

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA

DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

" PROPIEDADES Y SINTESIS DE POLISILOXANOS"

315

JOSEFINA RUIZ VILLANUEVA

Q U I M I C O

-1974-



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

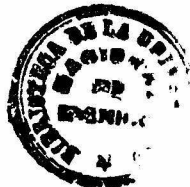
DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

TESTS
DATE 1992
FACILITY
PROC 412 297

291



QUIMIO

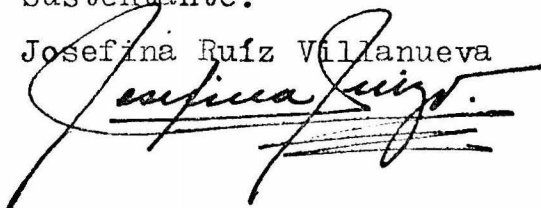
JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE
SEGUN EL TEMA

Presidente	Dr. FRANCISCO ESPARZA HERRADA
Vocal	Dr. HELIO FLORES RAMIREZ
Secretario	I.Q. MARTHA RODRIGUEZ PEREZ
1er. Suplente	Quim. PAULINA SANCHEZ GARCIA
2do. Suplente	Quim. EMMA GARCIA FIGUEROA


Sitio donde se desarrolló la Tesis:
División de Estudios Superiores de
la Facultad de Química.
U.N.A.M.

Sustentante:

Josefina Ruiz Villanueva



Asesor del Tema:



Dr. Francisco Esparza Herrada.

A WILLY

A MIS PADRES CON TODO MI
AGRADECIMIENTO Y CARINO.

A MIS HERMANOS
EUSTASIO
ELIGIO
ANTONIO
ROBERTO
RAUL Y MA. INES

A MI TIO MIGUEL.

A MIS AMIGOS.

A LA R. M. CARIDAD GARIBAY O.
CON GRATITUD.

MIS PROFUNDOS AGRADECIMIENTOS AL
DR. FRANCISCO ESPARZA HERRADA POR
SU GENEROSA AYUDA EN LA DIRECCION
DEL PRESENTE TRABAJO .

C O N T E N I D O

- I.- INTRODUCCION
- II.- PROPIEDADES DE POLISILOXANOS QUE DEPENDEN DE LA NATURALEZA DE LOS ENLACES QUIMICOS.
- III.- RESISTENCIA DE LOS POLISILOXANOS A LA FLAMA Y A ELEVADAS TEMPERATURAS
- IV.- VOLATILIDAD Y PUNTOS DE EBULLICION
- V.- EXPANSION TERMICA
- VI.- CONDUCTIVIDAD TERMICA Y VISCOSIDAD
- VII.- ESTRUCTURA MOLECULAR Y PROPIEDADES DEPENDIENTE DE ESTA.
- VIII.- PROPIEDADES DE SUPERFICIE
- IX.- PROPIEDADES A BAJAS TEMPERATURAS
- X.- CARACTERISTICAS DE SOLUBILIDAD
- XI.- SINTESIS
- XII.- INDICE DE TABLAS
- XIII.- INDICE DE FIGURAS
- XIV.- BIBLIOGRAFIA

I N T R O D U C I O N .-

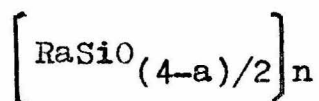
Los compuestos organosilícicos en los últimos tiempos han tenido un desarrollo industrial muy importante. Debido a ésto, se ha hecho una revisión de sus propiedades y así poder hacer en lo futuro una investigación más profunda, de acuerdo con los avances de la Química Inorgánica.

Los compuestos organosilícicos son todos aquellos compuestos que tienen unido al átomo de silicio, cuando menos un grupo orgánico ya sea directamente o por medio de un átomo de carbono.

Estos compuestos se dividen en grupos de acuerdo a los grupos funcionales que tengan ya sean: silicones, silanos, clorosilanos, alcoxisilanos, etc. Se dá el nombre de silicón a polímeros con uniones silicio-oxígeno-silicio, de siláno a aquellos que tienen enlace silicio-hidrógeno, etc.

Los diferentes tipos de siloxanos se han clasificado en: Elastómeros, fluidos siliconados y Resinas de acuerdo con su estructura molecular.

La constitución de los polisiloxanos puede ser representada por la fórmula:



H I S T O R I A .-

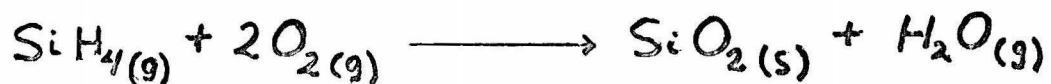
En el año de 1963 fué sintetizado el primer compuesto organosilícico, por Friedel-Crafts a partir de tetracloruro de silicio y dietil Zinc. Hacia 1900 Frederic S Kipping y sus colaboradores de Nottingham Inglaterra, hicieron posible la obtención de estos compuestos gracias al reativo de Grignard. En el periodo de 1901 a 1944 hicieron unos cincuenta informes acerca de estos compuestos y comenzaron a darles el nombre de silicones o silicocetonas a tipos de material que se asocian con estos compuestos, ya que la estructura de estos compuestos organosilícicos eran similares a las cetonas; pero difieren de éstas porque el oxígeno de las silicocetonas no está unido a una doble ligadura, con el átomo de silicio; sino que forma puentes entre los átomos del silicio, es decir Si-O-Si y no, $R_2Si=O$. Sin embargo todos los compuestos: fluidos siliconados, elastómeros, resinas, etc. comercialmente tienen el nombre de silicones. En 1931 J.F.Hyde sintetizó las resinas, esenciales para la fabricación de fibra de vidrio y una serie de fluidos siliconados, de mucha importancia comercial. En el año de 1938 y los siguientes, R.R.McGregor completó los trabajos fabricando series de polidimetilsiloxanos fluidos. En 1945 Rochow dió una síntesis directa de organosilanos al tratar el pasado de vapor sobre silicio calentando con catalizador. Con esto, se abrió un amplio campo para el desarrollo industrial de los polisiloxanos (14,32,49).

G E N E R A L I D A D E S .-

El silicio es el segundo miembro de los elementos que forman el IV grupo de la tabla periódica, pertenece a la misma familia del carbono y en ciertos casos, es posible preparar compuestos del silicio análogos a los del carbono.

El elemento silicio muestra algunas propiedades químicas importantes diferentes con respecto al carbono.

Mientras que en el carbono predominan los enlaces C-C y C-H, en los compuestos del silicio son los enlaces Si-O, Si-Si y Si-H los que están favorecidos termodinámicamente. El gas metano CH₄ es estable a temperatura ambiente, mientras que el silano SiH₄ no lo es y experimenta una combustión espontánea.



En los compuestos orgánicos abundan los compuestos que contienen enlaces covalentes dobles, entre el carbono y el oxígeno, mientras que solo se han caracterizado unos cuantos compuestos del silicio con estos enlaces. (36)

Bajo condiciones ordinarias el CO₂ es una molécula gaseosa lineal no polar; en las mismas condiciones el SiO₂ es una molécula gigante no polar que se encuentra en la naturaleza como arena, cuar-

zo, pedernal; o cuando está coloreada por impurezas, constituye el ágata, apolo, amatista ó onix.

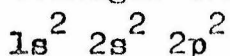
El $\text{CH}_3\text{-Si}$ es resistente a la oxidación, pero no el $\text{C}_6\text{H}_3\text{-Si}$. El enlace C-Si no es afectado por el agua, pero el enlace $\text{CH}\equiv\text{C-Si}$ si se rompe con el agua fría.

El SiCl_4 reacciona con el agua mientras que el CCl_4 no lo hace(14).

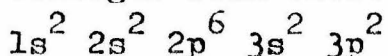
En la unión C-Si la nube electrónica está más desplazada hacia el carbono por ser más electronegativo.

Se supone que muchas diferencias observadas pueden ser explicadas, por la disponibilidad de orbitales 3d vacantes, que no tienen mucha más energía que los orbitales 3p, ya ocupados en el silicio. Mientras que en el carbono los primeros estados de energía utilizables, más allá de los orbitales 2p, que ya están ocupados, son los orbitales 3s los cuales tienen mucho mayor energía(38).

Configuración electrónica del carbono:



Configuración electrónica del silicio:



PROPIEDADES DE LOS POLISILOXANOS.-

Los polisiloxanos se caracterizan por las propiedades químicas, mecánicas y eléctricas que no son comunes en otros tipos de polimeros. Están formados por silicio y grupos metilo y fenilo. Son relativamente estables a altas temperaturas, insolubles en agua, inertes a muchos agentes iónicos alta fuerza reológica y poca pérdida de poder.

PROPIEDADES QUE DEPENDEN DE LA NATURALEZA DE LOS ENLACES QUIMICOS.-

El carbono y el silicio son dos elementos muy similares, ésto se hace notar por lo siguiente: los dos elementos tienen una valencia normal de cuatro, los 2 pueden completar su octeto en algunos compuestos como en el ión hexafluoruro de silicio SiF_6^{2-} en donde tiene un número de coordinación de seis. Sin embargo la fuerza de unión, longitud de enlace y naturaleza iónica son diferentes para los compuestos del carbono y del silicio⁽⁴⁹⁾.

En la lista de energías promedio de enlace de Si, O, N y halógenos, se vé que todos los enlaces del silicio son fuertes. Por ejemplo el enlace Si-O especialmente, es mucho mas fuerte que el enlace C-O; por esta causa los polisiloxanos son estables a elevadas temperaturas.

TABLA I

Enlace	Energía	Enlace	Energía
Si-Si	53	C-C	82.6
Si-C	78	-	--
Si-O	106	C-O	85.5
Si-H	76	C-H	98.7
Si-N	--	C-N	72.8
Si-F	135	C-F	116.0
Si-Cl	91	C-Cl	81.0
Si-Br	74	C-Br	68.0
Si-I	56	C-I	51.0

ENERGIAS DE ENLACE (Kcal/mol)

La energía utilizada para formar el enlace Si-Si para pasar a un enlace Si-O es de 53 Kcal/mol, mientras que la energía para pasar de un enlace C-C a uno C-O es de sólo 3 Kcal/mol⁽³⁴⁾ de aquí la facilidad de oxidación de los polisiloxanos. La energía que se libera para pasar del enlace Si-Br a un enlace Si-O es también grande, explica la gran sensibilidad para la hidrólisis de los halosilanos, pero no en los compuestos halogenados del carbono.

El silicio es un elemento más electronegativo que el carbono. Pauling⁽³⁴⁾ les dió el valor para Si=1.8, C=2.5, O= 3.5. Dos ecuaciones basadas en el reparto

desigual de electrónes en una molécula, sirven para relacionar el caracter iónico de un enlace covalente; se basan en las diferencias de electronegatividades de los átomos enlazados. Pauling, Hannay y Smyth⁽²¹⁾ han dado datos para el caracter iónico relativo del enlace Si-elemento, comparado con el correspondiente enlace C-elemento. En la tabla II se nota el caracter iónico pronunciado en el enlace Si-O de 37.51 % comparado con el enlace C-O de 20-22 % y el enlace no iónico C-C, es una fuente de propiedades de los siloxanos como: estabilidad térmica, facilidad de arreglos ácido-base-catalizador y propiedades ópticas.⁽²⁵⁾ El enlace Si-O es altamente más polar que el enlace C-O y menos iónico que el anterior debido a que el enlace Si-O forma uniones p_{π} y d_{π} (51, 53):

TABLA II

Enlace	$(X_a - X_{Si})$	% de caracter iónico		Enlace	$(X_a - X_C)$	% de caracter iónico	
		a	b			a	b
Si-C	0.7	12	13	--	--	--	--
Si-O	1.7	51	37	C-O	1.0	22	20
Si-H	0.3	3	5	C-H	- 0.4	4	7
Si-N	1.2	30	24	C-N	0.5	7	9
Si-F	2.2	70	52	C-F	1.5	43	32
Si-Cl	1.2	30	24	C-Cl	0.5	7	9
Si-Br	1.0	22	20	C-Br	0.3	3	5
Si-I	0.7	12	13	C-I	0.0	0	0

CARACTER IONICO PARCIAL DE VARIOS ENLACES DE SILICIO Y CARBONO. (49)

$$\text{Caracter iónico} = 0.16 (X_a - X_b) + 0.035 (X_a - X_b)^2$$

X_a y X_b son las electronegatividades relativas de Pauling (21).

DISTANCIAS DE ENLACE.-

Otra causa para la naturaleza iónica de los enlaces Si-O y Si-C en siloxanos se tiene en las distancias de enlace. El radio atómico del silicio es de 1.17 \AA , el del carbono de 0.77 \AA . y el del oxígeno de 0.66 \AA (34).

TABLA III

<u>Enlace</u>	<u>Å</u>
Si-O	1.83
Si-C	1.94
C-O	1.43
C-C	1.54

DISTANCIAS DE ENLACE (49).

Las distancias de enlace para Si-O tomada de un siloxano, es considerablemente menor que en el enlace iónico o el doble enlace.

El carácter parcial del doble enlace $d_{\pi}-p_{\pi}$ ha sido atribuido a la longitud de enlace en los siloxanos. El anión silaciclopentadieno en un sistema aromático que contiene silicio se ha visto la existencia de reso_

nancia considerable de estabilización y el carácter parcial del doble enlace entre el silicio y el carbono (6).

RESISTENCIA DE LOS POLISILOXANOS A LA FLAMA Y A LAS ALTAS TEMPERATURAS.-

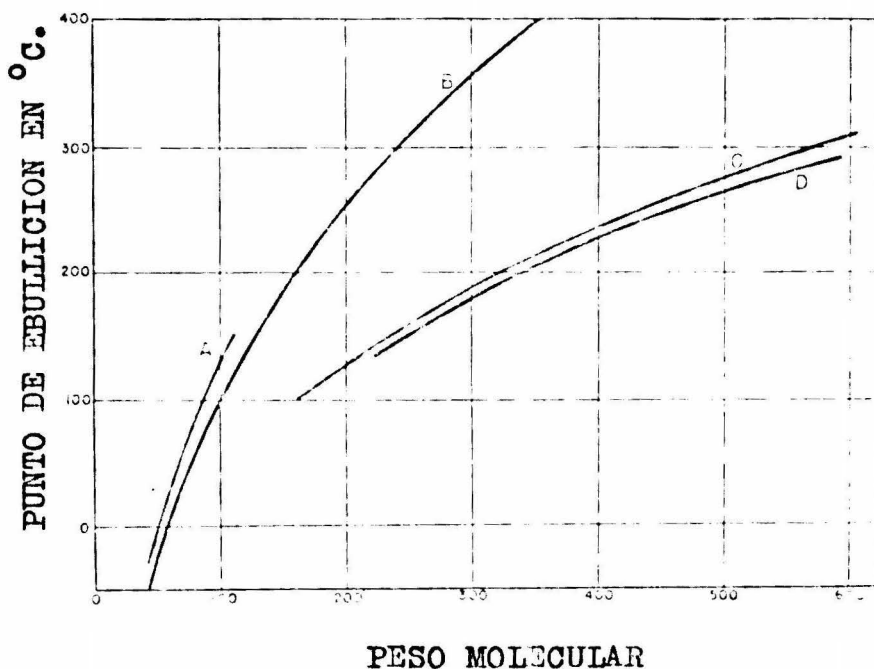
Una de las propiedades más importantes de los siloxanos, es su resistencia al calor. Las energías de enlace y aumento de carácter iónico en el enlace Si-O contribuyen a la estabilidad térmica de estos compuestos. En el alto vacío, en atmósfera inerte y en condiciones rigurosamente limpias y altamente puras, los polisiloxanos son estables a temp. de 350-400°. Cuando los enlaces de los siloxanos se rompen se recombinan y dan lugar a productos volátiles. El dimetilpolisiloxano con una viscosidad de 100 sc tiene una importante área de estabilidad en grandes periodos de tiempo a temp. de 200°. La estabilidad térmica no solo depende de la energía de las fuerzas iónicas o de los enlaces involucrados, sino también de la densidad de los polímeros ya sean fluidos, elastómeros o resinas; el medio ambiente y el tiempo también limitan su estabilidad. El medio ambiente abarca varios parámetros como son: mezclas, estabilidad hidrolítica, oxígeno y otras especies oxidantes, inhibidores, arreglos catalíticos y trazas de impurezas. Los sustituyentes fenilo en el silicio en lugar de los sustituyentes metilo mejoran la estabilidad térmica de los polímeros (49).

Los más simples siloxanos, no son quemados fácilmente en condiciones normales, tienen un punto de ignición,

pero no un punto de flama definitivo, el calor externo debe de ser renovado constantemente para poder ser quemados. Esto no es sorprendente cuando se considera que en un siloxano el silicio está en medio ya oxidado a SiO_2 . Los polisiloxanos de peso molecular más elevado no se queman por si solos, pero sufren una despolimerización térmica para producir más silicones volátiles los cuales pueden ser quemados. La substitución del hidrógeno por grupos metilo aumentan grandemente la facilidad de combustión.

VOLATILIDAD Y PUNTO DE EBULLICION.--

Algunos polisiloxanos son líquidos volátiles que se separan fácilmente por destilación a presión atmosférica. El punto de ebullición de polímeros cíclicos son un poco más bajos que los puntos de ebullición de los correspondientes polímeros lineales que contienen el mismo número de átomos de silicio. Esta diferencia no es debida a la forma de la molécula, sino probablemente al peso molecular de la misma. (49)

FIGURA 1

PUNTO DE EBULLICION DEPENDIENTE DEL PESO MOLECULAR (25).

La gráfica muestra la variación del punto de ebullición con el peso molecular de hidrocarburos y polímeros dimetilsiloxanos representativos. Para polímeros del mismo peso molecular el punto de ebullición es bajo. Los silicones muestran coeficientes pequeños de la elevación del punto de ebullición con el aumento del peso molecular comparado con lo que se refiere a polímeros hidrocarbonados⁽⁵²⁾.

La curva A representa el aumento del punto de ebullición de los cicloalcanos; la B de hidrocarburos normales; la C representa $\text{Me}_3\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_x\text{SiMe}_3$ lineales; D representa $(\text{Me}_2\text{SiO})_x$ cíclicos⁽²⁵⁾.

Las curvas de presión de vapor fueron obtenidas por abatimiento de siloxanos asociados.

Para cíclicos D_n donde n vale de 4 a 8 y la T en °K

$$\log P_c = 7.07 - \frac{1190}{T} + \left[0.265 - \frac{249}{T} \right] n$$

Para siloxanos lineales $\text{MD}_{n-2}^{\text{M}}$ donde n vale de 5 a 11

$$\log P_l = 6.28 - \frac{1030}{T} + \left[0.443 - \frac{360}{T} \right] n$$

El calor latente de vaporización ha sido determinado en Kcal/mol

Para cíclicos, D_n , $\Delta H_{\text{vap}} = 5.45 + 1.35n$

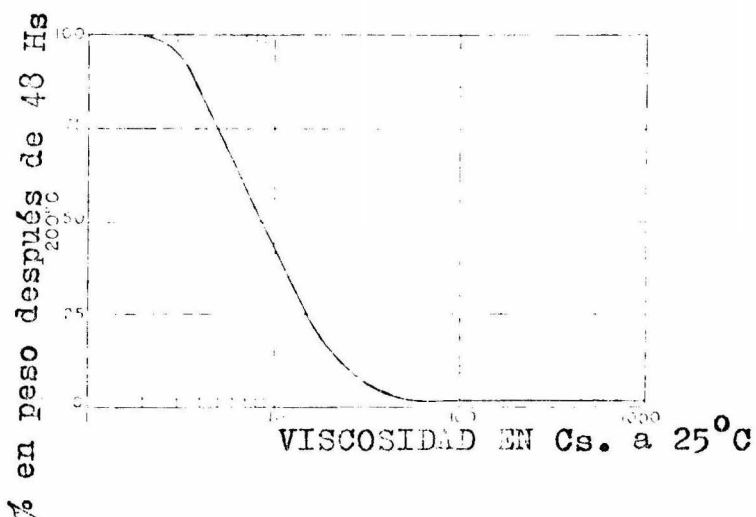
Para lineales, $\text{Md}_{n-2}^{\text{M}}$, $\Delta H_{\text{vap}} = 4.7 + 1.65n$

Con el número de unidades de dimetilsiloxi, es más

dificil la obtención del punto de ebullición de polímeros. Las mezclas de polímeros fueron entonces determinadas en función de su viscosidad. Los fluidos de 10 a 15 cs de viscosidad son difícilmente destilables al alto vacío. por encima de 59 cs de viscosidad son prácticamente no volátiles y no tienen un punto de ebullición verdadero.

La polimerización en fragmentos volátiles ocurre antes de que el punto de ebullición sea alcanzado.

FIGURA 2



RELACION DE VISCOSIDAD-VOLATILIDAD PARA POLIDIMETILSILOXANOS (49).

La gráfica ~~des~~ muestra la relación entre la volatilidad relativa y la viscosidad para los polímeros lineales por arriba de 1000 cs. Es de interés la aguda pendiente de la volatilidad con el aumento de la viscosidad. Los polímeros que tienen una viscosidad entre 50 cs, tienen insignificantes presiones de vapor y son esencialmente no volátiles. Polisiloxanos con viscosidades de 30,000 a más de 1000,000 cs a 25°C, tienen pérdidas de más de 2 % en peso después de 48 horas a 200°C. Posiblemente se deba a residuos silícicos volátiles.

Es interesante observar el efecto del átomo de oxígeno en un compuesto de silicio en su punto de ebullición comparado al efecto de otros grupos. En la siguiente tabla se muestra el efecto en el punto de ebullición cuando en oxígeno es reemplazado por un grupo amino metileno, azufre o fenileno. El punto de ebullición aumenta.

TABLA IV

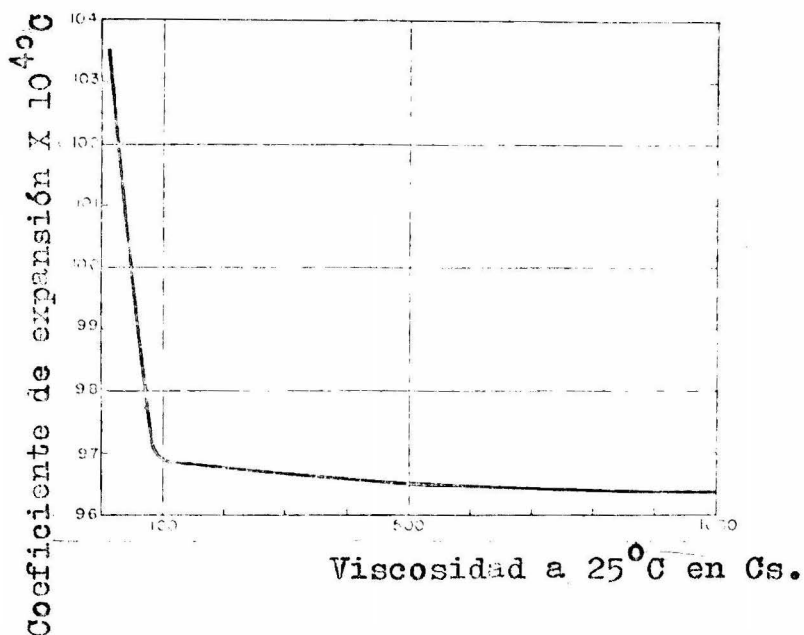
Grupo X	P.E. (°C a 760 mm)
-O-	100
-	113
-NH-	126
-CH ₂ -	134
-S-	163
<u>o, m, p, fenileno</u>	<u>230 a 240</u>

EFFECTOS DE CAMBIO DE COMPOSICION EN EL PUNTO DE EBULLICION DE Me₃Si-X-SiMe₃.

EXPANSION TERMICA.-

El efecto de expansión térmica decrece con el incremento de la viscosidad en los polisiloxanos. Algunos de estos coeficientes son del orden de magnitud de los del benceno y del etanol, otros tan grandes como los del mercurio y el agua. La substitución de grupos fenilo por grupos metilo hace decrecer el coeficiente de expansión térmica, si se substituyen por grupos etilo causa similar decrecimiento (25).

FIGURA 3



PARA $\text{Me}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_x\text{SiMe}_3$ de 25 a 100°C-

La figura 3 muestra el decrecimiento de expansión cuando aumenta la viscosidad de los polímeros dimetilsiloxanos lineales. Un agudo decrecimiento del coeficiente de expansión es notado con el incremento de la viscosidad. Tan severos comportamientos ayudan a ilustrar los efectos de viscosidad, de grupos terminales trimetilsiloxi⁽¹⁶⁾.

CONDUCTIVIDAD TERMICA Y VISCOSIDAD.-

La conductividad térmica de polimetilsiloxanos sube con el incremento de viscosidad. Con un nuevo aumento de viscosidad la conductividad térmica se transforma en constante. La figura 4 muestra datos representativos para cambios en conductividad térmica con respecto a la viscosidad⁽¹⁶⁾.

Algunas de las conductividades térmicas para polímeros dimetilsiloxanos, son de algún orden de magnitud a las del benceno y ligeramente menor que la de los alcoholes y solo una cuarta parte de la del agua.

Los datos de las figuras 4,5, y6 son de fluidos siliconados purificados, con distribución de pesos moleculares.⁽⁸⁾

Las propiedades físicas mostradas en la tabla V y la gráfica 6 muestran la conductividad térmica, de series de fluidos que aumentan con la viscosidad. Para miembros de bajas conductividades, la curva de conductividad térmica, resulta casi una recta. En la figura 4 se muestra la conductividad térmica de fluidos siliconados de altas viscosidades.⁽⁷⁾

TABLA V

Fluido	Viscosidad Cs 100 ^o F	Gravedad espe cífica 68/68 ^o F	Ind. de R. 77 ^o F	C.E. 80 ^o F BTU/lb ^o F
SF-96(40)	40	0.964	1.4022	0.374
SF-96(100)	100	0.965	1.4030	0.370
SF-96(300)	300	0.967	1.4034	0.366
SF-96(1000)	1,000	0.969	1.4036	0.352
201-17-763	28,160			
201-17-764	56,640			
201-17-765	102,400			

PROPIEDADES FISICAS DE FLUIDOS SILICONADOS. (16)

Viscosidad, Gravedad específica, Índice de refracción y Calor específico.

TABLA VI

Líquido	Temperatura °C	Kg (cal seg ⁻¹ °C ⁻¹)
Agua	20	1.43 X 10 ⁻³
Benceno	5	3.33 X 10 ⁻⁴
Metanol	--	4.95 X 10 ⁻⁴
Etanol	--	4.23 X 10 ⁻⁴
Glicerina	9-15	6.37 X 10 ⁻⁴

CONDUCTIVIDAD TERMICA DE LIQUIDOS COMUNES (49).

FIGURA 4

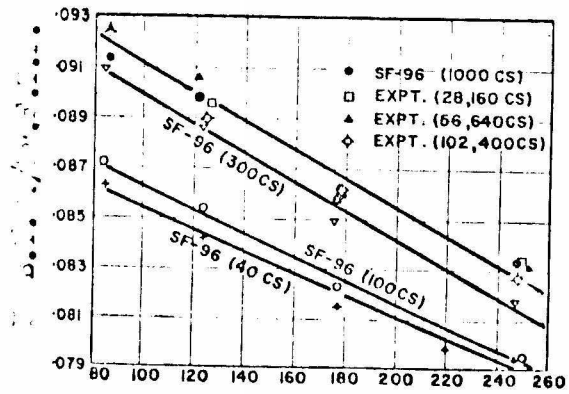


FIGURA 5

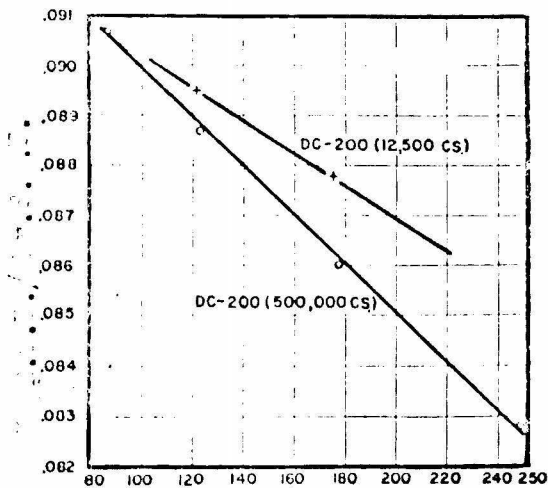
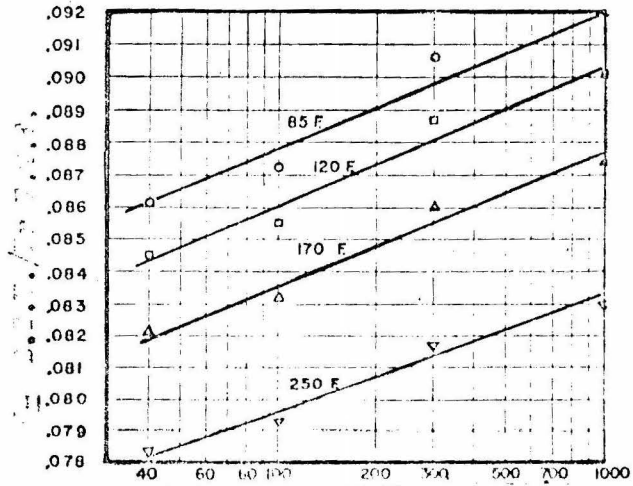


FIGURA 6



Viscosidad de 75 a 100 F.
 Que el coeficiente de fricción en función de
 la velocidad de flujo es dado por la ecuación (8)

ESTRUCTURA MOLECULAR Y PROPIEDADES DEPENDIENTES DE ESTA.

Algunas de las propiedades físicas de los polímeros como compresibilidad, coeficiente de viscosidad, temperatura y propiedades de superficie, han sido atribuidas a la estructura helicoidal muy regular de las moléculas y la baja fuerza de atracción entre ellas.⁽²⁴⁾ La forma de rollo de estas macromoléculas es más pronunciada a bajas temperaturas, si se aumenta la temperatura se forman estructuras abiertas provocando grandes interacciones y enredos.

Las substituciones de grupos voluminosos en las moléculas, impiden el enrollamiento. Las reducciones de fuerzas intermoleculares a causa de enrollamientos de la molécula impiden ser atribuidas a la compensación interna de dipolos y a la orientación exterior de los grupos metilo, capaces de interaccionar debilmente con las moléculas vecinas⁽¹²⁾. Se ha supuesto que a temperaturas y a presiones altas, compensan este efecto y no hay enrollamiento de las moléculas.

La facilidad de los polisiloxanos a enrollarse, en contraste con los hidrocarburos lineales o con los polímeros de tipo eter que poseen⁽¹⁷⁾ relativa estructura rígida, pueden ser atribuidas a la suavidad de los ángulos de enlace de los siloxanos. Los ángulos de enlace O-Si-O parecen ser constantes a $108-110^{\circ}$, para el ángulo

de enlace Si-O-Si se ha dado el valor de $104-108^\circ$ que han sido determinados por difracción de rayos X, espectro Raman, infrarrojo y medida del momento dipolo (15,18,19,20,23,30,31,42,43).

La flexibilidad de este ángulo deformado fácilmente se puede deber al enlace Si-O p-d y por la gran característica polar del enlace.

Se han hecho oposiciones a la estructura en hélice de la molécula por lo siguiente: a) En orden a alcanzar las propiedades observadas de los elastómeros polisiloxanos enrollados en hélice, con tantas unidades siloxano por vuelta, la distinción entre enrollamiento o cadena sería obscura. b) La viscosidad de varios polisiloxanos líquidos varía no solo con la temperatura, sino también por cadenas largas, aunque el volumen molar de Me_2SiO unidades en pequeños ciclos, es como en las moléculas lineales. c) Una estructura elicoidal no puede ser atribuida a las hélices cuando poseen coeficientes de temperatura de viscosidad similar a la de los polímeros lineales. (49)

Por otra parte, para la estructura helicoidal, de bajas atracciones de fuerzas intermoleculares puede ser debido al grande volumen molar del grupo Me_2SiO y de la libre rotación del enlace Si-C y Si-O.

Posibilidad de rotación de los silicenes.- Los bajos puntos de ebullición, pequeños coeficientes de temperatura de viscosidad de los silicenes, condujeron a

encontrar en los enlaces de siloxanos bajas fuerzas de cohesión. La estructura determinada para el cristal octametilspiro(5,5)pentasiloxano muestra consideraciones estructurales que dan una luz para desifrar conductas parecidas⁽⁴²⁾. El ángulo de enlace Si-O-Si aumenta por repulsión y resultan de carácter iónico los enlaces Si-O. Sauerer y Mead calcularon para el momento dipolo del hexametil tildisiloxano un ángulo de 160 ± 150 . Frevel reporta un anillo planar para el trimero cíclico $\left[(\text{CH}_3)_2\text{SiO} \right]_3$

Las distancias de enlace para Si-O son alrededor de 1.64 Å, en los silicatos inorgánicos es de 1.83 Å para el radio covalente Si-O y para Si-C es de 1.9 Å. Ya que las fuerzas de atracción entre moléculas varía inversamente con la distancia de separación entre ellas. Cualquier cosa que dé la tendencia a alargar la distancia intermolecular y por lo tanto a agrandar el volumen molar, hace que decrezcan marcadamente las fuerzas de atracción. El volumen molar es determinado en gran proporción por los grupos metilo que sobresalen. Experimentos de resonancia magnética nuclear, han mostrado que el grupo metilo rota alrededor del enlace Si-O como un paraguas, con un cierto valor de libertad. A causa de la rotación de los grupos metilo se requiere un espacio mayor que si no rotaran, por consiguiente ocupan un volumen molar grande y un poco de la pequeña atracción molecular correspondiente. Estudios en los cristales de octametilspiro(5,5)pentasiloxanos han mostrado que los grupos metilo son

completamente libres de rotación (42).

Debido a que el grupo $(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ se mueve libremente en la unión Si-O, la cadena siliconada es capaz de estirarse y cambiarse libremente. Las fuerzas intermoleculares de los hidrocarburos son mayores que las de los silicónes; en los hidrocarburos las moléculas están enrolladas y éstas configuraciones requieren de calor para cambiar su estructura. La flexibilidad de la cadena siliconada permite que se pueda comprimir fácilmente y además hay muy poco cambio en la viscosidad al cambiar la temperatura.

PROPIEDADES DE SUPERFICIE.-

La discusión de las propiedades de organosiloxanos en película, fueron observadas en interfase silicón-gas y silicón-agua.

De estas series de compuestos teniendo bajas viscosidades (5cs) comprenden rangos pequeños de peso molecular. La tensión de superficie y densidad para algunos dímeros, trimeros y tetrámeros lineales, polietilsiloxanos y polimetilsiloxanos así como productos de compuestos homólogos vienen dadas en las tablas VII, VIII, IX basandose en analisis de laboratorio; casi todas las medidas fueron tomadas a temperaturas constantes $20 \pm .2^{\circ}\text{C}$ h a una humedad relativa de 50 a 60%.

La tensión de superficie en aire se dá en la tabla VIII y IX, para los polimetilsiloxanos son muy bajas, para materiales de tales densidades y puntos de ebullición. Para las series de hidrocarburos alifáticos lineales, tienen un error, por lo que la curva se desplaza por encima de unas 10 dinas por centímetro que es una cantidad mayor que para las curvas de los polimetilsiloxanos. A temperatura ambiente, los silicones fluidos se disuelven regularmente un 25 % de su volumen (17).

TABLA VII

Identificación	Viscosidad Cs. a 25°C	<u>Substancias orgánicas</u>	
		Con átomo de Si ter minal.	Con otro átomo.
Polimetilsiloxa nos lineales.DC 500	todas viscosida des.	trimetil	metil
Siloxanos			
A ₁	13	trietyl	etyl
A ₂	50	trietyl	etyl
A ₃	158	trietyl	etyl
Polimetilfenil siloxanos.			
B ₁	3.5	1, fenil, 2 metil	
B ₂	27	trimetil	metil & fenil
B ₃	50	trimetil	metil & fenil
B ₄	50	no trimetil	metil & fenil
B ₅	102	trimetil	metil & fenil

 CLASIFICACION DE POLISILOXANOS.-

TABLA VIII

Compuesto	Tensión de superficie Dinas/cm	Tensión de superficie contra agua Dinas/cm	Densidad d_4^{20}
Dímero	15.7	---	0.7636
Trímero	16.96	---	0.8200
tetrámero	17.60	---	0.8536
Pentámero	18.10	---	0.8755
Hexámero	18.45	---	0.8910
Heptámero	18.60	---	0.9110
Octámero	18.82	---	0.9130
Nonámero	19.24	37.0	0.9173
Dodecámero	19.56	30.4	0.9314
Heptadecámero	19.87	27.3	0.9428
DC 500	15.7	39.9	0.7631

TENSION DE SUPERFICIE, TENSION INTERFACIAL CONTRA AGUA,
Y DENSIDADES DE POLIMETILSOLOXANOS.

Todos los valores se tomaron a 20°C, pero la viscosidad
a 25°C.

TABLA IX

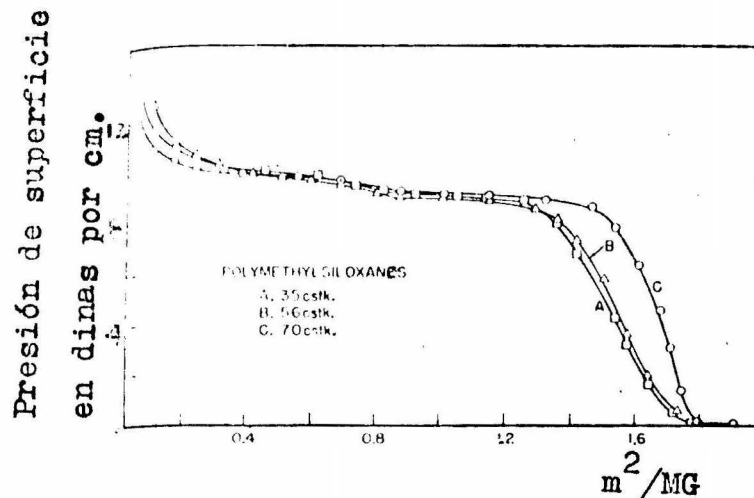
Fluido y viscosidad a 25°C	Temp. °C	Densidad	tensión de superficie	Coefficiente de expansión cubica x 10
Polimetilsiloxanos lineales				
Heptadecamero	20	0.9428	19.9	1.07
	35	0.9283	18.9	
DC500, 35 Cs.	5	0.9689	21.10	20.65
	10	0.9646	20.65	
Polietilsiloxanos lineales				
A ₁ , 13 Cs.	20	0.9535	23.3	0.87
A ₂ , 50 Cs.	35	0.9418	22.4	
Polimetilfenilsiloxanos				
B ₁ , 3.5 Cs	20	0.9809	29.6	0.87
B ₂ , 27 Cs.	35	0.9686	28.4	

EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA TENSION DE SUPERFICIE Y LA DENSIDAD EN VARIOS POLIORGANOSILOXANOS.

Relación de fuerza de area para polimetilsiloxanos.-

En la figura 7 se muestran las curvas de fuerza de area para unas series de fluidos DC 500 destilados a 20°C Las limitaciones de area son para silicones ligeros de diferentes viscosidades a causa de las diferentes viscosidades. No se pudieron comprimir más alla de 30 dinas/cm, hubo aumento en el area con descomposición y el punto de inflexión en la curva ocurrió muy cerca de otras curvas. De la proximidad de los puntos de inflexión en las curvas, se saca una evidencia para una similitud estructural de los compuestos. (17)

FIGURA 7



FUERZA DE AREA (17).

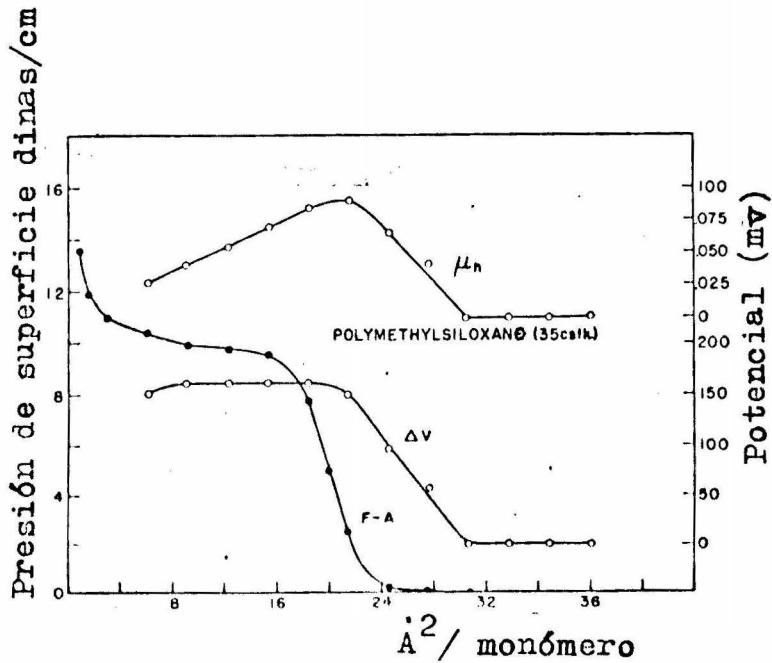
Después de un contacto de 24 horas en el agua la cuspide de la curva de la fuerza de area desaparece, ésto corresponde a la desaparición de la presión crítica.

En la gráfica 8 se dan curvas de potencia de area

tomadas a 5 y 38° determinandose el efecto de temperatura en el heptadecamero.

Los modelos de átomos de Fisher-Herschelder⁽¹⁷⁾ de los polimetilsiloxanos fueron hechos tomando modelos del silicio y algunos fueron construídos: a) asumiendo simetrias tetrahedral en los enlaces de valencia; b) en los radios de enlace de valencia de 1.17 Å y c) en el cálculo del diametro del átomo de oxígeno. Los polimetilsiloxanos pueden ser arreglados en forma de zig-zag con todos los átomos de silicio en linea, en el mismo plano y todos los grupos de hidrocarburos al otro lado del plano. Hund midió el volumen molar a 20°C de los polimetilsiloxanos y obtuvo un valor de 75.5[±].2 ml por gramo de peso molecular del monómero. La fuerza de area mostrada en la figura 8 para polimetilsiloxanos fluidos de 35 Cs. muestra la limitación de area de 22.9 sq Å; en base a las mediciones hechas por Hund, las curvas de fuerza de area para los DC 500, fueron expresadas en squeres Å unidad por monómero. Para polisiloxanos fluidos la limitade area es de 22.9 sq Å.

Los cambios de rearreglo, orientación molecular complícóla comprención del polisiloxano. Si los segmentos moleculares no son largos, un cambio en el arreglamiento de los átomos termina con un area de 16 sq Å aproximadamente El arreglamiento regular en zig-zag de la molécula, es posible para que el area ocupada por el monómero sea de forma pequeña aplastada con una altura de las moleculas de 7.9 Å.

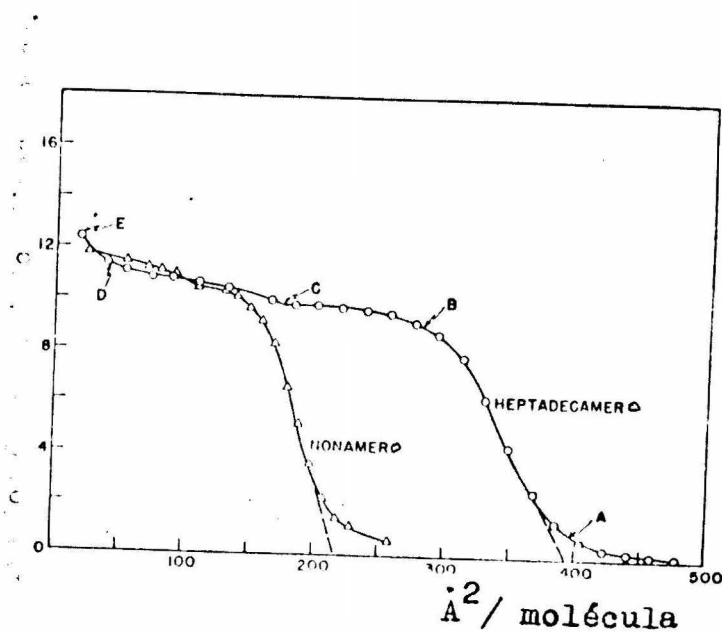


AREA DE FUERZA PARA FLUIDOS DC 500

La figura 9 muestra las curvas de fuerza de area de 20°C de heptadecameros y nonámeros y las de algunos dodecameros y octameros están en la gráfica 10. Los puntos de interés están indicados por letras. Las areas específicas grandes están indicadas por la letra A. La película es aparentemente gaseosa alrededor de las presiones correspondientes al punto A- Explorando la curva del punto A al cero resulta en una area de $39.5\text{sq } \text{Å}$ por molécula. El punto B es de 7.9 Å y corresponde a una configuración de zig-zag. En cambio la curva C muestra una area de $175 \text{ sq } \text{Å}$ por molécula. El punto D marca donde el area por molécula es de $40 \text{ sq } \text{Å}$ aproximadamente. El punto E muestra el area de un sólido en película de heptadecamero. La region Bc decrece cuando la cadena aumenta.

El area para el decámero y el monómero tiene los datos en la figura 9 y 10 son de 270 y 216 sq Å respectivamente con alturas de 6 y 5.6 Å. La altura para la molécula helicoidal AC es de 13.1 y 12.5 Å. La presión en alguna película sólida decrece con el cambio de altura.

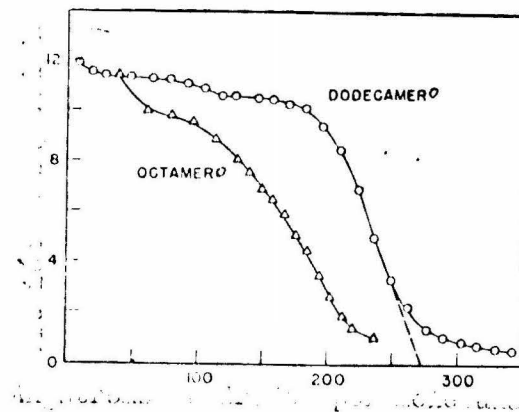
FIGURA 9



Area de fuerza. curvas de polimetilsiloxano, heptadecámero y nonámero.

FIGURA 10

dina/cm



CURVAS DE FUERZA DE AREA DE POLIMETILSILOXANO
HEPTADECAMERO Y NONAMERO

Los factores de las bajas presiones de la molécula de polimetilsiloxi y en polietilsiloxi cambian con el agua en contacto, puesto que el enlace Si-O tiene una atracción electrostática entre la cadena del siloxano y el agua.

PROPIEDADES A BAJAS TEMPERATURAS.-

La tabla X muestra una lista de los puntos de flujo, puntos de congelamiento y temperatura de solidificación para diversos dimetilsiloxanos y para polímeros que contienen grupos fenilo y clorofenilo. Las temperaturas de solidificación suben lentamente con el incremento de viscosidad alrededor de los -40 a -45 grados por viscosidades entre 30,000 y 1,000,000 cs.

La tendencia de estos compuestos a superenfriarse dificultan la obtención de los valores precisos del punto de congelación. En general los polímeros lineales y cíclicos congelados a bajas temperaturas muestran una conducta parecida a los polímeros cíclicos que contienen silicio. En contraste a los puntos de ebullición, los altos puntos de fusión de los polímeros siloxanos son afectados por la presión y muestran una conducta anormal. Estas anomalías han sido explicadas a través de efectos de grandes enfriamientos, grandes viscosidades y sometidos a alta presión.

Los datos de la tabla X y de la gráfica 11 muestran el efecto por la substitución del grupo fenilo, en los puntos de congelamiento de polisiloxanos. Se vé en la gráfica, el efecto sobre el punto de congelamiento de un polidimetilsiloxano de peso molecular alrededor de 2000 cuando los grupos fenilo

TABLA X
PROPIEDADES DE POLUSILOXANOS A BAJAS TEMPERATURAS

Siloxano	Viscosidad a 25°C (cs)	(°C)
Me ₂	3	-65
"	5	-65
"	10	-65
"	20	-60
"	50	-55
"	100	-55
"	200	-53
"	500	-50
"	1,000	-50
"	2,000	-48 ^b
"	10,000	-45 ^d
"	30,000	-44 ^d
"	100,000	-46 ^c
"	30,000 a 10 ⁶	-40 a -45 ^e
10% PhMe	100	-62 ^f
25% "	100-150	-50 ^f
45% "	500	-22 ^f
PhMe	40-60	-73 ^f

b, c puntos de congelamiento.

d temperatura de solidificación.

son substituidos por grupos metilo. Así la introducción de un grupo fenilo o varios grupos fenilo voluminosos por un grupo pequeño, interrumpe la regularidad de las cadenas de siloxano e impide la cristalización.

Después de un cierto límite la sobrepoblación de grupos fenilo promueve su probabilidad de interacción, lo cual levanta el punto de congelamiento de los copolímeros. Efectos similares sobre puntos de congelamiento son también causados por grupos etilo, clorometilo y otros grupos voluminosos. (51)

Las características a bajas temperaturas de los fluidos siliconados, se reflejan nuevamente en elastómeros polisiloxanos. Sobreenfriando algunos silicones pasó la cristalización a un segundo orden de transición.

La cristalización requiere un cambio de fase y un cambio de discontinuidad en las propiedades termodinámicas fundamentales de un material a la temperatura de cristalización. Una transición de segundo orden, involucra un cambio en la pendiente, que ocurre a temperatura de transición de segundo orden. Cuando las variables como: dureza, fragilidad, coeficiente de expansión térmica, capacidad calorífica, constante dieléctrica y conductividad térmica se mantienen con la temperatura, una transición de segundo orden involucra una transferencia de fase y un cambio en orientación molecular es completo en cuanto se llegue a un equilibrio en temperatura, que sea bastante baja para inhibir en gran escala la rotación de grupos de segmentos moleculares de

los polímeros . Por ejemplo; en un vidrio, con el cambio de temperatura, puede cambiar el polímero de viscoso a vidrio frágil. El radio de temperatura del vidrio en el punto de fusión para dimetilsiloxanos lineales ha sido dado, y es alrededor de 0.70 y para caucho natural de 0.67⁽⁴⁹⁾.

La substitución de grupos en los átomos de silicio en polisiloxanos, tiene un marcado efecto sobre la conducta de cristalización. Polidimetilsiloxanos caucho cristalizan rápidamente sin sobreenfriamiento alrededor de -45°C .⁽³⁷⁾ La substitución de pocos grupos fenilo volúminosos en lugar de grupos metilo interrumpe la regularidad de la molécula del polímero y así impide la cristalización. Por ejemplo; un polidimetilsiloxano caucho contiene 3.5 % moles de grupos Me_2SiO , reemplazados por grupos PhMeSiO cristaliza a -70°C y uno que contiene 7.5 moles de grupos PhMeSiO no cristaliza. Hay una gran tendencia de sobreenfriamiento, cuando grupos fenilo están presentes en el caucho.

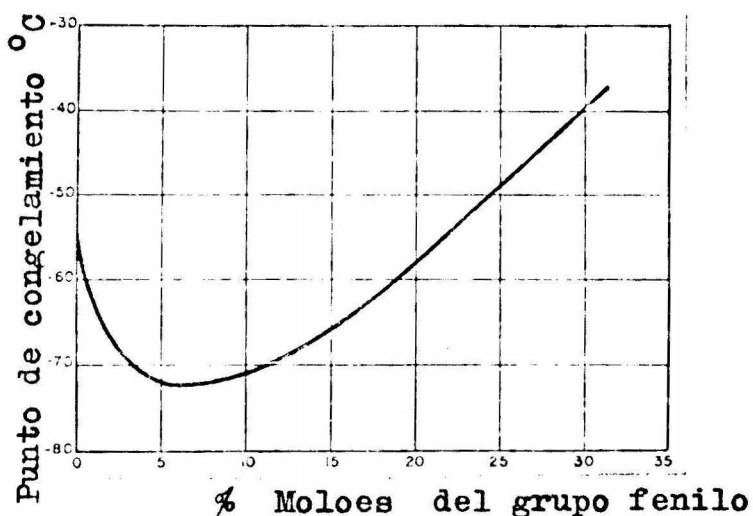
La cristalización y orientación de cristales en polidimetilsiloxanos caucho ha sido investigada a bajas temperaturas por medio de difracción de rayos X. La cristalización aumenta con el decrecimiento de la temperatura y parece ser independiente de la extensión del radio abajo de 60°C .

La habilidad de cristalización sin alteración en la orientación en el cambio del segmento, la rapidez de cristalización y la baja temperatura de congelamiento, así como la transición de segundo orden fué calculada para

bajas fuerzas intermoleculares en los polímeros, la flexibilidad y la libre rotación alrededor de los enlaces y la baja temperatura del coeficiente de viscosidad. A bajas temperaturas las moléculas de silicio caucho son relativamente movibles, debido a su baja temperatura de coeficiente de viscosidad. Después de la nucleación, los cristales son formados y crece rápidamente el equilibrio que pronto es alcanzado.

En contraste con las moléculas de caucho natural, los polisiloxanos tienen poca movilidad a bajas temperaturas y cristalizan lentamente. La completa cristalización no es lograda en uno u otro polímero porque, segmentos presentes de una sola macromolécula, que pueden pertenecer a varios tipos de cristales diferentes dá un crecimiento a la molécula e impide la formación del cristal.

FIGURA 11



PUNTO DE CONGELAMIENTO DE POLISILOXANOS. (49)

CARACTERISTICAS DE SOLUBILIDAD.-

En general los polidimetilsiloxanos muestran una conducta de solubilidad de líquidos monopolares. Algunos disolventes representativos son representados en la tabla XI. La solubilidad varía poco en cadenas largas; los polímeros pequeños son más solubles que los polímeros grandes en los disolventes dados.

TABLA XI

Miscible	Solubilidad parcial	Insolubles
Benceno	Acetona	agua
Tolueno	Dioxano	Metanol
Dietileter	Etolol	Ciclohexanol
Metil-etilcetona	Isopropanol	Etilenglicol
Tetracloruro de carbono	Butanol	Dimetilftalato
Cloroformo		Celolve
Percloroetileno		Carbitol
Queroseno		

SOLUBILIDAD DE POLIDIMETILSILOXANOS EN DISOLVENTES (49).

Estas solubilidades son rebajadas con pequeñas cantidades de agua presentes en el disolvente. El reemplazamiento de grupos grandes alquilo y arilo. por los grupos metilo en el silicio. aumenta la solubilidad de polidimetilsiloxanos en disolventes monopolares; La presencia de grupos polares semejantes a trifluoropropil o cianoetil.

hacen decrecer la solubilidad en algunos disolventes.

Las propiedades de solubilidad de polisiloxanos son más significativas reflejando la característica de expandirse. En algunos casos, la utilidad de un polisiloxano elastómero dependerá de su resistencia a expandirse en ciertos líquidos. La expansión de un elastómero es un fenómeno complejo influenciado por muchos factores: interacción entre disolvente polímero, temperatura, tiempo de contacto y otros. El primero de estos factores es el más importante y el más sutil.

La relación entre la estructura de polímeros y disolventes, puede ser explicada cualitativamente en términos de parámetros de energía de cohesión, densidad y solubilidad. La energía de cohesión densidad (CED) es una medida de las fuerzas de cohesión en un volumen unitario de un líquido; esto se define como la energía molar de vaporización dividida por el volumen molar. El parámetro solubilidad es definido como la raíz cuadrada de la densidad de energía de cohesión (CED).

$$S = \sqrt{CED} = \sqrt{E_{vap}/V}$$

El parámetro solubilidad no puede ser calculado con la ecuación anterior; sin embargo puede ser determinado experimentalmente observando el valor de expansión de los elastómeros en disolventes de varias densidades de energía de cohesión. La cantidad relativa de expansión es

calculada por los parámetros de solubilidad de los di solventes dando una curva de distribución de Gaussian; el máximo representa el parámetro solubilidad del po límero.

TABLA XII

DISOLVENTES	δ
Polidimetilsiloxanos lineales	4.97-590
Fluorocarbonos	5.5 -8.2
Hidrocarburos alifáticos	6.7 -7.6
Hidrocarburos aromáticos	8.5 -9.5
Esteres	7.8 -14.7
Hidrocarburos clorados	8.2 -10
Cetonas	7.8 -11
Eteres	7.4 -9.9
Alcoholes	8.9 -16.5
Agua	24.2

PARAMETROS SOLUBILIDAD DE DISOLVENTES (49).

La tabla XIII muestra una lista de la energía de cohesión densidad (CDE) , parámetro solubilidad y segundo orden de transición para algunos elastómeros.

TABLA XIII

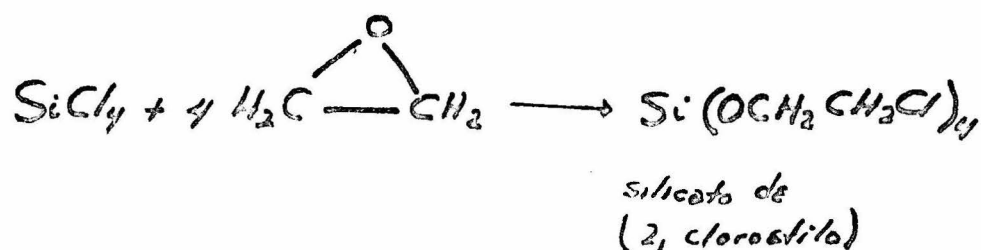
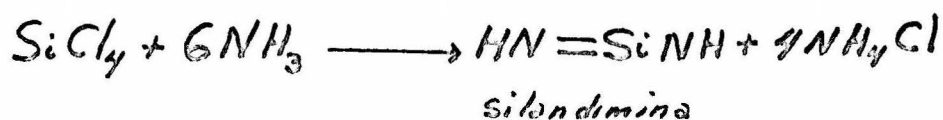
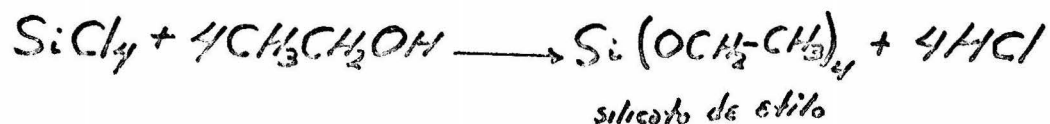
Elastómero	Energía de cohesión densidad (cal/cc)	δ_p^b	T (°C)
Politetrafluoroetileno	-	6.2	+ 20
Polidimetilsiloxano	54	7.3	- 123
Polisobutileno	60	7.8	- 70
Vidrio natural	64	8.1	- 72
CRS	65.5	8.1	-
Polietileno	62	7.9	- 85
Poliestireno	80	8.6	+ 100
Buna N	88	8.0	-
Cloruro de Polivinilo	90	9.5	+ 82

ENERGIA DE COHESION DENSIDAD? PARAMETRO SOLUBILIDAD Y TEM
PERATURAS PARA ELASTOMEROS.

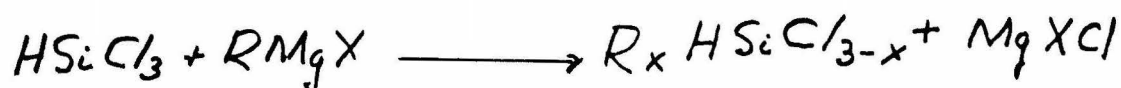
S I N T E S I S .-

La materia básica para la preparación de compuestos organosilícicos, es el tetracloruro de silicio SiCl_4 ya que los cloros del tetracloruro de silicio, son muy reactivos y se desplazan fácilmente mediante reactivos nucleofílicos.⁽³⁸⁾

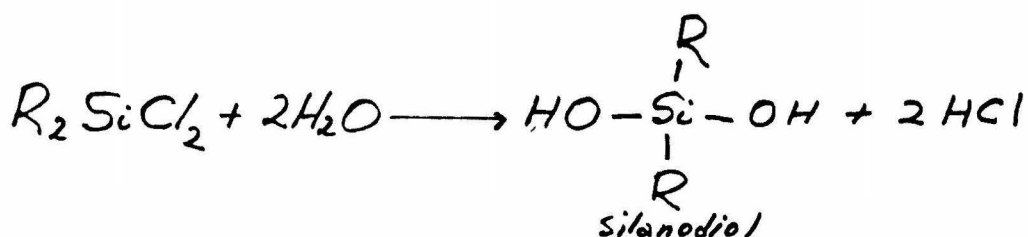
Las formas de obtención de organopolisiloxanos son muchas y muy variadas, hay un amplio número de referencias para los distintos métodos de preparación.



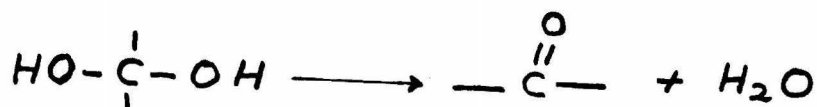
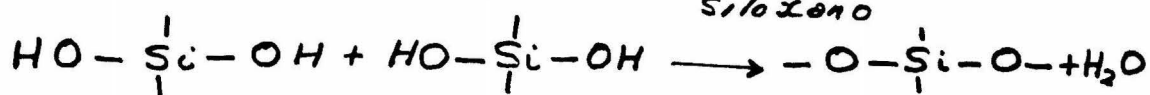
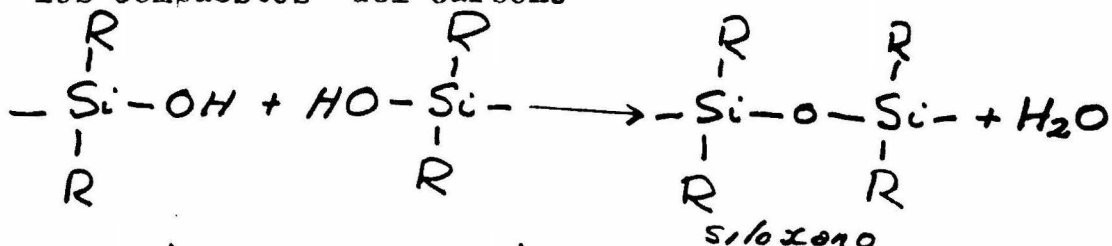
Los organoclorosilanos que contienen enlaces Si-H se sintetizan de acuerdo a lo siguiente:



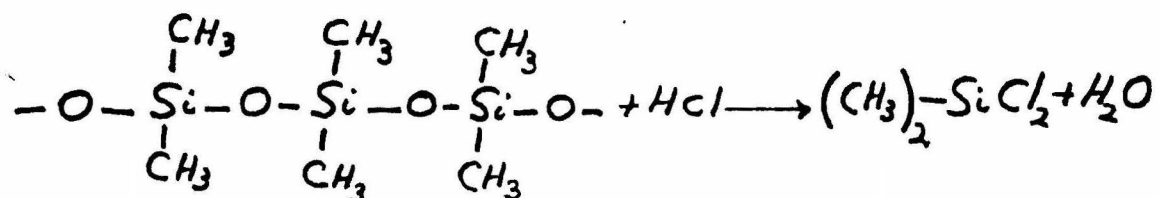
Por exposición a la humedad los cloros de un cloro silano se despalzan mediante un grupo oxidrilo: (3)



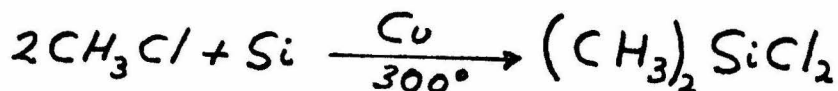
Los silanoles reaccionan, generalmente en forma inmediata, para producir siloxanos. Esta reacción es intermolecular. Aun en el caso de que haya dos grupos oxidrilo en un átomo de silicio, se presenta una deshidratación intermolecular y no intramolecular, como en el caso de los compuestos del carbono



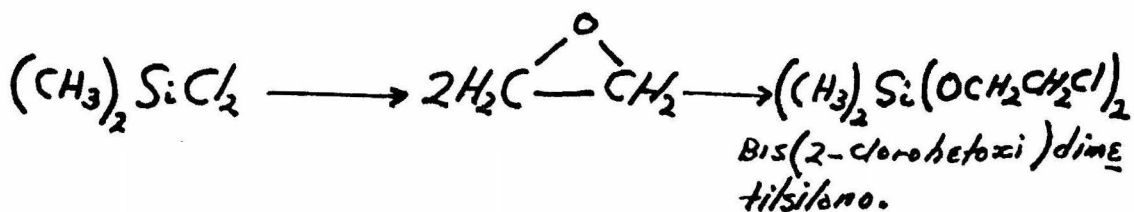
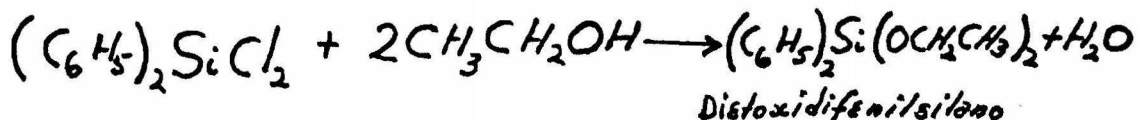
La deshidratación de los silanodiolos a siloxanos es una reacción de importancia industrial ya que da origen a los silicones:



El diclorodimetilsilano se obtiene en la reacción entre silicio en polvo y cloruro de metilo, en presencia de polvo de cobre:

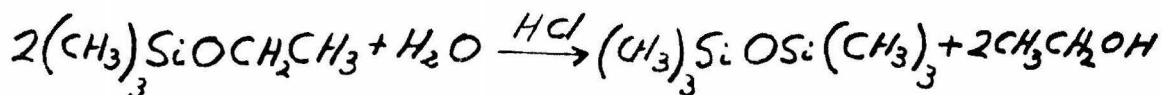


Los clorosilanos reaccionan con los alcoholes o el óxido de etileno produciendo alcoxisilanos: (38)

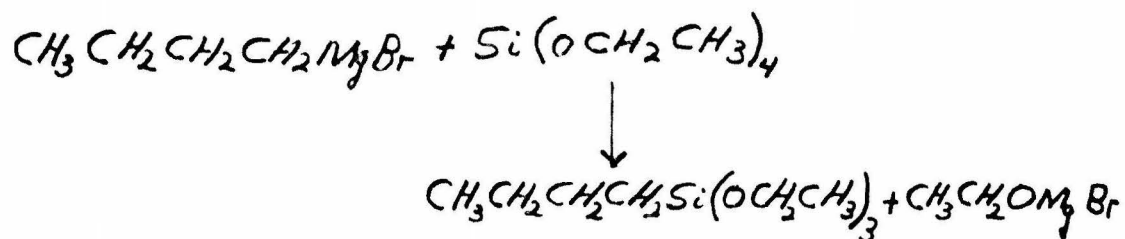


Los alcoxisilanos se hidrolizan con el agua, aunque mas lentamente que los clorosilanos, produciendo silanolos y productos de deshidratación de éstos. La hidrólisis puede acelerarse si se añade como catalizador un áci

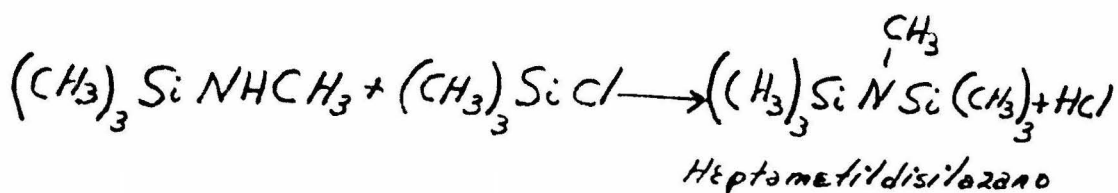
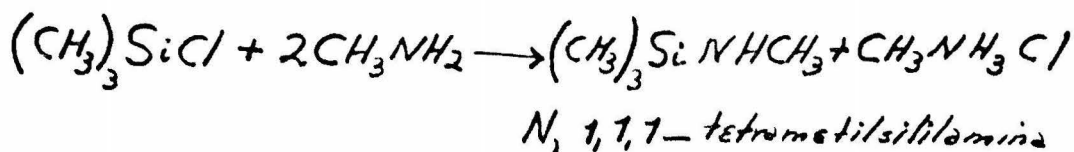
do fuerte:



La reacción de un alcosisilano con un reactivo de Grignard genera un enlace carbono-silicio. (49)



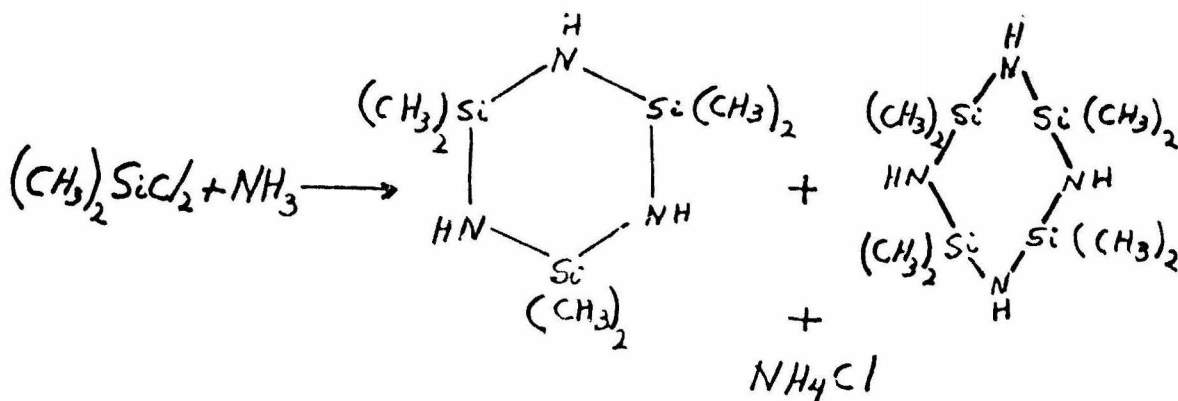
Los clorosilanos reaccionan con amoníaco y aminas produciendo silaminas y silazanos (38).



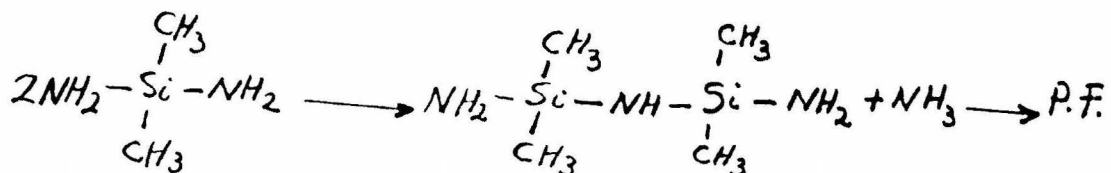
El átomo de nitrógeno de una silinamina o silanamina, puede reaccionar con otra molécula de clorosilanos formando un dizilano.

Los dihalosilanos, tales como el diclorodimetilsilano, pueden producir compuestos cíclicos o polímeros lineales.

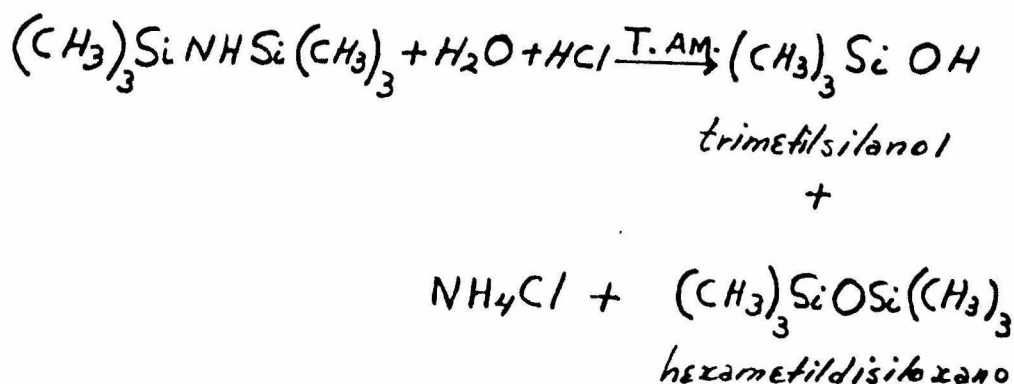
les al ser tratados con amoniaco:



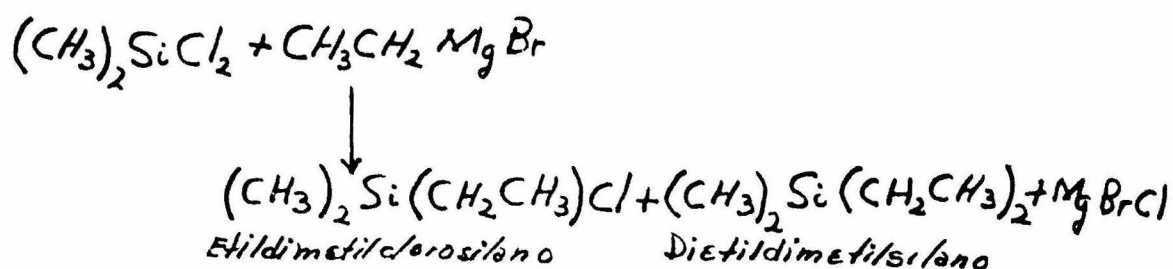
La silandiamina que se forma como intermediario, pierde fácilmente amoniaco, en una reacción intermolecular, para producir los compuestos finales. Esta reacción intermolecular es similar a deshidratación de los silanodios



Los enlaces silicio-nitrógeno se pueden hidrolizar fácilmente, obteniéndose silanoles y productos de deshidratación de éstos (33).



La formación de los enlaces carbono-silicio se logra en general, mediante el empleo del reactivo de Grignard, que reacciona también con los clorosilanos originando un producto, en el que se ha formado un enlace silicio-carbono en substitución del enlace halógeno-silicio. (49)

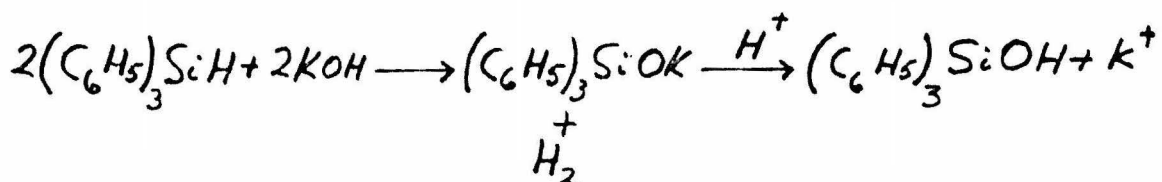


Los enlaces silicio-hidrógeno se pueden formar mediante la reacción de hidruro de litio y aluminio con un clorosilano.

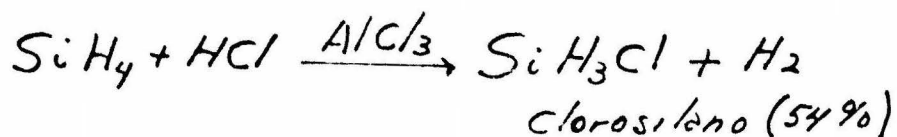


Los enlaces silicio-hidrógeno se rompen fácilmente en solución alcalina, formando una sal de un silanol e

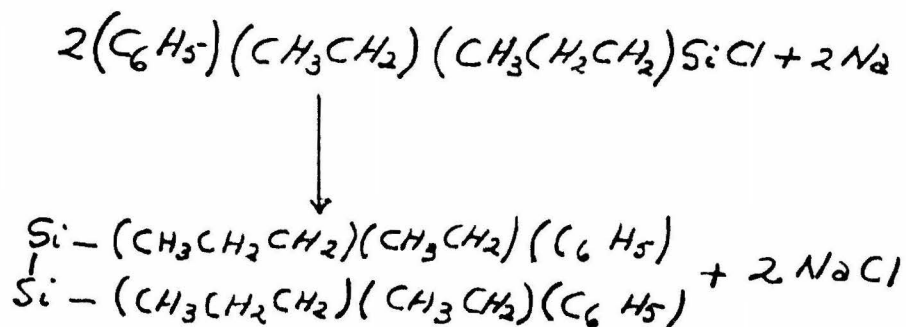
hidrógeno.



Un hidrógeno unido a un silicio, también puede remplazarse mediante un halógeno, con cloruro de hidrógeno o bromuro de hidrógeno en presencia de tricloruro de aluminio.



Los silanos SiCl_4 son análogos a los alcanos. El enlace silicio-silicio se puede formar tratando un clorosilano con sodio metálico⁽³⁶⁾.

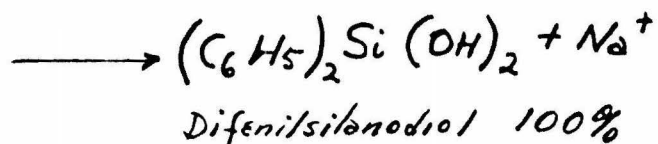
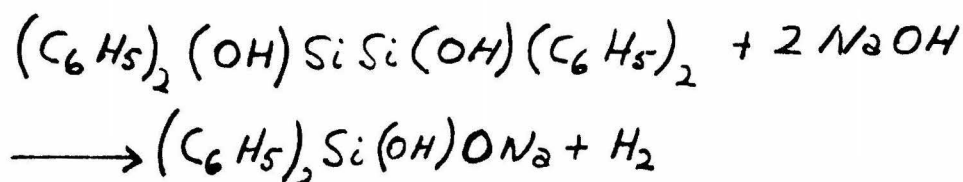


Aún cuando el silano es muy estable la estabilidad de los homólogos superiores disminuyen al aumentar el número de átomos de silicio. El hexasilano Si_6H_{14} , es el compuesto con mayor número de átomos de silicio, que se ha podido preparar de esta serie; es inestable aún a

temperatura ambiente descomponiéndose en unos cuantos me ses. Los silanos reaccionan con el oxígeno y pueden su_ frir oxidación a temperatura ambiente formando sistemas con enlaces silicio-oxígeno-silicio.



El enlace silicio-silicio puede romperse por hidrólisis, en presencia de un álcali o de piridina.



Los silicones se pueden obtener en diferentes for_ mas y para circunstancias variadas. por ejemplo:

Una solución de silano con agua y etanol da un pro_ ducto en forma de perlas transparentes. A la mezcla que se pone a reflujo durante cuatro horas, se adiciona mas e_ tanol y se concentra a una temperatura de 110° , se en_ fria hasta 30° y a la resina se le agregan unas gotas de de perbenzoato de terbutilo, se calienta a 130° por una hora, se adiciona benceno y se filtra. (22)

Similarmente, algunos silanos con alquil y alcoxi, dan sustituyentes: alil, $(\text{MeO})_3$; crotil, $(\text{EtO})_3$; dialil $(\text{BuO})_2$; $\text{CH}_2:\text{CHCH}_2(\text{Et})_3$; $(\text{MeCH}:\text{CHCH}_2\text{CH}_2)_2$, $(n\text{-BiO})_2$

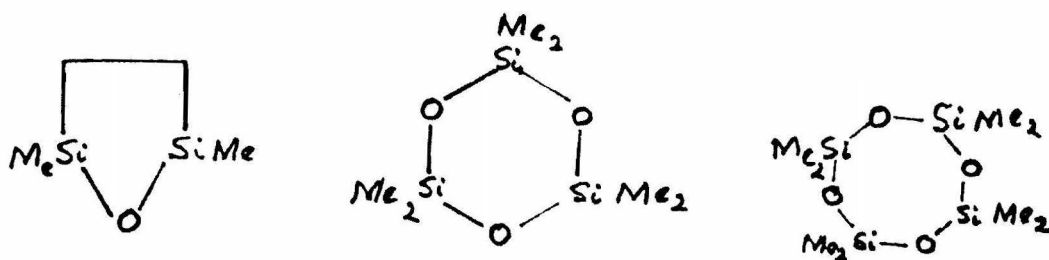
utilizandose como catalizadores di-tertbutil diperftalato o tetrahidronaftaleno, con este método se obtienen parafinas y aceites.

Para obtener mezclas de polisiloxanos de 500,000 a 600,000 a partir de $\text{Me}_4\text{NO}(\text{SiMe}_2\text{O})_2\text{NMe}_4$.⁽³⁾

El (tricloruro silis)hexáno se obtiene, usando como catalizadores Pd, P, As, Sb trivalentes, adicionando Si-H y grupos de dobles enlaces como hexeno tratado con Cl_3SiH en presencia de $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$ dando un 90 % de rendimiento.⁽⁵⁰⁾

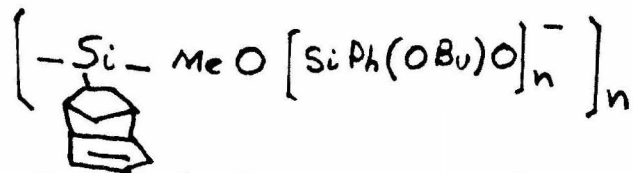
Tratando 1,3,5,7.-tetrametil-1,3,5,7-tetравинилциклотетrasiloxano y 1,3,5,7-tetrametil ciclotetrasiloxano con $(\text{Ph}_3\text{P})_4\text{Pd}$. dando un polímero que contiene anillos con grupos etilénicos.

Por catalisis de $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ y CH_2CPh_2 , $\text{CH}_2:\text{CMePh}$ o beta naftol en disolventes orgánicos con $\text{OSiMe}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SiMe}_2\text{O}$ o bien Me_2SiO , con una viscosidad de 120,000 - 130,000 cs fueron obtenidos los siguientes productos⁽²⁹⁾.

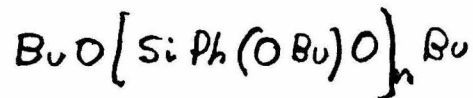


Los poliorganosiloxanos pueden ser obtenidos por condensación hidrolítica de organosiloxanos, en presencia de un alcali en solución. Se obtienen polímeros de estructura regular lineal, resistentes al calor y a la oxidación^(18,19)

Diclorodimetilsiloxanos tratados con



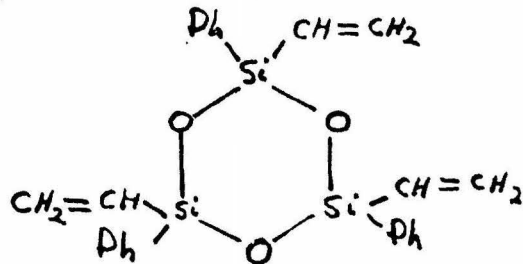
donde $m=1-6$, fueron preparados por policondensación equimolecular de (diciclo pentil)metil silanodiol y un fenil silano con



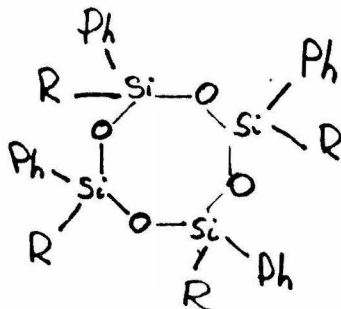
donde $m=1-6$. A una temperatura de de 150 y 160 grados en presencia de BuONa. Los productos son solubles en disolventes orgánicos.⁽²⁾

La síntesis de tri y tetraciclosiloxanos, puede realizarse por medio de hidrólisis de un polímero en solución acualcoholica, $\text{CH}_2\text{CHSiPhCl}_2$ dá como producto

$\text{CHSiPh(CH:CH}_2\text{)}_2$ los mismos reactivos con piridina en MePh dá un producto de fórmula:⁽³⁴⁾



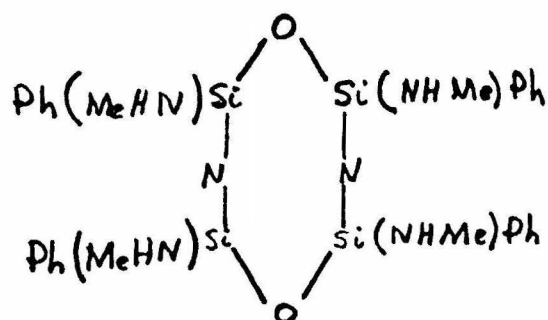
Similarmente $(\text{CHSiPh}(\text{CH}:\text{CH})_2)_2$ y $(\text{ClHSiPh})_2\text{O}$ en etanol dá como producto



Oligomeros cíclicos siloxanos fueron preparados a partir de 2,4,6,8,- tetrametil 3,4,6,8-tetravinilciclo-teraciloxano (I) en solución con $\text{CH}_2:\text{CHSiMeO})_n$ donde $n=3,5,6$, a partir de $\text{CH}_2:\text{CHSiMeCl}_2$ (II) por hidrólisis con agua y metanol o acetona. 500 partes de (II) fueron adicionadas a 400 partes de agua y se agitó la mezcla durante 30 minutos para dar una mezcla de cicloxanos (I) (195 partes). (33)

La síntesis de poli(organociclosiloxanona) se realizó por medio de policondensación de 4,8,-dimetil-1,3,5,7-tetra(metilamino)-1,3,5,7-tetrafenil 3,5,7,-ciclosil 1,6,-dioxo-4,8- diazona(I) con compuestos difuncionales $\text{HO}(\text{SiR}'\text{R}'')_x\text{H}$ (II) $\text{R}' \text{R}'' = \text{Me, Ph}$, $x=1,2,3,n$, dan estructuras poliméricas, con ramificaciones de fragmentos lineales y cíclicos alternados. Si la cadena del compuesto (II) aumenta, la flexibilidad y las distancias intermoleculares aumentan también. La policondensación del compuesto (I) con un reactivo tetrafuncional; 1,3,5,7-tetrahidroxi-1,3,5,7,tetrafenilciclosiloxano (III) dá

un polímero cíclico con ramificaciones en su estructura. La alta resistencia de los polímeros decrece con el incremento de contenido de Me. La condensación fue llevada por graduación en el incremento de la temperatura desde 70 hasta 250° durante 20 horas. Los disolventes mas apropiados fué la metilpirolidona. La formula del polímero es: (15, L6)



Por hidrogenación iónica de aldehídos y cetonas se obtiene mejor, y por la adición de un siloxano calentando por espacio de veinte horas a 50 grados se obtienen siloxanos lineales.(35)

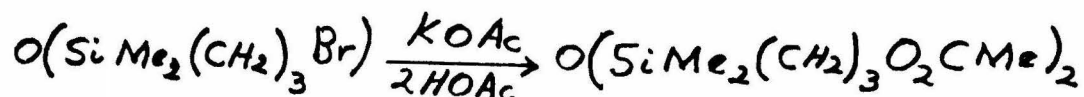
Los poliarilsiloxanos se pueden obtener también por condensación de arildesilanoles y N-metilsiloxanos.(11)

Por catalisis alcalina, con hidróxido de litio, de sodio o potasio, se pueden obtener mezclas de polisiloxanos cíclicos relativamente pequeños. Habiendo un reordenamiento de grupos metilo por grupos fenilo dando productos cis y trans de ciclopolisiloxanos.(23)

Por hidrólisis de diorganodiclorosiloxanos, seguida de una catalisis polimérica resultan ciclosiloxanos.(48).

La síntesis de los organosiloxanos diesteres se pue

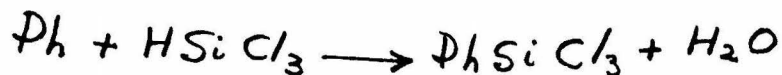
de llevar a cabo por medio de una esterificación convencional, o bien con un tratamiento de acetato de potasio en ácido acético glacial(46).



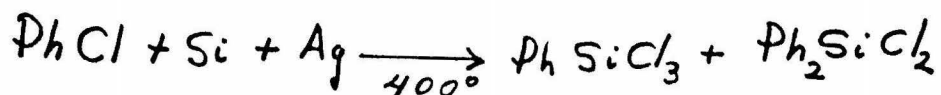
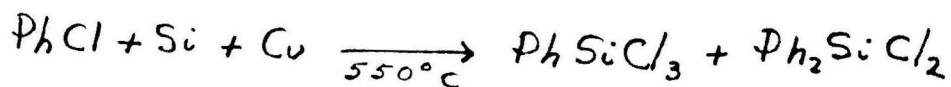
Para obtener alquilelorosilanos por métodos directos del silicio; el silicio es tratado con cloruro de metilo usando cobre como catalizador, a una temperatura de 300°C, para obtener una mezcla de dimetildiclorosilano y metilclorosilano. (41 y 26).



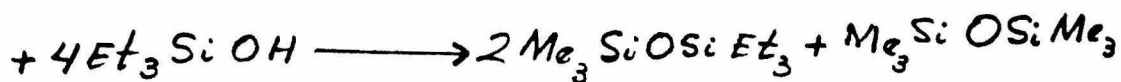
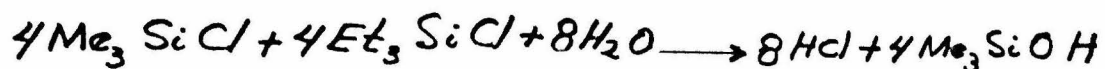
Por silación aromática, por una reacción de Friedel-Crafts, sustituyendo carbonos aromáticos por SiH que contienen halosilanos, a elevadas temperaturas y elevadas presiones y usando como catalizadores ácidos de Lewis como $AlCl_3$, BCl_3 o BF_3 .



La síntesis de fenilclorosilanos, a partir de clorobenceno y Sílice se lleva a cabo por reacciones de sustitución. De forma igual se obtienen utilizando los reactivos: clorobenceno, silicio y cobre; clorobenceno, silicio y níquel; clorobenceno, silicio y platino ó plata. El efecto de los distintos catalizadores modifica las condiciones de reacción.(40)



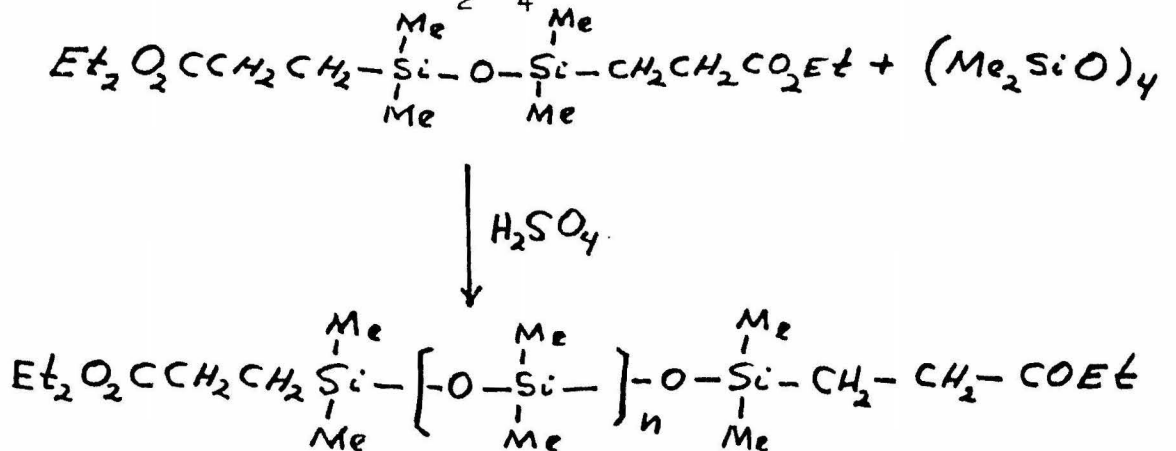
Los polisiloxanos son también preparados por la hidrólisis de clorosilanos, alcoxisilanos, acetoxisilanos o silazanos, dando como producto silanoles, con HCl, HOR, HOAc, HN y el organopolisiloxano (24,25)



+



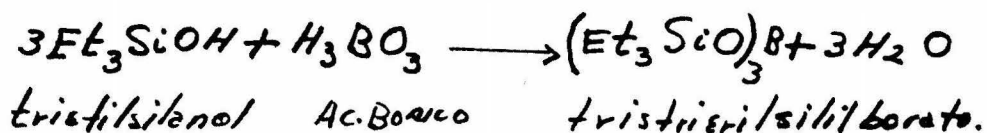
La síntesis de organosiloxanos que tienen grupos ester y dimetilsiloxi unidos a porciones difuncionales de la cadena de siloxano, se llevó a cabo por medio de equilibrío de un disiloxano diester con un octametilsiloxano usando H_2SO_4 concentrado⁽⁴⁴⁾.



Mercaptanos organosilicicos.- El trimetil-sililmercaptano $(CH_3)_3SiOH_2-SH$ fue preparado por la reacción de bromoetiltrimetilsiloxano con tiourea por hidrólisis alcalina (11).

Compuestos que contienen grupos tiocianometil se obtienen por medio de reflujo de clorometiltrimetilsilano y tiocianato de sodio con etanol, para obtener el trimetilsililmetil-tiocianato.

Los trialquilesteres de boro, se obtienen por medio de la reacción: (1) $\left[(R_3SiO)_3B \right]$



I N D I C E D E T A B L A S.

- I.- ENERGIAS DE ENLACES
- II.- CARACTER IONICO PARCIAL DE VARIOS ENLACES DE SILICIO Y CARBONO
- III.- DISTANCIAS DE ENLACES
- IV.- EFECTOS DE CAMBIOS DE COMPOSICION EN EL PUNTO DE EBULLICION DE $\text{Me}_3\text{Si-X-SiMe}_3$
- V.- PROPIEDADES FISICAS DE FLUIDOS SILICONADOS
- VI.- CONDUCTIVIDAD TERMICA DE LIQUIDOS COMUNES
- VII.- CLASIFICACION DE POLIORGANOSILOXANOS
- VIII.- SUPERFICIE DE TENSION, TENSION INTERFACIAL
- IX.- EFECTOS DE TEMPERATURA EN LA SUPERFICIE DE TENSION, DENSIDAD DE VARIOS ORGANOPOLISILOXANOS
- X.- PROPIEDADES DE VARIOS ORGANOPOLISILOXANOS A BAJAS TEMPERATURAS
- XI.- SOLUBILIDAD DE POLIDIMETILSILOXANOS
- XII.- PARAMETROS DE SOLUBILIDAD DE DISOLVENTES
- XIII.- ENERGIA DE COHESION, DENSIDAD, SOLUBILIDAD Y TEMPERATURA PARA ELASTOMEROS.

I N D I C E D E F I G U R A S

- I.- PUNTOS DE EBULLICION Y PESO MOLECULAR
- II.- VISCOSIDAD Y VOLATILIDAD
- III.- COEFICIENTES DE EXPANSION TERMICA Y VISCOSIDAD
- IV.- CONDUCTIVIDAD TERMICA DE SILICONES
- V.- CONDUCTIVIDAD TERMICA DE FLUIDOS SILICONADOS
- VI.- CONDUCTIVIDAD TERMICA EN FUNCION DE LA VISCOSIDAD
- VII.- AREA DE FUERZA
- VIII.- AREAS DE FUERZAS, AREAS POTENCIAS Y MOMENTO DE AREA
PARA LUIDOS DE 500.
- IX.- CURVAS FUERZAS DE AREA DE POLIMETILSILOXANOS, HEP-
TADECAMEROS Y NONAMEROS
- X.- FUERZA DE AREA PARA METILSILOXANOS DE DODECAMERO
Y OCTADECAMERO
- XI.- PUNTO DE CONGELAMIENTO

B I B L I O G R A F I A .

- 1.- Abel, E.W., and Singh, A., J.Chem. Soc. 690 (1959)
- 2.- Andrianov, K.A., Maggideli, A.I. Soobshch. Akad. Nauk Gruz. SSR 70(3), 621-4 (1973; Chem. Abstr. 79, 146876t (1973)
- 3.- Andrianov, K.A. and Yakushkina, S.E., Vysokomol Soedin., Ser. 9(9) 677-9 (1967); Chem. Abstr. 68 13483p (1968).
- 4.- Andrianov, K.A. , Malikhin, A.P., Izv. Akad. Nauk SSSR Ser Khim 10 2299-304 (1973); Chem. Abstr. 80, 37213z (1974)
- 5.- Andrianov, K.A.; Eseliyanov, V.N. ; Dokl. Akad. Nauk SSSR 212(4), 872-5 (1973); Chem. Abstr. 80, 48436a (1974)
- 6.- Benkeser, R.A., Grossman, R.F., and Syonten, G.M., J. Am Chem. Soc. 83, 5029 (1961).
- 7.- Bates, O.K., Eng. Chem., 41, 1966-8 (1949).
- 8.- Boggs, J.H., and Sibbett, W.L., Ind. Eng. Chem. 47, 289 (1955).
- 9.- Breed, R.L. Elliott, and Whitehead. J. Polym. Sci., Part. A-12(11), 2745-55 (1967); Chem. Abstr. 68, 40178z (1968)
- 10.- Bush, R.P.; Lloyd, H.C.; Hilsland Silicones Ltd.; 73, 25559j (1970) Chem. Abstr.
- 11.- Cooper, G.D., J. Am. Chem. Soc. 76, 2500(1954).
- 12.- Currie, C.C., and Hommel, H.C., Ind. Eng. Chem. 42, 2452-2456 (1950)
- 13.- Currie, C.C., and Hommel, H.C., Ind. Eng. Chem 42, 2456-2462 (1950)
- 14.- Eaborn C. Organosilicon Compounds. London Butter Worths Scientific Pub. 1960.
- 15.- Flory, P.J., Mandelkern, L., J. Am. Chem. Soc. 74, 3364 (1952).
- 16.- F Long, B.B. Millward, and Roberts R.J. Soc. Chem Ind. 26, 248-59 (1967)

- 17.- Fox, H.W., Taylor, P.W., and Zisman, W.A., Ind. Eng. Chem. 39, 1401 (1947).
- 18.- Freiser, H., Eagle, M.V., and Spier, J.L., J. Am Chem. Soc. 75, 2824 (1953).
- 19.- Frevel, L.K. and Hunter, M., J. Am. Chem. Soc. 67, 2275 (1945).
- 20.- Gillespie, R.J., J. Am. Chem. Soc. 82, 5978 (1960).
- 21.- Hannay, N.B., and Smyth, C.P., J. Am. Chem. Soc. 68, 171 (1946)
- 22.- Harlan, L. and Martin E., U.S. Aug. 1, (1967); Quam. Abstr. 68, 3504g (1968).
- 23.- Holland, R.S., and Smyth, C.P., J. Am. Chem. Soc. 77, 268 (1955).
- 24.- Hunter, M.J., and Hyde, J.F. J. Am. Chem. Soc. 68, 667 (1946)
- 25.- Hunter, M.J., and Hyde, J.F., J. Am. Chem. Soc. 62, 2284 (1946).
- 26.- Hurd, D.T., and Rochow, E.G., J. Am Chem. Soc. 67, 1057 (1945).
- 27.- Krasouskaya, T.A., Shapatin, S.A., U.S.S.R. 197,174, may 31, (1967); Chem. Abstr. 68, 20591g (1968).
- 28.- Kuznetsiva, A.G., Golubtsov, S.A., Zh. Obshch. Khim 1973, 43(7), 1948- 505.; Chem. Abstr. 80, 14993q (1974).
- 29.- Lee, Chi-Long., Ger Offen. 1,953,231, 21 may (1970); Chem. Abstr. 73, 26043y (1970)
- 30.- Lord, R.C., Robinson, D.W., and Schum, W.C., J. Am. Chem. Soc. 78, 1327 (1956).
- 31.- Lucey, C.W., and Maxwell, L.R. J. Chem Phys. 19, 217 (1951).
- 32.- Meale Lewis. Silicones, Plastics Applications Series Reinhold New York. 1959.

- 33.- McEntee, Harry, R.: Ger Offen. 2,303,155,16 aug 1973; Chem. Abstr. 80, 4037s (1974)
- 34.- Miner, J.R., Bryan. Ind. Eng. Chem. 39, 1368 (1947)
- 35.- Parnes, Z.N.; Zh.Org. Khim. 1973, 9(8); L704-7 . Chem. Abstr. 79, 115671t (1973).
- 36.- Pimentel, G.C., Spratley, D., Chemical Bonding Clarified Through Quantum Mechanics. Holden Day, Inc. London (1969).
- 37.- Polmanteer, K.E., Searvais, P.C., and Konkle, G.M., Ind. Eng. Chem. 44, 1576 (1952).
- 38.- Rakoff, H., Rose, H.C., Quimica Orgánica Fundamental., Limusa-Wiley, S.A.(1971)
- 39.- Rochow Eugena G. An Introduction to the Chemistry of the Chemistry of the silicones. J. Wiley New York. 2a Edición (1962).
- 40.- Rochow, E.G., and Guillian, W.F., J. Am. Chem. Soc. 67, 1772(1945)
- 41.- Rochow, E.G., J. Am.Soc. 67, 963 (1945).
- 42.- Roth, W.L., J. Am. Che. Soc. 69, 474 (1947).
- 43.- Saver, R.O., and Mead, D.J., J. Am. Chem. Soc. 68, 1794 (1946)
- 44.- Sommer, L.H., and Pioch, R.P., J. Am. Chem. Soc. 75, 6337 (1953)
- 45.- Sommer, L.H., and Whitmore, F.C. , J. Am. Chem. Soc. 68, -435 (1946)
- 46.- Sobolevski, M.V.; Shashkova, Z.S.; V.S.S.R. 267, 908 apr 1970; Chem. Abstr. 73, 60070m (1968).
- 46.- Sommer, L.H., English, W.D. , J. am. Chem. Soc. 77, 2485 (1955).
- 48.- Sivalevskii, D.V. and Leterev, M.B. U.S.S.R. 196, 312, may 16, 1967; Chem Abstr. 68, 60070m (1968).
- 49.- Stone Graham., Inorganic Polymers. Academic Press Inc. (London LTD. New. York (1962)

- 50.- Tsuji, Jiro; Hara, Michio; Ohno, Ger, Offen. 1,942,798, 23 apr
1970; chem. Abstr. 73, 15497y (1970).
- 51.- Warrick, E.L., Hunter, M.J., and Barry, A.J., Ind. Eng. Chem. 44,
2196(1952)
- 52.- Wilcock, D.F., J. Am. Chem. Soc. 68, 691 (1946).
- 53.- Wright, N., and Hunter, M.J., J. Am. Chem. Soc. 69, 803 (1947).
- 54.- Yamasaki, K., Kotera, A., Yokoi, M., and Ueda, Y., J. Chem. Phys.
18, 1414 (1950).