



Síntesis y Caracterización de un Polisiloxano Funcionalizado: Estudio de sus Propiedades en un Disolvente Polar

Synthesis and Characterization of a functionalized Polysiloxane: Study of their properties in a polar solvent.

José Antonio Guerra Contreras*, José Antonio Villegas Gasca, Jorge Armando Cervantes Jáuregui, Eulalia Ramírez Oliva
Noria Alta S/N C.P. 36050. Tel. 7320006 Ext. 1423.
e-mail: ja.guerracontreras@ugto.mx*, vigaja@ugto.mx, jauregi@ugto.mx,
eraoliva@ugto.mx
*Autor Principal

Departamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato

Abstract

The copolymer subject of study, [Poly(dimethylsiloxane-co-methylhydrosiloxane)] was functionalized with quaternary ammonium salts by catalytic hydrosilylation. The structural characterization of the system was performed by ^1H , ^{13}C and ^{29}Si NMR. The study in a polar solvent (ethanol) solution was carried out using a Gel Permeation Chromatography/Light Scattering (GPC/LS) coupled system and the critical properties, such as the increment in the refractive index (dn/dc), the weight-average molecular weight and weight-average viscous molecular weight (M_v), the mean square radius of gyration ($\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}$), the second virial coefficient (A_2) and the intrinsic viscosity (η) have been obtained and discussed.

Key words: [Poly(dimethylsiloxane-co-methylhydrosiloxane), hydrosilylation, GPC/LS, dn/dc , M_w .

Resumen

Se llevó a cabo la funcionalización del poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano) con sales de amonio cuaternario por una reacción de hidrosililación catalítica. La caracterización química se llevó a cabo utilizando Resonancia Nuclear Magnética (RNM) de ^1H , ^{13}C , y ^{29}Si (secuencia s2pul). A través de un sistema acoplado de GPC/LS, se determinaron las propiedades básicas para su caracterización fisicoquímica tales como: El incremento en el índice de refracción con la concentración (dn/dc), peso molecular promedio pesado (M_w), la raíz cuadrada del promedio del cuadrado del radio de giro ($\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}$), y el segundo coeficiente del virial (A_2); siendo este último un parámetro de suma importancia. En adición, se obtuvo la viscosidad intrínseca (η) y el peso molecular promedio viscoso (M_v).

Palabras Clave: Poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano), Hidrosililación Catalítica, Sistema Acoplado de GPC/LS, dn/dc , M_w .



Introducción

Debido a razones ecológicas, en los últimos años ha habido un gran interés en la síntesis y aplicaciones de coposiloxanos solubles en disolventes polares. Por ejemplo, el uso de tales sistemas en el desarrollo de recubrimientos (Bai, 2007). Los polisiloxanos son materiales que en la actualidad, siguen generando un gran interés científico y tecnológico debido a sus propiedades inusuales y aplicaciones potenciales. Una de las propiedades más importantes de la cadenasiloxano es su alta flexibilidad (West, 2005). Por otra parte, las propiedades fisicoquímicas de los polímeros lineales flexibles en disolución pueden ser modificadas mediante la introducción de grupos laterales (Villegas et al, 2006). Estudios de las propiedades fisicoquímicas en disolución de polisiloxanos con grupos laterales abultados se han llevado a cabo utilizando buenos disolventes no polares, usualmente tolueno y benceno (Vallejo et al, 2012); sin embargo, estos disolventes son altamente tóxicos y volátiles lo que resulta dañinos tanto para la salud como para el medio ambiente. Recientemente, y en función de lo anterior, se ha dado una fuerte tendencia de emplear disolventes polares tales como el alcohol y el agua que presentan prácticamente, un nulo impacto al medio ambiente. Esto se puede lograr utilizando tensoactivos o bien modificando la estructura química del polímero (Putzien, 2010 y Majumdar, 2008).

Materiales y Métodos

El poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano) trimetilsilil terminado (PDMSMHS), N,N-dimetilalilamina [$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$] (DMAA), 1-

iodooctano, y el catalizador de Karstedt fueron adquiridos a la compañía Sigma-Aldrich. Los disolventes: tolueno grado reactivo y grado HPLC, así como etanol grado HPLC se adquirieron en la empresa Karal. Con respecto a la funcionalización del polisiloxano, esta se llevó a cabo mediante la reacción de hidrosililación catalítica. Posteriormente, el producto obtenido fue cuaternizado en presencia de 1-iodooctano. La caracterización fisicoquímica se efectuó utilizando la técnica acoplada de Cromatografía de Permeación en Gel con un dispersor de luz estática (GPC/LS). Para ello, fueron preparadas 6 muestras con la finalidad de llevar a cabo un estudio comparativo del copolisiloxano funcionalizado en disolución con y sin surfactante. El (dn/dc) de todas las muestras fue obtenido a una concentración de 5×10^{-3} g/mL utilizando el mismo sistema acoplado de GPC/LS. En este sistema, la fase móvil utilizada fue etanol grado HPLC a una rapidez de flujo constante de 1 mL/min. El M_w , A_2 , y $(\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2})$ fueron obtenidos utilizando la técnica de dispersión de luz estática (SLS). En adición, se llevó a cabo el cálculo de la viscosidad intrínseca (η) a distintas concentraciones utilizando un viscosímetro de rutina Cannon-Fenske; con este valor, se obtuvo el peso molecular promedio viscoso (M_v) a través de la ecuación de Barry (Warrick, 1955).

Resultados y Discusión

La finalización de la reacción, en el proceso de síntesis, se confirmó mediante RNM de ^1H , ^{13}C y ^{29}Si empleando CDCl_3 como disolvente. La Tabla 1 muestra los desplazamientos químicos tanto para el producto



PDMSMHS-1 como para el derivadocuaternizado (PDMSMHS-QAS). Posteriormente, se prepararon 6 muestras para llevar a cabo el estudio fisicoquímico. Los valores experimentales de M_w , $\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}$, y A_2 , con un 10% de error experimental, fueron obtenidos a través del plot de Debye (Tabla 2). Los valores obtenidos para A_2 indican que el etanol resulta ser un buen disolvente para los sistemas estudiados. La Figura 1 presenta la distribución de los pesos moleculares (MWD) para la muestra de PDMSMHS-1 en etanol. Esta figura presenta un comportamiento complejo de este sistema en el disolvente polar:

Una cromatografía trimodal donde pareciese que el polímero es fraccionado en tres especies; la primera de ellas, entre 7.5 y 10 mL, (inset superior izquierdo) que presenta una MWD típica y completa esto es, las cadenas poliméricas de alto y de bajo peso molecular. En adición, dos especies entre 10.5 y 12 mL y entre 13.5 y 15.5 mL donde claramente se observa la fracción de alto peso molecular, esto es, las cadenas de polisiloxano con comportamiento de una cromatografía típica (ver inset superior derecho) pero la fracción de bajos pesos moleculares presenta un comportamiento de una cromatográfico anómalo.

Tabla 1. Desplazamientos Químicos de RNM para PDMSMHS-1 y PDMSMHS-QAS obtenidos mediante las reacciones de hidrosililación y cuaternización.

Desplazamiento Químico	^1H (δ , ppm)	^{13}C (δ , ppm)	^{29}Si (δ , ppm)
PDMSMHS-1	0.07 (Si(CH ₃) ₂)	1.41 (Si(CH ₃) ₂)	6.90 (Si(CH ₃) ₂) [M]
	0.50 (Si-CH ₂ -)	15.46 (-Si-CH ₂ -)	-22.46 (OSi(CH ₃) ₂) [D]
	1.50 (Si-CH ₂ -CH ₂ -)	30.09 (-Si-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -)	-23.11 (OSiCH ₃ CH ₂ -)
	2.16 (-CH ₂ -N-(CH ₃) ₂)	45.80 (-N-(CH ₃) ₂)	
	2.20 (-N-(CH ₃) ₂)	63.52 (-CH ₂ -N-)	
PDMSMHS-QAS	3.35 (-N ⁺ -(CH ₃) ₂)		
	3.49 (-N ⁺ -CH ₂ -)		

Tabla 2. Valores experimentales de M_w , $\langle \text{RMS}_{\text{radius}}^2 \rangle^{1/2}$ y A_2 de los polisiloxanos analizados con el sistema acoplado de GPC/LS.

POLÍMERO	ASTRA		ZIMM			EASI	
	M_w (kDa)	$\langle \text{RMS}^2 \rangle^{1/2}$ (nm)	M_w (kDa)	$\langle \text{RMS}^2 \rangle^{1/2}$ (nm)	A_2 (mL g ⁻²)	M_w (kDa)	$\langle \text{RMS}^2 \rangle^{1/2}$ (nm)
* PDMS	22.1	10.3	21.7	35	4.39×10^{-2}	18.3	17.0
* PDMSMHS	14.1	40.7	26.3	60	3.03×10^{-1}	13.2	35.4
** PDMSMHS-1 sin CTBA	12.1	77.9	14.0	83	8.87×10^{-3}	10.1	78.2
** PDMSMHS-2 con CTBA (4:1)	16.5	66.3	31.5	46	5.90	27.2	38.0
** PDMSMHS-3 con CTBA (8:1)	5.0	60.4	10.6	127	1.25×10^1	7.5	43.1
** PDMSMHS-QAS sin CTBA	2.3	57.4	0.9	62	5.23	2.5	49.7

* En tolueno, ** En etanol y solo la fracción del cromatograma que corresponde a altos pesos moleculares.



Es sabido, que las muestras comerciales de PDMS generalmente tienen un contenido de entre el 10 y el 15 % de ciclos, los cuales en una cromatografía dan la apariencia de ser de alto peso molecular. En base a lo anterior, se sugiere que la primera especie son cadenas del PDMSMHS-1 que

presentan una buena disolución en etanol.

El peso molecular promedio viscoso se obtuvo a partir de la ecuación de Barry (Ec. 1), obteniéndose un valor de M_v para el PDMSMHS-1: $M_v = 18,529.20$ Da.

$$\log \eta = 1 + 0.0123 M_v^{1/2} \quad (\text{Ec. 1})$$

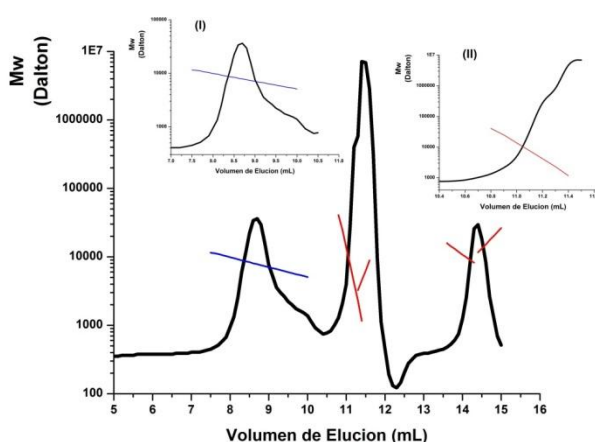


Figura 1. MWD para el PDMSMHS-1 en etanol. En el inset superior izquierdo se muestra una MWD de una especie polimérica y el inset superior derecho muestra solo la fracción de altos pesos moleculares para una cromatografía típica. Como fondo la señal del detector de IR (sin dimensiones)

Conclusiones

- En base a los resultados obtenidos de la caracterización química, se confirmó la obtención del producto PDMSMHS-1 y de su derivado cuaternizado PDMSMHS-QAS.
- Los resultados de la caracterización fisicoquímica, especialmente el valor del A_2 , muestran que el etanol es un buen disolvente para la especie polimérica funcionalizada.
- El valor obtenido del M_v para el PDMSMHS-1 es consistente con el valor del M_w ; lo cual valida el valor obtenido para la viscosidad intrínseca.

Bibliografía

- Bai, C., Zhang, X., Dai, J.(2007). *Progress in Organic Coatings*, 60, 63–68.
- Majumdar, P. et al. (2008). *J. Coat. Technol. Res.*, 5(4), 405–417.
- Putzien, S. et al.(2010).*Progress in PolymerScience*, 35, 687–713.
- Vallejo-Montesinos, J. et al. (2012). *J. Inorg. Organomet. Polym*,22(4), 671-928.



Villegas, J.A.; Cervantes, J. (2006). *Revista Mexicana de Física*, 52(6), 507-514.

Warrick, E.L. et al. (1955). *J. Am. Chem. Soc.*, 77(19), 5017–5018.

West, R.; Allcock, H.; Mark, J.(2005).*Polysiloxanes and Related Polymers, Inorganic Polymers, 2nd edn. Oxford University Press, New York*, p. 154.

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) y a la Universidad de Guanajuato por el apoyo económico brindado para la realización de este proyecto de investigación.