

FORMACIÓN DE ELASTÓMEROS BASE POLIMETILHIDROSILOXANO VIA POLIMERIZACIÓN POR APERTURA DE ANILLO CATIONICA EMPLEANDO CATALIZADORES

Austria Gutiérrez Adrián (1), Dr. Rangel Porras Gustavo (2), Dr. Antonio Zárraga Núñez Ramón (3),
Dr. Vallejo Montesinos Javier (4)

1 [Licenciatura en Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] |
[adrian.austria.g@gmail.com]

2 [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] |
[gporras@ugto.mx]

3 [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] |
[rzarraga@ugto.mx]

4 [Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato] |
[jvas210@ugto.mx]

Resumen

Los polímeros se definen como macromoléculas compuestas por una o varias unidades químicas (monómeros) que se repiten a lo largo de toda una cadena. Los elastómeros son polímeros amorfos que se encuentran sobre Tg. El objetivo del presente trabajo fue determinar los factores más importantes en la formación de Polimetilhidrogensiloxano y sus elastómeros correspondientes empleando un diseño factorial en los experimentos, usando 2,4,6,8 – tetrametilcicloterasiloxano para obtener el rendimiento en porcentaje del pesos. Añadiendo el catalizador al monómero (D4H4), a temperatura, dejando en reacción. Los resultados demuestran que en las diferentes corridas experimentales se pudo comprobar la formación de elastómeros. Se pudo ver la importancia de una atmosfera inerte y la humedad en el catalizador.

Abstract

Polymers are defined as macromolecules composed of one or more chemical units (monomers) which are repeated along a whole chain. Elastomers are amorphous polymers found on Tg. The aim of the present work was to determine the most important factors in the formation of Polymethylhydrogensiloxane and its corresponding elastomers using a factorial design in the experiments, using 2,4,6,8-tetramethylcyclopropyloxane to obtain the percentage yield of the weights. Adding the catalyst to the monomer (D4H4), at temperature, leaving in reaction. The results demonstrate that in the different experimental runs the formation of elastomers could be verified. It was possible to see the importance of an inert atmosphere and the humidity in the catalyst.

Palabras Clave

2,4,6,8 – tetrametilcicloterasiloxano; Polímeros; Diseño factorial; Elastómeros;

INTRODUCCIÓN

Los polímeros se definen como macromoléculas compuestas por una o varias unidades químicas (monómeros) que se repiten a lo largo de toda una cadena [1]. Posee una elevada masa molecular y que es obtenido a través de un proceso de polimerización. Dentro de sus múltiples clasificaciones se pueden dividir en orgánicos cuando la cadena principal está compuesta por átomos de carbono e inorgánicos. Estos polímeros son aquellos donde su esqueleto estructural está formado por átomos que no sean carbono, como pueden ser silicio, germanio, fósforo, estaño, etc. o una combinación de los mismos. Dentro de la tabla periódica podemos observar que al menos la mitad de aproximadamente cien elementos estables, tienen una química que les permite incorporarse a estructuras macromoleculares. Siendo los más importantes industrialmente los polisiloxanos [2, 6].

Estos materiales poseen, debido a su propia naturaleza, enlaces más fuertes y flexibles, esto genera materiales más estables a altas temperaturas, resistentes a degradación por oxígeno y radiación por lo que tienen un muy prospero enfoque en el área de lubricantes de alto rendimiento e implantes biomédicos altamente compatibles. Son polímeros formados por moléculas de silicio y oxígeno alternados, donde el silicio tiene dos sitios disponibles para dos grupos laterales, mientras que el oxígeno no posee ninguno. La naturaleza del enlace Si-O, le proporciona al polímero una rigidez y flexibilidad torsional única en un material [4,3]. Comunmente son obtenidos a través de policondensación y por apertura de anillo (ROP por sus siglas en inglés). La polimerización por apertura de anillo es un tipo de polimerización en el cual un monómero cíclico es convertido en un polímero que no contiene anillos. Los anillos del monómero se abren y se extienden a lo largo de la cadena polimérica [Por el libro de Robert West que yo cito en mi artículo]. Puede haber dos tipos de ROP: aniónica y catiónica [1, 4]

La polimerización por apertura de anillo catiónica (CROP) hace uso de iniciadores catiónicos, como pueden ser ácidos próticos o de Lewis. Los pasos que sigue son iniciación, crecimiento de cadena y terminación. Dentro de la CROP de polisiloxanos existe la alternativa del uso de catalizadores

heterogéneos, los cuales han dado buenos resultados [4,5]. Una de las principales ventajas de la catálisis heterogénea en una reacción química, es la fácil separación del catalizador y del producto obtenido debido a esa diferencia de fases. Se han utilizado catalizadores de sílica-alumina naturales y sintetizados mediante una ruta de precipitación partiendo de soluciones de sulfato de aluminio, generando un radio de 1:3 de Si/Al, después tanto los catalizadores naturales y sintéticos se sometieron a tratamiento ácido [3]. Esto puede ser utilizado con éxito en la síntesis de polisiloxanos más complejos como el polimetilhidrosiloxano (PMHS).

El polimetilhidrosiloxano (PMHS) no sólo se utiliza como agente reductor en síntesis orgánica, también es ampliamente aplicado en la síntesis de cerámicos, también se ha utilizado en proceso sol-gel catalizado por ácido para adaptar la superficie polimerizada elastomérica. Se han sintetizado materiales elastoméricos blandos como geles en polvo. Además, las películas PMHS reticuladas por el método sol-gel están fuertemente unidas a óxido a través de SiOSi con sitios de silanol reactivos a la superficie. Además, el PMHS es altamente empleado en reacciones de hidrosililación ya que puede ser usado para una variedad muy extensa de funcionalizaciones químicas [2, 4 5 6].

Por otro lado un diseño de experimentos es una manera eficaz de realizar pruebas y resolver problemas, con él se pueden determinar cuáles pruebas, que cantidad y de qué manera se deben de hacer para obtener datos confiables y con valor, que, al momento de ser analizados estadísticamente, ayuden a la resolución del problema aportando evidencias objetivas y sustentadas [7]

Debido a esto el objetivo de este trabajo es estudiar qué factores influyen en la CROP de D4H empleando catalizadores sólidos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Reactivos

Sílica-alúmina como catalizador (previamente tratado). Monómero 2, 4, 6, 8-tetrametilclotetrasiloxano (D4H4), C₄H₁₆O₄Si₄, P.M. 240.51 g/mol, 99.999% Sigma Aldrich. Bloqueador de cadena Hexametildisiloxano,

C₆H₁₈OSi₂, P.M. 162.38 g/mol, 98+%, Sigma Aldrich

Método

Se añade el catalizador, ya sea tratado con H₂SO₄ ó HNO₃. Se agrega monómero 2, 4, 6, 8-tetrametilciclotetrasiloxano (D4H4). Se le añade un agitador magnético, se coloca sobre una parrilla eléctrica a temperatura y en agitación. Se genera una atmósfera inerte. Se deja en reacción durante 24 horas o 4 horas. La adición del bloqueador de cadena se coloca una hora al final de la reacción. Se recupera el polímero. Para la remoción del catalizador se centrifugó el en una centrifuga marca SOLBAT modelo J40. Se llevó a cabo en un calorímetro diferencial de Barrido (DSC) modelo Q2000 TA Instruments en una atmósfera de nitrógeno seco en capsulas de aluminio herméticas tipo Tzero. Los espectros de Transformada de Fourier Infrarrojo (FT-IR) fueron obtenidos mediante el Espectroscopio FTIR-ATR Perkin Elmer, modelo Spectrum 100. El espectro fue analizado en un rango 4000 a 650 cm⁻¹ con 16 scans por espectro para la muestra.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Aleatorización de los experimentos.

El diseño factorial propuesto (2²), establecidos los factores, niveles y variables propuestas que se van a estudiar, se procede a realizar la aleatorización de las corridas experimentales, esto para eliminar el error experimental. La aleatorización se llevó a cabo mediante la opción que genera el software utilizado (JMP IN 4) estudiantil.

Tabla 1: Factores y niveles del experimento

Factores	Niveles
Acidez del catalizador	HNO ₃ 1M
	H ₂ SO ₄ 1M
Tiempo de reacción	24 Horas
	4 Horas

Determinación del rendimiento de reacción en porcentaje en peso.

Tabla 2: Orden de corridas experimentales aleatorizada en JMP IN 4. Peso obtenido y rendimiento de reacción en porcentaje

	Acidez del catalizador	Tiempo de reacción	Patrón	Peso	Rendimiento % en peso
1	H ₂ SO ₄	24	11	0.496	50.3042596
2	H ₂ SO ₄	4	12	0.512	51.9269777
3	H ₂ SO ₄	4	12	0.831	84.2799189
4	HNO ₃	24	21	0.409	41.4807302
5	HNO ₃	4	22	0.569	57.7079108
6	HNO ₃	4	22	0.465	47.1602434
7	HNO ₃	24	21	0.42	42.5963489
8	H ₂ SO ₄	24	11	0.413	41.8864097

ANOVA

Parameter Estimates					
Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t	
Intercept	52.163875	4.383927	11.90	0.0003	
Acidez del catalizador [H ₂ SO ₄]	4.934875	4.383927	1.13	0.3233	
Tiempo de reacción[24]	-8.104125	4.383927	-1.85	0.1382	
Acidez del catalizador [H ₂ SO ₄]*Tiempo de reacción[24]	-2.899625	4.383927	-0.66	0.5445	

Effect Tests					
Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
Acidez del catalizador	1	1	194.82393	1.2671	0.3233
Tiempo de reacción	1	1	525.41474	3.4173	0.1382
Acidez del catalizador *Tiempo de reacción	1	1	67.26260	0.4375	0.5445

IMAGEN 1: Resultados del ANOVA

Gráfica de cubo

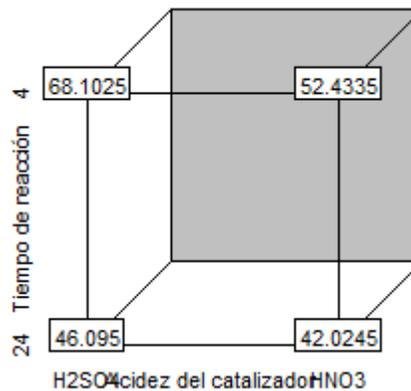


IMAGEN 2: resultado de la gráfica de cubo

Comparación de medias

Acidez de catalizador

LSMeans Differences Student's t
Alpha= 0.050 Q= 2.77645

		LSMean[]	
Mean[]-Mean[]	H2SO4	HNO3	
Std Err Dif			
Lower CL Dif			
Upper CL Dif			
H2SO4		0 9.86975	
		0 8.76785	
		0 -14.474	
		0 34.2132	
HNO3	-9.8698	0	
	8.76785	0	
	-34.213	0	
	14.4737	0	

IMAGEN 3: Resultados resultado de comparación de medias

Tiempo de reacción

LSMeans Differences Student's t
Alpha= 0.050 Q= 2.77645

		LSMean[]	
Mean[]-Mean[]	24	4	
Std Err Dif			
Lower CL Dif			
Upper CL Dif			
24		0 -16.208	
		0 8.76785	
		0 -40.552	
		0 8.13522	
4	16.2082	0	
	8.76785	0	
	-8.1352	0	
	40.5517	0	

IMAGEN 4: Resultados resultado de comparación de tiempo de reacción

Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).

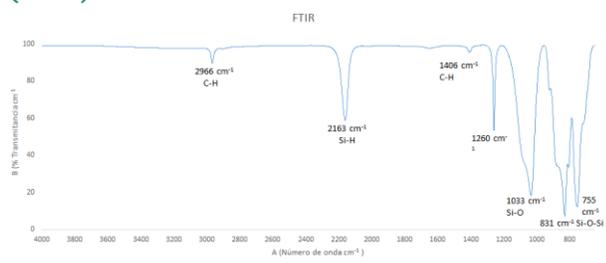


IMAGEN 8: Espectroscopia de infrarrojo de la muestra en gel
Observamos en los resultados obtenidos en la 8 imagen que en 2966 cm^{-1} es de estiramiento asimétrico de CH_3 , en 2163 cm^{-1} vemos un estiramiento de Si-H en 1406 cm^{-1} es de tijereo

asimétrico de CH_3 , donde puede ser un poco de monómero, vemos la señal de 1260 cm^{-1} donde podemos localizar al silicio y al oxígeno es en Si-O 1033 cm^{-1} Si-O-Si 831 y 755 cm^{-1} al conjunto de la señales es del PHMS (estiramiento asimétrico y simétrico) se pudo observar polimerización en el producto. 1

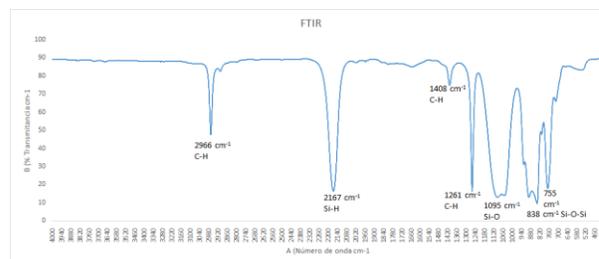


IMAGEN 9: Espectroscopia de infrarrojo de la muestra en líquido

Por otro lado observamos en los resultados obtenidos en la 9 imagen que en 2966 cm^{-1} es de estiramiento asimétrico de CH_3 , en 2167 cm^{-1} vemos un estiramiento de Si-H en 1408 cm^{-1} es de tijereo asimétrico de CH_3 donde vemos el junto con la señal de 1261 cm^{-1} donde podemos localizar al silicio y al oxígeno es en Si-O 1095 cm^{-1} Si-O-Si 838 cm^{-1} y 755 cm^{-1} que es del PHMS (estiramiento asimétrico y simétrico) se pudo observar polimerización en el producto. A su vez comparado con la imagen 8 observamos que los picos de la imagen 9 son más grandes debido a que esta polimerizo más tiene o que el bloqueador de cadenas actuó mejor en la muestra en gel

DSC

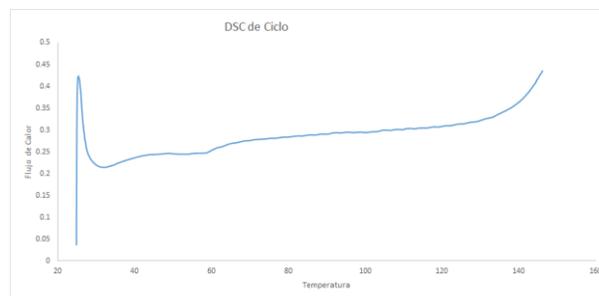


IMAGEN 10: Grafico de DSC del ciclo utilizado en el experimento

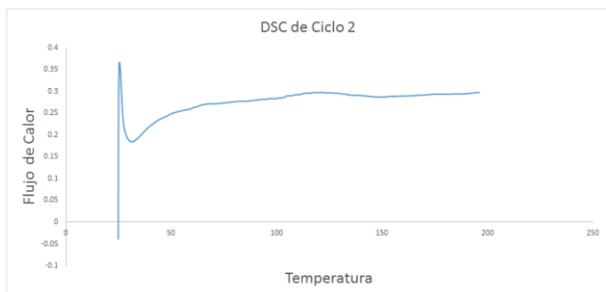


IMAGEN 11: Gráfico de DSC del ciclo utilizado en el experimento a mayor temperatura



IMAGEN 12: Gráfico de DSC del Elastómero

Aparece un pico endotérmico (pico hacia abajo) en un rango de temperaturas aun mayor, que va entre los 270°C a los 340°C donde encontramos la fusión del proceso cristalino el cual nos dice que existe una absorción de energía por parte del material, que puede tornarse en una descomposición parcial o total del mismo. En 45°C vemos la temperatura de transición vítrea (Tg) donde se puede apreciar un rea reglo de cadena

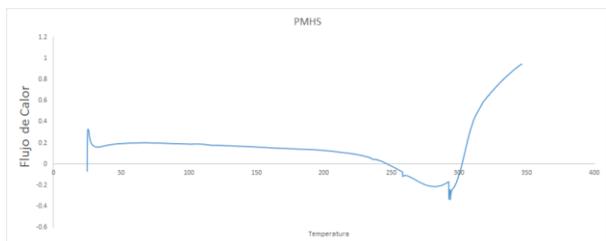


IMAGEN 13: Gráfico de DSC del PMHS

Un pico endotérmico (pico hacia abajo) en un rango de temperaturas aun mayor, que va entre los 250°C a los 300°C donde encontramos la fusión del proceso cristalino y el cual nos dice que existe una absorción de energía, que puede tornarse en una descomposición. En 45 encontramos vemos la temperatura de transición vítrea (Tg) donde se puede apreciar un real reglo de cadena

CONCLUSIONES

Se logró determinar los factores en la formación de PMHS y sus elastómeros correspondientes empleando un diseño de experimentos con el rendimiento en porcentaje en peso. Realizando el análisis espectroscópico y propiedad térmica del PMHS lo uno de las primeras observaciones fu la importancia de la atmosfera inerte y de la humedad del catalizador favoreciendo o no la formación de gel. Con las variables propuestas para las diferentes corridas experimentales se pudo observar más específicamente que con el catalizador tratado con H_2SO_4 dio mejor rendimiento en porcentaje de peso. En tanto con la variación del tiempo de reacción pudimos observar que se puedo generar elastómeros se favorece de su formación a las 4 horas

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a la Universidad de Guanajuato por el apoyo otorgado, así como a mi asesor el Dr. Javier Vallejo Montesino por sus consejos, como también agradezco al Dr. Gustavo Rangel Porras por la ayuda aportada a la investigación y al Dr. Ramón Antonio Zárraga Núñez

REFERENCIAS

- [1] Viorica Hamciuc, Lucia Pricop, Mihai Marcu, Catalin Ionescu, Liviu Sacarescu, Denisa Simona Pricop. (1998) Reaction Conditions Study in Linear HFunctional Polysiloxane Synthesis. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 35:12, 1957-1970
- [2] Young Sik Lee, Gi Sang Song, Yongku Kang, Dong Hack Suh (2009) The polymer electrolyte based on polysiloxane containing both alkyl cyanide and oligo ethylene oxide pendants *Electrochimica Acta* 50 311–316
- [3] THIERRY THAMI,1 GIHANE NASR, HANAN BESTAL, ARIE VAN DER LEE, BRUNO BRESSON2 (2008) Functionalization of Surface-Grafted Polymethylhydrosiloxane Thin Films with Alkyl Side Chains. Published online in Wiley InterScience. p: 10.1002/22691
- [4] Javier Vallejo Montesinos, A. V. (2012). Synthetic and natural silica-aluminates as inorganic acidic catalysts in ring opening polymerization of cyclosiloxanes. *Applied Organometallic Chemistry* , 362-368
- [5] F. Ganachaud, S. Boileau in *Handbook of Ring-Opening Polymerization*(Eds: P. Dubois, O. Coulembier, J.-M. Raquez), Wiley-VCH, Weinheim, 2009, pp. 65.
- [6] Abbasi, F., Mirzadeh, H. & Katbab, A.A., 2001. Modification of polysiloxane polymers for biomedical applications: A review. *Polymer International*, 50(12), pp.1279–1287
- [7] Humberto Gutiérrez Pulido, Román de la Vara Salazar (2008) *Análisis y diseño de experimentos*. México. Mc Graw Hill