**FUNCIONALIZACIÓN DE POLISILOXANOS CON ALILDERIVADOS POLARES**

Genaro Angel López-Valadeza, Jorge Cervantes Jáureguia, José Antonio Villegas Gascaa, José Antonio Guerra Contrerasa, Eulalia Ramírez Olivaa

aDepartamento de Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Gto. genaro.lopezv@gmail.com, jauregi@ugto.mx, vigaja@ugto.mx, ja.guerracontreras@ugto.mx

**RESUMEN**

Los polisiloxanos o siliconas son una clase de sistemas macromoleculares y constituyen el mayor producto comercial basado en la química del organosilicio, esto debido, entre otras cosas, a que en comparación con los polímeros orgánicos, se caracterizan por presentar alta resistencia a agentes químicos y biológicos, se trata así mismo de sustancias hidrófobas. Una ruta síntesis de polisiloxanos funcionalizados se efectuó mediante la reacción de hidrosililación catalítica generando materiales con gran potencial de aplicaciones como acabados, selladores, recubrimientos, etc. En este trabajo se logró la funcionalización de dos polisiloxanos comerciales de diferente peso molecular promedio numeral y diferente porcentaje de grupos metilhidrosiloxano mediante la reacción de hidrosililación catalítica, utilizando el catalizador de Karstedt (Pt(0)), con grupos funcionales alilos como el alil metil éter, alil etil éter, alil metil carbonato y N,N-dimetilalilamina y su versión cuaternizada, los cuales son capaces de conferir polaridad a los polisiloxanos, y con ello propiciar su solubilidad en disolventes polares, de acuerdo a pruebas preliminares de solubilidad, lo que posteriormente permitirá el estudio de sus propiedades fisicoquímicas y que en sus aplicaciones se reduzca la emisión a la atmosfera de compuestos orgánicos volátiles. Los productos obtenidos fueron caracterizados por FT-IR, RMN-1H, RMN-13C y RMN-29Si.

**1. INTRODUCCIÓN**

Los polisiloxanos, comúnmente conocidos como “siliconas” son polímeros cuyas cadenas están formadas de átomos alternados de silicio y oxígeno en su esqueleto, los átomos de silicio están unidos a grupos orgánicos y tienen como fórmula general **–Si(R1,R2)2-O)n-**. La posibilidad de presentar cualquier arreglo o morfología le permite a los polisiloxanos encontrarse en un amplio rango de formas físicas, desde fluidos hasta sólidos insolubles. [1]

El polímero más estudiado de esta familia es el poli(dimetilsiloxano) (PDMS) el cual contiene grupos metilo unidos al átomo de silicio. El PDMS tiene diversas propiedades tales como alta hidrofobicidad, alta estabilidad térmica, temperatura de transición vítrea extremadamente baja (Tg), baja tensión superficial, alta permeabilidad a los gases, no es tóxico y es una de las moléculas más flexibles que se conocen. Estas propiedades han hecho del PDMS, y polímeros derivados los polímeros inorgánicos más importantes desde el punto de vista comercial. Debido a sus propiedades los polisiloxanos encuentran aplicaciones en áreas extremadamente diversas como aislantes térmicos, antiespumantes, biotransplantes, sistemas de liberación de fármacos, elastómeros flexibles, agentes sellantes, adhesivos, entre muchas otras [1-2].

Los polisiloxanos organofuncionalizados son una clase de polímeros de siloxano los cuales se representan convenientemente con la fórmula **RMe2SiO(Me2SiO)x(MeR’SiO)ySiMe2R** donde R o R’ son grupos orgánicos que normalmente se unen al átomo de silicio a través de un enlace estable silicio-carbono. De esta manera al funcionalizarse con diversos grupos orgánicos, se obtienen propiedades novedosas que combinan las ventajas de los polímeros inorgánicos y las moléculas o macromoléculas orgánicas [2].

La modificación de polisiloxanos es la más ruta más recurrida para obtener organosiloxanos y se lleva al cabo mediante una variedad de reacciones entre ellas la hidrosililación. Esta reacción es comúnmente usada para preparar polidimetilsiloxanos organofuncionalizados a partir de poli(metilhidro)siloxanos y se describe como la reacción de adición de hidruros de silicio a enlaces múltiples como carbono-carbono, carbono-nitrógeno, nitrógeno-oxígeno, etc [4].

En este trabajo se modificaron polisiloxanos comercialescon alilderivados vía reacción de hidrosililación utilizando el complejo bis(diviniltetrametildisiloxano) platino(0) como catalizador (catalizador de Karstedt), buscando conferir polaridad a la cadena de polisiloxano y con ello propiciar su solubilidad en disolventes polares a fin de minimizar los usos y daños al medio ambiente por emisiones de compuestos orgánicos volátiles como vehículo de aplicación. Los productos obtenidos fueron caracterizados por FT-IR, RMN-1H, RMN-13C y RMN-29Si.

**2. PARTE EXPERIMENTAL**

Los reactivos usados fueron los comerciales poli(metilhidro)siloxano trimetilsilil terminado (PMHS) de peso molecular promedio numeral (Mn) 2 250 Da y el poli(dimetilsiloxano-co-metilhidrosiloxano) trimetilsilil terminado (PDMSPMHS) de peso molecular promedio numeral (Mn) de 13 000 Da y con un 3-4 % mol de grupos metilhidrosiloxano y el alil etil éter (C2H5OCH2CH=CH2), alil metil éter (CH2=CHCH2OCH3), alil metil carbonato (CH2=CHCH2OCOOCH3), y N,N-dimetilalilamina (CH2=CHCH2N(CH3)2) así como el catalizador de Karstedt (bis(diviniltetrametildisiloxano) platino(0)), mientras que para las reacciones de cuaternización se usó el iodometano (CH3I) y el 1-iodooctano (CH3(CH2)7I) Todos los reactivos fueron provistos por Sigma-Aldrich. Las reacciones se realizaron en atmósfera inerte de nitrógeno, utilizando técnicas de Schlenk utilizando tolueno seco como disolvente.

Los polisiloxanos funcionalizados se caracterizaron por espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR), Los espectros FT-IR se realizaron en la región de 4000 – 400 cm-1 usando un espectrofotómetro Perkin-Elmer PreciselySpectrum 100 sobre placas de NaCl y 16 repeticiones.

La modificación de los polisiloxanos se efectuó mediante la reacción de hidrosililación como se muestra en el esquema 1 colocando en un matraz fondo redondo de dos bocas equipado con agitador magnético y refrigerante de reflujo 7.0 mL de tolueno anhidro, 0.3 mmol de polímero y 45 μL de catalizador de Karstedt, se agitó durante dos minutos y enseguida se añadieron 10 mmol del alilderivado, todo en atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se dejó en agitación a 80 °C durante 48 h. El progreso de la reacción se siguió mediante espectrofotometría infrarroja por la desaparición de la banda de vibración del enlace Si-H a 2166 cm-1 para el PMHS y a 2157 cm-1 para el PDMSPMHS. Una vez terminada la reacción, la mezcla de reacción se filtró y se evaporó el disolvente a presión reducida para así obtener los productos de hidrosililación.



**Esquema 1.** Reacción de hidrosililación y estructura de polisiloxanos modificados.

A los productos de hidrosililación con N,N-dimetilalilamina se les efectuó la reacción de cuaternización que se llevó a cabo en atmosfera inerte de nitrógeno, a temperatura ambiente y agregando 1-iodooctano en relación molar 2:1 para el caso del homopolímero (PMHS-QAS) y yoduro de metilo para el caso del copolímero (PDMSPMHS-QAS) obteniéndose productos viscosos color ámbar.

El grado de funcionalización se determinó mediante RMN-1H relacionando el número *n* de integración de las señales del grupo funcional con el total integrado para la señal de los grupos Si-CH3 (δ ≈ 0.1ppm).

**3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Los dos polisiloxanos (PMHS y PDMSPMHS) fueron modificados con alil metil carbonato, alil metil éter, alil etil éter y N,N-dimetilalilamina mediante la reacción de hidrosililación. Se observó la completa desaparición de las señales FT-IR del enlace Si-H a 2166 cm-1 para el PMHS y a 2157 cm-1 para el PDMSPMHS.

De manera ilustrativa en la figura 1a se presenta el espectro de RMN-1H del poli(metilhidro)siloxano trimetilsilil terminado modificado con alil etil éter (PMHS-EtE) donde se observa la desaparición de la señal a 4.7 ppm correspondiente al protón del grupo Si-H y la aparición de las señal a 0.46 ppm que corresponde al grupo Si-C*H2*- (a), a 1.15 ppm la resonancia del –C*H*3 (b) y a 1.56 el –C*H*2- (c) del etil éter mientras que los picos a 3.31 ppm y 3.42 ppm presentan la resonancia de –C*H*2-O-C*H*2- (d y e). Así mismo en la figura 1b se presenta el espectro de RMN-13C del PMHS-EtE donde se observan las señales del Si-*C*H2- a 15.02ppm (b), del -*C*H3 a 13.32 ppm (a) y del –*C*H2- a 23.07 ppm (c) así como las del –*C*H2-O-*C*H2- a 65.95 ppm y 73.33 ppm del etil éter (c y d). Para este sistema se realizaron también estudios de RMN-29Si observándose a 7.30 ppm la señal correspondiente al (CH3)3Si-, a -22.62 ppm la de –CH2-Si-CH3 (figura 2).En la figura 1a se muestra también en estudios preliminares el espectro de RMN-1H del PMHS-EtE las integraciones asignadas a fin de ilustrar la manera como se determinó el grado de funcionalización de los productos.

En la tabla I se presenta el resultado del grado de funcionalización y solubilidad en diferentes disolventes del PMHS y PDMSPMHS modificados con los diferentes alilderivados.

**(b)**

**(a)**



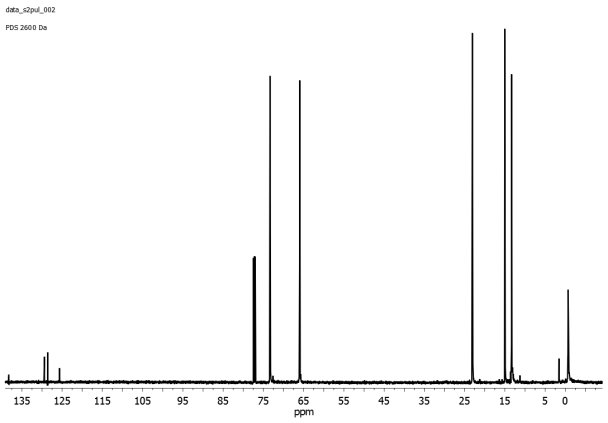
(a)

(b)

(c)

(d)

(e)



(a)

(c)

(b)

(d)

(e)



**Figura 1.** Espectros de RMN-1H y RMN-13C de PMHS-EtE en CDCl3.



(a)

(b)



**Figura 2**. Espectro de RMN-29Si de PMHS-EtE en CDCl3.

**Tabla I**. Grado de funcionalización de polisiloxanos y pruebas preliminares de solubilidad en diversos disolventes.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| PRODUCTO | GRADO DE FUNC. (%) | SOLUBILIDAD |
| PMHS-EtE | 97.7 | Etanol, metanol, isopropanol. |
| PMHS-MeOCOO | 13.6 | Acetato de etilo. |
| PMHS-DMAA | 54.6 | Etanol, isopropanol. |
| PMHS-QAS | 54.6 | Etanol, Etanol/agua (1:1). |
| PDMSPMHS-EtE | 49.2 | Isopropanol, n-butanol. |
| PDMSPMHS-MeE | 74.6 | Isopropanol. |
| PDMSPMHS-MeOCOO | 53.4 | Isopropanol. |
| PDMSPMHS-DMAA | 38 | Etanol. |
| PDMSPMHS-QAS | 38 | Etanol. |

Se realizó el análisis termogravimétrico para conocer la estabilidad térmica de algunos productos funcionalizados debido al gran interés que se tiene sobre los polisiloxanos ya que presentan estabilidad térmica hasta alrededor de 300 °C lo que los vuelve prácticos para aplicaciones como lubricantes o recubrimientos de uso cotidiano. Sin embargo, esta estabilidad puede verse afectada por la incorporación de grupos diferentes a los metilos a lo largo de la cadena del polímero [5].

En la figura 3a se presenta la curva TGA diferentes productos de hidrosililación donde se observa una curva típica de degradación térmica, alcanzando una masa estable alrededor de los 380 °C donde la curva de decaimiento del porcentaje en peso de la muestra permanece constante. En este punto, el peso registrado corresponde a los productos finales de la degradación térmica de la muestra. Posteriormente se presenta en la figura 3b se ilustran las curvas DTGA donde son más evidentes los puntos de interés del análisis, los primeros picos observados a más baja temperatura, alrededor de 200 °C, corresponde a la temperatura donde inicia la pérdida de peso de la muestras, es decir, donde comienza se degradación. Después de esta temperatura se observan varios picos que corresponden a diversos procesos de degradación de la muestra los cuales no son de gran interés en el sentido que lo que se busca es determinar la estabilidad térmica de los productos.

**(a)**

**(b)**



**Figura 3.** Curva TGA (a) y DTGA (b) de polisiloxanos modificados

**4. CONCLUSIONES**

Se funcionalizó el PMHS y el PDMSPMHS mediante la reacción de hidrosililación catalítica con alil etil éter, alil metil éter, alil metil carbonato, N,N-dimetilalilamina y sus sales cuaternarias de amonio.

Los productos obtenidos presentan evidencia de ser solubles en disolventes que ocasionan un menor impacto al medio ambiente en comparación con disolventes orgánicos como el tolueno o benceno con los que normalmente se solubilizan los polisiloxanos para distintas aplicaciones.

El comportamiento en la solubilidad de los productos depende del grado de funcionalización y naturaleza del grupo con el que se funcionalizó.

El análisis termogravimétrico muestra que algunos productos son estables alrededor de 200 °C lo que supone materiales con gran potencial en aplicaciones que no exijan condiciones extremas de temperatura.

El estudio fisicoquímico de los sistemas obtenidos sería el camino a seguir a fin de investigar el comportamiento de los polisiloxanos modificados en aquellos disolventes en los que fueron solubles.

**BIBLIOGRAFÍA**

1. Chandrasekhar, V. (2005). *Inorganic and Organometallic Polymers*. India. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
2. Marciniec, B., Gulinski, J., Koplyova, L., Maciejewski, H., Grunwald-Wyspianska, M., Lewandowski, M. (1997). Catalysis of Hydrosilylation: Part XXXI. Functionalization of Poly(methylhydro)siloxanes via Hydrosilylaition of AllylDerivates. *Applied Organometallic Chemistry,* (11), 843-849.
3. Putzien, S., Oskar, N., Kühn F. (2010). Functionalized polysilakylene siloxanos (polycarbosiloxanes) by hydrosilylation-Catalysis and synthesis. *Progress in Polymer Science*, (35), 687-713.
4. Marciniec, B., Matisons, J. (2009). *Hydrosilylation. A Comprehensive Review on Recent Advances.*En*Advances in Silicon Science (vol. 1)*. Ponzan. Poland. Springer.
5. Schiefer, H.M., Awe, R.W., Whipple, C.L. (1961). Extending the Utility of Silicone Lubricant through Structural Modifications. *Dow Corning Corp., Midland, Mich.* 6 (1), 155 – 160.