes han estat caracteritzats per espectroscòpia ¹H-RMN, ¹³C-RMN i ²⁹Si-RMN. Les dades d'assignació de les senyals estan detallades en la Taula IV-4.

Aquests productes presenten la particularitat de la unitat M^H terminal. En RMN de protó (Figura IV-6), el protó unit directament a silici apareix a un desplaçament de 4.74 ppm, molt diferent a la resta de protons de la molècula, amb estructura de septuplet ($J_{\text{HhHg}} = 2.0$ Hz) característica deguda a l'acoblament amb els 6 protons dels dos metils de la unitat terminal. Pot distingir-se també l'estructura de doblet a un desplaçament de 0.225 ppm ($J_{\text{HgHh}} = 2.0$ Hz) dels 6 protons metàlics d'aquesta unitat terminal.


 Figura IV-6: Espectre de ¹H-RMN (200MHz, CDCl₃) de nBuD_{4.5}M^H.

L'espectre de ^{13}C -RMN (Figura A. IV-1) mostra les 4 senyals assignades als carbonis del grup butil ($\delta = 13.77$ ppm, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$, $\delta = 26.37$ ppm, CH_3CH_2 , $\delta = 25.43$ ppm, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ i $\delta = 17.97$ ppm, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$) i una senyal intensa a $\delta = 0.8$ ppm assignada als carbonis dels metils units a silici.

L'espectre de ^{29}Si -RMN (Figura A. IV-2) mostra una senyal per cadascun dels silicis terminals ($\delta = 7.6$ ppm, unitat M i $\delta = -6.9$ ppm, unitat M^H), així com una senyal d'intensitat elevada ($\delta = -22$ ppm) assignada a les unitats D internes de la cadena siloxànica.



^1H (integral)	d (ppm)	mult	J (Hz)
H_a (3H)	0.92	t	$J_{\text{HaHb}} = 6.0$
$\text{H}_{b,c}$ (4H)	1.36	m	
H_d (2H)	0.57	m	
$\text{H}_{e,f}$ (6Hx+6H)	0.10	s	
H_g (6H)	0.225	d	$J_{\text{HgHh}} = 2.0$
H_h (2H)	4.74	sept.	$J_{\text{HhHg}} = 2.0$

^{13}C	d (ppm)	mult
C_a	13.77	s
C_b	26.37	s
C_c	25.43	s
C_d	17.97	s
$\text{C}_{e,f,g}$	0.80	s

^{29}Si	d (ppm)	mult
Si_e	7.6	s
Si_f	-6.9	s
Si_g	-22.0	s

Taula IV-4. Resultats de l'anàlisi per espectroscòpia RMN de $^R\text{MD}_x\text{M}^H$.

IV.3.1.3 ESTUDI CINÈTIC DE LA REACCIÓ "AROP".

Es presenta un estudi qualitatiu de la variació de DP respecte el temps de reacció. Altres paràmetres de reacció com la relació [iniciador]/[monòmer], la temperatura de reacció o l'ús de diferents solvents no han estat estudiats degut a que els surfactants AB sintetitzats en aquest treball s'han mostrat poc eficients en el procés d'espumació de poliuretài per això no s'ha considerat prioritari un estudi més complet.

Per aquest estudi cinètic s'ha optat per usar el clorodimetilsilà $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{H})\text{Cl}$, com a reactiu terminator de la polimerització, perquè els productes així obtinguts tenen dos grups terminals diferents que permeten un càlcul del pes molecular més ajustat. El protó de l'enllaç Si-H terminal apareix en ^1H -RMN com a senyal clarament distingible, de manera que l'àrea d'aquesta senyal es pot relacionar amb l'àrea obtinguda pel grup nButil.

La relació [monòmer]/[iniciador] és 12, de manera que s'esperaria l'obtenció en esgotar-se el monòmer d'un poli(dimetilsiloxà) amb 36 unitats D.

S'han extret tres fraccions a les 3, 6 i 9 hores i s'ha procedit a aturar la reacció addicionant clorodimetilsilà. S'ha deixat evolucionar la reacció 24 hores per obtenir el producte amb el màxim d'unitats D inserides.

L'espectre IR (Figura IV-7) és característic d'aquests poli(dimetilsiloxans) amb l'aparició d'una banda d'intensitat mitjana a 2128 cm^{-1} característica d'un enllaç silici-hidru terminal.

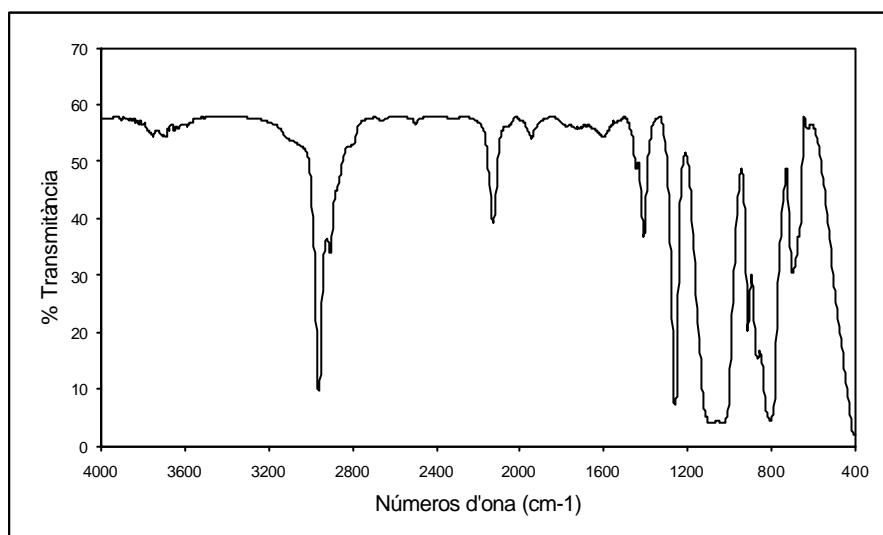


Figura IV-7: Espectre d'IR en film sobre NaCl de $n\text{BuD}_x\text{M}^H$ (24h de AROP)

El valor de la integral del protó terminal, junt al valor de la integral corresponent al grup butil, permet calcular DP dels poli(dimetilsiloxans) obtinguts.

t (h)	DP	PM
3	17	1374
6	20	1596
9	23	1818
24	36	2780

Els resultats experimentals demostren que la reacció de polimerització aniónica evoluciona molt ràpidament en un estadi inicial, mentre que en disminuir la concentració de D_3 en el medi de reacció, aquesta s'alenteix (Figura IV-8).

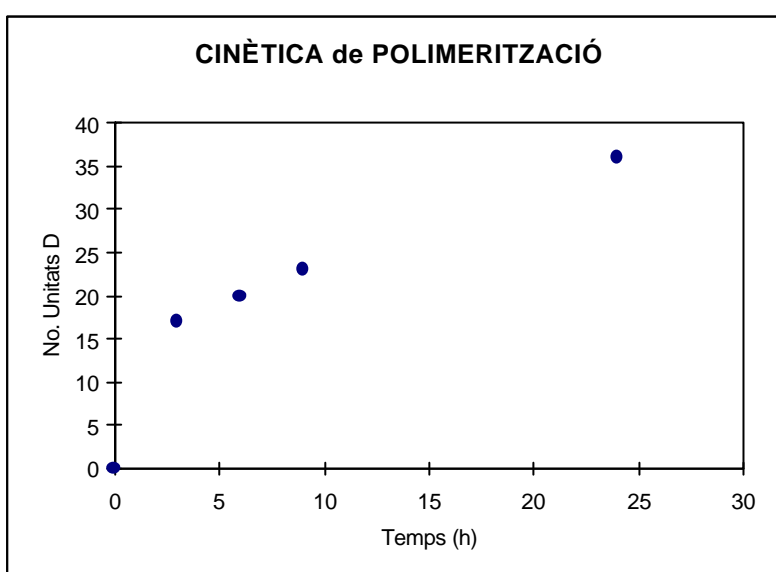
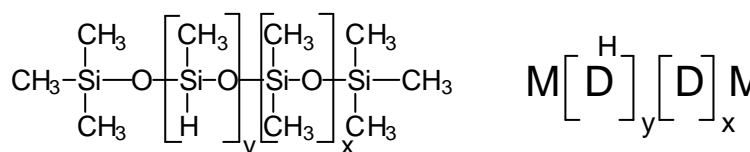


Figura IV-8: Cinètica de la reacció de polimerització aniónica del D_3 .

IV.3.2 COPOLÍMERS POLI(DIMETILSILOXÀ)-co-POLI(HIDROMETILSILOXÀ), PDMS-co-PHMS.

S'han sintetitzat 4 grups de copolímers PDMS-co-PHMS variant-ne el PM i la relació entre les dues unitats monomèriques.



Esquema IV-12: Estructura i nomenclatura dels copolímers PDMS-co-PHMS.

1.- PM = 500 i relacions monomèriques (D^H)/(D) entre 0.06 i 0.46.

PS500-[6]; PS500-[11]; PS500-[23]; PS500-[34]; PS500-[46]

2.- PM = 1000 i relacions monomèriques (D^H)/(D) entre 0.05 i 0.60.

PS1000-[5]; PS1000-[11]; PS1000-[21]; PS1000-[32]; PS1000-[40];
PS1000-[50]; PS1000-[60]

3.- PM = 2500 i relacions monomèriques (D^H)/(D) entre 0.05 i 0.60.

PS2500-[5]; PS2500-[10]; PS2500-[15]; PS2500-[20]; PS2500-[30]; PS2500-[40];
PS2500-[50]; PS2500-[60]

4.- PM = 5000 i relacions monomèriques (D^H)/(D) entre 0.05 i 0.60.

PS5000-[5]; PS5000-[10]; PS5000-[15]; PS5000-[20]; PS5000-[40]; PS5000-[50];
PS5000-[60]

En la nomenclatura d'aquests polímers, el primer nombre indica el PM teòric expressat en Dalton i els nombres entre parèntesis indiquen la relació molar (D^H)/(D); expressat en percentatge, [y/x].

En la síntesi d'aquests copolímers s'ha emprant la relació entre monòmers [y/x], essent aquesta relació teòrica mantinguda en la nomenclatura. Al llarg de la discussió dels resultats s'ha presentat el % D^H , que es defineix com la relació molar en percentatge, ($D^H/(D^H+D) = y/(x+y)$), relació més fàcilment calculable en determinats casos.

La reacció d'obtenció d'aquests copolímers ha estat objecte d'interès en aquest treball i s'ha considerat que una bona manera inicial d'estudiar la seva evolució i resultat final és a partir de la síntesi de copolímers de PM baix, la sèrie de productes PS500-[], compostos mitjanament volàtils que poden ser caracteritzats per GC i GC -MS (punt 1 de la llista anterior).

S'exposarà la descomposició de les dades del cromatograma en les diferents seqüències copolimèriques i com es troba la relació entre elles, el que permet obtenir la distribució bivariant del copolímer. Les dades extretes han permès confirmar la naturalesa

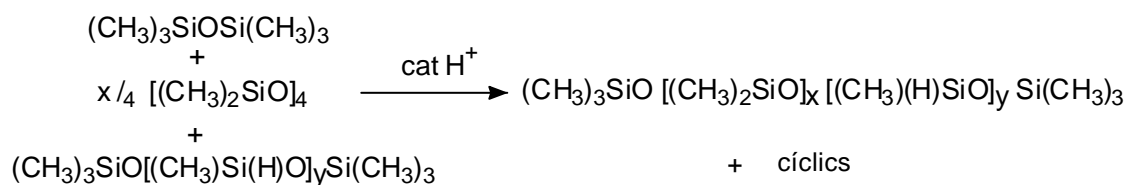
de tipus aleatòria en la relació entre monòmers d'aquests copolímers, característica ja descrita en la literatura per copolímers de PM més elevat i emprant tècniques de espectroscòpia de RMN¹⁹ i MALDI-TOF-MS.⁴⁵

Altres copolímers de PM més elevat s'han sintetitzat com a precursors d'estructures surfactants (punts **2**, **3** i **4** de la llista anterior). El comportament del surfactant està relacionat tant amb el tipus de PDMS-*co*-PHMS com amb el tipus de poliglicol, de manera que per acomplir l'objectiu d'estudiar el comportament de diferents surfactants s'ha intentat disposar d'una àmplia gamma d'estructures polisiloxàniques i poliglicòliques, precursors de les estructures surfactants.

Aquests copolímers han estat caracteritzats exhaustivament a partir de diferents tècniques, tant espectroscòpiques (FTIR i ¹H-RMN, ¹³C-RMN, ²⁹Si-RMN), com cromatogràfiques (GPC) i per MALDI-TOF-MS. S'han obtingut resultats respecte la distribució de la longitud de les cadenes, l'homogeneïtat en la composició química i la seqüència de distribució dels monòmers. Les dades obtingudes a partir dels experiments MALDI-TOF-MS es poden relacionar acuradament amb les obtingudes per GC i GC-MS dels copolímers de PM més baix, observant-se una concordança entre ambdós resultats.

IV.3.2.1 SÍNTESI DE PDMS-*co*-PHMS. RELACIONS MOLARS ENTRE ELS REACTIUS.

Per polimerització catiònica s'obtenen els corresponents copolímers a partir de la reacció entre el D₄, (octametilciclotetrasiloxà), MM (hexametildisiloxà) i MD^H₄₀M (un PHMS amb un valor mitjà de 40 unitats D^H) catalitzada per una resina de poliestirè sulfonat àcida (Reacció IV-9).



*Reacció IV-9: Reacció d'obtenció de copolímers PDMS-*co*-PHMS per reacció de polimerització catiònica.*

A partir de les relacions molars entre els reactius es poden controlar els paràmetres estructurals dels PDMS-*co*-PHMS, el PM, el nombre d'unitats de cadascun dels monòmers i la relació entre ells, [y/x].

S'escull el PM i la relació $[y/x]$ teòrics del copolímer. A partir d'aquests dos valors es calcula la quantitat necessària de cadascun dels reactius. Si escollim per exemple un copolímer (**PS2500-[15]**) amb un PM =2500 g/mol i amb una relació $[y/x]=15$ tenim les següents relacions:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{PM} = 162 + 74x + 60y \\ y/x = [y/x]/100 \end{array} \right. \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} 2500 = 162 + 74x + 60y \\ y/x = 0.15 \end{array} \right.$$

i d'aquí, $x = 28.169$ $y = 4.225$

x són els mols d'unitats D, mentre que y són els mols d'unitats D^H.

S'escull llavors la quantitat de PHMS (MD₄₀^HM, PM = 2562 g/mol) i es troben els mols proporcionats d'unitats M i D^H. Per exemple, si s'agafen 3 g es tenen 1.171 mmol de MM i 46.838 mmol de D^H. S'afegeix la quantitat necessària d'hexametildisiloxà (MM) i octametilciclotetrasiloxà (D₄) per assolir el PM i la relació $[y/x]$ teòrics. En aquest cas, són necessaris 1.606 g (9.91 mmol) de MM i 23.107 g (0.078 mmol) de D₄.

IV.3.2.2 CARACTERITZACIÓ PER ESPECTROSCÒPIA FT-IR.

En l'espectre IR d'aquests copolímers s'observen les bandes característiques d'un polisiloxà així com les bandes característiques de les unitats D^H introduïdes.

Assignació	Desplaçament (cm ⁻¹)
v C-H	2962
δ Si-H	2160
δ _{Si} (Si-CH ₃)	1260
v Si-O	1086,1031
v Si-C	799

L'espectroscòpia IR permet un anàlisi qualitatiu del grau de substitució que el copolímer presenta, la relació $[D^H/D]$, per comparació entre les intensitats de les bandes assignades a δ Si-H i a δ_{Si} (Si-CH₃), Figura IV-9. En aquest treball no s'ha estudiat un mètode quantitatiu, malgrat que en la literatura l'ús de patrons ha permès aquest tipus d'anàlisi.⁴⁹

S'ha optat per obtenir la relació entre unitats monomèriques $[D^H/D]$ a partir de les dades cromatogràfiques (GC) en el cas dels productes amb un pes molecular de 500 g/mol i de les dades espectroscòpiques ($^1\text{H-RMN}$) en la resta de copolímers.

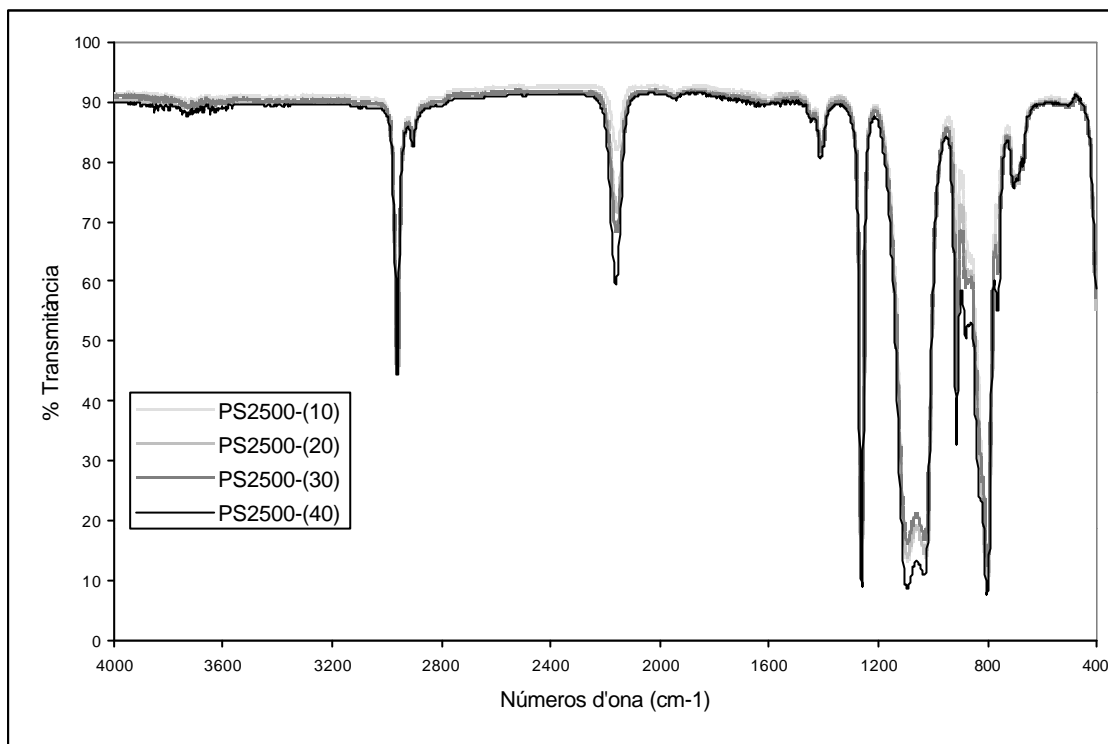


Figura IV-9 Espectres IR dels copolímers PS2500-[10],[20],[30],[40].

IV.3.2.3 CARACTERITZACIÓ PER CROMATOGRÀFIA GC I GC-MS.

Els PDMS-co-PHMS de PM = 500 g/mol han estat analitzats per cromatografia GC i GC-MS gràcies a l'elevada volatilitat dels polisiloxans de baix PM. Els espectres de masses han permès caracteritzar els diferents oligòmers cíclics i lineals obtinguts en la reacció de polimerització catiònica i per GC-FID s'ha portat a terme un anàlisi de la distribució dels diferents oligòmers.

Un cop assignat cadascun dels pics cromatogràfics a una estructura química concreta per masses, els valor de les àrees proporcionat pel detector FID permet calcular el PM mitjà la relació entre els dos monòmers i el percentatge d'estructures cícliques en aquestes estructures copolimèriques.⁵⁰

Es presenten els resultats dels copolímers PS500-[6], PS500-[11], PS500-[23] i PS500-[34], que originen un cromatograma suficientment clar per poder assignar amb

precisió els pics. Si augmenta la relació $[y/x]$, augmenten el nombre de pics cromatogràfics i apareixen sobreposats.

S'han de considerar els resultats semi-quantitatius perquè no s'ha obtingut una recta patró entre la senyal proporcionada pel detector FID i el nombre d'unitats monomèriques. Un anàlisi quantitatiu requeriria l'obtenció d'aquesta recta patró en ser la senyal proporcionada pel detector FID proporcional al nombre de carbonis de la molècula.

Estan descrits en la literatura¹¹ els factors de resposta màssic de diferents estructures PDMS volàtils. Així, s'ha trobat que aquest valor és de 2.8 per PDMS cíclics i de 2.55 - 2.80 per PDMS lineals, en funció del grau de polimerització. Per una bona aproximació, els valors 2.55 i 2.8 són emprats per oligòmers amb un grau de polimerització $n = 3-6$ i $n \geq 7$, respectivament. No han estat presentades en la literatura fins aquest moment dades similars respecte copolímers amb monòmers de tipus D i D^H. S'ha optat doncs, per presentar els resultats sense la correcció, essent en tot cas els valors obtinguts vàlids per un anàlisi semi-quantitatiu com ha estat el nostre objectiu.

En l'anàlisi dels resultats cromatogràfics s'han de considerar els següents punt s:

1.- L'equilibració del cíclic D₄ en presència del terminador MM porta a l'obtenció d'un PDMS lineal d'estructura MD_xM. Aquest producte consta de diferents oligòmers en funció del valor n, oligòmers que segueixen una distribució polimèrica centrada en el valor n més abundant, valor que es correspon a la relació molar entre el D₄ i MM.

2.- L'equilibració del cíclic D₄^H o bé del PHMS lineal (MD_m^HM) en presència de MM origina l'obtenció d'un poli(hidrometilsiloxà) lineal d'estructura MD_y^HM. Igual que en el cas anterior, el grau de polimerització y es pot controlar per la relació molar entre els reactius.

3.- L'equilibració del cíclic D₄ i del PHMS (MD_m^HM) en presència de MM porta a l'obtenció de diferents estructures copolimèriques. Així, s'observen estructures de tipus MD_xM, estructures de tipus MD_y^HM i estructures copolimèriques MD_xD_y^HM. Si es parteix d'una relació molar $D \gg D^H$ les estructures MD_xD_y^HM presentaran una relació $x \gg y$, mentre que si la relació és $D \ll D^H$, la relació serà $x \ll y$.

Per un copolímer hi ha diferents fonts d'heterogeneïtat en la composició. Com en els homopolímers, hi ha heterogeneïtat del grau de polimerització, corresponent a la distribució de la longitud de la cadena. Fins i tot per una determinada longitud existeix heterogeneïtat en la composició química, que pot ser originada, bé per fluctuacions purament aleatòries o causades per diferents reactivitats dels diferents monòmers durant la polimerització. En aquest darrer cas, pot existir també una dependència de la composició mitjana respecte la longitud de la cadena. Finalment, la distribució dels monòmers al llarg del polímer, caracteritzada per la distribució de la llargada de les seqüències, pot ser força diferent. Els dos casos extrems estan representats per els copolímers de tipus bloc i els copolímers alternats.

Els anàlisis per GC han permès la caracterització de la distribució d'aquests copolímers de PM baix, distingint les distribucions de tipus MD_xM d'aquelles copolimèriques $MD_xD^H_yM$ on y pren diferents valors i estudiar-ne l'evolució per copolímers amb diferents relacions monomèriques.

Un exemple de cromatograma està representat en la Figura IV-10, en concret per al copolímer PS500-[6]. En aquest cas, la relació $[D^H/D] = 0.06$ és molt baixa, de manera que el que s'obté és una distribució de tipus MD_xM majoritària, una distribució $MD_{(x-1)}D^HM$ prou intensa i una distribució amb dues unitats D^H , $MD_{(x-2)}D^H_2M$ molt poc intensa.

En petita proporció, s'observen estructures cícliques amb graus de polimerització baixos. L'obtenció d'estructures siloxàniques cícliques de PM elevat no està afavorida enfront les equivalents lineals.

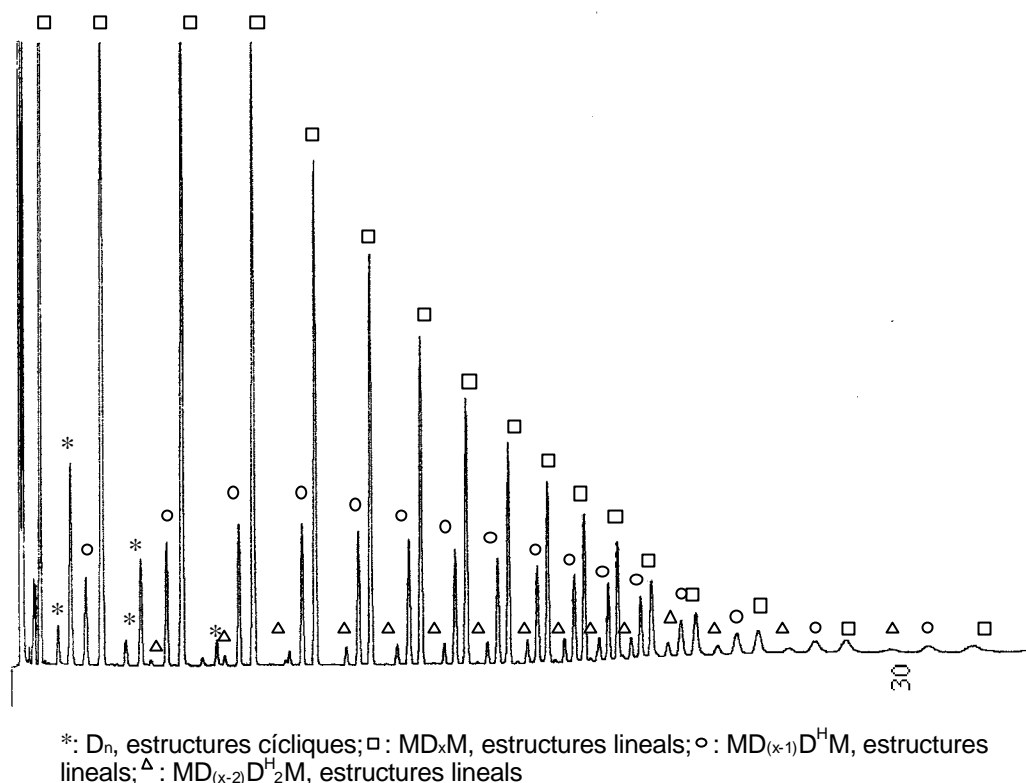


Figura IV-10: GC del copolímer PS500-[6]

A partir de les àrees cromatogràfiques de cada pic s'arriba a determinar el percentatge de cadascuna de les estructures, resultat que es detalla gràficament en la Figura IV-11 per al copolímer PS500-[6], en la Figura IV-12 per al copolímer PS500-[11], en la Figura IV-13 per PS500-[23] i en la Figura IV-14 per a PS500-[34].

Els gràfics representen la distribució bivariant en composició i longitud de cadena d'aquests copolímers. La composició del copolímer s'expressa com el nombre d'unitats D^H (y), el grau de polimerització és DP (suma dels diferents monòmers, en el cas d'una estructura $MD_xD^H_yM$, $DP = (x+y)$). En l'escala vertical es detalla el percentatge de cadascuna de les espècies.

Així, per exemple, les estructures amb $DP = 9$ són MD_9M ($y=0$), $MD_8D^H M$ ($y=1$), $MD_7D^H_2 M$ ($y=2$) i $MD_6D^H_3 M$ ($y=3$). Els percentatges de cadascuna de les estructures es pot trobar en l'eix vertical.

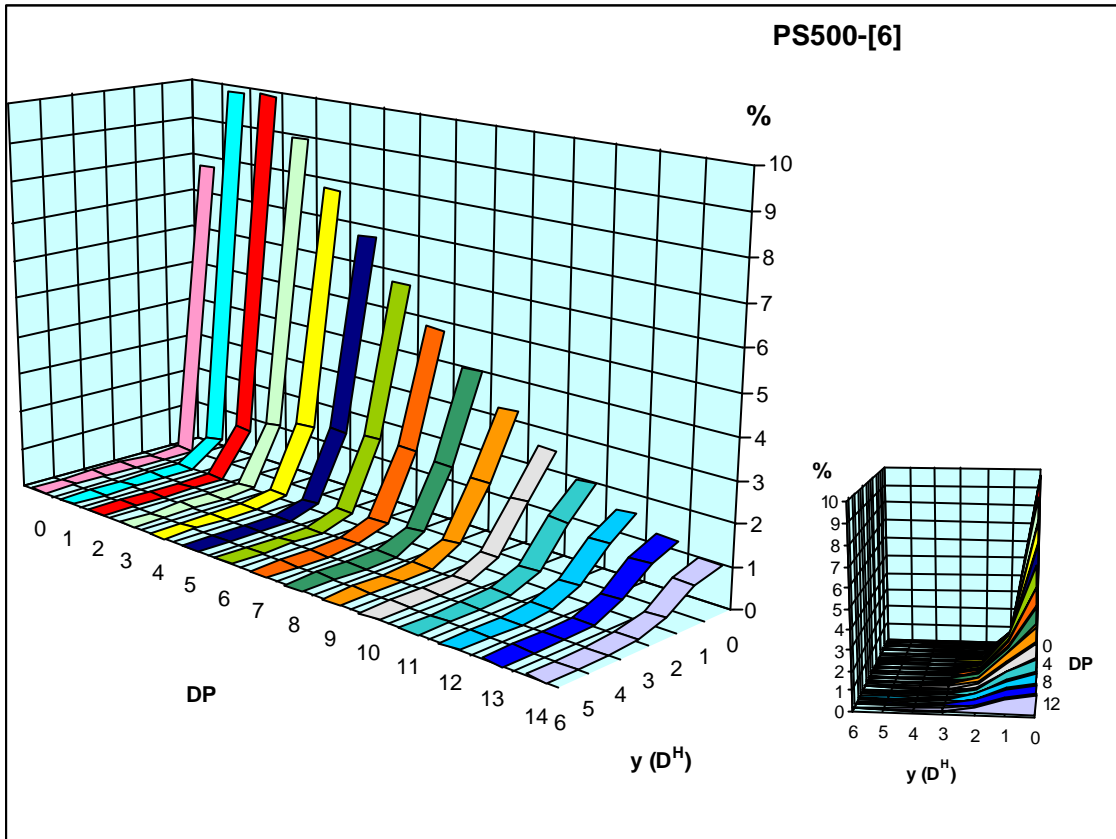


Figura IV-11: Distribució molecular bivariant del copolímer PS500-[6] a partir de les dades GC.

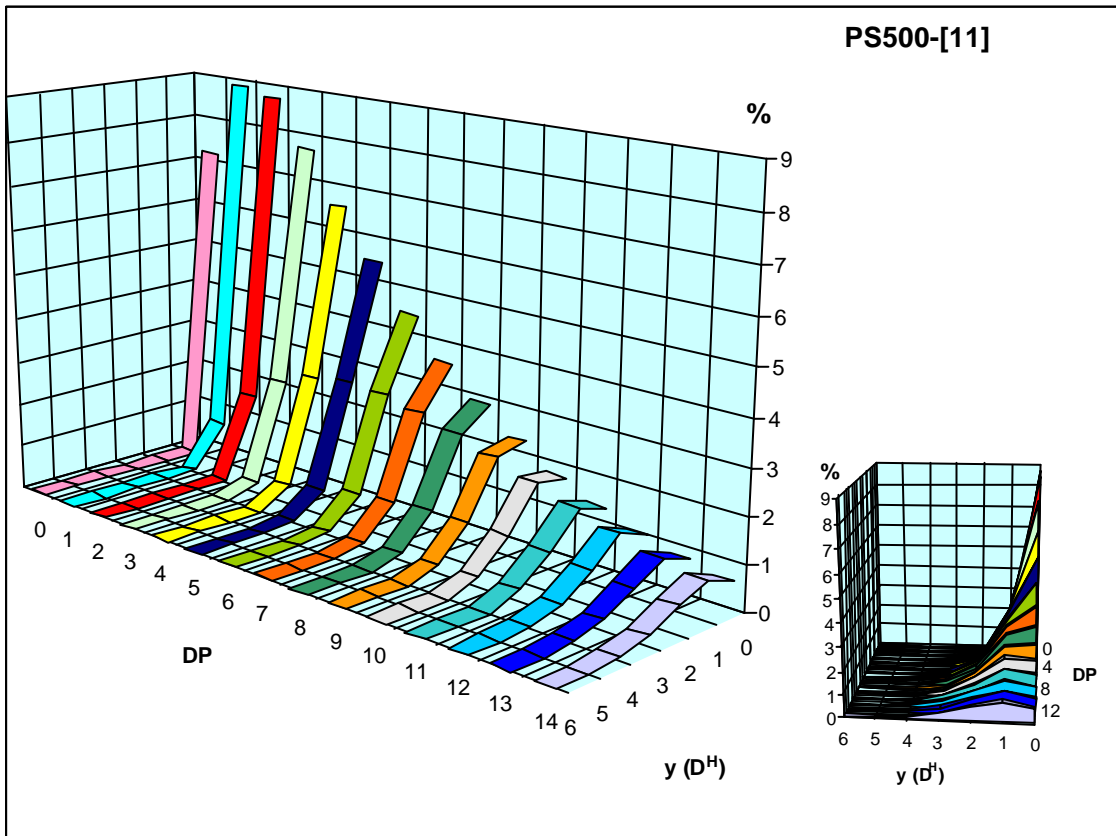


Figura IV-12: Distribució molecular bivariant del copolímer PS500-[11] a partir de les dades GC.

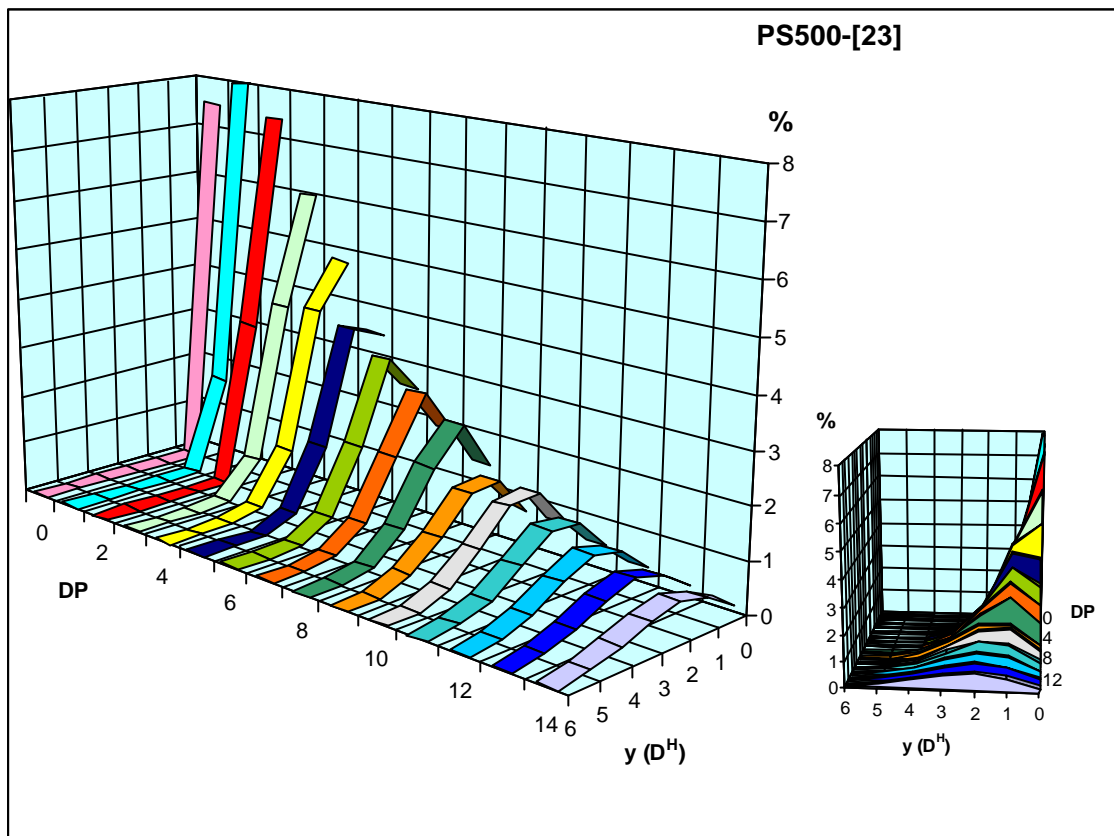


Figura IV-13: Distribució molecular bivariant del copolímer PS500-[23] a partir de les dades GC.

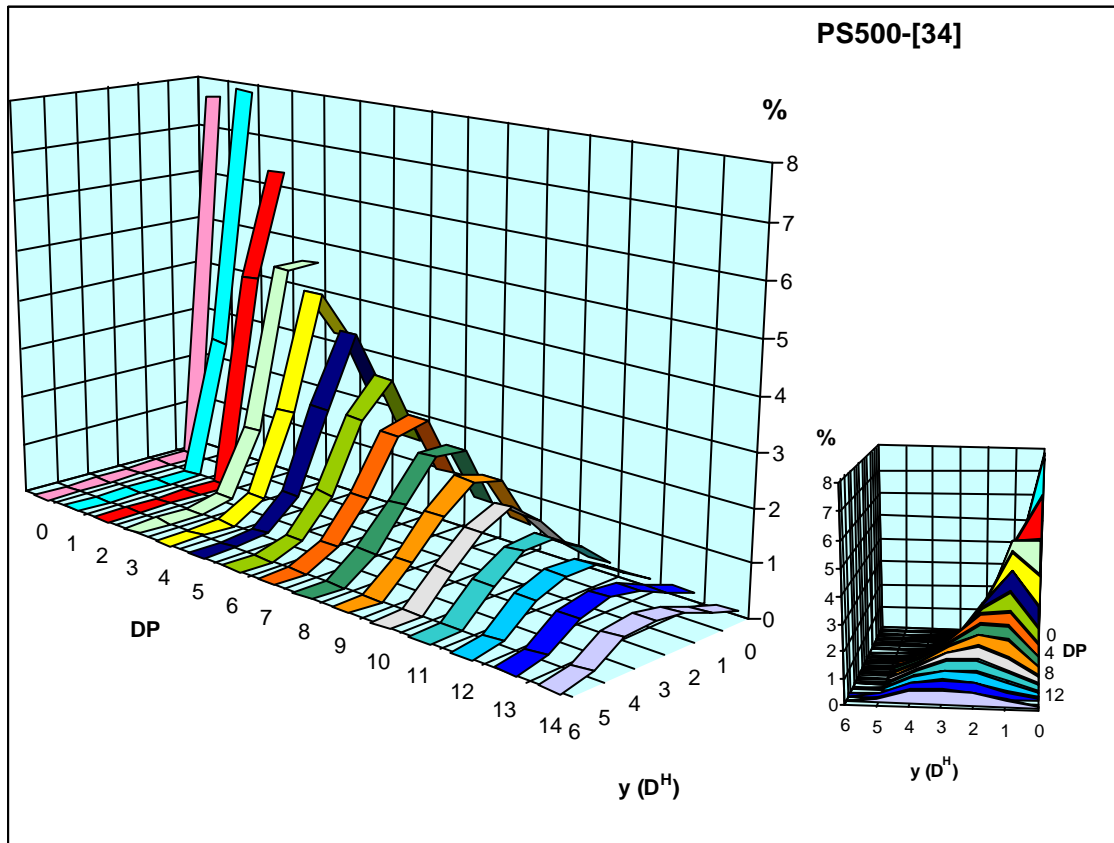


Figura IV-14: Distribució molecular bivariant del copolímer PS500-[34] a partir de les dades GC.

Per un copolímer concret, a mesura que augmenta el grau de polimerització (en desplaçar-nos per l'eix de DP), el màxim de la gràfica tendeix a desplaçar -se a valors de nombre d'unitats D^H superiors.

Comparant copolímers amb diferents % D^H , aquell que conté més unitats homopolimèriques (PDMS, $y=0$) és el que té un % D^H inferior (o bé la relació $[y/x]$ inferior).

Comparant la distribució bivariant del copolímer PS500-[6] amb PS500-[34] s'observa un desplaçament de la probabilitat màxima a valors de y més grans a mesura que augmenta DP. Així, per un copolímer PDMS-co-PHMS amb una relació $[y/x]$ alta, l'anàlisi dels oligòmers constituents de PM elevat mostra que quasi no hi ha estructures sense cap unitat D^H . Per contra, un copolímer amb una relació $[y/x]$ baixa presenta oligòmers sense cap unitat D^H fins i tot en aquells oligòmers de PM elevat.

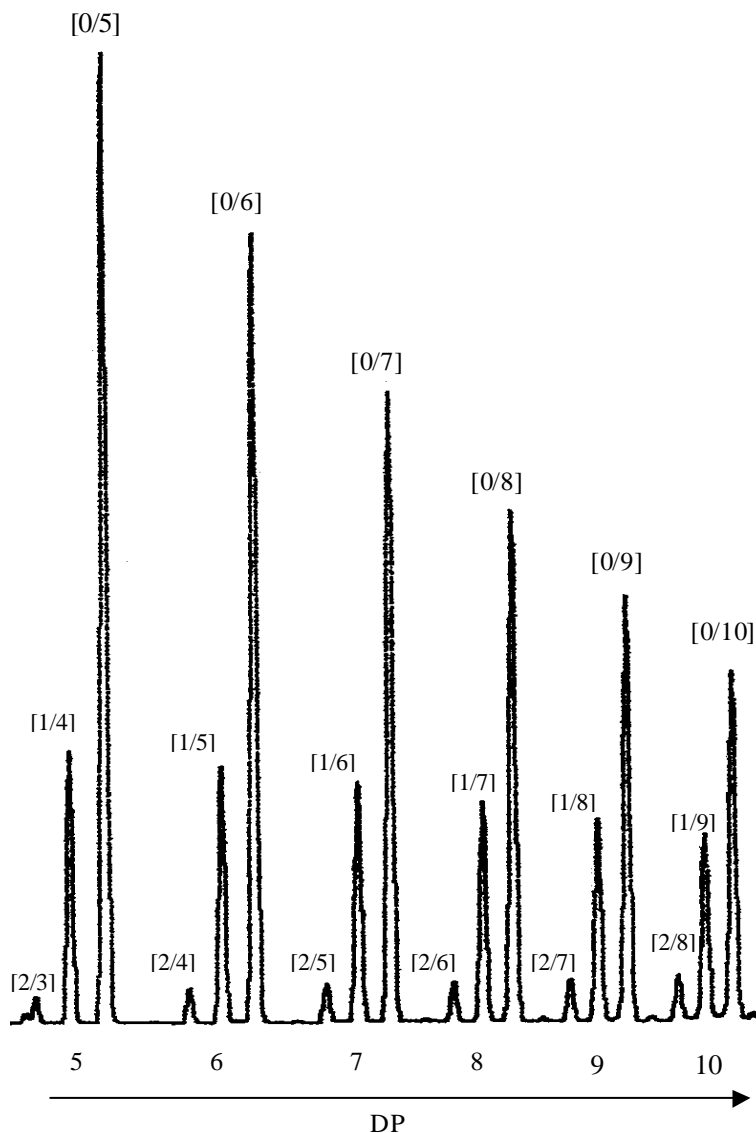


Figura IV-15: Ampliació del GC de PS500-[6]. Relació $[y/x]$ detallada de copolímers amb diferent DP.

Considerant les àrees cromatogràfiques i la relació $[y/x]$ particular de cada estructura copolimèrica (Figura IV-15), es pot calcular la relació entre monòmers per cada conjunt d'oligòmers amb el mateix DP i observant-ne la seva variació respecte el grau de polimerització.

Així, es pot representar gràficament (Figura IV-16) la variació del percentatge d'unitats D^H , $[y/(x+y)]$, respecte DP.

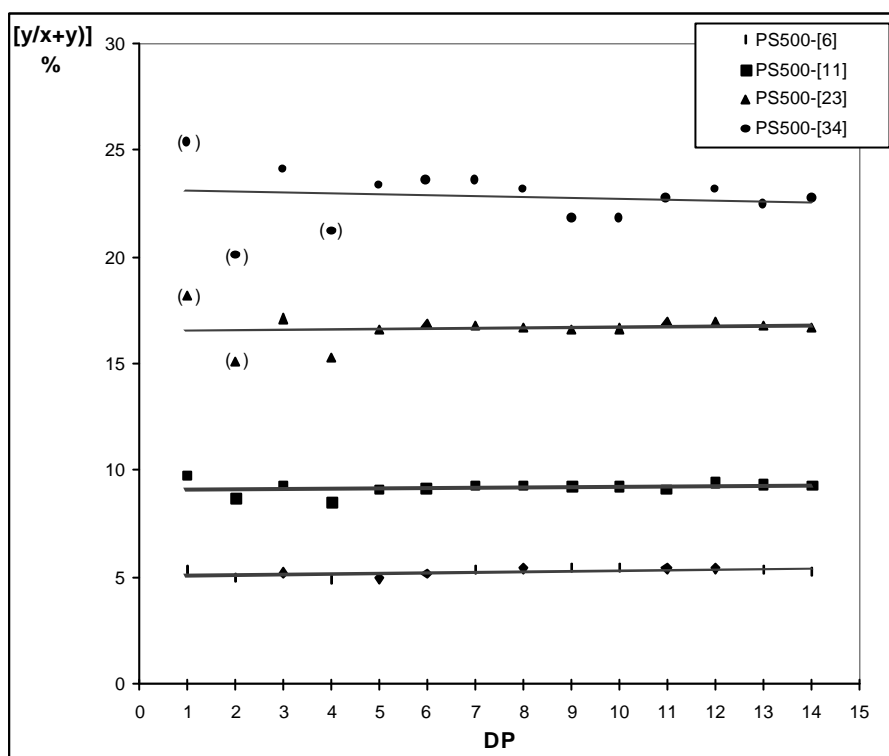


Figura IV-16: % D^H , $[y/(x+y)]$, respecte DP en PDMS-co-PHMS. Entre parèntesis els valors que contenen un error més important degut al sobreposament de pics cromatogràfics.

A mesura que augmenta el percentatge d'unitats D^H augmenta la complexitat del cromatograma i algun pic cromatogràfic es correspon a dues estructures diferents. Aquest sobreposament explica les oscil·lacions que s'observen en la figura anterior, especialment per a PS500-[34] i per valors amb DP baix. En concret, no es poden separar cromatogràficament en les condicions provades les estructures D_4 i MD^H_2M . Així, en el cas de PS500-[6] aquest inconvenient no afecta el resultat en ser l'espècie MD^H_2M molt poc abundant, però en el cas de PS500-[34] el percentatge de MD^H_2M és ja elevat i afecta el resultat de manera important.

Dels resultats presentats es dedueix que la relació entre monòmers es manté constant per qualsevol grau de polimerització en el rang de percentatges d'unitats D^H estudiat, de

manera que el copolímer manté una estructura homogènia en la composició. El % D^H ($y/(x+y) = D^H/(D^H+D)$) és igual al principi de la cadena polimèrica que al final.

Aquests resultats estan en concordança amb els obtinguts per l'anàlisi MALDI-TOF-MS que s'exposaran a l'apartat IV.3.2.8.

En la Taula IV-5 estan detallats tots els resultats que es poden extreure de l'anàlisi de les dades cromatogràfiques. S'observa una bona correlació en els valors experimentals i els teòrics predits per les relacions molars entre els reactius.

	PS500-[6]	PS500-[11]	PS500-[23]	PS500-[34]
$[y/x]_{\text{teo}}$	6	11	23	34
$[y/x]_{\text{exp}}$	6.40	11.76	23.16	34.41
$[y/(x+y)]_{\text{teo}}; \% D^H$	5.43	10.30	18.68	25.62
$[y/(x+y)]_{\text{exp}}; \% D^H$	5.17	9.12	16.54	22.71
PM _{teo}	478	482	487	492
PM _{exp}	576	584	558	553
% cíclics	5.58	5.49	6.10	6.10

Taula IV-5: Resultats per als copolímers PDMS-co-PHMS de PM = 500 g/mol.

IV.3.2.4 CARACTERITZACIÓ PER ESPECTROSCÒPIA DE ¹H-RMN.

S'ha emprant la tècnica ¹H-RMN per trobar la relació entre monòmers $[y/x]$ característica de cada copolímer. Senyals característiques de les unitats D i unitats D^H apareixen a desplaçaments diferents de manera que es pot definir una relació a partir de les integrals obtingudes (Figura A. IV-3). A un desplaçament d'entre $\delta = 0$ ppm i $\delta = 0.3$ ppm apareix una senyal que s'assigna als protons dels grups metil units a silici, tant els dels tres metils de les unitats M terminals com els dels dos metils de les unitats D i el metil de les unitats D^H.

A un desplaçament de $\delta = 4.7$ ppm apareix una senyal que s'assigna als protons units directament a silici. Aquesta senyal presenta satèl·lits de silici-29 (acoblament ¹H-²⁹Si), amb una J = 240 Hz.

La relació entre les àrees d'ambdues senyals permet calcular la relació monomèrica del copolímer.

Si tenim present la formula que representa aquests copolímers:



es dedueixen les següents expressions:

$$A_{\delta=0} = 18\text{H} + 3\text{Hy} + (6\text{H})x$$

$$A_{\delta=4.7} = \text{Hy}$$

i d'aquí:

$$A_{\delta=0} - 3\text{Hy} - 18\text{H} = (6\text{H})x$$

$$(A_{\delta=0} - 3A_{\delta=4.7} - 18\text{H}) / 6 = \text{Hx}$$

Inicialment s'ha considerat que l'àrea corresponent als 18 protons dels grups terminals és negligible respecte l'àrea de la resta de protons. Aquesta consideració s'ha fet tenint en compte que no es poden diferenciar en ^1H -RMN els protons corresponents als metils dels grups terminals M dels protons dels metils dels grups interns D i D^{H} .

Així, l'expressió anterior es pot simplificar com:

$$(A_{\delta=0} - 3A_{\delta=4.7}) / 6 = \text{Hx}$$

Dividint les expressions s'obté una relació que caracteritza els copolímers en funció de la seva relació entre monòmers:

$$\text{Hy} / \text{Hx} = A_{\delta=4.7} / [(A_{\delta=0} - 3A_{\delta=4.7}) / 6]$$

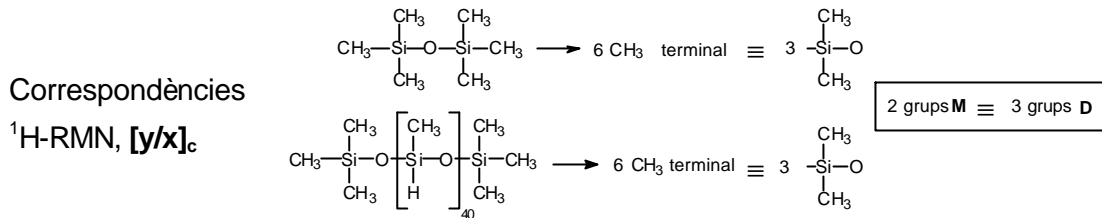
$$[\mathbf{y/x}]_e = 6A_{\delta=4.7} / (A_{\delta=0} - 3A_{\delta=4.7})$$

Aquest valor obtingut correspon a $[\mathbf{y/x}]$ experimental.

De les relacions estequiomètriques entre reactius es pot trobar la relació teòrica $[\mathbf{y/x}]_t$, que és el valor obtingut de dividir el nombre de mols de les unitats D^{H} del PHMS entre els mols de les unitats D del D_4 .

Per minimitzar l'error produït en negligir els protons corresponents als grups metil terminals, s'ha definit una relació calculada $[\mathbf{y/x}]_c$ que és el valor obtingut en dividir el nombre de mols d'unitats D^{H} entre els mols corresponents a les unitats D del D_4 però tenint en compte d'afegir 3 mols d'unitats D per cada mol d'hexametildisiloxà i 3 mols

d'unitats D per cada mol de PHMS (es compleix que en 1 mol de qualsevol dels dos compostos conté 6 grups metil terminals. Com que cada grup D conté 2 metils, els 6 metils corresponen a 3 unitats D).



En els PDMS-co-PHMS de PM elevat, l'error en negligir els protons terminals és petit perquè l'àrea dels grups terminals és petita respecte l'àrea de tot el copolímer, però per copolímers de PM baix, l'error és important. Definint $[y/x]_c$ s'inclou l'àrea que els grups terminals afegeixen, similarment al resultat experimental per ¹H-RMN.

La representació de $[y/x]_c$ enfront $[y/x]_t$ origina una recta de regressió que es correspon a la relació teòrica esperada, mentre que si es representa $[y/x]_e$ enfront $[y/x]_t$ s'obté una recta que proporciona informació del grau d'aproximació entre els valors experimentals obtinguts i els teòrics.

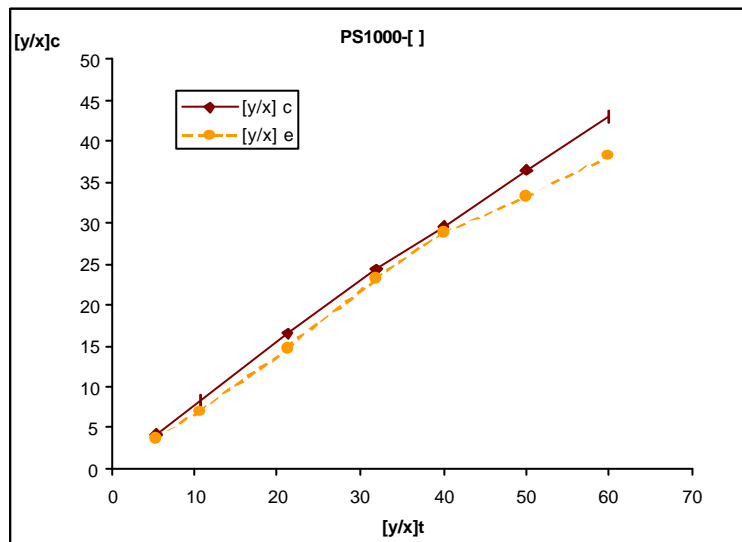


Figura IV-17: Correlació de resultats pels PDMS-co-PHMS de PM = 1000 g/mol.

	[y/x] t	[y/x] c	[y/x] e
PS1000-[5]	5.32	4.2	3.8
PS1000-[11]	10.63	8.3	7.0
PS1000-[21]	21.27	16.4	14.7
PS1000-[32]	31.9	24.4	23.2
PS1000-[40]	40	29.6	29
PS1000-[50]	50	36.4	33.2
PS1000-[60]	60	43.0	38.2

Taula IV-6: Relacions [y/x] per ¹H-RMN dels copolímers de PM = 1000 g/mol.

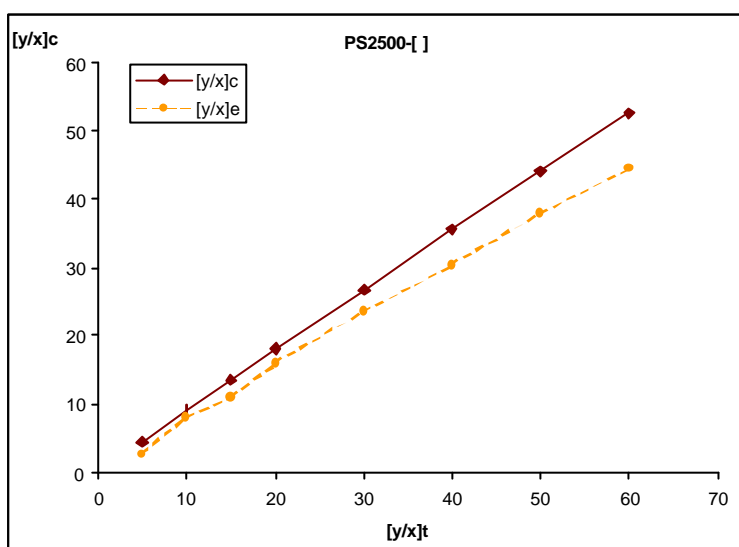


Figura IV-18: Correlació de resultats pels PDMS-co-PHMS de PM = 2500 g/mol.

	[y/x]t	[y/x]c	[y/x]e
PS2500-[5]	5	4.6	2.8
PS2500-[10]	10	9.1	8.1
PS2500-[15]	15	13.6	11.1
PS2500-[20]	20	18.0	16.0
PS2500-[30]	30	26.8	23.6
PS2500-[40]	40	35.5	30.4
PS2500-[50]	50	44.1	38.0
PS2500-[60]	60	52.6	44.4

Taula IV-7: Relacions [y/x] per ¹H-RMN dels copolímers de PM = 2500 g/mol.

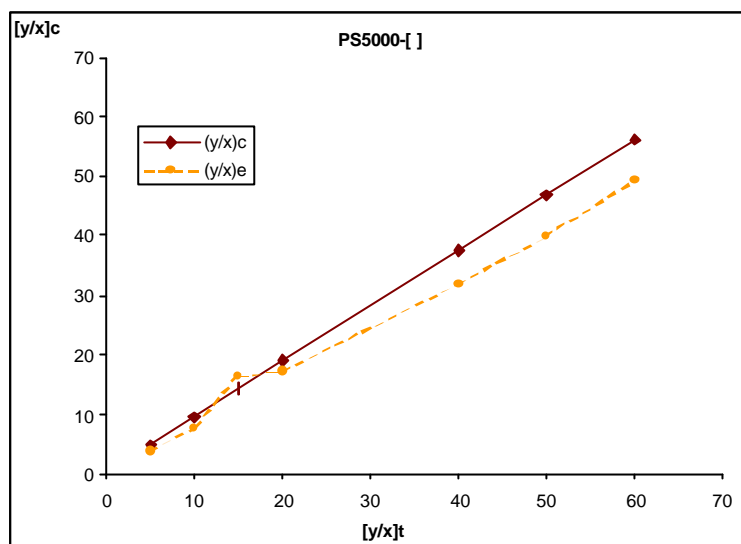


Figura IV-19: Correlació de resultats pels PDMS-co-PHMS de PM = 5000 g/mol.

	[y/x] _t	[y/x] _c	[y/x] _e
PS5000-[5]	5	4.8	3.87
PS5000-[10]	10	9.5	7.6
PS5000-[15]	15	14.3	16.36
PS5000-[20]	20	19.0	17.2
PS5000-[40]	40	37.7	31.83
PS5000-[50]	50	47	39.9
PS5000-[60]	60	56.2	49.35

Taula IV-8: Relacions [y/x] per ¹H-RMN dels copolímers de PM = 5000 g/mol.

Dels espectres de RMN de protó es pot extreure més informació de l'estructura dels copolímers perquè els protons metàlics apareixen en dos grups de tres senyals, tríades.

A un desplaçament de 0.2 ppm i d'acord amb els efectes de camp dels grups metàlics, les tres senyals que apareixen a un camp més elevat són deguts als grups Si(CH₃)₂ i les tres senyals a camp més baix a grups Si(CH₃)H. De la mateixa manera, les tres senyals a un desplaçament de 4.7 ppm corresponen a grups Si(CH₃)H. La divisió de cada grup de senyals en tres indica un efecte de tríada.

Es pot assignar cada senyal a una distribució concreta de tres unitats. A un desplaçament de 0.2 ppm, les tres senyals a camp més elevat corresponen a tríades centrades en una unitat de tipus Si(CH₃)₂ (grups DDD, D^HDD i D^HDD^H) mentre que les tres senyals a camp més baix es corresponen a tríades centrades en una unitat de tipus Si(CH₃)H (DD^HD, D^HD^HD, D^HD^HD^H).

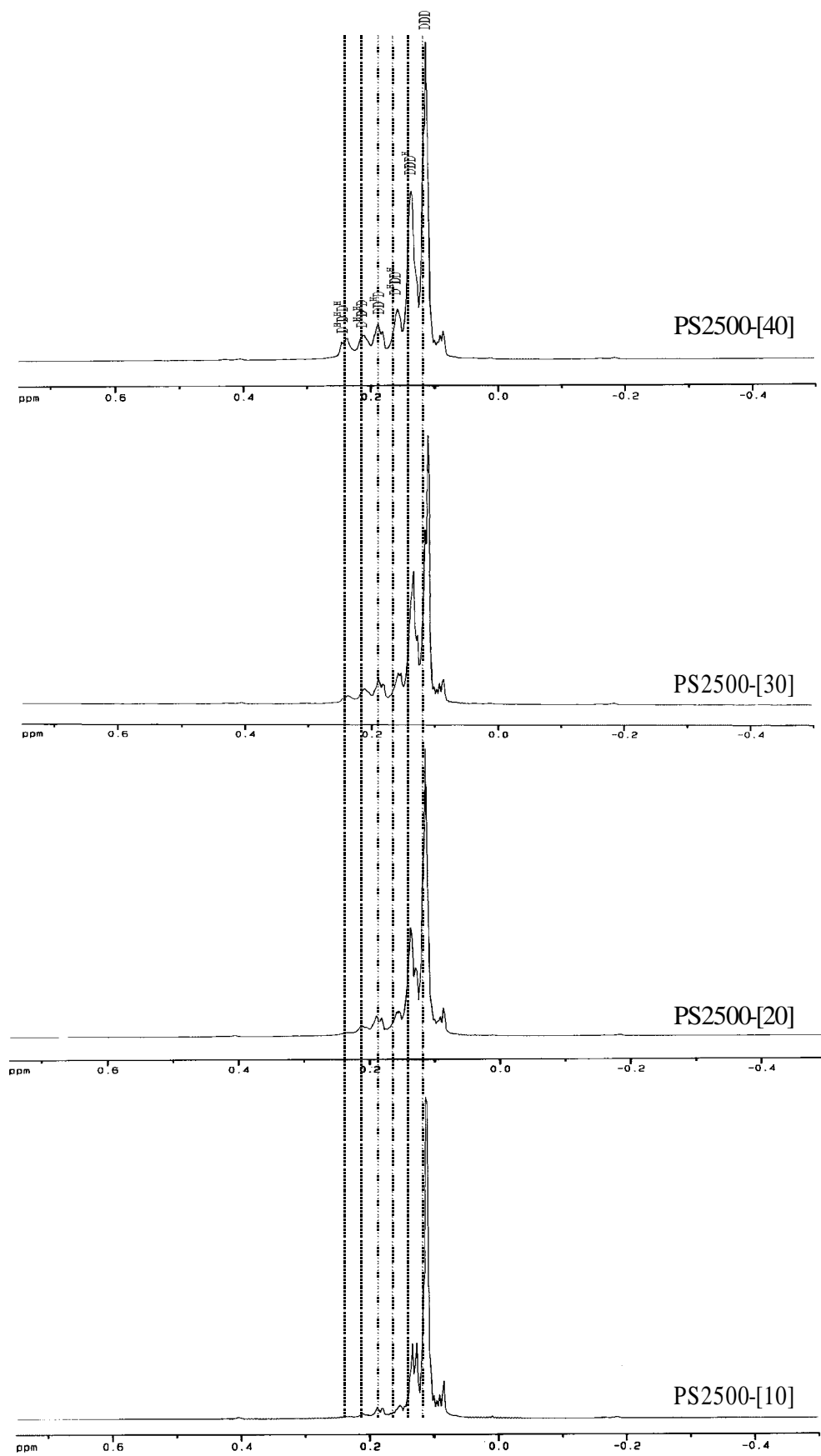


Figura IV-20: Espectres $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3 , 200 MHz) dels PDMS-co-PHMS de $\text{PM} = 2500$ g/mol, regió CH_3 .

En la Figura IV-20 es mostren els espectres de RMN de protó obtinguts per algun dels copolímers de pes molecular 2500 g/mol i es pot comprovar l'evolució en la intensitat de les senyals a mesura que augmenta el percentatge d'unitats D^H.

IV.3.2.5 CARACTERITZACIÓ PER ESPECTROSCÒPIA DE ¹³C-RMN.

Els espectres de ¹³C-RMN no proporcionen massa informació en l'anàlisi estructural d'aquests copolímers en aparèixer a desplaçaments molt similars els carbonis de les diferents unitats del polímer. El camp utilitzat per portar a terme els anàlisis, 50.3 MHz no permet distingir els diferents carbonis de la molècula, i l'espectre apareix com una senyal ample a un desplaçament d'entre 0.84 i 1.77 ppm, Figura IV-21.

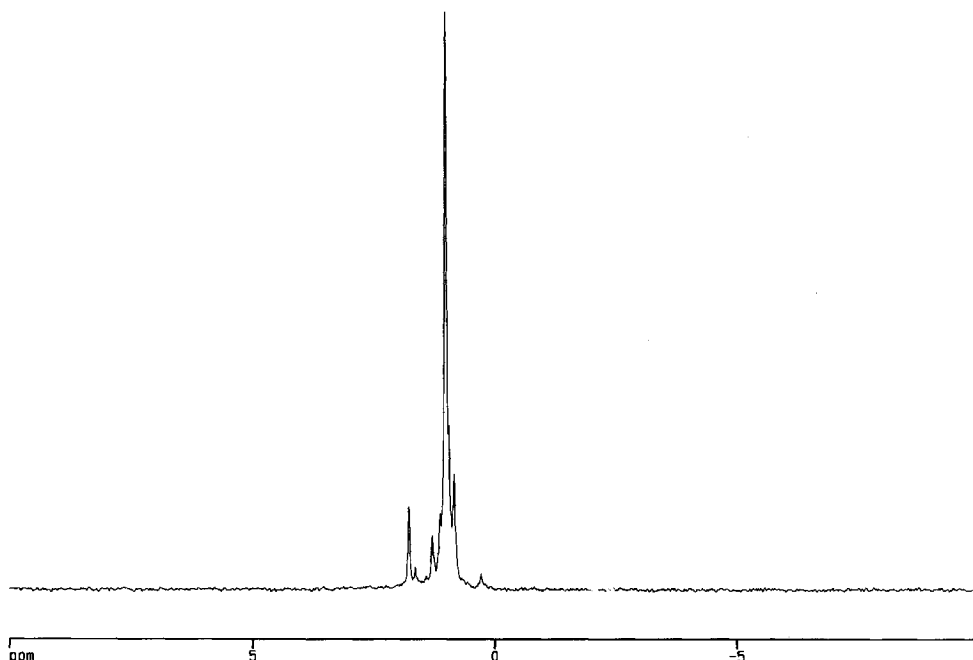


Figura IV-21: Espectre de ¹³C-RMN (50.3 MHz, CDCl₃) de PS2500-[30].

IV.3.2.6 CARACTERITZACIÓ PER ESPECTROSCÒPIA DE ²⁹Si-RMN.

L'únic isòtop del silici amb un valor d'espín diferent de zero és el ²⁹Si, amb un valor I = 1/2 i una abundància natural del 4.70%.

El fet que en RMN de silici-29 els desplaçaments químics cobreixin un rang d'aproximadament 400 ppm, entre +64.0 ppm per (Me₃Si)₂Hg fins a -351.7 ppm per Si₄, conjuntament amb la dispersió que presenten els nuclis de silici degut als efectes estructurals, converteixen aquesta tècnica en una eina molt útil en la determinació

estructural.^{51,52} Els copolímers PDMS-co-PHMS presenten tres grups de senyals clarament diferenciades en els espectres de silici-29. Així, s'assignen les senyals a $\delta = 7.3-9.6$ ppm a les unitats terminals $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}$, a $\delta = (-)19.2-(-)21.8$ ppm les unitats $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ i a $\delta = (-)37.5-(-)34.6$ ppm les unitats $(\text{CH}_3)(\text{H})\text{SiO}$.

La diferent intensitat de cadascuna d'aquestes senyals permet calcular el PM, el grau de substitució $[y/x]$ i trobar la distribució de les unitats en l'estructura del copolímer.

En RMN, el nucli de ^{29}Si és molt difícil d'observar degut a un molt llarg temps de relaxació (T_1) i un valor negatiu de l'índex magnetogíric (γ). A l'hora de quantificar en ^{29}Si -RMN s'ha treballat amb mostres molt concentrades (usualment 50-60% de producte en CDCl_3) i emprant la seqüència INVGATE, que suprimeix el valor negatiu de NOE del nucli de ^{29}Si , amb els següents paràmetres, ns = 1024, AQ = 1.7 s, D1 = 100 s i P1 = 9.5 μsec (pols de 90° òptim). En les següents taules estan detallats els valors extrets dels espectres de silici-29 d'alguns dels copolímers sintetitzats.

	$[y/x]_{\text{teo}}$	$[y/x]_{\text{exp}}$	$[y/(x+y)]_{\text{teo}}$	$[y/(x+y)]_{\text{exp}}$	PM_{teo}	PM_{exp}
PS1000-[50]	50	55.3	33.3	35.60	1000	1163
PS2500-[15]	15	17.57	13.04	14.94	2500	2448
PS5000-[15]	15	13.66	13.0	12.02	5000	4416

Taula IV-9: Dades dels copolímers de PDMS-co-PHMS per espectroscòpia ^{29}Si -RMN.

A mesura que augmenta el PM de les estructures analitzades, la intensitat de les senyals dels grups terminals disminueix significativament. Això porta a un marge d'error considerable en el càlcul del PM d'aquests productes per valors elevats de PM. Malgrat això, la concordança en els valors trobats respecte els teòrics és bona, poden considerar la tècnica adequada per el rang de pesos moleculars estudiats.

Un espectre característic d'aquests productes està detallat en la Figura IV-22. L'espectre mostra tres grups de senyals importants a desplaçaments molt diferents, cadascuna d'elles amb una microestructura particular.

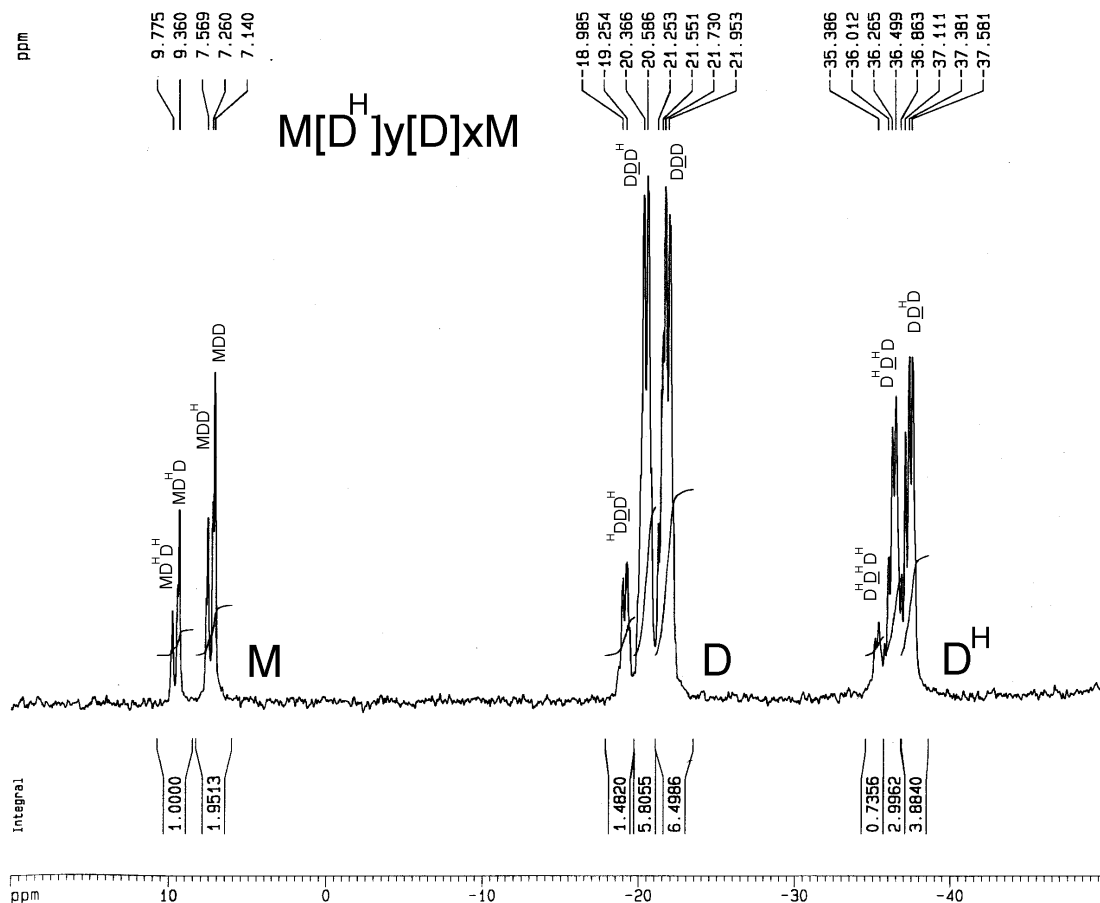


Figura IV-22: Espectre de ^{29}Si -RMN (39.76 MHz, CDCl_3 , seqüència INVGATE) del PDMS-co-PHMS PS1000-[50] i assignació estructural de la connectivitat entre monòmers.

La microestructura és deguda a la diferent connectivitat de cada unitat. El camp emprat (39.76 MHz en ^{29}Si -RMN) permet només la intuïció de quintets centrats en tríades de tres silicis que sí són clarament apreciades. A un desplaçament d'entre -21.3 i -21.8 ppm apareix una tríada centrada en un grup DDD , a un desplaçament d'entre -20.2 i -20.4 ppm apareix la tríada centrada en un grup DDD^{H} i a un desplaçament de -19.2 i -18.5 ppm la tríada centrada en un grup $\text{D}^{\text{H}}\text{DD}^{\text{H}}$ (Figura IV-22). Anàlogament, es poden assignar les tríades sobre les unitats terminals i sobre les unitats D^{H} .

Cancoüet i col·laboradors¹⁹, desenvolupen un anàlisi quantitatiu dels espectres de ^1H -RMN (500.13 MHz) i ^{29}Si -RMN (99.37 MHz). Gràcies als elevats camps magnètics aconseguixen distingir efectes de tríade en ^1H -RMN i de septet en ^{29}Si -RMN, el que els permet l'anàlisi de la microestructura d'aquests copolímers.

Per caracteritzar la microestructura d'un copolímer es defineix el paràmetre **h**, la relació de persistència, que proporciona informació de la distribució dels monòmers en

copolímers. També \underline{L} , la longitud mitjana de bloc, que en el cas d'un copolímer constituït per dues unitats A i B, \underline{L}_A i \underline{L}_B són la longitud mitjana dels blocs constituïts per unitats A i B respectivament.

$$\underline{L}_A = [A]/[AB] = ([AA]+[AB])/[AB] \quad \text{i} \quad \underline{L}_B = [B]/[BA] = ([BB]+[BA])/[BA] \quad (1)$$

on [A] i [B] són les fraccions molars i [AA], [AB], [BA] i [BB] representen les proporcions dels diferents dobles de monòmers.

En una distribució aleatòria (Distribució Aleatòria de Bernouilli) la segona unitat de cada doblet no és dependent de la primera i es pot simplificar \underline{L} segons:

$$(\underline{L}_A)_{al} = 1/[B] \quad \text{i} \quad (\underline{L}_B)_{al} = 1/[A] \quad (2)$$

a partir de les dades espectroscòpiques, es pot trobar la proporció dels dobles [AB] i [BA] a partir de les integrals de les tríades:

$$[AB] = [BA] = T_{(BAB)} + \frac{1}{2}T_{(AAB)} = T_{(ABA)} + \frac{1}{2}T_{(BBA)} \quad (3)$$

Aquests valors introduïts en les equacions (1) porten a l'obtenció dels valors experimentals $(\underline{L}_A)_{exp}$ i $(\underline{L}_B)_{exp}$:

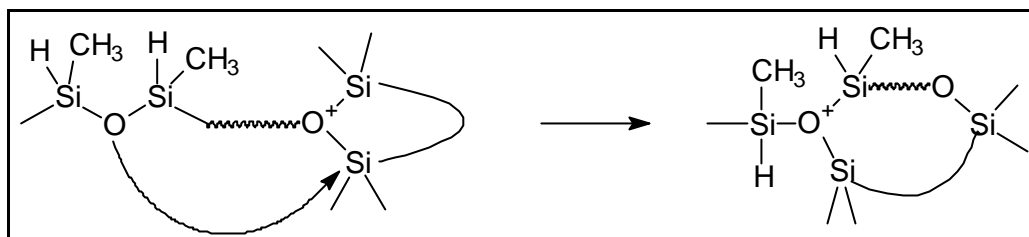
$$(\underline{L}_A)_{exp} = [A]/(T_{(BAB)} + \frac{1}{2}T_{(AAB)}) \quad \text{i} \quad (\underline{L}_B)_{exp} = [B]/(T_{(ABA)} + \frac{1}{2}T_{(BBA)})$$

La relació de persistència η , $\underline{L}_{exp}/\underline{L}_{al}$, es pot calcular doncs:

$$\mathbf{h} = \underline{L}_{exp} / \underline{L}_{al} = [A][B]/[AB] = [A][B]/(T_{(BAB)} + \frac{1}{2} T_{(AAB)}) \quad (4)$$

Així, per valors de $\mathbf{h} < 1$, les unitats D i D^H d'aquests copolímers tendeixen a alternar-se ($\eta = 0.5$ implica una estructura estrictament alternada). Quan $\mathbf{h} = 1$, les unitats monomèriques D i D^H estan distribuïdes aleatòriament i quan $\mathbf{h} > 1$ les unitats monomèriques tendeixen a formar blocs. En el complet anàlisi quantitatiu desenvolupat per Cancouët i col·laboradors s'ha observat una variació de \mathbf{h} enfront el percentatge d'unitats D^H fins a valors de 1.85 per copolímers amb un 90% d'unitats D^H. Això s'explicaria considerant una basicitat menor de l'oxigen adjacent a silicis amb hidrurs, grups electroatracients sobre el Si. En aquest cas, l'àtom d'oxigen és menys nucleofílic i la substitució nucleofílica sobre un àtom de silici en el centre actiu (pas clau per al procés de

redistribució dels monòmers) és més difícil.



Esquema IV-13: Mecanisme de substitució nucleofílica en el procés de redistribució d'unitats D i D^H.

D'altra banda, percentatges de catalitzador àcid elevats (1 -2% w/w) o temps de reacció llargs originen copolímers amb valors de **h** molt similars a 1 (0.90-1.10), de manera que es postula una microestructura aleatòria de les diferents unitats monomèriques dels copolímers obtinguts. Aquest resultat concorda amb el trobat per Köhler⁴⁵ i col·laboradors per a un PDMS-co-PHMS amb un 8% d'unitats D^H, emprant àcid sulfúric com a catalitzador. En aquest cas, es va trobar per ²⁹Si-RMN un valor $\eta = 1.13 \pm 0.11$.

Malgrat que en el nostre cas el camp emprat és menor (39.76 MHz), en ²⁹Si-RMN s'observen clarament les tríades originades per la diferent connectivitat dels monòmers. La integració de cadascuna de les senyals d'aquestes tríades permet calcular el valor de **h** dels copolímers sintetitzats aplicant les equacions detallades per Cancouët i col·laboradors.

	$[DD^H]_{exp}$	$[D^H D]_{exp}$	$[DD^H]_{mitjà}$	$[D]_{teo}$	$[D^H]_{teo}$	h
PS1000-[50]	0.205	0.252	0.228	0.667	0.333	0.973
PS2500-[15]	0.132	0.135	0.133	0.870	0.130	0.851
PS5000-[15]	0.116	0.110	0.113	0.870	0.130	1.005

Taula IV-10: Valors dels dobles experimentals de monòmers [AB] obtinguts de l'anàlisi de les tríades per ²⁹Si-RMN. Fraccions molars teòriques i relació de persistència (**h**) obtinguda.

S'obtenen en tots tres copolímers analitzats valors que estan en concordança amb els descrits en la literatura^{19,45} per aquests tipus de copolímers obtinguts per reacció de polimerització catiónica per equilibració i percentatges elevats de catalitzador.

IV.3.2.7 CARACTERITZACIÓ PER CROMATOGRÀFIA GPC.

La tècnica cromatogràfica de GPC permet el càlcul del pes molecular de polímers.⁵³ Aquesta tècnica cromatogràfica determina no només el valor mitjà del pes molecular sinó també la distribució completa de pesos moleculars.

La tècnica es basa en la capacitat de separar molècules en funció del seu volum hidrodinàmic, de manera que la separació transcorre per difusió del solut dins els porus.⁵⁴ Molècules de mida més gran que els porus no poden entrar i són eluïdes més ràpidament que aquelles de mida menor que el porus, que són eluïdes en ordre decreixent de mida. Els pesos moleculars i la distribució de pesos moleculars es poden determinar del volum de retenció (RV) respecte una corba de calibració (log PM respecte RV) que ha estat prèviament escollida a partir d'una sèrie de patrons de pesos moleculars coneguts.

Només en el cas d'emprar patrons de naturalesa química igual a la de les molècules a analitzar es poden considerar els resultats com a masses moleculars reals. En la resta de casos, els resultats s'han de considerar relatius ja que la relació entre pes molecular i mida difereix en cada molècula.

L'anàlisi de poli(dimetilsiloxans) per GPC ha estat efectuat usualment emprant patrons de poliestirè, de manera que els resultats obtinguts no proporcionen un valor de PM absolut per aquests compostos. Proporcionen el valor de polidispersitat dels polímers de manera que es pot comprovar la naturalesa més o menys estreta de la distribució de pesos moleculars. Els detectors més corrents per l'anàlisi de PDMS són l'índex de refracció⁵⁵ (RI) i el "light scattering".

Per trobar valors de PM absoluts s'ha de treballar amb patrons de PDMS o bé emprant altres tècniques que proporcionin un valor de PM absolut. Així, s'han trobat valors de PM absoluts emprant tècniques espectroscòpiques com ²⁹Si-RMN o espectrometria MALDI-TOF-MS. Ambdues tècniques han estat assajades amb diferents resultats en aquest treball per arribar a obtenir les dades de PM absoluts dels diferents copolímers sintetitzats.

La resposta del detector RI enfront els copolímers analitzats varia respecte la concentració d'aquests. En el cas d'emprar la mateixa concentració (20 mg/ml) per als copolímers de PM = 1000 g/mol a la dels copolímers de PM = 2500 i 5000 g/mol s'obtenia un cromatograma on era difícil assignar un pic sobre la línia base. Emprant una

concentració superior (60 mg/ml) s'obté un pic cromatogràfic negatiu degut a que l'increment de l'índex refractiu (dn/dc) és negatiu per aquest copolímer en THF a aquesta concentració.

S'han obtingut els cromatogrames de tres copolímers de cada PM determinat. A continuació (Taula IV-11) es detallen els paràmetres característics d'aquests anàlisis.

	Mn	Mw	MP	Mz	Mz+1	Polidispersitat
PS1000-[30]	943	1183	877	1497	1841	1.2540
PS1000-[40]	985	1260	928	1635	2055	1.2793
PS1000-[50]	960	1228	927	1595	2007	1.2791
PS2500-[10]	5543	6525	6588	7443	8243	1.1770
PS2500-[15]	5605	6602	6726	7548	8373	1.1779
PS2500-[20]	5752	6742	6732	7688	8520	1.1722
PS5000-[10]	8588	9592	11093	10426	11086	1.1169
PS5000-[15]	8337	9481	11222	10394	11095	1.1373
PS5000-[20]	7926	9296	10817	10344	11137	1.1728

Taula IV-11: Dades cromatogràfiques dels PDMS-co-PHMS enfront calibració de poliestirens.

Es defineix el pes molecular Mn mitjà com:⁵⁶

$$Mn = \sum (M_x \cdot n_x) = M_0 \cdot \sum (x \cdot n_x) = M_0 \sum (x \cdot N_x) / (\sum N_x) = \sum (N_x \cdot M_x) / (\sum N_x)$$

on

M_x és el pes molecular de la espècie x.

N_x és el número de molècules de massa molecular M.

$n_x = N_x / \sum N_x$ és la fracció de molècules amb un grau de polimerització x.

similarment, es defineix el pes molecular Mw mitjà en pes com:

$$Mn = \sum (M_x \cdot w_x) = M_0 \cdot \sum (x \cdot w_x) = M_0 \sum (x^2 \cdot N_x) / (\sum x N_x) = M_0 \sum (N_x \cdot M_x^2) / (\sum x N_x)$$

on:

$$w_x = W_x / \sum W_x$$

i es defineix el pes molecular Mz com:

$$M_z = \frac{\sum(N_x \cdot M_x^3)}{(\sum N_x M_x^2)}$$

La poldispersitat és la relació entre Mw/Mn i descriu el perfil de la distribució, diferenciant aquelles “estretes”, amb valors propers a 1 d’aquelles més “amples”, amb valors més elevats.

El calibratge s’ha portat a terme emprant patrons de poliestirè que cobreixen un rang ampli de pesos moleculars (Figura IV-23). La interpolació dels temps d’elució permet un càlcul del valor de PM relatiu dels PDMS -co-PHMS.

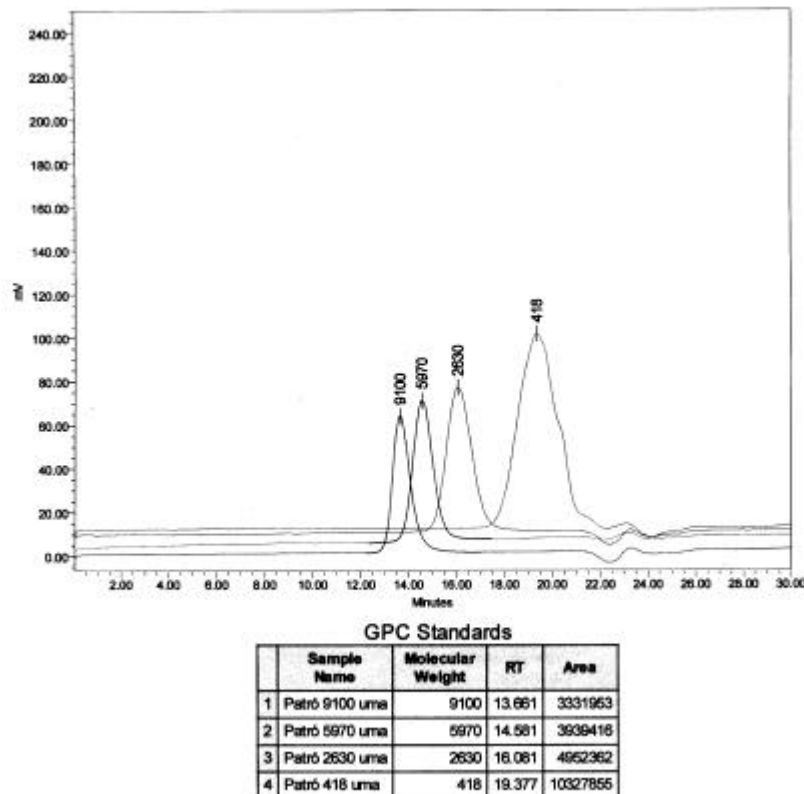


Figura IV-23: Patrons de poliestirè en el calibratge de GPC.

El valor de PM per als copolímers PS1000-[30], PS1000-[40] i PS1000-[50] concorda bé amb els teòrics esperats per les relacions estequiomètriques, mentre que en el cas dels copolímers de PM més elevat, els valors experimentals difereixen apreciablement dels teòrics. Es pot assignar aquesta diferència al calibratge amb patrons de poliestirè que no permet l'obtenció de pesos moleculars absoluts.⁵⁷ En tots els casos, però, s'assoleixen resultats molt similars per aquells copolímers amb el mateix PM teòric, resultat que indica que es poden obtenir copolímers amb pesos moleculars reproduïbles i diferents % d'unitats D^H a partir de les relacions estequiomètriques entre els reactius. Els cromatogrames resultants estan detallats en les següents figures:

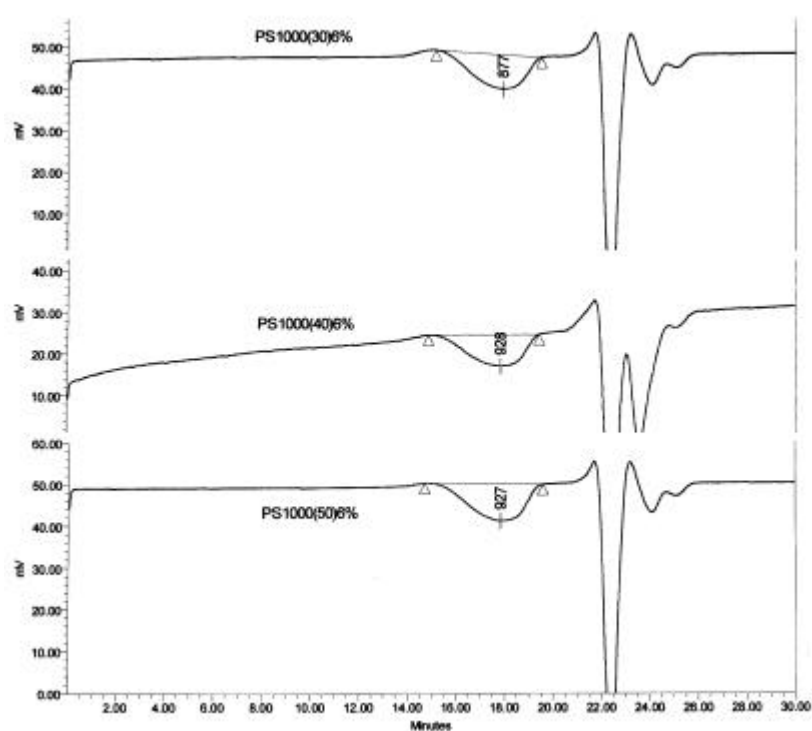


Figura IV-24: GPC cromatogrames dels PDMS-co-PHMS de $PM_{teo} = 1000$ g/mol.

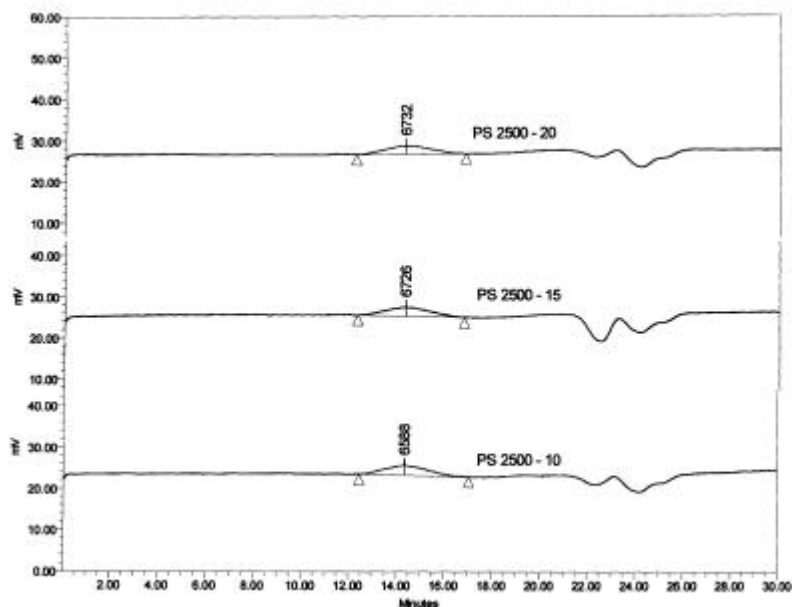


Figura IV-25: GPC cromatogrames dels PDMS-co-PHMS de $PM_{teo} = 2500$ g/mol.

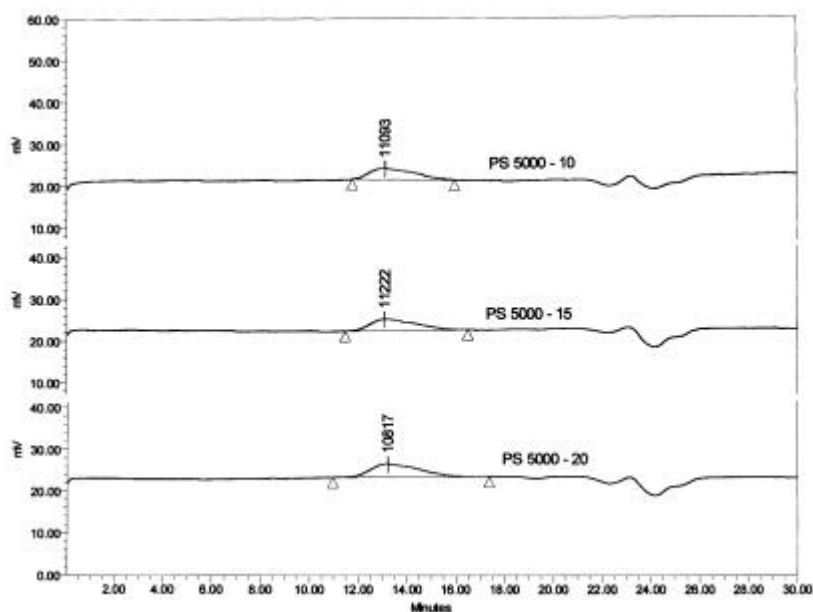


Figura IV-26: GPC cromatogrames dels PDMS-co-PHMS de $PM_{teo} = 5000$ g/mol.

IV.3.2.8 CARACTERITZACIÓ PER ESPECTROMETRIA MALDI-TOF-MS.

MALDI (“Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization”) és un procés d’ionització suau que origina ions moleculars de grans molècules no volàtils, com proteïnes, oligonucleòtids, polisacàrids, i polímers sintètics.⁵⁸ La tècnica va ser desenvolupada per Hillenkamp^{59,60} durant la dècada dels ’80 per l’anàlisi de proteïnes, i fou inicialment aplicada a l’anàlisi de polímers sintètics per Tanaka i col·laboradors.⁶¹

D'entre els diferents sistemes espectromètrics mèsics, el TOF -MS ("Time Of Flight-Mass Spectrometry") és el més usual acoblat al MALDI.

La llista de compostos analitzats emprant MALDI-TOF-MS ha crescut molt de manera ràpida, essent la tècnica aplicada a múltiples polímers sintètics actualment.^{62,63}

Els principals avantatges d'aquesta tècnica es troben en l'anàlisi de polímers de pes molecular molt elevat, fins a $\approx 10^6$ g/mol, gràcies a que es tracta d'una tècnica d'ionització suau sense fragmentació. L'elevada resolució i precisió en l'assignació de la massa molecular de diferents pics individuals la fa una tècnica especialment útil en l'anàlisi de polímers de composició desconeguda, en la determinació d'unitats repetitives i l'anàlisi de grups terminals. En l'anàlisi de copolímers s'ha arribat a determinar la distribució dels monòmers en les cadenes polimèriques.

La tècnica, desenvolupada inicialment per l'anàlisi de biomolècules de PM elevat i d'estructura única (sense dispersió de pesos moleculars), s'ha mostrat inadequada per al càlcul del PM de polímers sintètics amb polidispersitats elevades, superiors a 1.5. Així, per polímers amb distribucions amples,⁶⁴ la tècnica proporciona només resultats corresponents a les fraccions de PM baix, mentre que subestima les fraccions de PM més elevat. Per contra, l'anàlisi de copolímers de distribució estreta s'ha assolit satisfactòriament, trobant-se una bona concordança entre els resultats de MALDI-TOF-MS i GPC.

La tècnica s'ha mostrat adequada també en l'anàlisi de les fraccions més volàtils de PDMS,⁶⁵ com residus d'elastòmers.

L'obtenció de PDMS amb una distribució estreta es pot assolir a partir de les següents estratègies:

- 1.- Ganachaud i col·laboradors⁶⁶ assoleixen la síntesi de poli(dimetilsiloxans) amb índexs de polidispersitat inferiors a 1.1 per reacció de polimerització aniònica en microemulsió aquosa. Quan les estructures polisiloxàniques assoleixen un grau de polimerització determinat ($DP \approx 30$) per un procés de pèrdua de tensió superficial les cadenes polimèriques penetren a l'interior de les miscel·les aturant la reacció de condensació. El fet que aquest procés es produeixi per un valor concret de grau de polimerització permet l'obtenció d'estructures amb una polidispersitat molt baixa.
- 2.- Per polimerització aniònica d'obertura de cicle AROP de trisiloxans cíclics. S'ha descrit^{32,67,34} l'obtenció d'estructures polimèriques amb polidispersitats baixes per polimerització d'obertura d'anell de D_3 i VD_2 (2-vinil-2,4,4,6,6-pentametilciclotrisiloxà).

La polimerització aniònica permet assolir valors de polidispersitat baixos, així i tot, l'anàlisi d'aquests polímers de PM més elevat per MALDI-TOF-MS origina valors de PM més baix que els obtinguts per GPC degut a la subestimació dels pesos moleculars elevats per la tècnica espectromètrica.

3.- A partir del fraccionament cromatogràfic de diferents oligomers, analitzant per MALDI-TOF-MS les diferents fraccions eluïdes per GPC,^{68,69} de manera que s'aconsegueixin fraccions amb una distribució estreta en els pesos moleculars. S'ha reportat⁷⁰ recentment l'anàlisi de α,ω -Bis(4-hidroxibutil)poli(dimetilsiloxans) emprant GPC-MALDI-TOF-MS. L'anàlisi directa del polímer no fraccionat porta a l'obtenció d'un espectre en el que els oligòmers de PM elevat apareixen amb intensitats molt reduïdes. L'anàlisi de les diferents fraccions eluïdes per GPC porta a l'obtenció d'espectres en que els oligòmers de PM més elevat poden ser caracteritzats apropiadament. De manera similar, l'aplicació conjunta de la tècnica SFC ("supercritical fluid chromatography") amb GC-MS i MALDI-TOF-MS⁷¹ ha permès caracteritzar les fraccions més volàtils de fluids de silicona.

En aquest treball s'han analitzat tres copolímers diferents, representatius de diferents pesos moleculars i percentatge d'unitats D^H.

- 1.- PS1000-[50]; amb un PM = 1000 g/mol i relació [y/x]=50
- 2.- PS2500-[15]; amb un PM = 2500 g/mol i relació [y/x]=15
- 3.- PS5000-[15]; amb un PM = 5000 g/mol i relació [y/x]=15

En la Figura IV-27 es detalla l'espectre obtingut per al copolímer PS1000-[50] i en la Figura IV-28 es detalla l'obtingut per PS2500-[15]. L'espectre de PS5000-[15] (Figura A. IV-4) és molt similar al de PS2500-[15], ja que la tècnica no proporciona resultats dels oligòmers de pes molecular més elevat i ambdós copolímers tenen el mateix percentatge d'unitats D^H.

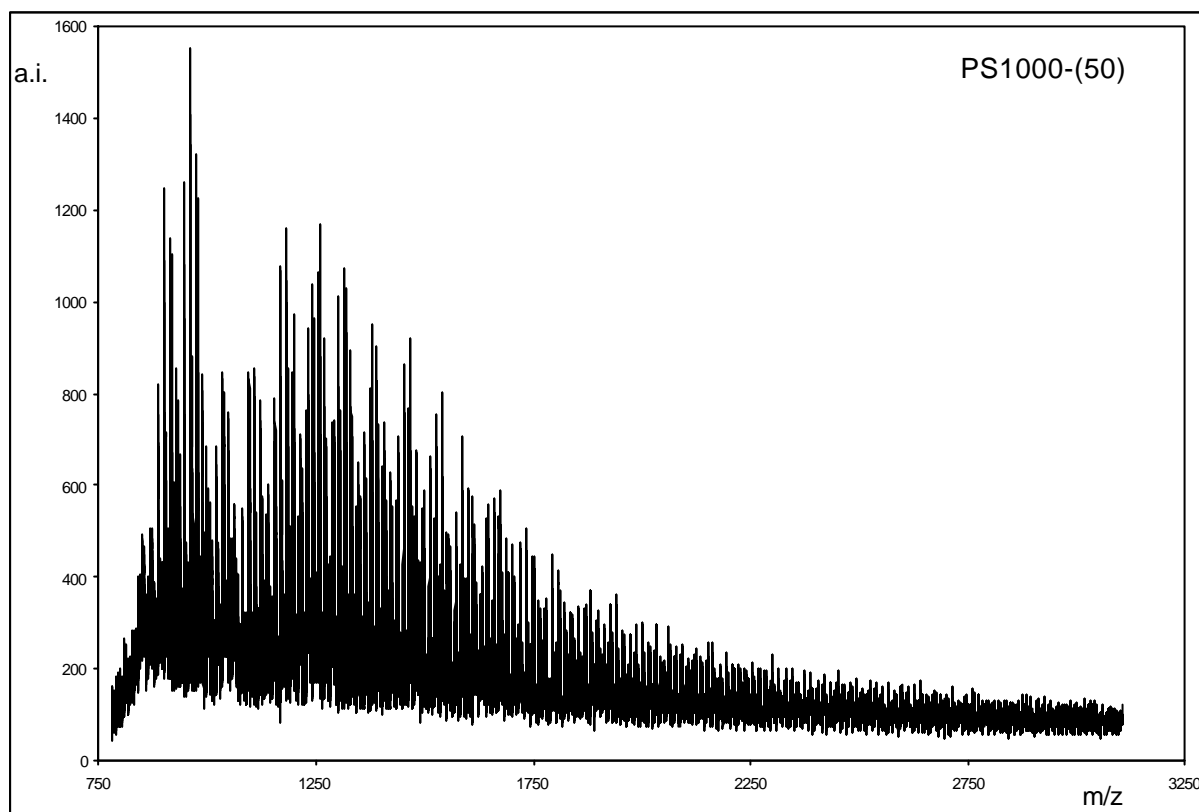


Figura IV-27: Espectre MALDI-TOF-MS de PS1000-[50].

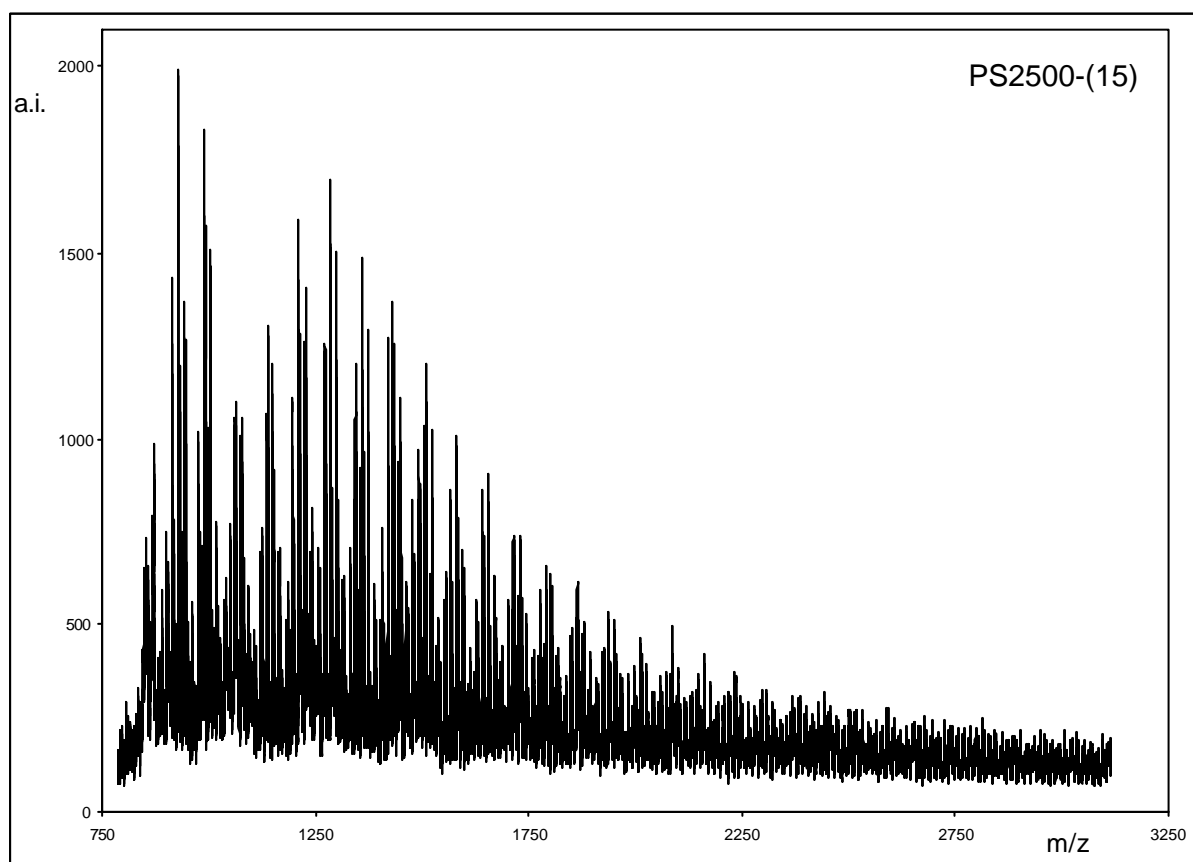


Figura IV-28: Espectre MALDI-TOF-MS de PS2500-[15].

Com s'ha comentat, l'espectre obtingut no representa correctament les fraccions de pes molecular més elevat, de manera que la intensitat de la senyal disminueix apreciablement a mesura que augmenta el pes molecular. Això impedeix l'aplicació de la tècnica per al càlcul del PM dels copolímers, un dels objectius d'aquests anàlisis, però l'estudi detallat de l'espectre en el rang màssic 1000 -2000 g/mol permet trobar per primer cop la distribució bivariant d'aquests copolímers obtinguda íntegrament a partir de dades experimentals (la mateixa distribució s'ha obtingut a partir dels anàlisis per GC i GC -MS de copolímers volàtils, resultats també presentats en aquest treball). Aplicant una funció teòrica deduïda de la distribució aleatòria dels monòmers al llarg de la cadena polimèrica i a partir de dades de ^{29}Si -RMN i GPC (valors mitjans ja que ambdues tècniques no permeten l'obtenció de resultats individuals de cada oligómer), Köhler i col·laboradors⁴⁵ han detallat la distribució bivariant per un copolímer amb un 8% d'unitats D^H.

En l'anàlisi d'aquests copolímers pren una importància enorme l'assignació precisa de cadascun dels pics a una estructura concreta, ja que, per exemple, només una diferència de 4 g/mol separa la distribució isotòpica del copolímer amb DP=15 i 7 unitats D^H del copolímer amb DP=14 i 2 unitats D^H. La claredat en la distribució isotòpica dels diferents pics permet l'assignació precisa de les estructures oligomèriques amb la seva corresponent distribució isotòpica. Es pot calcular el PM de cadascun dels oligòmers a partir de la fórmula que els defineix, emprant la massa molar mitja dels diferents elements constituents (la massa molecular està desplaçada 39.1 g/mol degut a la cationització per K⁺):

$$M \{^{28}\text{Si}, ^{29}\text{Si}, ^{30}\text{Si}\} = 28.0856 \text{ g/mol}$$

$$M \{^{16}\text{O}, ^{17}\text{O}, ^{18}\text{O}\} = 15.9993 \text{ g/mol}$$

$$M \{^{12}\text{C}, ^{13}\text{C}\} = 12.011 \text{ g/mol}$$

$$M \{^1\text{H}, \text{D}\} = 1.008 \text{ g/mol}$$

$$M \{^{39}\text{K}, ^{40}\text{K}, ^{41}\text{K}\} = 39.0985 \text{ g/mol}$$

en la Figura IV-29 està detallat l'espectre en el rang 1150 -1360 g/mol de PS1000-[50] amb la corresponent assignació de cadascun dels pics. S'observen algunes senyals sobreposades degut a la diferència de només 4 g/mol entre algunes cadenes de composició diferent.

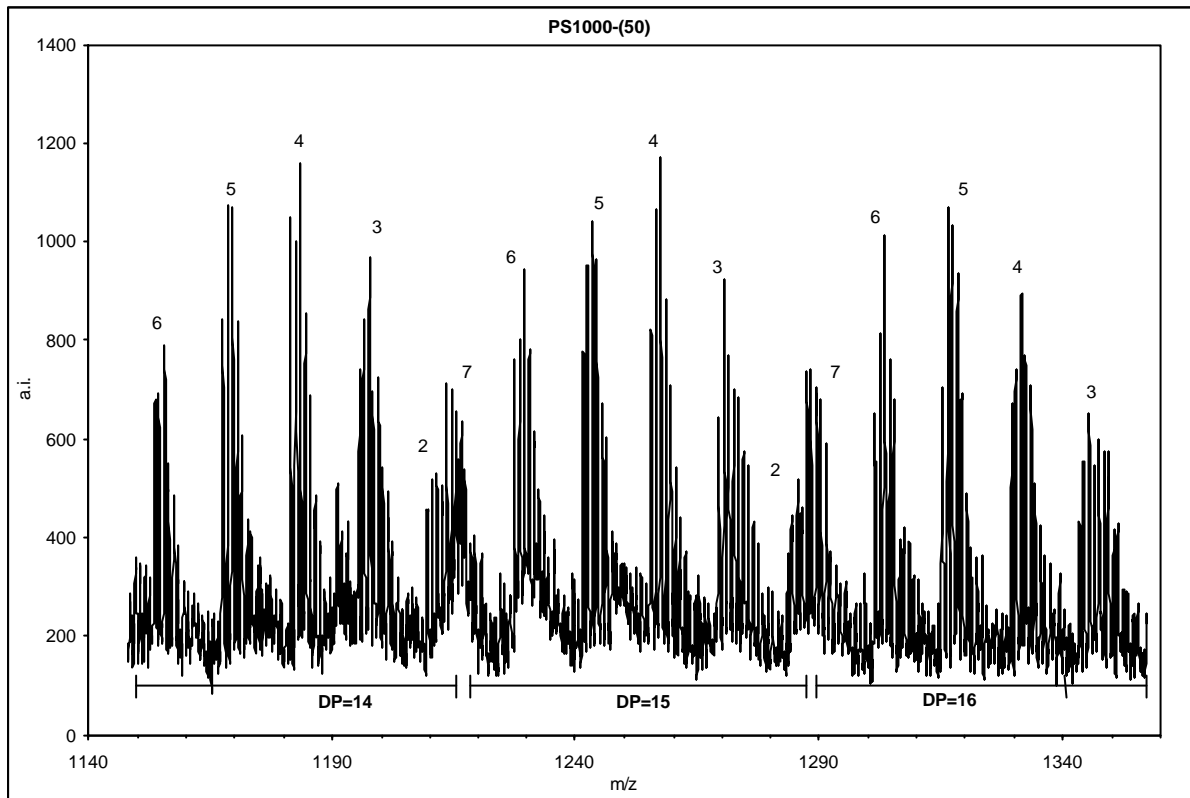


Figura IV-29: Espectre MALDI-TOF-MS en el rang DP=14-16. S'observa la distribució isotòpica de cadascun dels pics. El valor superior indica les unitats D^H de cadascun dels oligòmers.

Certs oligòmers poden ser caracteritzats inequívocament comparant la distribució isotòpica obtinguda amb la proporcionada pel software (per exemple, l'oligòmer $MD^H_7D_{14}M + K^+$, $C_{41}H_{130}Si_{23}O_{22}K$, part esquerra Figura IV-30), mentre d'altres requereixen un anàlisi acurat en apareixen sobreposades dues distribucions (els oligòmers $MD^H_4D_{17}M + K^+$, $C_{44}H_{136}Si_{23}O_{22}K$ i $MD^H_9D_{13}M + K^+$, $C_{41}H_{132}Si_{24}O_{23}K$ estan separats per 4 g/mol, veure distribucions isotòpiques a la part dreta inferior de Figura IV-30). En aquest cas s'escullen pics màxims o propers al màxim de les distribucions, si és possible sense estar sobreposades, p.e. $m/z = 1702$ representativa de $C_{44}H_{136}Si_{23}O_{22}K$ o senyals en que el la contribució d'un dels oligòmers sigui molt petita, per exemple $m/z = 1706$ per $C_{41}H_{132}Si_{24}O_{23}K$.

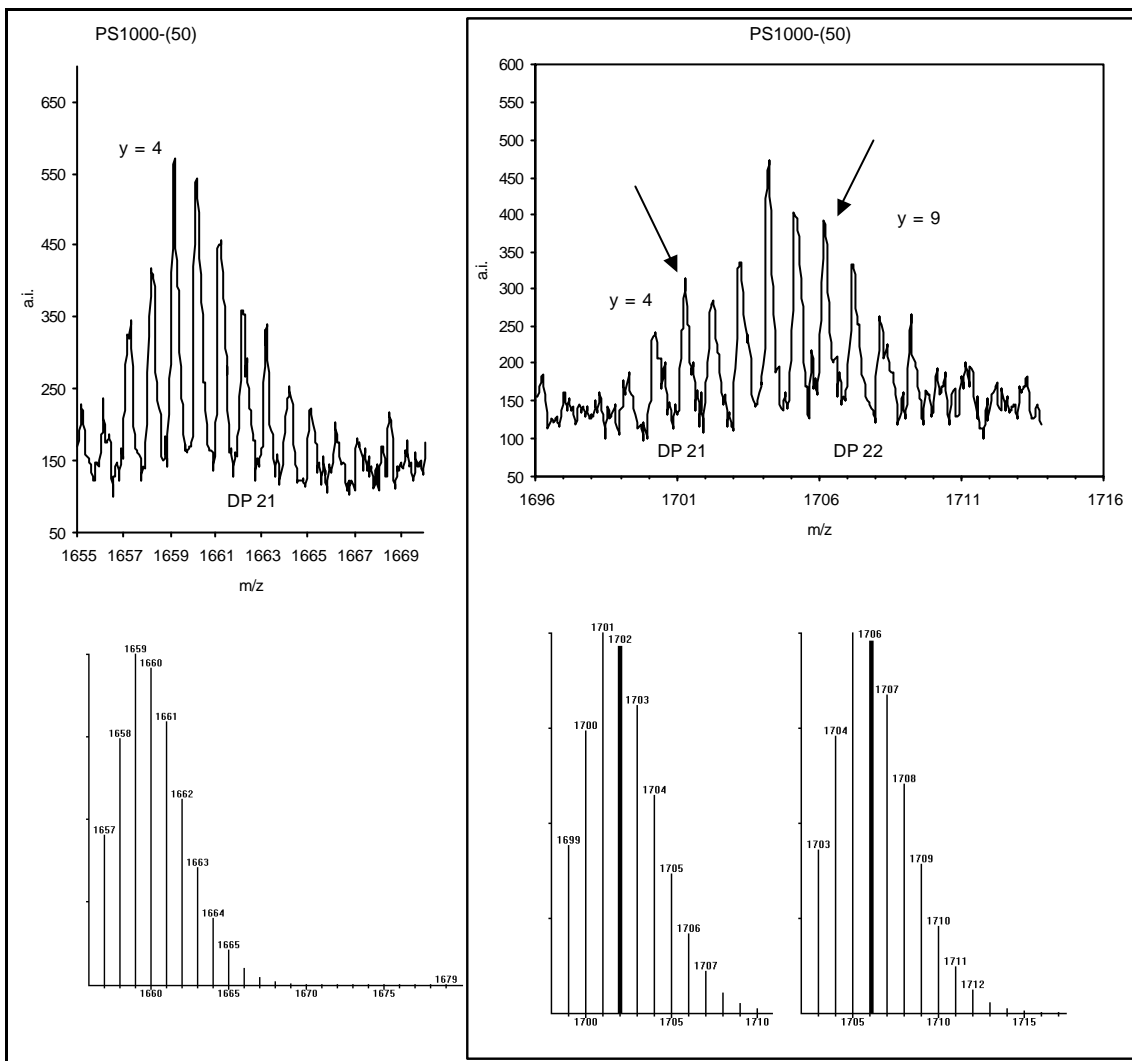


Figura IV-30: Detall de l'espectre MALDI-TOF-MS i distribució isotòpica. A l'esquerra detall d'una distribució sense sobreposament, a la dreta dues distribucions sobreposades i distinció a partir de les dues distribucions isotòpiques (en negreta els pics escollits representatius de l'oligómer).

Així, amb l'ajut del programa de simulació isotòpic que permet destriar les distribucions isotòpiques s'arriba a processar l'espectre en la representació de la distribució bivariant. En l'eix y està representada la longitud de cadena, DP, mentre en l'eix x es representa el grau de substitució, unitats D^H , i en l'eix z es detalla la intensitat de la senyal, Figura IV-31 per a PS1000-[50].

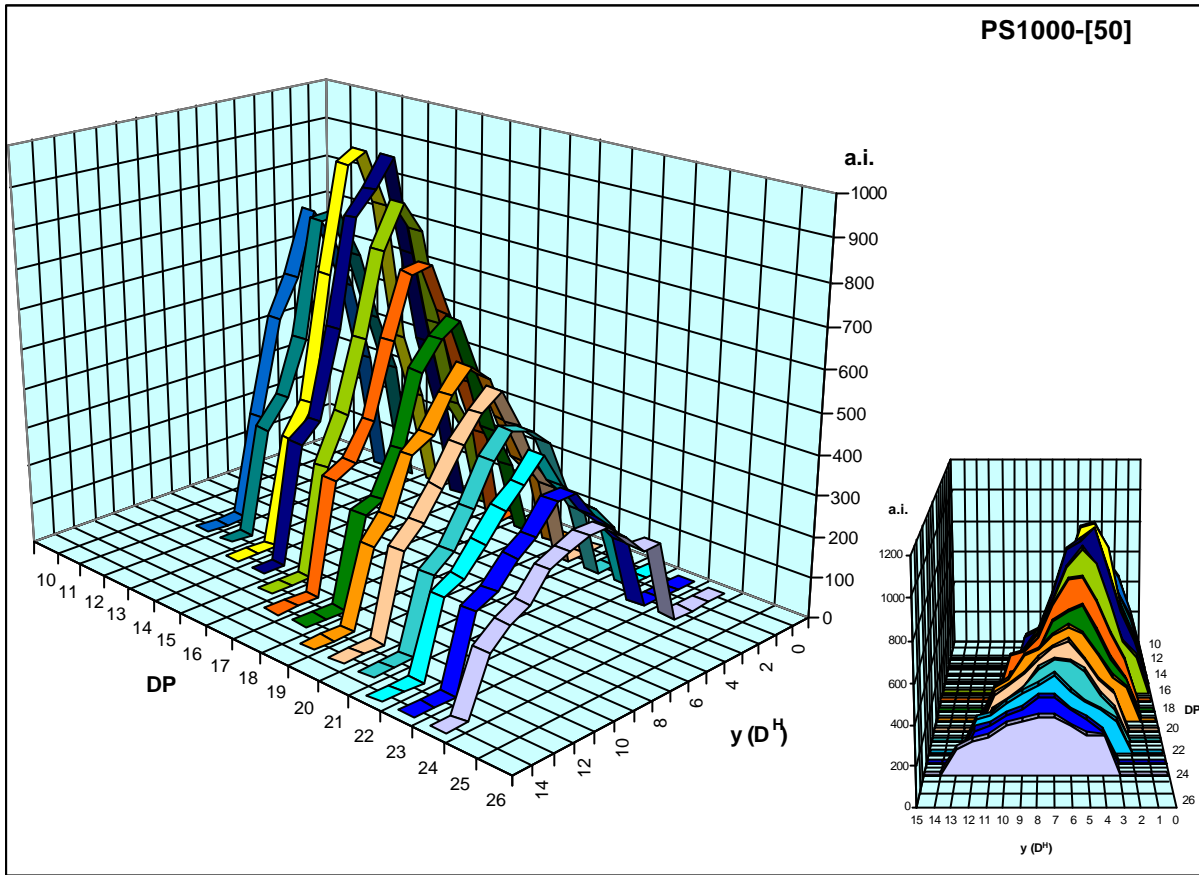


Figura IV-31: Distribució bivariant de PS1000-[50] en el rang DP= 12-24 (1000-2000 g/mol.)

de manera anàloga, en la Figura IV-32 està representada la distribució bivariant per al copolímer PS2500-[15]. La comparació entre ambdues mostra un desplaçament de la distribució cap a valors de D^H superiors en el cas de PS1000-[50], com és d'esperar d'un copolímer amb un percentatge superior d'unitats D^H . En el cas de PS2500-[15] i en el rang estudiat, un percentatge elevat d'oligòmers no presenten cap unitat D^H , estrictament no es tracta de copolímers sinó d'una distribució d'oligòmers constituents d'un polímer de tipus PDMS. La representació bivariant permet observar l'evolució del percentatge d'unitats D^H enfront DP, observant-se com disminueix el percentatge d'estructures sense cap unitat D^H en augmentar DP, reflectint la disminució de probabilitat de trobar cadenes llargues sense unitats D^H .

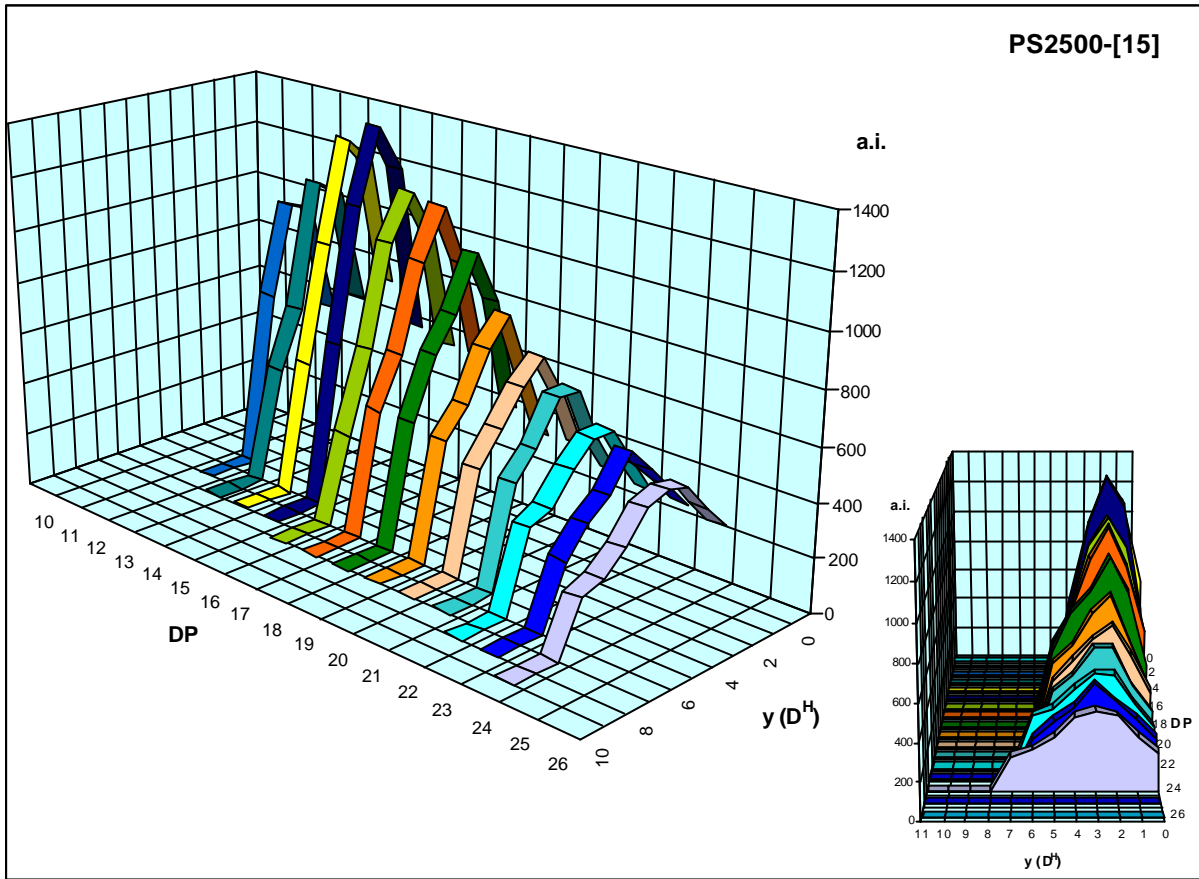


Figura IV-32: Distribució bivariant de PS2500-[15] en el rang DP= 12-24 (1000-2000 g/mol.)

La representació del % d'unitats D^H enfront DP, anàlogament al cas de les dades obtingudes per GC, origina un seguit de valors experimentals que no s'allunyen de la relació teòrica mitjana del copolímer mantenint-se constant a mesura que augmenta la longitud de cadena.

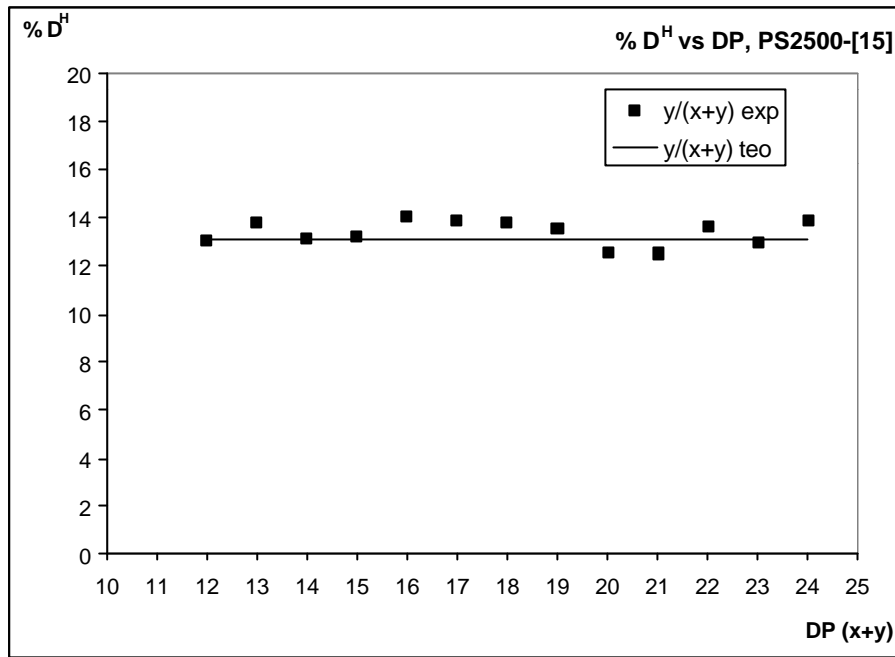


Figura IV-33: % D^H enfront DP per PS2500-[15], valors experimentals i relació teòrica.

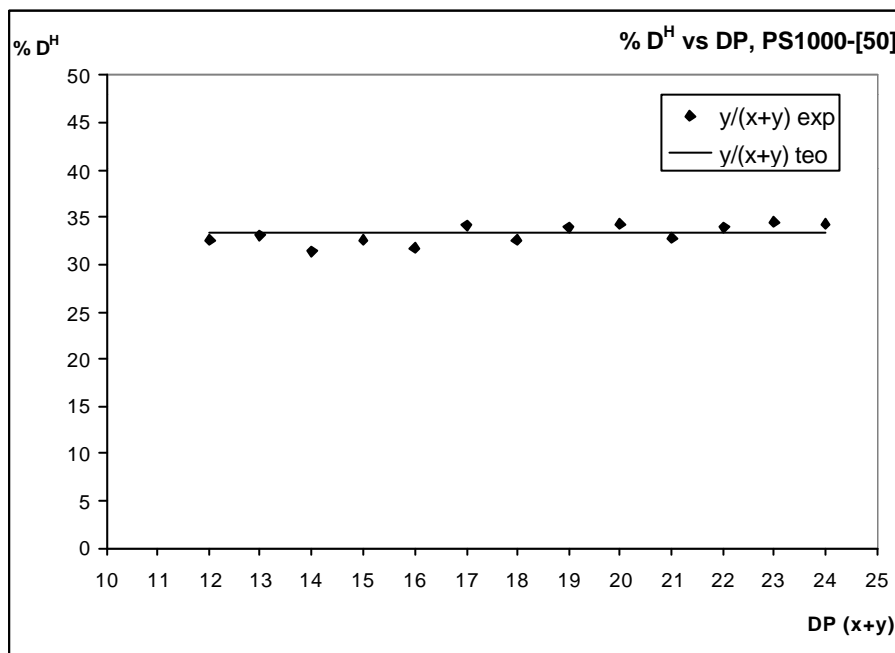


Figura IV-34: % D^H enfront DP per PS1000-[50], valors experimentals i relació teòrica.

Els valors numèrics obtinguts per PS1000-[50] són % D^H teòric 33.33 i % D^H experimental 33.22, mentre que per PS2500-[15] són % D^H teòric 13.04 i % D^H experimental 13.40.

La caracterització estructural d'aquests copolímers ha permès comprovar que la relació entre monòmers es manté constant respecte el grau de polimerització (DP). Fins aquest moment s'havia detallat en la literatura,⁴⁵ a partir de les dades de MALDI-TOF-MS, per un copolímer PDMS-co-PHMS amb un 8% d'unitats D^H que la relació monomèrica és constant enfront DP, però no s'havia estudiat per copolímers amb diferents % d'unitats D^H.

La naturalesa aleatòria en la distribució dels dos monòmers al llarg de la cadena polimèrica s'ha comprovat per ²⁹Si-RMN, essent els resultats coincidents amb els obtinguts per GC i MALDI-TOF-MS, que ofereixen un valor constant de la relació entre monòmers per qualsevol grau de polimerització, el que s'ajusta a una distribució aleatòria d'aquests. Distribucions de tipus bloc o alternada portarien a oscil·lacions en la relació entre monòmers per diferents graus de polimerització.

IV.3.2.9 CARACTERITZACIÓ DEL NOMBRE D'UNITATS D I D^H.

En el CAPÍTOL V s'obtenen estructures copolimèriques de tipus surfactant a partir de la reacció d'hidrosililació entre els poliglicols al·lílics descrits en el CAPÍTOL III i els copolímers PDMS-co-PHMS presentats en aquest capítol. Per trobar les relacions molars necessàries, s'han d'obtenir el nombre d'unitats de tipus D^H i de tipus D de cada copolímer.

Les diferents tècniques emprades en la caracterització d'algun dels copolímers escollits han mostrat que els resultats experimentals de PM i % d'unitats D^H concorden bé amb els teòrics calculats a partir de les relacions molars entre els reactius de partida. En la Taula IV-12 es detallen el nombre de monòmers de cada tipus per cadascun dels copolímers sintetitzats, de manera que es puguin calcular fàcilment les relacions molars per la síntesi de copolímers surfactants en el CAPÍTOL V.

	[y/x] teòric	x (D)	y (D ^H)	PM teòric
PS1000-[5]	5	11,02	0,59	1013
PS1000-[11]	11	10,74	1,14	1025
PS1000-[21]	21	10,21	2,17	1048
PS1000-[32]	32	9,73	3,10	1068
PS1000-[40]	40	8,55	3,42	1000
PS1000-[50]	50	8,06	4,03	1000
PS1000-[60]	60	7,62	4,57	1000
PS2500-[5]	5	1,52	30,36	2500
PS2500-[10]	10	2,92	29,23	2500
PS2500-[15]	15	4,23	28,17	2500
PS2500-[20]	20	5,44	27,19	2500
PS2500-[30]	30	7,62	25,41	2500
PS2500-[40]	40	9,54	23,86	2500
PS2500-[50]	50	11,24	22,48	2500
PS2500-[60]	60	12,75	21,25	2500
PS5000-[5]	5	3,14	62,83	5000
PS5000-[10]	10	6,05	60,48	5000
PS5000-[15]	15	8,74	58,29	5000
PS5000-[20]	20	11,25	56,26	5000
PS5000-[40]	40	19,75	49,37	5000
PS5000-[50]	50	23,26	46,52	5000
PS5000-[60]	60	26,39	43,98	5000

Taula IV-12: Recull dels valors teòrics d'unitats D i D^H dels PDMS-co-PHMS sintetitzats.

IV.4 EXPERIMENTAL.

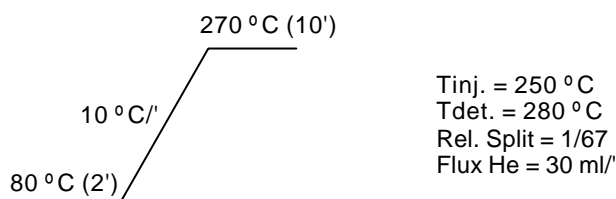
IV.4.1 MÈTODES GENERALS.

Espectroscòpia FT-IR, model Mattson Satellite i Nicolet Avatar 360. En els espectres s'especifica si s'han portat a terme amb pastilla de KBr o amb finestra de NaCl. Espectroscòpia RMN, espectrofotòmetre Bruker DPX200 Model Avance (4.7 T) del Servei de Ressonància Magnètica Nuclear de la Universitat de Girona. El dissolvent emprat ha estat el cloroform deuterat (Merck, >98.8%) i s'ha referenciat l'espectre respecte la senyal del cloroform no deuterat en ^1H -RMN i ^{13}C -RMN. Referència interna en ^{29}Si -RMN. Cromatografia de Gasos, cromatògraf Shimadzu GC-17A i cromatògraf Hewlett-Packard HP 4890A, ambdós amb detectors de tipus FID. Columnes 5% fenilmetilsiloxà HP -5 (15m×0.53mm×1.5µm) i Zorbax SB5 en el cromatògraf Hewlett-Packard i Tracer TRB5 (30m×0.25mm×0.25µm) en el cromatògraf Shimadzu. Cromatografia de Gasos-Espectrometria de Masses, aparell ThermoQuest Trace GC2000 Series, equipat amb una columna DB-5 (30m×0.25mm×0.25µm). Espectrometria MALDI-TOF-MS. Espectròmetre Brücker, polarització positiva. Cromatografia d'exclusió per mida (GPC). Cromatògraf de líquids Waters 2190 (Alliance) amb programa d'adquisició de dades Millennium³² (GPC software). Columnes Styragel HR1 + Styragel HR3 en sèrie (300×7.8 mm) Waters Cromatografia. Detector: Índex de refracció Knauer. Eluent: THF. Temperatura ambient. Flux: 0.90 ml/min. Injecció: 100 µl.

IV.4.2 DISSOLVENTS I REACTIUS

Els dissolvents usats en les extraccions d'alguns dels productes sintetitzats han estat dissolvents comercials amb qualitat PA, PS o PRS. En l'obtenció de poli(dimetilsiloxans) lineals per polimerització aniónica s'ha usat THF sec sobre Na i amb benzofenona d'indicador, i tolué assecat sobre Na, destil·lat i guardat sota nitrogen i tamís molecular (4 A) per preparar les dissolucions diluïdes d'alguns dels reactius usats. Els reactius comercials usats sense purificació prèvia han estat: Celite 545 (SdS), Butil liti 1.6M en hexà (Merck). Alguns reactius han estat purificats abans de ser usats: Clortrimetilsilà ((CH_3)₃SiCl), destil·lat i guardat sota nitrogen, hexametilsiloxà 85 % (Aldrich). 4 hores a reflux amb CaH_2 , destil·lat sota nitrogen i arrossegat amb tolué anhidre fins obtenir solucions de concentració coneguda. Altres reactius utilitzats han estat mostres comercials subministrades per diferents empreses. Resina de poliestirè sulfonat

AMBERLYST 15 0.3-1.2 mm (1.6 mval/ml); Merck i resina de poliestirè sulfonat DOWEX Monosphere M-31H; Dow Chemical, ambdues han estat emmagatzemades a l'estufa a 80 °C abans de ser utilitzades en tractar-se de productes higroscòpics. Poli(hidrometilsiloxà), PHMS, (Oli Baysilone MH-15; Bayer). $M(D^H)_{40}M$. S'ha comprovat l'estructura química per espectroscòpia 1H -RMN i ^{29}Si -RMN. La integració relativa de les senyals corresponents als grups D^H respecte els grups terminals M en permet la determinació estructural. Octametilciclotetrasiloxà (Fluid 244; Dow Corning Corp.). $[(CH_3)_2SiO]_4$, D_4 . A partir d'anàlisis per cromatografia GC s'ha determinat la relació entre les diferents espècies cícliques.



Producte	TR. (min)	%
$[(CH_3)_2SiO]_4$	2.06	98
$[(CH_3)_2SiO]_5$	4.46	2
$[(CH_3)_2SiO]_6$	7.04	tr

Hexametildisiloxà (Fluid 200, 0.65 cps; Dow Corning Corp.). $(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$. En les mateixes condicions cromatogràfiques se'n determina la puresa.

Producte	TR. (min)	%
$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3$	0.39	99
$(CH_3)_3SiOSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_3$	1.10	tr

IV.4.3 SÍNTESI DE POLI(DIMETILSILOXANS) PER POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA.

IV.4.3.1 Síntesi de $nBuD_{30}M$.

Es purga un matrès schlenk aplicant alternativament buit (10^{-3} mmHg)/nitrogen i es deixa sota pressió de nitrogen. Es prepara un bany d'aigua gel en un vas dewar que permeti mantenir-lo durant tota una nit. Es submergeix el schlenk en aquest bany i

s'esperen 5 minuts a que assoleixi els 0 °C. Seguidament s'afegeixen 15 ml de THF i 0.5 ml (0.8 mmol) de Butil liti 1.6 M en hexà moment en que la solució agafa una coloració groga. S'afegeixen 7.1 ml (8 mmol) d'una solució al 25 % de hexametilciclotrisiloxà (D₃) en tolué i s'observa que la coloració desapareix, indicatiu de l'inici de la reacció. Es deixa la reacció durant 24 h a 0 °C. Es procedeix a aturar la reacció afegint 2 ml (1.6 mmol) d'una solució de clortrimetilsilà en tolué (1/10, v/v). Es deixa en agitació 30 min. a 0 °C i s'evapora el dissolvent a la línia de buit fins que s'observi aparició de precipitat. En aquest punt s'afegeixen 8 ml de tolué i es filtra el cru de reacció sobre una placa porosa. Es renta el filtrat amb 8 ml més de tolué. S'evapora el dissolvent a pressió reduïda i finalment a la línia de buit per eliminar-lo totalment. S'obtenen 1.5 g (85%) d'un oli incolor, poc viscos que es caracteritza per espectroscòpia IR i RMN.

IR (pastilla de NaCl) [cm⁻¹]: 2962i, 2905m, 1446d, 1412m, 1260i, 1092i, 1026i, 801i, 701m.

¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃), δ (ppm): (-)0.19 - 0.40 (s, 183-195H), 0.56-0.62 (m, 2H), 0.89-0.97 (t, 3H), 1.30-1.41 (m, 4H).

²⁹Si RMN (39.76 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 7.67 (Si, M), 7.32 (Si, M), (-)21.2 (Si, D).

IV.4.3.2 Síntesi de nBuD₁₆M.

Mateixes condicions i quantitats que en l'obtenció de nBuD₃₀M, però es deixa evolucionar la reacció 6 hores, moment en que s'afegeix el clortrimetilsilà. S'obtenen 880 mg d'un oli incolor, poc viscos que és caracteritzat per espectroscòpia IR i RMN. No es calcula el rendiment perquè no s'ha deixat assolir una conversió total. Els espectres obtinguts són iguals als de nBuD₃₀M, però difereix la relació entre les integrals de les diferents senyals.

IV.4.3.3 Síntesi de nBuD_{4,5}M^H.

Emprant les mateixes condicions de reacció descrites, s'utilitzen 0.5 ml (0.8 mmol) de nBuLi 1.6 M en hexà 7.5 ml de THF, 0.6 g (1.1 mmol) de la solució D₃/tolué 40% (p/p) i 1.7 ml (1.6 mmol) de la solució clordimetilsilà/tolué (1/10, v/v). S'obtenen 330 mg (93%) d'un oli incolor, que és caracteritzat per espectroscòpia RMN.

¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 0.06-0.13 (s, 27H), 0.20-0.25 (d, 6H), 0.58-0.61 (m, 2H), 0.89-0.96 (t, 3H), 1.31-1.38 (m, 4H), 4.71-4.77 (sept., 1H)

IV.4.3.4 Síntesi de nBuD₁₁M^H.

Igual que en el cas anterior, s'utilitzen 0.56 ml (0.9 mmol) de nBuLi 1.6 M en hexà 15 ml de THF, 4 g (4.5 mmol) d'una solució D₃/toluè al 25 % (p/p) i 1.7 ml (1.6 mmol) d'una solució de clordimetilsilàtoluè (1/10, v/v). S'obtenen 977 mg (97 %) d'un oli incolor, caracteritzat per espectroscòpia RMN.

¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 0.09-0.14 (s, 66H), 0.22-0.24 (d, 6H), 0.57-0.62 (m, 2H), 0.90-0.98 (t, 3H), 1.31-1.42 (m, 4H), 4.71-4.80 (sept, 1H).

¹³C{¹H} RMN (50.3 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 0.2-1.8 (CH₃), 13.8 (CH₃), 18.0 (CH₂), 25.5 (CH₂), 26.3 (CH₂).

²⁹Si RMN (39.76 MHz, CDCl₃), δ (ppm): (-)22.0 (Si, D), (-)6.9 (Si, M'), 7.6 (Si, M).

IV.4.3.5 Síntesi de nBuD_{21.7}M^H.

En aquest cas, les quantitats de reactius usades són 0.5 ml (0.8 mmol) de nBuLi 1.6 M en hexà 15 ml de THF, 3 g (5.4 mmol) d'una solució D₃/toluè al 40 % (p/p) i 1.7 ml (1.6 mmol) d'una solució de clordimetilsilàtoluè (1/10, v/v). S'obtenen 1.30 g (76 %) d'un oli incolor, caracteritzat per espectroscòpia RMN.

¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 0.09-0.14 (s, 130H), 0.22-0.24 (d, 6H), 0.57-0.62 (m, 2H), 0.90-0.98 (t, 3H), 1.31-1.42 (m, 4H), 4.71-4.80 (sept, 1H).

¹³C{¹H} RMN (50.3 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 0.2-1.8 (CH₃), 13.8 (CH₃), 18.0 (CH₂), 25.4 (CH₂), 26.4 (CH₂).

²⁹Si RMN (39.76 MHz, CDCl₃), δ (ppm): (-)21.8 (Si, D), 7.7 (Si, M).

IV.4.3.6 Estudi cinètic.

Les quantitats de reactius emprades són 30 ml de THF, 0.5 ml (0.8 mmol) de nBuLi 1.6 M en hexà i 8.5 ml (9.6 mmol) d'una solució al 25 % de D₃ en tolué. A les 3 hores de reacció s'extreuen 10 ml de la solució amb xeringa i es transvasen a un schlenk purgat i sota pressió de nitrogen. A aquesta schlenk s'addicionen 0.5 ml (0.46 mmol) d'una solució preparada de clordimetilsilà en tolué (1/10 v/v) i es deixa 30' a 0 °C. En aquest moment, s'evapora parcialment el dissolvent fins a l'aparició de precipitat (LiCl), i s'afegeixen 5 ml de tolué. Es filtra sobre un llit de celita i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. L'oli obtingut presenta coloració groga. Es segueix un procediment de purificació que consta de la dissolució de l'oli en hexà i de la filtració sobre un llit de sílica. S'evapora

el dissolvent del filtrat i s'acaben obtenint 182 mg d'un oli incolor. A les 6 hores de reacció s'extreu una altre alíquota de 10 ml i es procedeix a aturar la reacció d'igual manera a la descrita anteriorment. Es segueix el mateix procediment a les 9 hores i a les 24 hores. S'obtenen 346 mg i 183 mg respectivament d'olis incolor. Tots els productes es caracteritzen per espectroscòpia RMN, i les fraccions obtingudes de l'extracció de les 9 hores i les 24 hores es caracteritzen també per espectroscòpia IR. Presenten les mateixes senyals i únicament es diferencien per les relacions d'integració.

IR (pastilla de NaCl) [cm^{-1}]: 2963i, 2906m, 2128m, 1444d, 1412m, 1260i, 1092i, 1031i, 911m, 864i, 802i, 700m.

^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 0.07 - 0.17 (s, $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$), 0.22 (d, $(\text{CH}_3)_2\text{SiH}$), 0.56-0.62 (m, 2H), 0.89-0.97 (t, 3H), 1.30-1.41 (m, 4H), 4.70-4.78 (sept, SiH).

^{29}Si RMN (39.76 MHz, CDCl_3), δ (ppm): (-)22.0 (Si, D), (-)6.9 (Si, M'), 7.6 (Si, M).

IV.4.4 SÍNTESI DE COPOLÍMERS PDMS-*co*-PHMS.

Les reaccions s'han portat a terme en un baló de dues boques equipat amb un refrigerant de reflux, escalfat exteriorment en un bany de silicona termostatitzat. Un experiment model consisteix en afegir en el baló un 3% en pes sobre la resta de reactius de la resina de poliestirè àcida. Es purga el muntatge al buit (10^{-3} mm Hg) durant 15' i seguidament es deixa sota pressió positiva de N_2 . S'afegeix 1g (0.39 mmol) del poli(hidrometilsiloxà), 21.73 g (0.294 mol) d'octametilsiloxà i 4.25 g (26 mmol) de hexametildisiloxà s'escalfa el bany de silicona a 80 °C i es deixa evolucionar la reacció durant 10 hores. El cru de reacció es filtra per gravetat si la viscositat ho permet, o bé amb una placa porosa i al buit quan els productes presenten una viscositat elevada. S'eliminen les fraccions volàtils (PDMS i PDMS-*co*-PHMS cíclics i lineals de baix pes molecular) del cru de reacció per destil·lació al buit (10^{-3} mm Hg) a 100 °C durant 3 hores, excepte en el cas dels PDMS-*co*-PHMS de PM = 500 g/mol. Els productes així obtinguts són olis amb diferents viscositats, transparents i incolor. Es caracteritzen per espectroscòpia IR i RMN, per espectrometria MALDI-TOF i per cromatografia GC, GC-MS i GPC.

IV.4.4.1 SÍNTESI DE PDMS-*co*-PHMS DE PM = 500 g/mol.

Els productes s'han sintetitzat seguint el mètode general de síntesi per aquests

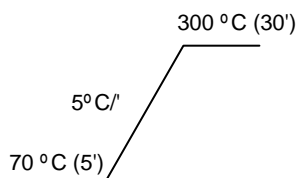
productes. En la Taula IV-13 es detallen les quantitats emprades de cada reactiu, el PM teòric i la relació molar [y/x] teòrica.

Codi	PHMS			D ₄			MM		[y/x]	PM
	pes (g)	mmol	mol Si-H	pes (g)	mol D ₄	mol D	pes (g)	mol		
PS500-[6]	1	0,39	0,016	20,12	0,068	0,272	10,72	0,066	6	478
PS500-[11]	2	0,78	0,031	20,12	0,068	0,272	11,02	0,068	11	482
PS500-[23]	4	1,56	0,062	20,12	0,068	0,272	11,63	0,072	23	487
PS500-[34]	6	2,34	0,094	20,12	0,068	0,272	12,24	0,076	34	492
PS500-[46]	8	3,12	0,125	20,12	0,068	0,272	12,84	0,079	46	497

Taula IV-13: Síntesi de PDMS-co-PHMS de PM = 500 g/mol. Reactius i quantitats utilitzats.

En aquest cas no s'ha optat per eliminar les fraccions més volàtils per destil·lació al buit degut a l'elevada volatilitat de bona part de les estructures de més baix PM. Els productes obtinguts són olis de baixa viscositat, incoloros i transparents i s'han obtingut amb rendiments elevats, usualment entre un 85 i un 90%. S'han caracteritzat per espectroscòpia IR i per cromatografia GC i GC-MS.

GC. (Zorbax ZB-5, 30m×0.25mm×0.25µm).



Tinj. = 250 °C
Tdet. = 300 °C
Rel. Split = 1/67
Flux He = 30 ml'

IR (pastilla de NaCl) [cm⁻¹]: 2962i, 2904d, 2156m-i, 1445d, 1412m, 1260i, 1090-1026b.a., 912i, 802i, 759m, 688m

L'anàlisi cromatogràfic d'aquests copolímers és complex i està detallat en l'apartat IV.3.2.3.

IV.4.4.2 SÍNTESI DE PDMS-co-PHMS DE PM = 1000 g/mol.

Els productes s'han sintetitzat seguint el mètode general de síntesi per aquests productes. En la Taula IV-14 es detallen les quantitats emprades de cada reactiu, el PM teòric i la relació molar [y/x] teòrica.

Codi	PHMS			D ₄			MM		[y/x]	PM
	pes (g)	mmol	mol Si-H	pes (g)	mol D ₄	mol D	pes (g)	mol		
PS1000-[5]	1	0,39	0,016	21,73	0,073	0,294	4,253	0,026	5	1013
PS1000-[11]	2	0,78	0,031	21,73	0,073	0,294	4,304	0,027	11	1025
PS1000-[21]	4	1,56	0,062	21,73	0,073	0,294	4,407	0,027	21	1048
PS1000-[32]	6	2,34	0,094	21,73	0,073	0,294	4,510	0,028	32	1068
PS1000-[40]	8	3,12	0,125	23,107	0,078	0,312	5,410	0,033	40	1000
PS1000-[50]	10	3,90	0,156	23,107	0,078	0,312	5,646	0,035	50	1000
PS1000-[60]	12	4,68	0,187	23,107	0,078	0,312	5,881	0,036	60	1000

Taula IV-14: Síntesi de PDMS-co-PHMS de PM = 1000 g/mol. Reactius i quantitats utilitzats.

Els productes obtinguts són olis de baixa viscositat, incolors i transparents i s'han obtingut amb rendiments elevats, usualment entre un 85 i un 90%. S'han caracteritzat per espectroscòpia IR i RMN, per espectrometria MALDI-TOF i per cromatografia GPC. Les dades espectroscòpiques d'IR i la seva assignació són iguals a les ja detallades per als copolímers de PM = 500 g/mol.

¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃): 0.10 ppm (s, CH₃Si), -0.18 i 0.41 (satèl·lits, J_{H-13C} = 240 Hz), 4.715 (m, H-Si), 4.14 i 5.34 (satèl·lits, J_{H-29Si} = 118 Hz).

²⁹Si RMN (39.76 MHz, CDCl₃), δ (ppm): -37.5 a -36.3 ((CH₃)(H)SiO), -21.9 a -20.0 ((CH₃)₂SiO), 7.29 a 9.60 ((CH₃)₃SiO).

GPC (Columnes Styragel HR1 + Styragel HR3 sèrie, detector RI, eluent THF, dissolució 6% analit en THF). Patrons poliestirè 2 mg/ml en THF (9100, 5970, 2630, 418 uma).

Mostra	MP (uma).
PS1000-[30]	877
PS1000-[40]	928
PS1000-[50]	927

MALDI-TOF: Aparell Brücker, polarització positiva. Trifluoroacetat potàssic com agent cationitzant i DHB (100 mg/ml) com a matriu. S'ha optimitzat una concentració 20 mg/ml de PS1000-[50] en THF. S'obtenen els resultats de pesos moleculars segons la relació m/z + 39 (K⁺), essent z la càrrega positiva, en tots els casos igual a 1. Els resultats es detallaran en l'apartat IV.3.2.8.

IV.4.4.3 SÍNTESI DE PDMS-*co*-PHMS DE PM = 2500 g/mol.

Els productes s'han sintetitzat seguint el mètode general de síntesi per aquests productes. En la Taula IV-15 es detallen les quantitats emprades de cada reactiu, el PM teòric i la relació molar [y/x] teòrica.

Codi	PHMS			D ₄			MM		[y/x]	PM
	pes (g)	mmol	mol Si-H	pes (g)	mol D4	mol D	pes (g)	mmol		
PS2500-[5]	1	0,39	0,016	23,107	0,078	0,312	1,603	9,89	5	2500
PS2500-[10]	2	0,78	0,031	23,107	0,078	0,312	1,604	9,90	10	2500
PS2500-[15]	3	1,17	0,047	23,107	0,078	0,312	1,606	9,91	15	2500
PS2500-[20]	4	1,56	0,062	23,107	0,078	0,312	1,608	9,92	20	2500
PS2500-[30]	6	2,34	0,094	23,107	0,078	0,312	1,611	9,95	30	2500
PS2500-[40]	8	3,12	0,125	23,107	0,078	0,312	1,614	9,97	40	2500
PS2500-[50]	10	3,90	0,156	23,107	0,078	0,312	1,618	9,99	50	2500
PS2500-[60]	12	4,68	0,187	23,107	0,078	0,312	1.621	1,00	60	2500

Taula IV-15: Síntesi de PDMS-*co*-PHMS de PM = 2500 g/mol. Reactius i quantitats utilitzats.

Els productes obtinguts són olis viscositat mitja, incoloros i transparents i s'han obtingut amb rendiments elevats, usualment entre un 85 i un 90%. S'han caracteritzat per espectroscòpia IR i RMN, per espectrometria MALDI-TOF i per cromatografia GPC. Les dades espectroscòpiques d'IR i RMN són iguals a les ja detallades per als copolímers PDMS-*co*-PHMS anteriorment descrits. Es detallen les dades extretes de l'espectre de ¹³C-RMN per al copolímer PS2500-[20].

¹³C{¹H} RMN (50.3 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 0.84-1.77 (CH₃Si).

GPC (Columnes Styragel HR1 + Styragel HR3 sèrie, detector RI, eluent THF, dissolució 2% analit en THF). Patrons poliestirè 2 mg/ml en THF (9100, 5970, 2630, 418 uma).

Mostra	MP (uma).
PS2500-[10]	6588
PS2500-[15]	6726
PS2500-[20]	6732

MALDI-TOF: S'ha optimitzat una concentració 50 mg/ml de PS2500-[15] en THF. S'obtenen els resultats de pesos moleculars segons la relació m/z + 39 (K⁺), essent z la

càrrega positiva, en tots els casos igual a 1. Els resultats es detallaran en l'apartat IV.3.2.8.

IV.4.4.4 SÍNTESI DE PDMS-co-PHMS DE PM = 5000 g/mol.

Els productes s'han sintetitzat seguint el mètode general de síntesi per aquests productes. En la Taula IV-16 es detallen les quantitats emprades de cada reactiu, el PM teòric i la relació molar [y/x] teòrica.

Codi	PHMS			D ₄			MM		[y/x]	PM
	pes (g)	mmol	mol Si-H	pes (g)	mol D ₄	mol D	pes (g)	mmol		
PS5000-[5]	1	0,39	0,016	23,107	0,078	0,312	0,742	4,58	5	5000
PS5000-[10]	2	0,78	0,031	23,107	0,078	0,312	0,710	4,38	10	5000
PS5000-[15]	3	1,17	0,047	23,107	0,078	0,312	0,678	4,19	15	5000
PS5000-[20]	4	1,56	0,062	23,107	0,078	0,312	0,646	3,99	20	5000
PS5000-[40]	8	3,12	0,125	23,107	0,078	0,312	0,519	3,20	40	5000
PS5000-[50]	10	3,90	0,156	23,107	0,078	0,312	0,455	2,81	50	5000
PS5000-[60]	12	4,68	0,187	23,107	0,078	0,312	0,391	2,42	60	5000

Taula IV-16: Síntesi de PDMS-co-PHMS de PM = 5000 g/mol. Reactius i quantitats utilitzats.

Els productes obtinguts són olis viscositat mitja, incoloros i transparents i s'han obtingut amb rendiments elevats, usualment entre un 85 i un 90%. Les dades espectroscòpiques d'IR i RMN són iguals a les ja detallades per els altres copolímers PDMS-co-PHMS.

GPC (Columnes Styragel HR1 + Styragel HR3 sèrie, detector RI, eluent THF, dissolució 2% analít en THF). Patrons poliestirè 2 mg/ml en THF (9100, 5970, 2630, 418 uma).

Mostra	MP (uma).
PS5000-[10]	11093
PS5000-[15]	11222
PS5000-[20]	10817

MALDI-TOF: Mateixes condicions que en el cas del copolímer PS2500-[15]. Els resultats es detallaran en l'apartat IV.3.2.8.

IV.5 ANNEX.

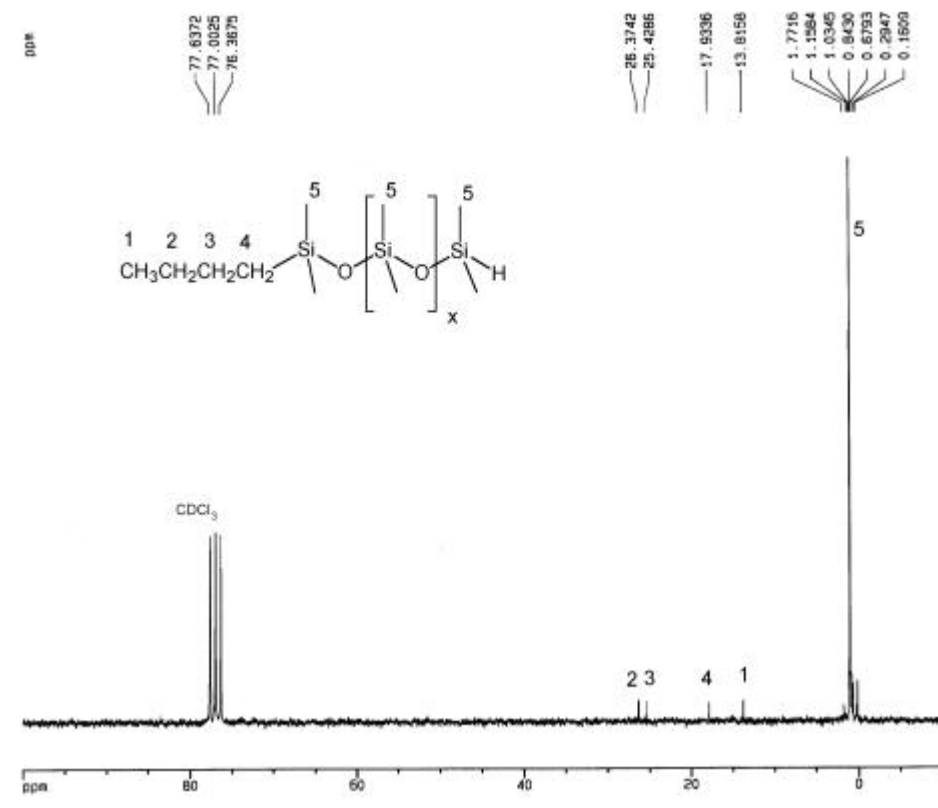


Figura A. IV-1: Espectre de ^{13}C -RMN (50.3 MHz, CDCl_3) de $n\text{Bu}(\text{D})_{22}\text{M}^1$.

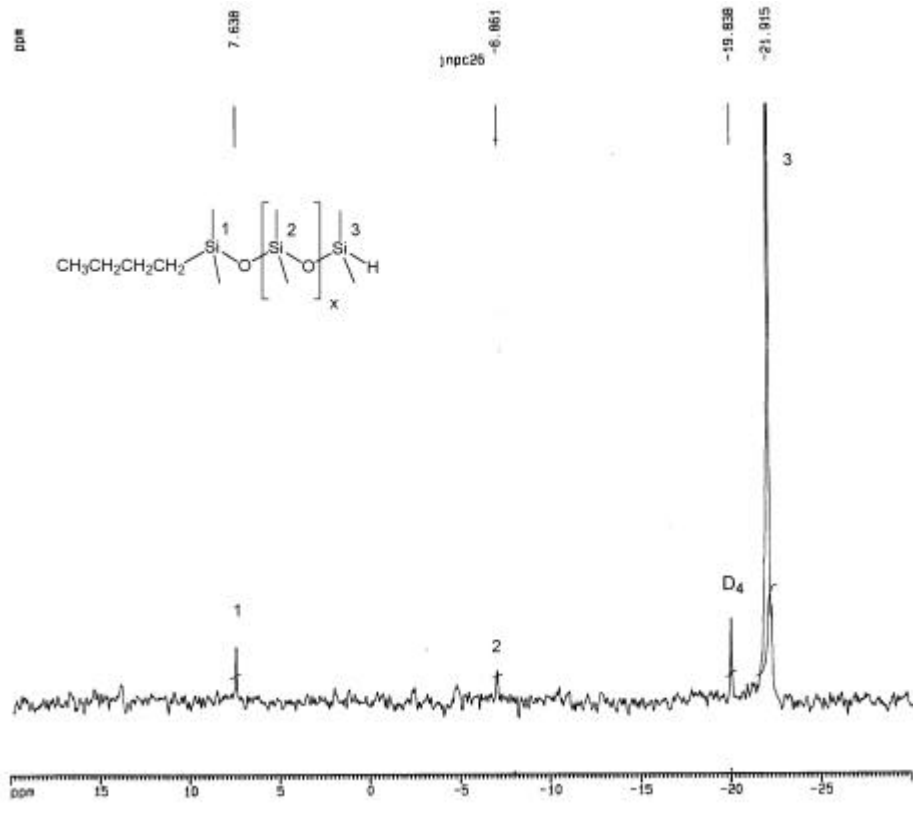


Figura A. IV-2: Espectre de ^{29}Si -RMN (39.76 MHz, CDCl_3 , seqüència dept) de $n\text{Bu}(\text{D})_{22}\text{M}^1$.

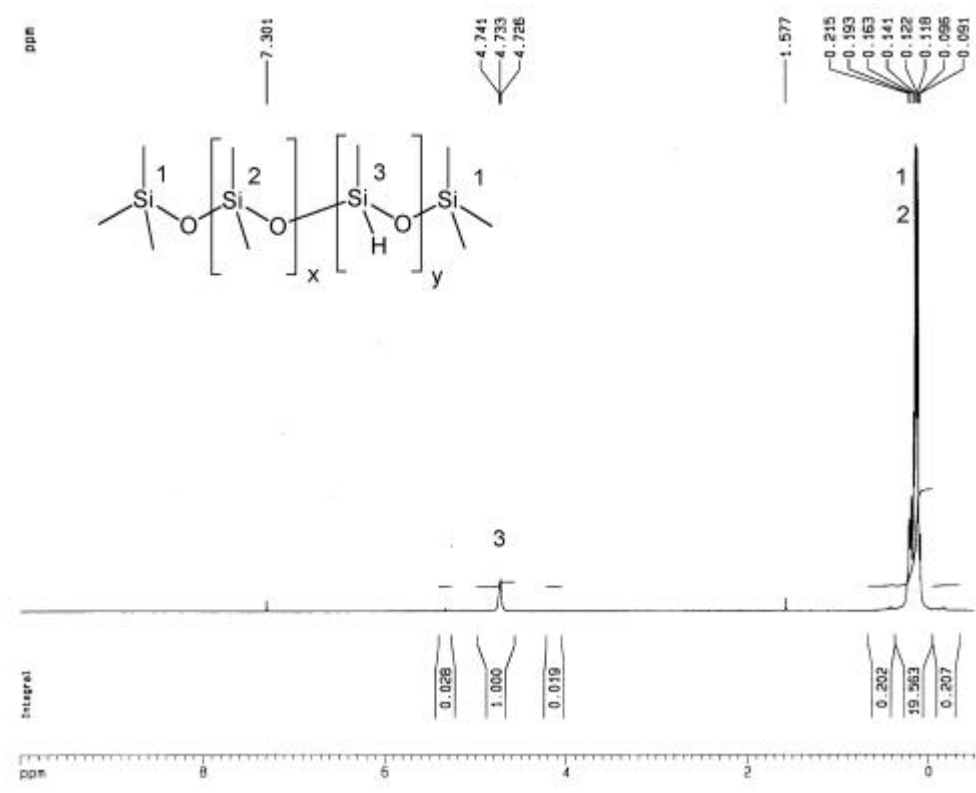


Figura A. IV-3: Espectre de $^1\text{H-RMN}$ (200 MHz, CDCl_3) del PDMS-co-PHMS PS2500-[50].

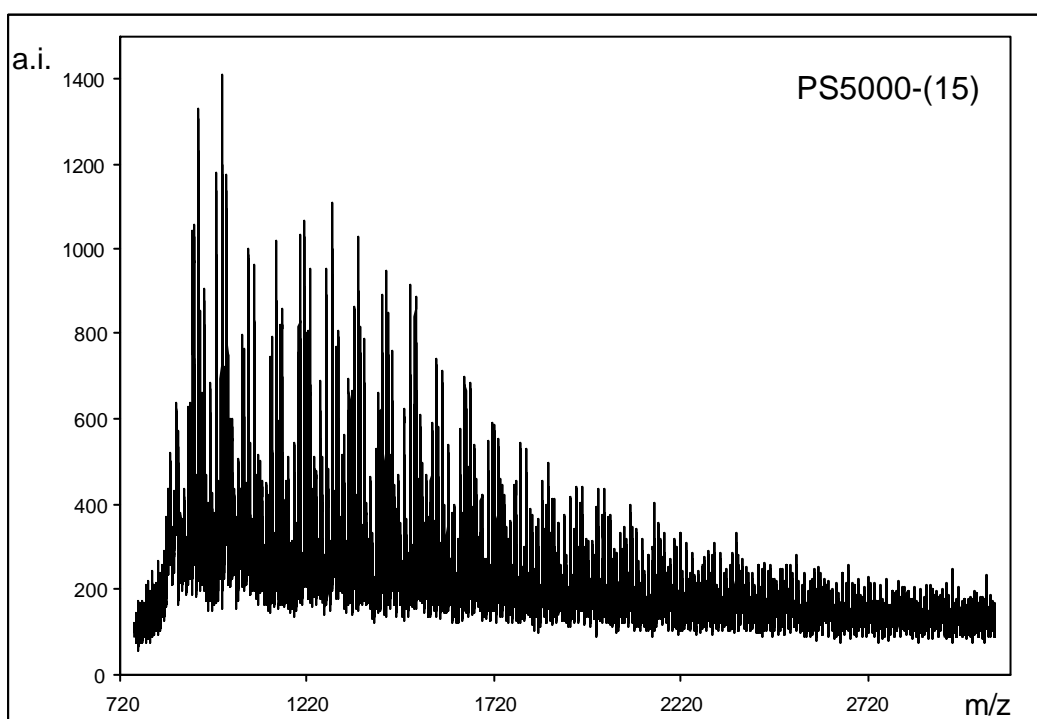


Figura A. IV-4: Espectre de MALDI-TOF-MS del copolímer PDMS-co-PHMS PS5000-[15].

IV.6 BIBLIOGRAFIA.

-
- ¹ Büchner, Schliebs, Winter, Büchel, *Industrial Inorganic Chemistry*, 4, 290.
- ² (a) E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1945**, 67, 963; (b) E. G. Rochow, *Silicon and Silicones*, Springer-Verlag, **1987**.
- ³ Y. Zhou, K. Shimizu, J. N. Cha, G. D. Stucky, D. E. Morse, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 779.
- ⁴ W. Noll, *Chemistry and Technology of Silicones*, **1968**.
- ⁵ G. Camino, S. M. Lomakin, M. Lageard, *Polymer*, **2002**, 43, 2011.
- ⁶ W. Patnode, D. F. Wilcock, *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, 68, 358.
- ⁷ G. R. Lucas, R. W. Martin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 5225.
- ⁸ P. R. Sundararajan, *Polymer*, **2002**, 43, 1691.
- ⁹ B. M. White, W. P. Watson, E. E. Barthelme, H. W. Beckham, *Macromolecules*, **2002**, 35, 5345.
- ¹⁰ M. Barrère, C. Maitre, F. Ganachaud, P. Hémerly, *Macromol. Symp.*, **2000**, 151, 359.
- ¹¹ M. Cypryk, P. Sigwalt, *Macromolecules*, **1994**, 27, 6245.
- ¹² (a) H. J. Fletcher, M. J. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, 71, 2918; (b) H. J. Fletcher, M. J. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, 71, 2922.
- ¹³ G. O. Yahaya, B. J. Brisdon, M. Maxwell, R. England, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 82, 808.
- ¹⁴ S. W. Kantor, W. T. Grubb, R. C. Osthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 5190.
- ¹⁵ Dow Corning, *Silicone Chemistry Overview*, **1997**, catàleg comercial.
- ¹⁶ G. A. Olah, X-Y. Li, Q. Wang, G. Rasul, G. K. Surya Prakash, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 8962.
- ¹⁷ M. Cypryk, Y. Apeloig, *Organometallics*, **1997**, 16, 5938.
- ¹⁸ J. K. Paulasaari, W. P. Weber, *Macromolecules*, **2000**, 33, 2005.
- ¹⁹ P. Cancouët, E. Daudet, G. Hélarly, M. Moreau, G. Sauvet, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2000**, 38, 5, 826.
- ²⁰ B. Marciniec, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Ed.VCH **1996**, 2, 487-505
- ²¹ M. Osorio-Galindo, A. Iborra-Clar, I. Alcaina-Miranda, A. Ribes-

- Greus, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, *81*, 546.
- ²² Bayer, Bayer Silicones Baysilone Fluids M, catàleg comercial.
- ²³ C. Eaborn, M. R. Harrison, D. R. M. Walton, *J. Organometal. Chem.*, **1971**, *31*, 43.
- ²⁴ T. Hiyama, T. Kusumoto, *Comprehensive Organic Synthesis*, **1991**, *8*, 763.
- ²⁵ L. N. Lewis, J. Stein, Y. Gao, R.E. Colborn, G. Hutchins, *Platinum Metals Rev.*, **1997**, *41*, (2), 66.
- ²⁶ G. G. Cameron, M. S. Chisholm, *Polymer*, **1985**, *26*, 437.
- ²⁷ A. Llobet, *Comunicació interna*, **1990**.
- ²⁸ A. T. Holohan, M. H. George, J. A. Barrie, D. G. Parker, *Macromol. Chem. Phys.*, **1994**, *195*, 2965.
- ²⁹ S. D. Brewer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1948**, *70*, 3962.
- ³⁰ V. Bellas, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 6993.
- ³¹ M. Cypryk, K. Kazmierski, W. Fortuniak, J. Chojnowski, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 1536.
- ³² D. M. Haddleton, S. A. F. Bon, K. L. Robinson, N. J. Emery, I. Moss, *Macromol. Chem. Phys.*, **2000**, *201*, 694.
- ³³ T. Suzuki, *Polymer*, **1989**, *30*, 333.
- ³⁴ J. Chojnowski, M. Cypryk, W. Fortuniak, K. Różga-Wijas, M. Scibiorek, *Polymer*, **2002**, *43*, 1993.
- ³⁵ S. Bellas, H. Iatrou, N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 6993.
- ³⁶ J. K. Paulasaari, W. P. Weber, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 6574.
- ³⁷ J. K. Paulasaari, W. P. Weber, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 5217.
- ³⁸ W. P. Weber, G. Cai, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 4355.
- ³⁹ Y. Kobayashi, E. Takahisa, M. Nakano, K. Watatani, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 1627.
- ⁴⁰ R. O. Sauer, W. J. Scheiber, S. D. Brewer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1946**, *68*, 962.
- ⁴¹ A. Ibbotson, E. J. Vichers, *Brit. 954.041*, **1964**.
- ⁴² J. D. Reedy, R. T. Robertson, *EP0976781A2*, **1992**.
- ⁴³ K. M. Lewis, S. J. Landon, J. Fis, *EP0533202A1*, **1992**.
- ⁴⁴ S-S. Hou, Y-P. Chung, Ch-K. Chan, P-L. Kuo, *Polymer*, **2000**, *41*, 3263.

- ⁴⁵ S. Servaty, W. Köhler, W.H. Meyer, C. Rosenauer, J. Spickermann, H.J. Räder, G. Wegner, A. Weier, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 2468.
- ⁴⁶ J. G. Matisons, A. Provatas, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 3397.
- ⁴⁷ R. Mercier, X. Coqueret, A. Lablache-Combier, C. Loucheux, *Eur. Polym. J.*, **1988**, *24*, 639.
- ⁴⁸ K. Rózga-Wijas, J. Chojnowski, T. Zundel, S. Boileau, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 2711.
- ⁴⁹ P.J. Madec, E. Marechal, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edn.*, **1980**, *18*, 2417.
- ⁵⁰ M. A. Buese, *Macromolecules*, **1987**, *20*, 694.
- ⁵¹ R. K. Harris, J. D. Kennedy, W. McFarlane, GROUP IV-Silicon, Germanium, Tin and Lead, 311
- ⁵² Y-M. Pai, W. P. Weber, K. L. Servis, *J. Organomet. Chem.*, **1985**, *288*, 269.
- ⁵³ R. Walkenhorst, *LC-GC Europe*, Nov. **2001**, 676.
- ⁵⁴ P. Sandra, G. Vanhoenacker, F. Lynen, L. Li, M. Schelfaut, *LC-GC Europe*, Dec. **2001**, 14.
- ⁵⁵ S. D. Cook, V. S. Sible, *Eur. Polym. J.*, **1997**, *33*, 163.
- ⁵⁶ B. Calabuig, *Química de Polímers*, **1998/1999**, curs Doctorat de Química.
- ⁵⁷ K. Huan, L. Bes, D. M. Haddleton, E. Khoshdel, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2001**, *39*, 1833.
- ⁵⁸ K. J. Wu, R. W. Odom, *Analytical Chemistry News & Features*, **1998**, *July 1*, 456A.
- ⁵⁹ M. Karas, D. Bachmann, F. Hillenkamp, *Anal. Chem.*, **1985**, *57*, 293.
- ⁶⁰ M. Karas, F. Hillenkamp, *Anal. Chem.*, **1988**, *60*, 2299.
- ⁶¹ K. Tanaka, H. Waki, Y. Ido, S. Akita, Y. Yoshida, T. Yoshida, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1988**, *2*, 151.
- ⁶² U. Bahr, A. Deppe, M. Karas, F. Hillenkamp, U. Giessmann, *Anal. Chem.*, **1992**, *64*, 2866.
- ⁶³ H. J. Räder, W. Schrepp, *Acta Polymer.*, **1998**, *49*, 272.
- ⁶⁴ G. Montaudo, M. S. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi, *Rapid Commun. Mass. Spectrom.*, **1995**, *9*, 453.
- ⁶⁵ S. M. Hunt, G. A. George, *Polym. Int.*, **2000**, *49*, 633.
- ⁶⁶ M. Barrère, F. Ganachaud, D. Bendejacq, M.-A. Dourges, C.Maitre,

P. Hémerly, *Polymer*, **2001**, 42, 7239.

⁶⁷ A. M. Belu, J. M. DeSimone, R. W. Linton, G. W. Lange, R. M. Friedman, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **1996**, 7, 11.

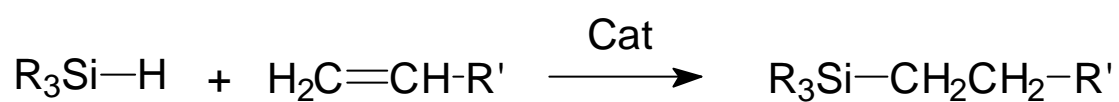
⁶⁸ M. S. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi, G. Montaudo, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1998**, 12, 519.

⁶⁹ G. Montaudo, M. S. Montaudo, C. Puglisi, F. Samperi, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1995**, 9, 1158.

⁷⁰ E. P. Maziarz, X. M. Liu, E. T. Quinn, Y-C. Lai, D. M. Ammon, G. L. Grobe, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, **2002**, 13, 170.

⁷¹ J. Chmelík, P. Konecný, J. Planeta, Z. Zdráhal, J. Vejrosta, J. Chmelík, *J. High Resol. Chromatogr.*, **2000**, 23, 502.

V CAPÍTOL V. ESTUDI SISTEMÀTIC DE LA REACCIÓ D'HIDROSILILACIÓ.



ESTUDI SISTEMÀTIC DE LA REACCIÓ D’HIDROSILILACIÓ

ÍNDEX

I	CAPÍTOL I. INTRODUCCIÓ A LA QUÍMICA DEL POLIURETÀ.	11
I.1	PERSPECTIVA HISTÒRICA.	18
I.2	APLICACIONS DE L’ESPUMA DE POLIURETÀ.	19
I.3	REACCIONS QUÍMIQUES ASSOCIADES AL PROCÉS D’ESPUMACIÓ DE POLIURETÀ.	19
I.4	ESTRUCTURA DE LES ESPUMES DE POLIURETÀ.	24
I.4.1	PROCÉS D’ESPUMACIÓ.	24
I.4.2	MORFOLOGIA ESTRUCTURAL	26
I.5	REACTIUS BÀSICS EN LA SÍNTESI DE LES ESPUMES DE POLIURETÀ.	30
I.5.1	ISOCIANATS	30
I.5.2	POLIOLS	32
I.6	ADDITIUS DEL PROCÉS D’ESPUMACIÓ.	35
I.6.1	CATALITZADORS.	35
I.6.2	ADDITIUS D’ENCREUAMENT.	38
I.6.3	ADDITIUS ESPUMANTS.	38
I.6.4	ALTRES ADDITIUS.	40
I.7	ADDITIUS SURFACTANTS DE SILICONA.	40
I.7.1	SURFACTANTS REGULADORS DE CEL·LA.	40
I.7.2	SURFACTANTS ESTABILITZADORS D’ESPUMA.	42
I.8	TIPUS DE FORMULACIONS DE POLIURETÀ.	49
I.9	BIBLIOGRAFIA.	51
II	CAPÍTOL II. OBJECTIUS.	56
III	CAPÍTOL III. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE SUBSTRATS AL·LÍCICS INSATURATS DE TIPUS POLIGLICOL.	60
III.1	RESUM	66
III.2	INTRODUCCIÓ.	67

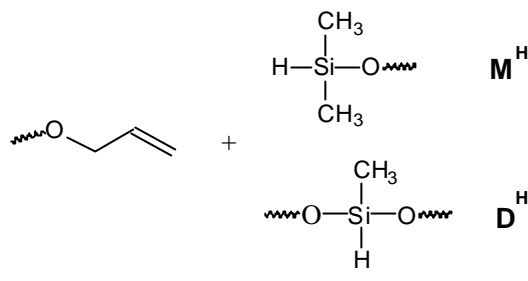
III.2.1	POLIGLICOLS. ANTECEDENTS. _____	67
III.2.2	POLÍMERS DE TIPUS POLIGLICOL. APLICACIONS, SÍNTESI ESTRUCTURA.	68
III.2.3	FUNCIONALITZACIÓ AL·LÍLICA PER A L'OBTENCIÓ DE SUBSTRATS REACTIUS ENFRONT LA HIDROSILILACIÓ. _____	69
III.2.4	MECANISMES DE DEGRADACIÓ. _____	71
III.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ. _____	74
III.3.1	CARACTERITZACIÓ PER CROMATOGRAFIA HPLC-UV DE $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$.	74
III.3.2	SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE SUBSTRATS AL·LÍLICS "MODEL"; $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ i $\text{CH}_3(\text{OC}_3\text{H}_6)_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. _____	76
III.3.3	SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE POLIGLICOLS AL·LÍLICS. INTRODUCCIÓ DEL GRUP AL·LIL EN POLIGLICOLS DE TIPUS MONO-HIDROXI TERMINALS. _____	79
III.3.4	FUNCIONALITZACIÓ DE LA POSICIÓ HIDROXÍLICA EN AL·LIL POLIGLICOLS MONOHIDROXI TERMINALS. _____	88
III.3.5	SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE NOUS EPÒXIDS. _____	91
III.3.6	ESTUDI PRELIMINAR D'OBTENCIÓ PER POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA DE NOVES ESTRUCTURES POLIGLICÒLIQUES RAMIFICADES. _____	94
III.3.7	SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE NOUS AL·LIL POLIGLICOLS D'ESTRUCTURA RAMIFICADA. _____	97
III.4	EXPERIMENTAL. _____	101
III.4.1	MÈTODES GENERALS. _____	101
III.4.2	DISSOLVENTS I REACTIUS. _____	101
III.4.3	CARACTERITZACIÓ PER HPLC-UV DE POLIETILENGLICOLS COMERCIALS.	102
III.4.4	INTRODUCCIÓ DEL GRUP AL·LIL SOBRE POSICIONS HIDROXÍLIQUES. _____	103
III.4.5	FUNCIONALITZACIÓ DE LA POSICIÓ HIDROXÍLICA. _____	106
III.4.6	CARACTERITZACIÓ PER GC I GC-MS DE POLIETILENGLICOLS FUNCIONALITZATS. _____	107
III.4.7	SÍNTESI DE NOUS EPÒXIDS PER REACCIÓ DE POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA.	108
III.4.8	NOUS POLÍMERS DE TIPUS POLIGLICOL PER POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA.	109
III.4.9	INTRODUCCIÓ DEL GRUP AL·LIL EN ELS NOUS EPÒXIDS. _____	111
III.5	ANNEX. _____	112
III.6	BIBLIOGRAFIA. _____	122
IV	CAPÍTOL IV. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE POLIHIDROSILOXANS REACTIUS. _____	126
IV.1	RESUM _____	133
IV.2	INTRODUCCIÓ. _____	133
IV.2.1	CARACTERÍSTIQUES GENERALS. _____	133

IV.2.2	POLI(DIMETILSILOXANS) NO REACTIUS. _____	134
IV.2.3	CARACTERÍSTIQUES GENERALS DE LA REACTIVITAT HIDRUR. _____	136
IV.2.4	POLI(DIMETILSILOXANS) LINEALS AMB HIDRUR TERMINAL. ESTRUCTURES $R^M D_x M^H$. _____	139
IV.2.5	COPOLÍMERS DE TIPUS POLI(DIMETILSILOXÀ)-co-POLI(HIDROMETILSILOXÀ), PDMS-co-PHMS. _____	143
IV.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ. _____	147
IV.3.1	ESTUDI DE LA REACCIÓ “AROP, ANIONIC RING OPENING POLIMERIZATION”. 147	
IV.3.2	COPOLÍMERS POLI(DIMETILSILOXÀ)-co-POLI(HIDROMETILSILOXÀ), PDMS-co-PHMS. _____	156
IV.4	EXPERIMENTAL. _____	195
IV.4.1	MÈTODES GENERALS. _____	195
IV.4.2	DISSOLVENTS I REACTIUS _____	195
IV.4.3	SÍNTESI DE POLI(DIMETILSILOXANS) PER POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA. _____	196
IV.4.4	SÍNTESI DE COPOLÍMERS PDMS-co-PHMS. _____	199
IV.5	ANNEX. _____	204
IV.6	BIBLIOGRAFIA. _____	206
V	CAPÍTOL V. ESTUDI SISTEMÀTIC DE LA REACCIÓ D’HIDROSILILACIÓ. _____	211
V.1	RESUM _____	218
V.2	INTRODUCCIÓ. _____	219
V.2.1	MECANISME DE CHALK I HARROD I CHALK-HARROD MODIFICAT. PASSOS FONAMENTALS DE QUÍMICA ORGANOMETÀL·LICA. _____	219
V.2.2	NOUS POSTULATS. MECANISME DE LEWIS. _____	222
V.2.3	ESTUDI TEÒRIC DELS MECANISMES POSTULATS. _____	225
V.2.4	CATALITZADORS. _____	225
V.2.5	APLICACIONS INDUSTRIALS RELLEVANTS DE LA REACCIÓ D’HIDROSILILACIÓ 227	
V.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ. _____	229
V.3.1	A.- SÍNTESI DE MODELS DE SURFACTANT. _____	229
V.3.2	B.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COPOLÍMERS D’ESTRUCTURA SURFACTANT. _____	243
V.3.3	C.- VISIÓ MECANÍSTICA GENERAL DE LA REACCIÓ D’HIDROSILILACIÓ. _____	289
V.4	EXPERIMENTAL. _____	293
V.4.1	MÈTODES GENERALS. _____	293

V.4.2	DISSOLVENTS I REACTIUS	293
V.4.3	A.- SÍNTESI DE MODELS DE SURFACTANT	294
V.4.4	B.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COPOLÍMERS D'ESTRUCTURA SURFACTANT.	298
V.5	ANNEX.	308
V.6	BIBLIOGRAFIA.	322
VI	CAPÍTOL VI. AVALUACIÓ DELS SURFACTANTS EN FORMULACIONS DE POLIURETÀ.	330
VI.1	RESUM	334
VI.2	INTRODUCCIÓ.	335
VI.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ.	337
VI.3.1	FORMULACIÓ DE POLIURETÀ RÍGID.	337
VI.3.2	ESPUMA DE POLIURETÀ FLEXIBLE DE TIPUS BLOC DE DENSITAT BAIXA	342
VI.4	EXPERIMENTAL.	349
VI.4.1	MÈTODES GENERALS.	349
VI.4.2	DISSOLVENTS I REACTIUS.	349
VI.5	ANNEX.	351
VI.6	BIBLIOGRAFIA.	352
VII	CAPÍTOL VII. CONCLUSIONS.	354

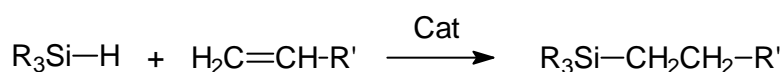
V.1 RESUM

En aquest capítol s'ha estudiat l'obtenció d'estructures copolimèriques poliglicol-poli(siloxà) per reacció d'hidrosililació entre diferents silans de naturalesa siloxàni ca i substrats al·lil èter poliglicòlics.



Esquema V-1: Esquema general dels grups involucrats en la reacció d'hidrosililació, els substrats poliglicòlics al·lil èter i les unitats siloxàniques de tipus M^H i D^H.

Els resultats i la discussió està estructurada en tres parts, totes elles amb el nexce comú de la reacció d'hidrosililació, la reacció més usual d'obtenció d'enllaços Si-C per addició d'un enllaç silici-hidrogen (Si-H) sobre un enllaç insaturat d'una olefina, (C=C).



- En la primera part s'afronta la síntesi de tres compostos per hidrosililació, en un estudi comparatiu d'aplicació de dos sistemes catalítics diferents (un d'homogeni i un d'heterogeni) a la síntesi d'estructures "model" de surfactant, estructures de PM baix i que presenten similitud estructural amb els polímers surfactants.
- La segona part del capítol detalla la síntesi de copolímers d'estructura surfactant de PM elevat. Es detalla l'obtenció d'estructures copolimèriques de tipus ABA, AB i B[A_w], on A és una estructura de tipus poliglicol i B una estructura de tipus polisiloxà. Diferents aspectes mecanístics de la reacció d'hidrosililació es posen de manifest en la síntesi d'aquests compostos. Reaccions associades a la hidrosililació com la hidrogenació d'alquens, la isomerització de substrats al·lil, la reactivitat dels isòmers vinílics enfront la hidrosililació (α-hidrosililació), la degradació de substrats vinil i la reacció de O-sililació són considerades i estudiades detalladament.
- Finalment, la tercera part del capítol pretén ser un resum mecanístic de la reacció d'hidrosililació aplicada a l'obtenció d'estructures surfactants, basat en el mecanisme

àmpliament acceptat per la reacció d'hidrosililació afegint -hi totes les reaccions observades en aquest treball. L'obtenció d'estructures surfactants és un procés industrial conegut des de inicis dels anys 50 del s. XX, però sorprenentment, fins als nostres dies no ha estat presentat cap estudi mecanístic exhaustiu, essent la majoria de treballs publicats sobre la reacció d'hidrosililació basats en molècules discretes. Amb aquesta part final pretenem mostrar una visió general de la reacció d'hidrosililació aplicada a la síntesi d'estructures polimèriques.

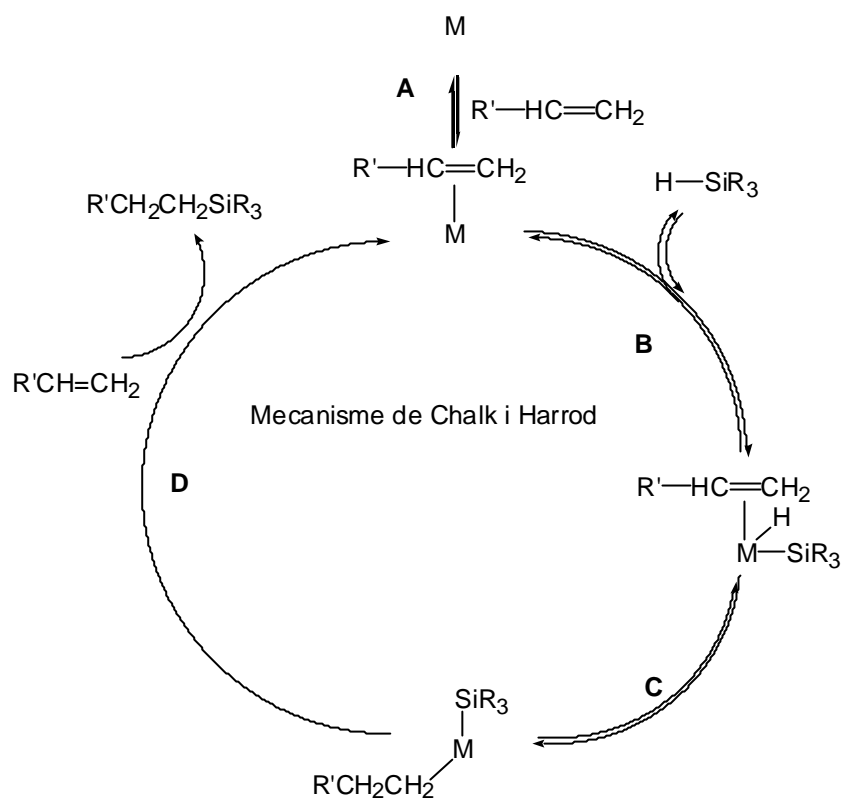
V.2 INTRODUCCIÓ.

V.2.1 MECANISME DE CHALK I HARROD I CHALK-HARROD MODIFICAT. PASSOS FONAMENTALS DE QUÍMICA ORGANOMETÀL·LICA.

La reacció d'hidrosililació (o hidrosilació)¹ descriu la reacció d'addició d'hidrurs de silici orgànics o inorgànics a enllaços múltiples, majorment carboni-carboni, carboni-oxigen i carboni-nitrogen.

La reacció, descoberta l'any 1947 per Sommer,² és un dels mètodes fonamentals tant a escala de laboratori com industrial de síntesi de compostos organosilícics. Malgrat que la reacció pot ocórrer via un mecanisme radicalari,³ molts catalitzadors (particularment complexos metàl·lics) aconsegueixen la reacció a través d'un mecanisme heterolític.

L'any 1957, Speier^{4a} presentà l'ús de l'àcid hexacloroplatínic com a precursor efectiu de la reacció catalítica homogènia. L'any 1965, Chalk i Harrod presentaren un mecanisme qualitatiu per a la reacció d'hidrosililació d'olefines catalitzada per metalls de transició seguint passos fonamentals de química organometàlica.⁵



Esquema V-2: Mecanisme de la reacció d'hidrosililació postulat per Chalk i Harrod.

El procés general representat en l'Esquema V-2 inclou:

- Activació del complex inicial en el transcurs del període d'inducció porta a l'obtenció d'un intermedi catalític que inicia el cicle de reacció;
- Coordinació del substrat al centre metàl·lic (pas **A** en l'Esquema V-2);
- Addició oxidativa de l'enllaç Si-H al centre metàl·lic, usualment Pt(II) amb configuració d^8 , (pas **B** en l'Esquema V-2);
- Inserció en *cis* del lligand en l'enllaç M-H (o migració de l'hidrur a l'alquè, pas **C**)
- Eliminació reductiva del producte i regeneració de l'espècie catalítica activa en presència de substrat insaturat, pas **D**.

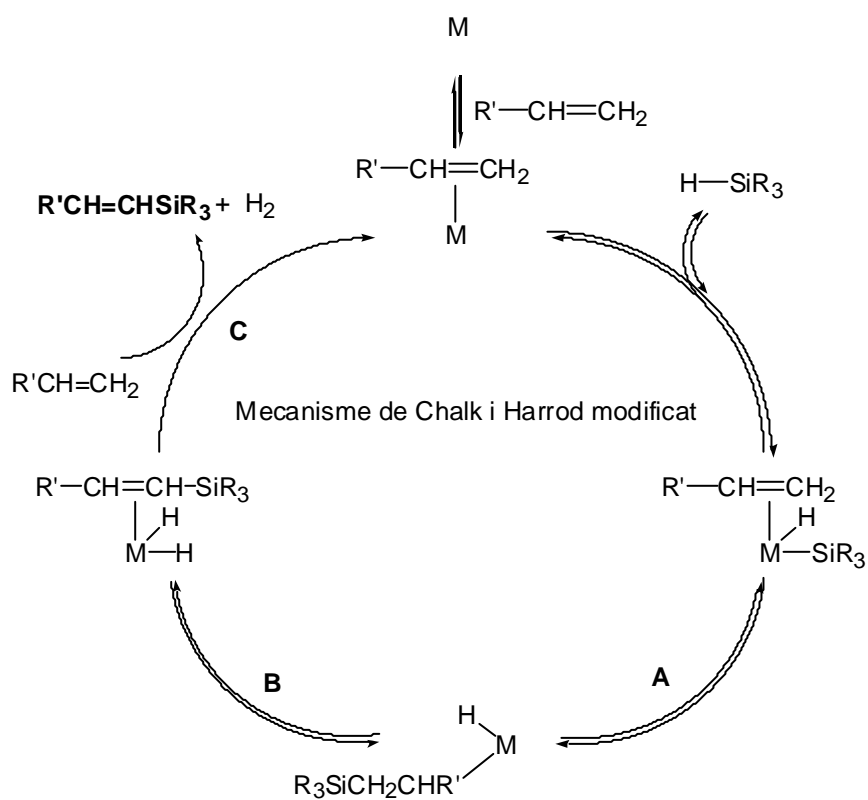
La majoria de resultats experimentals concorden amb el mecanisme general presentat per Chalk i Harrod.

La reacció d'hidrosililació transcorre usualment segons una addició anti-Markovnikov, de manera que s'obté l'isòmer lineal, malgrat que en determinades condicions s'ha descrit l'obtenció d'un α -adducte (per exemple, emprant com a substrat l'estirè,^{6,7,17a} sistemes catalítics de Pd i lligands de tipus fosfina⁸ o bé complexos de Ni). L'obtenció de l'isòmer

lineal obeeix a requeriments de tipus estèric, el pas que determina la regioselectivitat de la reacció és la inserció de l'olefina sobre l'enllaç MH (**C**). Així, es minimitzen els impediments estèrics situant el substituïent de l'olefina lluny de l'esfera de coordinació del metall.

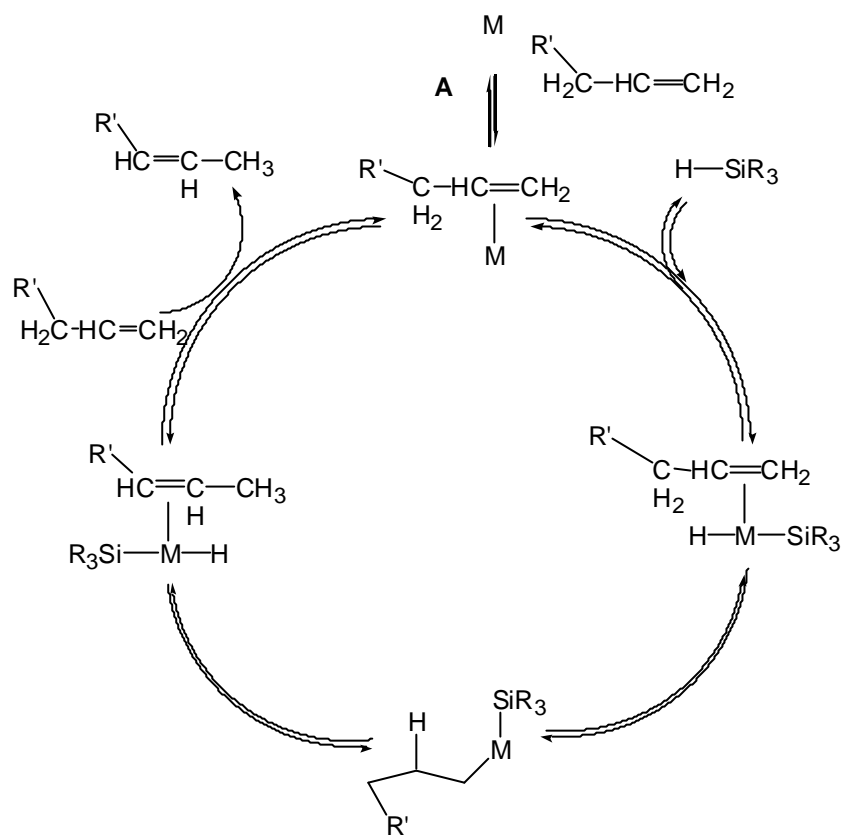
Malgrat l'àmplia acceptació del mecanisme d'hidrosililació de Chalk i Harrod, evidències experimentals de la formació de vinil silans, usualment acompanyada de l'obtenció de producte d'hidrogenació, s'han posat de manifest amb l'ús de catalitzadors de rodi,^{9a-b,10a-b} sistemes catalítics amb Pt i lligands fosfina emprant substrats insaturats electronegatius com l'estirè⁶ i algun nou complex de Ni.¹¹ Això ha fet considerar un mecanisme modificat que explica la formació d'aquests productes per reacció de sililació dehidrogenativa (Mecanisme de Chalk i Harrod modificat, Esquema V-3).

En aquest cas, el mecanisme que opera inclou la inserció de l'alquè en l'enllaç M-Si (pas **A** en l'Esquema V-3), la posterior β -eliminació produeix un complex dihidrur (pas **B** en l'Esquema V-3), que allibera el producte de dehidrosililació (sililació dehidrogenativa) per coordinació amb una nova molècula de substrat. El complex dihidrur pot produir hidrogen via eliminació reductiva o pot produir l'hidrogenació del substrat.



Esquema V-3: Obtenció de vinil silans via Chalk-Harrod modificat (mecanisme de sililació dehidrogenativa).

En general, un excés de substrat insaturat juntament a l'ús de silans amb substituents electrodonadors i de mida gran afavoreixen la sililació dehidrogenativa.¹²



Esquema V-4: Mecanisme d'isomerització d'olefines en presència d'hidrurs.

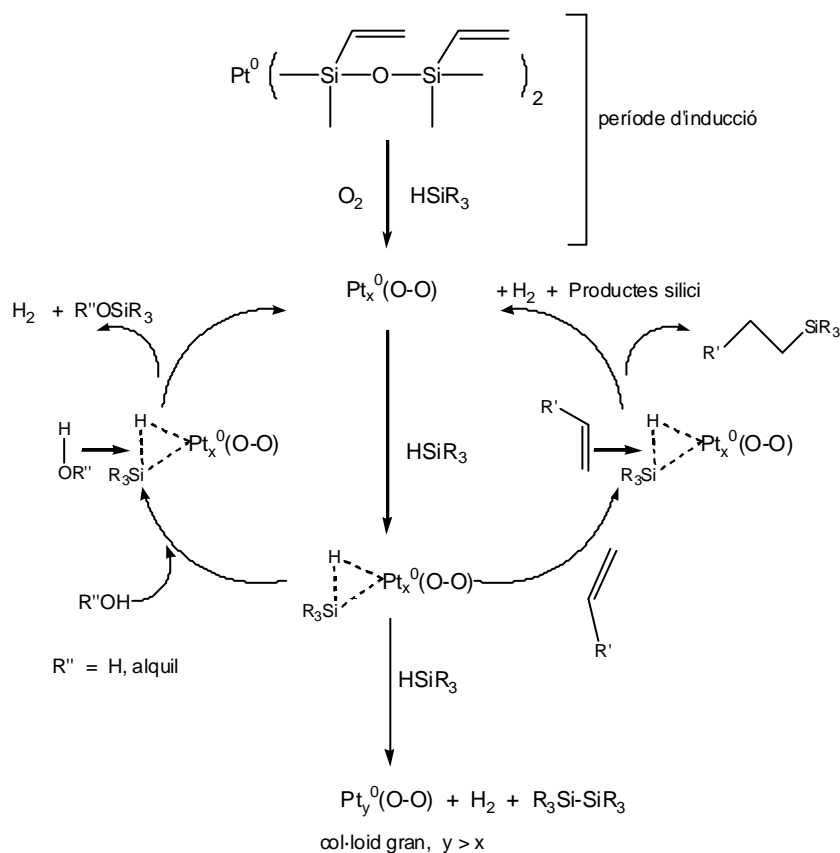
El mecanisme de Chalk i Harrod sí explica la formació de producte d'isomerització intern. Aquests isòmers, usualment inactius a la reacció d'hidrosililació, s'obtenen majoritàriament emprant silans poc reactius com aquells amb substituents electrodonadors. En el cas d'emprar com a catalitzador el platí, el mecanisme que opera requereix de la presència de silà perquè es produeixi la reacció (Esquema V-4).^{13a-e,14} Altres metalls com el Pd i el Fe operen segons un mecanisme que inclou un intermediari de tipus π -al·lil per assolir la isomerització.^{15a-b}

V.2.2 NOUS POSTULATS. MECANISME DE LEWIS.

Malgrat que tant el mecanisme de Chalk-Harrod original com el modificat descriuen correctament la reacció d'hidrosililació, no poden explicar un nombre de fenòmens observats principalment a l'inici (període d'inducció) i al final (canvi en el color) de la reacció. Per explicar el període d'inducció, el canvi de coloració i alguns altres efectes,

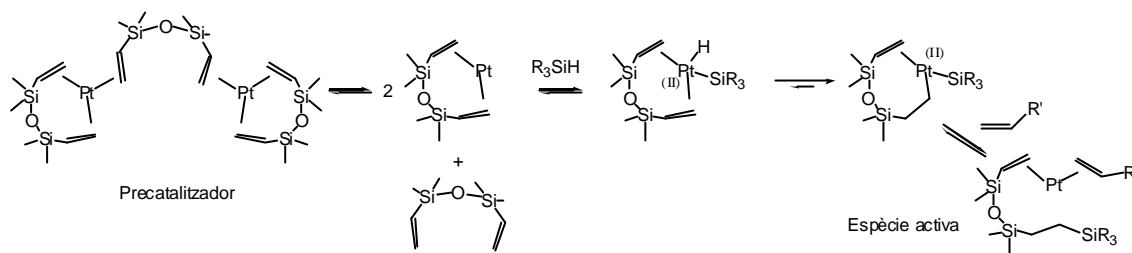
l'any 1986 Lewis i col· laboradors van proposar un mecanisme diferent,¹⁶ que considerava que les espècies catalítiques eren partícules d'estructura col· loidal.^{7,17a-c,51} El mecanisme es basa en l'evidència de l'obtenció de col· loids al final de la reacció i en l'efectivitat d'aquests com a catalitzadors en múltiples reaccions.¹⁸ Basant-se en l'estudi de complexos de platí amb estats d'oxidació baixos (Pt(0)) i amb lligands poc coordinants (ambdues característiques originen sistemes catalítics que mostren una elevada activitat enfront altres que empren estats d'oxidació més alts, Pt(II) i Pt(IV) i fosfines¹⁹), Lewis va proposar un mecanisme que explicava el període d'inducció, el canvi de coloració, els efectes electrònics originats pels substituents sobre el silà i l'olefina i l'efecte del oxigen com a cocatalitzador (Esquema V-5).^{9b,20}

El període d'inducció s'explica per la formació de col· loids via reducció en presència d'un hidrosilà. Aquestes espècies són estabilitzades per oxigen i originen la coloració de la reacció. El col· loid de Pt llavors reacciona amb una nova molècula d'hidrosilà per originar un enllaç amb tres centres i dos electrons, de caràcter electròfil. El posterior atac nucleòfil d'una olefina o de compostos com R-OH porta a l'obtenció dels corresponents productes. El mecanisme relaciona el caràcter electrònic tant dels substituents sobre el silà com sobre l'olefina amb la reactivitat observada.



Esquema V-5: Mecanisme d'hidrosililació "via col· loids" proposat per Lewis.

Tot i això, recentment el mateix Lewis ha descrit la determinació “in situ” del catalitzador actiu en reaccions d'hidrosililació que empren precursors de Pt(0),²¹ demostrant que el mecanisme que opera és homogeni (estrictament similar al descrit per Chalk-Harrod), essent el catalitzador un compost monomèric amb Si i C en la primera esfera de coordinació. El període d'inducció s'explica per la coordinació del substrat olefínic²² posterior a la hidrosililació dels lligands del precatalitzador de Pt(0) (Esquema V-6).²³



Esquema V-6: Període d'inducció per la hidrosililació emprant precatalitzadors de Pt(0).

En el cas d'emprar substrats olefínics amb capacitat coordinant pobre l'oxigen actua prevenint la formació d'estructures col·loïdals, que s'han mostrat inactives a la hidrosililació.

El darrer mecanisme postulat per Lewis i col·laboradors, similar en els passos fonamentals al presentat per Chalk i Harrod, contempla espècies actives de Pt(0) i Pt(II) (basant-se en anàlisis XPS, “X-ray photoelectron spectroscopy”).²¹

D'altra banda, el mecanisme original de Chalk i Harrod contempla la possibilitat que la reacció transcorri via Pt(0)-Pt(II) o bé Pt(II)-Pt(IV). L'any 1993, Frye²⁴ adopta un mecanisme que requereix que el Pt al llarg del cicle catalític adopti els tres estats d'oxidació per explicar els seus resultats. Coqueret²⁵ descriu l'any 1991 evidències cinètiques en condicions d'elevada dilució que s'ajusten a un mecanisme que inclou espècies de Pt(II) i Pt(IV), essent necessari considerar l'existència com a espècies actives de complexos binuclears de Pt amb Cl com a lligands pont. Recentment, Cancouet i col·laboradors,²⁶ mitjançant estudis cinètics han explicat els seus resultats d'hidrosililació emprant copolímers de tipus PDMS-*cis*-PHMS i al·lil glicidilèter considerant la formació de complexos binuclears de Pt.

Malgrat els múltiples estudis efectuats sobre la reacció d'hidrosililació, manca un mecanisme concloent que englobi totes les observacions presentades en la literatura. Evidències experimentals indiquen que emprant precursors de Pt(0) el mecanisme que opera només inclou espècies actives de Pt(0) i Pt(II), mentre que emprant precursors de

Pt(II) i Pt(IV), llavors una ruta que inclogui ambdós estats d'oxidació com a espècies actives esdevé plausible.

V.2.3 ESTUDI TEÒRIC DELS MECANISMES POSTULATS.

Considerant l'etilè com a model de substrat i un precursor catalític amb lligands fosfina, Pt(PPh₃)₂, s'han desenvolupat estudis teòrics sobre el mecanisme d'hidrosililació que han permès determinar el pas clau de la reacció.^{27,28a-c}

Considerant el mecanisme de Chalk-Harrod, s'ha comprovat que el pas clau (barrera d'activació 22 kcalmol⁻¹) es produeix en la inserció de l'etilè en l'enllaç M-H. La inserció directa de l'etilè en l'enllaç M-Si (mecanisme Chalk-Harrod modificat) presenta una barrera energètica aproximada de 44 kcalmol⁻¹, essent doncs menys favorable.

El complex format per l'addició oxidativa del silà presenta una estereoquímica *cis*. Si es considera un procés d'isomerització *cis-trans* en el complex, isomerització que presenta una barrera d'activació de 22.9 kcalmol⁻¹, llavors aquest esdevé el pas determinant en els dos mecanismes postulats (la inserció de l'etilè en l'enllaç M-H o bé en l'enllaç MSi presenta llavors una barrera d'activació de 3.6 kcal/mol⁻¹ i 15.9 kcal/mol⁻¹ respectivament). Considerant el procés d'isomerització *cis-trans*, ambdós mecanismes presenten uns requeriments energètics similars (22 kcalmol⁻¹ per Chalk-Harrod i 22.9 kcalmol⁻¹ per Chalk-Harrod modificat), el que explica la formació de vinilsilans que s'havia descrit en condicions d'excés d'olefina¹² i emprant lligands com les fosfines.^{6,9a-b,10a-b,11}

V.2.4 CATALITZADORS.

La majoria de la recerca i aplicacions industrials s'han portat a terme en presència de complexes de Pt, emprant l'àcid hexacloroplatínic (H₂PtCl₆) com a precursor habitual.^{29,30} Una solució d'aquest catalitzador en isopropanol (1-10%) es coneix com a *catalitzador de Speier*.^{4a} Des de l'any 1957, han estat descrits centenars de catalitzadors basat en l'àcid hexacloroplatínic i altres complexes de tipus d⁸-Pt(II) i d¹⁰-Pt(0), per exemple estructures de tipus PtCl₂L₂ i Pt₂Cl₄L₂ (on L = olefina,³¹ nitril,^{9b} fosfines,^{9a-b} alquins, etc.), sals de Pt, PtO₂³² i complexes de Pt(0) i fosfines.³³

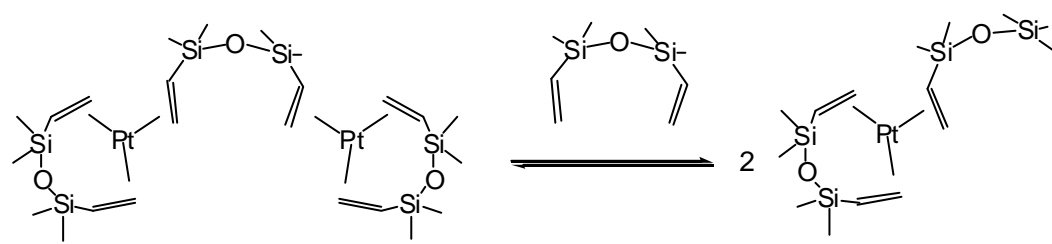
Una característica del sistema catalític emprant H₂PtCl₆ és el període d'inducció seguit per una ràpida reacció exotèrmica.³⁴ S'ha explicat aquest període d'inducció per la necessària reducció a Pt(II), prèvia a l'inici del cicle catalític. Dels pocs estudis portats a

terme per caracteritzar l'espècie activa cal destacar l'efectuat per Benkesser,³⁵ que mostrà la formació del complex $[(C_3H_6)PtCl_3]^-$ com a responsable de l'activitat catalítica.

S'han desenvolupat intents d'heterogeneització de catalitzadors sobre diferents suports, en concret sobre partícules de sílica amb lligands fosfina³³, catalitzadors suportats de tipus karstedt,¹³ sobre resines de polisiloxà³⁶ sobre suports com carbó,^{37,38} grafit³⁸ o γ - Al_2O_3 .³⁸ Els esforços d'heterogeneització de catalitzadors són promoguts per l'avantatge que suposa des d'un punt de vista industrial la recuperació del catalitzador en processos a gran escala.³⁹

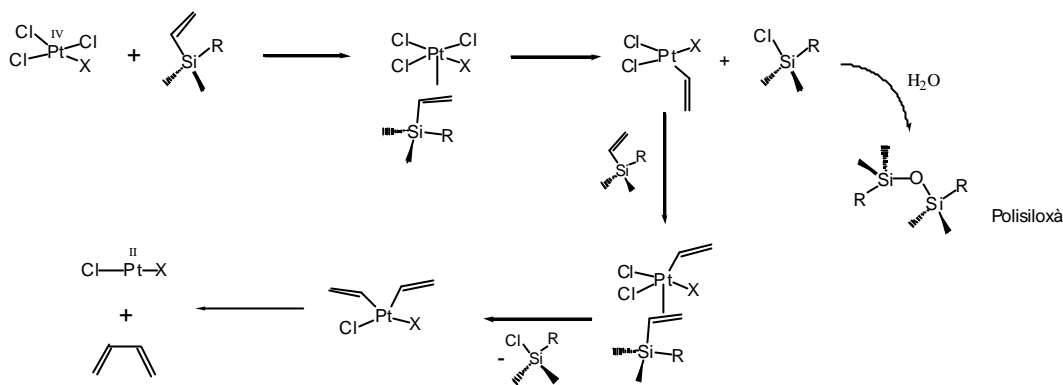
V.2.4.1 CATALITZADOR DE KARSTEDT.

Els primers exemples de complexes de Pt actius com a catalitzadors de la reacció d'hidrosililació amb lligands olefínics apareixen els anys '60.^{40b-c} L'any 1973 es presentà un complex de Pt(0) amb 1,3-diviniltetrametildisiloxà ($M^{Vi}M^i$) com a lligand, conegut amb el nom de catalitzador de Karstedt.^{40a} L'obtenció d'aquest catalitzador així com d'altres complexes anàlegs ha despertat molt interès degut a la nova química associada a la síntesi de complexes de Pt(0) a partir de sals de Pt(IV), essent l'agent reductiu els grups vinílics dels lligands. Lappert i col·laboradors caracteritzaren estructures de tipus siloxà ($M^iD_xM^i$)⁴¹ i obtingueren l'estructura de raigs X del catalitzador de Karstedt.⁴² Recentment s'ha demostrat per al catalitzador de Karstedt⁴³ l'existència en equilibri de les espècies detallades en l'Esquema V-7.



Esquema V-7: Estructura en equilibri del catalitzador de Karstedt. L'estructura dels complexes de Pt(0) acostuma a ser pla tricoordinada.

El mecanisme de reducció de Pt(IV) a Pt(0) ha estat presentat recentment,⁴⁴ essent la formació d'un enllaç Si-Cl la força termodinàmica de la reacció. La posterior hidròlisi de l'enllaç Si-Cl porta a l'obtenció de les estructures de tipus siloxà com a subproductes de reacció.



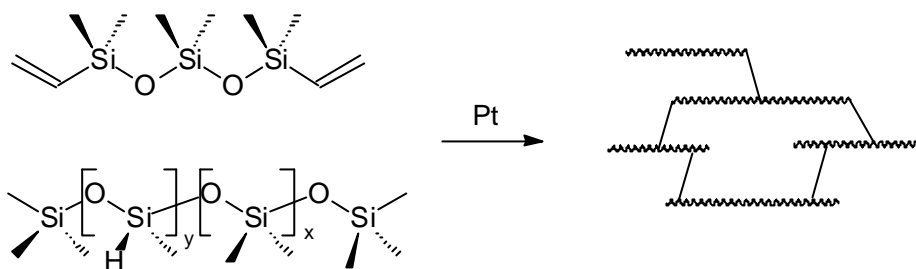
Esquema V-8: Mecanisme de reducció de Pt via lligands vinílics.

A més de les reaccions usuals d’hidrosililació de substrats olefínics,^{7,45,46} el catalitzador de Karstedt ha estat aplicat a la hidrosililació d’alquins⁴⁷ i d’olefines amb poli(sililenmetilens)⁴⁸ (polímers de fórmula general $[\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{H})\text{CH}_2]_n$). S’ha associat l’elevada reactivitat del catalitzador de Karstedt a que es tracta d’un complex de 16 electrons, que fàcilment pot intercanviar un lligand vinílic per un substrat olefínic restant encara una posició de coordinació lliure per l’addició oxidativa d’un silà HSiX_3 .⁴³

En l’intent de buscar substituents més assequibles al Pt, s’ha sintetitzat l’estructura equivalent al catalitzador de Karstedt amb Ni.¹¹ En aquest cas, el catalitzador ha mostrat una reactivitat molt diferent, essent majoritària la reacció de sililació dehidrogenativa enfront la hidrosililació.

V.2.5 APLICACIONS INDUSTRIALS RELLEVANTS DE LA REACCIÓ D’HIDROSILILACIÓ

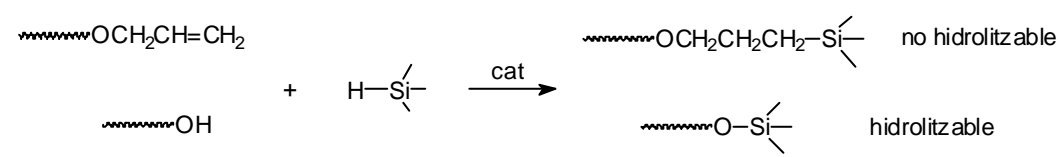
Ja des dels inicis, la reacció d’hidrosililació va mostrar-se com una estratègia sintètica molt útil des del punt de vista industrial.⁴⁹ Així, entre altres aplicacions es poden esmentar la reacció d’encreuament catalitzada per platí entre vinilsilans i grups Si-H que origina gomes de silicona^{23,50,51,40a} (Esquema V-9) o sistemes d’injecció en motlle.³⁶



Esquema V-9: Reacció entre vinilsilans i grups Si-H per formació de cadenes encreuades.

Industrialment, per controlar la reacció d'encreuament s'han estudiat additius amb efecte inhibidor de la reacció d'hidrosililació, en concret maleinats i fumarats^{27,51,52} i polímers amb grups amínics.⁵³ Maleinats i fumarats impedeixen una reacció espontània a temperatura ambient, essent necessari escalfar la mescla (usualment 5-20 s a 100-150 °C) per assolir l'encreuament.

La reacció d'hidrosililació ha estat àmpliament aplicada a l'obtenció d'estructures surfactants no hidrolitzables per formació d'un enllaç Si-C,^{54,55a-d} a diferència de les estructures amb enllaços Si-O^{56,57a-c} que poden ser fàcilment hidrolitzables en medis aquosos (Esquema V-10). Majoritàriament s'ha emprat el catalitzador de Speier (H₂PtCl₆/iPrOH)^{58a-e} i només recentment s'han emprat altres com el catalitzador de Karstedt.^{58c} Els treball publicats, majoritàriament en forma de patent, presenten la síntesi de surfactants però en general hi manca un estudi mecanístic d'aplicació de la reacció d'hidrosililació a l'obtenció d'estructures copolimèriques de tipus surfactant.



Esquema V-10: Principals tipus d'enllaços en les estructures copolimèriques poliglicol-polisiloxà comercials.

V.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ.

V.3.1 A.- SÍNTESI DE MODELS DE SURFACTANT.

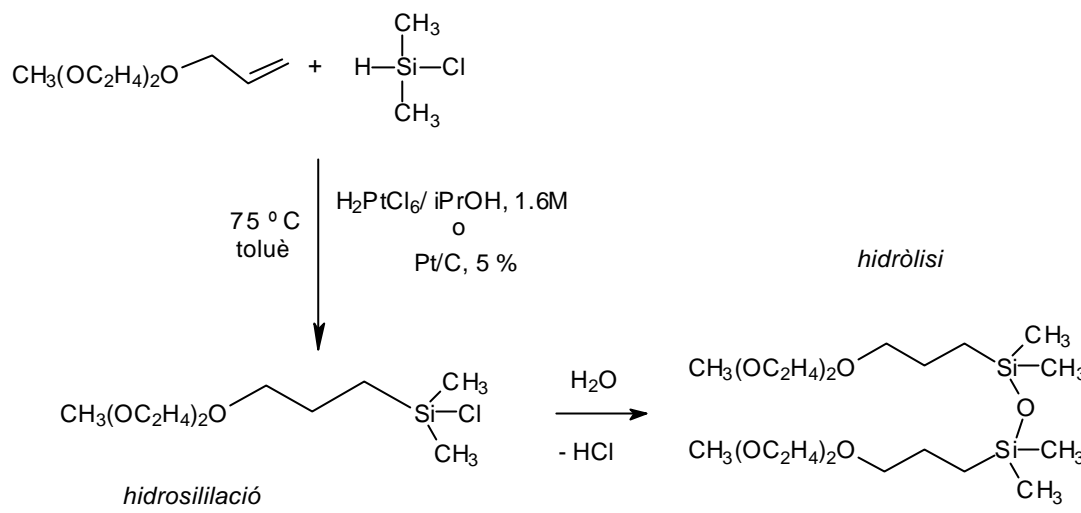
V.3.1.1 RESUM

En la literatura s'ha descrit que la reactivitat de silans amb grups electroatracients (-Cl, -OR) és més gran que la que presenten els silans amb grups electrodonadors (-R_{alquil}).^{5,14,17a-b,48,59} Paral·lelament, també s'ha descrit^{17a} l'efecte de diferents substituents sobre el grup insaturat en la cinètica de la reacció, comprovant-se que la presència de grups electrodonadors augmenten la velocitat de reacció mentre que grups electroatracients la disminueixen, en augmentar els primers el caràcter nucleofílic de l'olefina. En aquest apartat, escollit com a substrat de la reacció d'hidrosililació el grup al·lil èter, s'han estudiat tres silans amb diferents substituents (HSi(CH₃)₂Cl, HSi(CH₂CH₃)₃ i HSi(CH₃)[OSi(CH₃)₃]₂), que modelitzen tres entorns electrònics diferents sobre el silici.

Des de la presentació per Speier de la reacció d'hidrosililació catalitzada per metalls de transició,^{4a} s'han detallat en la literatura^{37,38,60} pocs exemples que emprin el catalitzador heterogeni Pt/C per a l'obtenció d'enllaços Si-C. En aquest apartat presentem resultats de l'aplicació d'aquest catalitzador en la reacció d'hidrosililació i un estudi comparatiu respecte el catalitzador de Speier^{4a-j} (H₂PtCl₆/iPrOH), resultats que han mostrat una elevada eficiència catalítica en les condicions assajades, comprables als obtinguts emprant el catalitzador homogeni.

V.3.1.2 SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE CH₃(OC₂H₄)₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂Cl I DE L'ESPÈCIE DIMÈRICA CH₃(OC₂H₄)₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂]₂O PER HIDRÒLISI DE L'ENLLAÇ Si-Cl.

S'ha assajat la reacció d'hidrosililació amb les dues condicions de catàlisi detallades, catàlisi homogènia i catàlisi heterogènia. Emprant Pt/C 5% s'ha treballat amb una relació [al·lil]/[cat.] $\cong 1.4 \cdot 10^3$, mentre que emprant H₂PtCl₆/iPrOH la relació és superior, [al·lil]/[cat.] $\cong 8 \cdot 10^3$. La dificultat de reacció en condicions de catàlisi heterogènia es pot compensar amb l'ús d'una relació substrat catalitzador més petita.


 Reacció V-1: Reacció d'obtenció de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_2$.

La temperatura de reacció s'ha mantingut constant a 75 °C. No s'han portat a terme experiments a temperatures més elevades degut a l'elevada volatilitat del clordimetilsilà (P.eb. = 34.7 °C), mantenint una concentració de clordimetilsilà en excés per minimitzar les pèrdues per evaporació. S'ha seguit l'evolució de la reacció per GC amb les condicions detallades en l'apartat experimental, referint el grau de conversió sobre l'al·lílic restant.

S'observa la formació en quantitats molt petites de l'isòmer *trans*-vinil, mentre que la formació de l'isòmer *cis*-vinil no s'ha pogut comprovar en no poder distingir-lo del substrat al·lílic en les condicions cromatogràfiques assajades. La presència dels isòmers vinílics s'ha comprovat en l'apartat V.3.1.3 per masses i per un experiment d'isomerització del substrat al·lílic.

La reacció d'hidrosililació evoluciona ràpidament, en particular emprant Pt/C 5%, possiblement degut a que en aquest cas la relació substrat/catalitzador és més petita que en el cas de l'ús de catàlisi homogènia. En ambdós casos s'observa que la reacció assoleix una conversió al voltant del 80 % i no evoluciona malgrat afegir un excés de clordimetilsilà. Amb aquests valors de conversió, s'atura la reacció i es procedeix a la purificació del producte per destil·lació a pressió reduïda.

El rendiment de la reacció és superior amb l'ús de catàlisi heterogènia, però el fet que ambdues reaccions assoleixin valors de conversió similars porta a suposar que una optimització del procés de purificació en els dos casos permetria l'obtenció en rendiments similars del producte. En els dos casos s'observa la formació d'un subproducte caracteritzat com a $[\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$ i que s'origina per la hidròlisi de l'enllaç Si-Cl en contacte amb traces d'aigua. La presència d'aquest producte ha estat

més important en el cas de la catàlisi homogènia, cosa que explica el menor rendiment assolit en aquesta reacció.

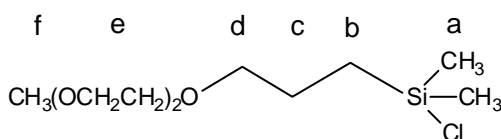
El producte d'hidrosililació ha estat caracteritzat per espectroscòpia ^1H -RMN, ^{13}C -RMN i ^{29}Si -RMN (Taula V-1). En els espectres apareixen les senyals del producte dimèric amb concentracions al voltant del 15-20 %.

En l'espectre de ^1H -RMN (Figura A. V-1) s'observa un singlet a un desplaçament de 0.37 ppm que s'assigna als protons dels dos metils units a silici. El multiplet que apareix a 0.86 ppm s'assigna al metilè unit a silici, mentre que el metilè intermedi apareix com a multiplet a un desplaçament de 1.72 ppm. L'últim metilè, l'unit directament a oxigen, apareix com a triplet ($J = 8.0$ Hz) a un desplaçament de 3.42 ppm. L'assignació d'aquestes senyals s'ha fet amb l'ajuda d'un experiment COSY (^1H - ^1H), per trobar la connectivitat entre els metilens del nou grup propil-silil format (Figura A. V-2).

L'assignació de la resta de senyals es correspon amb la caracterització del 1-Propé, 3-[2-(2-,metoxietoxi)etoxi]- de partida, excepte pel grup al·lil que ha desaparegut convertit en el grup propil-silil.

En l'espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (Figura A. V-3) s'observen un total de 9 senyals que s'assignen amb l'ajuda de l'espectre $^{13}\text{C}\{\text{DEPT}\}$. L'assignació dels carbonis dels grups etilenglicol i del carboni del grup metoxi es basa en l'assignació del 1-Propé, 3-[2-(2-,metoxietoxi)etoxi]-, mentre que s'observa la desaparició de les senyals corresponents al grup al·lil i l'aparició de tres noves senyals que s'assignen als metilens formats del grup propil-silil.

En l'espectre de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -RMN (Figura A. V-4) s'observa una senyal a un desplaçament de 31.97 ppm corresponent al silici unit a clor i una senyal de menor intensitat a 7.66 ppm que s'assigna als silicis del subproducte dimèric format.



^1H (integral)	δ (ppm)	mult	J (Hz)
H _f (3H)	3.33	s	
H _e (8H)	3.42-3.61	m	
H _d (2H)	3.42	t	$2 \times J_{\text{Hd-Hc}} = 8.0$
H _c (2H)	1.72	m	
H _b (2H)	0.86	m	
H _a (6H)	0.37	s	

¹³ C{H}	d (ppm)	mult	²⁹ Si{H}	d (ppm)	mult
C _f	58.92	s	Si	31.97	s
C _e	69.99, 70.48, 70.58, 71.90	s			
C _d	73.22	s			
C _c	23.17	s			
C _b	15.16	s			
C _a	1.52	s			

Taula V-1: Resultats de l'anàlisi de RMN de CH₃(OC₂H₄)₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂Cl.

La hidròlisi de CH₃(OC₂H₄)₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂Cl porta a l'obtenció de l'espècie dimèrica [CH₃(OCH₂CH₂)₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂]₂O, producte aïllat com a líquid incolor que és caracteritzat per espectroscòpia RMN (Taula V-2).

L'espectre de ¹H-RMN (Figura V-1) és molt similar a l'obtingut per CH₃(OC₂H₄)₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂Cl, observant-se un desplaçament cap a camp més alts dels protons més propers al silici, degut a la pèrdua de l'efecte d'apantallament que el clor produïa sobre els protons més propers al silici. L'espectre de protó es resol anàlogament al descrit per CH₃(OC₂H₄)₂O(CH₂)₃Si(CH₃)₂Cl, observant-se la formació del nou enllaç propil-silil. Els protons del metilè unit a silici apareixen a un desplaçament de 0.51 ppm i els del metilè intern a un desplaçament de 1.61 ppm, ambdues senyals com a multiplets. Els protons del metilè unit a oxigen apareixen sobreposats amb els protons del grup metoxi com a triplet a δ=3.43 ppm.

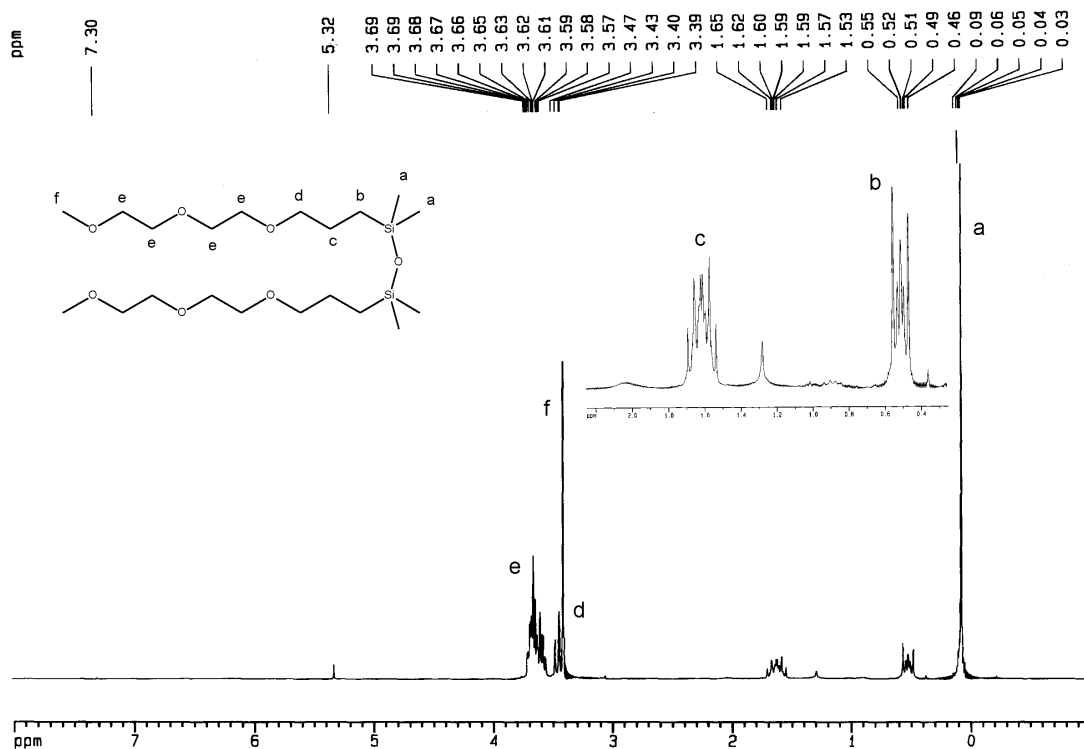
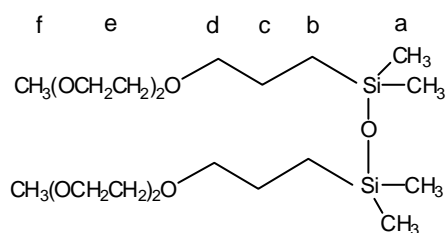


Figura V-1: Espectre de ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3) del compost dimèric, així com les ampliacions de les senyals assignades al nou grup propil-silil format, (b), (c) i (d).

L'espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (Figura A. V-5) es pot resoldre també per comparació amb el del compost amb l'enllaç Si-Cl, observant-se un petit desplaçament en les senyals degut a la pèrdua de l'efecte d'apantallament del clor.

L'espectre de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -RMN (Figura A. V-5) presenta una sola senyal a $\delta = 7.75$ ppm assignada als dos silicis equivalents.



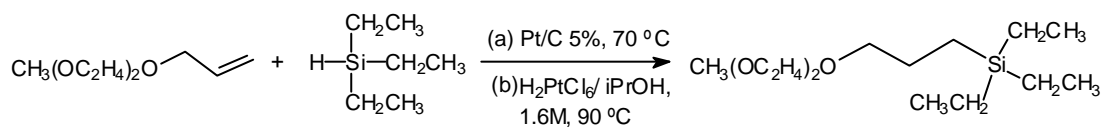
^1H (integral)	δ (ppm)	mult	J (Hz)
H_f (6H)	3.40	s	
H_e (16H)	3.54-3.70	m	
H_d (4H)	3.43	t	$J_{\text{H}_d-\text{H}_c} = 7.0$
H_c (4H)	1.61	m	
H_b (4H)	0.51	m	
H_a (12H)	0.05	s	

¹³ C{H}	d (ppm)	mult	²⁹ Si{H}	d (ppm)	mult
C _f	58.95	s	2 Si	7.75	s
C _e	69.96, 70.49, 70.61, 71.92	s			
C _d	74.16	s			
C _c	23.36	s			
C _b	14.18	s			
C _a	0.21	s			

 Taula V-2: Resultats de l'anàlisi de RMN de $[CH_3(OC_2H_4)_2O(CH_2)_3Si(CH_3)_2]_2O$.

V.3.1.3 SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE $CH_3(OC_2H_4)_2O(CH_2)_3Si(CH_2CH_3)_3$. CONSTATACIÓ DE LA REACCIÓ D'ISOMERITZACIÓ D'AL·LIL A *cis,trans*-VINIL.

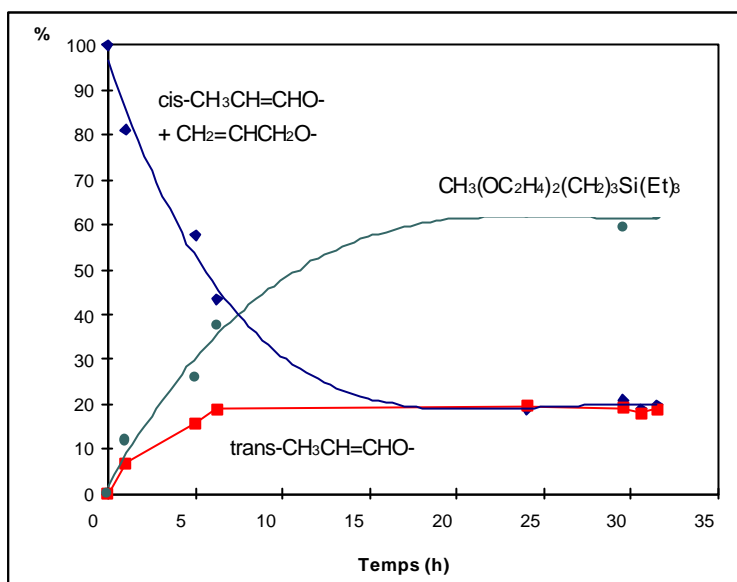
S'assaja la reacció d'hidrosililació entre l'al·lil èter model i un silà amb tres substituents electrodonadors, el trietilsilà. S'espera l'obtenció d'un compost inert enfront la hidròlisi, de manera que s'eviti la formació de subproductes detallada en l'apartat V.3.1.2.


 Esquema V-11: Reacció d'obtenció de $CH_3(OC_2H_4)_2O(CH_2)_3Si(CH_2CH_3)_3$.

S'han assajat dues condicions experimentals diferents, amb Pt/C 5% i a 70 °C i amb $H_2PtCl_6/iPrOH$ a 90 °C. L'evolució de la reacció per GC (Gràfica V-1, per GC-MS s'assignen els diferents pics cromatogràfics) i FT-IR (qualitativament s'observa la disminució de la senyal a $\nu_{Si-H} = 2160 \text{ cm}^{-1}$ i la formació d'una banda dèbil a 1668 cm^{-1} , característica del grup vinil èter) mostra la formació dels isòmers vinílics per reacció d'isomerització del grup al·lil. Un excés de trietilsilà addicionat a la mescla de reacció no fa variar l'estat d'equilibri entre el producte d'hidrosililació i els isòmers vinílics, indicatiu que la reacció d'isomerització inversa (de vinil a al·lil) no es produeix en les condicions assajades. Assaigs de més durada en la reacció no alteren la relació en l'equilibri, mostrant que els isòmers vinil són inerts enfront la reacció d'hidrosililació.⁴⁵

Es confirma aquesta evidència en no observar-se el producte ramificat $CH_3(OC_2H_4)_2OCH_2CH(CH_3)Si(CH_2CH_3)_3$ (via addició Markovnikov) en la caracterització del producte lineal d'addició anti-Markovnikov, $CH_3(OC_2H_4)_2O(CH_2)_3Si(CH_2CH_3)_3$.

L'estadi d'equilibri s'assoleix aproximadament a les 20 h, amb un 19-22% de l'isòmer *cis*-vinil (*cis*-CH₃(OC₂H₄)₂OCH=CHCH₃), un 19-20% de l'isòmer *trans*-vinil (*trans*-CH₃(OC₂H₄)₂OCH=CHCH₃) i un 62-58% de producte d'hidrosililació (CH₃(OC₂H₄)₂O(CH₂)₃Si(CH₂CH₃)₃). És interessant destacar que els percentatges a l'equilibri són independents del catalitzador assajat i de la temperatura.



Gràfica V-1: Evolució de la reacció d'hidrosililació entre l'al·lil model i HSi(Et)₃ per GC.

La gràfica recull l'evolució que experimenten l'isòmer *trans*-vinil i el producte d'hidrosililació per separat. No s'aconsegueix la separació cromatogràfica entre l'al·lil i l'isòmer *cis*-vinil, de manera que s'opta per presentar els seus percentatges conjunts (en l'estadi final, es comprova per ¹H-RMN que no resta al·lil, només els dos isòmers vinílics, en percentatges similars).

La distribució final de productes es pot explicar si es tenen en compte dues reaccions simultànies, un procés d'isomerització que origina els isòmers vinílics i la reacció d'hidrosililació que consumeix el substrat al·lil. Les barreres cinètiques d'ambdós processos són similars pel fet que els percentatges de productes obtinguts no són molt diferents, però la reacció d'hidrosililació, amb un 60 % de conversió és lleugerament més favorable. Es caracteritza el producte d'hidrosililació per espectroscòpia FT-IR i RMN.

En l'espectre IR no s'observen les bandes a 1645 cm⁻¹ ni a 1668 cm⁻¹ assignades respectivament als grup al·lil i vinil. Això és degut a la reacció total sobre el grup al·lil, mentre que el procés de purificació per destil·lació elimina els isòmers vinílics presents en el cru de reacció.

En l'espectre de masses no apareix el pic molecular, però s'assigna la senyal a $m/z = 247$ a la fragmentació $[M-(CH_2CH_3)]^+$, la distribució isotòpica de la qual està en bona concordança amb la simulació teòrica.

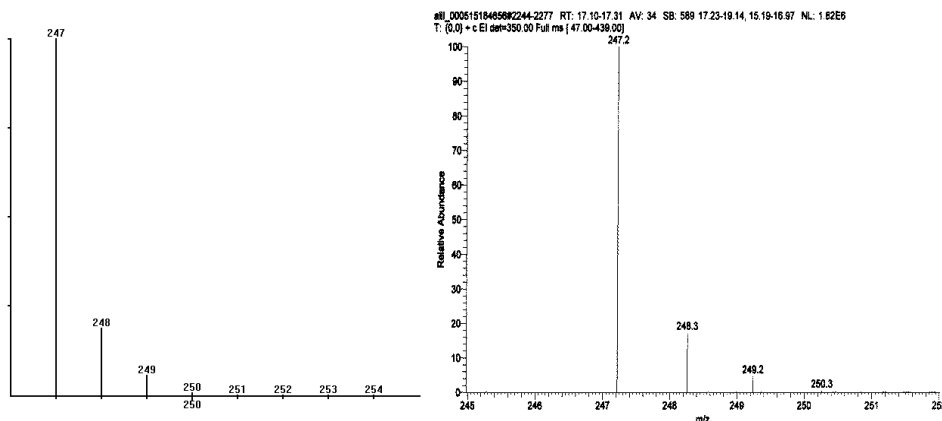
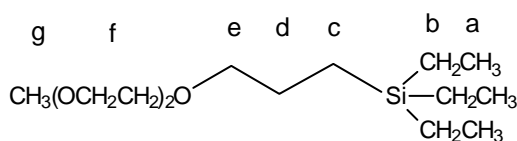


Figura V-2: Distribució isotòpica teòrica i experimental de l'espècie $[CH_3(OC_2H_4)_2O(CH_2)_3Si(CH_2CH_3)_2]^+$.

El producte es caracteritza inequívocament per RMN. L'espectre de 1H -RMN (Figura A. V-6) mostra a un desplaçament de 0.5 ppm un multiplet sobreposat a un quadruplet. El multiplet correspon als dos protons del metilè unit a silici del grup propil-silil, mentre que s'assigna el quadruplet als protons dels tres metilens del grup etil. Els protons dels tres metils del mateix grup apareixen com a triplet a un desplaçament de 0.95 ppm. Els protons del metilè intermedi del grup propil-silil apareixen com a multiplet a un desplaçament de 1.61 ppm i els protons de l'altre metilè del mateix grup, l'unit directament a oxigen, apareixen com a triplet sobreposat a un desplaçament de 3.44 ppm. Els protons del grup metoxi apareixen a un desplaçament de 3.41 ppm com a singlet, mentre que els protons dels metilens dels grups etilenglicol apareixen com a multiplet entre 3.57 i 3.71 ppm.

A l'espectre de $^{13}C\{^1H\}$ -RMN (Figura A. V-7) es distingeixen tots els carbonis com a singlets no sobreposats, assignats amb l'ajuda de l'espectre $^{13}C\{DEPT\}$, mentre que l'espectre de $^{29}Si\{^1H\}$ -RMN (Figura A. V-7) mostra una única senyal assignable a un silici amb un entorn de 4 carbonis.



¹ H (integral)	d (ppm)	mult	J (Hz)
H _g (3H)	3.41	s	
H _f (8H)	3.57-3.71	m	
H _e (2H)	3.44	t	J _{H_e-H_d} = 7.2
H _d (2H)	1.61	m	
H _a (9H)	0.94	t	J _{H_a-H_b} = 8.0
H _c (2H)	0.50	m	
H _b (6H)	0.50	q	J _{H_b-H_a} = 8.0

¹³ C{H}	d (ppm)	mult
C _g	58.96	s
C _f	69.98, 70.51, 70.64, 71.93	s
C _e	74.57	s
C _d	23.91	s
3C _a	7.35	s
C _c	7.09	s
3C _b	3.22	s

²⁹ Si{H}	d (ppm)	mult
Si	7.22	s

Taula V-3: Resultats de l'anàlisi de RMN de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$.

Per caracteritzar inequívocament els isòmers vinílics obtinguts en condicions d'hidrosililació, s'ha portat a terme un experiment d'isomerització a partir de l'al·lil èter model, emprant el catalitzador de Wilkinson ($\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$).^{61a-b} S'obtenen els isòmers vinílics i resta un percentatge d'al·lil (la mescla final conté un 14.5% d'al·lil, un 38% de *cis*-vinil i un 47.5% de *trans*-vinil). La caracterització espectroscòpica i per masses de la mescla d'isòmers resultants permet caracteritzar inequívocament els productes obtinguts.

Els espectres de masses confirmen la naturalesa isomèrica dels productes, essent ambdós exactament iguals (l'assignació de cadascun dels pics cromatogràfics al corresponent isòmer es fa per ¹H-RMN). En ambdós casos apareix el pic molecular ($m/z=160$, a diferència de l'observat en l'isòmer al·lil), el que indica la naturalesa més estable a la fragmentació del grup vinil èter respecte l'al·lil èter. Això s'explica per la major estabilització del grup insaturat en posició α a un oxigen respecte la posició en β de l'isòmer al·lil.^{62a-b}

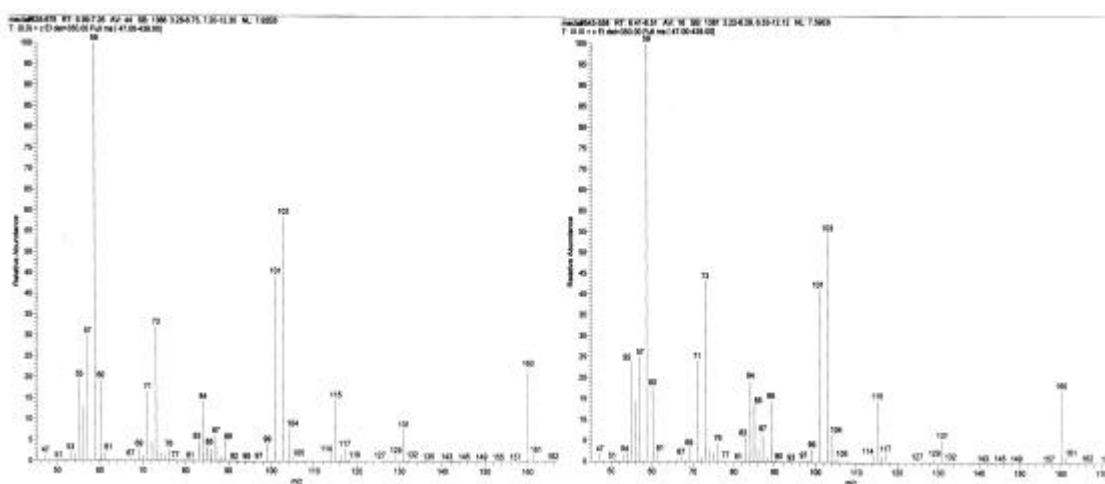


Figura V-3: Espectres de masses dels dos isòmers vinílics *cis,trans*- $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}=\text{CHCH}_3$.

L'anàlisi per ^1H -RMN de la mescla d'isòmers mostra les senyals corresponents al grup al·lil en una proporció aproximadament del 14.5%. L'assignació de la resta de senyals està detallada en la Taula V-4, així com les constants d'acoblament (la diferència entre J_{a-b}^{trans} i J_{b-a}^{trans} és petita i s'associa a l'error de la pròpia tècnica).

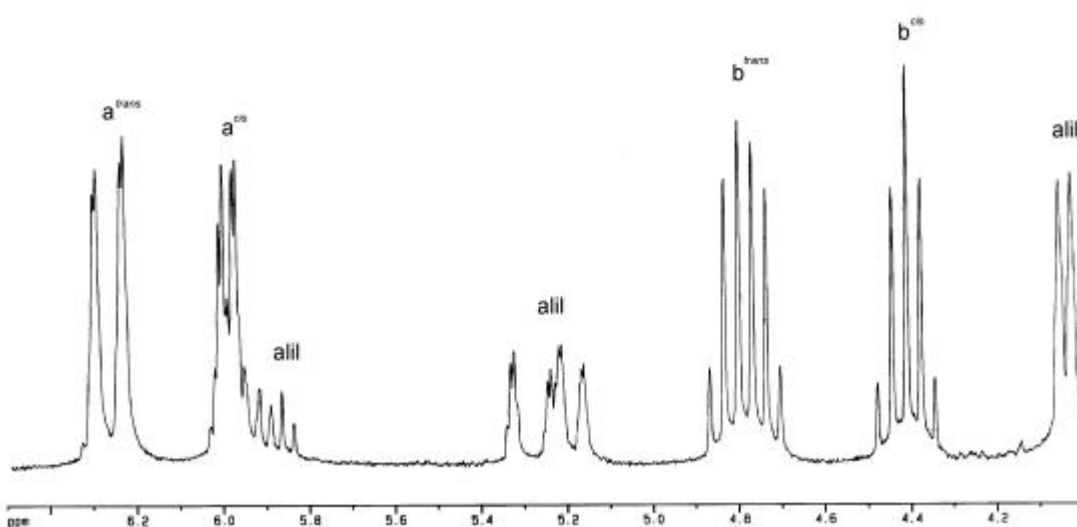
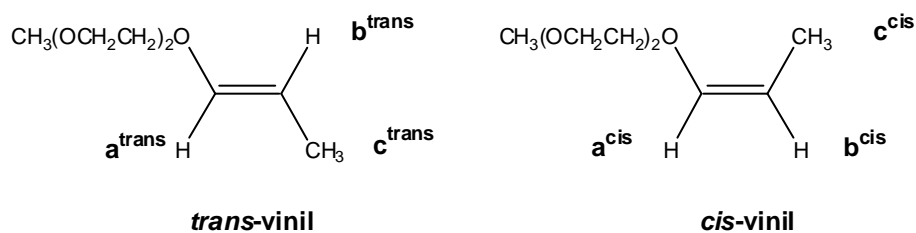
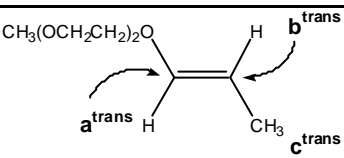
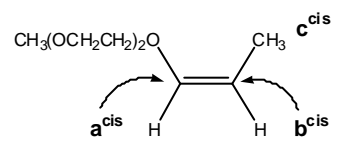


Figura V-4: Ampliació de l'espectre de ^1H -RMN (CDCl_3 , 200 MHz) de la mescla d'isòmers, amb l'assignació de les senyals més destacades.

¹ H-RMN	d (ppm)	mult	J (Hz)
a ^{trans}	6.28	dm.	J _{a-b} ^{trans} = 12.6
a ^{cis}	6.01	dm	J _{a-b} ^{cis} = 6.6
b ^{trans}	4.80	dq.	J _{b-a} ^{trans} = 12.8; J _{b-c} ^{trans} = 6.6
b ^{cis}	4.41	quint.	J _{b-a} ^{cis} = J _{b-c} ^{cis} = 6.6
c ^{trans}	1.59	dd.	J _{c-b} ^{trans} = 6.6; J _{c-a} ^{trans} = 1.6
c ^{cis}	1.61	dd.	J _{c-b} ^{cis} = 6.6; J _{c-a} ^{cis} = 1.6

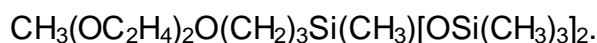
Taula V-4: Assignació de les senyals més destacades dels dos isòmers vinílics.

En l'espectre de ¹³C-RMN apareix una senyal per cadascun dels carbonis dels dos grups vinílics (Taula V-5).

	δ _a (ppm)	δ _b (ppm)	δ _c (ppm)
 <p>trans-vinil</p>	146.32	98.58	12.38
 <p>cis-vinil</p>	145.50	101.22	9.08

 Taula V-5: Assignació dels carbonis dels isòmers vinílics per ¹³C-RMN.

V.3.1.4 SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE



L'objectiu de modelitzar acuradament la reacció d'hidrosililació entre al·lil èters i polisiloxans amb grups hidrur s'assoleix per reacció entre $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ i 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxà (MD^{HM}). Tant des del punt de vista electrònic com estèric, l'heptametiltrisiloxà presenta un entorn químic similar al grup Si-H d'un polisiloxà be en la seva posició terminal ($-\text{OSi}(\text{CH}_3)_2\text{H}$) o interna ($-\text{OSi}(\text{CH}_3)(\text{H})-$).

Compostos d'estructura com la detallada en la Figura V-5 (a),⁶³ presenten un comportament hidrofugant^{64a-d} que els ha convertit en estructures molt interessants des d'un punt de vista industrial. S'han obtingut per reacció d'hidrosililació entre MD^{HM} i al·lil-PEGs emprant el catalitzador de Speier.^{65a-b}

Altres estructures similars amb característiques catióniques (b) han estat obtingudes de manera similar.^{66a-c}

Aquests productes presenten utilitat com a agents espumants i hidrofugants en detergència, així com additius surfactants orgànics.

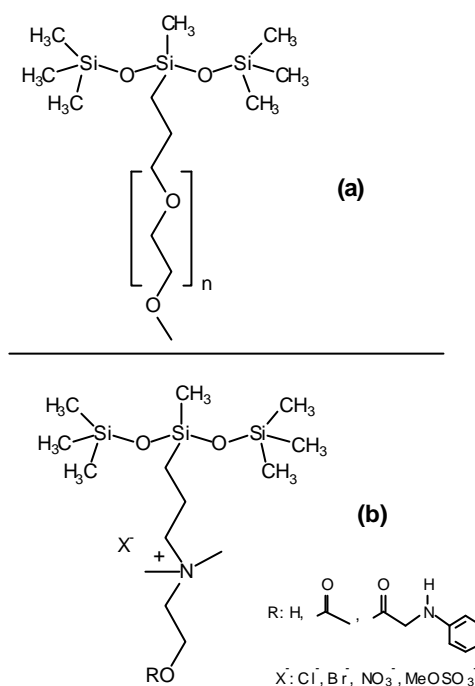


Figura V-5: Estructura de tipus "T-umbrella", amb un grup hidròfob i una cadena hidrofílica.

La síntesi de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ s'ha portat a terme emprant Pt/C 5%, a 100 °C. Es segueix l'evolució de la reacció (GC) fins assolir un grau de conversió proper al 90% respecte l'al·lil èter i els isòmers vinílics (Figura V-6).

En el transcurs de la reacció d'hidrosililació, el producte d'isomerització arriba a representar aproximadament un 10%, percentatge molt menor al trobat emprant trietilsilà. Això s'explica pel diferent entorn electrònic del silici per l'efecte dels diferents substituents.^{5,17a-c,48} Emprant trietilsilà la cinètica de la reacció d'hidrosililació no és molt diferent a la de la reacció d'isomerització, però emprant un silà més reactiu com MD^{HM} , la hidrosililació es veu afavorida i esdevé la reacció majoritària.

S'observa també aproximadament un 7 % de producte de O-sililació. L'origen d'aquest producte s'explica en detall en l'apartat V.3.2.5.6.

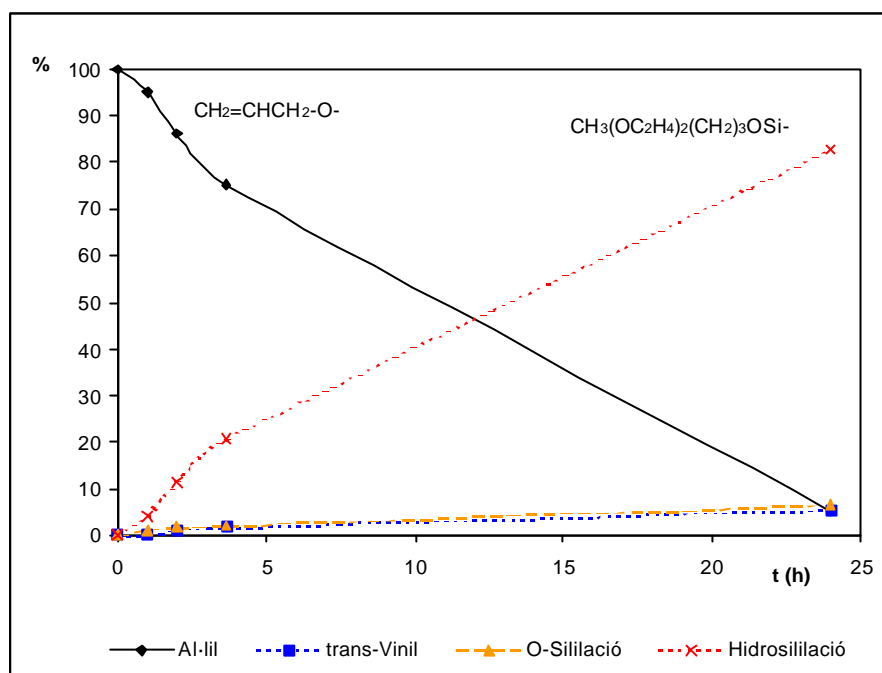


Figura V-6: Evolució de la reacció d'hidrosililació entre l'al·lil model i MD^HM per GC.

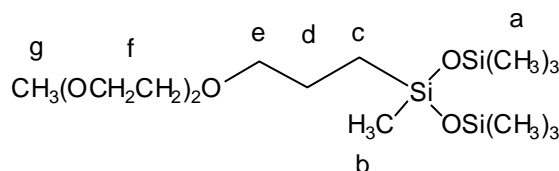
El producte d'hidrosililació és caracteritzat per les tècniques espectroscòpiques habituals i per masses.

L'espectre FT-IR mostra unes bandes intenses a 1257 cm⁻¹ (δ si Si-CH₃), a 1052 cm⁻¹ (st Si-O i st C-O-C sobreposades) i a 842 cm⁻¹ (γ Si-CH₃).

L'espectre de ¹H-RMN (Figura A. V-8) es resol de forma anàloga als altres productes d'hidrosililació descrits, excepte els protons dels grups metil units directament a silici. A $\delta=0.12$ ppm apareix un singlet assignat als protons dels grups trimetilsilil mentre que els protons de l'altre metil apareixen com a singlet a $\delta=0.03$ ppm.

L'espectre de ¹³C-RMN (Figura A. V-9) és molt similar als descrits anteriorment, distingint-se en aquest cas les senyals assignades als carbonis dels metils units a Si, apareixent a un desplaçament de 1.78 ppm els dos carbonis dels grups M mentre que a un desplaçament de -0.47 ppm apareix el carboni del grup D.

En l'espectre de ²⁹Si-RMN (Figura A. V-9) apareixen els dos silicis diferenciats, a $\delta=7.25$ ppm per els terminals i a $\delta=-21.55$ ppm per el Si intern.



¹ H (integral)	d (ppm)	mult	J (Hz)
H _g (3H)	3.41	s	
H _f (8H)	3.57-3.69	m	
H _e (2H)	3.43	t	J _{H_d-H_c} = 8.0
H _d (2H)	1.61	m	
H _c (2H)	0.47	m	
H _a (18H)	0.12	s	
H _b (3H)	0.03	s	

¹³ C{H}	d (ppm)	mult
C _g	58.97	s
C _f	69.88-71.84	s
C _e	74.05	s
C _d	23.06	s
C _c	13.38	s
C _a	1.78	s
C _b	-0.47	s

²⁹ Si{H}	d (ppm)	mult
2 Si	7.25	s
Si	-21.55	s

Taula V-6: Resultats de l'anàlisi de RMN de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$.

En resum, respecte la reactivitat de silans amb diferents substituents, els resultats obtinguts estan amb concordança amb els descrits en la literatura.

La reacció d'isomerització del grup insaturat, associada en certs casos a la reacció d'hidrosililació, s'ha estudiat en les tres reaccions, essent important en el cas d'emprar Et_3SiH , que s'ha mostrat com el silà menys reactiu a la hidrosililació. No s'ha observat en cap cas l'obtenció de producte d'hidrosililació originat per l'addició de tipus Markovnikov (experiments detallats d'hidrosililació sobre l'isòmer vinil es presenten també en l'apartat V.3.2.5.9). En tots els casos s'ha obtingut únicament l'isòmer lineal, a diferència del treball presentat per Schilling⁶⁷ l'any 1971 que detallava l'obtenció d'entre un 5 i un 8% de α -isòmer emprant al·lèters i silans amb substituents $-\text{OSiR}_3$.

V.3.2B.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COPOLÍMERS D'ESTRUCTURA SURFACTANT.

V.3.2.1 RESUM.

Un cop extrets resultats d'aplicació de la reacció d'hidrosililació sobre un substrat al·lil èter i emprant els tres silans diferents, un d'ells, el 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxà amb un entorn químic molt similar als polisiloxans precursors d'estructures surfactants, el següent pas consisteix en l'estudi de la reacció d'hidrosililació aplicada a molècules de PM més elevat.

S'han obtingut copolímers de tipus AB, ABA i B[A_w] (on A representa un grup poliglicòlic i B un grup polisiloxànic), essent tots ells caracteritzats per tècniques espectroscòpiques (FT-IR, ¹H-RMN, ¹³C-RMN i ²⁹Si-RMN).

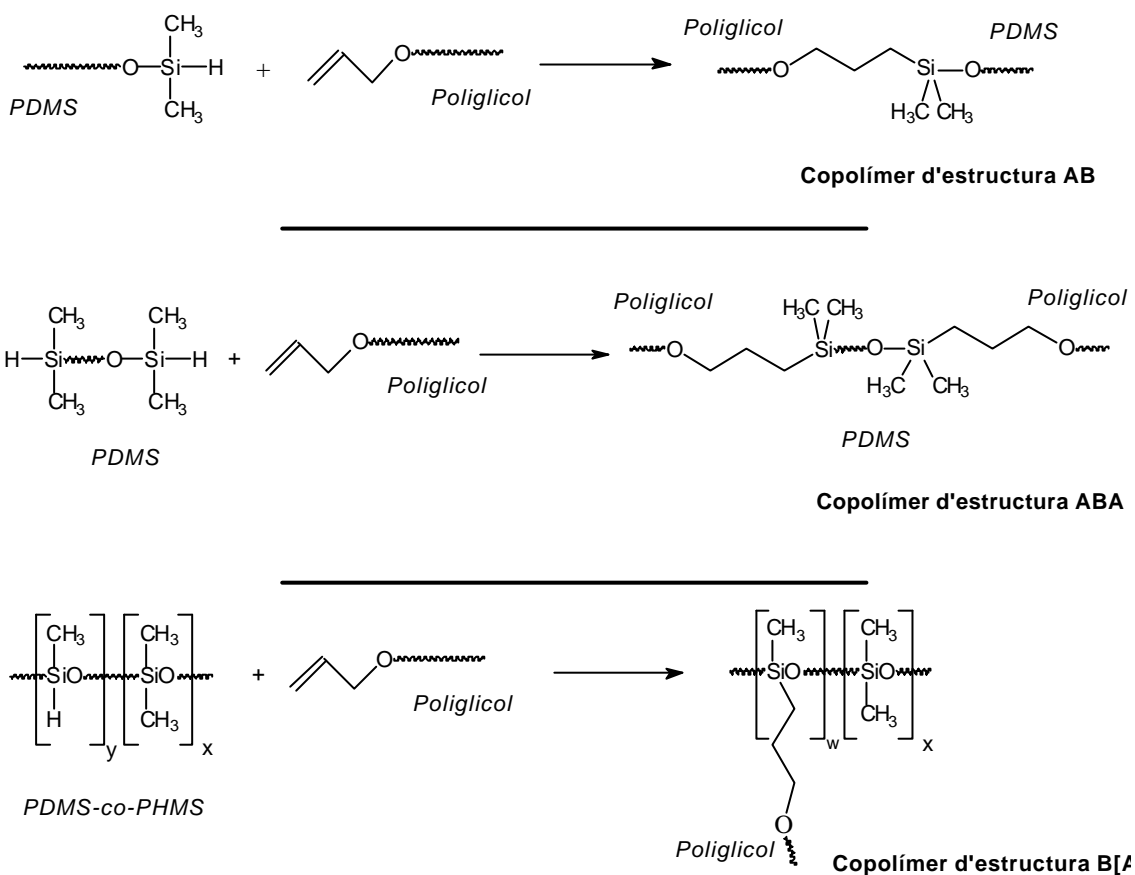
Es presenten els resultats comparatius d'aplicació del catalitzador heterogeni Pt/C 5% i del catalitzador de Speier a la síntesi d'estructures polimèriques. A diferència de l'observat en la modelització de la reacció (apartat V.3.1), ambdós catalitzadors presenten un comportament prou diferent en l'obtenció de surfactants. S'han observat diferents reaccions secundàries, en concret la isomerització del substrat al·lil als dos isòmers vinílics i la degradació àcida d'aquest substrat vinil. La caracterització d'una estructura acetal concorda amb un camí que inclou l'esmentada degradació, formació de l'alcohol i propionaldehid i la posterior reacció entre ambdós per originar l'acetal.

S'ha estudiat també la reacció de O-sililació, reacció assequible a partir de l'alcohol format i els grups Si-H. En condicions de O-sililació s'allibera H₂ en el medi de reacció, que pot originar la hidrogenació dels grups insaturats, possible reacció secundària catalitzada per Pt que també ha estat estudiada en aquest apartat.

Finalment, s'ha assajat el catalitzador homogeni de Karstedt (diviniltetrametildisiloxà platí(0)), conegut per la seva elevada reactivitat. El seu caràcter neutre minimitza la degradació àcida del substrat vinil, mentre que la isomerització és menor que emprant Pt/C 5%.

V.3.2.2 TIPUS D'ESTRUCTURES COPOLIMÈRIQUES POLIGLICOL-POLISILOXÀ.

S'han sintetitzat tres tipus d'estructures surfactants per reacció d'hidrosililació de poliglicols al·lílics i de diferents silans reactius, segons les reaccions detallades en l'Esquema V-12.



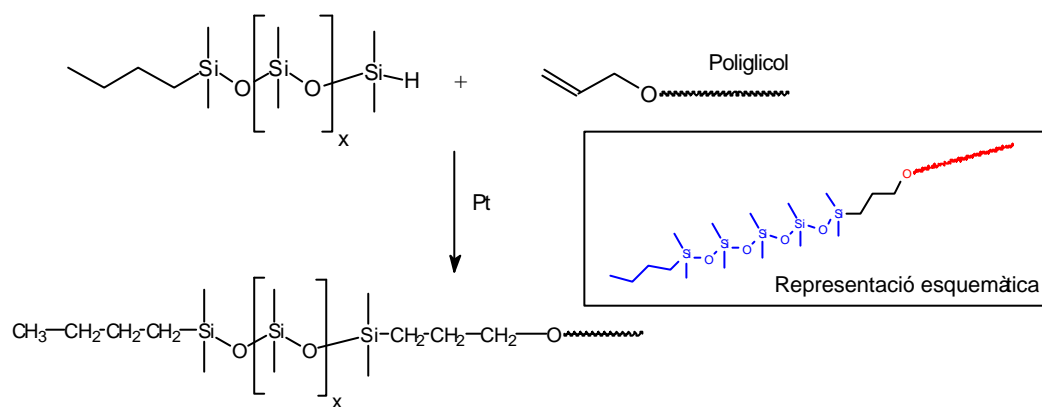
Esquema V-12: Reacció d'obtenció de diferents tipus d'estructures copolimèriques surfactants per reacció d'hidrosililació. Es representen amb ~ els grups polimèrics.

Existeixen d'altres estructures surfactants en què el fragment polisiloxànic és ramificat. Aquestes altres estructures no han estat estudiades en aquest treball degut a que l'obtenció del fragment polisiloxànic s'assoleix a partir de clorsilans, reactius poc interessants per raons d'aplicació industrial, considerant a més que la química involucrada en aquestes síntesis ja ha estat exhaustivament estudiada.

V.3.2.3 DISCUSSIÓ DELS RESULTATS DE LA SÍNTESI D'ESTRUCTURES COPOLIMÈRIQUES DE TIPUS AB.

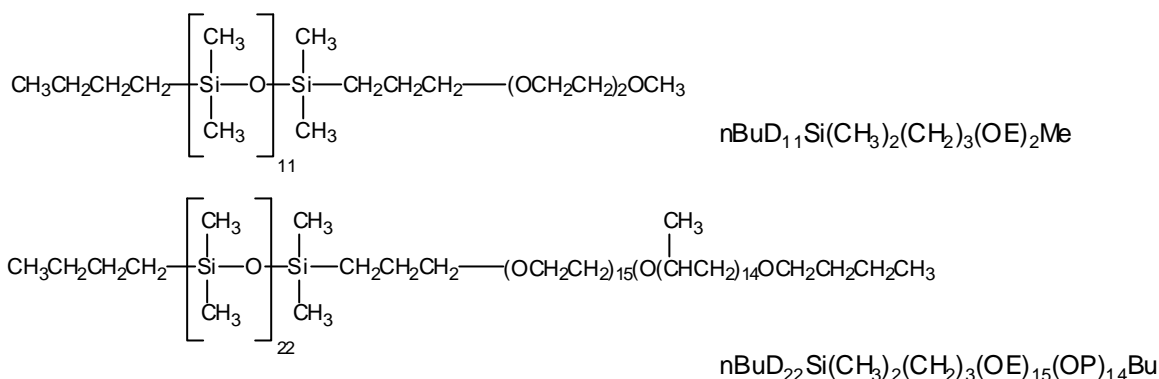
La síntesi d'aquests tipus d'estructures copolimèriques segueix un camí sintètic que inclou tres reaccions bàsiques.

- I. Síntesi de l'estructura poli(dimetilsiloxà) hidrur terminal (${}^{\text{Bu}}\text{MD}_x\text{M}^{\text{H}}$) per polimerització aniónica ("AROP") del trisiloxàcíclic D_3 i terminació de la reacció per addició d'un compost com $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}(\text{H})$.
- II. Funcionalització al·lílica del grup hidroxil en poliglicols monohidroxiterminals, mitjançant la reacció de Williamson d'obtenció d'èters.
- III. Hidrosililació entre el poli(dimetilsiloxà) hidrur terminal i el poliglicol al·lílic per a l'obtenció de l'estructura copolimèrica AB (Esquema V-13).⁶⁸



Esquema V-13: Reacció d'obtenció de copolímers d'estructura AB per reacció d'hidrosililació i representació esquemàtica de l'estructura. En negreta l'enllaç propil-silil.

En la literatura es troben poques referències d'aplicació d'estructures copolimèriques AB en processos d'espumació de poliuretà ^{69a} Els resultats indiquen que aquestes estructures són poc adequades, sobretot enfront d'altres d'estructura $\text{B}[\text{A}_w]$ que sí es coneixen com estructures adients, de manera que s'ha optat per sintetitzar i caracteritzar únicament dos compostos. En les dues síntesis s'ha emprat el catalitzador heterogeni Pt/C 5%.



S'ha descrit que la reactivitat dels enllaços Si-H terminals ($\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{Si}-\text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$) és major que

la dels enllaços Si-H interns ($\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{Si}-\text{O}- \\ | \\ \text{H} \end{array}$),^{21,70} degut als menors impediments estèrics

del grup terminal enfront un silà intern. Considerant només efectes electrònics, un grup Si-H intern, amb 2 substituents $-\text{OSiR}_3$ hauria de ser més reactiu que un grup Si-H terminal, amb un sol substituent $-\text{OSiR}_3$.

S'ha treballat en condicions anhidres i amb una atmosfera de N_2 per minimitzar les reaccions secundàries d'oxidació de l'enllaç Si-H a elevades temperatures. Aquestes condicions són aplicades a l'obtenció de totes les estructures polimèriques de tipus surfactant (AB, ABA i B[A_w]).

La temperatura de les reaccions ha estat 100 °C, emprant tolué com a dissolvent. Els productes s'han obtingut com olis clars de baixa viscositat, amb rendiments elevats (78% $\text{nBuD}_{11}\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3(\text{OE})_2\text{Me}$ i 88% $\text{nBuD}_{22}\text{Si}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3(\text{OE})_{15}(\text{OP})_{14}\text{Bu}$).

Ambdós productes han estat caracteritzats per les tècniques espectroscòpiques habituals, FT-IR, ¹H-RMN, ¹³C-RMN i ²⁹Si-RMN. A continuació es detalla la caracterització de l'estructura copolimèrica de PM més elevat.

L'espectre FT-IR mostra les bandes característiques d'aquest tipus d'estructura. A la desaparició de les bandes assignades a la vibració $\delta_{\text{Si-H}}$ a 2128 cm^{-1} i a les tensions $\nu_{=\text{CH}_2}$ a 3079 cm^{-1} i $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ a 1645 cm^{-1} , s'afegeix l'aparició de la banda intensa a 1260 cm^{-1} assignada a la vibració $\delta_{\text{Si-CH}_3}$ de l'estructura poli(dimetilsiloxànica).

L'espectre ¹H-RMN (Figura V-7) indica que la reacció d'hidrosililació ha estat completa. No es detecta la senyal assignable a l'enllaç Si-H ($\delta=4.7$ ppm), mentre que el petit excés de substrat al·lil ha romàs intacte, sense que s'observi isomerització a vinil. L'anàlisi de l'espectre és complex degut a les múltiples senyals i la duplicitat d'alguna

d'elles (protons de diferents tipus apareixen en el mateix desplaçament). Els protons dels metils de l'estructura PDMS apareixen com a singlet intens a $\delta=0.10$ ppm. A un desplaçament de 0.56 ppm apareix un multiplet assignat als 4 protons dels dos metilens units directament a silici, prenent-se aquesta senyal com a patró en l'anàlisi de grups terminals.

A $\delta=0.94$ ppm apareix un pseudotriplet originat per la superposició de dues senyals, les assignades als 6 protons dels dos metils dels dos grups butil terminals.

Els protons dels metils dels grups propilenglicol apareixen a $\delta= 1.18$ com a senyal intensa. A un desplaçament de 1.36 ppm apareix un multiplet assignat als 4 protons dels metilens interns del grup butil iniciador de la polimerització aniònica i 2 protons del metilè unit a metil del grup butil del fragment poliglicòlic.

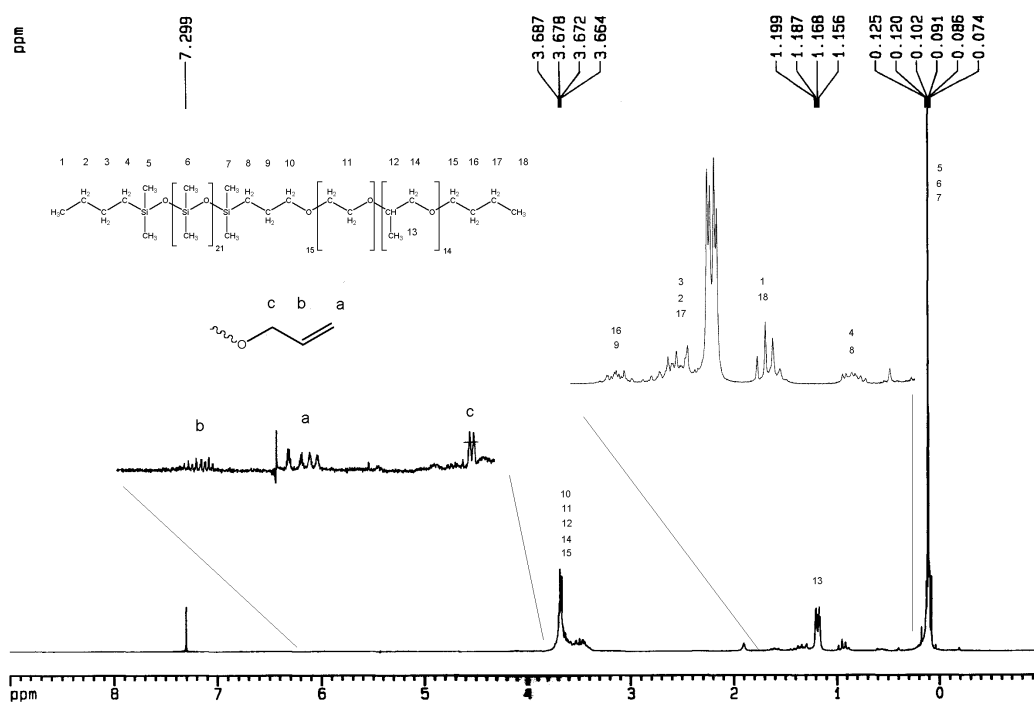


Figura V-7: Espectre de ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3) i assignació de les senyals de $n\text{Bu}(\text{D})_{23}(\text{CH}_2)_3(\text{OE})_{15}(\text{OP})_{14}\text{Bu}$. Restes d'al·lil no isomeritzat en el producte final.

Els protons del metilè intern del grup propil-silil, així com els protons del metilè en posició β a l'oxigen del grup butil del fragment poliglicòlic apareixen com a multiplet a un desplaçament de 1.60 ppm.

Finalment, a un desplaçament comprés entre 3.36 i 3.63 ppm apareix una senyal intensa que conté els protons dels grups etilenglicol, dels grups metilènics de les unitats propilenglicol i els 4 protons dels dos metilens units a oxigen del grup propil-silil i del grup

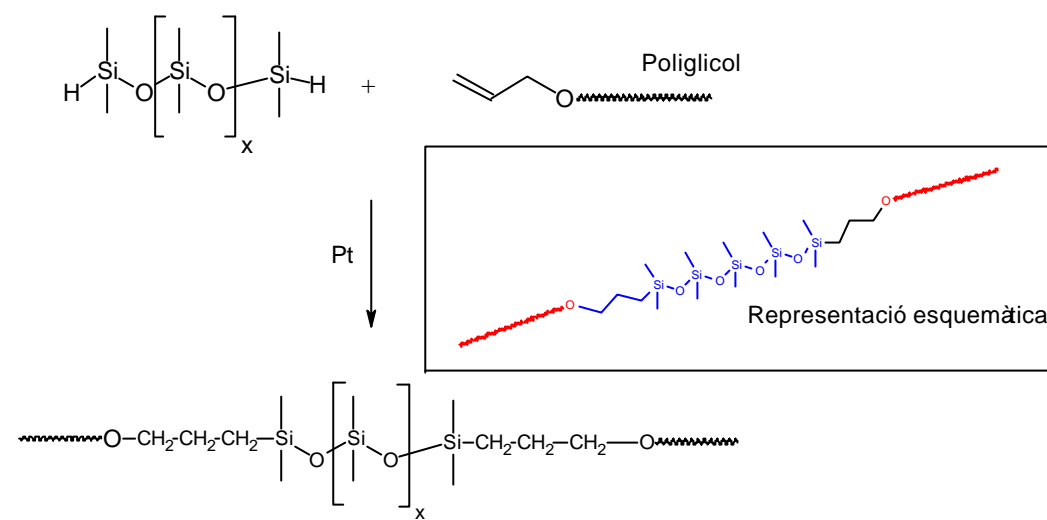
butil.

L'espectre de ^{13}C -RMN (Figura A. V-10) permet distingir els carbonis dels metils units a silici terminal (les dues unitats $(\text{CH}_2)\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$), que apareixen a un desplaçament de 0.10 ppm, de la resta de carbonis siloxànics (unitats D, 0.96 ppm). L'espectre és complex degut a la quantitat de senyals, però es poden distingir clarament els carbonis del grup butil iniciador de la polimerització aniónica unit a Si ($\delta = 13.71$ ppm, CH_3- , $\delta = 26.27$ ppm, CH_3CH_2- , $\delta = 25.37$ ppm, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$, 17.87 ppm, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}\equiv$), dos dels metilens del grup propil-silil format en la hidrosililació ($\delta = 14.13$ ppm, $\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ i $\delta = 23.82$ ppm $\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) i també tres dels carbonis del grup butil del copolímer PEG-PPG ($\delta = 13.85$ ppm, CH_3- , $\delta = 19.20$ ppm CH_3CH_2- i $\delta = 31.65$ ppm, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$). La resta de senyals d'intensitat més elevada corresponen als carbonis dels grups $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ i $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$, ja descrits en la descripció de l'espectre del poliglicol (CAPÍTOL III).

L'espectre de ^{29}Si -RMN (Figura A. V-11) mostra dues senyals, a $\delta = 7.08$ ppm assignada als dos silicis terminals (unitats $(\text{CH}_2)\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$) i a $\delta = -21.97$ ppm assignada a la resta de silicis interns (unitats D).

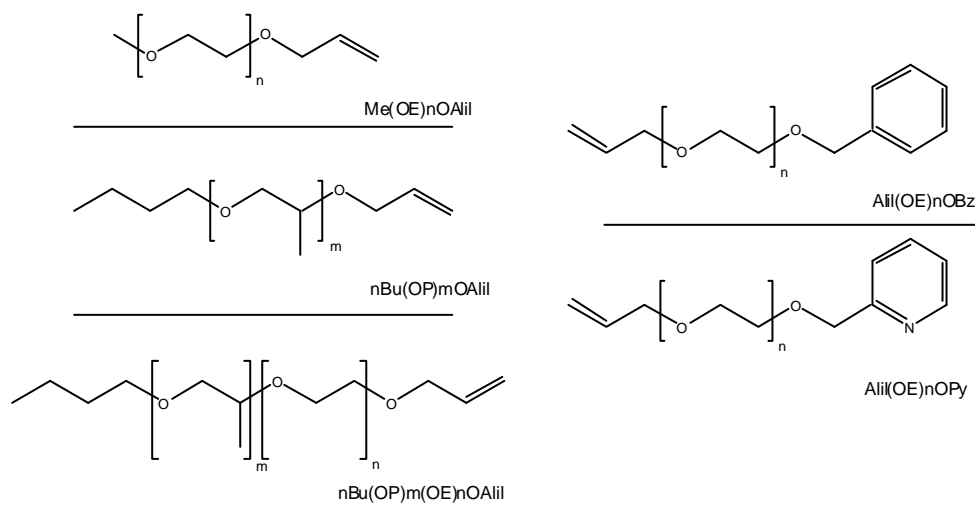
V.3.2.4 DISCUSSIÓ DELS RESULTATS DE LA SÍNTESI D'ESTRUCTURES COPOLIMÈRIQUES DE TIPUS ABA.

Les estructures surfactants de tipus ABA designen els copolímers de tipus bloc amb dos fragments poliglicols terminals i un bloc de tipus PDMS intern.^{71,72}



Esquema V-14: Reacció d'obtenció de copolímers d'estructura ABA per reacció d'hidrosililació i representació esquemàtica de l'estructura.

A partir d'un α,ω -dihidropoli(dimetilsiloxà) i per reacció d'hidrosililació amb diferents substrats al·lílics com els representats en l'Esquema V-15 s'obtenen les estructures copolimèriques ABA.



Esquema V-15: Estructures poliglicòliques amb funcionalització al·lílica terminal, precursors de copolímers ABA per reacció d'hidrosililació.

En aquest treball s'ha emprat un α,ω -dihidropoli(dimetilsiloxà) comercial d'estructura $M^H D_x M^H$ ($x=7.2$ per GC i 1H -RMN) i per reacció d'hidrosililació s'han addicionat diferents grups poliglicòlics.

Els poliglicols escollits representen una àmplia gamma d'estructures (Taula V-7), entre elles dues de tipus PEG hidrofíliques, una amb un grup metoxi terminal (**b**) i l'altre amb un grup hidroxil terminal (**a**). S'ha emprat també un copolímer PEG-PPG (**f**) i un PPG (**e**) de característiques hidrofòbiques. La derivatització del grup hidroxil del PEG al·lílic per introducció d'un grup benzil (**c**) i d'un grup piridínic (**d**) porta a l'obtenció de dues estructures poliglicòliques amb característiques físiques diferents a les del poliglicol original.

L'obtenció de copolímers ABA a partir d'aquests poliglicols origina una sèrie de productes que engloba un ampli ventall d'estructures químiques.

S'aconsegueix la síntesi de les estructures copolimèriques esperades en tots els casos excepte emprant el poliglicol amb el grup piridina terminal (**d**). Aquest resultat negatiu es pot explicar per la coordinació del platí amb el nitrogen i consegüent inactivació del cicle catalític d'hidrosililació^{53,73a-b}. Si ha estat descrita la reacció d'hidrosililació sobre piridines emprant Pd⁷⁴ i Ti.⁷⁵

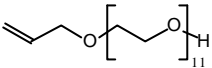
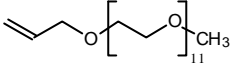
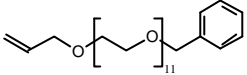
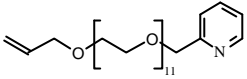
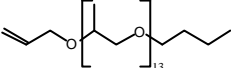
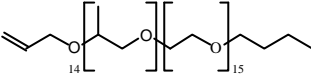
En tots els casos s'ha emprat el catalitzador Pt/C 5%, mantenint la relació Si-H/al·lílic/Pt aproximadament 1/1.1/0.002. En aquestes condicions, les conversions assolides a les 24h de reacció a 100 °C han estat elevades (Taula V-7).

Les conversions es calculen a partir de la relació entre les integrals de les senyals a $\delta=0.45$ ppm (dels dos metilens units a silici), i a $\delta=4.7$ ppm (Si-H no reaccionat).

$$\% \text{ CONVERSIÓ} = H_{\text{REACCIONAT}} / H_{\text{TOTAL}} = H_{\text{CH}_2\text{-Si}} / (H_{\text{Si-H}} + H_{\text{CH}_2\text{-Si}})$$

$$A_{4.7 \text{ ppm}} = 2 \cdot H_{\text{Si-H}} \qquad A_{0.45 \text{ ppm}} = 4 \cdot H_{\text{CH}_2\text{-Si}}$$

$$\% \text{ CONVERSIÓ} = H_{\text{CH}_2\text{-Si}} / (H_{\text{Si-H}} + H_{\text{CH}_2\text{-Si}}) = A_{0.45 \text{ ppm}} / (A_{0.45 \text{ ppm}} + 2 \cdot A_{4.7 \text{ ppm}})$$

	Al·lil èter	Vinil (<i>cis/trans</i>) ⁽¹⁾	Conversió (%)
(a)		SI (61/39)	95
(b)		SI (62/38)	Quantitatiu
(c)		SI (57/43)	Quantitatiu
(d)		—	—
(e)		NO ⁽²⁾	Quantitatiu
(f)		NO ⁽²⁾	Quantitatiu

(1) calculat a partir de les senyals a 6.0 ppm i 6.25 ppm.
 (2) traces o no es detecta.

Taula V-7: Resultats d'aplicació de la reacció d'hidrosililació a l'obtenció de copolímers ABA.

Els productes han estat caracteritzats per les tècniques espectroscòpiques habituals, FT-IR i RMN.

En l'espectre de IR apareixen les bandes amples característiques d'aquests copolímers. Així, apareixen les bandes a 1259 cm⁻¹ assignada a la δ Si-CH₃ i a 1108 cm⁻¹ es sobreposen les bandes assignades a st Si-O i st as C-O-C en una sola banda ample.

Per ressonància de ¹H-RMN es calcula el percentatge de conversió i la quantitat de substrat insaturat residual, bé en la seva forma d'al·lil o bé en forma d'isòmers vinílics. En aquest darrer cas, en tots els casos s'obté una relació d'isòmers *cis/trans* aproximadament 60/40.

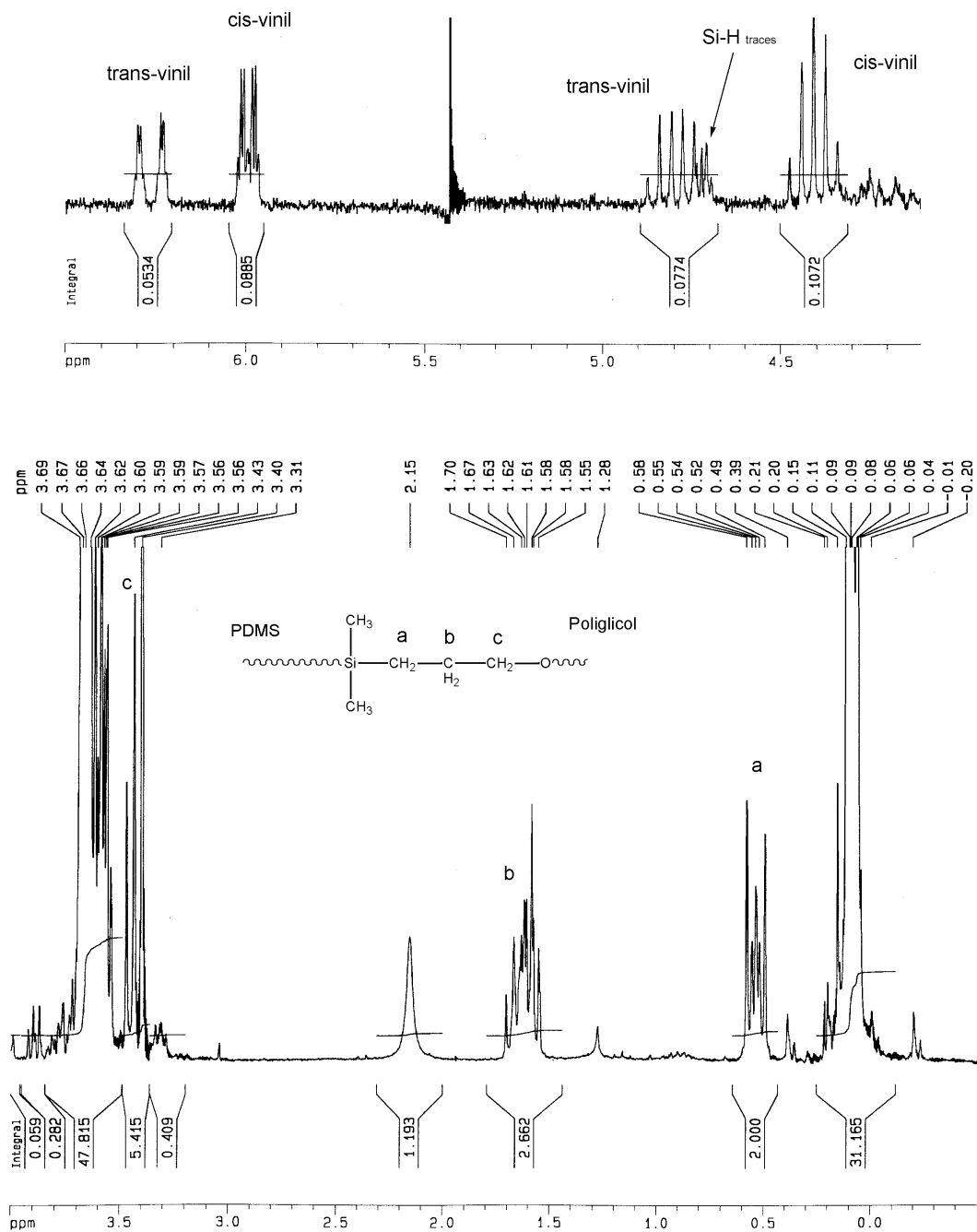


Figura V-8: Ampliacions de l'espectre de ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) del copolímer M'D₇₂M', on M' és CH₃(OE)₁₁O(CH₂)₃-Si(CH₃)₂O-, amb el detall del grup propil-silil i dels isòmers vinílics.

El substrat insaturat residual que apareix en tots els surfactants és degut al petit excés d'al·lil sobre el silà. En la síntesi d'aquests surfactants es posa de manifest un efecte de naturalesa estèrica no descrit en la literatura fins al moment. Emprant Pt/C 5% i en les condicions experimentals assajades, l'únic substrat insaturat que apareix al final de la reacció emprant al·lil èters de tipus PEG és en forma d'isòmers vinílics (Figura V-8), mentre que emprant al·lil èters de tipus PPG o copolímers PEG-PPG, majoritàriament es

recupera al·lil sense reaccionar i només apareixen traces d'isòmer vinil (Figura V-9).

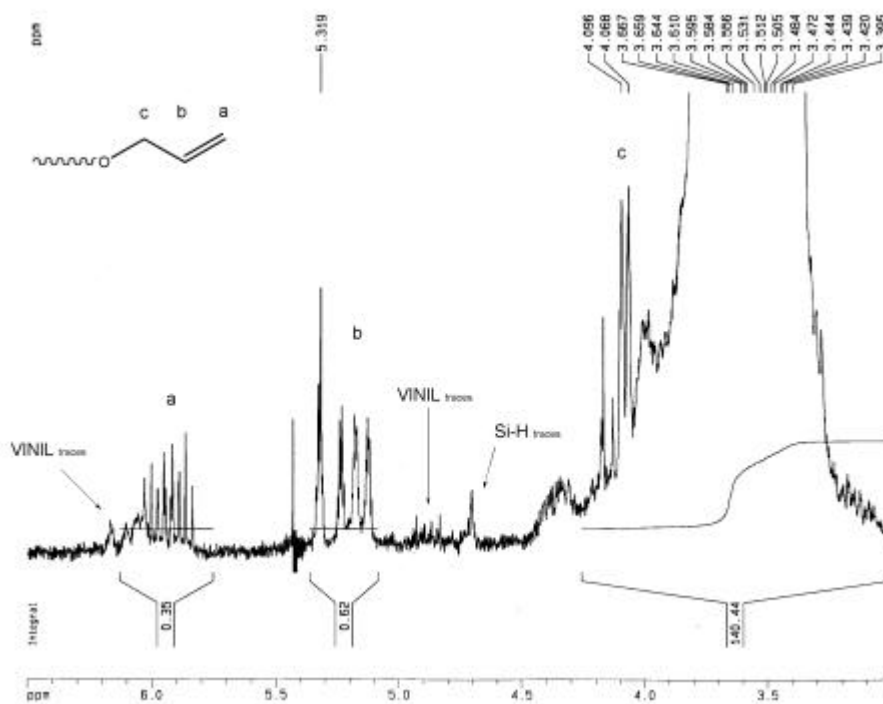
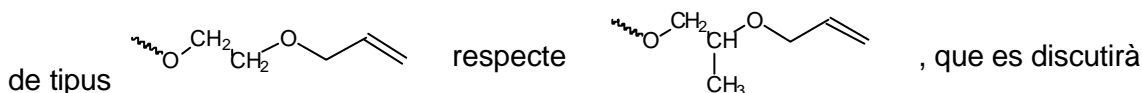


Figura V-9: Ampliació de l'espectre de ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3) del copolímer $\text{M}'\text{D}_{7.2}\text{M}'$, on M' és $\text{Bu}(\text{OE})_{15}(\text{OP})_{14}(\text{CH}_2)_3\text{-Si}(\text{CH}_3)_2\text{O-}$. Detall del grup al·lil residual.

Aquests resultats només poden ser assignats a la diferent reactivitat d'estructures



de forma més detallada en l'apartat V.3.2.5.8.

La caracterització d'aquestes estructures ABA per espectroscòpia ^1H -RMN mostra les senyals característiques del grup propil-silil ($\delta=0.53$ ppm (multiplet, $-\text{CH}_2\text{-Si}$), $\delta=1.63$ ppm (multiplet, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}$) i $\delta= 3.43$ ppm (triplet, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-Si}$)). La resta de l'espectre mostra les senyals característiques dels protons dels metils polisiloxànics a $\delta= 0.1$ ppm i d'aquells protons de les unitats OE i/o OP, descrites amb anterioritat (CAPÍTOL III).

L'espectre de ^{13}C -RMN (Figura A. V-12) permet distingir els carbonis dels metils units a silici terminal (les dues unitats $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O-}$) que apareixen a un desplaçament de 0.28 ppm de la resta de carbonis polisiloxànics ($-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O-}$), que apareixen a 1.22 ppm. Es comprova la formació del grup propil-silil per l'assignació de les senyals a $\delta= 14.28$ ($\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$), $\delta= 23.54$ ppm ($\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$) i $\delta=74.37$ ppm ($\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$).

L'espectre de ^{29}Si -RMN confirma l'estructura. En l'espectre apareix una senyal a $\delta= 7.65$ ppm assignada als Si terminals ($-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O-}$) i entre $\delta= -21.47$ i -22.25 ppm

apareixen un grup de senyals assignades als Si interns (-Si(CH₃)₂O-). L'anàlisi d'aquest grup de senyals permet comprovar els efectes de connectivitat entre unitats D, assignant-se cadascuna d'elles a diferents connectivitats (Figura V-10).⁷⁶

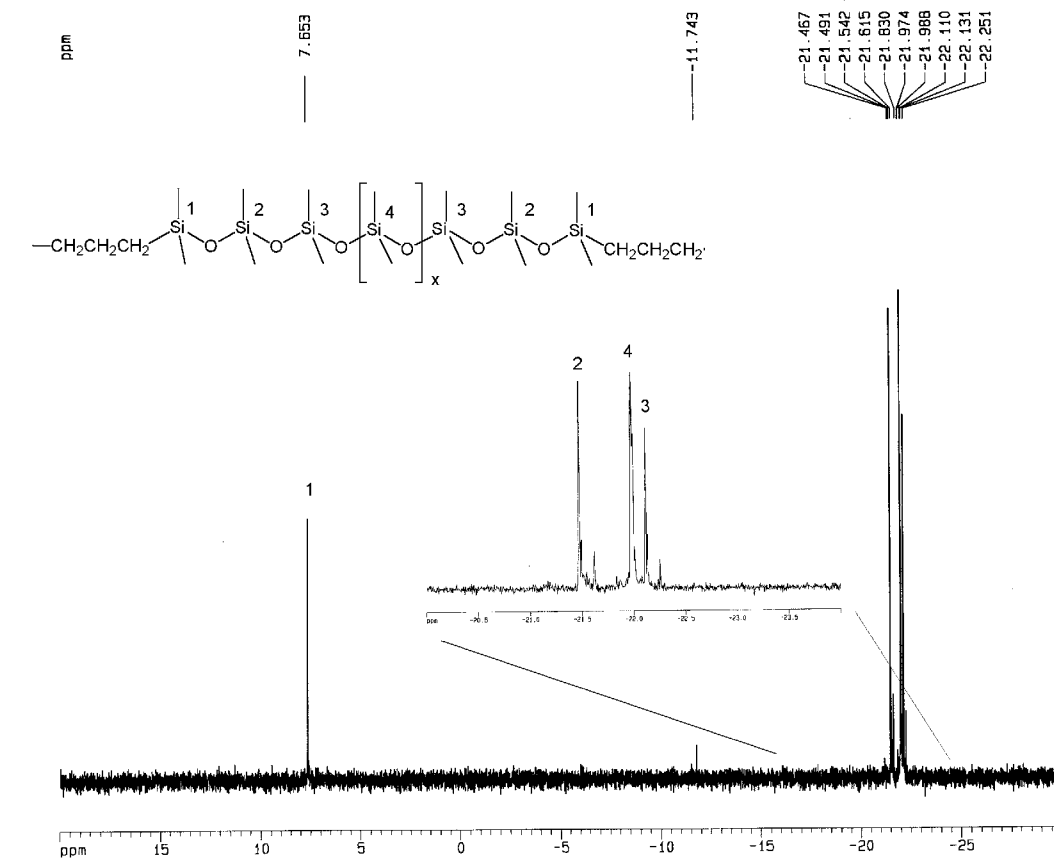


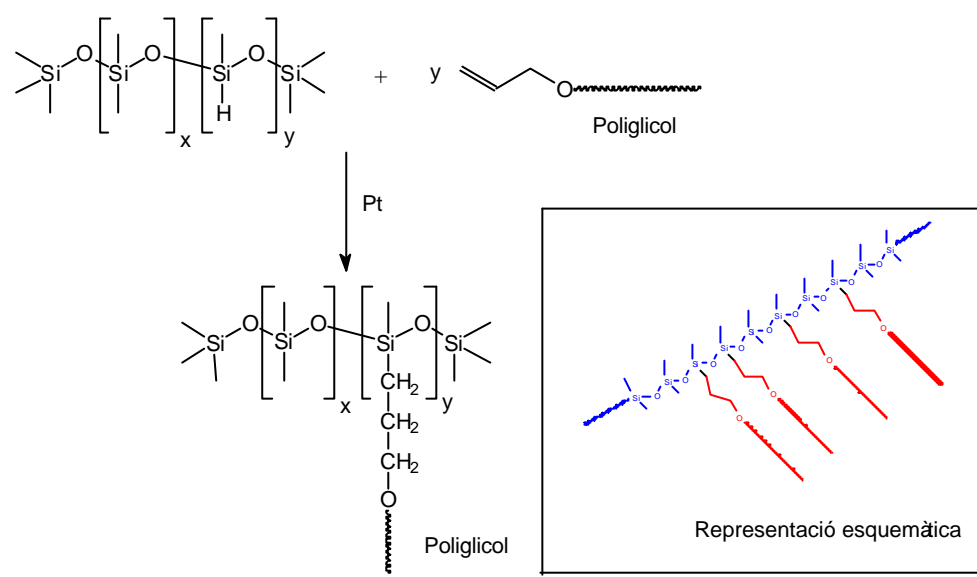
Figura V-10: Espectre de ²⁹Si-RMN (39.76 MHz, CDCl₃) d'un copolímer d'estructura ABA, M'D_{7.2}M', on M' és Bu(OE)₁₅(OP)₁₄(CH₂)₃-Si(CH₃)₂O-.

Apareixen diferents senyals degut a que la cadena M'D_xM' és de poca longitud (x = 7.2 per GC i ¹H-RMN) i la connectivitat entre monòmers D influeix en el desplaçament químic observat en ²⁹Si-RMN. En el cas dels copolímers AB descrits en l'apartat V.3.2.3, la longitud de la cadena siloxànica és molt superior, de manera que no es poden diferenciar clarament les unitats D més properes a les unitats M terminals.

V.3.2.5 DISCUSSIÓ DELS RESULTATS DE LA SÍNTESI D'ESTRUCTURES COPOLIMÈRIQUES DE TIPUS B[A_w].

V.3.2.5.1 RESUM.

La síntesi d'aquest tipus d'estructures s'assoleix per reacció d'hidrosililació entre poliglicols amb funcionalització al·lil terminal i copolímers PDMS-co-PHMS (Esquema V-16).



Esquema V-16: Reacció d'obtenció de copolímers d'estructura B[A_w] per reacció hidrosililació i representació esquemàtica de l'estructura.

Molts dels copolímers surfactants actualment presents en el mercat tenen estructures B[A_w]^{69a-f,77} i com a tensoactius que són troben aplicació en múltiples camps⁷⁸ que van des d'aplicacions detergents fins a l'estabilització del procés d'espumació de poliuretà. Existeix poca literatura científica d'obtenció d'aquestes estructures, la majoria en forma de patents en les quals es detalla de forma molt poc concreta la síntesi i caracterització d'aquests productes. Així, malgrat tractar-se de productes comercials, no han estat publicats estudis sintètics exhaustius d'aquests productes així com de les reaccions associades a la hidrosililació.

Per l'interès comercial d'aquests productes, alguns estudis han descrit la caracterització d'estructures B[A_w] comercials per GPC,⁷⁹ MALDI-TOF-MS^{80a-b} i per espectroscòpia d'absorció atòmica.⁸¹

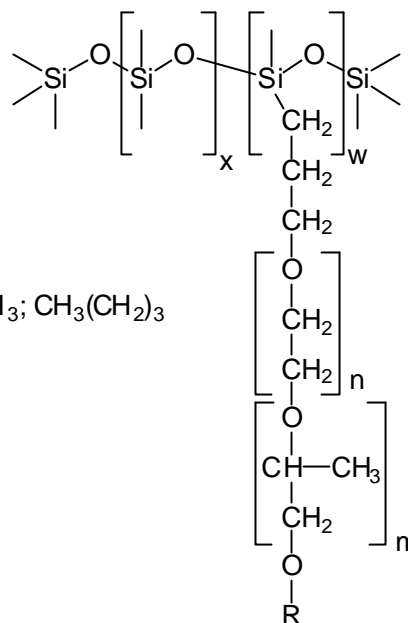
Els paràmetres estructurals més importants d'aquests copolímers són:

x: Nombre de monòmers D, $[(CH_3)_2SiO]$

w: Nombre de monòmers $D^{R'}$, $[(CH_3)Si(R')O]$ on R' representa el poliglicol

w/x: Relació que indica el grau de funcionalització del surfactant. Per exemple, una relació $w/x=50$ indica un copolímer amb 50 unitats $D^{R'}$ per cada 100 unitats D.

R : H; CH₃; CH₃(CH₂)₃



n: Nombre d'unitats de tipus etilenglicol. Confereixen el caràcter hidròfil a la molècula.

m: Nombre d'unitats de tipus propilenglicol. Confereixen el caràcter hidròfob junt a la cadena polisiloxànica a la molècula.

L'obtenció de diferents copolímers en què s'ha variat algun d'aquests paràmetres mantenint constants els altres permet extreure dades que relacionen l'estructura química amb la morfologia de l'espuma de poliuretà. S'exposaran aquests resultats en el CAPÍTOL VI.

En la síntesi d'aquests surfactants $B[A_w]$ han estat avaluats tres catalitzadors, Pt/C 5%, el catalitzador de Speier (l'àcid hexacloroplatínic) i el catalitzador de Karstedt (diviniltetrametildisiloxàplatí(0)).

En aquest apartat es detallen els resultats de l'estudi sobre les reaccions secundàries a la hidrosililació com la O-sililació, la hidrogenació i la isomerització d'alquens així com la degradació àcida dels isòmers vinílics. Els resultats obtinguts permeten proposar un esquema mecanístic de la reacció d'hidrosililació aplicada a la síntesi de compostos polimèrics que engloba totes les observacions experimentals.

En la literatura només s'havia estudiat la reacció d'hidrosililació de substrats insaturats no polimèrics com al·lil glicidilèter^{26,60,82,83} i altres grups al·lílics⁸⁴ o vinílics^{85,86} amb copolímers PDMS-co-PHMS.

V.3.2.5.2 TAULA DE REACTIUS EMPRATS EN LA SÍNTESI DELS DIFERENTS COPOLÍMERS.

En les següents taules estan detallats els substrats al·lílics (Taula V-8) i els copolímers PDMS-co-PHMS (Taula V-9) sintetitzats en aquest treball, que han estat els precursors de les estructures copolimèriques ramificades.

	POLIGLICOLS AL·LÍLICS
PEG	$\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_7\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
	$\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
	$\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{17}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
	$\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{23}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
	$\text{H}(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
PEG modificat	$[\text{C}_6\text{H}_5]\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{13}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
	$[\text{C}_5\text{H}_4\text{N}]\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{13}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (*)
PPG	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_3\text{H}_6)_{13}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_3\text{H}_6)_{25}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
	$\text{H}(\text{OC}_3\text{H}_6)_9\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
Copolímers	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{15}(\text{OC}_3\text{H}_6)_{14}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
PEG-PPG	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{25}(\text{OC}_3\text{H}_6)_{24}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$
Poliglicol ramificat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}_3)]_8\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

(*). Igual que en la síntesi d'estructures ABA, s'ha mostrat inactiu a la hidrosililació.^{53,73a-b}

Taula V-8: Poliglicols al·lílics obtinguts, substrats de la reacció d'hidrosililació (CAPÍTOL III).

PDMS-co-PHMS		
PS1000-[5]	PS2500-[5]	PS5000-[5]
PS1000-[11]	PS2500-[10]	PS5000-[10]
	PS2500-[15]	PS5000-[15]
PS1000-[21]	PS2500-[20]	PS5000-[20]
PS1000-[32]	PS2500-[30]	
PS1000-[40]	PS2500-[40]	PS5000-[40]
PS1000-[50]	PS2500-[50]	PS5000-[50]
PS1000-[60]	PS2500-[60]	PS5000-[60]

Taula V-9: Copolímers PDMS-co-PHMS sintetitzats, amb diferents PM i relacions [y/x] (CAPÍTOL IV).

Les possibles combinacions entre els reactius d'ambdues taules són molt elevades. S'han sintetitzat un elevat nombre d'estructures, però no es detalla la llista completa degut a que l'estratègia sintètica és molt similar en tots els casos. S'escull un exemple representatiu de l'ús de cada catalitzador, es caracteritzen els copolímers obtinguts i s'exposen detalladament les reaccions secundàries.

V.3.2.5.3 SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COMPOSTOS COPOLIMÈRICS D'ESTRUCTURA B[A_w] PER HIDROSILILACIÓ EMPRANT EL CATALITZADOR Pt/C 5%.

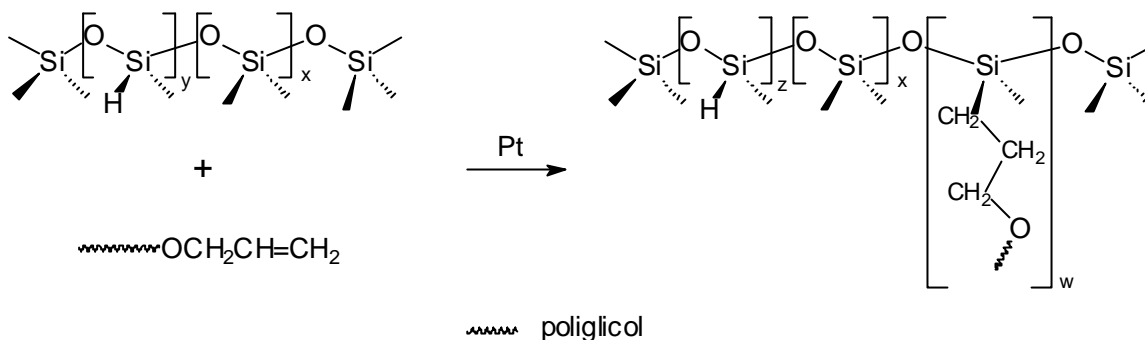
Emprant el catalitzador Pt/C 5% s'ha sintetitzat el nombre més elevat d'estructures copolimèriques. Inicialment, l'elevada eficiència catalítica junt amb la capacitat de recuperació i reutilització feren considerar aquest catalitzador el més adient des d'un punt de vista industrial.

Les condicions generals de síntesi han estat:

- 1.- Relacions molars [Si-H]/[Al· lili]/[Pt] : 1/1.25-1.30/0.002. S'utilitza un excés d'al· lili per optimitzar el grau de conversió.
- 2.- Condicions de dilució baixes, normalment 10 ml de tolué anhidre per 2-3 g de mescla de reactius, malgrat que també s'han assajat condicions de dilució més baixes. L'aplicació industrial del procés ha de comptar amb una minimització de la quantitat de dissolvent emprada.
- 3.- Durada de reacció elevada, entre 12 i 24h.
- 4.- La temperatura ha estat de 110 °C, observant-se una disminució de la conversió amb temperatures inferiors a 100 °C. Augmentant la temperatura la reacció evoluciona més ràpidament, però reaccions secundàries com la isomerització del substrat al· lili esdevenen més importants.
- 5.- El procés de purificació inclou un filtrat per separar el catalitzador i l'evaporació del dissolvent.

El seguiment de la reacció és per FT-IR, seguint l'evolució de la banda a 2154 cm⁻¹ característica de la vibració δ Si-H. Les conversions han estat elevades, superiors al 85% en tots els casos malgrat que es detecten traces d'enllaços Si-H sense reaccionar.

En un copolímer surfactant, les unitats **w** són els monòmers que contenen un grup poliglicol (són les unitats D^H que han reaccionat), les unitats **z** són els monòmers D^H que no han reaccionat i les unitats **x** són els monòmers D. Considerant aquestes definicions, es calcula el percentatge de conversió per 1H -RMN, segons:



$$\% D^{(\text{poliglicol})} = (w/x)_{\text{SUR}} \times 100$$

$$\% D^{(\text{poliglicol})} + \% D^H \text{ lliure} = ((w + z)/x)_{\text{SUR}} \times 100$$

$$\% D^H \text{ lliure} = (z/x)_{\text{SUR}} \times 100$$

$$\% \text{ CONVERSIÓ} = (w/x)_{\text{SUR}} / ((w + z)/x)_{\text{SUR}} = w/(w+z) \times 100$$

Recordant que per un copolímer PDMS-*co*-PHMS s'havia definit la relació en percentatge **[y/x]**, on **y** són els monòmers D^H i **x** els monòmers D, si no es produeixen reaccions secundàries s'ha d'acomplir:

$$((w + z)/x)_{\text{SUR}} \times 100 = \text{RELACIÓ } [y/x]_{\text{PDMS-co-PHMS}}$$

Com a exemple es caracteritza el producte de la reacció entre el PDMS-*co*-PHMS PS1000-[50] (PM = 1000 g/mol, **[y/x]** = 50) i l'al·lil $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. El producte ha estat caracteritzat per tècniques espectroscòpiques, FT-IR i RMN.

En l'espectre IR apareixen les bandes a 2969 cm^{-1} (ν C-H), 1260 cm^{-1} (δ Si- CH_3), 1106 cm^{-1} , 1025 cm^{-1} (ν Si-O) i 805 cm^{-1} (ν Si-C). La banda a 2154 cm^{-1} (δ Si-H) indica qualitativament el grau de conversió assolit.

L'espectre de 1H -RMN (Figura V-11) és l'anàlisi que permet una caracterització més acurada. El multiplet a 0.45 ppm correspon al metilè unit a Si del nou grup propil-silil, mentre que a 4.7 ppm apareix la senyal del grup Si-H que no ha reaccionat. Ambdues senyals, junt amb la senyal intensa a 0.10 ppm assignada als protons dels metils units a

Si permeten calcular el grau de conversió de la hidrosililació.

$$A_{0.10\text{ppm}} = 6Hx + 3Hw + 3Hz$$

$$A_{0.45\text{ppm}} = 2Hw$$

$$A_{4.70\text{ppm}} = Hz$$

$$(w/x)_{\text{SUR}} = 3A_{0.45\text{ppm}} / (A_{0.10\text{ppm}} - 1.5A_{0.45\text{ppm}} - 3A_{4.70\text{ppm}})$$

$$(z/x)_{\text{SUR}} = 6A_{4.70\text{ppm}} / (A_{0.10\text{ppm}} - 1.5A_{0.45\text{ppm}} - 3A_{4.70\text{ppm}})$$

En aquest cas, el % de conversió ha estat del 87.5% ((w/x)_{SUR} = 29.4, (z/x)_{SUR} = 4.20 i ((w + z)/x)_{SUR} = 33.6).

Es comprova que es compleix:

$$((w + z)/x)_{\text{SUR}} \text{ igual a } [y/x]_{\text{PDMS-co-PHMS}},$$

ja que per al copolímer PS1000-[50] s'havia obtingut una relació $[y/x]_{\text{PDMS-co-PHMS}} = 33.2$ (CAPÍTOL IV), molt similar al valor 33.6 obtingut en el cas del copolímer d'estructura surfactant. Es comprova així que el grau de ramificació dels copolímers PDMS-co-PHMS es manté en l'estructura surfactant després de la reacció d'hidrosililació.

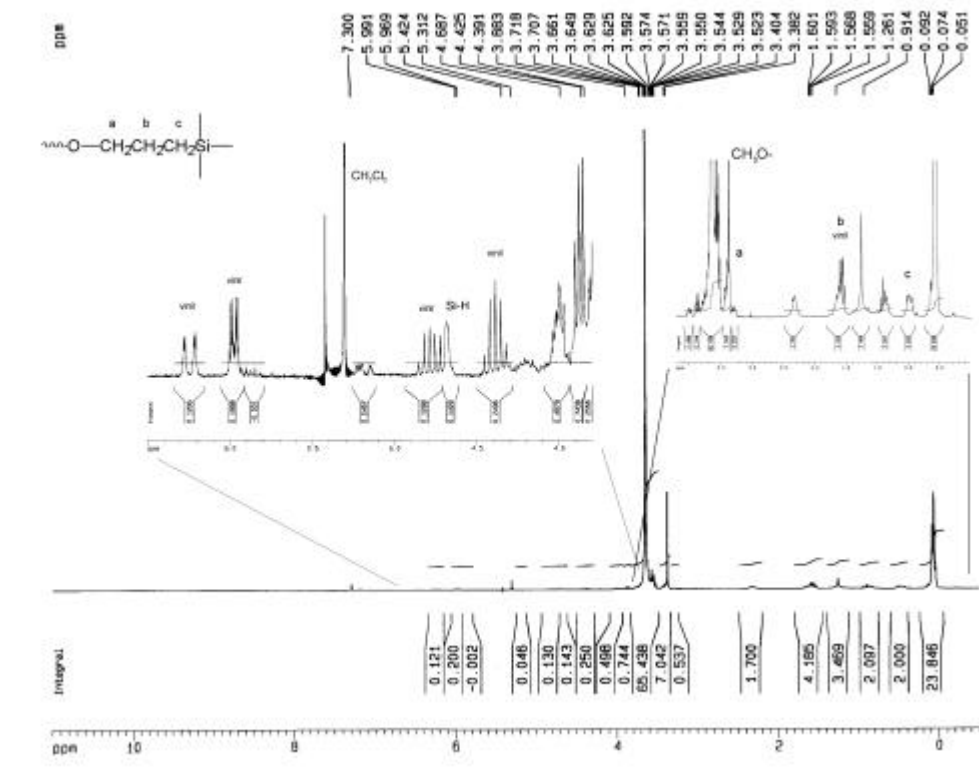


Figura V-11: Espectre de ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) del copolímer surfactant obtingut per reacció entre PS1000-[50] i CH₃(OC₂H₄)₁₁OCH₂CH=CH₂.

L'assignació de la resta d'espectre inclou les senyals del grup propil-silil, les senyals dels isòmers vinílics i aquelles assignades a les unitats etilenglicol, totes elles ja descrites amb anterioritat.

En l'espectre de ^{13}C -RMN apareixen els carbonis dels metils units a silici entre -0.74 i 1.62 ppm, les senyals assignades al nou grup propil-silil format ($\delta = 13.18$ ppm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, $\delta = 22.88$ ppm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ i a $\delta = 73.86$ ppm, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$), la senyal assignada al carboni del grup metoxi a 58.72 ppm i una senyal d'intensitat elevada a 70.38 ppm assignada als carbonis dels grups etilenglicol.

Adicionalment, s'observen les senyals assignades als carbonis vinílics ja descrites.

L'espectre de ^{29}Si -RMN és molt similar a l'espectre dels precursors PDMS-*co*-PHMS excepte per la desaparició de la tríade de senyals a aproximadament -36 ppm assignada als monòmers D^{H} . S'observen les senyals a 7.03 ppm assignades als silicis terminals i entre -21.62 i -21.56 ppm apareixen la resta de silicis de la cadena siloxànica.

Quan s'han utilitzat polietilenglicols de fórmula $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ com a reactius, s'ha observat en tots els casos un alt grau d'isomerització del grup al·lil als dos isòmers vinílics. Només emprant un excés important de substrat al·lil ($[\text{al·lil}]/[\text{Si-H}] > 1.65$), en el producte final la quantitat d'isòmer al·lil és superior a la d'isòmers vinílics.

Per contra, quan s'utilitza els substrats al·lílics $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OH}$ i $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_3\text{H}_6)_9\text{OH}$ la reacció d'hidrosililació s'assoleix amb uns percentatges de conversió molt elevats, superiors al 90% i en certs casos sense que s'observin traces d'enllaços Si-H (Figura A. V-13). El grup hidroxil lliure és l'única diferència entre $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ i $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OH}$, el que porta a considerar que l'augment en el grau de conversió pot estar associat a la presència d'aquest grup. Malgrat que aquest comportament està descrit en la literatura no s'ha presentat cap mecanisme que n'expliqui els resultats experimentals.⁸⁷

Emprant els substrats al·lílics $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_3\text{H}_6)_m\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ i $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_n(\text{OC}_3\text{H}_6)_m\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ s'obtenen estructures copolimèriques amb elevats percentatges de conversió que també són caracteritzades per les tècniques espectroscòpiques FT-IR i RMN. Emprant aquests poliglicols, en l'espectre de ^1H -RMN, de les tres senyals del grup propil-silil només el metilè unit directament a Si és una senyal aïllada (s'empra per calcular el % de conversió, com en els casos anteriors), la resta

estan sobreposades, bé amb el grup butil o bé amb els monòmers propilenglicol.

Un experiment model, emprant el PDMS-co-PHMS PS5000-[15] i el poliglicol $n\text{Bu}(\text{OE})_{15}(\text{OP})_{14}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, mostra una conversió sobre els grups Si-H del 86%, obtenint-se unes relacions en el surfactant $(w/x)_{\text{SUR}} = 12.6$, $(z/x)_{\text{SUR}} = 2.02$ i $((w+z)/x)_{\text{SUR}} = 14.62$. El valor $[y/x]_{\text{PDMS-co-PHMS}}$ experimental per al copolímer PS5000-[15] és de 16.36 (CAPÍTOL IV), similar al detallat ara per al surfactant de 14.62.

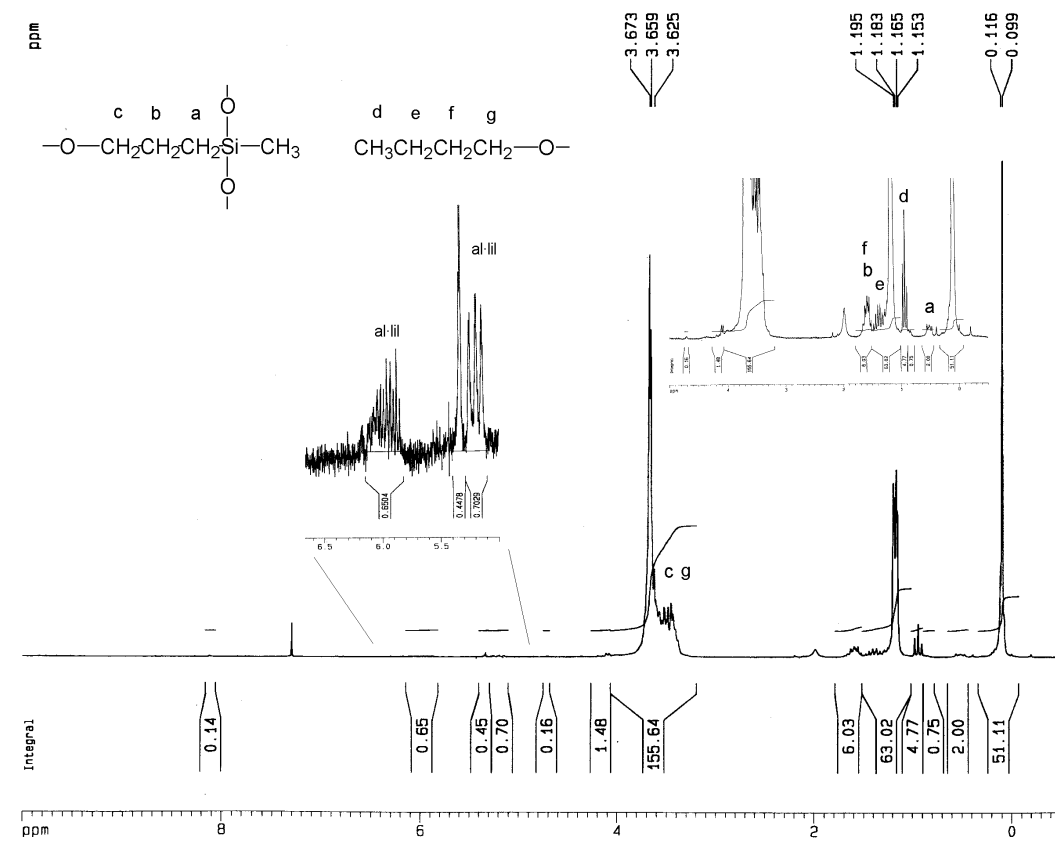


Figura V-12: Espectre de ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3) del copolímer obtingut per reacció d'hidrosililació entre PS5000-[15] i $n\text{Bu}(\text{OE})_{15}(\text{OP})_{14}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

L'espectre de ^{13}C -RMN presenta una senyal per cadascun dels carbonis d'aquests copolímers. L'espectre de ^{29}Si -RMN presenta les senyals ja descrites a $\delta = 7.28$ ppm dels grups terminals M i a $\delta = -21.4$ ppm assignades als silicis de la cadena siloxànica. Només s'observen traces dels silicis units a hidrur (D^{H} , $\delta = -36$ ppm).

Tant emprant $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_3\text{H}_6)_m\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ com $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_n(\text{OC}_3\text{H}_6)_m\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ s'obtenen copolímers en què l'excés de substrat al·lil no ha estat isomeritzat a vinil o bé només de manera mínima, a diferència

de l'observat emprant $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OH}$ i $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. En l'apartat V.3.2.5.8 es porta a terme un estudi exhaustiu de les diferències observades entre diferents substrats respecte la reacció d'isomerització.

V.3.2.5.4 SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COMPOSTOS COPOLIMÈRICS PER HIDROSILILACIÓ EMPRANT EL CATALITZADOR DE SPEIER.

El catalitzador de Speier ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) s'ha assajat en l'obtenció d'estructures copolimèriques. L'elevada reactivitat associada a aquest catalitzador, així com les referències en la literatura^{58a-e} d'aplicació a l'obtenció de copolímers surfactants feren que fos assajat comparativament al catalitzador Pt/C 5%.

Les condicions generals de síntesi han estat:

- 1.- Relacions molars $[\text{Si-H}]/[\text{Al- l}]/[\text{Pt}]$: 1/1.25-1.30/0.001. S'utilitza un excés d'al- l per optimitzar el grau de conversió.
- 2.- Condicions de dilució baixes, normalment 10 ml de tolué anhidre per 2-3 g de mescla de reactius, malgrat que també s'han assajat condicions de dilució més baixes.
- 3.- Durada de reacció entre 1 i 3h (110 °C).
- 4.- La temperatura ha estat de 110 °C.
- 5.- Es recuperen els productes com olis viscosos després d'eliminar el dissolvent.

Igual que en el cas anterior, l'evolució de la reacció es pot seguir per espectroscòpia FT-IR (2154 cm^{-1}). Les conversions han estat elevades, superiors al 85% en tots els casos, però també es detecten traces d'enllaços Si-H.

El grau de conversió i la caracterització dels copolímers obtinguts es realitza de forma idèntica a la descrita en l'apartat V.3.2.5.3. Emprant el catalitzador de Speier la reacció evoluciona molt ràpidament. Per contra, s'ha observat la formació de subproductes de reacció no detectats emprant Pt/C 5%. S'ha detectat la formació d'estructures de tipus acetal (la discussió es presenta en l'apartat V.3.2.5.9), compostos originats per la isomerització del grup al- l a vinil, trencament àcid d'aquest vinil⁸⁴ per originar l'alcohol i acetaldehid i posterior reacció entre ambdós compostos per obtenir el grup acetal.

En la Figura V-13 es representa l'espectre de $^1\text{H-RMN}$ del copolímer obtingut emprant $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OH}$ i PS1000-[20]. S'observa el grup acetal, així com el grup propil-

silil format per la reacció d'hidrosililació. A destacar l'absència tant d'al·lil com de vinil, malgrat que a l'inici de la reacció el substrat al·lil hi és en excés. L'espectre $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (Figura A. V-14) mostra també les senyals assignades al grup acetal.

Normalment la presència d'isòmers vinílics al final de la reacció emprant el catalitzador de Speier és petita. Més que associar-ho a una manca de reacció d'isomerització, la caracterització d'estructures acetal indica que aquesta es produeix, però el trencament àcid del grup vinil posterior a la isomerització al·lil \rightarrow vinil provoca la seva absència al final de la reacció.

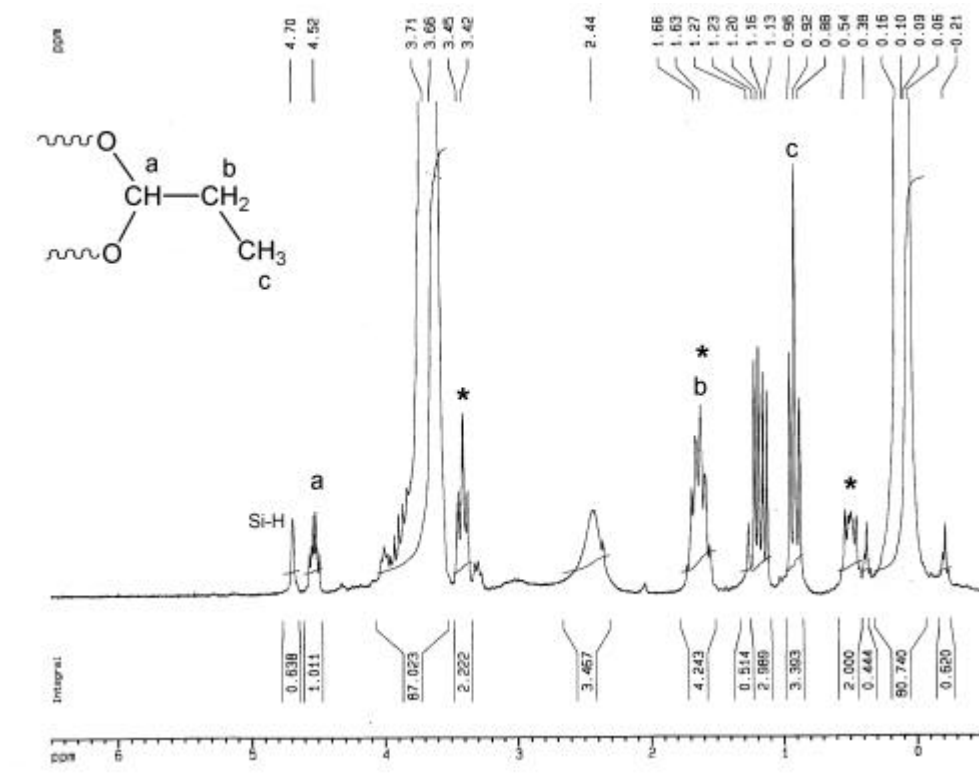
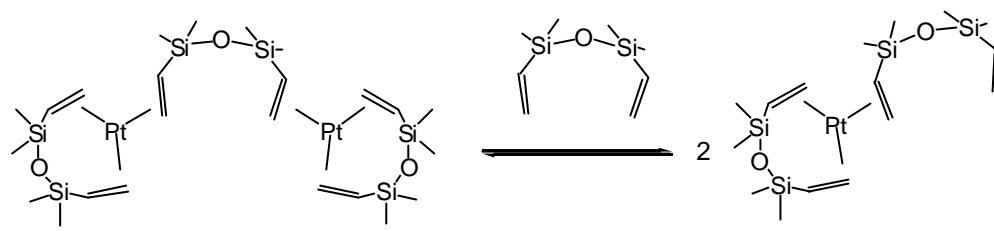


Figura V-13: Espectre ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3) del copolímer surfactant obtingut per reacció entre $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OH}$ i PS1000-[20] on s'observen les senyals assignades al grup acetal. * indiquen grup propil-silil format per hidrosililació.

L'aparició de la reacció de degradació àcida emprant el catalitzador de Speier dirigeix l'estudi de la reacció d'hidrosililació homogènia cap a l'assaig d'un nou catalitzador menys susceptible d'originar aquesta reacció secundària.

V.3.2.5.5 SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COMPOSTOS COPOLIMÈRICS PER HIDROSILILACIÓ EMPRANT EL CATALITZADOR DE KARSTEDT.

El catalitzador de Karstedt, d'estructura presentada en la introducció, és un complex de Pt(0) amb lligands diviniltetrametildisiloxà Malgrat que s'ha presentat la seva estructura de RX com a complex pla tricoordinat,⁴² en solució s'ha postulat l'existència d'un equilibri d'espècies.⁴³



Esquema V-17: Equilibri en solució postulat per el catalitzador de Karstedt.

Les condicions generals de síntesi han estat:

- 1.- Relacions molars [Si-H]/[Al· lili]/[Pt] : 1/1.25-1.30/10⁻⁴-10⁻⁵. S'utilitza un excés d'al· lili per optimitzar el grau de conversió.
- 2.- Condicions de dilució baixes, normalment 10 ml de tolué anhidre per 2-3 g de mescla de reactius, malgrat que també s'han assajat condicions de dilució més baixes.
- 3.- Durada de reacció entre 10 i 15h.
- 4.- La temperatura de la reacció ha estat de 100 °C, comprovant-se que amb temperatures inferiors a 90 °C no s'assoleixen conversions elevades.
- 5.- Els productes s'obtenen com olis viscosos amb poc color després de l'evaporació del dissolvent.

Igual que en el cas anterior, l'evolució de la reacció es pot seguir per espectroscòpia FT-IR (2154 cm⁻¹). Les conversions han estat elevades, superiors al 85% en tots els casos, però també es detecten traces d'enllaços Si-H.

Degut a l'elevat preu dels catalitzadors de Pt i considerant l'aplicació industrial del procés sintètic, es va estudiar la reacció emprant quantitats menors de catalitzador (10⁻⁴-10⁻⁵ molar sobre el silà). Es comprova que la reacció evoluciona més ràpidament que

emprant Pt/C 5% assolint-se una conversió elevada a les 12h. Les traces de grups Si-H no desapareixen amb assaigs de més durada. També s'ha comprovat que la reacció emprant una relació $1/10^{-3}$ (Si-H/Pt) presenta una cinètica similar a l'obtinguda emprant el catalitzador de Speier.

Els productes obtinguts no presenten reaccions secundàries destacades. La isomerització del substrat al·lil és mínima, i només s'ha detectat emprant els poliglicols $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OH}$ i $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_3\text{H}_6)_9\text{OH}$. En aquest cas, com ja s'ha comentat abans emprant Pt/C 5%, el grup hidroxil sembla influir en la reacció d'hidrosililació.

La caracterització dels copolímers obtinguts és la mateixa ja detallada emprant Pt/C 5%. En cap cas s'ha detectat la formació de l'estructura acetal observada emprant el catalitzador de Speier.

L'espectre de ^1H -RMN del copolímer obtingut per reacció entre PS1000-[50] i $\text{nBu}(\text{OP})_{13}\text{OAlil}$ presenta les senyals assignades als protons dels metils siloxànics ($\delta=0.087$ ppm), als protons dels metils dels grups propilenglicol ($\delta=1.14$ ppm) i als protons dels grups $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$ - entre $\delta=3.37$ i 3.62 ppm.

Del nou grup propil-silil format s'assignen els protons del metilè unit a silici al multiplet a 0.50 ppm. La resta de senyals apareixen sobreposades a 1.57 ppm i entre 3.37 i 3.62 ppm. De les senyals del grup butil s'assignen els protons del metil terminal (0.93 ppm), però la resta de senyals apareixen sobreposades a 1.40 ppm, 1.57 ppm i entre 3.37 i 3.65 ppm.

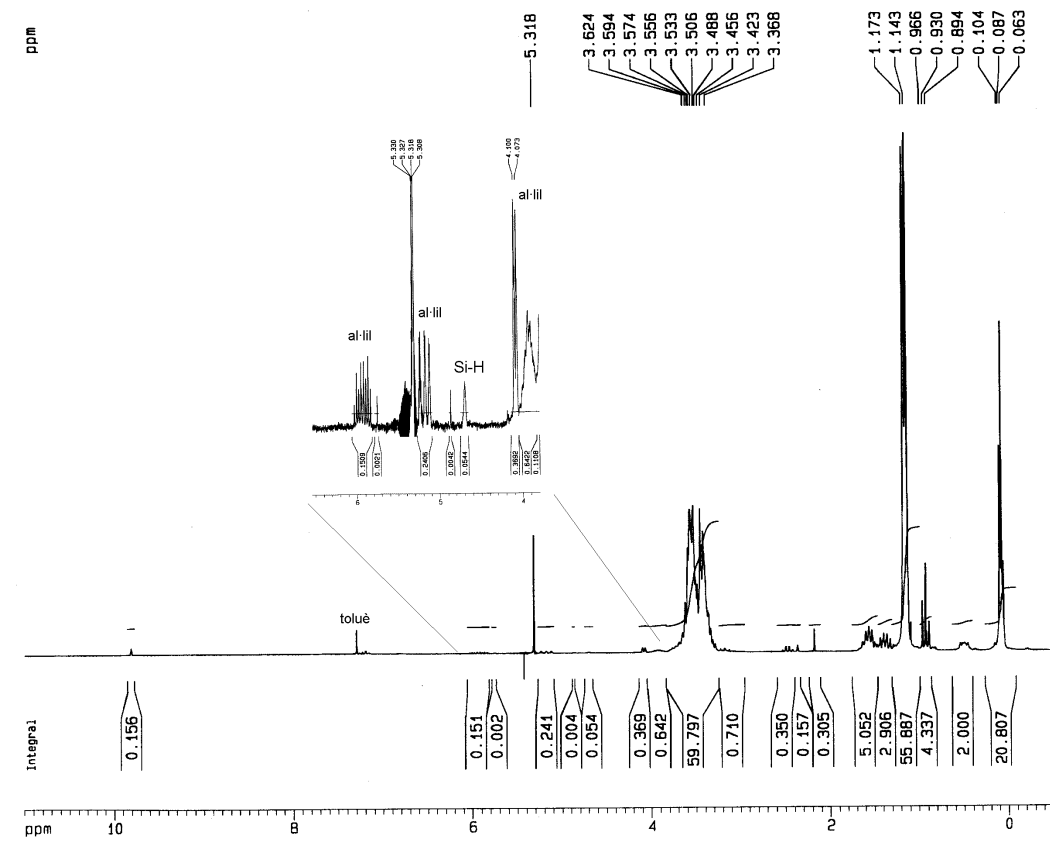


Figura V-14: Espectre de ^1H -RMN (CDCl_3 , 200 MHz) del producte de reacció entre PS1000-[50] i $n\text{Bu}(\text{OP})_{13}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. En l'ampliació apareixen restes d'al-iii i traces de grups Si-H.

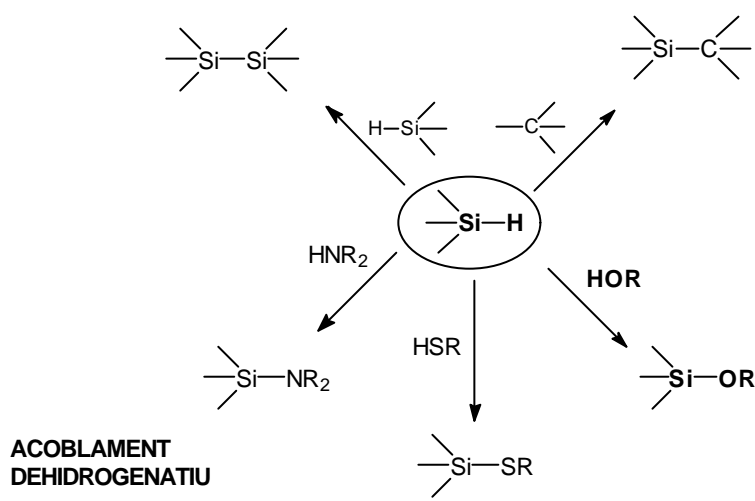
La caracterització per espectroscòpia de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN (Figura A. V-15) mostra les senyals característiques assignades als carbonis del grup butil ($\delta=13.85$ ppm, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, $\delta=19.24$ ppm, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, $\delta=31.73$ ppm, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ i $\delta=71.17$ ppm, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), als carbonis de les unitats monomèriques OP ($\delta=17.27$ - 17.39 ppm, $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$, $\delta=72.90$ - 73.31 ppm, $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ i $\delta=75.08$ - 75.46 ppm, $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$) i les assignades als carbonis directament units a Si (entre -0.61 i 1.74 ppm). S'assignen les senyals del nou grup propil-silil ($\delta=13.48$ ppm, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$; $\delta=23.58$ ppm, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$ i $\delta=74.37$ ppm, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}$, aquesta darrera de difícil assignació degut a que els carbonis del monòmers OP apareixen en el mateix desplaçament).

L'espectre de ^{29}Si -RMN mostra les senyals a 7.03 ppm assignades als silicis terminals i entre -21.62 i -21.56 ppm apareixen la resta de silicis de la cadena siloxànica.

V.3.2.5.6 ESTUDI DE L’EFECTE DE LA REACCIÓ DE O-SILILACIÓ.

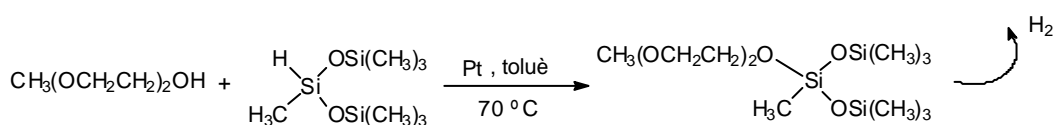
La reacció d’acoblament dehidrogenatiu entre un grup hidroxil i l’enllaç Si-H es coneix amb el nom de reacció de O-sililació (Esquema V-18). La síntesi d’estructures copolimèriques a partir de substrats al·lil amb grups hidroxil lliures (per exemple $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OH}$ i $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_3\text{H}_6)_9\text{OH}$) porta a considerar aquesta reacció com una possible reacció secundària a la reacció d’hidrosililació.^{88,89,90a-c}

D’altra banda, la degradació àcida d’un substrat vinil⁹¹ (V.3.2.5.9) (que a la vegada s’obté en les condicions d’hidrosililació via isomerització del grup al·lil, apartat V.3.2.5.8) porta a l’obtenció de compostos amb grups hidroxil, compostos que també poden reaccionar per O-sililació malgrat que a l’inici de la reacció no siguin presents en el medi de reacció.



Esquema V-18: Reacció d’acoblament dehidrogenatiu sobre silans. En negreta es representa la O-sililació.

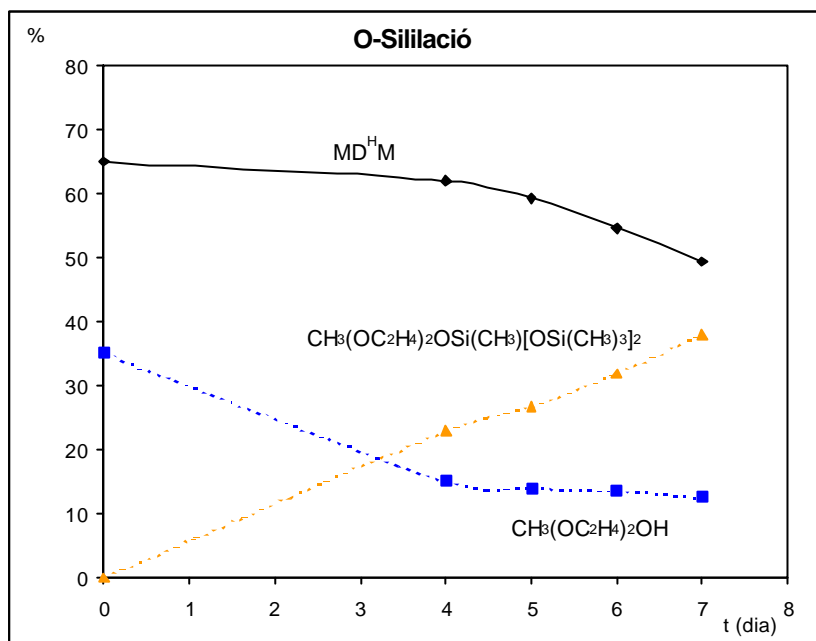
S’han escollit l’alcohol $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$ i el silà $\text{MD}^{\text{H}}\text{M}$ com a precursors model de la reacció, s’ha portat a terme un experiment per caracteritzar les senyals espectroscòpiques del producte de O-sililació i a la vegada treure dades comparatives de la cinètica d’aquesta reacció enfront la hidrosililació.



Reacció V-2: Reacció de O-Sililació model entre dietilenglicol monometilèter i $\text{MD}^{\text{H}}\text{M}$.

En la síntesi s'ha emprat el catalitzador heterogeni Pt/C 5%. Existeixen pocs estudis on es detalli l'obtenció d'enllaços C-O-Si emprant aquesta reacció (l'atac nucleòfil directe de grups hidroxílics sobre un enllaç Si-Cl en clorsilans porta a l'obtenció d'enllaços C-O-Si de forma senzilla), però en certes condicions experimentals s'ha descrit⁸⁹ que pot esdevenir una reacció secundària important a la reacció d'hidrosililació

Com està descrit,⁸⁸ la reacció evoluciona lentament, comprovant-se amb el seguiment de l'evolució de la reacció per GC, en condicions excedents en silà



Gràfica V-2: Evolució de la reacció de O-sililació entre el dietilenglicol monometilèter i MD^HM.

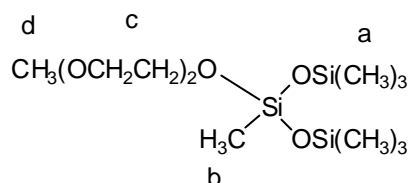
Donada la lentitud d'aquest reacció, es pot esperar que tingui poca importància enfront la reacció d'hidrosililació en l'obtenció d'estructures copolimèriques, ja que usualment per reacció d'hidrosililació s'han assolit conversions elevades en menys de 24h. En experiments model sí s'ha observat en percentatges petits (< 8% per GC) producte de O-sililació.

El producte de O-sililació ha estat caracteritzat per espectroscòpia IR i RMN i per masses.

L'espectre de ¹H-RMN (Figura A. V-16) és de senzilla interpretació, mostra un multiplet a 0.18 ppm assignat als protons dels metils siloxànics, un singlet a 3.41 ppm corresponent als tres protons del grup metoxi i un multiplet entre 3.55 i 3.88 ppm que es correspon als 8 protons dels dos grups etilenglicol.

L'espectre de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -RMN mostra una senyal per cadascun dels carbonis de la molècula, l'assignació dels quals està detallada en la Figura A. V-17. El grup siloxànic induïx un desplaçament important en el carboni del metilè que hi és més proper, que apareix a 61.29 ppm.

L'espectre de $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -RMN (Figura A. V-18) mostra dues senyals característiques, a un desplaçament de $\delta = -56.71$ ppm la senyal corresponent al silici unit a 3 oxígens i a $\delta = 8.30$ ppm la senyal corresponent als dos silicis de les unitats M terminals.



^1H (integral)	d (ppm)	mult	J (Hz)
H _a (18H)	0.18	m	
H _b (3H)	0.18	m	
H _c (8H)	3.55-3.88	m	
H _d (3H)	3.41	s	

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$	d (ppm)	mult
6C _a	1.45	s
C _b	-3.86	s
4C _c	61.29, 70.49, 71.94, 72.26	s
C _d	58.94	s

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$	d (ppm)	mult
2 Si	8.30	s
Si	-56.71	s

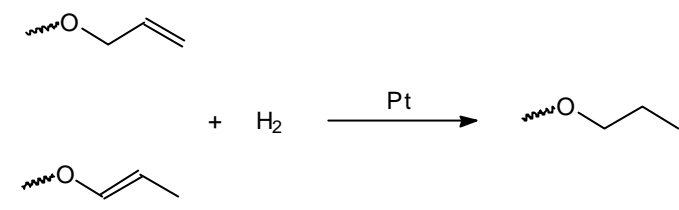
Taula V-10: Resultats de l'anàlisi de RMN de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$.

No s'obté el pic molecular del producte en l'espectre de masses, però apareix una senyal a una relació $m/z = 325$ assignada al catió $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$.

És important destacar que l'evolució d'hidrogen en el transcurs de la reacció de O-sililació pot originar producte d'hidrogenació si en el medi de reacció hi ha substrat insaturat.^{92,93} Aquesta reacció ha estat estudiada en l'apartat següent, V.3.2.5.7.

V.3.2.5.7 ESTUDI DE LA REACCIÓ D'HIDROGENACIÓ SOBRE SUBSTRATS INSATURATS EN CONDICIONS D'HIDROSILILACIÓ.

S'exposarà en l'apartat V.3.2.5.9 que emprant el catalitzador de Speier s'ha observat la formació d'un subproducte que en l'espectre de $^1\text{H-RMN}$ presenta una senyal característica a un desplaçament de $\delta=0.95$ ppm amb multiplicitat de triplet. En la literatura^{89,93} s'havia assignat aquesta senyal a la formació de producte d'hydrogenació, bé del substrat al·lil o dels isòmers vinílics, en presència de Pt i H_2 .



Esquema V-19: Reacció d'hydrogenació catalitzada per platí sobre substrats al·lil i vinil èter.

La presència de H_2 lliure en el medi de reacció pot provenir, bé de la reacció de sililació dehidrogenativa o de la reacció de O-sililació detallada en l'apartat V.3.2.5.1. Es descarta la primera ruta en no observar-se en cap cas producte de sililació dehidrogenativa, mentre que la segona es factible ja que s'ha detectat en petites quantitats producte de O-sililació en reaccions model. Si la cinètica de la reacció d'hydrogenació fos superior a la de la reacció de O-sililació, llavors s'ha de considerar la reacció d'hydrogenació sobre els grups insaturats (reacció clàssica catalitzada per molts metalls de transició, entre ells el $\text{Pt}^{94,95,96}$) com a possible reacció secundària.

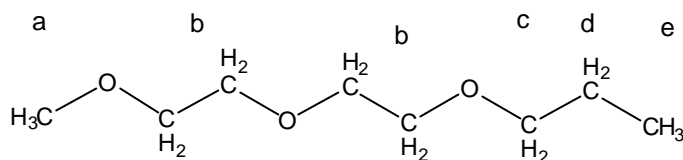
Per comprovar aquest postulat s'han portat a terme dos experiments d'hydrogenació sobre el substrat al·lil $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, emprant el catalitzador de Speier i Pt/C 5% respectivament. En els dos casos, amb una atmosfera N_2/H_2 majoritària en H_2 s'ha comprovat la total hydrogenació del substrat a les 24h de reacció i l'obtenció del producte saturat $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

El producte d'hydrogenació ha estat caracteritzat per espectroscòpia RMN i FT-IR.

L'espectre FT-IR és similar a l'obtingut per l'al·lil $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, excepte per la desaparició de la banda a 1645 cm^{-1} assignada al grup al·lil.

L'espectre de ^1H -RMN (Figura A. V-19) presenta les senyals característiques d'un grup propil, apareixent a $\delta=0.92$ ppm un triplet ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -), a $\delta=1.61$ ppm un sextuplet ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -) i a $\delta=3.43$ ppm un triplet ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ -).

L'espectre de ^{13}C -RMN (Figura A. V-19) mostra una senyal per cadascun dels carbonis de la molècula.



^1H (integral)	δ (ppm)	mult	J (Hz)
H _a (3H)	3.39	s	
H _b (8H)	3.56-3.68	m	
H _c (2H)	3.43	t	$J_{\text{Hc-Hd}} = 6.8$
H _d (2H)	1.61	sex.	$J_{\text{Hd-Hc}} \cong J_{\text{Hd-He}} \cong 7.2$
H _e (3H)	0.92	t	$J_{\text{He-Hd}} = 7.4$

^{13}C { ^1H }	δ (ppm)	mult
C _a	58.86	s
4C _b	69.92, 70.41, 70.54, 71.85	s
C _c	72.95	s
C _d	22.68	s
C _e	10.34	s

Taula V-11: Resultats de l'anàlisi de RMN de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

Malgrat que s'ha comprovat que en les condicions d'hidrosililació és possible l'obtenció de producte d'hidrogenació, no s'observen senyals espectroscòpiques assignables al producte d'hidrogenació en cap dels compostos polimèrics sintetitzats. Es descarta, doncs, la reacció d'hidrogenació en les condicions experimentals assajades.

Emprant el catalitzador de Speier s'observa la formació de traces de l'alcohol $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OH}$, producte que prové de la degradació àcida del substrat vinílic insaturat (apartat V.3.2.5.9). En absència de silà el propi catalitzador de Speier pot esdevenir una font de protons per donar origen a la reacció d'isomerització d'al·lil a vinil en presència de Pt.

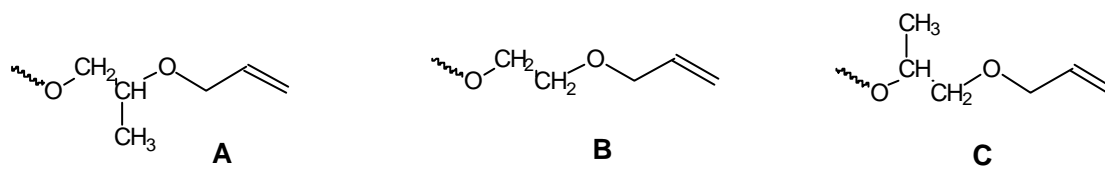
V.3.2.5.8 REACCIÓ D'ISOMERITZACIÓ

En l'apartat V.3.1.3 s'ha descrit l'obtenció i caracterització dels isòmers vinílics a partir de la isomerització del grup al·lil èter. Ja s'ha comentat que la tendència general mostra que la reacció d'isomerització és més important en condicions en què la hidrosililació presenta una cinètica lenta degut principalment a l'ús de silans poc reactius.

A més d'aquest comportament ja descrit, en aquest treball s'ha observat que la reacció d'isomerització es veu influïda per altres factors.

En primer lloc, mentre que emprant catàlisi homogènia (tant el catalitzador de Speier com emprant el catalitzador de Karstedt) la reacció d'isomerització no apareix com a reacció secundària important, emprant el catalitzador heterogeni Pt/C 5%, la reacció d'isomerització sí esdevé una reacció secundària important.

En segon lloc, com ja s'ha presentat concisament en l'apartat V.3.2.4, emprant el catalitzador heterogeni Pt/C 5% s'ha observat un comportament diferenciat en la reacció d'isomerització respecte diferents substrats al·lílics. S'ha associat aquesta diferència de reactivitat a l'entorn immediat del grup al·lil èter, grup que bàsicament pot presentar tres estructures (Esquema V-20).



Esquema V-20: Estructures del grup al·lil èter en els poliglicols estudiats en aquest treball.

Així, en les condicions d'hidrosililació, emprant un petit excés d'al·lil respecte el silà i amb Pt/C 5% s'ha comprovat la formació important d'isòmer vinil amb substrats d'estructura terminal **(B)** (en concret $\text{CH}_3(\text{OE})_n\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ i $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OE})_{11}\text{OH}$) i **(C)** (com $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OP})_9\text{OH}$), mentre que emprant compostos d'estructura terminal **(A)** ($n\text{Bu}(\text{OE})_{15}(\text{OP})_{14}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ i $n\text{Bu}(\text{OP})_{13}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) predomina al final de la reacció el substrat al·lil i només apareixen traces d'isòmers vinílics.

Això clarament indica un efecte estèric associat a la reacció d'isomerització degut als grups voluminosos en posició propera al grup insaturat. Fins on arriba el nostre coneixement, no s'ha detallat en cap estudi la influència de l'estructura del grup al·lil èter en l'evolució comparativa de les reaccions d'hidrosililació i isomerització.

S'han portat a terme diferents experiments per comprovar aquest comportament.

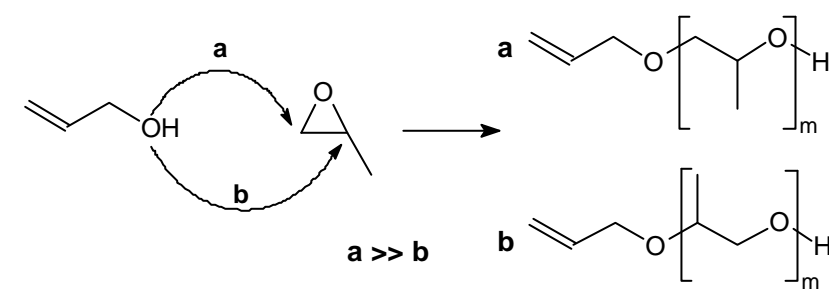
a. En primer lloc es va caracteritzar l'estructura terminal dels diferents poliglicols.

	Compost	Grup terminal	Formació vinil
(1)	$\text{CH}_3(\text{OE})_n\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$		SI
(2)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{OE})_{11}\text{H}$		SI
(3)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{O}(\text{OP})_9\text{H}$		SI
(4)	$n\text{Bu}(\text{OP})_m\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$		NO
(5)	$n\text{Bu}(\text{OE})_n(\text{OP})_m\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$		NO

Taula V-12: Grups terminals de diferents poliglicols al·lílics així com la formació de vinil per reacció d'isomerització.

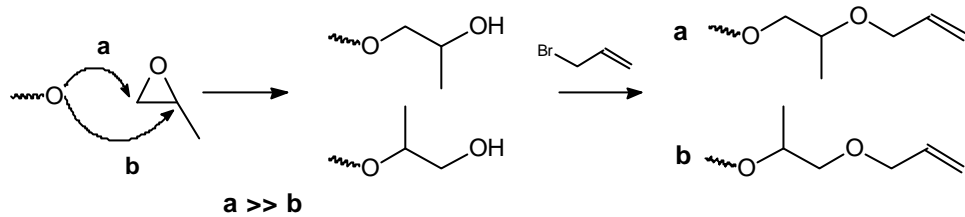
Els compostos representats en **(1)** únicament poden presentar l'estructura terminal detallada en la Taula V-12. El mateix succeeix per al compost representat en **(2)**.

Per al compost representat en **(3)**, que s'obté per reacció de polimerització aniónica emprant alcohol al·lílic com a iniciador i propilenglicol com a monòmer, poden existir dos grups terminals. Dels dos, és majoritari l'originat per l'obertura més favorable de l'anell epòxid (estructura **(a)** en Esquema V-21).



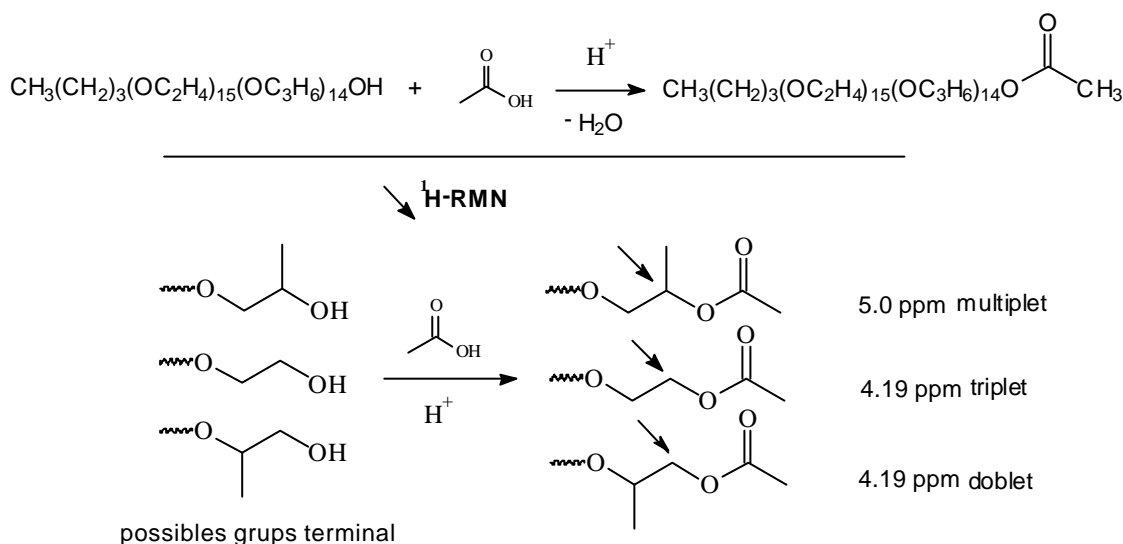
Esquema V-21: Possibles estructures per reacció entre alcohol al·lílic i propilenglicol.

Els compostos d'estructura representada en **(4)** s'obtenen per reacció de polimerització aniónica iniciada per nbutanol i emprant propilenglicol com a monòmer. En aquest cas, el grup terminal és introduït sobre el grup hidroxil terminal. Igual que en el cas anterior, és majoritària l'estructura **(a)** en l'Esquema V-22.



Esquema V-22: Possibles estructures per reacció de polimerització entre nbutanol (anió alcoxi) i propilenglicol, així com la posterior introducció del grup al·lil.

Per determinar l'estructura terminal dels compostos copolimèrics representats en (5) s'ha induït una diferenciació espectroscòpica en les senyals dels protons en posició α al grup hidroxil per reacció d'obtenció d'un éster metílic (Esquema V-23).



Esquema V-23: Estratègia de diferenciació espectroscòpica de la unitat terminal en poliglicols.

Es caracteritza l'éster $\text{nBu}(\text{OE})_{15}(\text{OP})_{14}\text{OCOCH}_3$ per espectroscòpia FT-IR i $^1\text{H-RMN}$ (Figura A. V-20). La senyal intensa a 1737 cm^{-1} s'assigna al carbonil del grup éster.

En l'espectre de $^1\text{H-RMN}$, la formació de l'enllaç éster indueix un desplaçament en les senyals del darrer grup propilenglicol de la cadena. Així, a $\delta=1.21\text{ ppm}$ apareix un doblet ($J=6.4\text{ Hz}$) assignat al metil en posició β al grup éster. Aquest metil origina un doblet a $\delta=1.15\text{-}1.18\text{ ppm}$ en el cas de mancar el grup éster, de manera que el desplaçament observat indica que el darrer monòmer propilenglicol presenta un metil en posició β al grup hidroxil. Observant les senyals assignades als protons en α a l'enllaç éster (Figura V-15) es comprova la connectivitat del darrer monòmer propilenglicol. La senyal més intensa apareix a 5.0 ppm , d'estructura multiplet, aproximadament amb una relació 1/0.16

respecte el pseudotriplet a 4.19 ppm. No s'observa senyal associada a un grup propilenglicol terminal de connectivitat inversa.

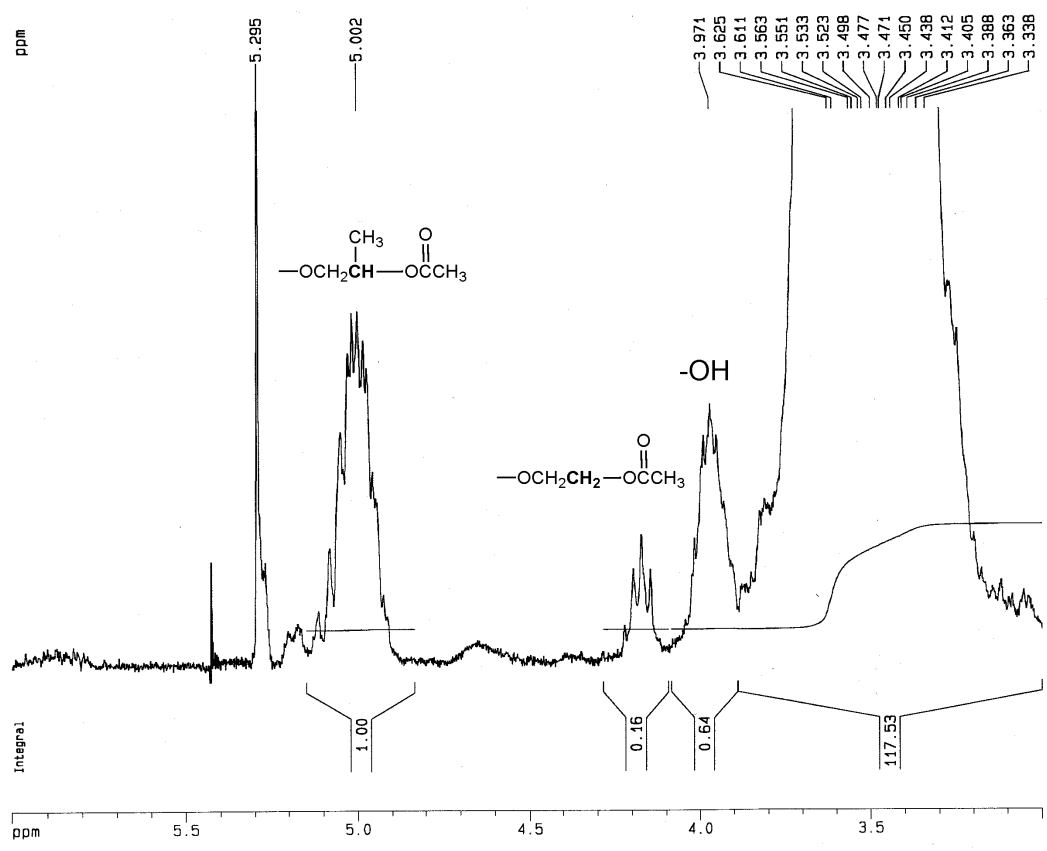
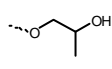
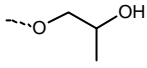
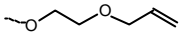
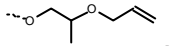


Figura V-15: Ampliació de l'espectre de ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3) de l'éster $\text{nBu}(\text{OE})_{15}(\text{OP})_{14}\text{OCOCH}_3$. Apareixen restes de grups hidroxil no reaccionats.

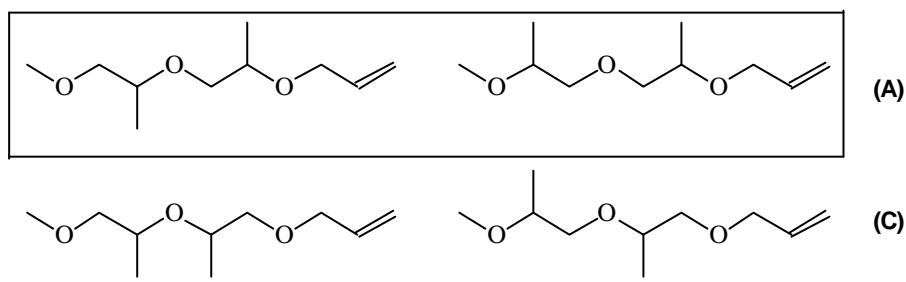
Es comprova que sols un 8% (l'àrea 0.16 es correspon a 2 protons) de les unitats terminals presenten l'estructura $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, essent el grup majoritari . Es comprova així que el copolímer $\text{nBu}(\text{OE})_n(\text{OP})_m\text{OH}$ té el mateix grup terminal que $\text{nBu}(\text{OP})_m\text{OH}$.

En el CAPÍTOL III s'ha descrit l'estructura aleatòria en la distribució dels monòmers dels copolímers $\text{nBu}(\text{OE})_n(\text{OP})_m\text{OH}$. A priori, coneixent que la cinètica de polimerització aniònica sobre l'òxid d'etilè és molt més elevada que sobre l'òxid de propilè, aquest copolímer ha de presentar una distribució en què les unitats de tipus etilenglicol estiguin majoritàriament a l'inici de la cadena polimèrica mentre que els monòmers polipropilenglicol siguin més abundants al final de la cadena polimèrica (distribució en gradient, usual en copolímers en què les cinètiques de polimerització dels monòmers són

molt diferents).^{97,98,99} Això portaria a l’obtenció d’un grup terminal de tipus , que concorda amb el resultat experimental trobat.

b. Similarment a altres reaccions estudiades en aquest treball, es va intentar modelitzar la reacció d’isomerització emprant un substrat al·lil d’estructura equivalent a la d’un grup propilenglicol terminal. Així, mentre el compost $\text{CH}_3(\text{OE})_2\text{OAlil}$ reproduïx l’estructura terminal , el compost $\text{CH}_3(\text{OP})_2\text{OAlil}$ seria l’equivalent a una estructura terminal .

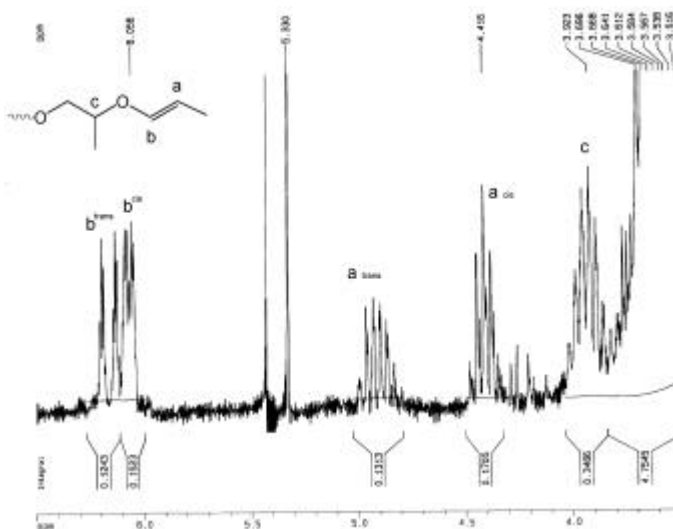
L’anàlisi espectroscòpic de $\text{CH}_3(\text{OP})_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (així com del precursor $\text{CH}_3(\text{OP})_2\text{OH}$) sintetitzat en el CAPÍTOL III mostra una naturalesa isomèrica del producte que en dificulta molt la caracterització. El compost presenta 4 isòmers (Esquema V-24), dos dels quals presenten la unitat terminal esperada (**A**), però els altres dos presenten la unitat (**C**).

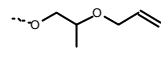


Esquema V-24: Estructures isomèriques del compost $\text{CH}_3(\text{OP})_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

La reacció d’isomerització amb el catalitzador de Wilkinson sobre $\text{CH}_3(\text{OP})_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ origina una mescla d’isòmers, tant al·lil com ambdós isòmers vinílics molt complicada d’analitzar i que no ofereix cap resultat clar respecte la reactivitat dels diferents grups terminals.

La reacció d'hidrosililació entre $\text{CH}_3(\text{OP})_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ i $\text{MD}^{\text{H}}\text{M}$, emprant Pt/C 5% porta a l'obtenció del producte d'addició i traces d'isòmers vinílics. Amb aquest experiment tampoc s'aconsegueix reproduir el comportament observat en la síntesi d'estructures copolimèriques.



c. Es coneix que condicions dràstiques de reacció afavoreixen la reacció d'isomerització. Un experiment d'hidrosililació a temperatura elevada ($140\text{ }^\circ\text{C}$, Pt/C 5%) emprant el poliglicol al·lílic $\text{nBu}(\text{OP})_{13}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ porta a l'obtenció dels isòmers vinílics amb una relació al·lílic/vinil 55/45 en el cru de reacció (Figura V-17). En un altre experiment, emprant trietilsilà i $\text{nBu}(\text{OP})_{13}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, s'obté el producte d'hidrosililació i traces dels corresponents isòmers vinílics (Figura V-16). Ambdós experiments demostren que la reacció d'isomerització sobre unitats terminals de tipus  i emprant Pt/C 5% sí es produeix en condicions dràstiques, com elevades temperatures o emprant silans molt poc reactius.

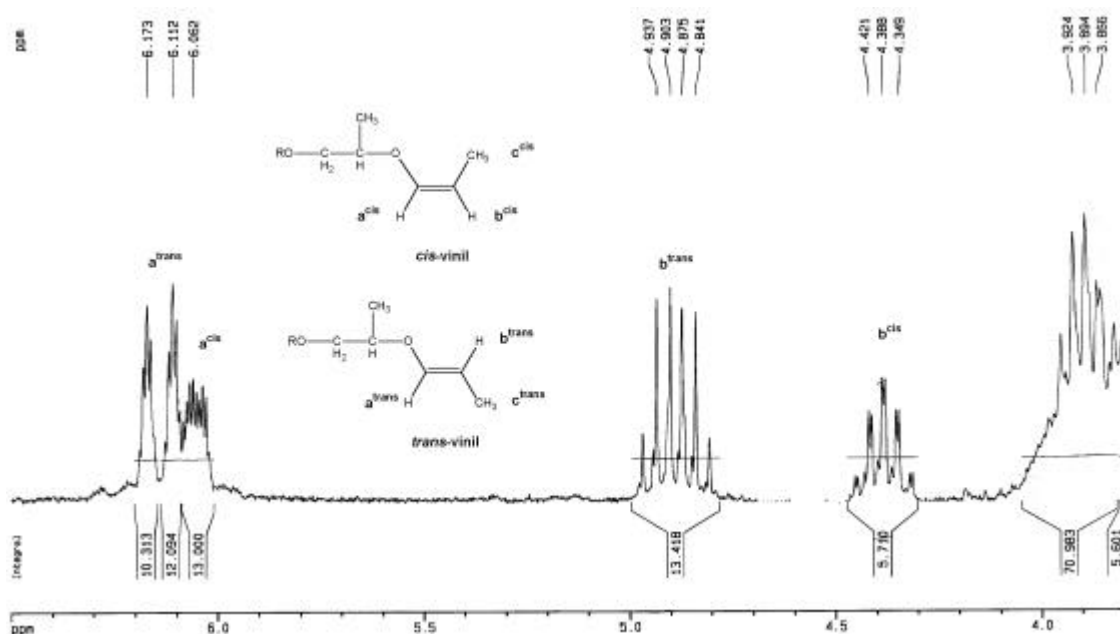


Figura V-16: Ampliació de l'espectre de la reacció entre Et_3SiH i $\text{nBu}(\text{OP})_{13}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

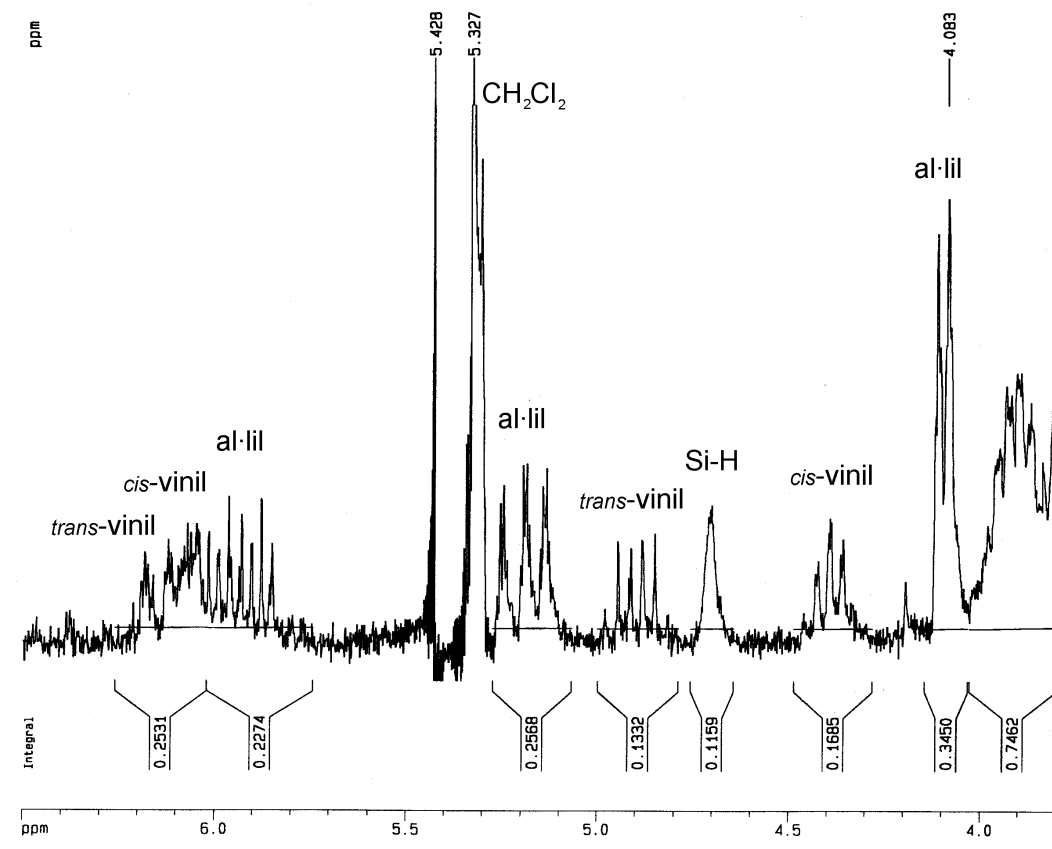


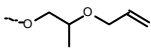
Figura V-17: Ampliació de l'espectre de $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz) del producte de reacció entre PS1000-[50] i $n\text{Bu}((\text{OP})_{13}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ a 140°C .

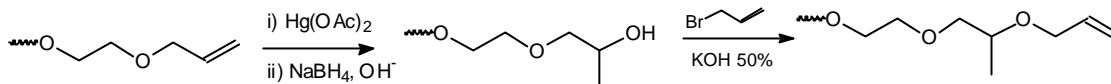
d. S'ha comprovat també el comportament de la reacció d'isomerització variant les relacions molars entre reactius. En condicions excedents en silà emprant Pt/C 5\% i $\text{CH}_3(\text{OE})_{11}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, s'obté el producte d'hidrosililació i traces d'isòmers vinílics, sense que s'observin restes d'al·lil. Emprant un excés d'al·lil, s'obté el producte d'hidrosililació, es recupera majoritàriament al·lil sense reaccionar i apareixen traces d'isòmers vinílics (relació aproximada al·lil/vinil 86/14).

El mateix experiment s'ha realitzat emprant $n\text{Bu}(\text{OP})_{13}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. En condicions excedents en silà s'obté el producte d'hidrosililació i traces dels isòmers vinílics. Emprant un excés d'al·lil, a diferència del detectant emprant $\text{CH}_3(\text{OE})_{11}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ únicament es detecten grups al·lílics al final de la reacció.

Es comprova que l'obtenció d'isòmers vinílics és més favorable emprant $\text{CH}_3(\text{OE})_{11}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ que emprant $n\text{Bu}(\text{OP})_{13}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

e. Finalment, comprovat que la reacció d'hidrosililació sobre el substrat $\text{CH}_3(\text{OE})_{11}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ porta a l'obtenció de producte d'addició i d'isomerització, mentre que emprant $n\text{Bu}(\text{OP})_{13}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ la isomerització o no es produeix o és molt menys

important, via reacció d'oximercuriació–demercuriació d'alquens¹⁰⁰ s'ha introduït un grup terminal  sobre $\text{CH}_3(\text{OE})_{11}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ (Reacció V-3) i s'ha comprovat l'evolució de la reacció d'hidrosililació sobre aquest substrat.



Reacció d'oximercuriació-demercuriació d'alquens

Reacció V-3: Obtenció d'un grup terminal  sobre un substrat al·lil.

L'alcohol intermedi $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}(\text{OC}_3\text{H}_6)\text{OH}$ ha estat caracteritzat per espectroscòpia ^1H -RMN. En l'alcohol apareixen traces ($\approx 10\%$) d'al·lil inicial no reaccionat. A destacar la formació d'un doblet ($J=6.4$ Hz) a $\delta=1.11$ ppm assignat al metil del nou grup propilenglicol. L'àrea de la senyal ampla entre 3.21-3.69 ppm es correspon amb la introducció del grup propilenglicol, apareixent també un multiplet a $\delta=4.00$ ppm assignat al grup $-\text{OH}$ terminal.

L'al·lil $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}(\text{OC}_3\text{H}_6)\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ es caracteritza per ^1H -RMN (Figura A. V-21). En l'espectre de ^1H -RMN apareix el doblet a $\delta=1.15$ ppm assignat al metil del grup propilenglicol i les senyals característiques del grup al·lil èter introduït. Les àrees estan en bona concordança amb l'estructura proposada.

Es reproduïx la reacció detallada en l'apartat V.3.2.5.2 entre el PDMS-*co*-PHMS PS1000-[50] i el substrat $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. En aquest cas es substitueix el substrat per $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}(\text{OC}_3\text{H}_6)\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. La reacció d'hidrosililació no evoluciona tant com emprant $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, però s'arriba a assolir una conversió del 66% respecte el Si-H. En cap dels assaigs s'ha detectat presència important d'isòmers vinílics, mentre que emprant $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ l'únic isòmer present al final de la reacció era el vinílic (Figura V-18). Les traces d'isòmer vinil observades poden originar-se per la presència en $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}(\text{OC}_3\text{H}_6)\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ d'aproximadament un 10% de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$, però també poden anar associades a la isomerització de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}(\text{OC}_3\text{H}_6)\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. En tot cas, l'abast d'aquesta reacció és molt menor que emprant $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

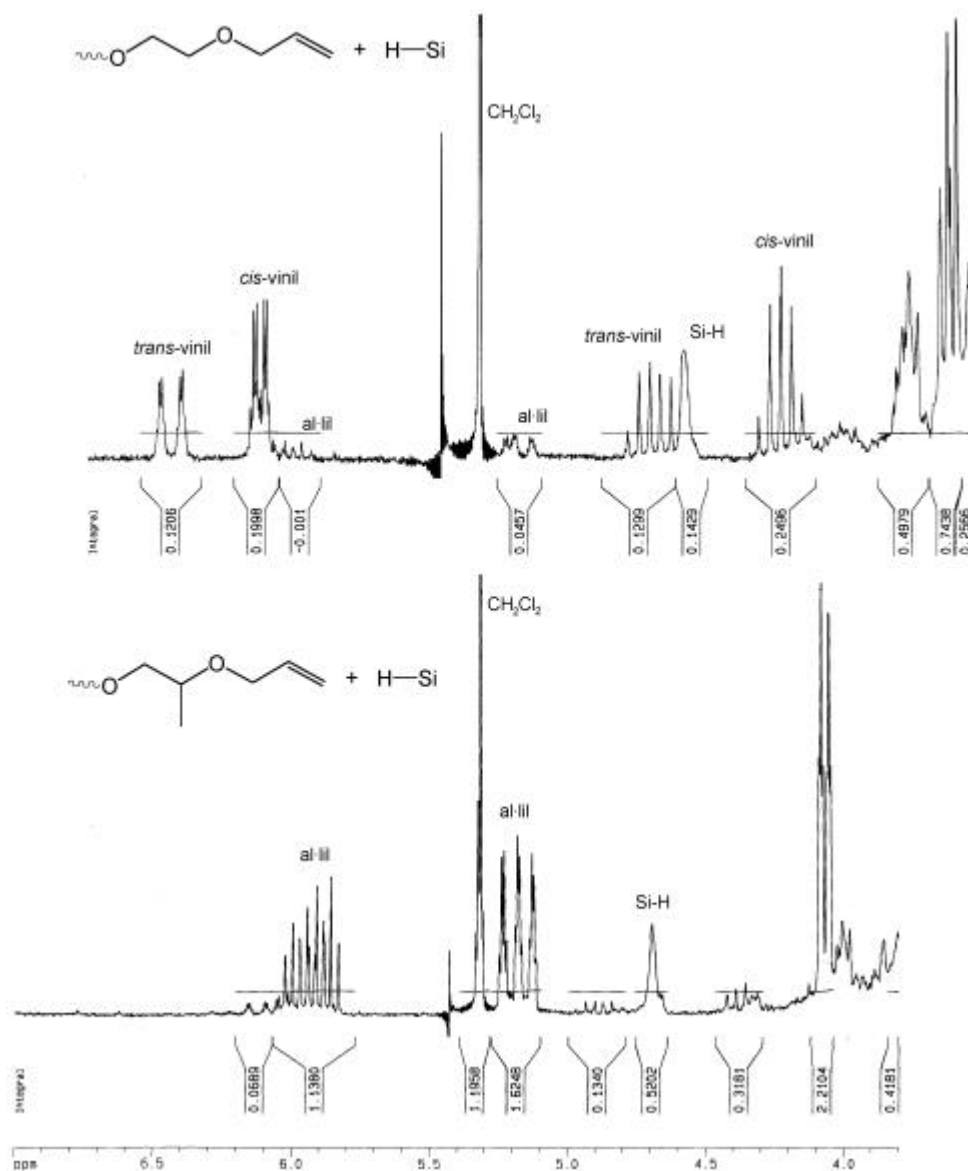
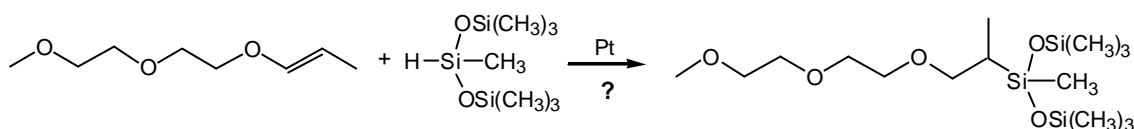


Figura V-18: Espectres de ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) de dos copolímers surfactants equivalents, diferenciant-se en el darrer monòmer de la cadena poliglicòlica.

De tots els experiments detallats es conclou que la naturalesa de la unitat terminal, bé ~O-CH2-CH2-O-CH=CH2 o ~O-CH2-CH(CH3)-O-CH=CH2, té una influència destacada en el comportament de la reacció d'hidrosililació emprant Pt/C 5%. No s'ha pogut reproduir en reaccions model el comportament observat en estructures de PM elevat.

V.3.2.5.9 ESTUDI DE LA REACTIVITAT DEL SUBSTRAT VINIL ENFRONT LA REACCIÓ D'HIDROSILILACIÓ. MECANISME DE DEGRADACIÓ ÀCIDA I FORMACIÓ D'UNA ESTRUCTURA DE TIPUS ACETAL.

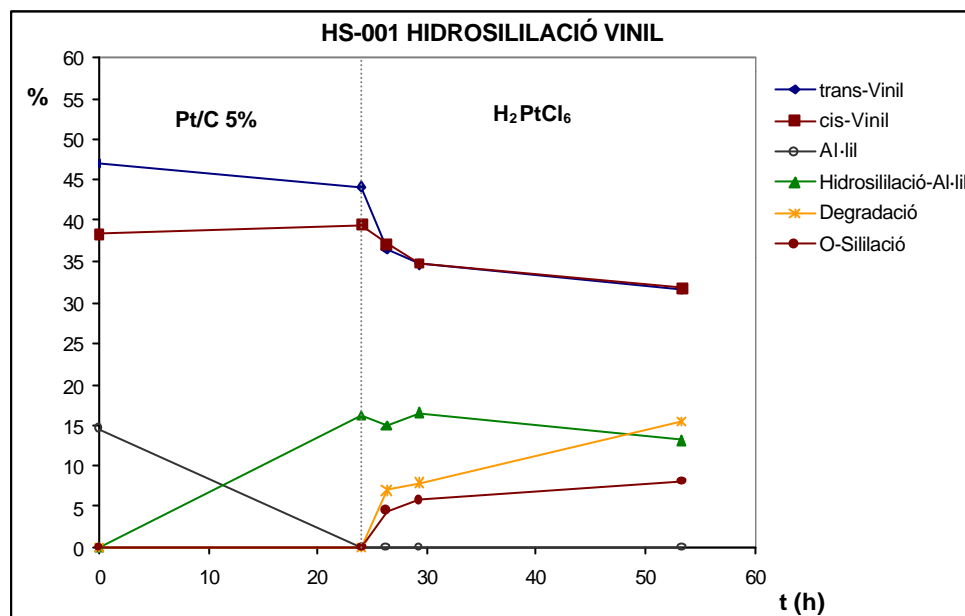
Per estudiar el comportament enfront la reacció d'hidrosililació dels substrats vinílics es van preparar una sèrie d'experiments model entre la mescla majoritària en isòmers vinílics obtinguda emprant el catalitzador de Wilkinson i el silà MD^HM. En la literatura apareixen discrepàncies respecte la capacitat del substrat vinil de reaccionar per hidrosililació.



Esquema V-25: Reacció d'hidrosililació sobre substrats vinílics. Obtenció del α -isòmer ramificat.

Schilling⁶⁷ presentà l'any 1973 resultats que indicaven que un grup vinil èter podia sofrir reacció d'hidrosililació per originar el producte ramificat. Postulava també l'existència de l'equilibri $\text{vinil} \rightarrow \alpha\cdot$ l'il. Més tard, Taskinen^{62a-b} detallà que els isòmers vinílics són compostos afavorits per l'estabilització del grup insaturat en posició α a l'oxigen, el que dificulta l'existència de l'equilibri $\text{vinil} \rightarrow \alpha\cdot$ l'il. Emprant $\alpha\cdot$ l'il èters, certs autors han descrit l'existència d'isòmer ramificat en el producte d'hidrosililació (en tots els casos $<10\%$)²⁶, mentre d'altres no l'observaven.^{25,48,84,89}

En aquest treball s'ha estudiat la reacció d'hidrosililació sobre substrats vinílics emprant el catalitzador Pt/C 5% i el catalitzador de Speier.



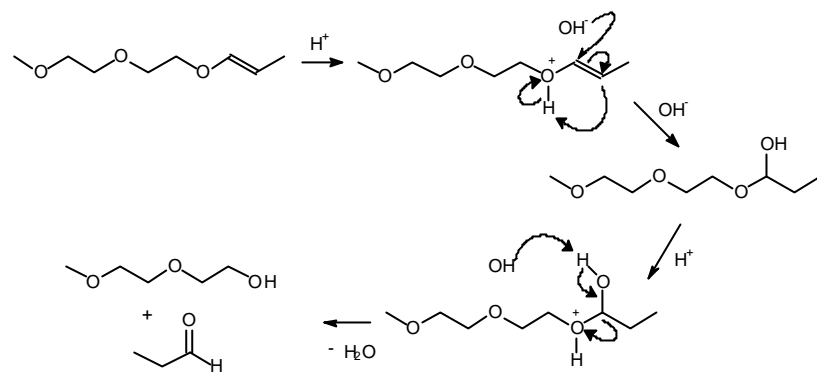
Gràfica V-3: Seguiment de la reacció HS-001 per GC. Estan detallades aquelles espècies que han estat assignades.

Les reaccions s'han seguit per GC, essent un exemple el detallat en la Gràfica V-3. En aquest cas, emprant Pt/C 5% durant les primeres 24 h s'assoleix la reacció total del substrat al·lil. No s'observa reacció sobre els substrats vinílics. Les variacions en els percentatges dels isòmers vinílics durant les primeres 24 h són degudes a que els percentatges inicials són calculats per $^1\text{H-RMN}$ (no es poden emprar les dades de GC ja que no s'ha aconseguit la separació cromatogràfica entre l'isòmer *cis*-vinil i l'al·lil) mentre els percentatges a les 24 h són obtinguts per GC.

A les 24 h de reacció s'afegeix catalitzador de Speier i s'observa una evolució interessant de la reacció.

El percentatge d'isòmers vinílics disminueix, de manera important en el cas del *trans*-vinil. No s'observa cap indicatiu d'un nou producte d'hidrosililació, més aviat l'evolució de la gràfica indica un procés de degradació lent del producte d'hidrosililació, potser degut al caràcter àcid del catalitzador de Speier, que pot afectar l'enllaç siloxànic del producte d'hidrosililació.

El percentatge perdut d'isòmers vinílics es transforma en producte de O-sililació (que requereix la formació de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OH}$ en el medi, producte que s'obté via degradació àcida del grup vinil èter⁹¹ alliberant-se també propionaldehid, Esquema V-26) i en l'aparició d'una senyal de degradació que no es correspon a l'alcohol, de manera que s'ha de considerar la formació d'un nou producte.



Esquema V-26: Mecanisme de degradació àcida d'un grup vinil èter.

Es porta a terme un altre experiment (apartat V.4.4.9, HS-003), en les mateixes condicions i emprant Pt/C 5% com a únic catalitzador. Es deixa evolucionar la reacció fins 4 dies. Només s'observen traces de producte de O-sililació i no es detecta el producte de degradació abans observat. La reacció sobre l'al·lil és total a les 24h.

Es repeteix la reacció, emprant el catalitzador de Speier (apartat V.4.4.9, HS-004), la reacció evoluciona molt ràpidament, al cap de 1h es pot considerar total sobre el substrat al·lil. S'observen els productes de O-sililació i degradació.

Els experiments portats a terme indiquen que emprant el catalitzador heterogeni, degut al seu caràcter neutre, s'eviten en gran mesura les reaccions de degradació del substrat vinil. Emprant el catalitzador de Speier, la degradació esdevé molt important.

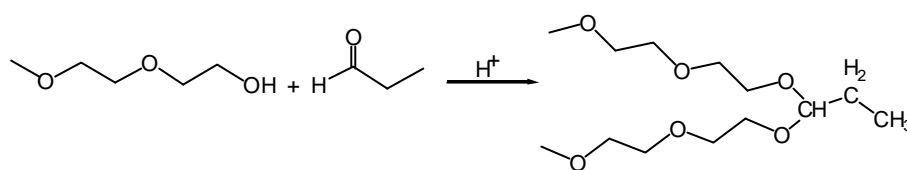
En cap cas s'ha obtingut producte d'addició ramificat (addició Markovnikov). El percentatge de producte d'hidrosililació lineal no augmenta des del moment en que s'esgota l'al·lil. Això porta a concloure que no s'estableix l'equilibri vinil→al·lil. La disminució de percentatge de vinil s'explica per el procés d'hidròlisi àcida.

S'ha estudiat també l'equilibri *cis*-vinil⇌*trans*-vinil. Partint d'una mescla amb un 47.5 % *trans*-vinil, un 38 % *cis*-vinil i un 14.5 % d'al·lil per ¹H-RMN, en l'experiment HS-001 (Gràfica V-3) els percentatges vinílics s'igualen en el transcurs de la reacció i al final esdevenen iguals. El mateix comportament s'ha observat emprant només Pt/C 5% (HS-003). Els resultats espectroscòpics indiquen que al final d'ambdues reaccions els percentatges dels dos isòmers són iguals, el que porta a suposar que s'estableix l'equilibri *cis*-vinil⇌*trans*-vinil.

Per contra, emprant únicament el catalitzador de Speier, en el cru de reacció es detecta presència de *trans*-vinil i no s'observa *cis*-vinil. Aquest resultat difereix del comportament observat emprant Pt/C 5%, i també de l'observat en l'apartat V.3.1.3, on

s'obtenien els mateixos percentatges d'isòmers vinílics. En aquest cas, es més convenient considerar que també s'estableix l'equilibri, però el procés de degradació no afecta per igual els dos isòmers vinílics. L'isòmer *trans*-vinil seria més estable a la degradació àcida, el que explicaria la seva detecció al final de la reacció.

Respecte el producte de degradació, en la literatura s'ha postulat la formació d'estructures de tipus acetal com a subproductes de la reacció d'hidrosililació emprant al·lil èters i el catalitzador de Speier, malgrat que la caracterització d'aquestes estructures no ha estat presentada.^{101a-b} En aquest treball presentem l'evidència de la formació d'un subproducte de reacció d'estructura acetal, que ha estat caracteritzat exhaustivament.



Esquema V-27: Reacció de formació de l'estructura acetal per reacció entre el grup hidroxil i l'aldehid.

L'acetal $[CH_3(OC_2H_4)_2O]_2CHCH_2CH_3$ ha estat caracteritzat per 1H -RMN, ^{13}C -RMN, MS i experiments de ressonància bidimensional, COSY (1H - 1H) i HETCOR (1H - ^{13}C). En la fracció més volàtil de la hidrosililació emprant el catalitzador de Speier apareix l'estructura acetal així com senyals assignades a l'isòmer *trans*-vinil i traces d'estructures polisiloxàniques volàtils (producte d'hidrosililació i D_3 per MS).

L'estructura acetal s'ha aïllat de la reacció HS004 en que s'emprava el catalitzador de Speier. El procés de purificació ha comprés dues microdestil·lacions a pressió reduïda, però no s'ha aconseguit eliminar totalment els altres productes de la reacció. La caracterització prèvia d'aquests productes ha permès, però, distingir les senyals assignables a la nova estructura acetal.

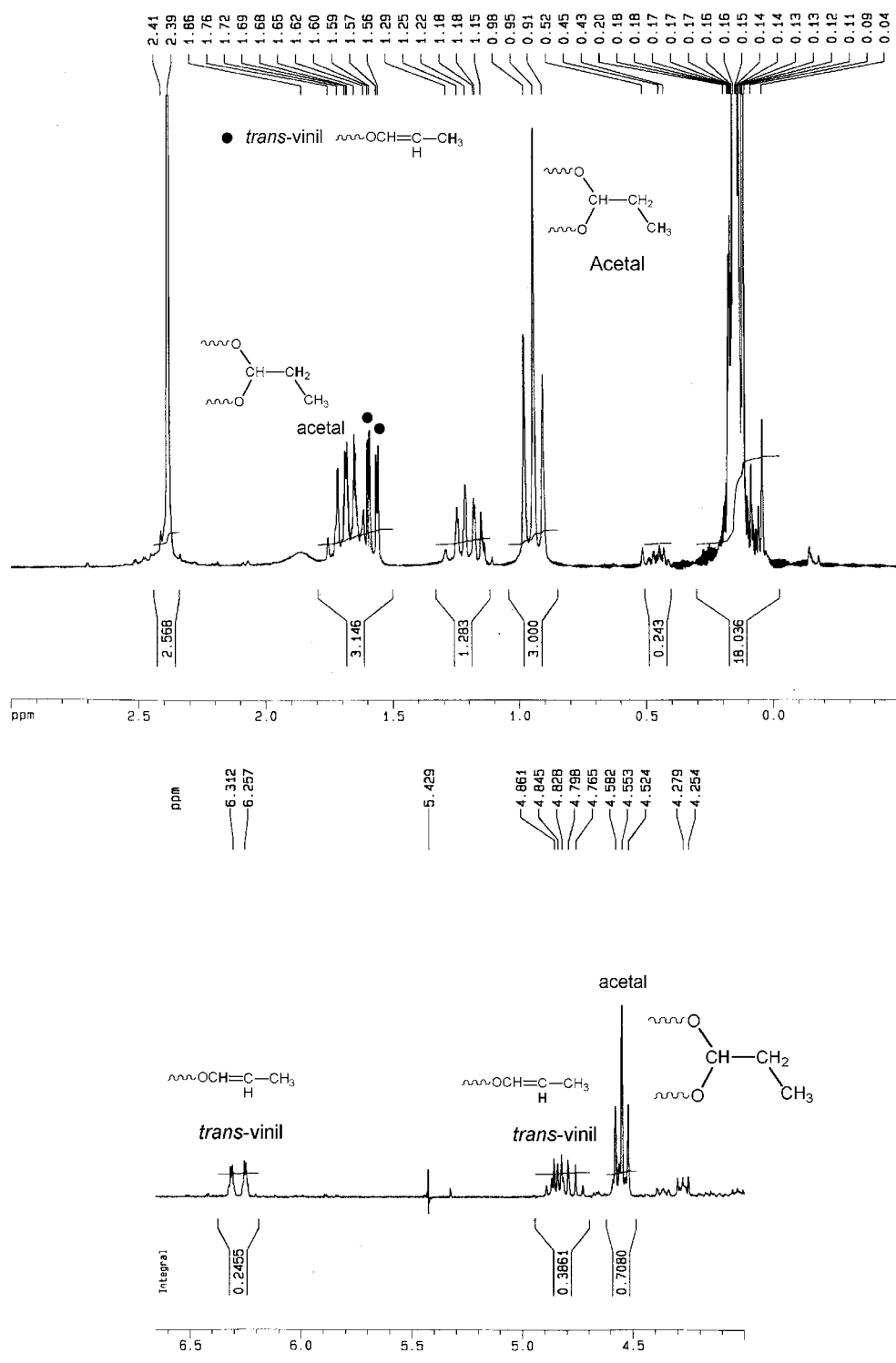


Figura V-19: Espectre de $^1\text{H-RMN}$ (200 MHz, CDCl_3) de l'estructura acetal obtinguda en la reacció d'hidrosililació de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}=\text{CHCH}_3$ i $\text{MD}^{\text{H}}\text{M}$ amb el cat. de Speier.

Les senyals característiques per $^1\text{H-RMN}$ són un triplet a 0.95 ppm ($J'=7$ Hz), un multiplet a 1.66 ppm i un triplet a 4.55 ppm ($J''=5.8$ Hz).

La fracció obtinguda de la reacció d'hidrosililació, en la que s'observen les senyals de l'acetal, guardada sota N₂, en 2 mesos evoluciona fins a la desaparició de l'isòmer *trans*-vinil. El grup acetal es conserva intacte, com es pot comprovar en Figura V-20.

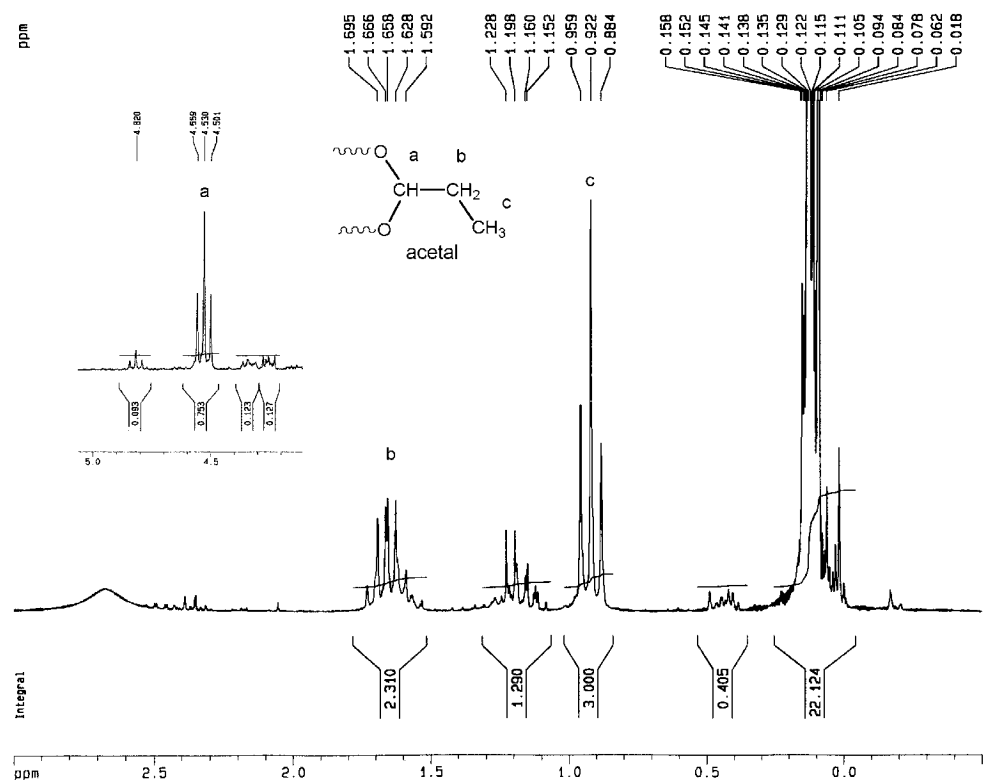


Figura V-20: Espectre de ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) de l'estructura acetal al cap de 2 mesos.

L'estructura multiplet es correspon amb la simulació considerant les constants d'acoblament experimentals.

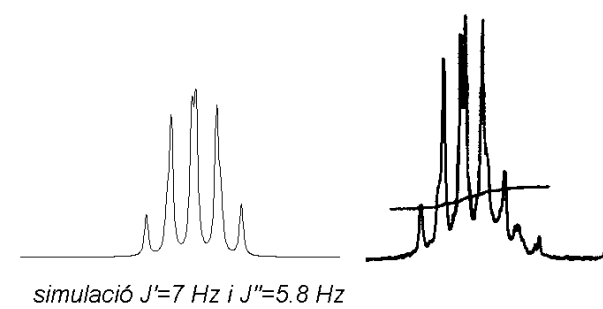


Figura V-21: Multiplet experimental a $\delta=1.66$ ppm i simulació considerant les constants d'acoblament experimentals.

L'espectre bidimensional ¹H-¹H (COSY) permet trobar la connectivitat entre les senyals del grup CH₃CH₂CH(O)₂, Figura A. V-23. L'anàlisi és complex ja que en el multiplet a 1.66

ppm es sobreposen tres senyals. A més de l'acetal, els protons del metilè intern del grup propil-silil (-CH₂CH₂CH₂SiR₃) de la hidrosililació i els protons del metil terminal de l'isòmer *trans*-vinil (-CH=CHCH₃) hi apareixen.

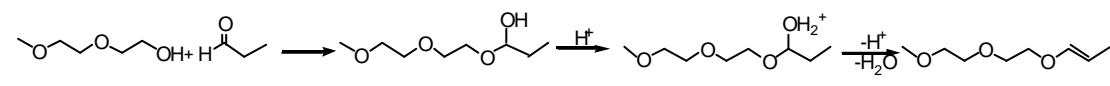
L'espectre de ¹³C-RMN (Figura A. V-24) mostra una senyal per cadascun dels carbonis de la molècula. L'assignació s'ha completat amb l'espectre de ¹³C-DEPT. A destacar les senyals assignades al grup CH₃CH₂CH=, a 9.16 ppm, 26.41 ppm i 104.69 ppm. També la senyal a 64.61 ppm, assignada al carboni del metilè -CH₂O]₂CH- que sofreix un desplaçament d'aproximadament 6 ppm a camp més alt respecte l'observat per un grup -CH₂OR (on R és un protó o un grup al·lil).

La caracterització espectroscòpica es completa amb l'espectre bidimensional ¹H-¹³C-RMN (HETCOR), que mostra la concordança amb l'estructura proposada (Figura A. V-25).

L'espectre de masses no mostra el pic molecular, però es poden assignar fàcilment les senyals més destacades a la fragmentació de l'estructura acetal, Figura A. V-22.

Finalment, es va portar a terme una darrera prova que consistia en la síntesi de l'estructura acetal presentada. Només s'ha assolit la síntesi de traces d'acetal a partir de CH₃(OC₂H₄)₂OH i CH₃CH₂CHO. La caracterització per espectroscòpia ¹H-RMN mostra les senyals anteriorment assignades a l'acetal (Figura A. V-26).

S'observen també senyals característiques dels isòmers vinílics, originats per la reacció de deshidratació catalitzada per un medi àcid.



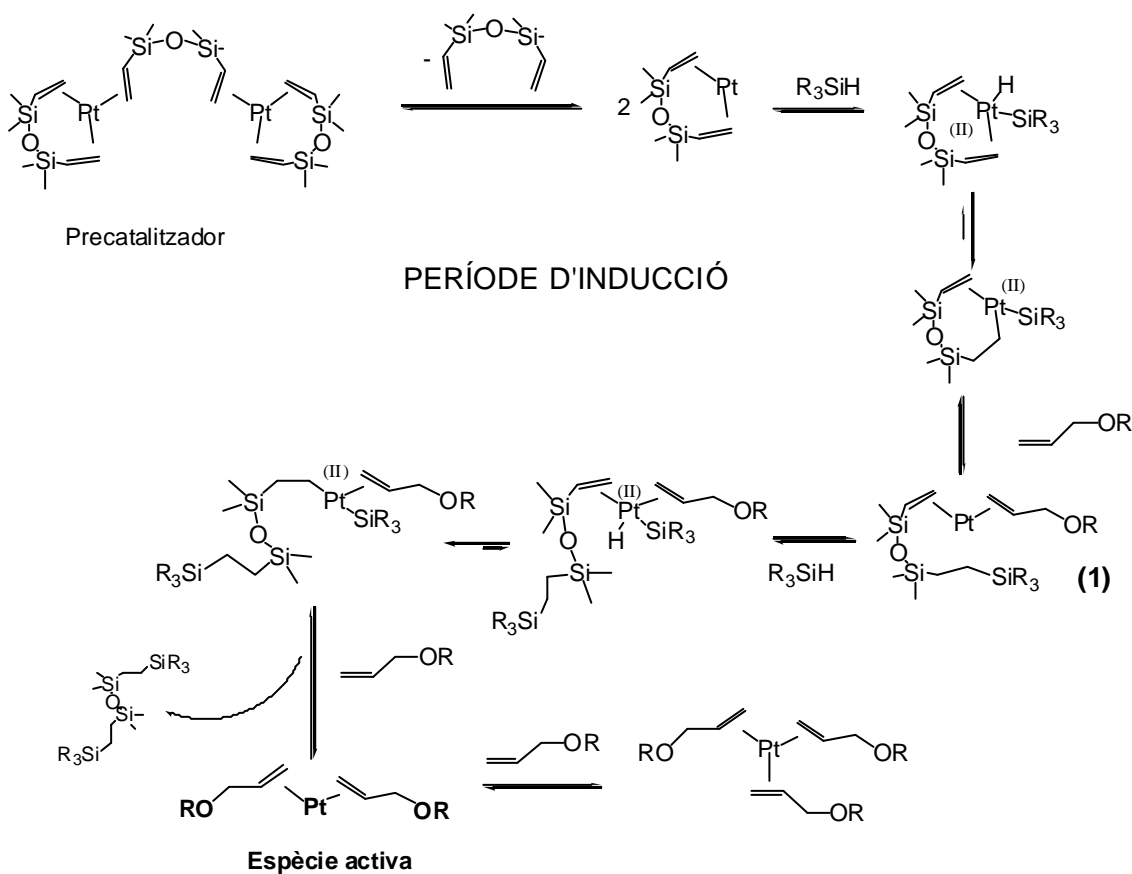
Esquema V-28: Mecanisme de deshidratació àcida d'una estructura hemiacetal. Obtenció dels corresponents isòmers vinílics.

Tot i que en la literatura s'havia assignat la formació d'un triplet a aproximadament 0.95 ppm a l'obtenció de producte d'hidrogenació^{89,93} els resultats presentats indiquen que emprant catalitzadors àcids com l'àcid hexacloroplatínic, la formació d'una estructura acetal explica d'una manera més exacta la formació de l'esmentat triplet.

V.3.3C.- VISIÓ MECANÍSTICA GENERAL DE LA REACCIÓ D'HIDROSILILACIÓ.

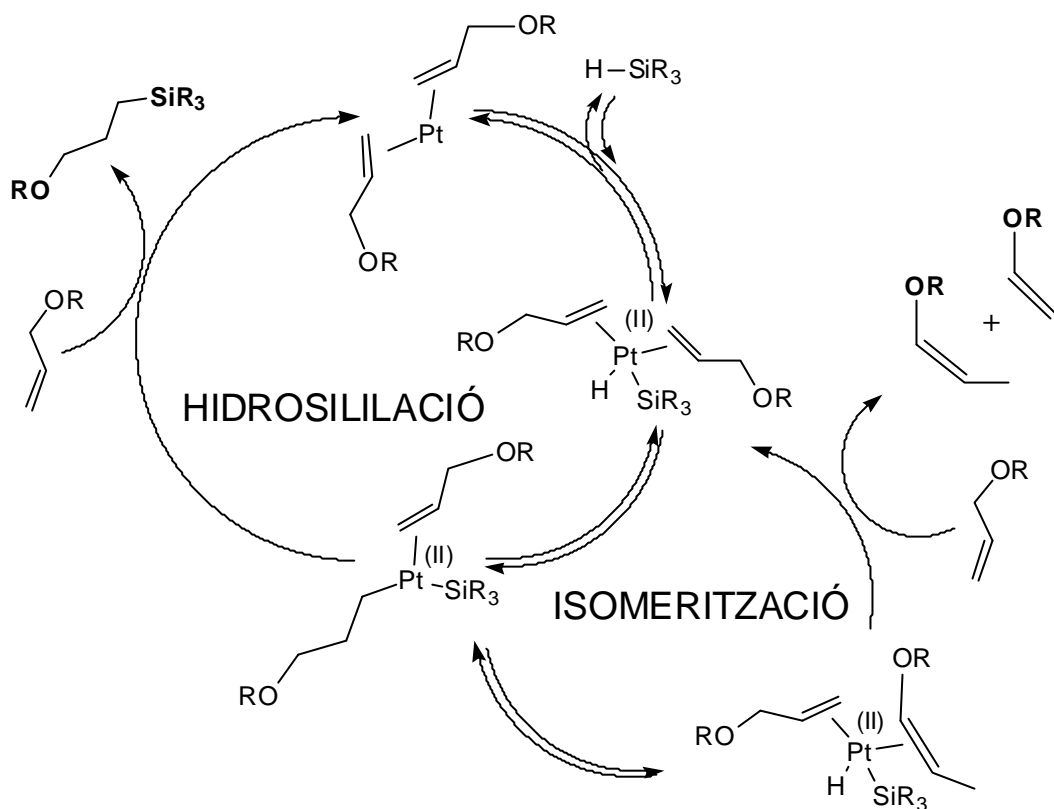
En aquest apartat es pretén presentar de manera concisa el recull de les dades experimentals obtingudes en l'aplicació de la reacció d'hidrosililació a l'obtenció d'estructures copolimèriques de tipus surfactant, emprant com a substrat insaturat el grup al·lil èter i com a silàels copolímers PDMS -co-PHMS.

Basant-se en els mecanismes publicats més recents, es presenten dos mecanismes que expliquen els resultats obtinguts. Un d'ells exposa el mecanisme que opera emprant el catalitzador de Karstedt,²¹ un complex de Pt(0) de característiques neutres. En aquest cas, els estudis detallats en la literatura indiquen que en el transcurs del mecanisme el Pt participa en estat d'oxidació (0) i (II). El període d'inducció en aquest sistema contempla un seguit de passos que porten a la hidrosililació del lligand vinílic per addició oxidativa del silà i substitució dels lligands vinílics inicials per els s substrats insaturats, en concret el grup al·lil èter (Esquema V-29).²¹



Esquema V-29: Període d'inducció en la reacció d'hidrosililació homogènia emprant el precatalitzador de Karstedt i substrats de tipus al·lil èter.

No necessàriament la hidrosililació del substrat al·lil èter s'inicia en el moment que s'han substituït tots els lligands vinílics. L'espècie (1) pot entrar també dins el cicle catalític ja que després de l'addició oxidativa del silà pot ser el grup al·lil èter el que s'insereixi en l'enllaç Pt-H.



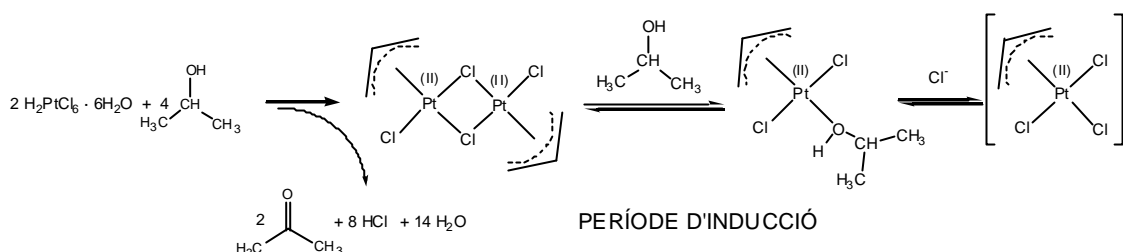
Esquema V-30: Mecanisme d'hidrosililació emprant precursors de Pt(0) i lligands olefínics

El cicle catalític que opera segueix els passos detallats per Chalk i Harrod.⁵ Addició oxidativa del silà inserció de l'olefina preferentment en l'enllaç Pt-H (no s'observen espècies originades per la inserció de l'olefina en l'enllaç Pt-Si) i eliminació reductiva del producte d'addició.

S'ha afegit el cicle d'isomerització, malgrat que s'ha observat que aquesta és mínima emprant el substrat al·lil èter. S'ha descrit que l'ús d'olefines amb capacitat coordinant pobre o silans amb grups electrodonadors poden afavorir l'obtenció de producte d'isomerització emprant catalitzadors de tipus Karstedt.^{17b,21} No s'ha observat reversibilitat en el darrer pas del cicle d'isomerització, degut a que l'obtenció del substrat vinil èter és més favorable termodinàmicament a la de l'isòmer al·lil èter.⁶²

L'altre mecanisme presentat, explica el comportament observat emprant el catalitzador de Speier, $H_2PtCl_6/iPrOH$. En aquest cas, en la literatura s'ha contemplat preferiblement un mecanisme en el que el Pt participa en els estats d'oxidació (II) i (IV).¹

El període d'inducció s'explica en aquest cas per el procés de reducció de Pt(IV) a Pt(II) detallat en l'Esquema V-31, essent l'acetona el producte oxidat originat.³⁵



Esquema V-31: Mecanisme de reducció de Pt(IV) a Pt(II), responsable del període d'inducció emprant el catalitzador de Speier.

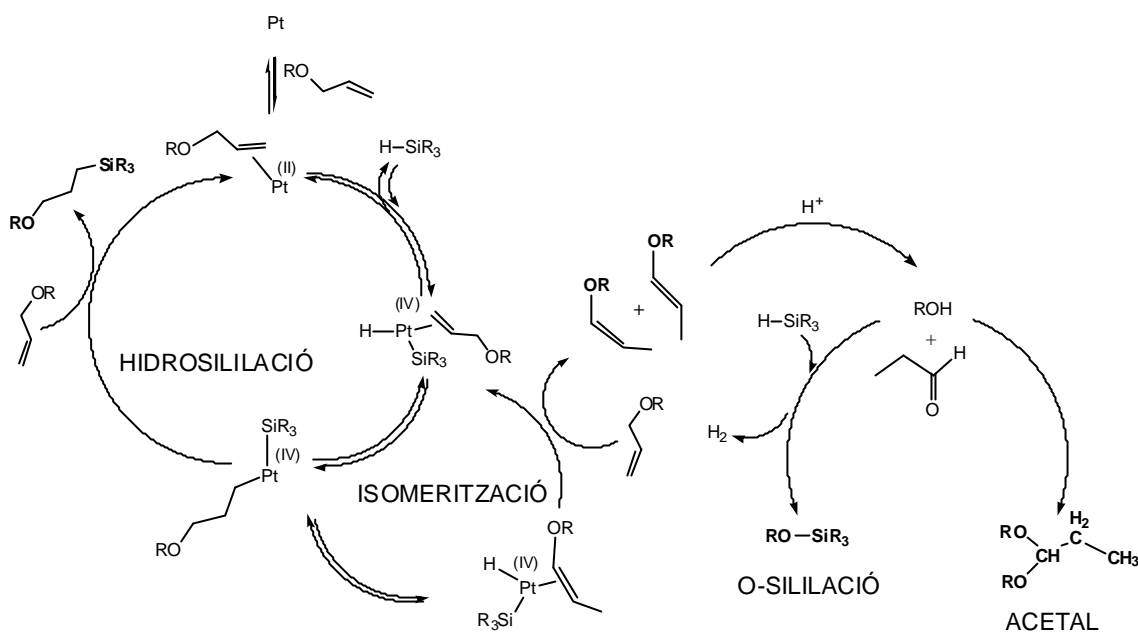
Malgrat que el mecanisme d'hidrosililació acceptat segueix els passos descrits per Chalk i Harrod, no està clara l'estructura de les espècies actives al llarg del cicle catalític. Estudis presentats per Coqueret i col·laboradors²⁵ així com per Sauvet i col·laboradors,²⁶ basant-se en resultats cinètics postulen la participació de complexos binuclears de Pt amb ponts clor com a espècies actives en el procés d'hidrosililació.

En l'Esquema V-32 no es detalla l'esfera de coordinació del centre metàl·lic. El complex anterior a l'addició oxidativa del silà és possiblement un complex plaquadrat de Pt(II), amb un entorn de coordinació format majoritàriament per olefines, molècules del solvent o ions Cl. L'addició oxidativa del silà porta al Pt a assolir l'estat d'oxidació (IV), adoptant una estructura octaèdrica favorable.

La reacció d'isomerització evoluciona idènticament al descrit emprant precursors de tipus Karstedt, però la presència de protons àcids en el medi porta a la hidròlisi dels substrats vinílics obtinguts, alliberant-se en el medi alcohol i acetaldehid.

La reacció de O-sililació, detectada en experiments model, obeeix una cinètica molt lenta enfront la hidrosililació. L'evolució de H_2 en el medi és molt petita, insuficient per iniciar la reacció d'hidrogenació, malgrat que s'ha comprovat que és favorable sobre substrats de tipus al·lil emprant el catalitzador de Speier si la concentració de H_2 en el medi és suficientment elevada.

Finalment, s'han descrit estructures de tipus acetal per reacció de l'alcohol i el propionaldehid emprant un catalitzador àcid, estructures no detectades emprant tant el catalitzador Pt/C 5% com el catalitzador de Karstedt.



Esquema V-32: Mecanisme d'hidrosililació emprant el catalitzador de Speier, així com les reaccions associades a la hidrosililació observades en aquest treball.

V.4 EXPERIMENTAL.

V.4.1 MÈTODES GENERALS.

Espectroscòpia FT-IR, model Mattson Satellite i Nicolet Avatar 360. En els espectres s'especifica si s'han portat a terme amb pastilla de KBr o amb finestra de NaCl. Espectroscòpia RMN, espectrofotòmetre Bruker DPX200 Model Avance (4.7 T) del Servei de Ressonància Magnètica Nuclear de la Universitat de Girona. El dissolvent emprat ha estat el cloroform deuterat (Merck, >98.8%) i s'ha referenciat l'espectre respecte la senyal del cloroform no deuterat en ^1H -RMN i ^{13}C -RMN. Referència interna en ^{29}Si -RMN. Cromatografia de Gasos, cromatògraf Shimadzu GC-17A i cromatògraf Hewlett-Packard HP 4890A, ambdós amb detectors de tipus FID. Columnes 5% fenilmetilsiloxà HP -5 (15m×0.53mm×1.5µm) i Zorbax SB5 en el cromatògraf Hewlett-Packard i Tracer TRB5 (30m×0.25mm×0.25µm) en el cromatògraf Shimadzu. Cromatografia de Gasos-Espectrometria de Masses, aparell ThermoQuest Trace GC2000 Series, equipat amb una columna DB-5 (30m×0.25mm×0.25µm).

V.4.2 DISSOLVENTS I REACTIUS

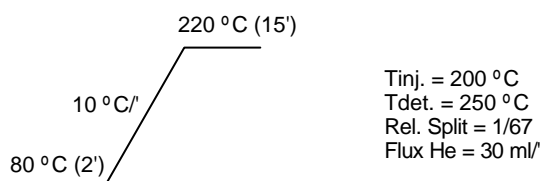
Els dissolvents usats en les extraccions d'alguns dels productes sintetitzats han estat dissolvents comercials de qualitat PA, PS o PRS. Els reactius usats sense purificació prèvia han estat: Hidròxid potàssic 85, 90% (Fluka), clorur sòdic 99.5% (Panreac), bromur d'al·lil 96% (Janssen Chimica), clorur amònic 99.5-100.5% (Panreac), celite 545 (SdS), bromur de tetrabutilamoni 99% (Aldrich), sulfat magnèsic anhidre (SdS), àcid acètic, trietilsilà 99% (Aldrich), 1,1,1,3,3,3,5,5,5-Heptametiltrisiloxà ("Rhodia Silicones, Rhone-Poulenc"), Pt/C 5% (Pt-130, Johnson-Matthey), catalitzador de Karstedt (Pt-114, Johnson-Matthey), solució $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{iPrOH}$ 0.01 M, catalitzador de Speier, tamís molecular activat, dietilenglicol monometilèter $\geq 98\%$ (Fluka), rhodorsil huile 620 V3, $\text{M}^{\text{D}}_{7.2}\text{M}^{\text{H}}$, DABCO, diazabicyclo[2,2,2]octà $\text{Rh}(\text{Cl})(\text{PPh}_3)_3$, catalitzador de Wilkinson. Els reactius purificats abans de la seva utilització han estat: Clordimetilsilà (Merck), destil·lat i guardat sota nitrogen, tolué, assecat sobre sodi i guardat sota nitrogen.

V.4.3A.- SÍNTESI DE MODELS DE SURFACTANT

V.4.3.1 Síntesi de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$.

a) Catàlisi heterogènia (Pt/C 5%).

En un baló de 50 ml de dues boques equipat amb un refrigerant de reflux, s'addicionen 25 mg (6.5 μmol) de Pt/C 5%, es purga el sistema i es deixa sota pressió de nitrogen. S'afegeixen 10 ml de tolué, 1.45 g (9.4 mmol) de $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ i 1.3 ml (11.75 mmol) del clordimetilsilà. Es submergeix el baló en un bany de silicona a 70 °C. Es segueix l'evolució de la reacció per GC amb les següents condicions:



A les 2 h s'assoleix una conversió del 79 % respecte l'al·lil de partida. S'afegeixen 0.3 ml (2.7 mmol) de clordimetilsilà i es deixa evolucionar la reacció 2 hores més. La conversió puja fins al 88 %. Es procedeix a aturar la reacció. Es filtra el cru de reacció sota atmosfera de nitrogen i sobre un llit de celita rentada amb tolué. S'evapora el dissolvent al buit (10^{-3} bar) i es recull un líquid lleugerament colorat. Es purifica aquest líquid per destil·lació al buit (10^{-3} bar, 145-150 °C). S'obtenen 1.81 g (Rdt: 75 %) d'un líquid incolor, caracteritzat per espectroscòpia de RMN.

^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 0.37 (s, 6H), 0.81-0.89 (m, 2H), 1.61-1.73 (m, 2H), 3.33 (s, 3H), 3.33-3.38 (t, 2H), 3.42-3.61 (m, 8H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (50.3 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 1.19 (CH_3), 15.15 (CH_2), 23.16 (CH_2), 58.93 (CH_3), 69.99, 70.48, 70.58, 71.90 (CH_2), 73.22 (CH_2).

^{29}Si RMN (39.76 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 31.97 (s, 1Si)

b) Catàlisi homogènia ($\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{iPrOH}$, 0.01M).

Es purga un baló de dues boques acoblat a un refrigerant de reflux i es deixa sota pressió de nitrogen. S'afegeixen 10 ml de tolué, 0.5 g (3.13 mmol) de

$\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ i 0.40 ml (3.8 mmol) del clordimetilsilà. S'escalfa el muntatge a 70 °C i s'afegeixen 40 µl (0.4 µmol) de $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{iPrOH}$ 0.01M. Es segueix l'evolució de la reacció per GC amb les mateixes condicions que en la síntesi anterior: A les 4 hores s'observa una conversió del 76 % respecte el reactiu al·lílic de partida i l'isòmer vinílic d'aquest. S'afegeixen 0.2 ml (1.9 mmol) del clordimetilsilà i es deixa la reacció durant 45 min més. No s'observa un augment de la conversió i es procedeix a aturar la reacció. S'evapora el dissolvent a la línia de buit (10^{-3} bar). Es purifica el cru de reacció per destil·lació al buit (10^{-3} bar, 140-150 °C) obtenint-se 400 mg (Rdt: 58 %) d'un líquid incolor. Es caracteritza el producte per espectroscòpia RMN, obtenint-se els mateixos resultats que en la síntesi anterior.

V.4.3.2 Síntesi de $[\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$.

En un baló de 25 ml es tracten 290 mg (1.14 mmol) de $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{Cl})(\text{CH}_3)_2$ amb 10 ml d'aigua. S'escalfa la solució a 60-70 °C durant 3 hores. Un cop refredada la mescla de reacció a temperatura ambient, s'afegeixen 10 ml d'èter etílic i es separen les fases. Es renta la fase aquosa (2×10 ml d'èter etílic), s'ajunten les fases orgàniques i es renta amb 10 ml d'aigua. S'asseca la fase orgànica sobre MgSO_4 anhidre, es filtra i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. Es purifica el producte per destil·lació al buit (10^{-3} bar, 215 °C). Es recullen 70 mg (32 %) d'un líquid incolor que és caracteritzat per espectroscòpia RMN.

^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 0.05 (s, 9H), 0.51 (m, 4H), 1.61 (m, 4H), 3.39 (s, 6H), 3.43 (t, 4H), 3.54-3.70 (m, 16H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (50.3 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 0.21 (CH_3), 14.18 (CH_2), 23.36 (CH_2), 58.95 (CH_3), 69.96, 70.49, 70.61, 71.92 (CH_2), 74.16 (CH_2).

^{29}Si RMN (39.76 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.75 (s, 2Si).

V.4.3.3 Síntesi de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$.

a) Catàlisi heterogènia (Pt/C 5%).

En un baló de dues boques equipat amb un refrigerant de reflux, s'afegeixen 10 mg (2.6 µmol) del catalitzador de platí i es purga el sistema. Seguidament, es deixa sota pressió de nitrogen i s'afegeixen 10 ml de tolué, 0.5 g (3.13 mmol) del

$\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ i 0.62 ml (3.91 mmol) del trietilsilà S'escalfa el sistema en un bany a 70 °C, i es segueix la reacció per GC, en les condicions detallades en l'apartat V.4.3.1. S'atura la reacció a les 32 hores després d'observar que la reacció no evoluciona, es refreda el cru de reacció a temperatura ambient i es filtra sobre un llit de celita rentada amb tolué. S'elimina el dissolvent a pressió reduïda i es purifica el producte per destil·lació al buit (170 °C, 10^{-3} bar), obtenint-se 337 mg (Rdt: 40 %) d'un líquid incolor. El producte es caracteritza per espectroscòpia IR i RMN.

IR (pastilla de NaCl) [cm^{-1}]: 2946-2875b.a., 1459m, 1414d, 1352d, 1242d, 1114i, 1014m, 728m.

EM: 247.2, 159.1, 145.1, 129.1, 117.1, 115.1, 103.0, 89.1, 87.0, 75.1, 60.2, 58.9.

^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 0.50 (m, 8H), 0.94 (t, 9H), 1.61 (m, 2H), 3.41 (s, 3H), 3.44 (t, 2H), 3.57-3.71 (m, 8H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (50.3 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 3.22 (CH_2), 7.09 (CH_2), 7.35 (CH_3), 23.91 (CH_2), 58.96 (CH_3), 69.98, 70.51, 70.64, 71.93 (CH_2), 74.57 (CH_2).

^{29}Si RMN (39.76 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.22 (s, 1Si).

b) Catàlisi homogènia ($\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{iPrOH}$, 0.01M).

Es purga un baló de dues boques acoblat a un refrigerant de reflux i es deixa sota pressió de nitrogen. S'afegeixen al baló 10 ml de tolué, 0.5 g (3.13 mmol) de $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ i 0.60 ml (3.91 mmol) del trietilsilà S'escalfa el muntatge a 90 °C i s'afegeixen 200 μl (2 μmol) del catalitzador $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{iPrOH}$, 0.01M. Es segueix l'evolució d'aquesta reacció per IR, observant la disminució de la senyal assignada al grup al·lílic (1645 cm^{-1}). Es deixa la reacció tota la nit i es procedeix a aturar la reacció en comprovar la disminució apreciable de la banda assignada al grup al·lílic. S'observa també una senyal de menor intensitat a 1668 cm^{-1} que s'assigna al grup vinílic. Un cop el cru de reacció s'ha refredat, s'afegeixen 20 ml de CH_2Cl_2 i es renta dues vegades amb 10 ml d'aigua la fase orgànica. S'asseca sobre MgSO_4 anhidre i es filtra. S'evaporen els dissolvents a pressió reduïda. Es procedeix a la purificació del cru de reacció per destil·lació (10^{-3} bar, 170 °C). S'obtenen 330 mg (38 %) d'un líquid incolor. Es caracteritza el producte per espectroscòpia IR i RMN, obtenint-se els mateixos resultats que en la síntesi d'aquest producte amb Pt/C 5%.

V.4.3.4 Síntesi dels isòmers *cis*- i *trans*-CH₃(OC₂H₄)₂OCH=CHCH₃ per isomerització de CH₃(OC₂H₄)₂OCH₂CH=CH₂

S'afegeixen 0.5 g (3.125 mmol) de l'isòmer al·lílic CH₃(OC₂H₄)₂OCH₂CH=CH₂, 12 mg (13 μmol) del catalitzador Rh(Cl)(PPh₃)₃ i 15 mg (0.134 mmol) de DABCO (Diazabicyclo(2,2,2)octà). S'afegeixen 20 ml d'etanol aquós al 10% i s'escalfa la mescla a reflux sota nitrogen. A les dues hores de reacció la conversió assolida és del 20% per GC (condicions detallades en l'apartat V.4.3.1). Es deixa evolucionar la reacció 15h (conversió del 47% en *trans*-vinil). S'atura la reacció, s'evapora l'etanol a pressió reduïda fins a precipitació dels residus del catalitzador. S'afegeixen 20 ml de diclorometà i es filtra sobre un llit de celita. S'evapora el diclorometà a pressió reduïda i el residu és purificat per destil·lació (50 mbar, 125 °C). Es recullen 250 mg (Rdt: 50%) dun líquid incolor (53% al·lílic i *cis*-vinil, 47 % *trans*-vinil per GC). Es caracteritzen els isòmers vinílics per espectrometria de masses i espectroscòpia IR i RMN. A continuació es detallen els resultats obtinguts per l'isòmer *cis*-vinil i *trans*-vinil.

IR (pastilla de NaCl) [cm⁻¹]: 3079 m, 2873 i, 1668 m, 1456 m, 1350 m, 1110 i.

EM: 160, 131, 115, 103, 101, 84, 73, 71, 60, 59, 57, 55.

¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 1.59 (dd, 3H), 1.61 (dd, 3H), 3.41 (s, 3H), 3.56-3.92 (m, 8H), 4.41 (quint., 1H), 4.80 (dq., 1H), 6.01 (dm., 1H), 6.28 (dm., 1H).

¹³C{¹H} RMN (50.3 MHz, CDCl₃), δ (ppm): 9.08 (CH₃), 12.38 (CH₂), 58.90 (CH₃), 68.14 (CH₂), 69.79 (CH₂), 70.26 (CH₂), 70.49 (CH₂), 70.59 (CH₂), 71.16 (CH₂), 71.82 (CH₂), 71.85 (CH₂), 98.58 (CH), 101.22 (CH), 145.50 (CH), 146.32 (CH).

Es repeteix la reacció, obtenint-se una mescla d'isòmers 38.5 % d'al·lílic, 34.1 % de *trans*-vinil i 27.3 % de *cis*-vinil.

V.4.3.5 Síntesi de CH₃(OC₂H₄)₂O(CH₂)₃Si(CH₃)[OSi(CH₃)₃]₂.

A un baló de dues boques equipat amb un refrigerant de reflux, s'afegeixen 25 mg (6.5 μmol) de Pt/C 5% i es purga el muntatge deixant-se sota pressió de nitrogen. Seguidament, s'afegeixen 1.22 ml (4.5 mmol) de 1,1,1,3,5,5,5-Heptametiltrisiloxà i 0.72 g (4.5 mmol) del CH₃(OC₂H₄)₂OCH₂CH=CH₂. S'afegeixen 10 ml de tolué i s'escalfa a 100 °C. La reacció es segueix per GC en les condicions detallades en l'apartat V.4.3.1. S'assoleix una conversió del 90% respecte l'al·lílic de partida i el seu isòmer vinílic, moment

en que s'atura la reacció. Es filtra el cru de reacció sobre un llit de celita i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. El cru de reacció es purifica per destil·lació (10^3 bar, 140 °C). S'obté una fracció de 1.42 g (Rdt: 83%). Es caracteritza el producte per espectroscòpia IR i RMN:

IR (pastilla de NaCl) [cm^{-1}]: 2957-2873b.a., 1454m, 1413d, 1352d, 1257i, 1197d, 1052i, 842i, 796m, 755m.

^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 0.0 (s, 3H), 0.1 (s, 18H), 0.41-0.53 (m, 2H), 1.55-1.70 (m, 2H), 3.41 (s, 3H), 3.41-3.47 (t, 2H), 3.57-3.71 (m, 8H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (50.3 MHz, CDCl_3), δ (ppm): (-)0.5 (CH_3), 1.8 (CH_3), 13.4 (CH_2), 23.1 (CH_2), 59.0 (CH_3), 69.9, 70.5, 70.6, 71.8 (CH_2), 74.0 (CH_2).

^{29}Si RMN (39.76 MHz, CDCl_3), δ (ppm): -21.55 (1Si), 7.25 (2Si)

V.4.4B.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COPOLÍMERS D'ESTRUCTURA SURFACTANT.

Es detalla una síntesi exemple per cadascun dels catalitzadors emprats. Les relacions molars s'han calculat a partir dels valors experimentals obtinguts per als poliglicols al·lílics (CAPÍTOL III) i a partir dels valors teòrics per als PDMS-co-PHMS (existeix una bona concordança entre els valors teòrics i els experimentals obtinguts, com s'ha demostrat en la caracterització detallada en el CAPÍTOL IV).

V.4.4.1 Síntesi de copolímers emprant Pt/C 5%.

En un baló de dues boques equipat amb un refrigerant de reflux, s'addicionen 18.8 mg (4.8 μmol) de Pt/C 5%. Es purga el muntatge al buit i es deixa sota pressió de N_2 . S'afegeixen 1.68 g (3.02 mmol) de l'al·lil $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ i 600 mg (2.42 mmol) del PDMS-co-PHMS PS1000-[50]. Es purga el sistema i es deixa sota pressió de N_2 . S'afegeixen 10 ml de tolué anhidre amb xeringa i s'escalfa el baló a 110 °C. Es deixa evolucionar la reacció durant 22h. Es refreda el baló i s'afegeixen 20 ml de CH_2Cl_2 . Es filtra el catalitzador sobre un llit de celita prèviament rentada amb CH_2Cl_2 i s'arrossega el producte afegint més CH_2Cl_2 . S'evapora el dissolvent a pressió reduïda i finalment s'assequen a la línia de buit (10^{-3} bar). Els olis acostumen a presentar coloració marró clar. Els rendiments són elevats, >90%, degut a l'elevat PM dels productes no se n'espera

una pèrdua important. La conversió ha estat del 87.5% sobre els enllaços Si-H. Els productes han estat caracteritzats per tècniques espectroscòpiques, FT-IR i RMN.

IR (pastilla NaCl) [cm^{-1}]: 2872 b.a., 2152d, 1667d, 1457m, 1351m, 1295m, 1259i, 1104-1034 b.a., 843i, 804i.

^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.10 (m, CH_3Si), 0.48 (m, 2H), 1.55 (dd, 3H), 1.58 (dd, 3H), 1.60 (m, 2H), 3.38 (s, 3H), 3.40 (m, 2H), 3.53-3.71 (m, 44H), 4.39 (q, 1H), 4.69 (s, Si-H), 4.80 (dq, 1H), 5.98 (dm, 1H), 6.25 (dm, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (50.3 MHz, CDCl_3) δ (ppm): -0.74 (CH_3), 0.89 (CH_3), 1.62 (CH_3), 9.04 (CH_3 , *cis*-vinil), 12.34 (CH_3 , *trans*-vinil), 13.18 (CH_2), 22.88 (CH_2), 58.72 (CH_3), 70.38 (CH_2), 73.86 (CH_2), 98.46 (CH, *trans*-vinil), 101.07 (CH, *cis*-vinil), 145.47 (CH, *cis*-vinil), 146.27 (CH, *trans*-vinil).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ RMN (39.76 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 7.03 (Si terminal), -21.62 a -21.56 (Si interns).

V.4.4.2 Síntesi de copolímers emprant el catalitzador de Speier, $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{iPrOH}$ 0.01M.

En un baló de dues boques equipat amb un refrigerant de reflux, s'addicionen 2 g (6.84 mmol) de PS1000-[40], 2.25 g (4.15 mmol) de $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OH}$ i 2.54 g (4.39 mmol) de $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_3\text{H}_6)_9\text{OH}$. Es purga la mescla i es deixa sota pressió de N_2 . S'afegeixen 20 ml de tolué anhidre i 0.7 ml (7 μmol) de $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{iPrOH}$ 0.01M. S'escalfa la solució a 110 °C. S'atura a les 2h. S'afegeixen 25 ml de CH_2Cl_2 i es filtra sobre un llit de celita prèviament rentada amb CH_2Cl_2 i s'arrossega el producte afegint més CH_2Cl_2 (es filtra per purificar de sals inorgàniques insolubles la solució). S'evapora el dissolvent a pressió reduïda i finalment s'assequen a la línia de buit (10^3 bar). Els rendiments obtinguts són elevats, >90 %. El producte es caracteritza per les tècniques espectroscòpiques habituals, FT-IR i RMN.

IR (pastilla NaCl) [cm^{-1}]: 2872 b.a., 2152d, 1667d, 1457m, 1351m, 1295m, 1259i, 1104-1034 b.a., 843i, 804i.

^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.10 (m, CH_3Si), 0.48 (m, 2H), 1.14-1.19 (m, 27H), 1.64 (m, 2H), 3.14 (m, 71H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (50.3 MHz, CDCl_3) δ (ppm): -0.74 (CH_3), 0.89 (CH_3), 1.62 (CH_3), 13.18 (CH_2), 17.30 (CH_3), 22.88 (CH_2), 70.38 (CH_2), 72.52-73.39 (CH_2), 73.90 (CH_2), 74.82-75.56 (CH).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ RMN (39.76 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.03 (Si terminal), -21.62 a -21.56 (Si interns).

V.4.4.3 Síntesi de copolímers emprant el catalitzador de Karstedt, diviniltetrametildisiloxàplatí(0).

En un baló de dues boques equipat amb un refrigerant de reflux, s'addicionen 1 g (4.03 mmol) de PS1000-[50] i 4.55 g (5.24 mmol) de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_3\text{H}_6)_{13}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. Es purga el muntatge al buit (10^{-3} bar) i es deixa sota pressió de N_2 . S'afegeixen 13 ml de tolué anhidre i 2 μl (0.4 μmol) del catalitzador de Karstedt (solució 3.88% Pt). S'escalfa la solució a 100 °C. Es deixa la reacció 12h, moment en que es refreda. S'elimina el dissolvent a pressió reduïda i finalment s'asseca a la línia de buit (10^{-3} bar). La conversió assolida en aquest cas és de 94%, i el rendiment del 92%. El producte es caracteritza per les tècniques espectroscòpiques habituals, FT-IR i RMN.

IR (pastilla NaCl) [cm^{-1}]: 2968i, 2931i, 2871 b.a., 2156d, 1456m, 1374i, 1345m, 1297m, 1260i, 1106-1022 b.a., 925m, 805i.

^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.10 (m, Si- CH_3), 0.50 (m, 2H), 0.93 (t, 3H), 1.16 (m, 39H), 1.40 (m, 2H), 1.57 (m, 4H), 3.37-3.65 (m, 39H + 2H). Traces d'isòmer al·lil i enllaços Si-H.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (50.3 MHz, CDCl_3), δ (ppm): -0.61 (CH_3), 1.04 (CH_3), 1.74 (CH_3), 13.48 (CH_2), 13.85 (CH_3), 17.27-17.39 (CH_3), 19.24 (CH_2), 23.58 (CH_2), 31.73 (CH_2), 71.17 (CH_2), 72.90-73.31 (CH_2), 75.08-75.46 (CH).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ RMN (39.76 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 7.03 (Si terminal), -21.62 a -21.56 (Si interns).

V.4.4.4 Síntesi de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCOCH}_2\text{CH}_3$

Es prepara un muntatge de reflux, amb un baló de dues boques. S'afegeixen 500 mg de MgSO_4 anhidre, es purga al buit (10^{-3} bar) i es deixa sota pressió de nitrogen. S'afegeixen amb xeringa 1 g (8.33 mmol) de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OH}$, 616 mg (8.33 mmol) d'àcid propiònic i 10 ml de tolué anhidre. Finalment, s'addiciona una gota d'àcid sulfúric concentrat. S'escalfa el muntatge a 110 °C i es deixa reaccionar per 2h. S'afegeixen 20 ml de CH_2Cl_2 i 10 ml de solució saturada de NaHCO_3 . S'extreu la fase aquosa amb 20 ml més de CH_2Cl_2 i s'ajunten les fases orgàniques. Es neutralitza la fase orgànica, es renta

(3×10 ml aigua) i es seca amb MgSO₄ anhidre. S'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El producte és purificat per μdestil·lació (150 °C, 10⁻³ bar). S'obtenen 818 mg d'un líquid incolor (Rdt. 51.2 %), caracteritzat per espectroscòpia d'IR i RMN.

IR (pastilla NaCl) [cm⁻¹]: 2882i, 2825m, 1740i, 1456m, 1375m, 1242i, 1198m, 1137i, 1113i, 1055m, 961d, 855m.

¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 1.12 (t, 3H), 2.36 (q, 2H), 3.39 (s, 3H), 3.55 (m, 2H), 3.63-3.73 (m, 4H), 4.25 (m, 2H).

V.4.4.5 Síntesi de CH₃(OC₂H₄)₂OCH₂CH₂CH₃

a) Es prepara un muntatge de reflux, amb un baló de dues boques. Es purga al buit (10⁻³ bar) i es deixa sota pressió de nitrogen. S'afegeixen 400 mg (2.5 mmol) de CH₃(OC₂H₄)₂OCH₂CH=CH₂, 10 ml de tolué anhidre i 150 μl del cat. de Speier (1.5 μmol). Es deixa sota atmosfera d'hidrogen amb un globus i s'escalfa el muntatge a 100 °C. Per GC no s'observa formació de producte degut a que l'al·lil presenta el mateix temps de retenció. S'atura la reacció a les 24h. S'evapora el dissolvent a pressió reduïda i es purifica per μdestil·lació (125 °C, 10⁻³ bar), obtenint-se 224 mg (Rdt. 56%) d'un líquid incolor, que és caracteritzat per espectroscòpia d'IR i RMN.

IR (pastilla NaCl) [cm⁻¹]: 2928i, 2874i, 1458m, 1354m, 1294m, 1249m, 1199m, 1112i, 1029m, 988m, 850m.

¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.92 (t, 3H), 1.61 (sex, 2H), 3.39 (s, 3H), 3.43 (t, 2H), 3.55-3.77 (m, 8H).

¹³C{¹H} RMN (50.3 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10.34 (CH₃), 22.68 (CH₂), 58.86 (CH₃), 69.92 (CH₂), 70.41 (CH₂), 70.54 (CH₂), 71.85 (CH₂), 72.95 (CH₂).

El producte està impurificat amb traces de CH₃(OC₂H₄)₂OH.

b) Emprant un muntatge equivalent a la síntesi a), emprant 58 mg (15 μmol) de Pt/C 5%, s'assoleix la síntesi de CH₃(OC₂H₄)₂OCH₂CH₂CH₃. (Rdt. 63.3 %). No s'observen traces de CH₃(OC₂H₄)₂OH. La caracterització espectroscòpica és igual al cas anterior.

V.4.4.6 Isomerització de CH₃(OC₃H₆)₂OCH₂CH=CH₂. Caracterització de CH₃(OC₃H₆)₂OCH=CHCH₃

En un baló de dues boques s'afegeixen 12 mg (13 μmol) de $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$, 20 mg (0.18 mmol) de Diazabicyclo(2,2,2)octà (DABCO) i 1 g (5.32 mmol) de $\text{CH}_3(\text{OC}_3\text{H}_6)_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$. Sota corrent de N_2 s'afegeixen 30 ml de $\text{EtOH}/\text{H}_2\text{O}$ al 10% en H_2O . Es deixa evolucionar la reacció 24h a 90 °C. S'afegeix CH_2Cl_2 fins a turbidesa. Assequem amb MgSO_4 anhidre i eliminem el dissolvent a pressió reduïda. Es purifica el cru per destil·lació (0 mbar, 125-150 °C), obtenint-se 846 mg (Rdt. 85%) d'un líquid incolor (51.3% *cis*-vinil, 34.7 % *trans*-vinil, 14.0 % al·lil), caracteritzat per espectroscòpia IR i RMN.

IR (pastilla de NaCl) [cm^{-1}]: 2873 i, 1668 m, 1454 m, 1377 m, 1115 i.

^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 1.20 (m, 6H), 1.54 (dd, 3H), 1.57 (dd, 3H), 3.33-3.58 (m, 9H), 3.90 (m, 1H), 4.38 (quint., 1H), 4.88 (dq, 1H), 6.03 (dm, 1H), 6.13 (dm, 1H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (50.3 MHz, CDCl_3), δ (ppm): no s'ha resolt per l'elevat nombre de senyals dels isòmers del compost.

V.4.4.7 Síntesi de $\text{CH}_3(\text{OC}_3\text{H}_6)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$.

En condicions de reacció equivalents a la síntesi de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ s'assoleix la síntesi de $\text{CH}_3(\text{OC}_3\text{H}_6)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$. El rendiment és elevat, 87%. La caracterització espectroscòpica mostra restes d'isòmers vinílics.

IR (pastilla de NaCl) [cm^{-1}]: 2958-2877 b.a., 1453m, 1374m, 1258i, 1051i, 842i, 796m, 755m.

^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 0.04 (s, 3H), 0.12 (s, 18H), 0.47 (m, 2H), 1.19 (d, 6H), 1.63 (m, 2H), 3.38-3.64 (m, 11H).

V.4.4.8 Reacció de O-sililació. Síntesi de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$.

Es prepara un muntatge de reflux, amb un baló de dues boques. S'afegeixen 20 mg (5.13 μmol) de Pt/C 5%, 1 g (8.33 mmol) de $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$ i 3.70 g (16.67 mmol) de 1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxà. S'aplica alternativament buit (10^{-3} bar) i nitrogen i es deixa sota pressió positiva de nitrogen. Tot seguit, es submergeix el baló de reacció en un bany a 70 °C i es deixa reaccionar, seguint l'evolució de la reacció per GC. Es filtra el cru de reacció sobre un llit de celita i s'evapora el dissolvent a pressió reduïda. Finalment,

s'asseca el producte a la línia de buit (10^{-3} bar). Es purifica el producte per destil·lació (0 mbar i $200\text{ }^{\circ}\text{C}$). Es torna a destil·lar aquest producte per eliminar els components més volàtils, ara a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ i 0 mbar. S'obtenen 791 mg (Rdt: 28%), d'un oli incolor que és caracteritzat per espectroscòpia IR, RMN i GC-MS.

IR (pastilla NaCl) [cm^{-1}]: 2959m, 2894m, 2205d, 1456d, 1411d, 1256i, 1063i, 843i, 795m, 760m.

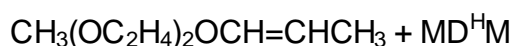
^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.18 (m, 22H), 3.41 (s, 3H), 3.55-3.88 (m, 8H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (50.3 MHz, CDCl_3), δ (ppm): -3.86 (CH_3), 1.45 (CH_3), 58.94 (CH_3), 61.29 (CH_2), 70.49 (CH_2), 71.94 (CH_2), 72.26 (CH_2).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ RMN (39.76 MHz, CDCl_3), δ (ppm): -56.71 (SiOC), 8.30 (Si^{M}).

EM. (m/z): 325 (M-CH_3), 295, 251.1, 249.1, 237.5, 221.1, 191.0, 176.9, 162.9.

V.4.4.9 Reacció d'hidrosililació sobre els isòmers vinils.



HS-001

En un baló de dues boques es purguen 7.3 mg de Pt/C 5% i es deixa sota corrent de N_2 . S'afegeixen 0.3g (1.875 mmol) de la mescla d'isòmers (aprox. al·lil 14.5 %, *cis*-vinil 38% i 47.5% *trans*-vinil per ^1H -RMN) i 0.417g (1.875 mmol) de $\text{MD}^{\text{H}}\text{M}$. S'addicionen 10 ml de tolué anhidre. S'escalfa el sistema a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ i es segueix per GC.

A les 24h ha reaccionat tot l'al·lil, s'afegeixen 117 μl (1.17 μmol) de $\text{H}_2\text{PtCl}_6/\text{iPrOH}$ 0.01M i es segueix per GC. El cru de reacció és purificat per destil·lació ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 0 mbar), recollint-se dues fraccions que s'analitzen per GC. Es caracteritzen les dues fraccions per ^1H -RMN i per ^{13}C -RMN.

Fracció 1 (més volàtil):

GC: (45.6 + 44.1)% vinils, 7.7% O-sililació $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ i 0.03% d'hidrosililació $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$.

IR. Senyals característiques dels isòmers vinils més traces de polisiloxà

^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3) i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (50.3 MHz, CDCl_3): senyals assignades als dos vinils, relació 1:1. Presència de compostos polisiloxànics no assignats per la senyal poc intensa a 0.10 ppm.

Fracció 2 (menys volàtil)

GC: producte de O-sililació $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ i hidrosililació $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$.

IR. Senyals característiques del producte d'hidrosililació $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ ja caracteritzat.

^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3) : Espectre característic del producte $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (50.3 MHz, CDCl_3), δ (ppm): Espectre característic del producte $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$ i senyals assignades al producte de O-sililació, $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$.

HS-003.

En un baló de dues boques es purguen 7 mg de Pt/C 5% i es deixa sota corrent de N_2 . S'afegeixen 0.15 g (0.938 mmol) de la mescla d'isòmers (aprox. al·lil 14.5 %, *cis*-vinil 38% i 47.5% *trans*-vinil per ^1H -RMN) i 0.209g (0.938 mmol) de $\text{MD}^{\text{H}}\text{M}$. S'addicionen 10 ml de tolué anhidre. S'escalfa el sistema a 90 °C i es segueix per GC, aturant la reacció a les 23h. El cru de reacció és purificat per destil·lació (200 °C, 0 mbar), recollint-se dues fraccions que s'analitzen per GC. Es caracteritzen les dues fraccions per ^1H -RMN, per ^{13}C -RMN i per GC-MS.

Fracció 1 (més volàtil):

IR. Espectre característic dels isòmers vinils més traces de polisiloxà

^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3) δ (ppm): Espectre característic dels isòmers vinils més traces de polisiloxà (producte d'hidrosililació i traces de O-sililació, \cong 5%).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (50.3 MHz, CDCl_3), δ (ppm): Espectre característic dels isòmers vinils més traces de polisiloxà

Fracció 2 (menys volàtil):

IR. Espectre característic del producte d'hidrosililació.

^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3) i $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ RMN (50.3 MHz, CDCl_3): Espectre característic del producte d'hidrosililació $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$.

HS-004

En un baló de dues boques s'addicionen sota pressió de N_2 300 mg (1.88 mmol) de la mescla d'isòmers (38.5 % d'al·lil, 34.1 % de *trans*-vinil i 27.3 % de *cis*-vinil) i 420 mg (1.89 mmol) de MD^HM. S'afegeixen 50 μ l (0.5 μ mol) del catalitzador de Speier, 10 ml de tolué anhidre i s'escalfa a 90 °C. Es segueix la reacció per GC. A les 23h s'atura i es purifica el cru per destil·lació (200 °C, 0 mbar), recollint-se dues fraccions, que es caracteritzen per ¹H-RMN, ¹³C-RMN, FT-IR, MS, COSY i HETCOR.

Fracció 1 (més volàtil), 213 mg:

IR. Espectre característic dels isòmers vinils més traces de polisiloxà

¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.10 (m, H_{siloxànics}), 0.45 (m, 2H), 0.95 (t, 3H), 1.22 (m), 1.58 (dd, 3H), 1.69 (m, 2H), 3.41 (s, 6H), 3.57-3.79 (m, 16H), 4.55 (t, 1H), 4.81 (sext, 1H), 6.28 (d_{psq}, 1H).

¹³C{¹H} RMN (50.3 MHz, CDCl₃) δ (ppm): -2.72 (CH₃), 1.81 (CH₃), 9.16 (CH₃), 12.67 (CH₃), 13.71 (CH₂), 23.38 (CH₂), 26.41 (CH₂), 59.17 (CH₃), 64.60 (CH₂), 70.69 (CH₂), 70.85 (CH₂), 72.17 (CH₂), 98.89 (CH), 104.69 (CH), 146.64 (CH).

EM. (m/z): 251.1 (M -CH₂CH₃), 161.0 (M - (OC₂H₄)₂OCH₃), 103, 59.1.

Fracció 2 (menys volàtil) (119 mg):

IR. Espectre característic del producte d'hidrosililació.

¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃): Espectre característic del producte d'hidrosililació, traces d'acetal.

¹³C{¹H} RMN (50.3 MHz, CDCl₃): Espectre característic del producte d'hidrosililació, traces d'acetal.

V.4.4.10 Síntesi de [CH₃(OC₂H₄)₂O]₂CHCH₂CH₃.

Es prepara un muntatge consistent en un baló de dues boques, un dyn-starck connectat i un refrigerant de reflux. S'afegeixen 150 mg de DOWEX MH-15 i 75 mg de tamís molecular activat. Es purga el sistema al buit i es deixa sota pressió de N_2 . S'afegeix amb xeringa dins el baló una mescla composta per 2 g (16.7 mmol) de CH₃(OC₂H₄)₂OH i 484 mg (8.35 mmol) de CH₃CH₂CHO. Tot seguit, s'addicionen 10 ml de hexà i s'escalfa la solució a 90 °C. S'observa que es recull 0.05 ml d'aigua en el dyn-

starck a les 3h. Es deixa evolucionar la reacció 10h. En aquest moment s'atura, sense que s'observi un augment en la quantitat d'aigua recollida. El cru de reacció es filtra, s'elimina el dissolvent a pressió reduïda i es purifica per destil·lació (150 °C, 0 mbar). S'analitza el producte per espectroscòpia ^1H -RMN, observant-se majoritàriament alcohol $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OH}$ i traces d'acetal i isòmer *cis*-vinil.

V.4.4.11 Síntesi de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$.

Es dissolen 1.18 g (3.7 mmol) de $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ en 10 ml H_2O . S'hi afegeixen 10 ml THF i es deixa 15 min. en agitació. Tot seguit, s'afegeixen 2 g (3.7 mmol) de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ i es deixa 2h 30 min. en agitació. A part, es prepara una solució amb 20 ml de NaOH 3M. En 10 ml d'aquesta solució s'afegeixen 70 mg (1.85 mmol) de NaBH_4 . Es submergeix la solució amb l'al·lil en un bany d'aigua i s'hi afegeixen els 10 ml de NaOH 3M i tot seguit els 10 ml de la solució NaOH 3M amb NaBH_4 . Es deixa l'agitació "overnight". Per decantació s'elimina el Hg format. S'extreu el producte amb CH_2Cl_2 . S'elimina el dissolvent a pressió reduïda. El producte és purificat segons l'estratègia descrita en el segon capítol, èter dietílic/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$. El rendiment és quantitatiu. El producte és caracteritzat per espectroscòpia IR i RMN.

IR (pastilla de NaCl) [cm^{-1}]: 3420a, 2873i, 1644m, 1455m, 1351m, 1298m, 1250m, 1106i, 952m, 849m.

^1H RMN (200 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 1.11 (d, 3H, $J=6.4$ Hz), 3.37 (s, 3H), 3.21-3.69 (m, 47H), 4.00 (m, 1H). Traces d'al·lil que no ha reaccionat, $\cong 10\%$.

V.4.4.12 Síntesi de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

La introducció del grup al·lil segueix el procediment habitual ja descrit per a l'obtenció dels poliglicols al·lílics. El producte és caracteritzat per espectroscòpia IR i RMN.

IR (pastilla de NaCl) [cm^{-1}]: 3584a, 3078d, 2868i, 1645m, 1456m, 1349m, 1298m, 1250m, 1109i, 945m, 852m.

^1H RMN (200 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 1.15 (d, 3H, $J=6.2$ Hz), 3.38 (s, 3H), 3.38-3.66 (m, 47H), 4.06 (dt, 2H), 5.14 (d_{psq} , 1H, $J=5.6$ Hz), 5.27 (d_{psq} , 1H, $J=17.2$ Hz), 5.92 (m, 1H).

V.4.4.13 Síntesi de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{15}(\text{OC}_3\text{H}_6)_{14}\text{OCOCH}_3$.

Es prepara un muntatge consistent en un baló i un refrigerant de reflux acoblat. S'afegeixen 3 g de MgSO_4 anhidre, 5 g (3.23 mmol) de $n\text{Bu}(\text{OE})_{15}(\text{OP})_{14}\text{OH}$ i 0.5 g (8.33 mmol) d'àcid acètic. Tot seguit s'addicionen 15 ml de tolué anhidre i 1 gota de H_2SO_4 concentrat. Es deixa a 100 °C durant 12h sota pressió de N_2 . Es neutralitza la solució i s'extreu el producte amb CH_2Cl_2 . S'asseca amb MgSO_4 anhidre i s'eliminen els dissolvents a pressió reduïda. S'obtenen 4.47 g (Rdt. 89%) d'un oli clar que és caracteritzat per espectroscòpia IR i RMN.

IR (pastilla de NaCl) [cm^{-1}]: 3581a, 2969i, 2868i, 1737i, 1643d, 1456m, 1373m, 1244m, 1112i, 964m, 884m.

^1H RMN (200 MHz, CDCl_3), δ (ppm): 0.89 (t, 3H, 7.2 Hz), 1.11 (m, 42H), 1.21 (d, 3H, $J=6.4$ Hz), 1.32 (m, 2H), 1.51 (m, 2H), 2.02 (s, 3H), 3.34-3.63 (m, 104H), 3.97 (m, -OH), 4.19 (m, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}-$), 5.00 (m, $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OCO}-$).

V.5 ANNEX.

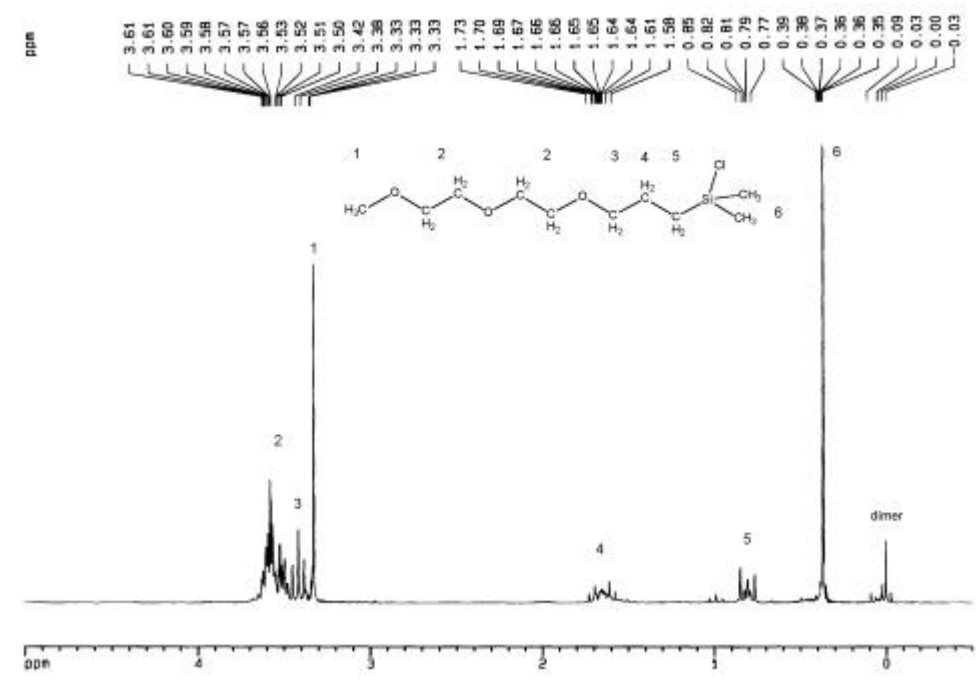


Figura A. V-1: Espectre de ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3) de $\text{CH}_3(\text{OE})_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$.

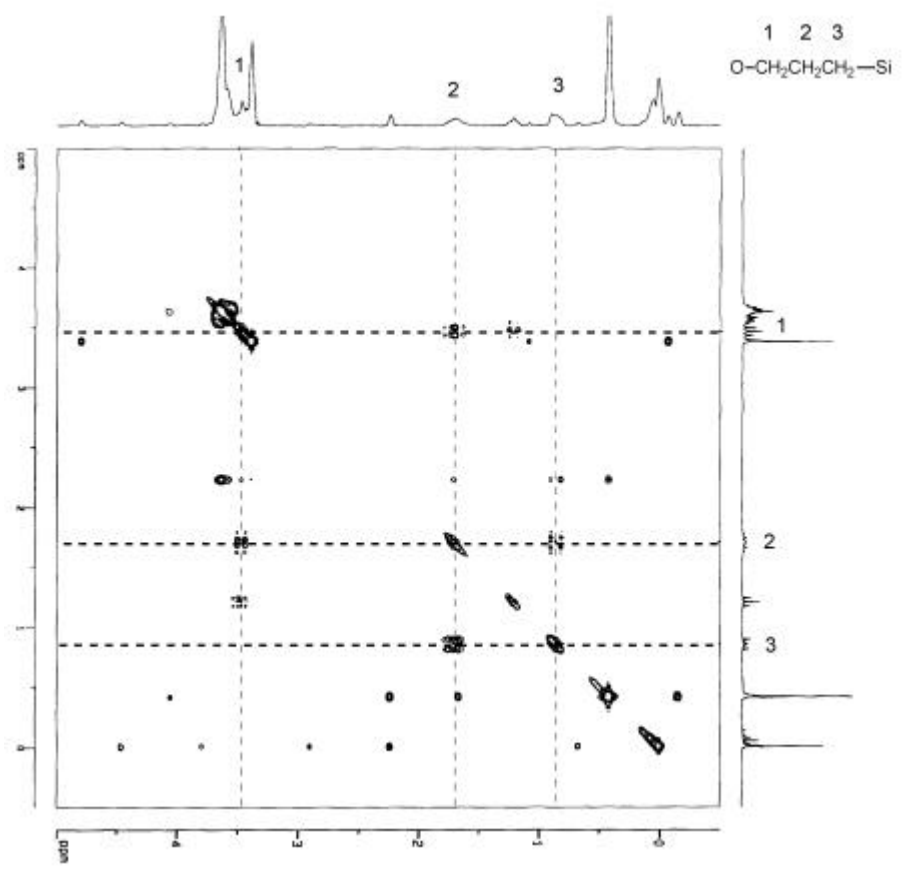


Figura A. V-2: Espectre COSY ^1H - ^1H de $\text{CH}_3(\text{OE})_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$.

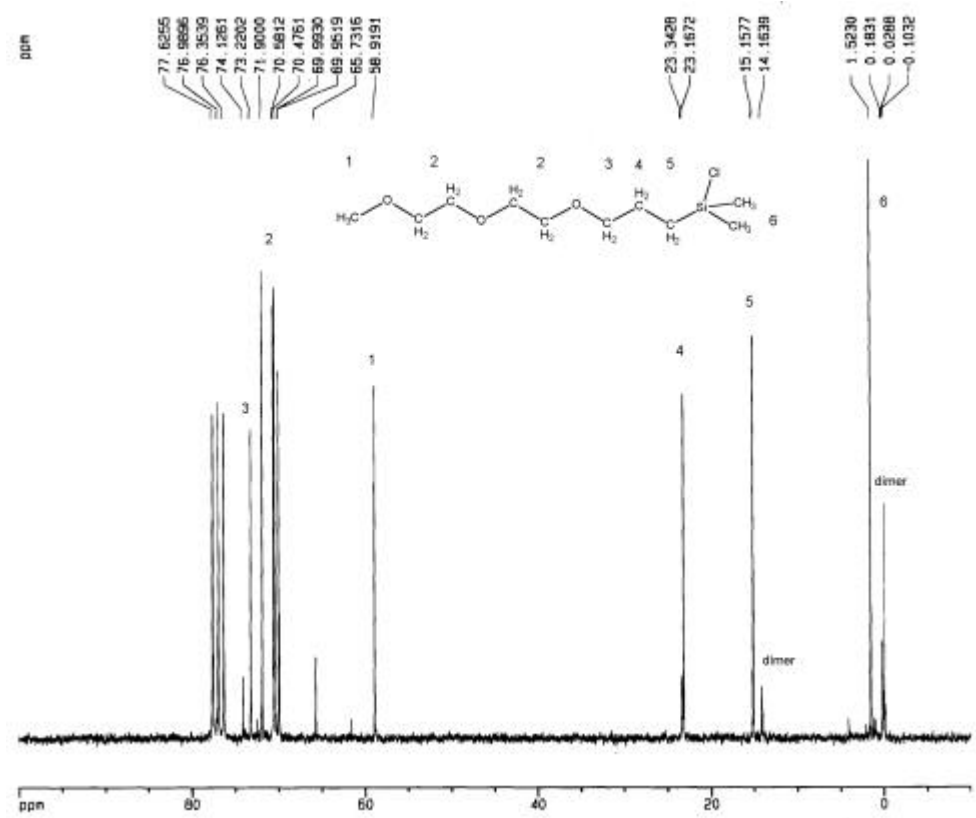


Figura A. V-3: Espectre de ^{13}C -RMN (50.3 MHz, CDCl_3) de $\text{CH}_3(\text{OE})_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$.

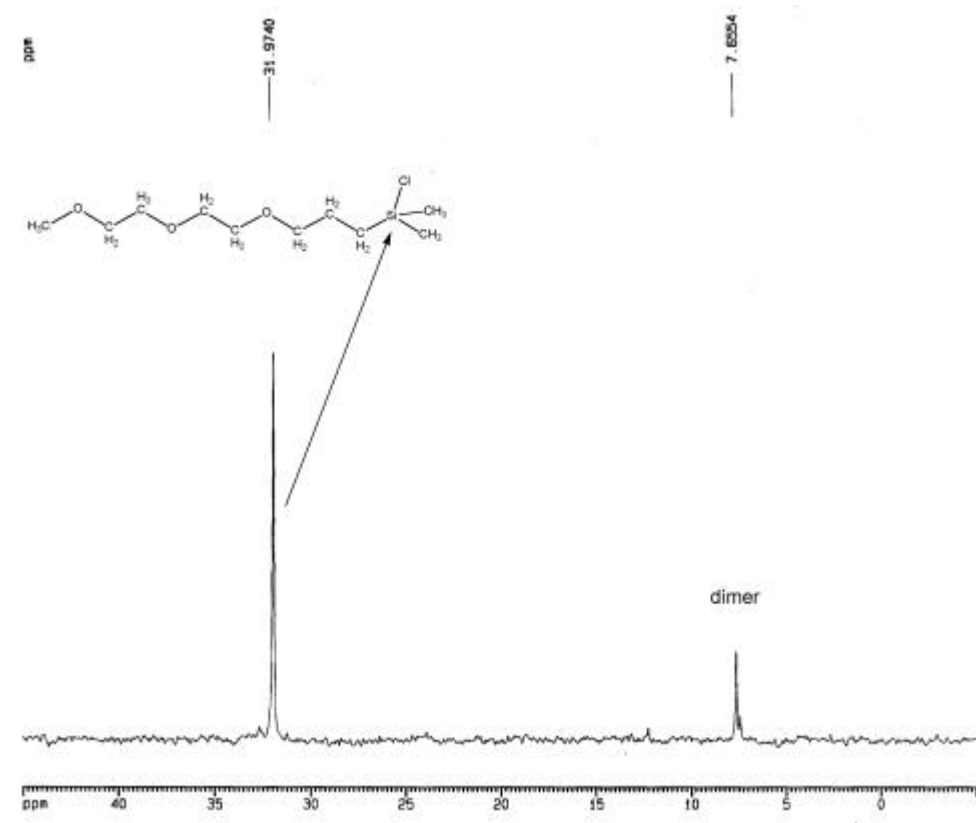


Figura A. V-4: Espectre de ^{29}Si -RMN (39.76 MHz, CDCl_3) de $\text{CH}_3(\text{OE})_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}$.

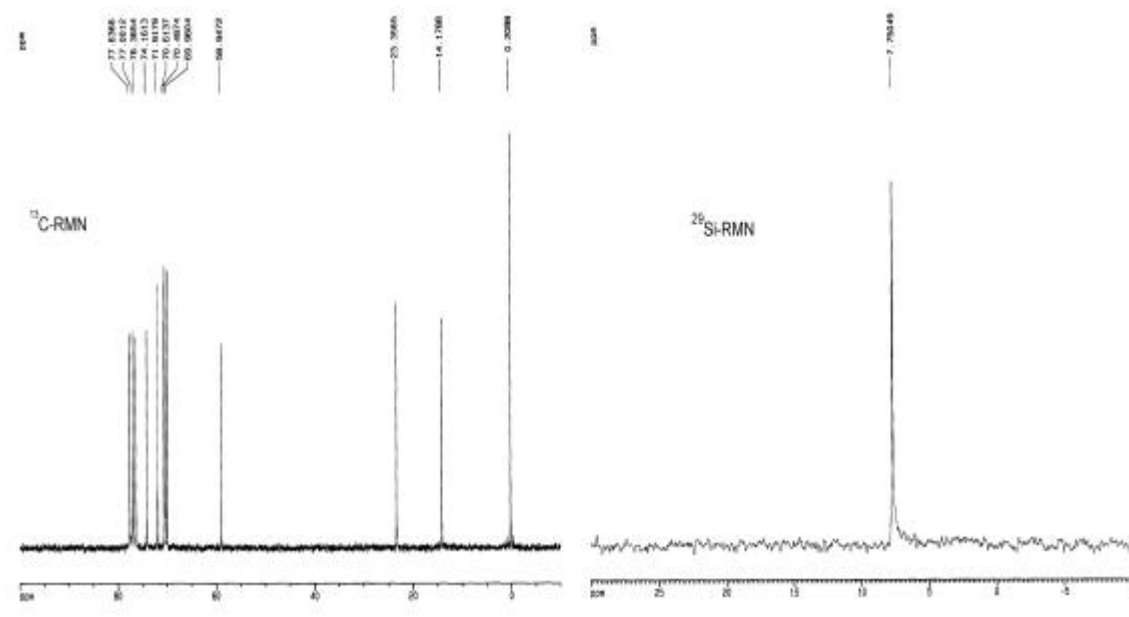


Figura A. V-5: Espectres de ^{13}C -RMN (50.3 MHz, CDCl_3) i ^{29}Si -RMN de (39.76 MHz, CDCl_3) de $[\text{CH}_3(\text{OE})_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$.

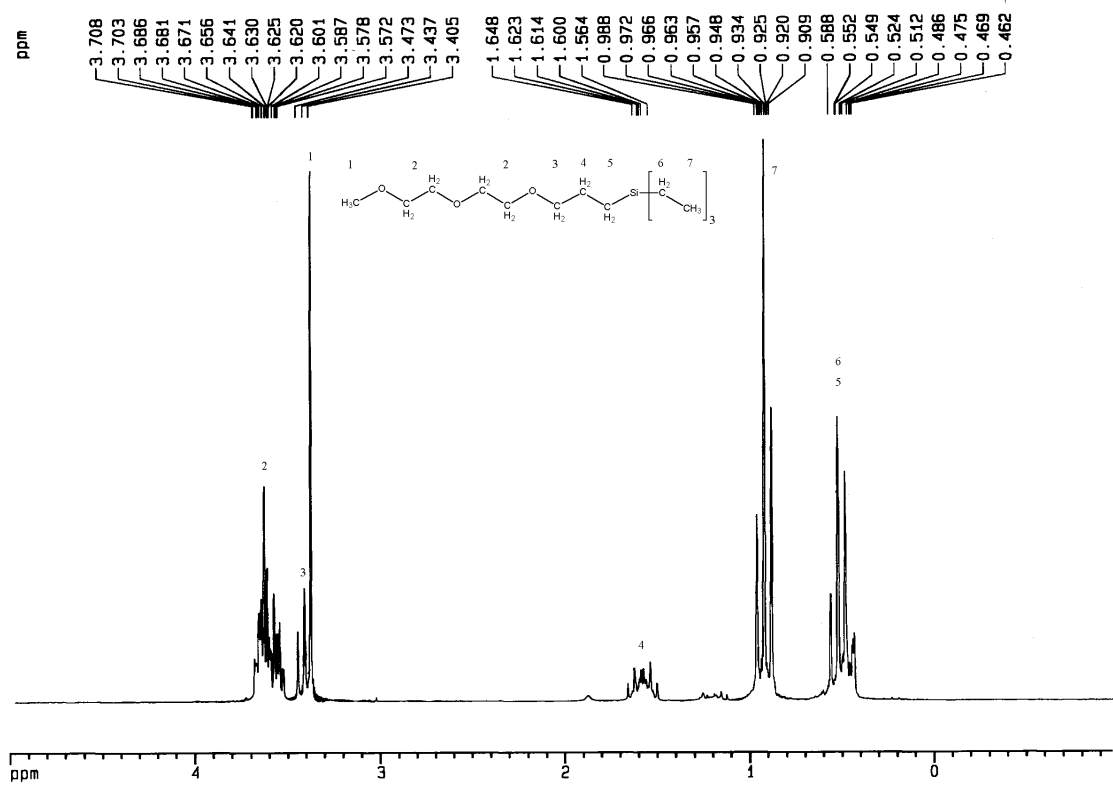


Figura A. V-6: Espectre de ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3) de $\text{CH}_3(\text{OE})_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$.

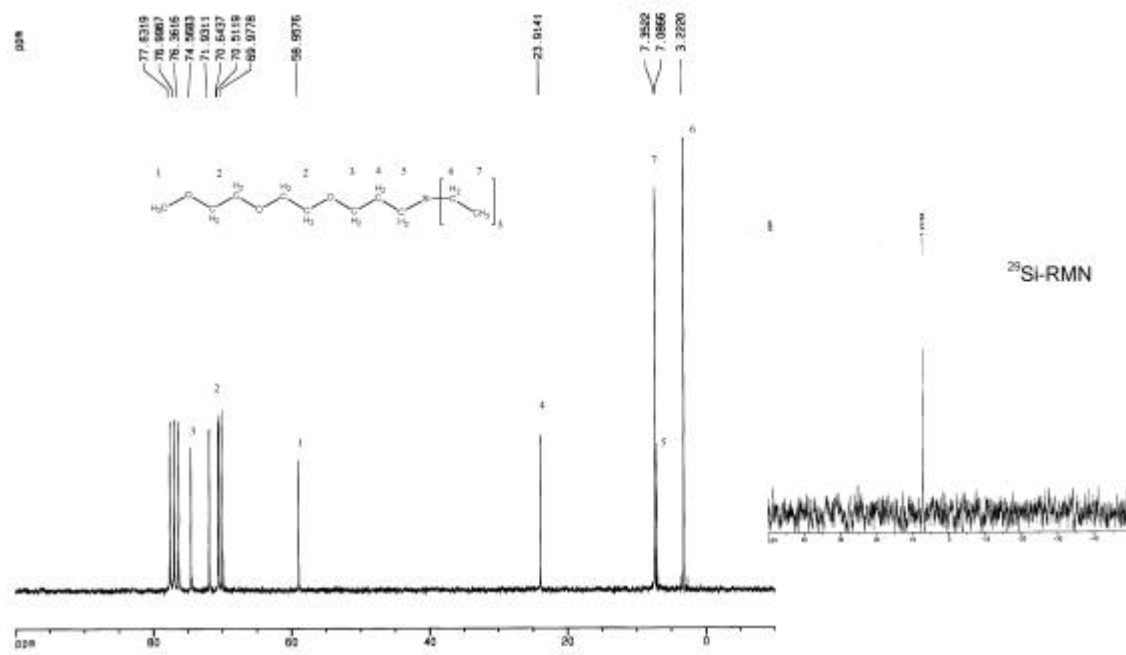


Figura A. V-7: Espectres de ^{13}C -RMN (50.3 MHz, CDCl_3) i ^{29}Si -RMN (39.76 MHz, CDCl_3) de $\text{CH}_3(\text{OE})_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$

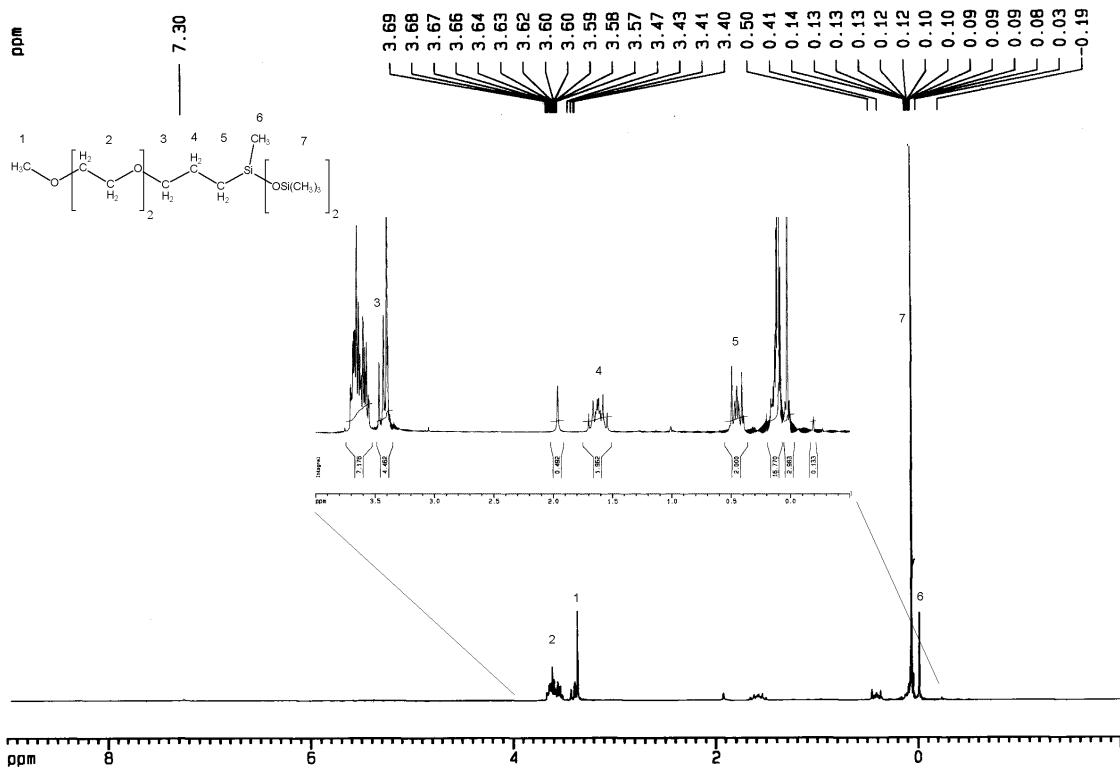


Figura A. V-8: Espectre de ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3) de $\text{CH}_3(\text{OE})_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$.

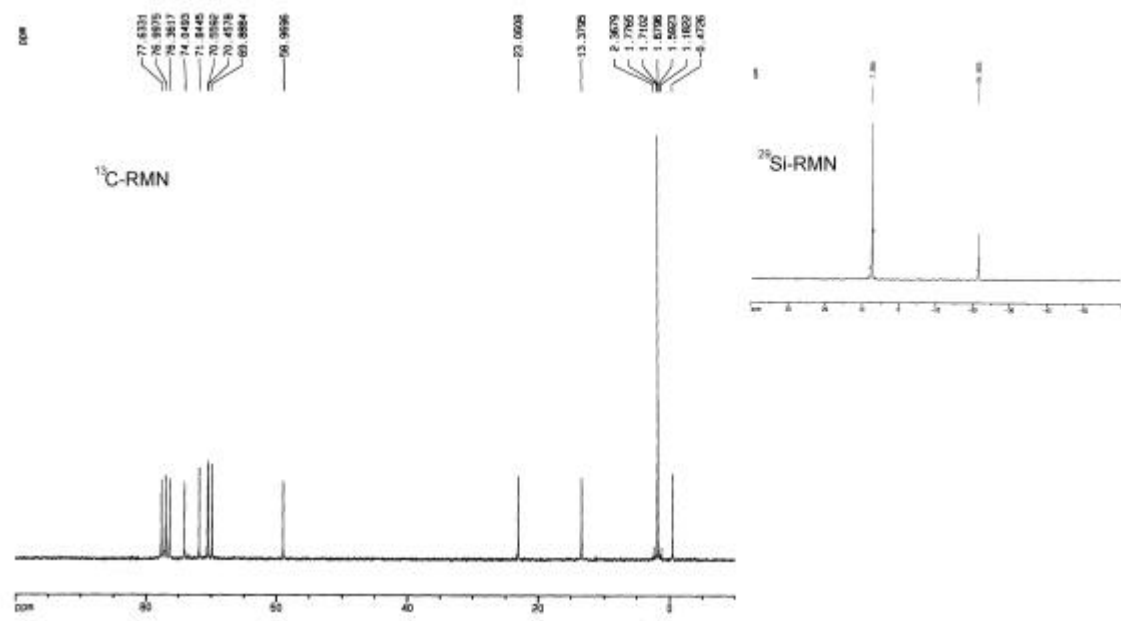


Figura A. V-9: Espectres de ^{13}C -RMN (50.3 MHz, CDCl_3) i ^{29}Si -RMN (39.76 MHz, CDCl_3) de $\text{CH}_3(\text{OE})_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$.

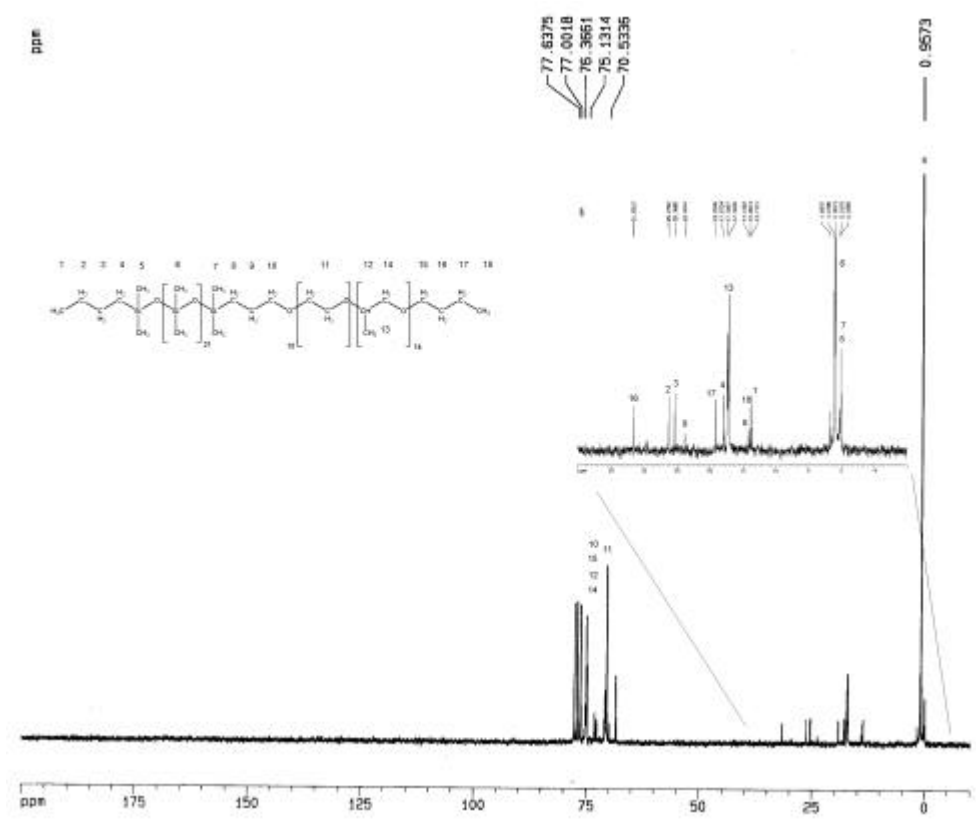


Figura A. V-10: Espectre de ^{13}C -RMN (50.3 MHz, CDCl_3) de $n\text{Bu}(\text{D})_{23}(\text{CH}_2)_3(\text{OE})_{15}(\text{OP})_{14}\text{Bu}$.

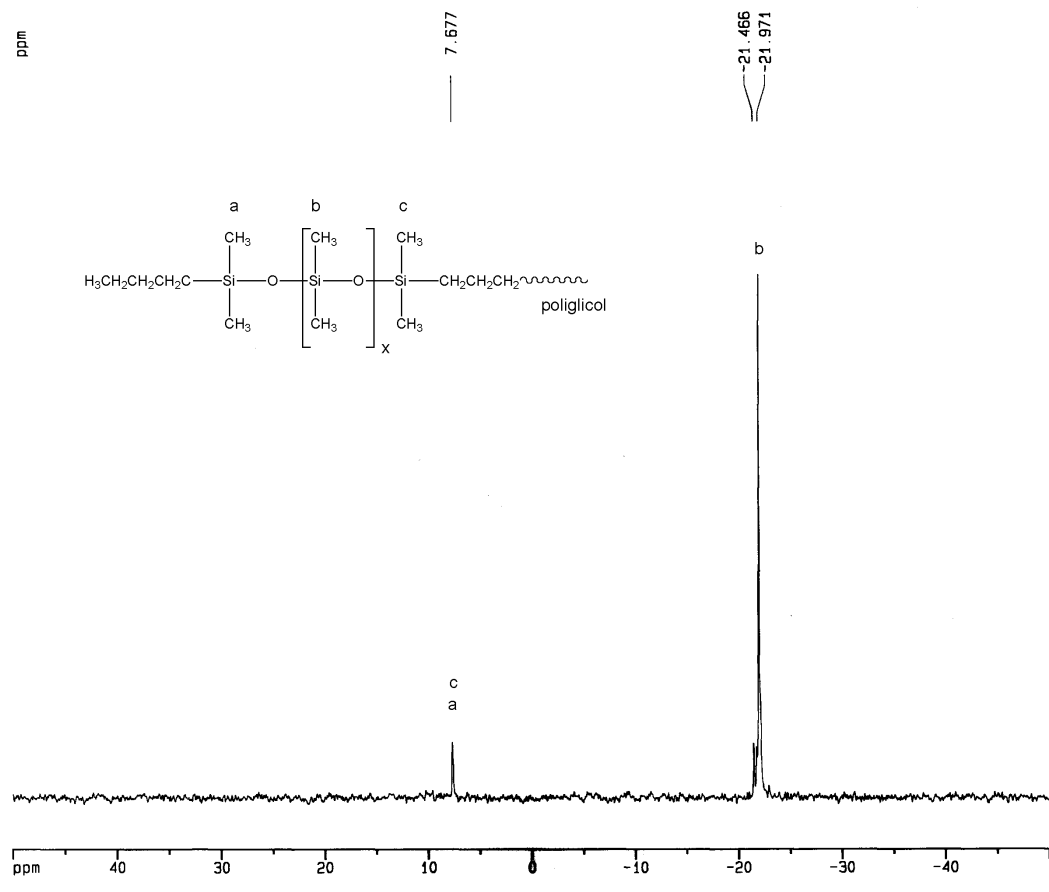


Figura A. V-11: Espectre de ^{29}Si -RMN (39.76 MHz, CDCl_3) de $n\text{BuD}_{23}(\text{CH}_2)_3(\text{OP})_{14}(\text{OE})_{15}\text{OBu}$.

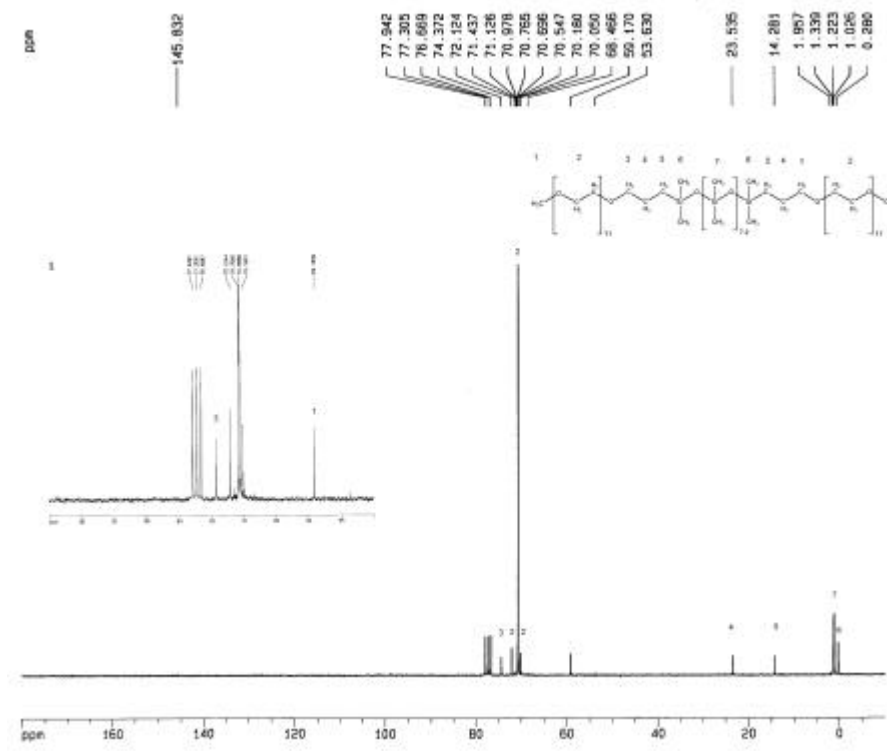


Figura A. V-12: Espectre de ^{13}C -RMN (50.3 MHz, CDCl_3) del copolímer $\text{M}'\text{D}_{7.2}\text{M}'$, ($\text{M}' = \text{CH}_3(\text{OE})_{11}\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}-$).

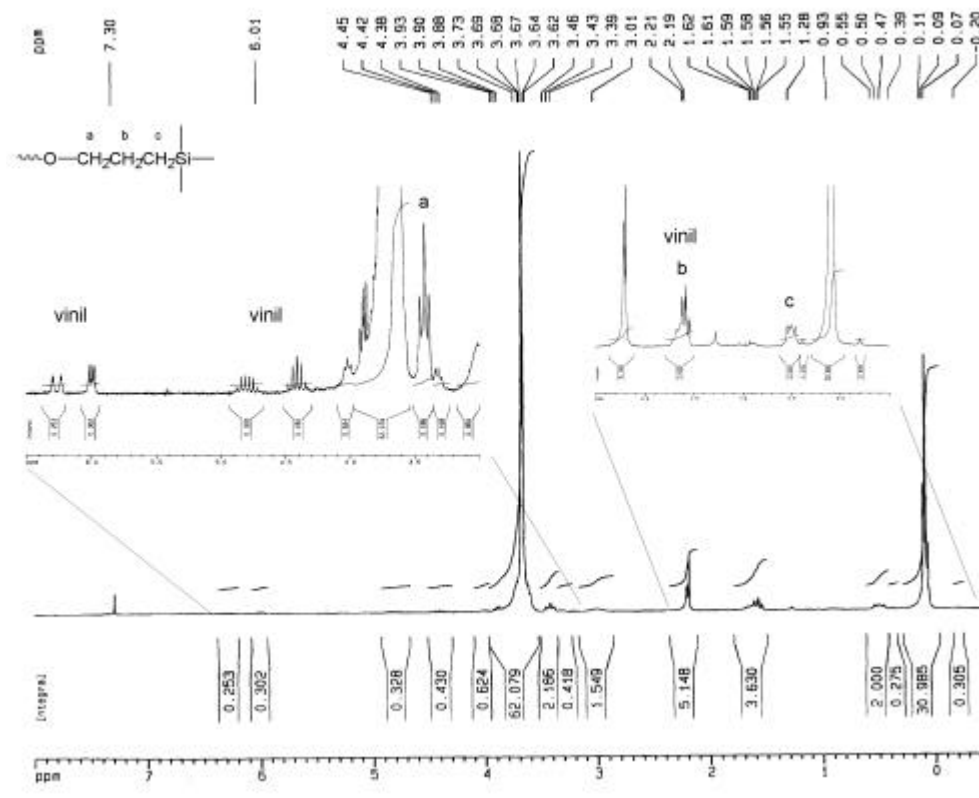


Figura A. V-13: Espectre de ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3) d'un copolímer surfactant obtingut per reacció entre el PS1000-[30] i $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OH}$.

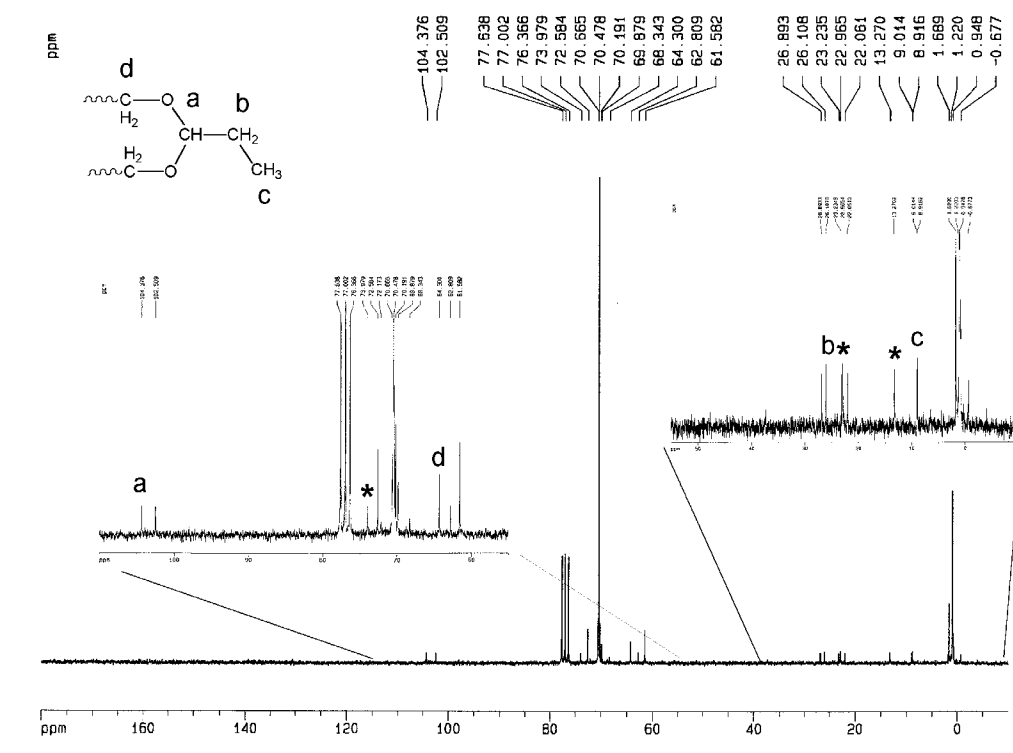


Figura A. V-14: Espectre de ^{13}C -RMN (50.3 MHz, CDCl_3) d'un copolímer surfactant on s'observen les senyals assignades al grup acetal. * indiquen grup propil-silil format per hidrosililació.

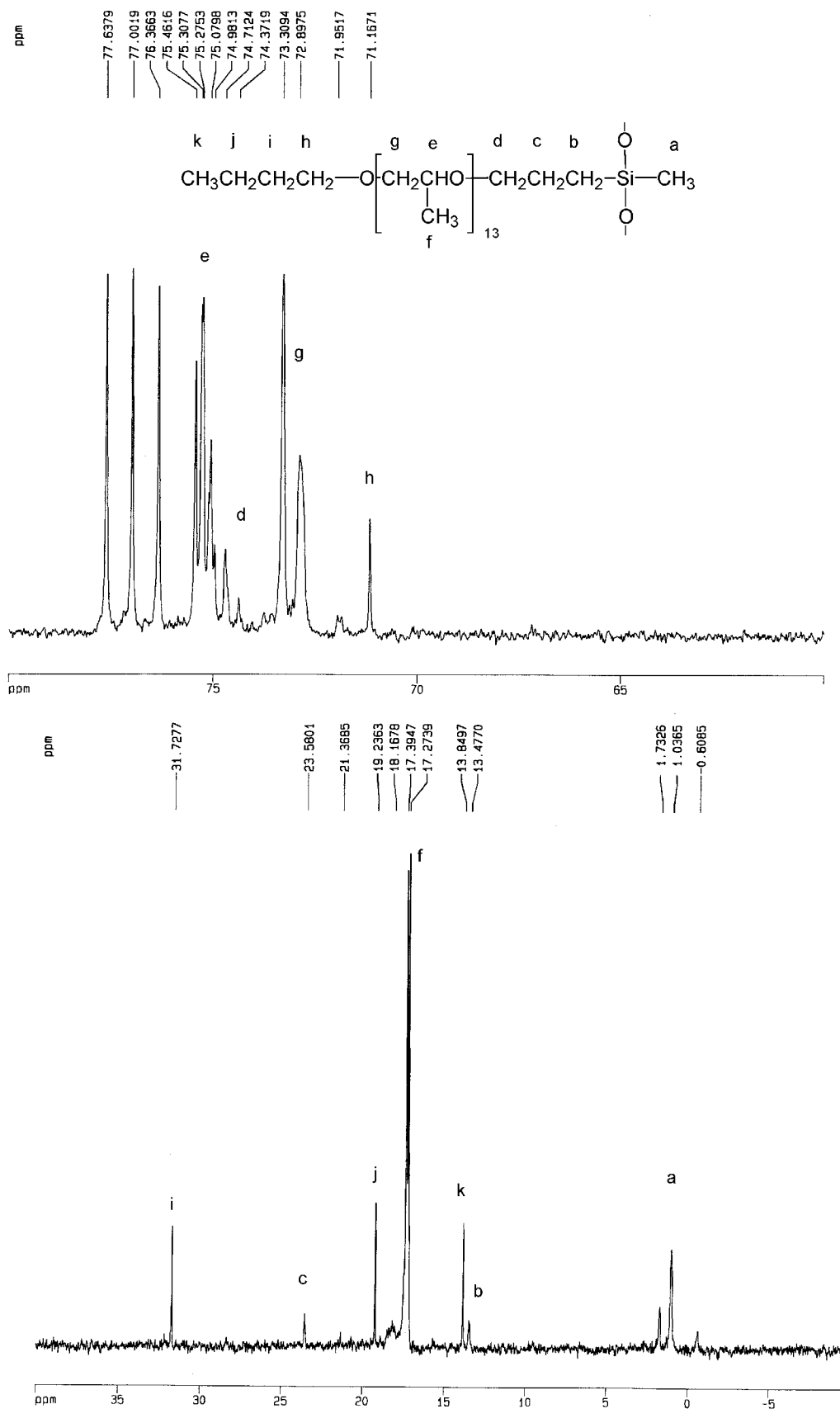


Figura A. V-15: Espectre de ^{13}C -RMN (50.3 MHz, CDCl_3) del copolímer surfactant obtingut per reacció entre PS5000-[15] i $n\text{Bu}(\text{OE})_{15}(\text{OP})_{14}\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ emprant el catalitzador de Karstedt.

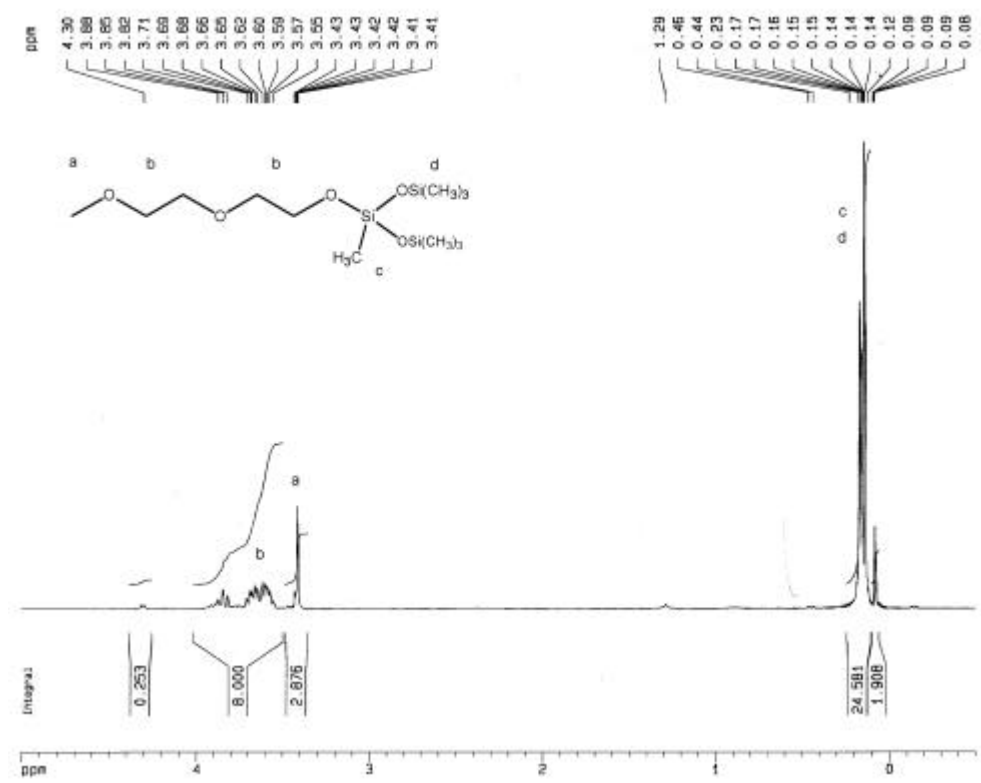


Figura A. V-16: Espectre de ¹H-RMN (200 MHz, CDCl₃) de CH₃(OE)₂OSi(CH₃)[OSi(CH₃)₃]₂.

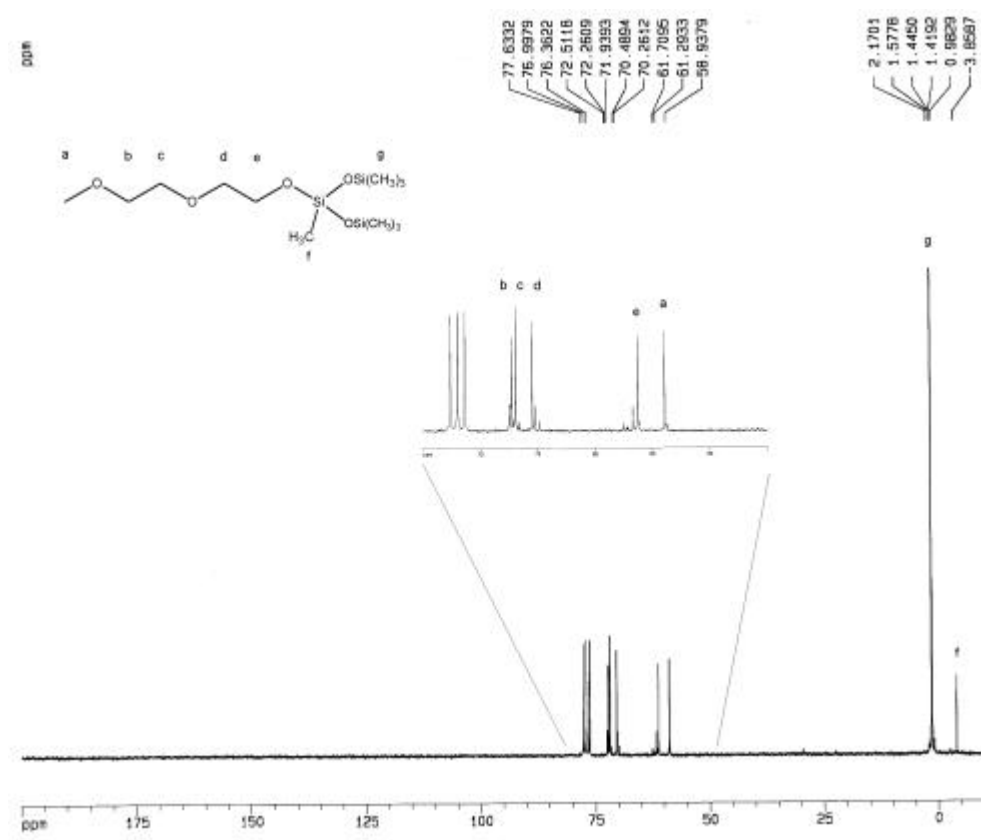


Figura A. V-17: Espectre de ¹³C-RMN (50.3 MHz, CDCl₃) de CH₃(OC₂H₄)₂OSi(CH₃)[OSi(CH₃)₃]₂.

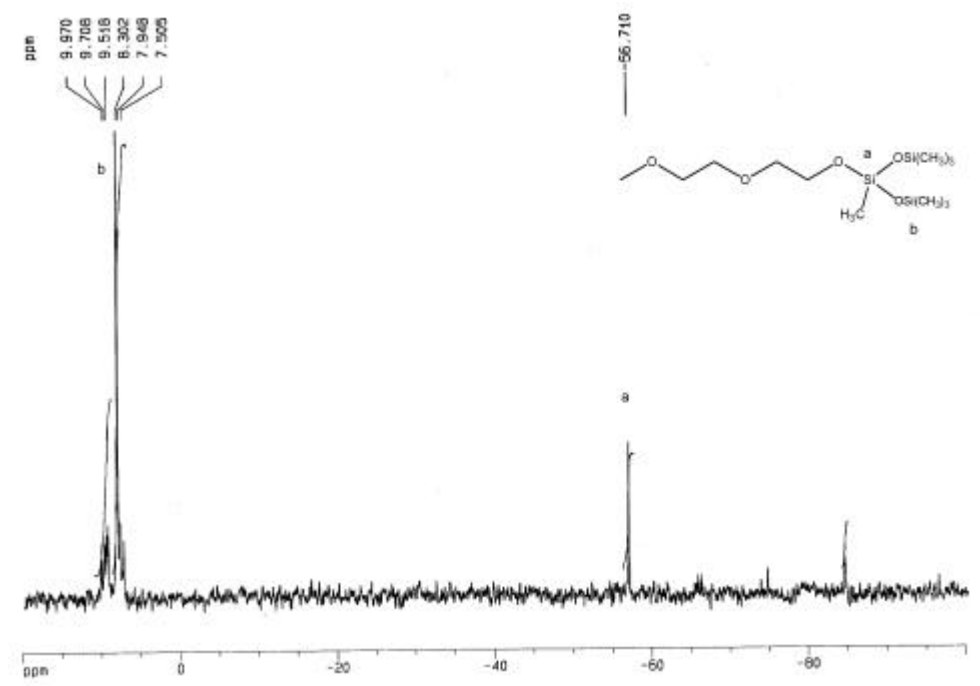


Figura A. V-18: Espectre de ^{29}Si -RMN (39.76 MHz, CDCl_3) de $\text{CH}_3(\text{OE})_2\text{OSi}(\text{CH}_3)[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]$.

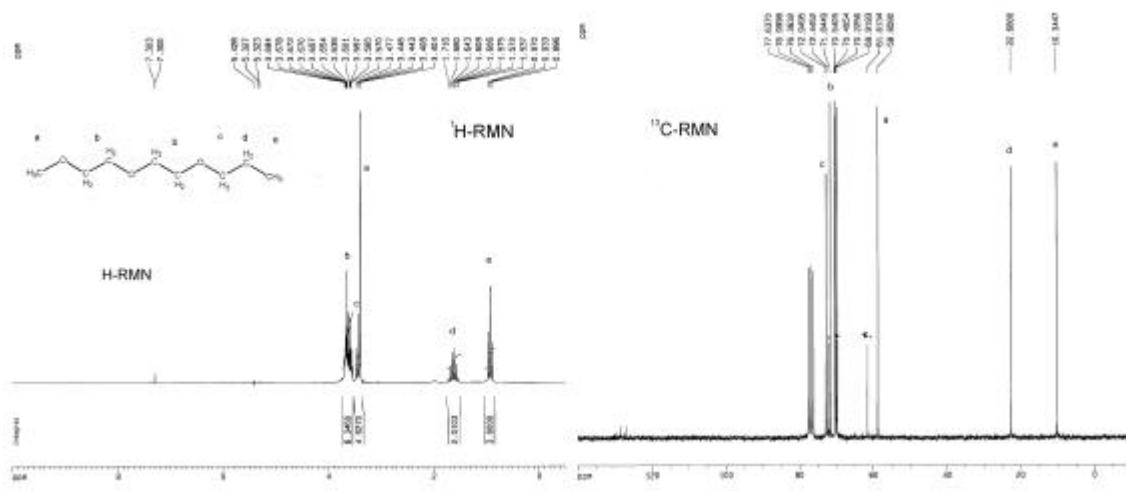


Figura A. V-19: Espectres de ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3) i ^{13}C -RMN (50.3 MHz, CDCl_3) de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.

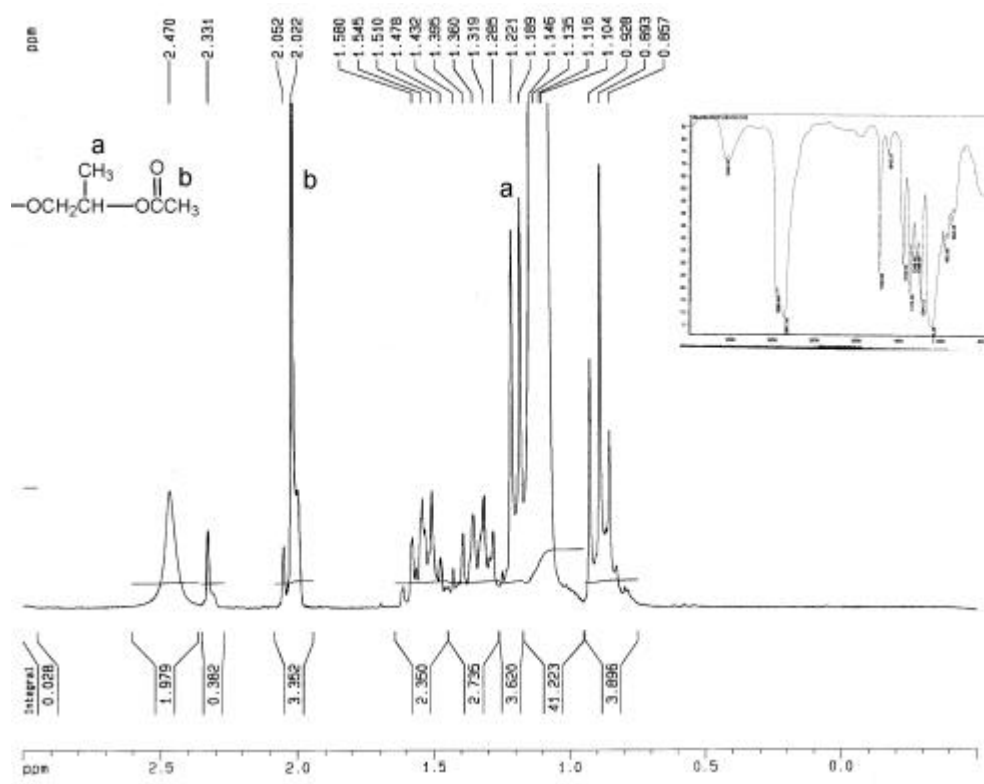


Figura A. V-20: Espectres de ^1H -RMN (200MHz, CDCl_3) i FT-IR de $n\text{Bu}(\text{OE})_{15}(\text{OP})_{14}\text{OCOCH}_3$.

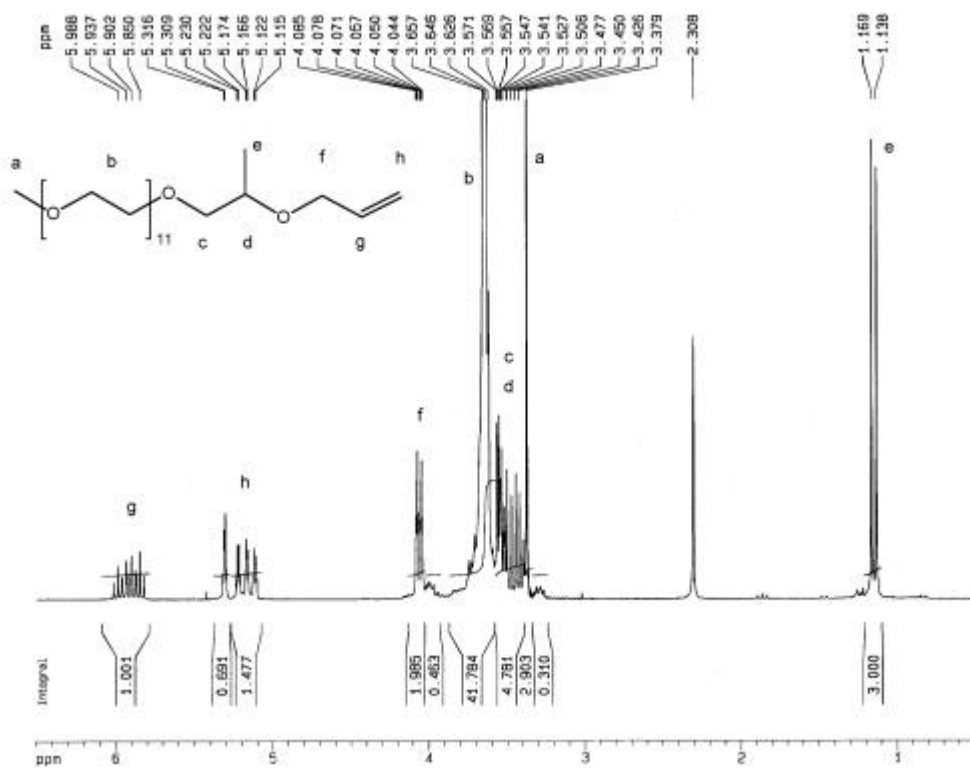


Figura A. V-21: Espectre de ^1H -RMN (200 MHz, CDCl_3) de $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}(\text{OC}_3\text{H}_6)\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.

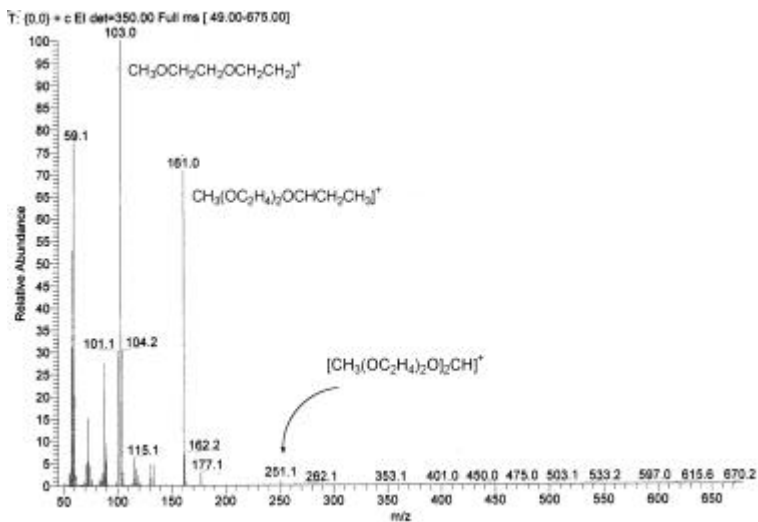


Figura A. V-22: Espectre de masses de l'estructura $[CH_3(OC_2H_4)_2O]_2CHCH_2CH_3$.

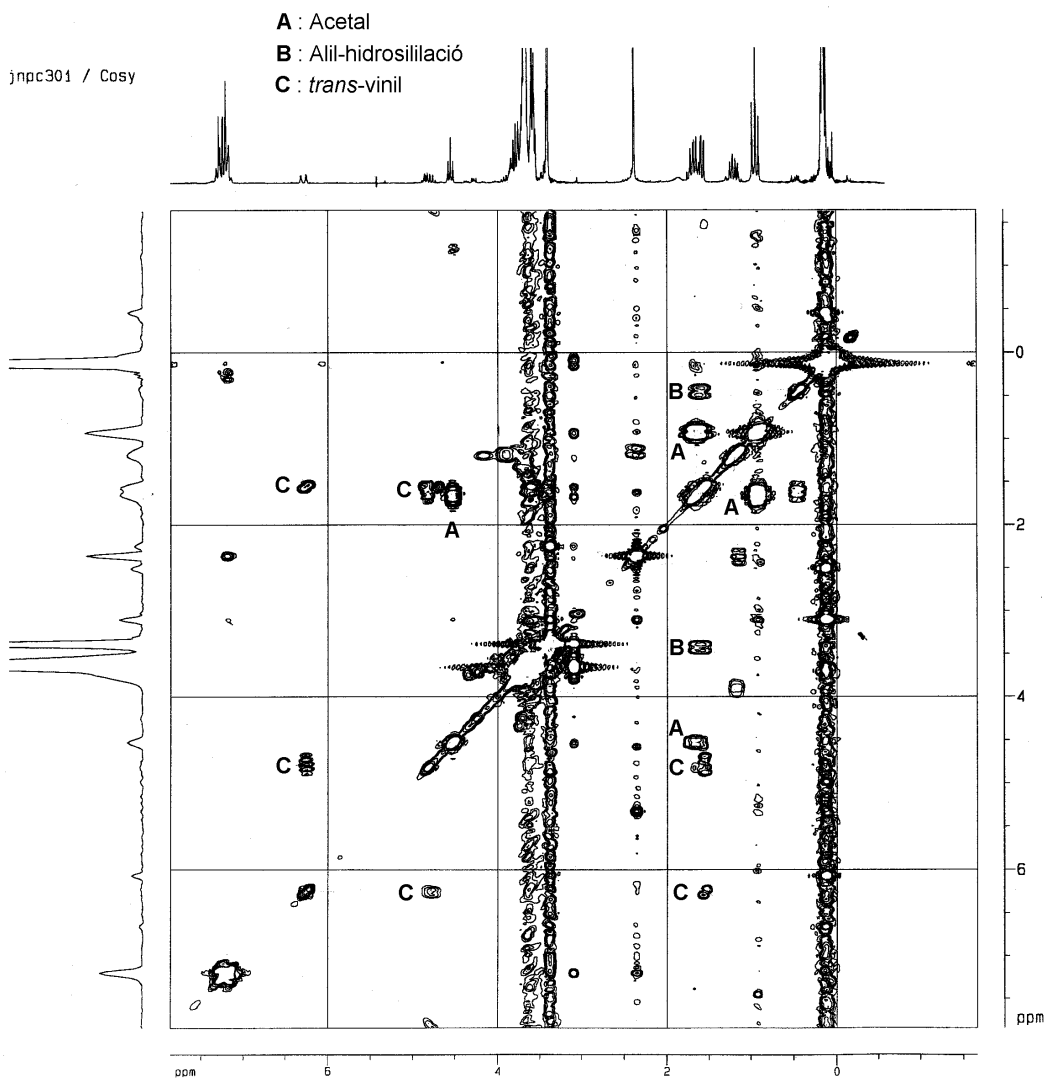


Figura A. V-23: Espectre $^1H-^1H$ -RMN (COSY) amb l'assignació de les senyals de l'acetal $[CH_3(OC_2H_4)_2O]_2CHCH_2CH_3$, l'isòmer *trans*-vinil i producte d'hidrosililació $CH_3(OC_2H_4)_2O(CH_2)_3Si(CH_3)[OSi(CH_3)_3]_2$.

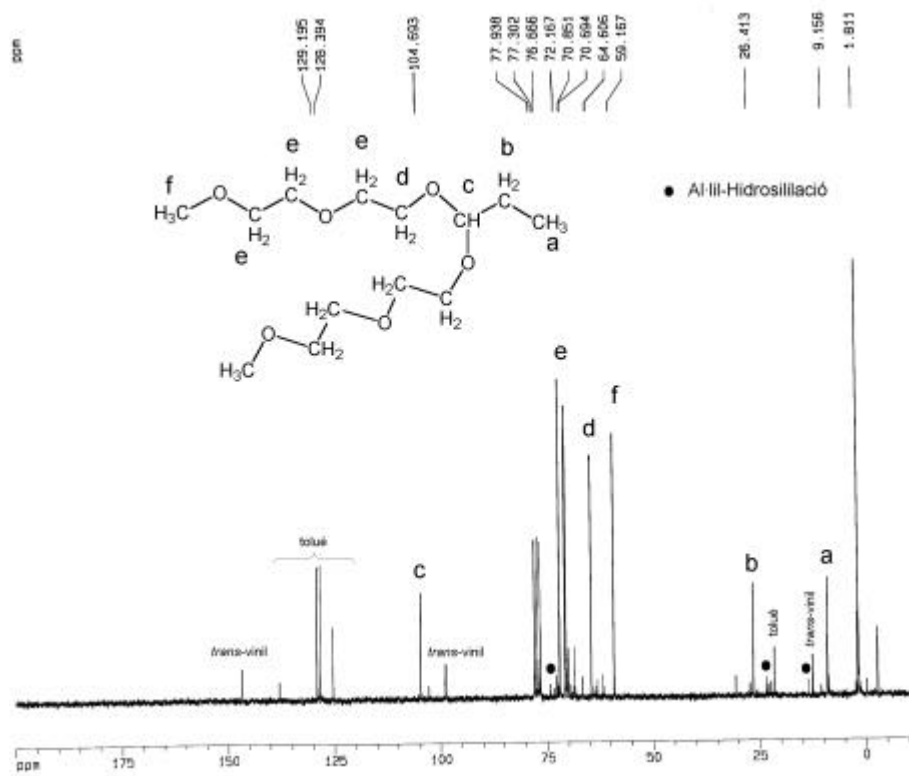


Figura A. V-24: Espectre de ^{13}C -RMN (50.3 MHz, CDCl_3) de $[\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{O}]_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$.

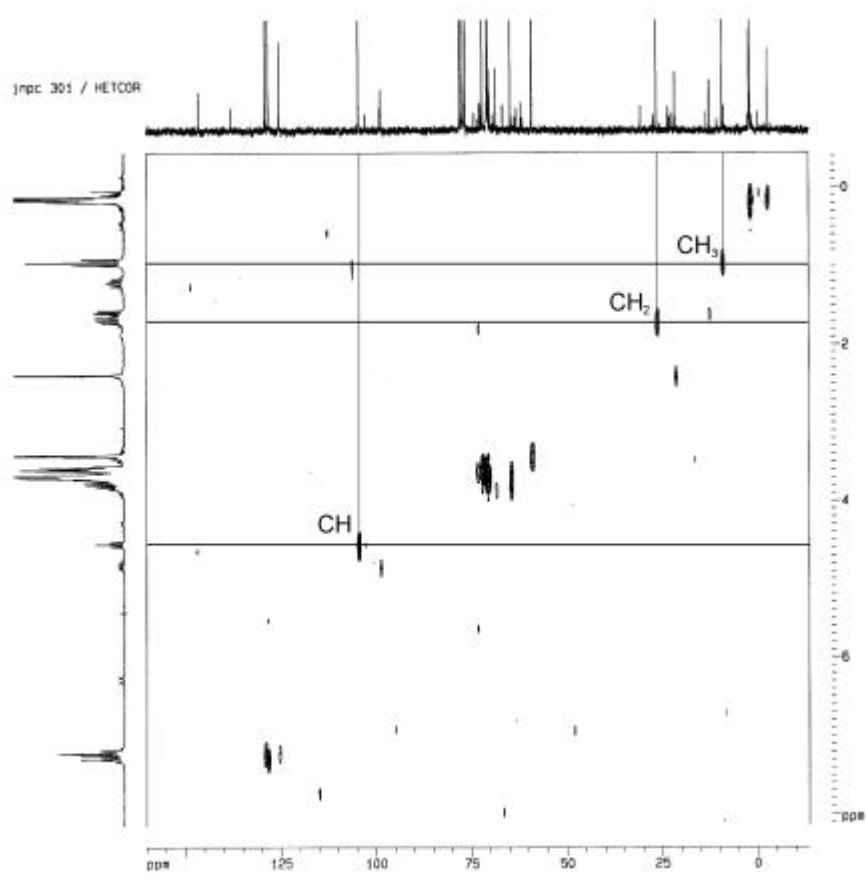


Figura A. V-25: Espectre bidimensional ^1H - ^{13}C -RMN (HETCOR) de $[\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{O}]_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$.

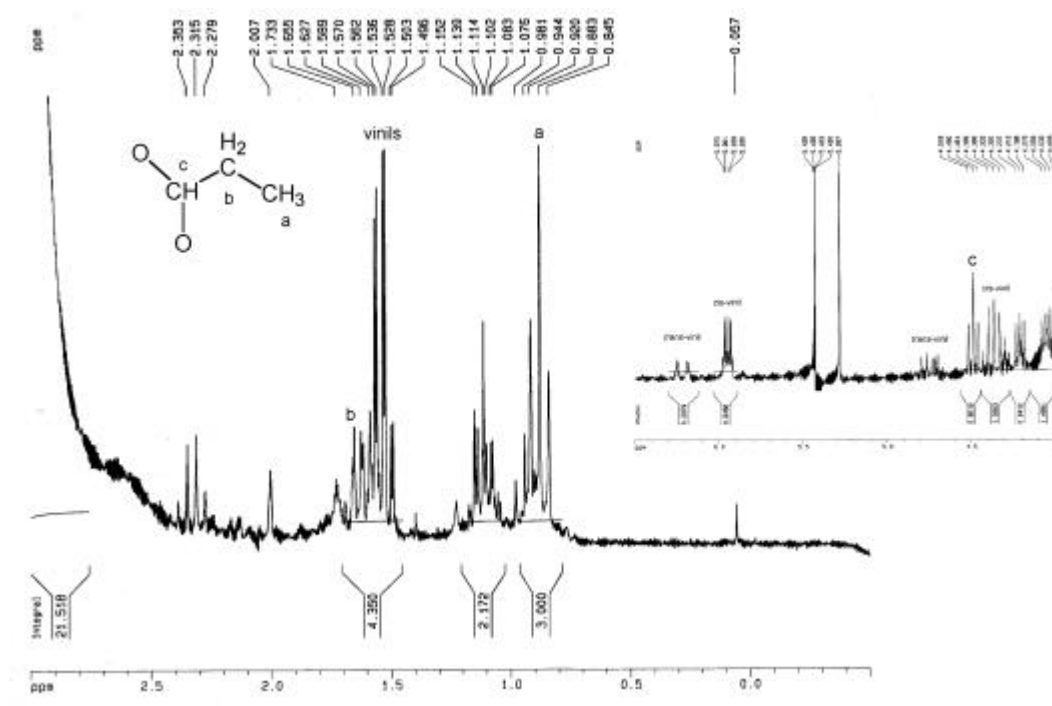


Figura A. V-26: Espectre de $^1\text{H-RMN}$ (200 MHz, CDCl_3) de la reacció entre $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OH}$ i $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$.
Traces d'acetal i isòmers vinílics.

V.6 BIBLIOGRAFIA.

- ¹ B. Marciniec, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B, Ed. VCH, **1996**, I, 29-104, 487.
- ² L. H. Sommer, E. W. Pietrusza, F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **1947**, 69, 188.
- ³ C. Eaborn, M. R. Harrison, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, 31, 43.
- ⁴ (a) J. L. Speier, J. A. Webster, G. H. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 974; (b) J. C. Saam, J. L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1958**, 80, 4104; (c) J. W. Ryan, J. L. Speier, *J. Org. Chem.*, **1959**, 24, 2052; (d) J. W. Ryan, G. K. Menzie, J. L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 3601; (e) J. C. Saam, J. L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 1351; (f) A. G. Smith, J. W. Ryan, J. L. Speier, *J. Org. Chem.*, **1962**, 27, 2183; (g) J. W. Ryan, J. L. Speier, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 895; (h) H. M. Bank, J. C. Saam, J. L. Speier, *J. Org. Chem.*, **1964**, 29, 792; (i) M. C. Musolf, J. L. Speier, *J. Org. Chem.*, **1964**, 29, 2519; (j) M. R. Stober, M. C. Musolf, J. L. Speier, *J. Org. Chem.*, **1965**, 30, 1651.
- ⁵ A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 16.
- ⁶ J. Duran, *Tesi Doctoral, Síntesi, caracterització i avaluació com a catalitzadors de nous complexos de platí*, UdG Girona, **1999**.
- ⁷ L. N. Lewis, C. A. Sumpter, *J. Molec. Cat. A. Chem.*, **1996**, 104, 293.
- ⁸ W. R. Cullen, N. F. Han, *J. Organomet. Chem.*, **1987**, 333, 269.
- ⁹ (a) R. Skoda-Földes, L. Kóllar, B. Heil, *J. Organomet. Chem.*, **1989**, 366, 275; (b) R. Skoda-Földes, L. Kóllar, B. Heil, *J. Organomet. Chem.*, **1991**, 408, 297.
- ¹⁰ (a) A. Onopchenko, E. T. Sabourin, D. L. Beach, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 5101; (b) R. Takeuchi, H. Yasue, *Organometallics*, **1996**, 15, 2098.
- ¹¹ H. Maciejewski, B. Marciniec, I. Kowanacki, *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 597, 175.
- ¹² T. Hiyama, T. Kusumoto, *Comprehensive Organic Synthesis*, Pergamon, **1991**, 8, 763.
- ¹³ (a) D. Binham, D. E. Webster, P. B. Wells, *J. Chem. Soc. Dalton*,

1974, 1514; (b) M. Orchin, *Adv. Catal.*, **1966**, 16, 1; (c) R. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 2272; (d) R. Cramer, R. W. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 3534; (e) D. Evans, J. A. Osborn, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, A, **1968**, 3133.

¹⁴ M. A. Brook, H. A. Ketelson, F. J. LaRonde, R. Pelton, *Inorg. Chim. Acta*, **1997**, 264, 125.

¹⁵ (a) C. P. Casey, C. R. Cyr, *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 2248; (b) M. A. Schroeder, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, 88, 3491.

¹⁶ L. N. Lewis, N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 7228.

¹⁷(a) L. N. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 5998; (b) L. N. Lewis, R. J. Uriarte, *Organometallics*, **1990**, 9, 621; (c) L. N. Lewis, R. J. Uriarte, N. Lewis, *J. Catal.*, **1991**, 127, 67.

¹⁸ L. N. Lewis, *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 2693.

¹⁹ Complexes de Pt amb fosfines s'han mostrat com catalitzadors selectius, p.e. originant l'hidrosililació asimètrica d'olefines, el que dóna suport a considerar que el mecanisme que opera en aquests casos és homogeni (mecanisme de Chalk-Harrod).

²⁰ J. Gulinski, B. R. James, B. Marciniak, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, 499, 173.

²¹ J. Stein, L. N. Lewis, Y. Gao, R. A. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 3693.

²² B. Marciniak, W. Duczmal, W. Urbaniak, E. Sliwinska, *J. Organomet. Chem.*, **1990**, 385, 319.

²³ M. N. Jagadeesh, W. Thiel, J. Köhler, A. Fehn, *Organometallics*, **2002**, 21, 2076.

²⁴ H. K. Chu, C. L. Frye, *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 446, 183.

²⁵ X. Coqueret, G. Wegner, *Organometallics*, **1991**, 10, 3139.

²⁶ P. Cancouët, S. Pernin, G. Hélarly, G. Sauvet, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2000**, 38, 837.

²⁷ F. Faglioni, M. Blanco, W. A. Goddard, III, D. Saunders, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 1714.

²⁸ (a) S. Sakaki, N. Mizoe, Y. Musashi, M. Sugimoto, *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1999**, 461, 533; (b) S. Sakaki, N. Mizoe, Y. Musashi, M. Sugimoto, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 190, 933; (c) S. Sakaki, N. Mizoe, M. Sugimoto, *Organometallics*, **1998**, 17, 2510.

- ²⁹ E. P. Plueddemann, G. Fanger, *J. Am. Chem. Soc.*, **1959**, *81*, 2632.
- ³⁰ M. L. Miller, R. West, *Chem. Commun.*, **1999**, 1797.
- ³¹ The catalyst technical handbook, Johnson Matthey, **2000**.
- ³² N. Sabourault, G. Mignani, A. Wagner, C. Mioskowski, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 2117.
- ³³ Z. M. Michalska, *J. Molec. Cat.*, **1977/78**, *3*, 125.
- ³⁴ J. L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.*, **1979**, *17*, 407.
- ³⁵ R. A. Benkeser, J. Kang, *J. Organomet. Chem.*, **1980**, *185*, C9-C12.
- ³⁶ L. N. Lewis, J. H. Wengrovius, T. B. Burnell, J. D. Rich, *Chem. Mater.*, **1997**, *9*, 761.
- ³⁷ M. Chauhan, B. J. Hauck, L. P. Keller, P. Boudjouk, *J. Organomet. Chem.*, **2002**, *645*, 1.
- ³⁸ C. Polizzi, A. M. Caporusso, G. Vitulli, P. Salvadori, M. Pasero, *J. Molec. Cat.*, **1994**, *91*, 83.
- ³⁹ Catàlisi homogènia amb metalls de transició, J. C. Bayón, comunicació en curs de doctorat, 1998.
- ⁴⁰ (a) B. D. Karstedt, *U. S. Patent 3775452*, **1973**; (b) B. A. Ashby, *U. S. Patent 3159601*, **1964**; (c) D. N. Willing, *U. S. Patent 3419593*, **1968**.
- ⁴¹ G. Chandra, P. Y. Lo, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, *Organometallics*, **1987**, *6*, 191.
- ⁴² P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, N. J. W. Warhurst, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1991**, *30*, 438.
- ⁴³ M. F. Lappert, F. P. A. Scott, *J. Organomet. Chem.*, **1995**, *492*, C11-C13.
- ⁴⁴ L. N. Lewis, R. E. Colborn, H. Grade, G. L. Bryant, C. A. Sumpter, R. A. Scott, *Organometallics*, **1995**, *14*, 2202.
- ⁴⁵ J. R. Sargent, W. P. Weber, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 2826.
- ⁴⁶ J. Hu, D. Y. Son, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 4645.
- ⁴⁷ L. N. Lewis, K. G. Sy, P. E. Donahue, *J. Organomet. Chem.*, **1992**, *427*, 165.
- ⁴⁸ I. L. Rushkin, L. V. Interrante, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 5784.
- ⁴⁹ B. Marciniak, *Comprehensive Handbook on Hydrosilylation*; Pergamon Press: New York, **1992**.
- ⁵⁰ S. O. Hammouch, G. J. Beinert, J. E. Herz, *Polymer*, **1996**, *37*, 3353.

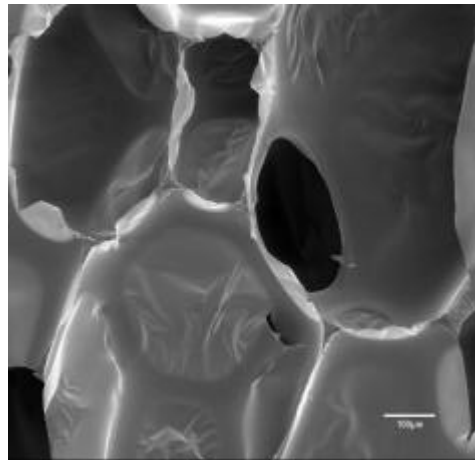
- ⁵¹ L. N. Lewis, J. Stein, Y. Gao, R. E. Colborn, G. Hutchins, *Platinum Metals Rev.*, **1997**, *41*, 66.
- ⁵² L. N. Lewis, J. Stein, R. E. Colborn, Y. Gao, J. Dong, *J. Organomet. Chem.*, **1996**, *521*, 221.
- ⁵³ K. Kishi, T. Ishimaru, M. Ozono, I. Tomita, T. Endo, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2000**, *38*, 804.
- ⁵⁴ B. Kanner, W. G. Reid, I. H. Petersen, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.*, **1967**, *6*, 88.
- ⁵⁵ (a) J. A. Chojnacki, K. A. Sabram, *U. S. 5883142*, **1999**; (b) M. A. Stanga, W. W. Rauscher, R. E. Stevens, R. H. Whitmarsh, K. D. Wiese, V. S. Cobb, *E. P. 0780415A2*, **1996**; (c) M. A. Stanga, J. H. Frey, R. F. Hoffman, R. E. Stevens, *U. S. 5432206*, **1995**; (d) M. A. Stanga, R. E. Stevens, K. D. Wiese, W. W. Rauscher, R. H. Whitmarsh, V. S. Cobb, *U. S. 5807903*, **1998**.
- ⁵⁶ J. Sun, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **1996**, *34*, 3465.
- ⁵⁷ (a) A. Ibbotson, E. J. Vickers, *Brit. 954.041*, **1964**; (b) D. L. Bailey, F. M. O'Connor, *Brit. 892.819*, **1962**; (c) D. L. Bailey, F. M. O'Connor, *U. S. 2834748*, **1958**.
- ⁵⁸ (a) C. J. Litteral, D. L. Mullins, *U. S. 4025456*, **1977**; (b) K. M. Lewis, S. J. Landon, J. Fis, *E. P. 0533202A1*, **1992**; (c) L. J. Petroff, M. A. Stanga, W. W. Rauscher, R. H. Whitmarsh, P. C. Hupfield, *E. P. 0995771A2*, **1999**; (d) J. D. Reedy, R. T. Robertson, *E. P. 0976781A2*, **1992**; (e) T. Boinowitz, G. Burkhart, R-D. Langenhagen, I. Schlachter, A. Weier, *U. S. 5990187*, **1999**.
- ⁵⁹ T. Iwahara, M. Kusakabe, M. Chiba, K. Yonezawa, *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, **1993**, *31*, 2617.
- ⁶⁰ J. G. Matisons, A. Provatas, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 3397.
- ⁶¹ (a) H. M. Colquhoun, J. Holton, D. J. Thompson, M. V. Twigg, *New Pathways for Organic Synthesis*, **1984**, *5*, 180; (b) H. M. Colquhoun, J. Holton, D. J. Thompson, M. V. Twigg, *New Pathways for Organic Synthesis*, **1984**, *9*, 380
- ⁶² (a) E. Taskinen, *Tetrahedron*, **1994**, *50*, 7293; (b) E. Taskinen, *Tetrahedron*, **1993**, *49*, 11389.
- ⁶³ C. A. Herb, R. K. Prud'homme, *Structure and Flow in Surfactant Solutions*, ACS Symposium Series 578, **1994**, 192.

- ⁶⁴ (a) T. Svitova, H. Hoffmann, R. M. Hill, *Langmuir*, **1996**, *12*, 1712; (b) T. E. Gentle, S. A. Snow, *Langmuir*, **1995**, *11*, 2905; (c) E. D. Goddard, K. P. Ananthapadmanabhan, P. Chandar, *Langmuir*, **1995**, *11*, 1415; (d) R. M. Hill, M. He, H. T. Davis, L. E. Scriven, *Langmuir*, **1995**, *11*, 1416.
- ⁶⁵ (a) M. He, R. M. Hill, Z. Lin, L. E. Scriven, H. T. Davies, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 8820; (b) R. M. Hill, M. He, H. T. Davies, L. E. Scriven, *Langmuir*, **1994**, *10*, 1724.
- ⁶⁶ (a) S. A. Snow, *Langmuir*, **1993**, *9*, 424; (b) Z. Lin, M. He, L. E. Scriven, H. T. Davies, S. A. Snow, *J. Phys. Chem.*, **1993**, *97*, 3571; (c) M. He, Z. Lin, L. E. Scriven, H. T. Davies, S. A. Snow, *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 6148.
- ⁶⁷ C. L. Schilling, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, *29*, 93.
- ⁶⁸ H. Kunieda, Md. H. Uddin, H. Furukawa, A. Harashima, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 9093.
- ⁶⁹ (a) G. Burkhart, R. Langenhagen, A. Weier, *Polyurethanes Expo '98*, Th. Goldschmidt AG, **1998**, 129; (b) G. Burkhart, M. Klincke, *Utech '94*, The Hague, The Netherlands, Th. Goldschmidt AG, Paper 31, **1994**; (c) A. Brüne, J. Klietsch, V. Zellmer, *Utech '96*, The Hague, The Netherlands, Th. Goldschmidt AG, Paper 12, **1996**; (d) G. Burkhart, A. Weier, M. Klincke, *Polyurethanes World Congress '97*, Th. Goldschmidt AG, **1997**, 162; (e) G. Burkhart, M. Klincke, *Utech '96*, The Hague, The Netherlands, Th. Goldschmidt AG, Paper 58, **1996**; (f) V. Zellmer, H. H. Schiöns, R. Ziegler, *Utech '96*, The Hague, The Netherlands, Th. Goldschmidt AG, Paper 37, **1996**.
- ⁷⁰ J. Stein, L. N. Lewis, K. A. Smith, K. X. Lettko, *J. Inorg. Organomet. Polym.*, **1991**, *1*, 325.
- ⁷¹ K. Huan, L. Bes, D. M. Haddleton, E. Khoshdel, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2001**, *39*, 1833.
- ⁷² M. Odenwald, H.-F. Eicke, W. Meier, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 5069.
- ⁷³ (a) L. Sacconi, G. Lombardo, P. J. Paoletti, *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, *79*, 4067; (b) L. Sacconi, G. Lombardo, P. J. Paoletti, *J. Chem. Soc.*, **1957**, *82*, 4185.
- ⁷⁴ N. C. Cook, J. E. Lyons, *J. Am. Chem. Soc.*, **1966**, *88*, 3396.
- ⁷⁵ L. Hao, J. F. Harrod, A-M. Lebuis, Y. Mu, R. Shu, E. Samuel, H-

- G. Woo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 3126.
- ⁷⁶ R. K. Harris, J. D. Kennedy, W. McFarlane, GROUP IV-Silicon, Germanium, Tin and Lead, 311.
- ⁷⁷ J. H. Frey, J. Grimminger, R. E. Stevens, *Utech '96*, The Hague, The Netherlands, Air Products and Chemicals Inc, Paper 57, **1996**.
- ⁷⁸ K. P. Pandya, K. N. Lad, P. Bahadur, *Tenside Surf. Det.*, **1996**, 33, 374.
- ⁷⁹ V. Verhelst, P. Vandereecken, *J. Chromatogr. A*, **2000**, 871, 269.
- ⁸⁰ (a) U. Just, D. J. Jones, R. H. Auerbach, G. Davidson, K. Käppler, *J. Biochem. Biophys. Methods*, **2000**, 43, 209; (b) S. Yoshida, S. Yamamoto, T. Takamatu, *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **1998**, 12, 535.
- ⁸¹ G. Duncan, R. J. Herridge, *Talanta*, **1970**, 17, 766.
- ⁸² S. Feng, M. Cui, *React. & Func. Polym.*, **2000**, 45, 79.
- ⁸³ S-S. Hou, Y-P. Chung, C-K. Chan, P-L. Kuo, *Polymer*, **2000**, 41, 3263.
- ⁸⁴ B. Marciniec, J. Gulinski, L. Kopylova, H. Maciejewski, M. Grundwald-Wyspianska, M. Lewandowski, *Appl. Organomet. Chem.*, **1997**, 11, 843.
- ⁸⁵ F. Cazaux, X. Coqueret, *Eur. Polym. J.*, **1995**, 31, 521.
- ⁸⁶ R. Mercier, X. Coqueret, A. Lablache-Combier, C. Loucheux, *Eur. Polym. J.*, **1988**, 24, 639.
- ⁸⁷ L. J. Mathias, C. M. Lewis, *Macromolecules*, **1993**, 26, 4070.
- ⁸⁸ G. O. Yahaya, B. J. Brisdon, M. Maxwell, R. England, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 82, 808.
- ⁸⁹ F. Tronc, L. Lestel, S. Boileau, *Polymer*, **2000**, 41, 5039.
- ⁹⁰ (a) Reacció de SiH amb H₂O: F. J. Modic, *U.S. Patent 4418157*, **1983**; (b) Reacció de SiH amb ROH: R. E. Kittle, *U.S. Patent 4026843*, **1977**; (c) Reacció de SiH amb SiOH: W. B. Smith, *U.S. Patent 3393705*, **1975**.
- ⁹¹ C. Cadot, P. I. Dalko, J. Cossy, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 1839.
- ⁹² S. Kohjiya, Y. Takada, K. Urayama, Y. Tezuka, A. Kidera, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1996**, 69, 565.
- ⁹³ L. Lestel, H. Cheradame, S. Boileau, *Polymer*, **1990**, 31, 1154.
- ⁹⁴ J. F. Harrod, A. J. Chalk, *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 1776.

-
- ⁹⁵ U. Matteoli, A. Scrivanti, S. Paganelli, *J. Organomet. Chem.*, **1994**, 476, 145.
- ⁹⁶ R. Xavier, V. Mahadevan, *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, **1992**, 30, 2665.
- ⁹⁷ J. Chojnowski, M. Cypryk, W. Fortuniak, K. Różga-Wijas, M. Ścibiorek, *Polymer*, **2002**, 43, 1993.
- ⁹⁸ H-Q. Xie, J-S. Guo, G-Q. Yu, J. Zu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2001**, 80, 2446.
- ⁹⁹ G-E. Yu, D. Mistry, S. Ludhera, F. Heatley, D. Attwood, C. Booth, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1997**, 93, 383.
- ¹⁰⁰ B. S. Furniss, A. J. Hannaford, P. W. G. Smith, A. R. Tatchell, *Vogel's, Textbook of Practical Organic Chemistry, Fifth Edition*, **1989**, 545.
- ¹⁰¹ (a) K. R. Mehta, J. D. Reedy, *U. S. 5191103*, **1993**; (b) K. R. Mehta, R. A. Lehew, J. D. Reedy, D. D. Farris, P. E. Austin, *U. S. 4847398*, **1989**.

VI CAPÍTOL VI. AVALUACIÓ DELS SURFACTANTS EN FORMULACIONS DE POLIURETÀ.



AVALUACIÓ DELS SURFACTANTS EN FORMULACIONS DE POLIURETÀ.

ÍNDEX

I	CAPÍTOL I. INTRODUCCIÓ A LA QUÍMICA DEL POLIURETÀ.	11
I.1	PERSPECTIVA HISTÒRICA.	18
I.2	APLICACIONS DE L'ESPUMA DE POLIURETÀ.	19
I.3	REACCIONS QUÍMIQUES ASSOCIADES AL PROCÉS D'ESPUMACIÓ DE POLIURETÀ.	19
I.4	ESTRUCTURA DE LES ESPUMES DE POLIURETÀ.	24
I.4.1	PROCÉS D'ESPUMACIÓ.	24
I.4.2	MORFOLOGIA ESTRUCTURAL	26
I.5	REACTIUS BÀSICS EN LA SÍNTESI DE LES ESPUMES DE POLIURETÀ.	30
I.5.1	ISOCIANATS	30
I.5.2	POLIOLS	32
I.6	ADDITIUS DEL PROCÉS D'ESPUMACIÓ.	35
I.6.1	CATALITZADORS.	35
I.6.2	ADDITIUS D'ENCREUAMENT.	38
I.6.3	ADDITIUS ESPUMANTS.	38
I.6.4	ALTRES ADDITIUS.	40
I.7	ADDITIUS SURFACTANTS DE SILICONA.	40
I.7.1	SURFACTANTS REGULADORS DE CEL·LA.	40
I.7.2	SURFACTANTS ESTABILITZADORS D'ESPUMA.	42
I.8	TIPUS DE FORMULACIONS DE POLIURETÀ.	49
I.9	BIBLIOGRAFIA.	51
II	CAPÍTOL II. OBJECTIUS.	56
III	CAPÍTOL III. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE SUBSTRATS AL·LÍCICS INSATURATS DE TIPUS POLIGLICOL.	60
III.1	RESUM	66

III.2	INTRODUCCIÓ.	67
III.2.1	POLIGLICOLS. ANTECEDENTS.	67
III.2.2	POLÍMERS DE TIPUS POLIGLICOL. APLICACIONS, SÍNTESI ESTRUCTURA.	68
III.2.3	FUNCIONALITZACIÓ AL·LÍLICA PER A L'OBTENCIÓ DE SUBSTRATS REACTIUS ENFRONT LA HIDROSILILACIÓ.	69
III.2.4	MECANISMES DE DEGRADACIÓ.	71
III.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ.	74
III.3.1	CARACTERITZACIÓ PER CROMATOGRAFIA HPLC-UV DE $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$.	74
III.3.2	SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE SUBSTRATS AL·LÍLICS "MODEL"; $\text{CH}_3(\text{OC}_2\text{H}_4)_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ i $\text{CH}_3(\text{OC}_3\text{H}_6)_2\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$.	76
III.3.3	SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE POLIGLICOLS AL·LÍLICS. INTRODUCCIÓ DEL GRUP AL·LIL EN POLIGLICOLS DE TIPUS MONO-HIDROXI TERMINALS.	79
III.3.4	FUNCIONALITZACIÓ DE LA POSICIÓ HIDROXÍLICA EN AL·LIL POLIGLICOLS MONOHIDROXI TERMINALS.	88
III.3.5	SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE NOUS EPÒXIDS.	91
III.3.6	ESTUDI PRELIMINAR D'OBTENCIÓ PER POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA DE NOVES ESTRUCTURES POLIGLICÒLIQUES RAMIFICADES.	94
III.3.7	SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE NOUS AL·LIL POLIGLICOLS D'ESTRUCTURA RAMIFICADA.	97
III.4	EXPERIMENTAL.	101
III.4.1	MÈTODES GENERALS.	101
III.4.2	DISSOLVENTS I REACTIUS.	101
III.4.3	CARACTERITZACIÓ PER HPLC-UV DE POLIETILENGLICOLS COMERCIALS.	102
III.4.4	INTRODUCCIÓ DEL GRUP AL·LIL SOBRE POSICIONS HIDROXÍLIQUES.	103
III.4.5	FUNCIONALITZACIÓ DE LA POSICIÓ HIDROXÍLICA.	106
III.4.6	CARACTERITZACIÓ PER GC I GC-MS DE POLIETILENGLICOLS FUNCIONALITZATS.	107
III.4.7	SÍNTESI DE NOUS EPÒXIDS PER REACCIÓ DE POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA.	108
III.4.8	NOUS POLÍMERS DE TIPUS POLIGLICOL PER POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA.	109
III.4.9	INTRODUCCIÓ DEL GRUP AL·LIL EN ELS NOUS EPÒXIDS.	111
III.5	ANNEX.	112
III.6	BIBLIOGRAFIA.	122
IV	CAPÍTOL IV. SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE POLIHIDROSILOXANS REACTIUS.	126
IV.1	RESUM	133
IV.2	INTRODUCCIÓ.	133

IV.2.1	CARACTERÍSTIQUES GENERALS.	133
IV.2.2	POLI(DIMETILSILOXANS) NO REACTIUS.	134
IV.2.3	CARACTERÍSTIQUES GENERALS DE LA REACTIVITAT HIDRUR.	136
IV.2.4	POLI(DIMETILSILOXANS) LINEALS AMB HIDRUR TERMINAL. ESTRUCTURES $R^M D_x M^H$.	139
IV.2.5	COPOLÍMERS DE TIPUS POLI(DIMETILSILOXÀ)-co-POLI(HIDROMETILSILOXÀ), PDMS-co-PHMS.	143
IV.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ.	147
IV.3.1	ESTUDI DE LA REACCIÓ “AROP, ANIONIC RING OPENING POLIMERIZATION”.	147
IV.3.2	COPOLÍMERS POLI(DIMETILSILOXÀ)-co-POLI(HIDROMETILSILOXÀ), PDMS-co-PHMS.	156
IV.4	EXPERIMENTAL.	195
IV.4.1	MÈTODES GENERALS.	195
IV.4.2	DISSOLVENTS I REACTIUS	195
IV.4.3	SÍNTESI DE POLI(DIMETILSILOXANS) PER POLIMERITZACIÓ ANIÒNICA.	196
IV.4.4	SÍNTESI DE COPOLÍMERS PDMS-co-PHMS.	199
IV.5	ANNEX.	204
IV.6	BIBLIOGRAFIA.	206
V	CAPÍTOL V. ESTUDI SISTEMÀTIC DE LA REACCIÓ D'HIDROSILILACIÓ.	211
V.1	RESUM	218
V.2	INTRODUCCIÓ.	219
V.2.1	MECANISME DE CHALK I HARROD I CHALK-HARROD MODIFICAT. PASSOS FONAMENTALS DE QUÍMICA ORGANOMETÀL·LICA.	219
V.2.2	NOUS POSTULATS. MECANISME DE LEWIS.	222
V.2.3	ESTUDI TEÒRIC DELS MECANISMES POSTULATS.	225
V.2.4	CATALITZADORS.	225
V.2.5	APLICACIONS INDUSTRIALS RELLEVANTS DE LA REACCIÓ D'HIDROSILILACIÓ	227
V.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ.	229
V.3.1	A.- SÍNTESI DE MODELS DE SURFACTANT.	229
V.3.2	B.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COPOLÍMERS D'ESTRUCTURA SURFACTANT.	243
V.3.3	C.- VISIÓ MECANÍSTICA GENERAL DE LA REACCIÓ D'HIDROSILILACIÓ.	289
V.4	EXPERIMENTAL.	293

V.4.1	MÈTODES GENERALS.	293
V.4.2	DISSOLVENTS I REACTIUS	293
V.4.3	A.- SÍNTESI DE MODELS DE SURFACTANT	294
V.4.4	B.- SÍNTESI I CARACTERITZACIÓ DE COPOLÍMERS D'ESTRUCTURA SURFACTANT.	298
V.5	ANNEX.	308
V.6	BIBLIOGRAFIA.	322
VI	CAPÍTOL VI. AVALUACIÓ DELS SURFACTANTS EN FORMULACIONS DE POLIURETÀ.	330
VI.1	RESUM	337
VI.2	INTRODUCCIÓ.	338
VI.3	RESULTATS I DISCUSSIÓ.	340
VI.3.1	FORMULACIÓ DE POLIURETÀ RÍGID.	340
VI.3.2	ESPUMA DE POLIURETÀ FLEXIBLE DE TIPUS BLOC DE DENSITAT BAIXA	345
VI.4	EXPERIMENTAL.	352
VI.4.1	MÈTODES GENERALS.	352
VI.4.2	DISSOLVENTS I REACTIUS.	352
VI.5	ANNEX.	354
VI.6	BIBLIOGRAFIA.	355
VII	CAPÍTOL VII. CONCLUSIONS.	357

VI.1 RESUM

En aquest apartat es presenten els resultats d'aplicació dels copolímers surfactants sintetitzats en espumes de poliuretà. La idoneïtat d'un surfactant per una determinada formulació de poliuretà bé determinada per la seva estructura química. En general, les estructures surfactants sintetitzades i caracteritzades en el capítol anterior troben aplicació en formulacions de poliuretà rígid i flexible de tipus "bloc". Existeixen altres tipus de poliuretà com el flexible de tipus "motlle" o bé formulacions de tipus "HR, high resilience" que empren surfactants de silicona d'estructura diferent a les sintetitzades en aquest treball.

S'exposen els resultats de provar els surfactants en dues formulacions diferents, una d'espuma de poliuretà flexible de tipus "bloc" i l'altre de poliuretà rígid de tipus "emmotllat".

En comparar diferents surfactants s'observen diferents efectes en les espumes obtingudes. Com que es coneix l'estructura química d'aquests surfactants, els resultats d'aplicació es poden relacionar amb els paràmetres estructurals de cada surfactant.

L'ampli ventall de precursors poliglicòlics i polisiloxànics sintetitzats permet la síntesi de nous surfactants d'estructura cada vegada més ajustada per obtenir resultats òptims en cadascuna de les formulacions assajades.

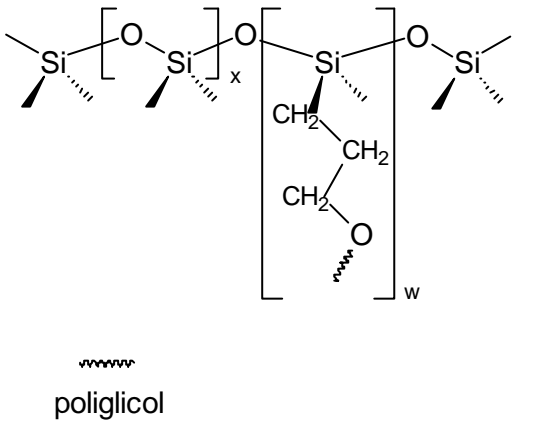
S'ha intentat comprendre com afecta l'estructura del surfactant (han estat assajats surfactants de tipus AB, ABA i B[A_w]) i els paràmetres com el PM dels fragments poliglicòlics i polisiloxànics, el grau de ramificació del copolímer (la relació **[w/x]** descrita amb anterioritat, que dóna el nombre de fragments poliglicòlics que estan inserits en el fragment polisiloxànic), la relació polisiloxà/poliglicol que relaciona els pesos moleculars d'ambdós tipus de fragments i el tipus de poliglicol en la morfologia final de l'espuma. El disseny de nous surfactants ha d'incloure la comprensió d'aquests mecanismes d'acció.

La inspecció visual és usualment adequada per una primera aproximació, mentre que s'ha emprat la microscòpia electrònica de rastreig per aconseguir dades més precises respecte la distribució i mida de les cèl·lules.

VI.2 INTRODUCCIÓ.

L'aplicació comercial més important dels surfactants de silicona es el seu us com additius en la producció d'espuma de poliuretà. La producció de surfactants de silicona per ser usats en la indústria del poliuretà ha estat recentment estimada en 30.000 tones/any.¹

En la Taula VI-1 està representada l'estructura d'un surfactant ramificat (els surfactants més emprats comercialment) i els paràmetres estructurals estudiats en aquest treball.

ESTRUCTURA	PARÀMETRES ESTRUCTURALS
 <p data-bbox="252 1232 758 1310"><i>Figura VI-1: Estructura d'un surfactant de tipus B[A_w].</i></p>	<p data-bbox="805 795 1348 974"> PM polisiloxà PM poliglicol Tipus poliglicol (PEG, PPG, PPG-PEG) Relació molar [w/x] </p> <p data-bbox="821 1108 1364 1220"> Relació polisiloxà/poliglicol, $\frac{PM_{\text{polisiloxa}}}{w PM_{\text{poliglicol}}}$ </p>

Taula VI-1: Estructura d'un surfactant ramificat i els paràmetres que en defineixen l'estructura.

No existeixen gaire estudis d'aplicació de surfactants de silicona comercials en formulacions de poliuretà en la literatura consultada. Recentment, Macosko i col·laboradors² han relacionat l'estructura química de surfactants de silicona amb la morfologia macroscòpica de les espumes. Han avaluat l'efecte de la relació polisiloxà/poliglicol i el PM del fragment siloxànic en la tensió superficial (relacionada directament amb el nombre de bombolles generades, una tensió superficial baixa porta a l'obtenció d'un nombre de bombolles elevat) i també en la major o menor elasticitat de les parets de la bombolla en el procés d'espumació. Els seus resultats indiquen que el nombre de bombolles augmenta (i per tant, en disminueix la mida) en augmentar la relació polisiloxà/poliglicol, però per valors d'aquesta relació superiors a 0.6 les espumes tendeixen al col·lapse. Això es degut a que per valors elevats, l'elasticitat de les parets de la bombolla disminueix, de manera que abans que l'espuma tingui la consistència

necessària es produeix l'obertura cel·lular i aquesta cau.

L'efecte de la concentració del surfactant en la morfologia de la microestructura polimèrica ha estat estudiat per Kaushiva i col·laboradors,³ que han postulat un mecanisme secundari d'actuació del surfactant, de manera que el surfactant estabilitza el procés d'espumació fins que els "fragments durs" de poliurea es poden distribuir més uniformement en la "matriu tova" de poliuretà. Com a conseqüència, les agregacions de poliurea disminueixen en presència del surfactant.

S'ha aplicat la microscòpia electrònica de rastreig (SEM) en la caracterització macroscòpica de l'estructura cel·lular de les espumes,^{2,3} mentre altres tècniques com la microscòpia electrònica de transmissió (TEM),^{4a-b} WAXS i SAXS ("wide-angle X-ray scattering" i "small-angle X-ray scattering") s'han utilitzat per caracteritzar la microestructura de les espumes.^{3,5}

VI.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ.

VI.3.1 FORMULACIÓ DE POLIURETÀ RÍGID.

En aquest apartat es presenten els resultats d'aplicació de diferents estructures surfactants en una formulació de poliuretà rígid. S'han assajat surfactants d'estructura AB, ABA i B[A_w]. En general, una bona espuma és aquella que presenta un aspecte uniforme en la mida i distribució de les cel·les. La capacitat estabilitzant òptima és un paràmetre més difícil de mesurar, però s'ha considerat com aquella que origina espumes estables sense cap zona col·lapsada.

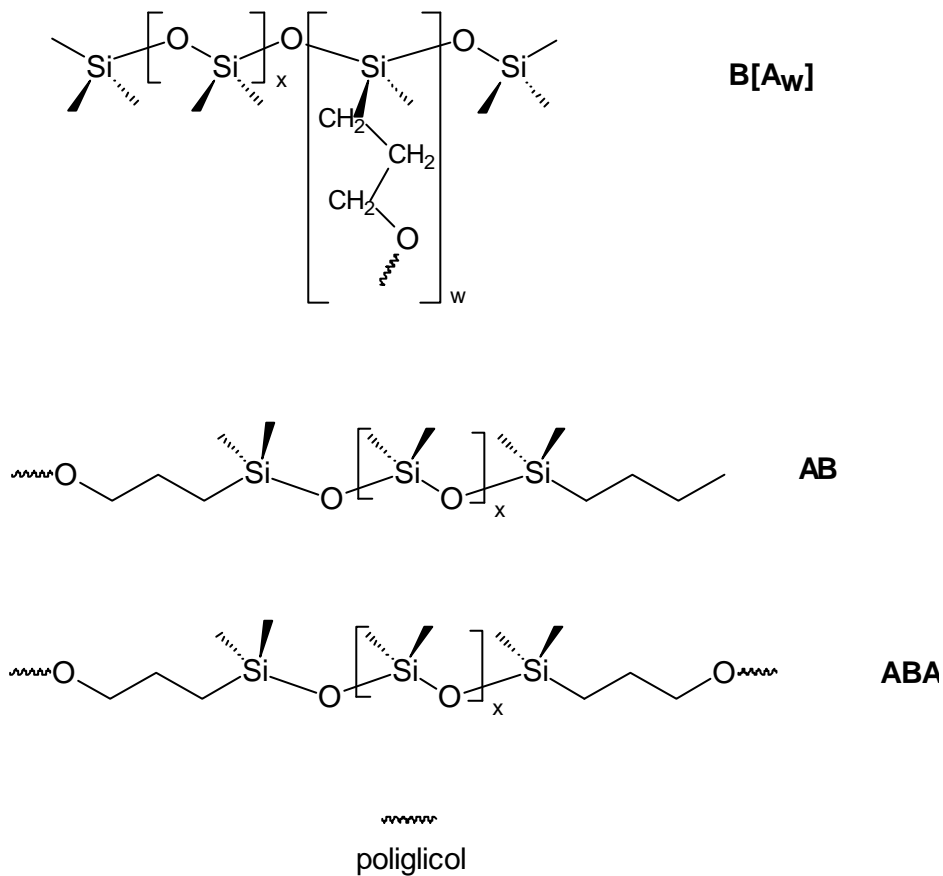


Figura VI-2: Estructures surfactants sintetitzades i assajades en formulacions de poliuretà.

Els paràmetres que s'han estudiat han estat:

- 1.- El percentatge de surfactant, entre un 0% i un 1% sobre el poliòl. En absència de surfactant, l'espuma experimenta un col·lapse sobtat (l'espuma cau) abans que

s'hagi assecat i per tant, presenti la consistència suficient. S'ha observat que un augment en el percentatge de surfactant provoca un augment en la capacitat estabilitzant. Les cel·les obtingudes són més petites. La uniformitat de les cel·les també augmenta. Existeix un valor òptim de concentració, que en aquesta formulació concreta és del 0.5 %. Els resultats no milloren amb percentatges superiors.

- 2.- L'estructura del surfactant. Els surfactants d'estructura AB s'han mostrat poc adequats. Amb els surfactants d'estructura ABA sí s'obtenen espumes acceptables, però només en el cas de presentar un fragment poliglicòlic de tipus PEG. Les millors estructures han estat les ramificades, $B[A_w]$, tant des del punt de vista d'uniformitat com de capacitat estabilitzant.
- 3.- El PM del fragment polisiloxànic. Mantenint constant la relació polisiloxà/poliglicol, s'ha comprovat que un augment en el PM del fragment polisiloxànic no afecta de manera important la morfologia de l'espuma de poliuretà
- 4.- S'ha comprovat l'efecte de la relació $[w/x]$ comparant surfactants amb el mateix fragment polisiloxànic i el mateix tipus de poliglicol, però amb diferents graus de ramificació. S'ha comprovat que les relacions elevades, $[w/x]$ entre 30 i 40 són òptimes per obtenir bons resultats d'aplicació, mentre que relacions baixes provoquen una desorganització en la mida i distribució de les cel·les.
- 5.- La relació polisiloxà/poliglicol. Els resultats han indicat que emprant poliglicols de tipus PEG els valors entre 0.3 i 0.6 són els més adequats,. Emprant copolímers PEG-PPG, s'assoleixen bons resultats en aquells surfactants que presenten relacions polisiloxà/poliglicol entre 0.2 i 0.5.
- 6.- El tipus de poliglicol. Els millors resultats s'han obtingut per aquells surfactants que usen fragments de tipus PEG. Mantenint la relació $[w/x]$ constant, s'observa un augment en la capacitat estabilitzant en augmentar el PM del poliglicol.
- 7.- S'ha comprovat l'efecte de substituir el surfactant per un poliglicol al·lílic. No s'ha observat cap diferència respecte l'espuma obtinguda en absència de surfactant, el poliglicol no presenta cap efecte surfactant. Si es substitueix el surfactant per un copolímer PDMS-co-PHMS, l'espuma experimenta un col·lapse superior a l'observat en absència de surfactant.
- 8.- El grup benzil introduït en el poliglicol $CH_2=CHCH_2(OC_2H_4)_{13}OCH_2C_6H_5$ provoca una disminució en la capacitat estabilitzant d'aquells surfactants en que s'ha introduït aquest poliglicol comparativament a aquells que contenen el poliglicol $CH_2=CHCH_2(OC_2H_4)_{13}OH$. Un augment en la hidrofòbia del poliglicol induïx una disminució en la capacitat estabilitzant del surfactant que el conté.

Els resultats indiquen que en el disseny de surfactants adequats per aplicació en formulacions de poliuretà rígid, un fragment polisiloxànic de PM baix, elevada ramificació i emprant poliglicols de tipus PEG són les característiques estructurals més adequades. Els surfactants que contenen fragments poliglicòlics de tipus copolimèric PEG-PPG ofereixen capacitats estabilitzant inferiors, malgrat que la seva aplicació és adequada en formulacions de poliuretà rígid que no requereixin una capacitat estabilitzant molt elevada per part del surfactant.

A continuació es presenten algunes de les característiques macroscòpiques observades en les espumes obtingudes:

- 1.- Estructura cel·lular tancada, típica de les espumes de poliuretà rígid. Aquest tipus d'estructura proporciona duresa i aïllament tèrmic i acústic a les espumes de poliuretà rígid. S'observa clarament en les següents figures l'estructura cel·lular tancada de la majoria de cel·les. Aquelles que apareixen obertes s'han originat en el moment de tallar la superfície, el que es comprova observant que l'única cara trencada és la més superficial.

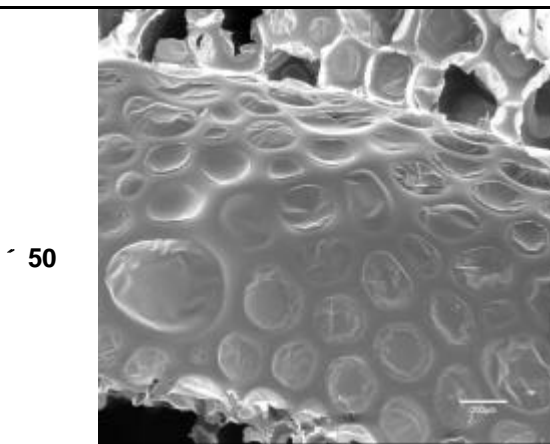


Figura VI-3

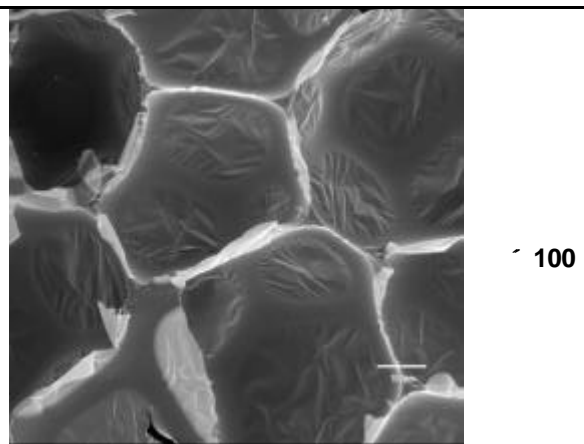


Figura VI-4

La fotografia presentada en la Figura VI-3 mostra un fragment de l'espuma que no ha estat tallada directament. S'observa l'estructura tancada de totes les cel·les. En la Figura VI-4 es detalla un altre fragment d'espuma que a conservat una estructura tancada malgrat haver estat subjecte a un tall. Només la cel·la superior esquerra mostra un trencament en la cara més superficial.

2.- S'observen diferències en l'aspecte de les cel·les depenent de la localització d'aquestes. Aquesta característica, que ja ha estat observada en estudis anteriors⁶ (Figura VI-5) es considera una característica independent del tipus de surfactant emprat i més pròpia del procés d'espumació.

Si considerem dos talls en les espumes (Figura VI-5), s'observa l'orientació de les cel·les en la direcció de creixement (Figura VI-6 i Figura A. VI-1). Les cel·les de la base de l'espuma estan clarament orientades, mentre les cel·les de la part superior del tall vertical no mostren aquesta orientació. Tampoc s'observa orientació de les cel·les en el tall transversal.

La base de l'espuma és la zona on s'inicia el creixement, i aquest ràpid procés inicial és el causant de l'orientació observada.

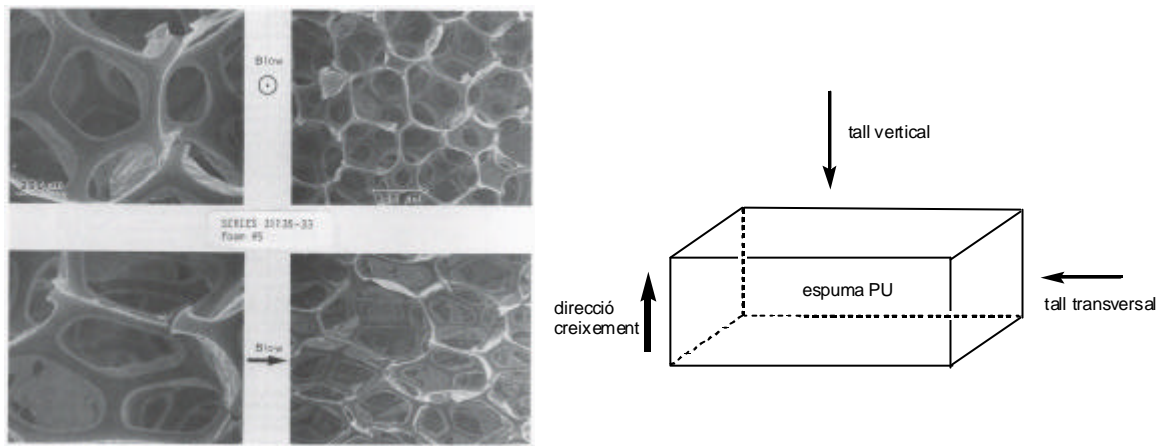


Figura VI-5: Orientació cel·lular en la direcció de creixement de l'espuma i representació esquemàtica d'una espuma de poliuretà i dels talls que permet observar-la.

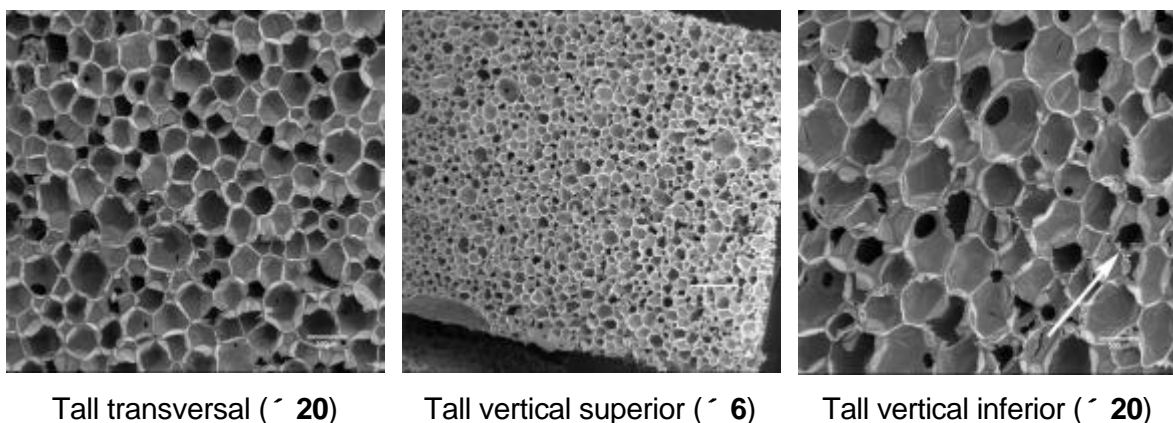
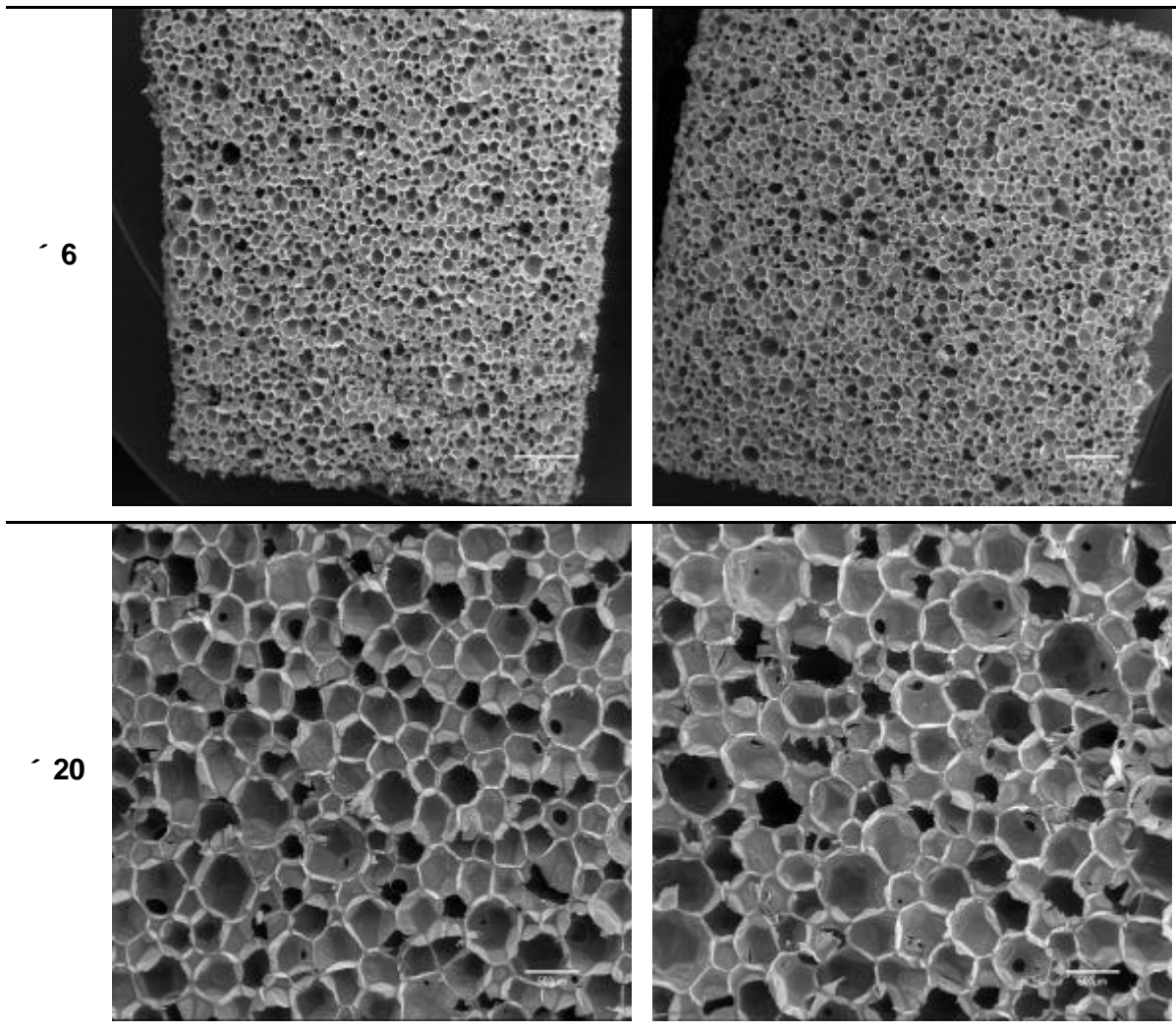


Figura VI-6: Talls de tres zones de l'espuma de poliuretà rígid. La direcció de creixement s'observa únicament en el tall vertical de la part inferior de l'espuma.

3.- El tall transversal és el més adequat per comparar l'estructura cel·lular obtinguda emprant diferents surfactants. La observació visual és sovint suficient per treure conclusions preliminars d'aplicació. Així, s'han assajat moltes estructures surfactants diferents i s'han comprovat l'aspecte macroscòpic de les espumes visualment, el que ha permès el disseny de nous surfactants d'estructures més adequades.

De tots els experiments s'han extret conclusions que han portat a optimitzar l'estructura dels surfactant per aplicar en formulacions de poliuretà rígid.



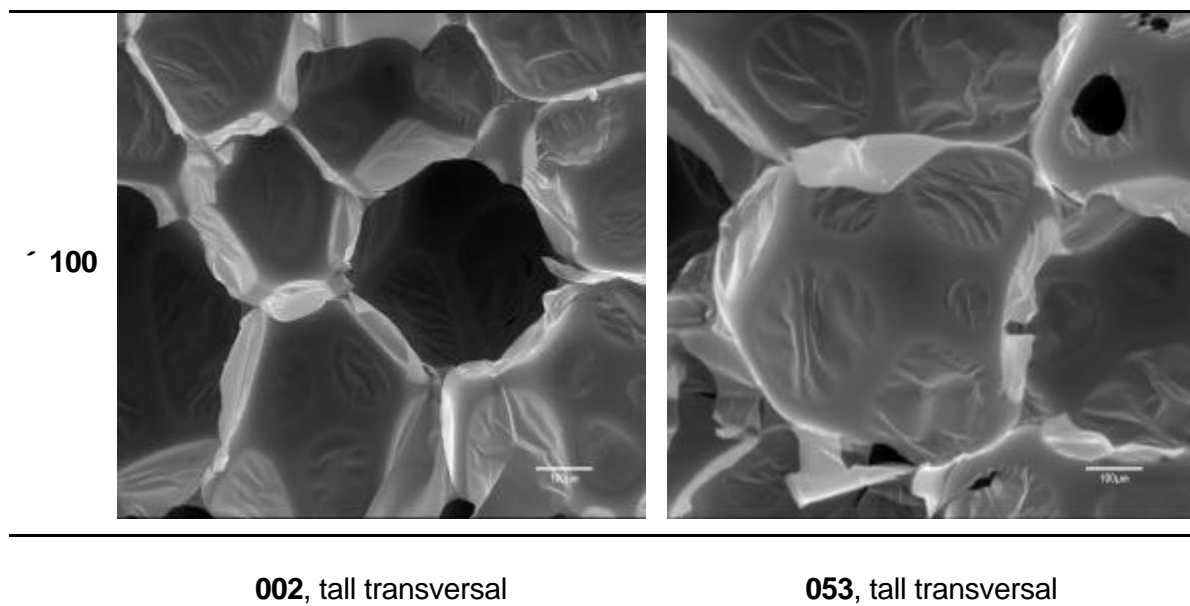


Figura VI-7: Seccions a diferents augments (SEM) de les espumes obtingudes emprant dos surfactants.

En la Figura VI-7 es presenten els resultats de dos surfactants (**002** i **053**), d'estructures ajustades per assolir bons resultats d'aplicació en aquesta formulació de poliuretà rígid. La única diferència entre ambdós és el grau de substitució de l'estructura ramificada, essent la relació **[w/x]** superior en **002** que en **053**.

Com es comprova en Figura VI-7, la diferència entre ambdós és petita. La mida de les cel·les emprant **053** és de 457 μm , mentre que emprant **002** és de 416 μm .⁷

Altres surfactants s'estan estudiant per obtenir una gamma d'estructures surfactants que cobreixi les necessitats del mercat. La gran varietat de formulacions de poliuretà en el mercat requereix un ventall ampli d'estructures surfactants.

VI.3.2 ESPUMA DE POLIURETÀ FLEXIBLE DE TIPUS BLOC DE DENSITAT BAIXA

De manera similar al descrit en l'apartat anterior, s'han avaluat una sèrie de surfactant en una formulació de poliuretà flexible de tipus "bloc". Les espumes de tipus "bloc" són aquelles que creixen lliurement, normalment sobre una cinta mecànica on s'injecta la mescla de polioli i isocianat, aquesta creix, s'asseca, es procedeix a la ruptura de les cel·les i finalment es talla en peces de mida desitjada. Majoritàriament troben aplicació com espumes per matalassos, espumes d'embalatge i d'altres en que no és necessària una forma determinada.

A diferència de les espumes de poliuretà rígid, una sobreestabilització en espumes flexibles porta al que s'anomena encongiment de l'espuma ("shrinkage"). S'evita aquest procés amb el trencament mecànic de les cel·les un cop l'espuma ha assolit la consistència suficient.

Els surfactants exerceixen un paper predominant en aquest efecte, ja que proporcionen la capacitat estabilitzant a l'espuma de poliuretà

En aquesta formulació de poliuretà els paràmetres tres que s'han estudiat han estat:

- 1.- El percentatge de surfactant, entre un 0% i un 2% sobre el polioli. En absència de surfactant, l'espuma experimenta un col·lapse sobtat (l'espuma cau) abans que s'hagi assecat i per tant, presenti la consistència suficient. S'ha observat que un augment en el percentatge de surfactant provoca un augment en la capacitat estabilitzant, amb cel·les més petites. La uniformitat de les cel·les també augmenta. És necessària una concentració mínima de 0.75% per obtenir espumes que no experimentin un col·lapse. El valor òptim de concentració s'ha trobat en un 1.0 %. Els resultats no milloren amb percentatges superiors, ja que les espumes obtingudes tendeixen a estar sobreestabilitzades.
- 2.- L'estructura del surfactant. Els surfactants d'estructura AB s'han mostrat poc adequats. Els surfactants d'estructura ABA tampoc s'han mostrat adequats. Les millors estructures han estat les ramificades, B[A_w], tant des del punt de vista d'uniformitat com de capacitat estabilitzant.
- 3.- El PM del fragment polisiloxànic. Mantenint constant la relació polisiloxà/poliglicol, s'ha comprovat que és necessari un elevat PM del fragment polisiloxànic per obtenir espumes de poliuretà que no experimentin col·lapse.
- 4.- S'ha comprovat l'efecte de la relació **[w/x]** comparant surfactants amb el mateix fragment polisiloxànic i el mateix tipus de poliglicol, però amb diferents graus de ramificació. S'ha comprovat que les relacions elevades, **[w/x]** entre 30 i 40 provoquen una desorganització en la mida i distribució de les cel·les, i l'espuma tendeix a una sobreestabilització. Valors molt baixos (**[w/x]** < 10) provoquen un col·lapse en l'espuma. Una relació adequada s'ha trobat entre **[w/x]** entre 10 i 20.
- 5.- La relació polisiloxà/poliglicol. Els resultats han indicat que emprant poliglicols de tipus PEG s'obtenen espumes sobreestabilitzades, que sofreixen fàcilment

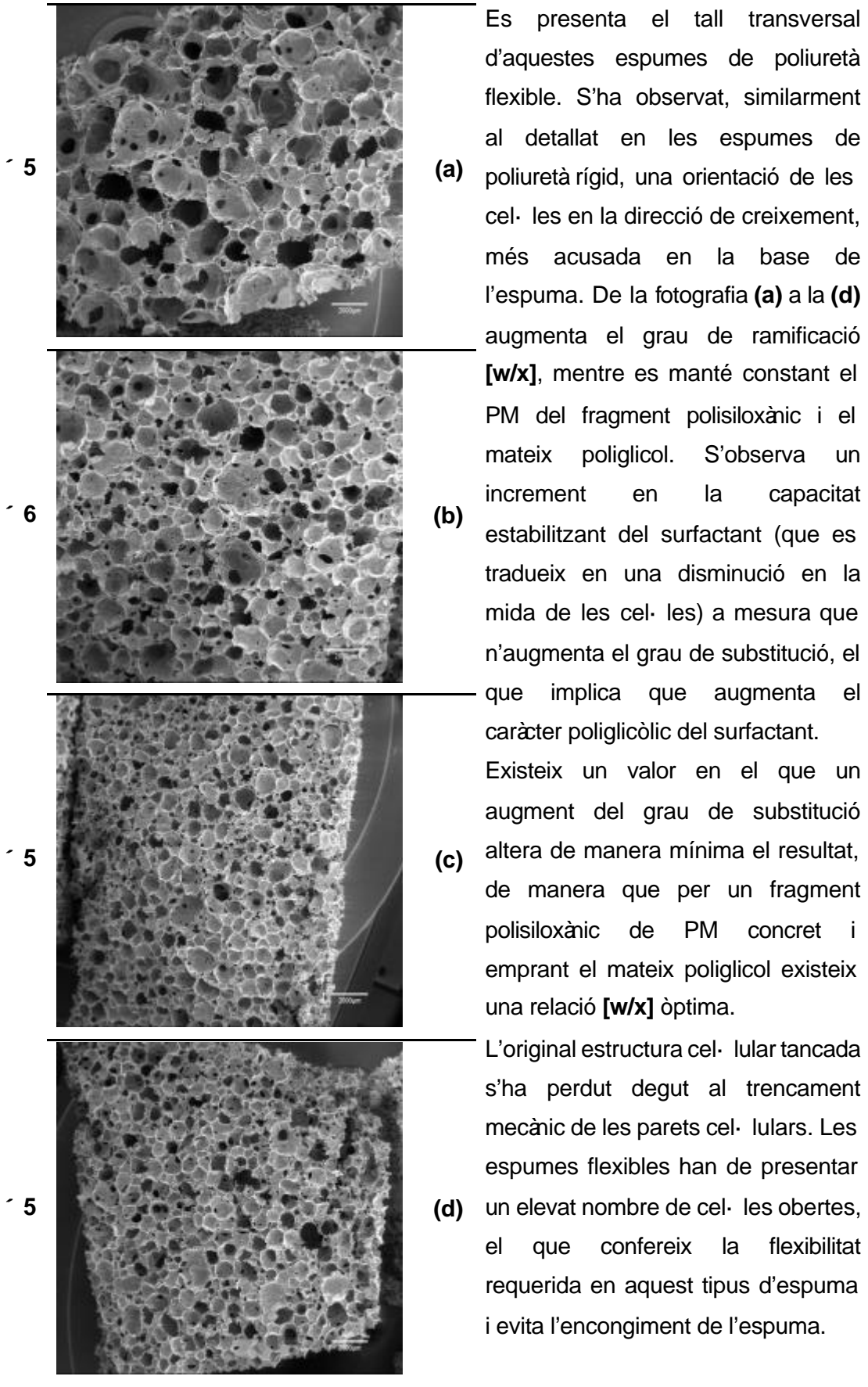
encongiment. Emprant copolímers PEG-PPG, s'assoleixen bons resultats en aquells surfactants que presenten relacions polisiloxà-poliglicol entre 0.2 i 0.5.

6.- El tipus de poliglicol. Els millors resultats s'han obtingut per aquells surfactants que usen copolímers de tipus PEG-PPG. Mantenint la relació **[w/x]** constant, s'observa un augment en la capacitat estabilitzant en augmentar el PM del poliglicol.

S'ha comprovat l'efecte de substituir el surfactant per un poliglicol al·lílic. No s'ha observat cap diferència respecte l'espuma obtinguda en absència de surfactant, el poliglicol no presenta cap efecte surfactant. Si es substitueix el surfactant per un copolímer PDMS-co-PHMS, l'espuma experimenta un col·lapse superior a l'observat en absència de surfactant.

Els resultats indiquen que en el disseny de surfactants adequats per aplicació en formulacions de poliuretà flexible, un fragment polisiloxànic de PM elevat, grau de ramificació baix i emprant poliglicols de tipus copolimèric PEG-PPG són les característiques estructurals més adequades.

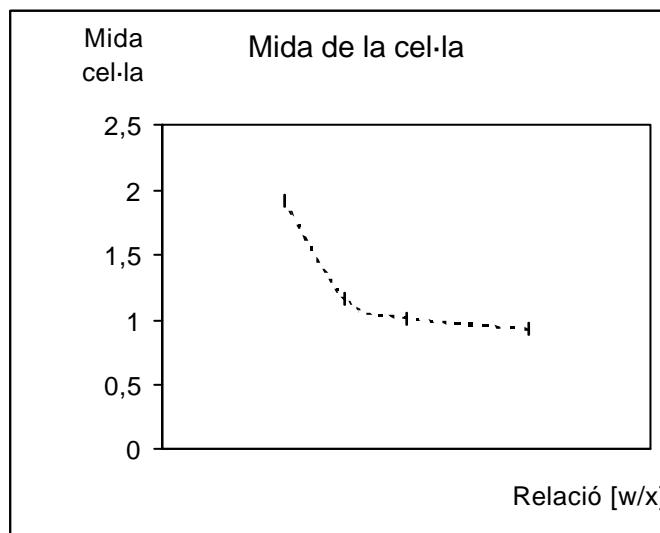
A continuació es presenten els resultats d'aplicació de 4 surfactants en que únicament s'ha variat el grau de ramificació **[w/x]**.



L'encongiment es produeix quan l'estructura cel·lular tancada no allibera el gas calent de l'interior de la cel·la. En refredar-se l'espuma, disminueix el volum d'aquest i es produeix un encongiment sobre si mateixa de la cel·la, que porta a una elevada compressió de l'espuma.

Surfactants d'elevat poder estabilitzador porten a l'obtenció de cel·les de parets cel·lulars resistents, essent la duresa de l'espuma superior i l'encongiment d'aquesta si no són trencades, molt important. Físicament, s'ha relacionat l'elevat poder estabilitzador amb la generació d'un gradient de tensió superficial entre l'interior i l'exterior de les bombolles en el procés de creixement. Un gradient de tensió superficial petit porta a l'existència de zones en les parets cel·lulars amb diferències importants de tensió, el que pot portar a un trencament prematur de les parets cel·lulars. Un gradient de tensió superficial elevat significa que aquesta està homogèniament distribuïda al llarg del gruix de la paret cel·lular, el que evita zones on el trencament de la cel·la sigui més favorable, originant la característica estructura cel·lular tancada, pròpia d'espumes molt estabilitzades.^{8,2,,9} En aquestes espumes és necessari un trencament mecànic de les parets cel·lulars a fi d'obtenir una espuma flexible i evitar el fenomen de l'encongiment.

Respecte la mida de les cel·les, s'obté un valor de 929 μm per a **017**, 1924 μm per a **015**, 1162 μm per a **008** i 1013 μm per a **016**.



Gràfica VI-1: Evolució de la mida de les cel·les respecte la relació [w/x] en surfactants per aplicació en poliuretà flexible de tipus bloc.

La tendència presentada en la Gràfica VI-1 indica que en augmentar la relació **[w/x]**, disminueix la mida de les cel·les, però la disminució s'alenteix per valors elevats de **[w/x]**. Assaigs d'aplicació de surfactants amb una relació **[w/x]** alta han mostrat que la disminució en la mida de la cel·la s'atura i s'inverteix la tendència, essent el rang on aquesta relació és aproximadament constant el més adequat en el disseny d'estructures surfactants.

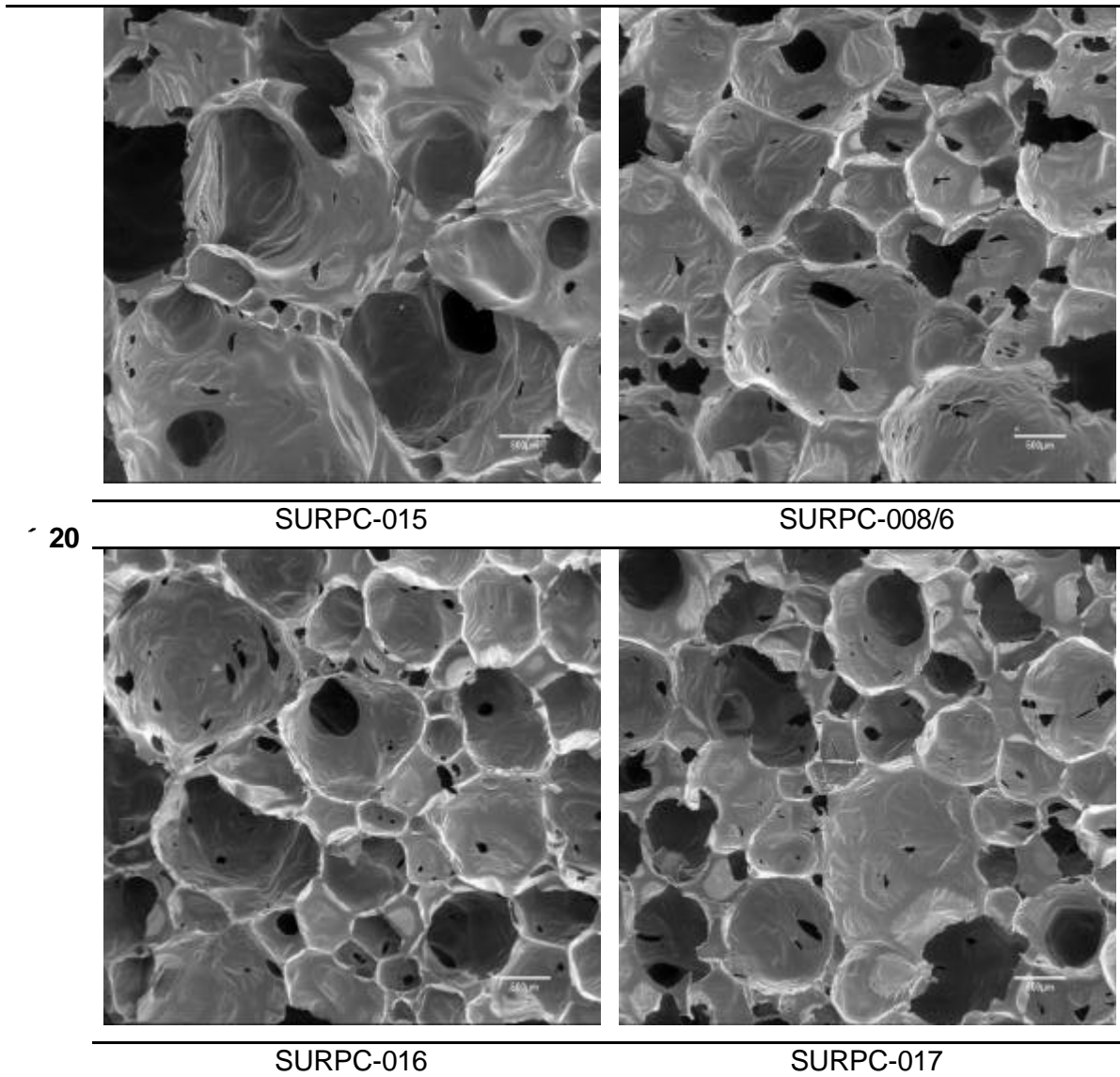


Figura VI-8: Fotografies a 20 augments (SEM) de les cel·les d'espumes de poliuretà emprant 4 surfactants diferents.

Per microscòpia electrònica de rastreig no únicament s'assoleix la caracterització de les cel·les. Un anàlisi detallat de les parets cel·lulars mostra uns detalls importants del procés d'espumació.

S'observa la manca de línies de tensió en la part central de la paret de la cel·la (Figura VI-10). Aquesta apareix totalment llisa, sense estries, mentre que si s'observen en els vèrtexs (Figura VI-9), on clarament apareixen unes línies que s'orienten perpendicularment al centre de les cel·les veïnes.

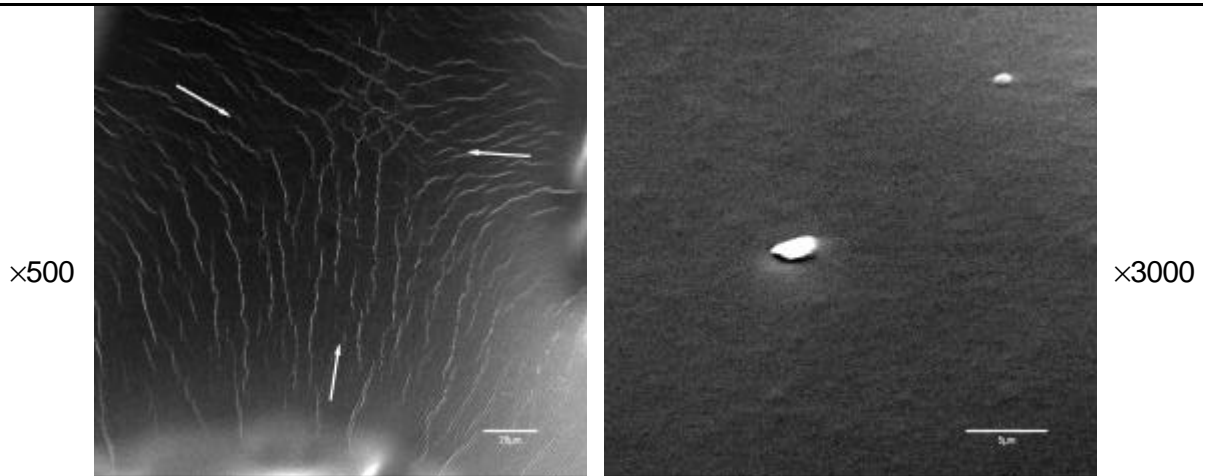


Figura VI-9

Figura VI-10

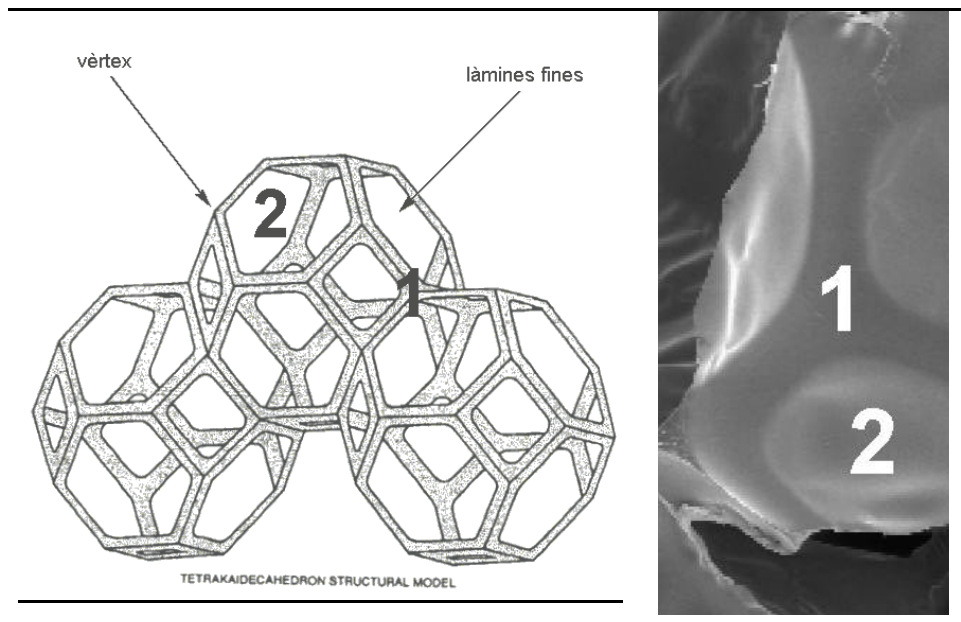


Figura VI-11: Esquema de l'estructura cel·lular. 1 indica un vèrtex entre cel·les, 2 indica la paret cel·lular.

En la Figura VI-9, les zones clares indiquen la proximitat de l'interior de la cel·la. Les fletxes indiquen la direcció de creixement de les cel·les i la compressió originada en els vèrtexs degut al contacte amb les altres cel·les en procés de creixement.

En la Figura VI-10 les dues zones blanques són petites imperfeccions de la cel·la, possiblement, petits fragment d'espuma originats per el tall de l'espuma.

VI.4 EXPERIMENTAL.

VI.4.1 MÈTODES GENERALS.

Microscòpia electrònica de rastreig (“SEM, scanning electron microscopy”), ZEISS, DSM 960A, voltatge acceleració 15 KV. Es tallen les espumes i es recobreixen amb una làmina d'or.

Els assaigs d'espumació es porten a terme segons: 1.- Mescla del/s poliols, l'aigua, els catalitzadors amínics, els catalitzadors organometàlics, els additius d'encreuament i els surfactants. Agitació de la mescla durant 10 s a 2000 r.p.m. 2.- Es pesa la quantitat necessària d'isocianat, en funció de l'índex de la formulació (relació molar entre la mescla de poliols i l'isocianat). 3.-Es pesa la quantitat de la mescla de poliols en un vas de polietilè. S'afegeix l'isocianat i es mescla durant 2-5 s a 2000 r.p.m. La durada de l'agitació es fa en funció del grau de catàlisi de la reacció d'espumació. 4. - S'aboca la mescla líquida en un recipient de polietilè (vas, superfície, etc.) que no presenta afinitat per l'espuma de poliuretàn curada i es pot arrencar fàcilment.

Mesura de la mida de les cel·les. Les fotografies del microscopi de rastreig han estat tractades amb el programa Quartz PC Lite Version 5.1, que permet importar les imatges mantenint la relació de mida. El calibratge s'efectua al Servei de Microscòpia de la UdG. S'escullen 20 cel·les aleatòriament i se'n calcula el valor mitjà de la mida.

VI.4.2 DISSOLVENTS I REACTIUS.

La formulació de poliuretàn rígid ha estat subministrada per una empresa del sector sense surfactant de silicona. Les característiques d'aquesta formulació són l'ús de MDI/MDI-polimèric com a isocianat i una relació en pes poliols/isocianat 100/177. Els resultats presentats en aquest treball contenen un 0.5% de surfactant.

El blanc (formulació sense surfactant) presenta un col·lapse important de l'espuma, amb zones molt desordenades.

Similarment, l'assaig d'espumació afegint PS1000-[50] es compta de surfactant provoca un col·lapse total de l'espuma. Afegir un poliglicol no altera el resultat obtingut en absència de surfactant.

La formulació de poliuretà flexible han estat preparada a l'empresa Productos Concentrol, segons les formulacions proporcionades per REPSOL QUÍMICA.

ALCUPOL P2321	45.45
ALCUPOL F3541	55.55
Aigua	3.5
DABCO 33LV	0.36 (1,4-diazabicyclo[2,2,2]octà)
Dietanolamina	2.0
KOSMOS 29	0.07 (Octoat d'estany)
Surfactant	1.0
TDI (Índex 110)	45.9

Índex: és la relació molar entre la quantitat estequiomètrica d'isocianat (Índex 100) i la que realment s'afegeix (Índex 110, excés d'isocianat $\times 1.1$)

VI.5 ANNEX.

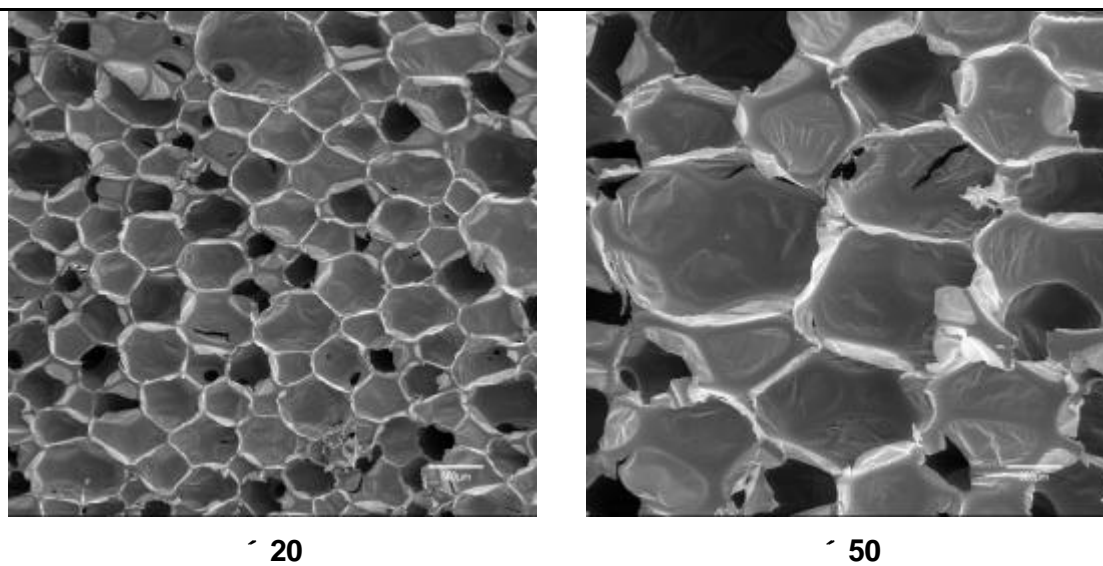


Figura A. VI-1: Tall vertical inferior de l'espuma de poliuretà rígid obtinguda emprant el surfactant 002, a diferents augments. La direcció de creixement ha estat → .

VI.6 BIBLIOGRAFIA.



-
- ¹ D. Reed, *Urethanes Technol.*, **1995**, 12, 22.
- ² X. D. Zhang, C. W. Macosko, H. T. Davis, A. D. Nikolov, D. T. Wasan, *J. Colloid Interface Sci.*, **1999**, 215, 270.
- ³ B. D. Kaushiva, S. R. McCartney, G. R. Rossmly, G. L. Wilkes, *Polymer*, **2000**, 41, 285.
- ⁴ (a) J. P. Armistead, G. L. Wilkes, R. B. Turner, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1988**, 35, 601; (b) R. Neff, A. Adedeji, C. W. Macosko, A. J. Ryan, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, **1998**, 36, 573.
- ⁵ W. Li, A. J. Ryan, I. K. Meier, *Macromolecules*, **2002**, 35, 6306.
- ⁶ R. Herrington, K. Hock, eds., *Flexible polyurethane foams*, Dow Plastics, Midland, MI, **1991**.
- ⁷ El càlcul de la mida de les cel·les s'ha detallat en l'apartat experimental.
- ⁸ T. Housel, *Urethanes Technol.*, **2001**, 18, 40.
- ⁹ R. M. Hill, S. A. Snow, R. E. Stevens, *Silicone Surfactants*, Ed. New York, **1999**, 86, 137.

VII CAPÍTOL VII. CONCLUSIONS.

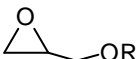
CONCLUSIONS

CAPÍTOL III

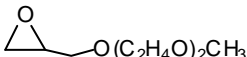
- 1.- S'ha assolit la introducció en condicions senzilles d'un grup al·lil sobre les posicions hidroxíliques en poliglicols monohidroxi terminals mitjançant una variant de la coneguda reacció de Williamson de síntesi d'èters. Els elevats rendiments junt amb uns requeriments sintètics assequibles permeten un escalat industrial del procés.
- 2.- Mitjançant diferents tècniques s'assoleix la caracterització dels poliglicols al·lílics obtinguts. Es comprova la introducció total del grup al·lil sobre el grup hidroxil i es troba el PM mitjà per anàlisi de grups terminals ($^1\text{H-RMN}$) i en aquells poliglicols volàtils, es comprova el grau de polimerització i el PM mitjà per GC.
- 3.- Es caracteritza la microestructura polimèrica dels copolímers polietilenglicol-polipropilenglicol per $^{13}\text{C-RMN}$. Es comprova que els copolímers emprats en aquest treball han estat obtinguts mitjançant la copolimerització conjunta dels

monòmers òxid d'etilè () i òxid de propilè ().

- 4.- S'assoleix la introducció d'un grup benzil i un grup piridina sobre la posició hidroxílica lliure d'un polietilenglicol de fórmula $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2(\text{OC}_2\text{H}_4)_{11}\text{OH}$. Ambdós grups són exemples de diferents estructures que poden ser introduïdes en aquest tipus de poliglicols aprofitant un punt de diversitat molecular.
- 5.- S'assoleix la síntesi i es presenta la caracterització acurada de noves molècules

amb un grup epòxid (). Aquests nous epòxids poden substituir o complementar els tradicionals epòxids emprats en l'obtenció d'estructures poliglicòliques.

- 6.- Han estat sintetitzades i caracteritzades noves estructures poliglicòliques ramificades a partir de la polimerització aniónica en condicions anhidres d'un

dels nous epòxids,  .

- 7.- La introducció del grup al·lil sobre el grup hidroxil terminal de les noves estructures poliglicòliques ramificades converteix aquests polímers en substrats insaturats, essent possible la seva reacció amb grups Si-H per originar noves estructures surfactants.

CAPÍTOL IV

- 1.- S'obtenen i caracteritzen polímers d'estructura poli(dimetilsiloxà) per polimerització aniónica d'obertura d'anell. L'ús de clortrimetilsilà com a agent terminador porta a la síntesi d'estructures ${}^{\text{nBu}}\text{MD}_x\text{M}$, mentre l'ús de clordimetilsilà porta a la síntesi d'estructures ${}^{\text{nBu}}\text{MD}_x\text{M}^{\text{H}}$, precursors de surfactants de tipus AB. Es presenta un estudi cinètic preliminar de la reacció.
- 2.- S'obtenen una gran varietat d'estructures copolimèriques PDMS-co-PHMS per reacció de polimerització per equilibració àcida, copolímers precursors d'estructures surfactants de tipus $\text{B}[\text{A}_y]$. L'ús de condicions de reacció suaus, l'accessibilitat dels reactius de partida i la possibilitat d'una recuperació efectiva del catalitzador àcid permeten un escalat industrial de la reacció.
- 3.- Es presenta una nova caracterització d'aquests copolímers. Mitjançant GC i MALDI-TOF-MS es presenten les distribucions bivariants d'aquest copolímers, representant conjuntament el grau de polimerització i el nombre d'una de les unitats monomèriques, D^{H} . Els resultats mostren que el percentatge d'unitats D^{H} és constant al llarg de la cadena polimèrica. Aquest resultat concorda amb una distribució aleatòria dels monòmers al llarg de la cadena.
- 4.- Per ${}^{29}\text{Si}$ -RMN i emprant una seqüència INVGATE que permet la integració de les senyals es comprova la distribució aleatòria dels monòmers al llarg de la cadena polimèrica.
- 5.- El grau de substitució dels copolímers $[\text{D}^{\text{H}}/\text{D}]$ es calcula per ${}^1\text{H}$ -RMN i per ${}^{29}\text{Si}$ -RMN, mentre que el PM es troba per GC i per ${}^{29}\text{Si}$ -RMN. Els resultats experimentals obtinguts són similars als teòrics predits per les relacions molars entre els reactius.
- 6.- Per cromatografia GPC es comprova que entre copolímers d'igual PM teòric no existeixen diferències importants en el PM experimental, malgrat que no s'obtenen valors de PM absolut en emprar-se patrons de poliestirè.

CAPÍTOL V

- 1.- La reacció d'hidrosililació s'ha mostrat efectiva en l'obtenció d'un enllaç Si-C estable a la hidròlisi, requeriment necessari en la majoria de surfactants.
- 2.- La modelització de la reacció d'hidrosililació emprant tres silans diferents ha permès comprovar l'efecte electrònic dels substituents sobre el Si en la reacció d'hidrosililació. S'ha comprovat que els substituents electronegatius afavoreixen

la reacció d'hidrosililació, mentre grups electrodonadors tenen un efecte contrari. La reacció d'isomerització del grup al·lílic als dos grups vinílics és afavorida emprant silans poc reactius a la hidrosililació. A destacar que els resultats presentats estan en concordança amb els detallats en la literatura per compostos similars.

- 3.- S'han caracteritzat els compostos model obtinguts, així com els compostos originats per reaccions secundàries associades com la isomerització i la hidròlisi i condensació de silanols.
- 4.- S'han avaluat tres catalitzadors de platí, un d'heterogeni, Pt/C 5% i dos d'homogenis, el catalitzador de Speier i el catalitzador de Karstedt. S'han detectat diferències importants en els productes obtinguts amb aquests diferents catalitzadors.
- 5.- S'ha estudiat la importància de reaccions secundàries com la O-sililació, la hidrogenació de substrats al·lílics, la isomerització i la hidròlisi àcida de substrats vinílics, modelitzant aquestes reaccions i caracteritzant els productes obtinguts. La caracterització de molècules model ha estat una eina de gran ajuda en la caracterització de les corresponents molècules polimèriques.
- 6.- Es presenten resultats que indiquen un efecte estèric en el mecanisme de reacció d'hidrosililació emprant el catalitzador Pt/C 5%. La reacció d'isomerització és afavorida en el cas d'emprar substrats al·lílics en què el darrer monòmer de la cadena contingui un grup carboni secundari en posició α a l'oxigen al·lílic, mentre que si es tracta d'un carboni terciari la dificulta, recuperant-se majoritàriament el grup al·lílic no isomeritzat al final de la reacció.
- 7.- S'ha caracteritzat una nova estructura acetal de PM baix i s'ha presentat un mecanisme que n'explica la formació. La formació d'estructures de tipus acetal ha estat detectada emprant el catalitzador de Speier, de marcat caràcter àcid.
- 8.- S'ha assolit la síntesi i caracterització d'estructures surfactants AB, ABA i B[Ay] per reacció d'hidrosililació entre els substrats poliglicòlics al·lílics i polisiloxans hidrur reactius.

CAPÍTOL VI

- 1.- L'avaluació de surfactants en diferents formulacions de poliuretà permet una optimització estructural d'aquests. La versatilitat assolida en la modificació de diferents paràmetres estructurals permet el disseny de nous surfactants d'estructura adient per diferents formules de poliuretà

- 2.- S'ha emprat la microscòpia electrònica de rastreig per l'estudi acurat de la distribució, uniformitat i mida de les cel·les obtingudes en diferents espumes de poliuretà