

Tesis de Posgrado

Síntesis, caracterización y entrecruzamiento de silsesquioxanos derivados de (3-metacriloxipropil) trimetoxisilano

Einsenberg, Patricia

Tesis presentada para obtener el grado de de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Einsenberg, Patricia. (). Síntesis, caracterización y entrecruzamiento de silsesquioxanos derivados de (3-metacriloxipropil) trimetoxisilano. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3499_Einsenberg.pdf

Cita tipo Chicago:

Einsenberg, Patricia. "Síntesis, caracterización y entrecruzamiento de silsesquioxanos derivados de (3-metacriloxipropil) trimetoxisilano". Tesis de . Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. .
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3499_Einsenberg.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

PATRICIA EISENBERG

Tesis presentada para optar al
Título de Doctora de la Universidad de Buenos Aires
(Area Química Orgánica)

2002

Síntesis, caracterización y entrecruzamiento
de silsesquioxanos derivados de
(3-metacriloxipropil)trimetoxisilano

Director
ROBERTO J. J. WILLIAMS



Universidad de Buenos Aires
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Lugar de trabajo

Centro de Investigación y Desarrollo
Tecnológico para la Industria Plástica (CITIP - INTI)

A Guille

*por su amor incondicional
su respeto y valoración profesional,
por la libertad de vivir a su lado.*

A mis padres

*de ellos aprendí que los logros
requieren de esfuerzo, constancia,
y de aprendizaje a partir de los errores.*

A Leandro y Diego

*por haber compartido con alegría y paciencia
largas horas en el laboratorio
durante todo el transcurso de mi tesis.*

Al Dr. Roberto Williams

*como manifestación de mi profunda admiración
hacia su tarea científica y su calidad humana.*

Agradecimientos Profesionales

Deseo expresar mi profundo agradecimiento a todos los que entusiasta y desinteresadamente colaboraron, ayudaron y apoyaron mi proyecto de tesis doctoral.

Al Dr. Roberto J.J. Williams	por haberme permitido el lujo de realizar esta tesis bajo su dirección. Por el entusiasmo con que llevó a cabo esta tarea, su apoyo incondicional y dedicación.
A la Dra. Rosa Erra-Balsells del Departamento de Química Orgánica (FCEyN, Universidad de Buenos Aires)	por su importante y entusiasta trabajo en la caracterización de los SSO por espectrometría de masas, y a través de ella a todo el equipo de trabajo del Laboratorio de Plant Biophysics / Biochemistry Research Laboratory, College of Agriculture, Ehime University, Matsuyama, Japan. Sin el exhaustivo y excelente trabajo de este grupo científico, y su disposición desinteresada y entusiasta a colaborar con mi tesis, la aplicación de la espectroscopía de masa MALDI y ESI para la determinación de la estructura y caracterización de los ciclos intramoleculares de los SSO sintetizados, nunca hubiera sido parte de este trabajo.
A los miembros de la Subcomisión de Doctorado del DQO, FCE y N, UBA)	por haberme dado la posibilidad de presentar mi trabajo como tesis del departamento.
Al Dr. Juan C. Lucas	por su apoyo incondicional durante todo el desarrollo de la tesis.
Al Dr. Oscar Varela, consejero de estudio	por la dedicación puesta en el seguimiento de este trabajo y haber colaborado en mi desarrollo científico.
A Gabriela Muniza	su gran capacidad profesional, dedicación desinteresada y entusiasta permitió el análisis de la evolución de la reacción de policondensación de MPTS por SEC.
Al Dr. Gerardo Burton	por su aporte en el análisis de los espectros RMN.
A Ivo Hardmeir (CEQUIPE, INTI)	por todos los espectros RMN ^1H y su excelente disposición a correr una y otra vez las secuencias de reacción de síntesis de los SSO.
A Gustavo Arabeti (DQO, FCEyN, UBA)	por los primeros RMN ^1H , y su afecto de siempre.
A Adriana	por las enriquecedoras discusiones sobre los materiales híbridos y sus propiedades.
A Calu y Mariela (Ediciones, INTI)	por la profesionalidad y excelente disposición para editar mi trabajo (y los posters presentados en congresos)
A todos mis compañeros del CITIP	Especialmente a <i>Mariana, Cristina, Beatriz, Gisela, Virginia, Martita, Diego F., Pablo Olarte.</i>

Agradecimientos Personales

No podría haber logrado concretar mi tesis doctoral sin haber contado con el apoyo incondicional y el cariño de:

Zulema, mi madre

Hilda, mi suegra

Diana, mi hermana

Rosita Busarelli

Liliana Gonzalez

Romina Abrantes

A *ellas* confié lo más valioso de mi vida: *Leandro* y *Diego*. Ellas cuidaron, mimaron y contuvieron a mis hijos durante todo el tiempo que mi capacitación profesional, cursos de posgrado y desarrollo experimental de la tesis me mantuvieron alejada de ellos.

A todas

¡Muchísimas Gracias!

Resumen

El objetivo principal de esta tesis fue la síntesis y caracterización de 3-metacriloxipropil-silsesquioxanos, y su utilización en la formulación de materiales híbridos orgánico-inorgánicos a través de la copolimerización con estireno y el sistema estireno-resina poliéster.

La reacción de policondensación de (3-metacriloxipropil) trimetoxisilano fue llevada a cabo en masa (sin agregado de solvente), empleando ácido fórmico 98 % (p/p) (relación molar $\text{HCOOH/Si} = 3$ o 6), a 50°C o 70°C , durante periodos de tiempo de hasta un mes. Los silsesquioxanos (SSO) resultantes fueron caracterizados por RMN ^1H , IR-FT, SEC, UV-MALDI-TOF MS (modo lineal, reflector y PSD) y ESI-TOF MS. La concentración de grupos metoxilo Si-OCH_3 residual y de los productos volátiles CH_3OH y HCOOCH_3 , generados en el transcurso de la reacción fue evaluada cuantitativamente por RMN ^1H durante la etapa inicial de la síntesis. Al cabo de 2 días de reacción a 50°C , o de alrededor de 6 horas a 70°C , los SSO resultantes presentaban principalmente grupos silanol (Si-OH) residual y sólo trazas de grupos Si-OCH_3 , resultado confirmado por IR-FT y UV-MALDI-TOF MS en modo reflector.

La reacción de policondensación continúa lentamente, durante el periodo de almacenamiento a temperatura ambiente, principalmente a través de la condensación de los grupos silanol residual ($\text{Si-OH} + \text{Si-OH}$).

La fracción promedio de ciclos intramoleculares aumenta continuamente durante la policondensación. Para un producto de reacción típico, con especies involucrando de 6 a 24 átomos de silicio, se obtuvo un valor de $f_{\text{prom}} = 0,81$. El valor obtenido evidencia la presencia de estructuras relativamente cerradas. El espectro MS/MS mostró la fragmentación de uno o más grupos ésteres unidos al átomo de silicio, seguido de un reordenamiento de McLafferty.

La adición de agua a la formulación inicial (relación molar $3:1 \text{ H}_2\text{O/Si}$), dio lugar a una disminución en la velocidad de policondensación y a una disminución de la fracción promedio de ciclos intramoleculares, resultando en la formación de estructuras más abiertas.

El empleo de ácido fórmico produce entonces SSO que presentan una fracción de ciclos intramoleculares superior respecto de los SSO sintetizados a partir de formulaciones convencionales.

Resumen

Los 3-metacriloxipropil-SSO fueron copolimerizados con estireno empleando peróxido de benzoílo como iniciador. Cuando la relación molar de estireno (S) a insaturaciones metacrílica (M), (S/M), fue > 1 la reacción de copolimerización alcanza conversión completa, resultado verificado a través del valor del calor de reacción obtenido por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales híbridos orgánico-inorgánicos fueron determinadas en función del contenido de SSO en la formulación. Al aumentar el contenido de SSO se observó un aumento en la temperatura de transición vítrea (hasta un punto donde no se observó devitrificación del material antes de la descomposición térmica del mismo), módulo elástico en estado goma, estabilidad térmica y dureza Barcol.

Soluciones de 3-metacriloxipropil-SSO en estireno (S) fueron empleados como agentes de entrecruzamiento en formulaciones de resinas poliéster insaturadas (UP). La reacción de copolimerización se llevó a cabo empleando peróxido de benzoílo como iniciador, alcanzándose una alta conversión de insaturaciones como lo mostraron las mediciones de calor de reacción obtenidas por DSC. Las propiedades dinámico-mecánicas de los materiales híbridos obtenidos mostraron una fuerte dependencia con el contenido de SSO en la formulación inicial. Cuando el contenido de SSO era bajo o intermedio se observó un aumento en la temperatura de transición vítrea (T_g) y en el módulo elástico en estado goma. Cuando el contenido de SSO era mayor, el material mostró un comportamiento típico de un material compuesto formado por una matriz rica en SSO incluyendo un dominio "flexible" UP-S. El módulo elástico mantuvo un alto valor luego de la devitrificación del dominio "flexible" UP-S. En estos materiales también se observó un aumento en la resistencia a la degradación térmica.

Palabras claves: Silsesquioxanos; Poli(silsesquioxanos); (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano; MALDI-MS; ESI-MS, resinas poliéster insaturadas, materiales híbridos orgánico-inorgánicos.

Abstract

The main objective of this thesis was the synthesis and characterization of 3-methacryloxypropyl-silsesquioxanes, and their utilization in the formulation of hybrid organic-inorganic polymer networks based on the copolymerization with styrene and styrene-polyester resins.

The polycondensation of (3-methacryloxypropyl) trimethoxysilane was performed in bulk, using 98 wt% formic acid (molar ratio $\text{HCOOH/Si} = 3$ or 6), at 50°C or 70°C , for periods of time up to one month. The resulting silsesquioxanes (SSO's) were characterized by ^1H NMR, FTIR, SEC, UV-MALDI-TOF MS (linear, reflector and PSD modes), and ESI-TOF MS. The residual concentrations of Si-OCH_3 groups, and generated CH_3OH and HCOOCH_3 , were quantitatively monitored by ^1H NMR during the initial stage of the synthesis. After 2 days of reaction at 50°C , or about 6 hours at 70°C , the resulting SSO mainly contained residual Si-OH groups with only traces of Si-OCH_3 groups, as was also confirmed by FTIR and UV-MALDI-TOF MS in the reflector mode. After this time, the polycondensation continued slowly during storage at room temperature, basically through $\text{Si-OH} + \text{Si-OH}$ reactions.

The average fraction of intramolecular cycles increased continuously during the polycondensation. An average value, $f_{av} = 0.81$, was found for species containing 6 to 24 Si atoms in a typical reaction product. This evidenced the presence of species with relatively closed structures. In MS/MS spectra, fragmentation of one or more ester groups attached to Si atoms was observed, following a McLafferty rearrangement.

The addition of water to the initial formulation (about 3:1 $\text{H}_2\text{O/Si}$ molar ratio), led to a slower polycondensation rate, and to a decrease of the average fraction of intramolecular cycles (formation of more open structures). Therefore, the use of 98 wt% formic acid was useful to synthesize SSO's containing a higher fraction of intramolecular cycles than those resulting from conventional formulations.

The 3-methacryloxypropyl-SSO were copolymerized with styrene using benzoyl peroxide as initiator. When the ratio of styrene (S) to methacrylic (M) unsaturations was $\text{S/M} > 1$, the reaction attained an almost complete conversion as shown by the total reaction heat determined by differential scanning calorimetry. Several properties of the resulting hybrid organic-inorganic polymer networks were determined as a function of the silsesquioxane

Abstract

amount used in the formulation. Increasing the silsesquioxane fraction led to an increase of the glass transition temperature up to a point where devitrification was not observed prior to decomposition, an increase of the elastic modulus in the rubbery state, a decrease of the intensity of $\tan \delta$, and an increase of both Barcol hardness and thermal stability.

Solutions of 3-methacryloxypropyl-SSO in styrene (S) were used as hardeners of unsaturated polyesters (UP) based on phthalic and maleic anhydrides and propylene glycol. The cure with benzoyl peroxide was carried out to a high conversion of double bonds as revealed by the reaction heat measured by differential scanning calorimetry. Dynamic mechanical properties of the cured materials showed significant differences depending on the amount of SSO in the initial formulation. At low to medium SSO fractions, an increase in both the glass transition temperature (T_g) and the rubbery modulus was observed. But at large SSO fractions the material showed a typical behavior of a composite with a SSO-rich matrix including "soft" UP-S domains. The elastic modulus remained at high values after devitrification of the "soft" domains. Also, the addition of the SSO led to an improvement in the resistance to thermal degradation.

Keywords: Silsesquioxanes; Poly(silsesquioxanes); (3-methacryloxypropyl)trimethoxysilane; MALDI MS; ESI MS, unsaturated polyesters, silsesquioxane-modified unsaturated polyesters, hybrids organic-inorganic materials.

INDICE

CAPITULO I: Silsesquioxanos

1. Definición de la familia de los silsesquioxanos	13
2. Métodos de síntesis	17
2.1 Condensación hidrolítica de monómeros trifuncionales, RSiY_3	17
2.2 Reacción de condensación hidrolítica de alcóxidos de silicio	20
2.3 Evaluación de la función del catalizador en la reacción de condensación hidrolítica de alcóxidos de silicio	22
2.4 Reacción de condensación hidrolítica Sistema no acuoso de dos componentes	27
3. Objetivo de la Tesis Doctoral	31
4. Referencias	32

CAPITULO II: Síntesis de 3-metacriloxipropil-silsesquioxanos

1. Síntesis de 3-metacriloxipropil-SSO a partir de (3-metacriloxipropil) trimetoxisilano (MPTS) por condensación hidrolítica en medio acuoso	33
2. Síntesis de 3-metacriloxipropil-SSO utilizando un sistema no acuoso de dos componentes	36
2.1 Parte Experimental	37
2.2 Resultados y Discusión	41
3. Conclusiones	65
4. Referencias	66

CAPITULO III: Distribución de masa molar y fracción de ciclos intramoleculares de los 3-metacriloxipropil-SSO sintetizados

1. Caracterización de los SSO por SEC	68
2. Caracterización de los SSO por RMN ^{29}Si	71
3. Caracterización de los SSO por RMN ^1H	72
4. Caracterización de los SSO por IR-FT	75
5. Caracterización de los SSO por espectrometría de masa	77
5.1 Espectrometría de Masa UV-MALDI-TOF-MS	77
5.2 Espectrometría de Masa ESI-TOF-MS	85

5.3 Aplicación de la espectrometría de masa a la caracterización de silsesquioxanos	88
5.4 Parte experimental	89
5.5 Resultados y Discusión	91
6. Conclusiones	107
7. Referencias	108

CAPITULO IV: Materiales híbridos orgánico-inorgánicos

1. Introducción	111
2. Materiales híbridos producidos por copolimerización de 3-metacriloxipropil-SSO y estireno	120
2.1 Parte Experimental	120
2.2 Resultados y Discusión	122
2.3 Conclusiones	132
3. Materiales híbridos producidos por copolimerización de resinas poliéster insaturadas con soluciones de 3-metacriloxipropil-SSO y estireno	134
3.1 Parte Experimental	134
3.2 Resultados y Discusión	137
3.3 Conclusiones	141
4. Referencias	142

CAPITULO V: Conclusiones

APENDICE A: Cromatografía por Exclusión de Tamaño (SEC)

APENDICE B: Resinas poliéster insaturadas

Capítulo I

Silsesquioxanos

1. Definición de la familia de los silsesquioxanos

En forma estricta, el término "silsesquioxano", "polisilsesquioxano" u "oligosilsesquioxano" (SSO) describe una amplia familia de compuestos organosilíceos, de fórmula empírica $(\text{RSiO}_{3/2})_n$, donde n es un número entero, par y R = hidrógeno, grupos alquilo, alqueno, aril, halógeno u otros grupos funcionales. Cada átomo de silicio se encuentra unido, en promedio, a un átomo y medio de oxígeno (*sesqui*) y a un grupo R . Los SSO pueden ser considerados como los productos de la condensación hidrolítica completa de monómeros trifuncionales, RSiY_3 , donde Y = halógeno, OH , OR , OCOR , etc. Pueden presentar estructuras poliédricas perfectas, con distintos grados de simetría, cuya fórmula $(\text{RSiO}_{3/2})_n$ (n = par), también puede ser denominada T_n donde n indica el número de unidades de Si en la molécula ($\text{T} = \text{RSiO}_{1.5}$). En la Figura 1.1 se muestran algunas estructuras de oligosilsesquioxanos poliédricos (1).

Los oligómeros poliédricos denominados homosilsesquioxanos son estructuralmente semejantes a los SSO de estructuras regulares, pero poseen una menor regularidad.

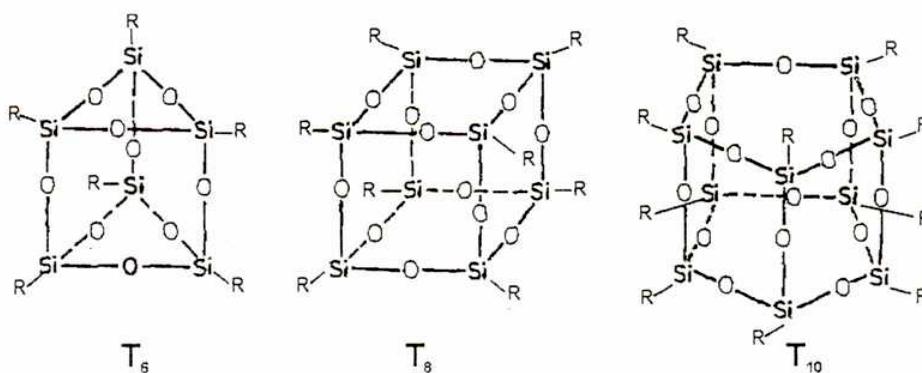


Figura 1.1: Estructuras de oligosilsesquioxanos poliédricos.

En la Figura 1.2 se encuentran representadas las estructuras de los miembros inferiores de la serie de homooligosilsesquioxanos (las flechas indican uniones con estructuras similares).

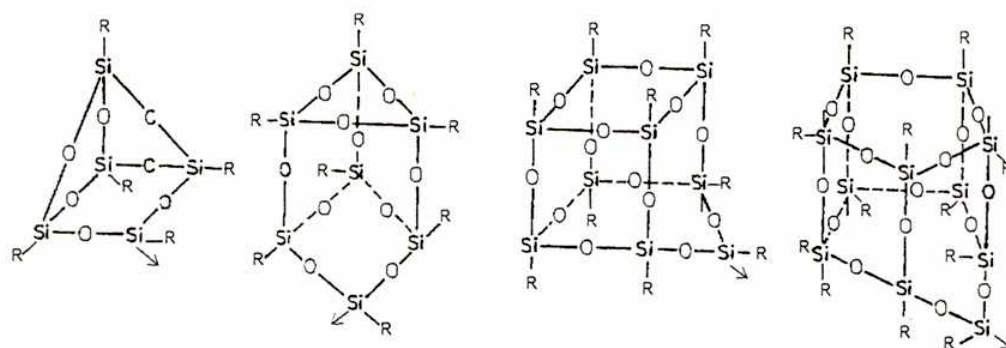


Figura 1.2: Estructuras de los miembros inferiores de la serie de homooligosilsesquioxanos.

Por extensión, también se denominan silsesquioxanos o polisilsesquioxanos a productos de la condensación hidrolítica incompleta de RSiY_3 . La Figura 1.3 muestra estructuras posibles de silsesquioxanos con 8 átomos de silicio de fórmula $\text{T}_8(\text{OH})_m$, $\text{T} = \text{RSiO}_{1.5-m/2n}$ ($n = 8$ en el ejemplo). El máximo valor de m corresponde a $2+n$, y representa una estructura lineal/ramificada sin presencia de ciclos intramoleculares.

Los ciclos intramoleculares se forman por reacción entre dos grupos silanol (Si-OH) o un grupo Si-OH y un grupo Si-Y pertenecientes a la misma molécula, dando lugar a uniones Si-O-Si . El número máximo de ciclos intramoleculares será entonces igual a $(2+n)/2$ (para $n = \text{par}$) y $[(2+n)-1]/2 = (1+n)/2$ (para $n = \text{impar}$). El número de ciclos intramoleculares para $\text{T}_n(\text{OH})_m$ es $[(2+n)-m]/2$. La fracción de ciclos intramoleculares (f) para un oligómero genérico es:

$$f = (2+n-m)/(2+n) \text{ para } n = \text{par}$$

$$f = (2+n-m)/(1+n) \text{ para } n = \text{impar}$$

La reactividad de los grupos Si-OH residuales permite que los SSO parcialmente condensados puedan ser utilizados como modelos de soportes de sílica en catalizadores, precursores de macromonómeros polimerizables y para la síntesis de sistemas poliméricos modificados con SSO (2).

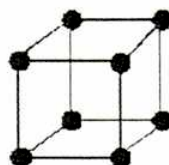
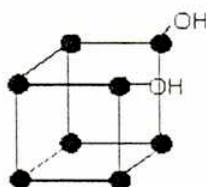
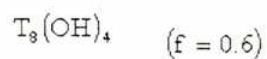
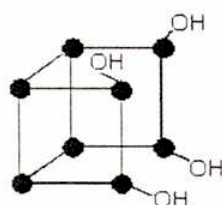
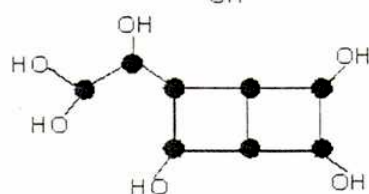
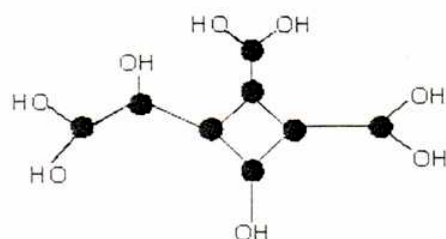
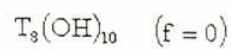
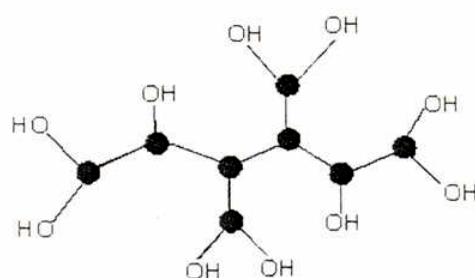


Figura 1.3: Silsesquioxanos de fórmula T

Los SSO parcialmente condensados pueden tener estructuras lineales, ramificadas, en escalera y poliédricas. Algunos ejemplos se muestran en la Figura 1.4.

El desarrollo e investigación en la síntesis y aplicaciones de los silsesquioxanos comenzó alrededor de 1930. Sin embargo el interés por estos compuestos ha aumentado en la última década (3). El resultado de una búsqueda en base de datos de Dow Corning, utilizando el término "silsesquioxano", y evaluando el número de publicaciones y patentes en función del año de publicación desde 1955 hasta 1993, muestra que la mayor actividad comercial, basada en número de patentes, se ha desarrollado en tres países: Japón (278 patentes), Estados Unidos (129 patentes) y Rusia (31 patentes).

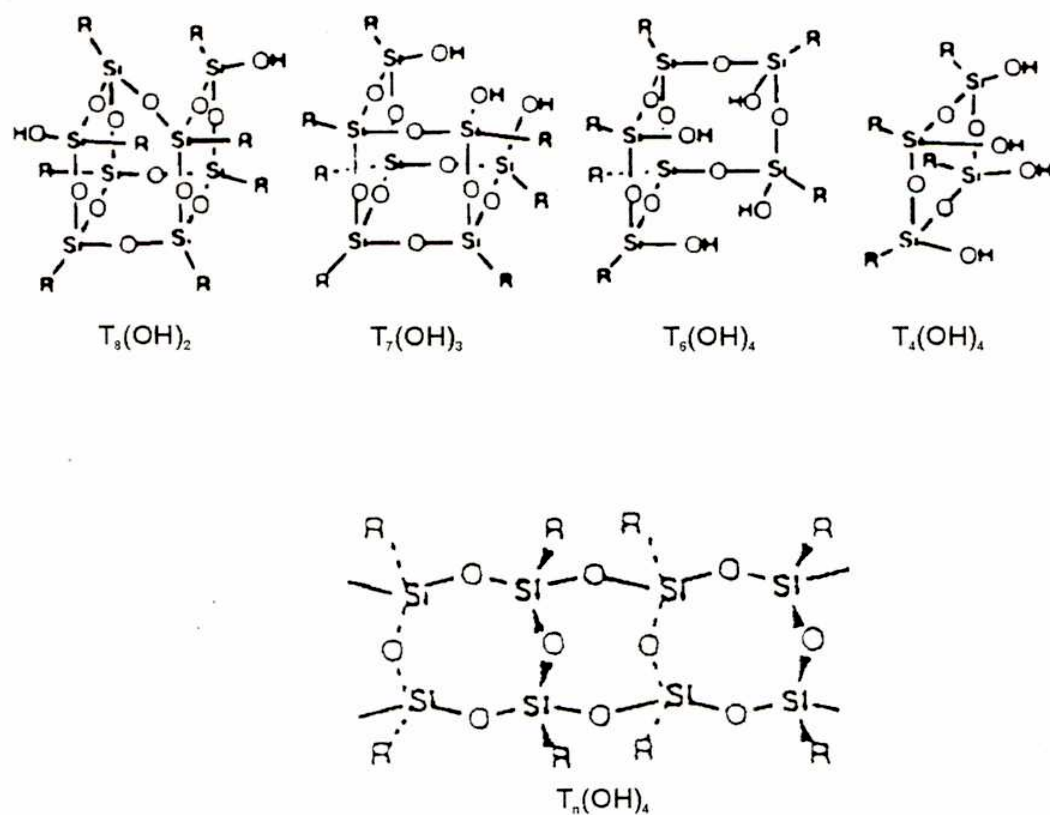


Figura 1.4: SSO parcialmente condensados: estructuras poliédricas y escalera.

2. Métodos de síntesis

Los métodos de obtención de silsesquioxanos pueden ser agrupados, dependiendo del material de partida, en dos estrategias generales.

La primer estrategia de síntesis permite obtener silsesquioxanos poliédricos a partir de monómeros del tipo RSiY_3 , donde R es un sustituyente químicamente estable e Y un sustituyente reactivo, o a partir de siloxanos lineales, cíclicos o policíclicos, formados a partir de los monómeros mencionados.

La segunda estrategia de síntesis incluye los procesos que involucran sólo variaciones en la estructura y composición de los sustituyentes en el átomo de silicio, sin afectar la estructura Si-O preexistente.

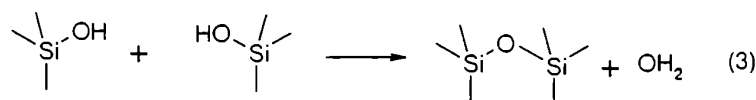
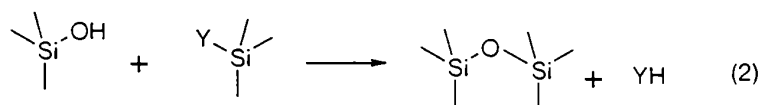
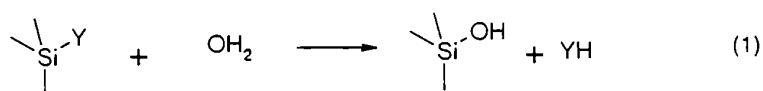
Los SSO pueden sintetizarse a través de las siguientes reacciones (1):

1. Condensación hidrolítica de monómeros trifuncionales, RSiY_3 ,
2. Condensación de oligoorganociclosiloxanos funcionalizados, $(\text{RYSiO})_m$
3. Condensación de monómeros organosilíceos y/o oligómeros de distinta estructura y composición.
4. Termólisis de poliorganosilsesquioxanos

En el presente estudio nos concentraremos en la síntesis de un SSO particular a partir de la policondensación del monómero trifuncional, RSiY_3 .

2.1. Condensación hidrolítica de monómeros trifuncionales, RSiY_3

La condensación hidrolítica de monómeros trifuncionales del tipo RSiY_3 , (1) permite obtener silsesquioxanos a través de las siguientes reacciones:



Al aumentar la concentración de solvente se favorece la formación de policiclosiloxanos, oligosiloxanos poliédricos y sus homo derivados. La velocidad de reacción y la estructura de los SSO resultantes, depende fuertemente de los siguientes factores:

- a. concentración inicial del monómero
- b. naturaleza del solvente
- c. tipo de sustituyente R en el monómero inicial
- d. naturaleza del grupo funcional Y en el monómero inicial
- e. tipo de catálisis
- f. temperatura
- g. adición de agua
- h. solubilidad de los oligómeros poliédricos formados

La influencia de estos factores, tanto en forma individual como en conjunto, ha sido estudiada para distintos casos particulares.

La síntesis y caracterización de los silsesquioxanos y de los intermediarios de la reacción de condensación hidrolítica a partir de RSiY , fue estudiada por Brown y colaboradores (4-6), a partir de 1960. Aunque los primeros oligómeros generados durante la polimerización fueron identificados, las estructuras de los especies superiores fueron asignadas en forma especulativa, por lo que el mecanismo de polimerización no pudo ser definido con claridad. Por ejemplo (5), en la reacción de condensación hidrolítica del feniltriclorosilano (PhSiCl_3) llevada a cabo durante cuatro meses, a temperatura ambiente, en solución diluida de acetona, se obtuvo un producto de reacción que fue separado por precipitación fraccionada y por cristalización en solventes no polares. La asignación de las estructuras presentes en las distintas fracciones fue realizada por espectroscopia infrarroja. Del análisis de los espectros infrarrojos obtenidos, Brown clasificó el producto de condensación del feniltriclorosilano en tres grupos, que denominó A, B, y C.

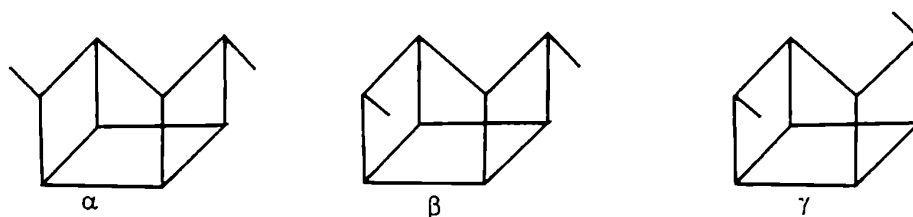


Figura 1.5: Isómeros cristalizables fenil- $T_3(\text{OH})_2$.

Las especies presentes en el grupo A (aproximadamente el 75% del total) fueron asignadas casi exclusivamente a tres isómeros cristalizables $\text{fenil-T}_8(\text{OH})_2$ designadas como α , β y γ (en orden creciente de solubilidad en CS_2) (Figura 1.5).

El grupo B (aproximadamente el 15% del total) fue en parte asignado a especies cristalinas incluyendo fenil-T_8 (4% del total) (Figura 1.6) y pequeñas cantidades de $\text{fenil-T}_8(\text{OH})_2$ probablemente isómeros δ y ϵ (Figura 1.6). Otra fracción del grupo B (soluble en ciclohexano) fue cristalizada, obteniéndose un compuesto cuya estructura fue asignada a $\text{fenil-T}_9(\text{OH})$. Otras estructuras fueron asignadas a estructuras cerradas de $\text{T}_{10}(\text{OH})_2$, $\text{T}_{11}(\text{OH})$ y/o $\text{T}_{12}(\text{OH})_2$.

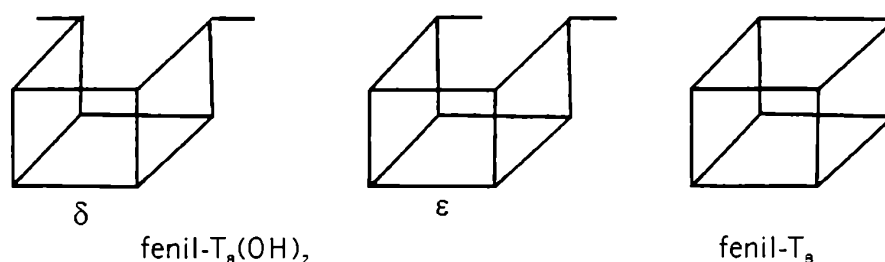


Figura 1.6: Especies cristalinas $\text{fenil-T}_8(\text{OH})_2$ y fenil-T_9 presentes en el grupo B.

Las especies presentes en el grupo C (alrededor de 10% del total) presentaban menor solubilidad en acetona acuosa y ciclohexano, y masas molares dos a tres veces superiores a las encontradas para los compuestos de los grupos A y B. En este grupo no se obtuvieron compuestos cristalizables.

Brown concluyó entonces, que las estructuras presentes en el grupo C provenían de la condensación intermolecular de los productos presentes en los grupos A y B, a través de los grupos silanol libre. En la Figura 1.7 se muestran estructuras que ejemplifican las especies probablemente presentes en el grupo C.

Brown postuló un mecanismo inusual de polimerización, que producía especies cíclicas y estructuras poliédricas durante los primeros estadios de la reacción de condensación hidrolítica, que con el avance de la reacción daba lugar a especies que presentarían estructuras tipo collar de perlas, en el caso de SS0 superiores.

Sin embargo, distintas condiciones de síntesis pueden conducir a estructuras lineales/ramificadas, estructuras escalera, poliedros y sus combinaciones.

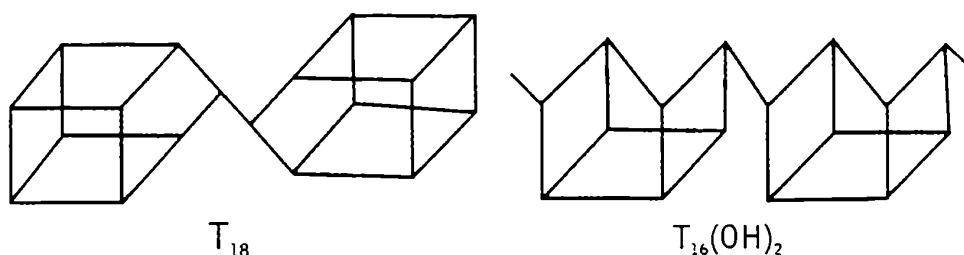
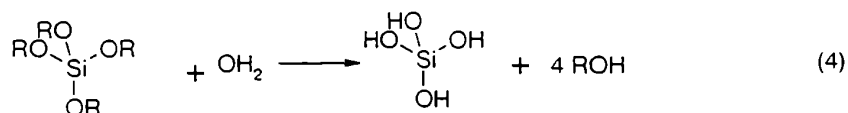


Figura 1.7: Estructuras pertenecientes al grupo C: productos de la condensación intermolecular a través de los grupos silanol libre de las especies presentes en los grupos A y B.

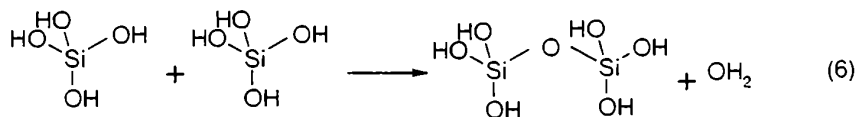
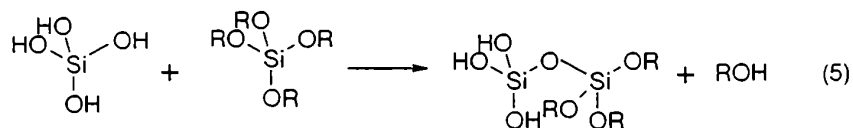
2.2 Reacción de condensación hidrolítica de alcóxidos de silicio

La química de la reacción de condensación hidrolítica de alcóxidos de silicio puede ser expresadas de manera simplificada en función de las siguientes ecuaciones (7):

Hidrólisis



Condensación



donde OR simboliza el grupo alcóxido ($\text{CH}_3\text{-O}$; $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O}$, etc.).

Esta descripción simplificada de la reacción no explica la necesidad del agregado de catalizadores.

La reacción de condensación hidrolítica puede ser planteada a través del mecanismo de sustitución nucleofílica bimoolecular o $\text{S}_\text{N}2$, involucrando especies hidroxiladas:



donde $X = H$ (hidrólisis) o $X = Si$ (condensación).

El mecanismo de la reacción puede ser descrito de la siguiente manera (Figura 1.8):

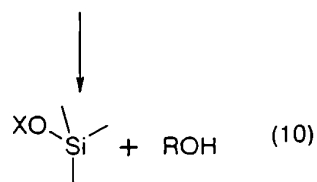
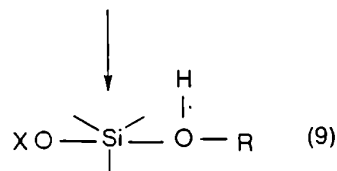
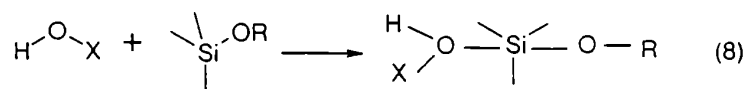


Figura 1.8: Reacción de condensación hidrolítica de alcóxidos de silicio, planteada a través del mecanismo de sustitución nucleofílica bimolecular o SN_2 .

- (1) adición nucleofílica del grupo oxidrilo ($HO^{\cdot}$) al átomo de silicio, con densidad de carga positiva, $\begin{array}{c} | \\ -Si- \\ | \end{array}$, que aceptando electrones de ligandos nucleofílicos, forma entonces oligómeros o solvatos (7). Transferencia, dentro del estado de transición, de la carga positiva del protón a uno de los grupos OR, cargado negativamente ($8 \rightarrow 9$).
- (2) Eliminación del grupo ROH ($9 \rightarrow 10$)

Debido a la electronegatividad relativamente alta del Si ($E_N=1.74$), que origina a una densidad de carga positiva relativamente pequeña ($\delta_m \cong +0.3$), los alcóxidos de silicio son poco reactivos frente a la reacción de hidrólisis. Por otra parte, en la reacción de condensación hidrolítica el silicio mantiene su número de coordinación ($N=4$) tanto en el precursor (alcóxido) como en el óxido formado.

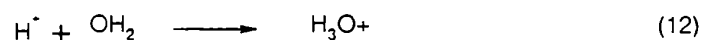
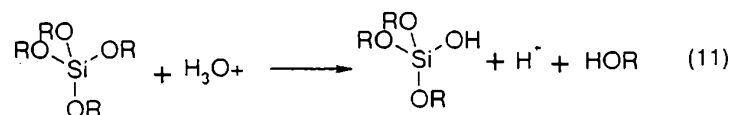
Los alcóxidos de silicio $Si(OR)_4$ presentan estructura tetraédrica. La reactividad disminuye al aumentar el tamaño del grupo alcóxido. Esto es debido en parte a la disminución de la densidad de carga sobre el átomo de silicio (δ_{Si}), pero principalmente a factores estéricos, muy importantes al considerar la formación del estado intermedio de reacción (8).

La reacción de condensación hidrolítica de los alcoxisilanos es catalizada por ácidos y bases. Los ácidos inorgánicos protonan reversiblemente los grupos alcóxido que presentan densidad de carga negativa, aumentando la cinética de reacción al producir mejores grupos salientes. Los catalizadores básicos proveen nucleófilos (HO^-), aceptores de protones y al generar silanoles deprotonados (SiO^-) se aumenta la velocidad de condensación. En conclusión, la hidrólisis es favorecida por la catálisis ácida y la condensación lo es en medio básico.

Los distintos catalizadores dan lugar a estructuras diferentes. La capacidad donar de electrones de los ligandos disminuye de la siguiente forma: $\text{OR} > \text{OH} > \text{O}$. Entonces la reacción catalizada por bases activa principalmente las unidades centrales de las especies oligoméricas ($-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$) en lugar de los silicios terminales, dando lugar a especies altamente ramificadas. La condensación hidrolítica catalizada por ácidos, en cambio, es dirigida preferentemente a los grupos terminales de las especies oligoméricas, formándose entonces estructuras lineales (9).

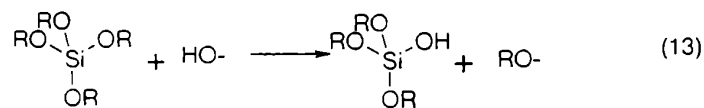
2.3 Evaluación de la función del catalizador en la reacción de condensación hidrolítica de alcóxidos de silicio

Numerosos autores (10) propusieron que en la reacción de hidrólisis de los alcoxisilanos, la dependencia de la velocidad de reacción con el pH era típica de las reacciones catalizadas por ácidos y bases. Para un tetralcoxisilano, tomado como referencia, la reacción de hidrólisis catalizada por ácidos puede ser representada por las ecuaciones (11) y (12)



La velocidad de reacción depende de la concentración del ión hidronio, por lo que a menor pH la velocidad de la reacción de hidrólisis aumenta.

En la hidrólisis catalizada por bases, la reacción puede ser representada por las ecuaciones (13) y (14)



Como en el caso de la reacción catalizada por ácidos, la velocidad de reacción depende de la concentración de iones oxidrilos en solución.

Los mecanismos propuestos en las ecuaciones anteriores representaban la reacción de condensación hidrolítica catalizada por HCl o NH_4OH . Estudios realizados empleando diferentes catalizadores, revelaron que otros factores contribuían a la cinética de reacción y a las propiedades del material final obtenido. Los resultados no podían ser explicados solamente en función del pH de la solución y constantes de disociación de los catalizadores empleados. Distintos autores han considerado el mecanismo de reacción específico de cada catalizador para explicar los resultados obtenidos.

Mackenzie y colaboradores (10) estudiaron la función del catalizador y su influencia sobre el tiempo de gelación, porosidad y densidad en masa de óxidos de sílice sintetizados por el proceso de condensación hidrolítica de tetraetoxisilano (TEOS). Los autores seleccionaron una composición estándar de soluciones a estudiar (4 moles de etanol, 4 moles de agua, por mol de TEOS). Los resultados obtenidos en términos de tiempos de gelación y pH de las soluciones, empleando seis catalizadores distintos se muestran en la Tabla 1.I.

Los resultados muestran un menor tiempo de gelación (mayor velocidad de reacción de condensación hidrolítica) para HF (pH=1,9), seguido por el ácido acético (pH=3,70).

En las Tablas 1.II y 1.III se muestra los resultados obtenidos del estudio de la influencia del anión, en la reacción de condensación hidrolítica de tetraetoxisilano, catalizada por haluros de potasio y de hidrógeno. En ambos casos las soluciones conteniendo el anión fluoruro gelaron en menor tiempo.

Tabla 1.I: Tiempos de gelación y pH de las soluciones TEOS / etanol / agua, empleando seis catalizadores distintos.

Catalizador	Concentración (moles:TEOS)	pH Inicial	Tiempo de Gelación (h)
HF	0,05	1,90	12
HCl	0,05	0,05	92
HNO_3	0,05	0,05	100
H_2SO_4	0,05	0,05	106
HOAc *	0,05	3,70	72
NH_4OH	0,05	9,95	107
Sin Catalizador	-	5,00	1000

* ácido acético

Tabla 1.II: Influencia del anión en la reacción de condensación hidrolítica de TEOS, catalizadas por haluros de potasio.

Catalizador	Concentración (moles:TEOS)	pH Inicial	Tiempo de Gelación
KF	0,05	8,5	6 min
KCl	0,05	4,7	48 h
KBr	0,05	3,5	100 h
KI	0,05	3,4	150 h

Tabla 1.III: Influencia del anión en la reacción de condensación hidrolítica de TEOS, catalizadas por haluros de hidrógeno (10).

Catalizador	Concentración (moles:TEOS)	pH Inicial	Tiempo de Gelación
HF	0,05	1,90	12 h
HCl	0,05	0,05	92 h
HBr	0,05	0,20	285 h
HI	0,05	0,30	400 h

Andrianov (11) propuso que el mecanismo de reacción de hidrólisis presentado en la Figura 1.9 era probablemente responsable del menor tiempo de gelación observado en las reacciones empleando catalizadores que contenían el anión fluoruro.

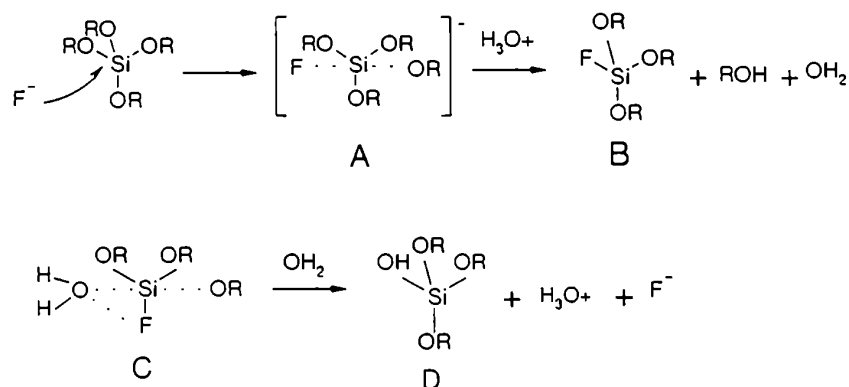


Figura 1.9: Mecanismo de reacción de hidrólisis de tetraetoxisilano, catalizada por el anión fluoruro.

Un anión fluoruro se aproxima a una molécula de TEOS en solución, formando un intermediario activado, pentavalente e inestable (A). Este intermediario se descompone rápidamente, formando un alcóxido parcialmente fluorado (B), que en presencia de H_3O^+ , da lugar a productos secundarios, como agua y alcohol. Otro complejo pentavalente (C) se forma en presencia de agua, que descompone dando lugar a un alcóxido hidroxilado (D), regenerando el anión fluoruro y el ión hidronio. Este proceso continúa hasta que todos los grupos alcóxido ($RO^- = EtO^-$) son reemplazados por grupos OH.

La polimerización (reacción de condensación) comienza antes que todas las moléculas de TEOS hayan sufrido hidrólisis completa. El proceso de condensación (12) que se muestra en la Figura 1.10, requiere la formación de un intermediario hexavalente (E), donde por simplicidad se plantea la molécula de TEOS totalmente hidrolizada. El anión fluoruro cataliza entonces la reacción de hidrólisis y condensación del tetraetoxisilano.

Iler (12) postuló que la efectividad del anión fluoruro en la polimerización se debía principalmente a su pequeño radio iónico, menor que el correspondiente al ión del grupo oxidrilo, quien cumple la misma función de aumentar temporariamente la coordinación del átomo silicio durante la reacción de condensación hidrolítica (Figura 1.10, E). Otros aniones como Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , etc. de mayor tamaño que el oxidrilo, presentaban entonces menor efectividad en su acción catalítica, a través del mecanismo SN_2 propuesto (Tabla 1.1).

Numerosos ácidos carboxílicos han sido investigados como catalizadores de la reacción de condensación hidrolítica de alcóxidos de silicio, en medio acuoso. Estudios realizados por Mackenzie (10) mostraron que el ácido acético daba lugar a tiempos de gelación menores que otros ácidos en solución diluída (5 mol% de TEOS), teniendo en cuenta que el pH de la solución era significativamente mayor que para el caso de HCl, H_2SO_4 y HNO_3 (Tabla 1.1).

Mackenzie propuso que el bajo grado de disociación del ácido acético podía ser una explicación posible para esta diferencia en el pH de la solución. Sin embargo, el menor tiempo de gelación respecto a los otros catalizadores, hacía necesaria otra explicación. Andrianov (11) había estudiado la sustitución aniónica del radical acetilo en reacciones de hidrólisis de alcóxidos de silicio. El mecanismo de reacción de hidrólisis propuesto se muestra en la Figura 1.11 (13).

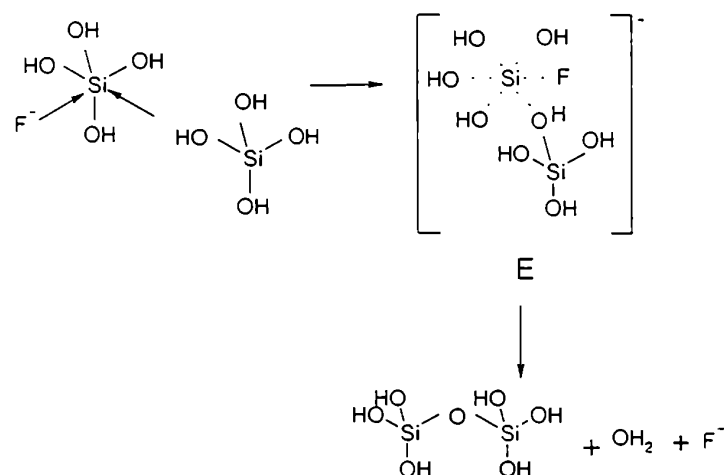


Figura 1.10: Proceso de condensación de tetraetoxisilano, catalizada por el anión fluoruro.

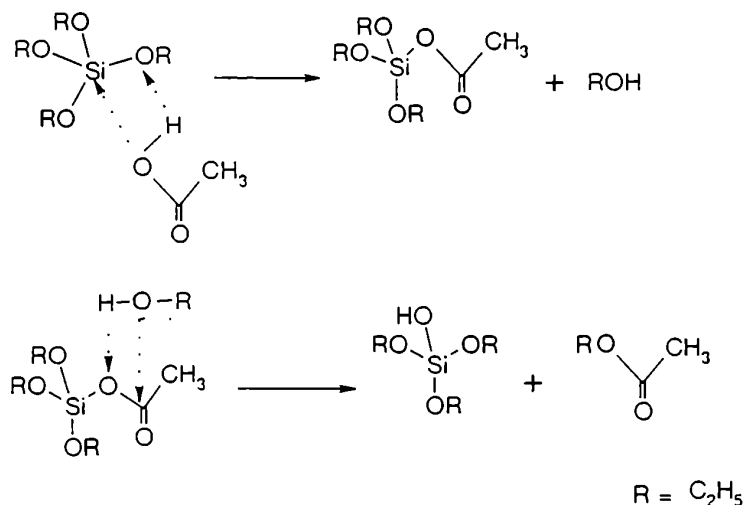


Figura 1.11: Mecanismo de sustitución aniónica del radical acetilo en reacciones de hidrólisis de alcóxidos de silicio.

El grupo acetilo es consumido en la reacción de hidrólisis formando acetato de etilo, por lo que no puede plantearse un efecto catalítico real. Este mecanismo puede explicar entonces el valor de pH significativamente mayor para las soluciones catalizadas con ácido acético (Tabla 1.1) y el menor tiempo de gelación obtenido, respecto a catalizadores ácidos de menores constantes de disociación como HCl, H₂SO₄, etc.

2.4 Reacción de condensación hidrolítica

Sistema no acuoso de dos componentes

El medio de reacción clásico para la reacción de condensación hidrolítica de alcóxidos de silicio comprende cuatro componentes: el alcóxido de silicio, el catalizador, agua y solvente. Este último actúa compatibilizando el alcóxido y el agua, mutuamente inmiscibles. Estas condiciones de reacción convencionales presentan algunas limitaciones. En primer lugar la necesidad de utilizar cantidades estequiométrica de agua para la hidrólisis de los alcoxisilanos limita el rango de utilización de esta técnica a sistemas miscibles en medio acuoso. Por otra parte, la velocidad de reacción de condensación hidrolítica puede ser muy lenta a pH bajos, asociada a la formación de estructuras poco ramificadas. A su vez las velocidades de reacción pueden ser aún inferiores en presencia de cosolventes como etanol y tetrahidrofurano (THF) (14).

Sharp (15) propuso un método de síntesis de óxidos de sílice a partir de un sistema de dos componentes: tetralcoxisilano y ácido carboxílico fuerte (ácido fórmico o ácido trifluoroacético). El ácido actúa en este sistema como solvente, fuente de agua y catalizador, tanto en la reacción de hidrólisis como en la de condensación. La incorporación de agua no es necesaria, pues es generada *in situ* durante la reacción. La gelación del sistema puede ocurrir en tan sólo 25 minutos, a temperatura ambiente. Esta velocidad es al menos dos órdenes de magnitud superior a la velocidad de las reacciones realizadas en medio acuoso, a pH comparables. Sólo ácidos carboxílicos cuyos pKa eran menores a 4,00, presentaron tiempos de gelación cortos. En la Tabla 1.IV se muestran los pKa de los ácidos carboxílicos estudiados por Sharp. Por ejemplo el pKa del ácido acrílico ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$) se encuentra entre los valores de pKa del ácido fórmico y el ácido acético. Una mezcla de TEOS y ácido acrílico, a temperatura ambiente, gela al cabo de 30 días, mientras que a 72°C la gelación se produce a las 26 horas.

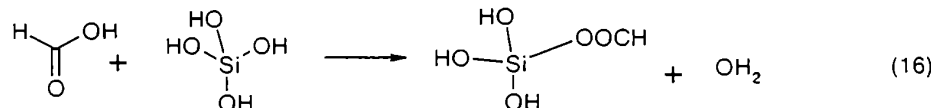
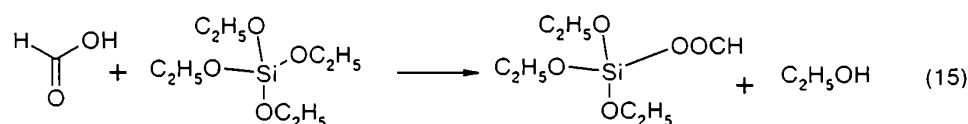
Tabla 1.IV: Comportamiento de ácidos carboxílicos fuertes y débiles en la reacción de condensación hidrolítica de TEOS.

Ácidos que producen rápida gelación	pKa	Ácidos menos reactivos	pKa
Trifluoroacético	0,23	Acético	4,75
Dicloroacético	1,29	Acrílico	4,25
Fórmico	3,75		
Glicólico	3,81		

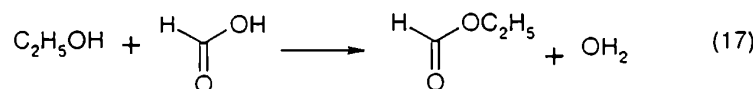
Sharp utilizó técnicas de espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón (RMN ^1H) y silicio (RMN ^{29}Si), para estudiar la evolución de la reacción de condensación hidrolítica de TEOS con ácido fórmico. Las evidencias de RMN sugirieron que el aumento de la velocidad de gelación en el sistema fórmico/TEOS se debía principalmente al aumento en la velocidad de reacción de condensación. Para corroborar este postulado, Sharp analizó una solución de TEOS/HCl acuoso en relación tal que se produjera la hidrólisis total. Luego eliminó el agua y etanol producido. A una porción de la solución totalmente hidrolizada de TEOS le agregó 6 moles en exceso de agua y a otra porción de la misma solución cantidad equivalente de ácido fórmico. El sistema TEOS/HCOOH geló 42 veces más rápido que el sistema acuoso.

El mecanismo propuesto por Sharp para la condensación hidrolítica de TEOS, empleando ácido fórmico, en masa (sin agregado de solvente), fue el siguiente:

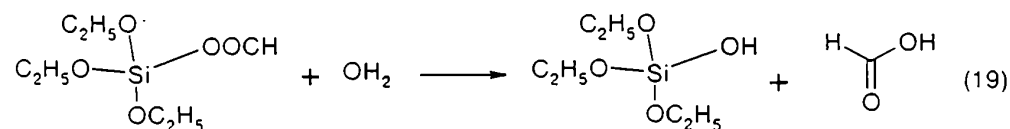
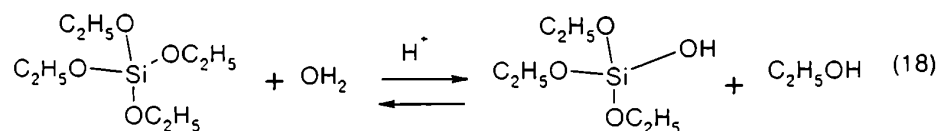
-Carboxilación:



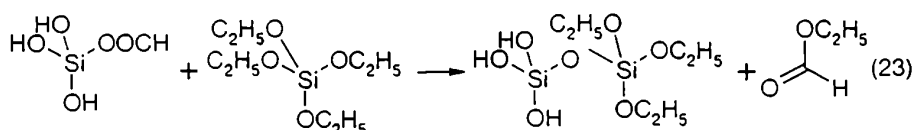
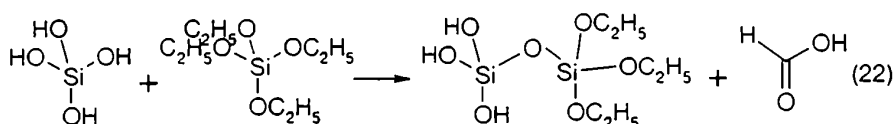
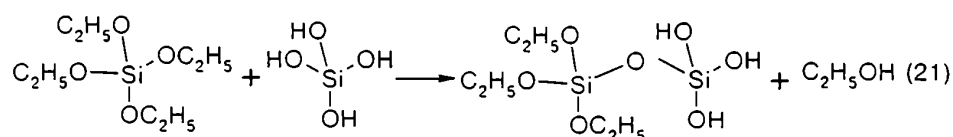
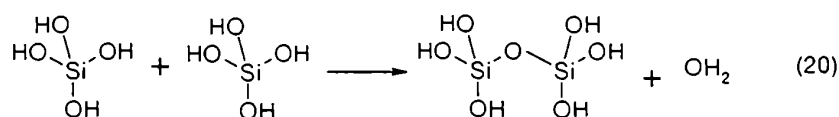
-Esterificación:



-Hidrólisis:

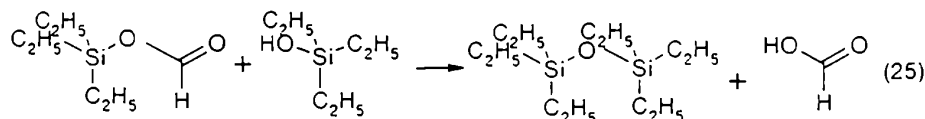
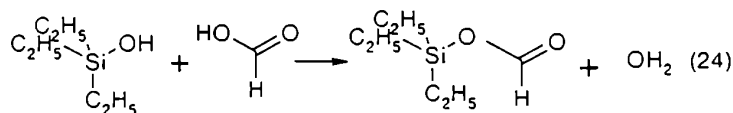


- Condensación:



El ácido fórmico cumple entonces las siguientes funciones:

1. Reacciona con grupos silanol o alcoxisilanos, produciendo sililformiatos, agua o etanol (reacción 15 y 16). La presencia de los sililformiatos fue observada y asignada tentativamente por RMN ^1H a δ (ppm) mayores a la señal producida por el ácido fórmico (HCOOH). Para verificar esta asignación, Sharp tomó como modelo simplificado de la reacción entre TEOS y ácido fórmico, la reacción entre Et_3SiOH y HCOOH . Los sililformiatos y disiloxanos, productos de condensación del Et_3SiOH , fueron observados en condiciones donde el ácido acético no mostró reactividad.



2. El ácido fórmico cataliza la reacción de hidrólisis de Si-OR (reacción 18).

3. El ácido fórmico genera agua y consume alcohol a través de la reacción de esterificación del alcohol presente (reacción 17). El alcohol es generado en las reacciones 15, 18 y 21.
4. El ácido fórmico aumenta la velocidad de condensación a través de la formación de sililformiatos (reacción 15), que reaccionan rápidamente con el grupo silanol para regenerar el ácido (reacción 22) y con alcoxisilanos para dar el éster (reacción 23).

3. Objetivo de la Tesis Doctoral

Los objetivos de esta tesis son:

- a. la *síntesis de silsesquioxanos (SSO)* derivados del (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano, utilizando un medio no acuoso de dos componentes: trialcoxisilano y ácido fórmico.
- b. *caracterizar el producto de la reacción de policondensación* por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (IR-FT), resonancia magnética nuclear protónica (RMN ^1H), resonancia magnética nuclear de silicio (RMN ^{29}Si), cromatografía por exclusión de tamaños (SEC), espectrometría de masa con desorción (volatilización)/ionización inducida por un fotosensibilizador (matriz) excitado por un láser ultravioleta, con analizador por tiempo de vuelo (UV-MALDI-TOF-MS) y espectrometría de masa con volatilización/ionización inducida por nebulización en un campo eléctrico (ESI), con analizador por tiempo de vuelo (TOF).
- c. *sintetizar materiales híbridos orgánico-inorgánicos*, por entrecruzamiento del 3-metacriloxipropil-SSO con monómero de estireno y con un sistema resina poliéster-estireno.
- d. *caracterizar las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales híbridos* obtenidos en función del contenido de SSO presente en la formulación.
- e. *obtener conclusiones generales respecto a las características de los SSO* obtenidos por la vía sintética elegida y las propiedades de los materiales híbridos resultantes.

4. Referencias

- (1) Voronkiv M.G., Lavrent'yev, V.I., *Top Curr. Chem.*, **1982**, 102, 199.
- (2) Lichtenhan J.D., *Comments Inorg. Chem.*, **1995**, 17, 115.
- (3) Baney R., Itoh M., Sakakibara A., Suzuki T.; *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 1409.
- (4) Brown Jr. J. F., Vogt Jr., L. H., *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 4313.
- (5) Brown, Jr., J. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 4317.
- (6) Brown Jr., J. F., Vogt, Jr., L. H., Prescott P.I., *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1120.
- (7) Livage J., Sanchez C., *J. Non-Cryst. Solids*, **1992**, 145, 11.
- (8) Livage J., Sanchez C., Babonneau F., *Chemistry of Advance Materials: An Overview. Ed. L.V. Interrante & Hampden-Smith, M.J., 1998: Molecular Precursor Routes to Inorganic Solids*, F. Cap. 9, p. 389.
- (9) Livage J., Sanchez C., Babonneau F., *Chemistry of Advance Materials: An Overview. Ed. L.V. Interrante & Hampden-Smith, M.J., 1998: Molecular Precursor Routes to Inorganic Solids*, F. Cap. 9, p. 401.
- (10) Pope E.; Mackenzie J.D., *J. Non Cryst. Solids*, **1985**, 87, 185.
- (11) Andrianov K. A., *Metal Organic Polymers*, J. Wiley, N.Y., **1965**.
- (12) Iler R. K., *The Chemistry of Silica*, J. Wiley, N.Y., **1979**.
- (13) Bradley D. C., *Metal Alcoxides*, Academic Press, London **1978**.
- (14) Sharp K.G., *A New Route to Polymer-Filled Glass, Hybrid Interpenetrating Networks with Appreciable Toughness. Hibrids Organic-Inorganic*, **1995**, ACS 585, Cap. 13, p. 163.
- (15) Sharp K., *J. Sol-Gel Scie. & Techn.*, **1994**, 2, 35.

Capítulo II

Síntesis de 3-metacriloxipropil-silsesquioxanos

1. Síntesis de 3-metacriloxipropil-silsesquioxanos a partir de (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano (MPTS) por condensación hidrolítica en medio acuoso.

Los estudios de la reacción entre (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano y cargas inorgánicas realizados por Miller y colaboradores (1) demostraron que el contenido y la estructura del producto de reacción depositado en la superficie de varias cargas minerales, era función de las características ácido/base de la superficie de las mismas. En un trabajo posterior (2) los mismos autores estudiaron la influencia del pH de la solución, en la estructura del metacriloxipropilsilsesquioxano formado, en ausencia de cargas. La reacción de hidrólisis fue llevada a cabo en solución acuosa de n-butanol, durante una hora, a temperatura ambiente. Luego, muestras de esta solución fueron ajustadas a distintos pH, utilizando soluciones acuosas diluídas de HCl y NaOH. La reacción se realizó a temperatura ambiente durante 12 horas. La configuración y distribución de masa molar de las especies obtenidas en la reacción de condensación hidrolítica de (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano dependía del pH de la solución. Del análisis cromatográfico (SEC) e infrarrojo, y basándose en los trabajos de Brown (3-5), los autores concluyeron que en condiciones ácidas ($\text{pH} < 4$), el producto de hidrólisis de (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano condensaba dando lugar a polimetacriloxipropilsilsesquioxanos policíclicos (cadenas formadas por condensación entre los bloques cíclicos). En medio neutro o básico ($\text{pH} > 4$), el mecanismo de policondensación daba lugar a la formación de la configuración de doble cadena (escalera) (ver Figura 1.4 en Capítulo I).

Schubert y Piana (6) estudiaron la influencia de distintos catalizadores empleados en la reacción de hidrólisis del (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano (MPTS), sobre la distribución de masa molar de los productos obtenidos. Inicialmente la reacción se llevó a cabo utilizando una relación agua/silano=1,5, pH de la solución acuosa de HCl= 5,5, sin catalizador. En estas condiciones se formó una emulsión, que se aclaró al cabo de 22 días, manteniéndose clara por meses. Sin el agregado de catalizadores, la reacción era muy lenta.

La Figura 2.1 muestra el desarrollo de la distribución de masa molar en función del tiempo de reacción.

El 90% de los productos eran aún monoméricos al cabo de un día de reacción y un 74% al cabo de 14 días. A los 22 días, cuando la solución se aclaró, 48% de las especies presentes eran monoméricas, 4 % dímeros, 1% trímeros, 1% tetrámeros, 16% octámeros y 30% oligómeros de mayor masa molar ($1440 < M_p < 10^4$, donde M_p es la masa molar dado en el máximo de pico y calculado con estándares de poliestireno).

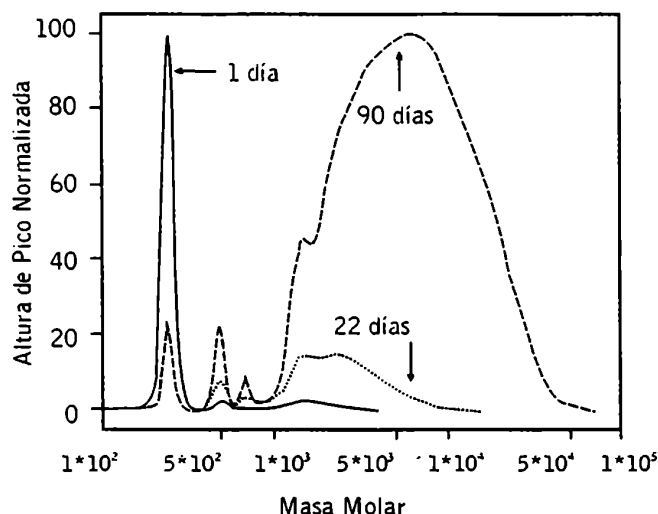


Figura 2.1: Reacción de hidrólisis del (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano (MPTS) (relación agua/silano=1,5, pH = 5.5, sin catalizador). Influencia del tiempo de reacción en la distribución de masa molar de los productos obtenidos.

A los 90 días, 86% del monómero formaba parte del polímero de $M_p > 1500$, sólo 9% eran octámeros y 5% oligómeros menores. Según los autores, los resultados obtenidos por SEC e IR- FT del análisis de la reacción de hidrólisis del MPTS, luego de ajustar el pH de la solución alcohólica al cabo de 1 hora del agregado de agua, mostraban que la estructura y masa molar del polímero obtenido dependía fuertemente del pH de la solución. Concluyen entonces que a $pH < 4$, las unidades octaméricas condensaban para dar polímeros con estructura tipo collar de perlas. Basándose en el trabajo de Miller y colaboradores (2) concluyeron que en condiciones neutras o básicas la estructura obtenida presentaba la configuración escalera.

Delatre, Dupuy y Babonneau (7) estudiaron el proceso de hidrólisis y polimerización del MPTS, caracterizando los productos de reacción por RMN ^1H , RMN ^{29}Si en solución y RMN-MAS ^{29}Si y ^{13}C en los polímeros sólidos. La reacción de hidrólisis fue seguida por RMN ^1H . Los protones del grupo metoxilo presentaban una señal a 3,52 ppm, mientras que el protón de la molécula de metanol se encontraba a 3,36 ppm. En las condiciones experimentales utilizadas en el trabajo ($\text{H}_2\text{O}/\text{MPTS}=3$, HCl , $\text{pH}=2$ en metanol, a temperatura ambiente) la hidrólisis del grupo metoxilo era rápida: al cabo de una hora de reacción 80% de los grupos metoxilo se hidrolizaban, luego la reacción se hacía más lenta y a los 14 días un 5 % de grupos metoxilo se encontraba sin hidrolizar. La reacción de condensación fue seguida por RMN ^{29}Si . El espectro presentaba tres tipos de señales principales, correspondientes a T_1 , T_2 y T_3 . Las unidades T_1 poseen una unión Si-O-Si y dos grupos Si-OR o Si-OH , las unidades T_2 presentan dos uniones Si-O-Si y un grupo Si-OR o Si-OH y las unidades T_3 presentan tres uniones Si-O-Si . Las unidades T_1 se caracterizaban por una señal a -49 ppm. Los resultados RMN ^1H mostraban una rápida disminución de la señal correspondiente a Si-OCH_3 , por lo que la señal a -49 ppm fue asignada a $\text{R-Si(OH)}_2\text{O}_{0.5}$. Para la unidad T_2 observaron dos señales a -57.4 y -58.5 ppm. La unidad T_3 fue caracterizada por una banda ancha entre -63 y -67 ppm. La Figura 2.2 muestra la evolución de las unidades T_n en función del tiempo de condensación. Al cabo de dos horas de reacción, las especies T_0 habían desaparecido. A los 4 días la composición de la solución alcanzaba un estado estacionario, con aproximadamente un 20% de unidades T_1 , 60% de unidades T_2 y 20% de unidades T_3 . La mayor proporción de unidades T_2 indicaba que la estructura de las especies presentes en las soluciones envejecidas de MPTS hidrolizado, eran principalmente lineales o cíclicas. El número de grupos terminales, unidades T_1 , permitió estimar un número no mayor a 10 unidades por cadena.

La proporción de unidades T_3 , que actuaban como puntos de entrecruzamiento entre cadenas, no era suficiente como para producir la gelación del sistema. La formación de estas unidades parecía ser un paso difícil y los autores lo adjudicaron a factores estéricos, por la presencia del grupo metacriloxipropilo unido al Si. El mismo efecto fue observado con octiltrietoxisilano, que como MPTS, nunca gela.

Los trabajos mencionados muestran que los SSO derivados de la policondensación de MPTS, por la vía tradicional, en medio ácido acuoso, conducen a estructuras relativamente abiertas.

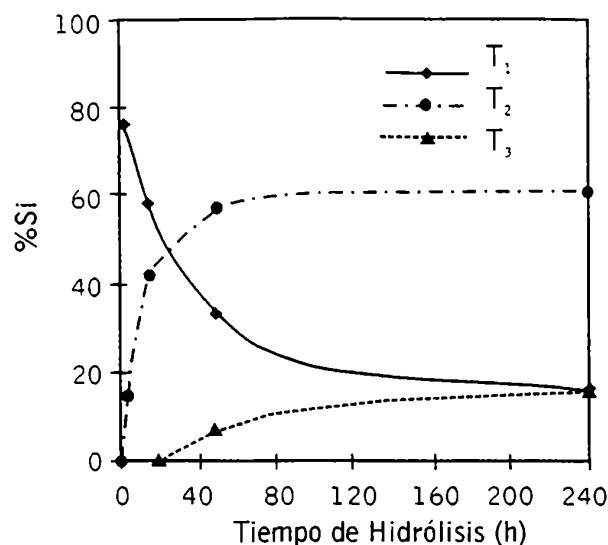


Figura 2.2: Evolución de las unidades T_n en función del tiempo de hidrólisis del MPTS ($H_2O/MPTS=3$, HCl , $pH=2$ en metanol, a temperatura ambiente). La reacción de condensación fue seguida por RMN ^{29}Si .

Resulta de interés el análisis de la reacción y evaluación de los productos de policondensación obtenidos por la reacción de dos componentes (silano y ácido fuerte) en medio no acuoso.

2. Síntesis de 3-metacriloxipropil-SSO utilizando un sistema no acuoso de dos componentes.

La síntesis de 3-metacriloxipropil-SSO se realizó utilizando las ventajas del sistema de dos componentes, no acuoso, propuesto por Sharp para tetralcoxisilanos (8).

En esta sección se describe la síntesis de SSO formados por reacción de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTS) con ácido fórmico (98%), en distintas condiciones de tiempo y temperatura.

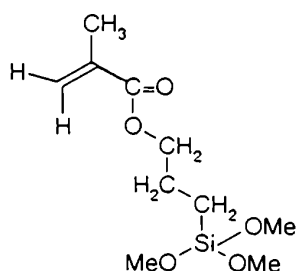
Se analizará el mecanismo de formación de SSO de alta masa molar y la evolución de la reacción de condensación hidrolítica en función del tiempo y temperatura de reacción. Las técnicas analíticas empleadas para el estudio de los estadios tempranos de la reacción de condensación hidrolítica incluyen: cromatografía por exclusión de tamaños (SEC), espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (IR- FT) y espectrometría de resonancia magnética nuclear protónica (RMN 1H).

2.1 Parte Experimental

a) Materiales

El trialcoxisilano, (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano (MPTS, Dow Corning Z-6030), fue utilizado sin purificación previa.

El MPTS fue caracterizado por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (IR-FT) y resonancia magnética nuclear protónica (RMN ^1H).



(3-metacriloxipropil)trimetoxisilano

En la Figura 2.3 se muestra el espectro infrarrojo del (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano. El mismo fue realizado utilizando un espectrómetro Nicolet-Omnisc 500, en modo transmisión, por coadición de 32 scans, resolución 4 cm^{-1} , sobre ventana de KBr. La asignación de bandas relevantes se muestra en la Tabla 2.I (9, 10).

El espectro RMN ^1H fue obtenido utilizando un espectrómetro Bruker AC 400, a 400 MHz. El MPTS fue disuelto en cloroformo deuterado. Los desplazamientos químicos se expresan como δ (ppm).

La Figura 2.4 muestra el espectro RMN ^1H de MPTS y en la Tabla 2.II se muestra la asignación de las señales observadas (9, 11).

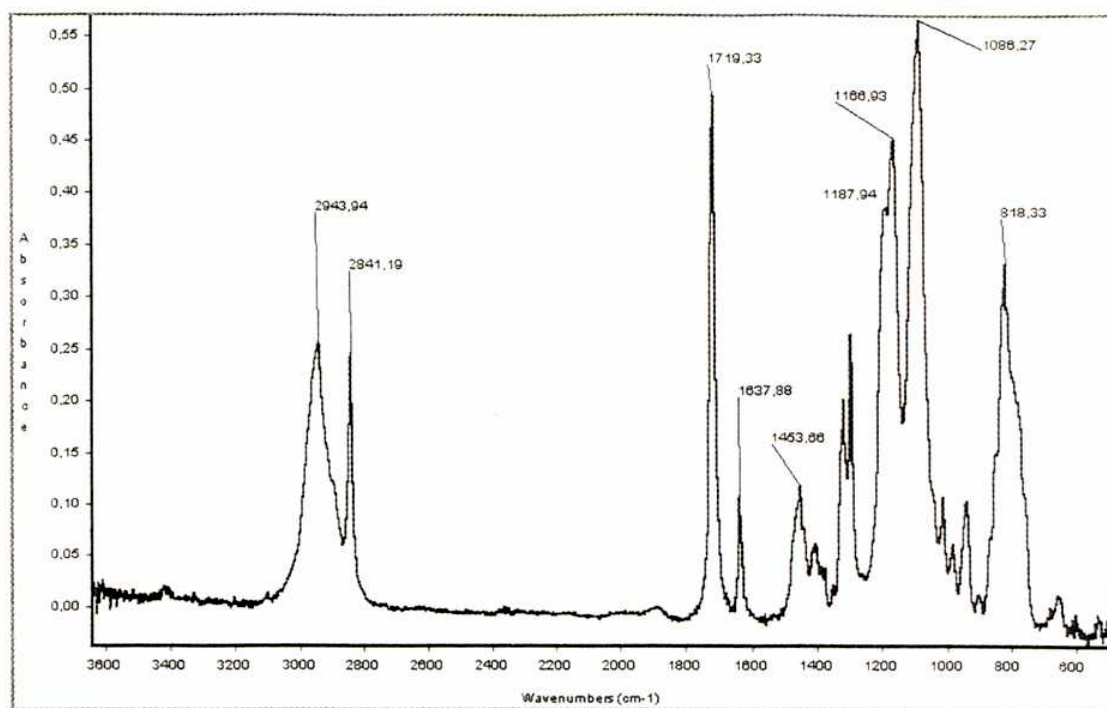
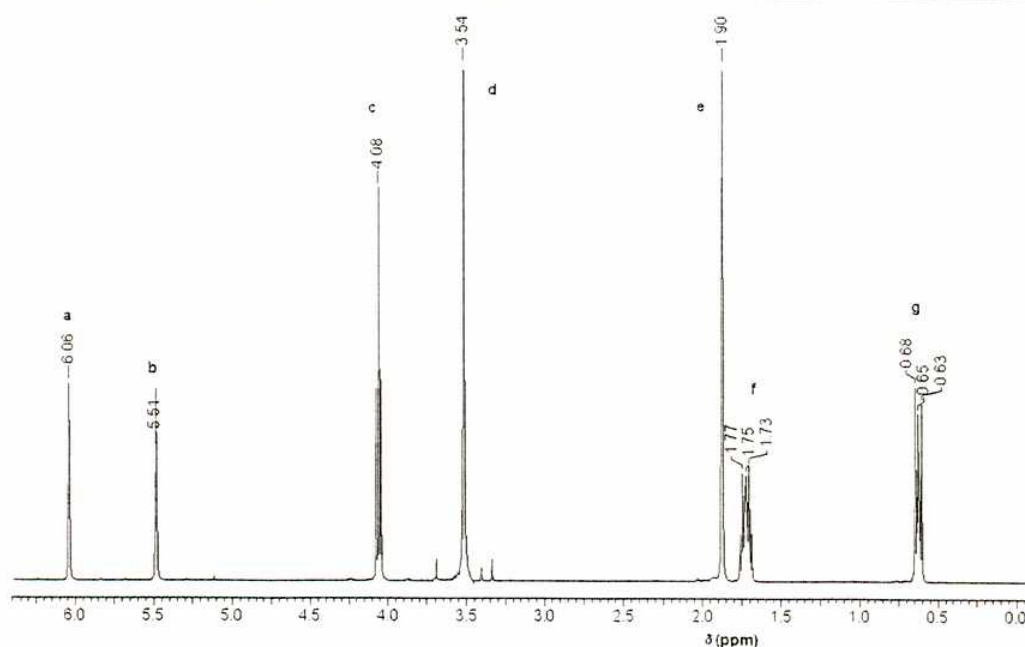
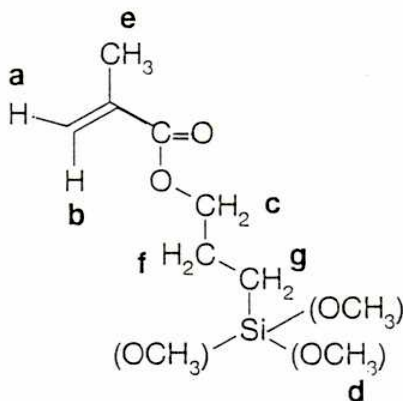


Figura 2.3: Espectro infrarrojo de (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano.

Tabla 2.I: Espectro infrarrojo del (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano:
Asignación de bandas relevantes para el análisis de la evolución
de la reacción de policondensación.

Banda (cm ⁻¹)	Asignación
2841	estiramiento simétrico C-H en O-CH ₃
1719	estiramiento simétrico C=O
1638	estiramiento simétrico C=C
1187 (hombro)	rotación CH ₃
1086	estiramiento asimétrico Si-O-CH ₃
818	estiramiento simétrico Si-O-CH ₃


 Figura 2.4: Espectro RMN ^1H de (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano.

 Tabla 2.II: Asignación de las señales RMN ^1H del MPTS.

δ (ppm)	Asignación	Intensidad Relativa (relativa a señal de hidrógenos olefínicos)
6,06	a	1
5,51	b	1
4,08	c	2
3,54	d	9
1,90	e	3
1,77-1,73	f	2
0,68-0,63	g	2

b) Condiciones de reacción

La reacción de policondensación del MPTS fue realizada en masa (sin agregado de solvente), utilizando ácido fórmico (HCOOH , Merck 98%) en relación molar $r=\text{HCOOH}/\text{Si}=3$ o 6, durante varios días. La correspondiente relación molar $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ fue de 0,16 y 0,31 respectivamente.

La reacción fue llevada a cabo en un recipiente abierto, ubicado en una estufa a 50°C o 70°C , permitiendo la constante evaporación de los productos volátiles. El silano simplemente se agregó al ácido fórmico, con fuerte agitación (8).

En la Tabla 2.III se indican las condiciones de reacción empleadas para la síntesis de los SSO.

Tabla 2.III: Condiciones de reacción empleadas para la síntesis de los SSO.

Producto	MPTS (g)	HCOOH 98% (g)	H_2O (g)	HCOOH/Si (relación molar)	$\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ (relación molar)	T ($^\circ\text{C}$)
SS01	100	56,7	21,8	3	3,16	50
SS02	100	56,7	----	3	0,16	50
SS03	100	56,7	----	3	0,16	70
SS04	100	113,5	----	6	0,31	70
SS05	100	56,7	----	3	0,16	70
SS06	100	113,5	----	6	0,31	70

c) Cromatografía por exclusión de tamaños (SEC)

La distribución de masa molar de los productos de la reacción de condensación hidrolítica del MPTS fue analizada por cromatografía por exclusión de tamaños (SEC) (SEC, Shimadzu GPC 80), utilizando un set de columnas GPC-801, 802 y 803 cuyo rango de masa molar se encuentra comprendido entre 10^2 y 10^5 , fase móvil tetrahidrofurano (THF), empleando un flujo de 1 ml/min. El sistema de detección empleado fue un analizador de índice de refracción y se utilizó como estándar interno, para la corrección de los tiempos de retención, butil-hidroxitolueno (BHT). La curva de calibración para la determinación de los valores de masa molar (M_n y M_w), fue realizada cada vez que fueron analizadas las muestras en cuestión, utilizando estándares de poliestireno (PS). Un ejemplo de la misma y el detalle de los estándares empleados se muestra en el Apéndice A.

d) Espectroscopía de resonancia magnética nuclear protónica (RMN ^1H)

Los espectros de resonancia magnética nuclear protónica fueron realizados utilizando un espectrómetro Brucker AC 200, a 200 MHz y Brucker AC 400, a 400 MHz. Las mezclas de reacción fueron disueltas en cloroformo deuterado. Los desplazamientos químicos se expresan como δ (ppm), respecto de tetrametilsilano (TMS).

e) Espectroscopía de absorción infrarroja

Los espectros de absorción infrarrojo de las mezclas de reacción fueron realizados empleando un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (IR-FT), Nicolet-Omic 500, en modo transmisión, por coadición de 32 scans, resolución 4 cm^{-1} . Las muestras fueron colocadas sobre ventana de KBr.

2.2 Resultados y Discusión

a) Evaluación del avance de la reacción de policondensación en función del tiempo por cromatografía de exclusión de tamaños (SEC)

La Figura 2.5 muestra los cromatogramas SEC obtenidos en función del tiempo de reacción, para la síntesis de SS02 ($\text{HCOOH/Si} = 3$; $T = 50^\circ\text{C}$) (los números en los cromatogramas indican el número de átomos de silicio (n), para las especies $T_n(\text{OH})_x(\text{OCH}_3)_y$). El resultado del análisis de los mismos es presentado en la Tabla 2.IV. La relación entre las especies presentes a distintos tiempos de reacción fue calculada como área porcentual de cada pico cromatográfico (% Área). Las estructuras de las especies presentes fueron asignadas teniendo en cuenta el valor calculado de M_n .

La Figura 2.6 muestra los cromatogramas SEC, en función del tiempo de reacción, para la síntesis de SS03 ($\text{HCOOH/Si} = 3$; $T = 70^\circ\text{C}$). El resultado del análisis de los mismos es presentado en la Tabla 2.V.

La Figura 2.7 muestra los cromatogramas SEC, en función del tiempo de reacción para la síntesis de SS04 ($\text{HCOOH/Si} = 6$; $T = 70^\circ\text{C}$). El resultado del análisis de los mismos es presentado en la Tabla 2.VI.

Los resultados obtenidos del análisis cromatográfico de la reacción de policondensación de MPTS, evidencian un rápido avance de la misma. En particular en la Figura 2.5 se muestra el cromatograma obtenido a los 35 minutos de reacción durante la síntesis de SSO₂, donde se observaba la presencia de especies monoméricas, probablemente con distintos grados de hidrólisis (picos 1 en el cromatograma, Tabla 2.IV), como así también picos cromatográficos (2, 3, 4) asignados a dímeros, trímeros y tetrameros.

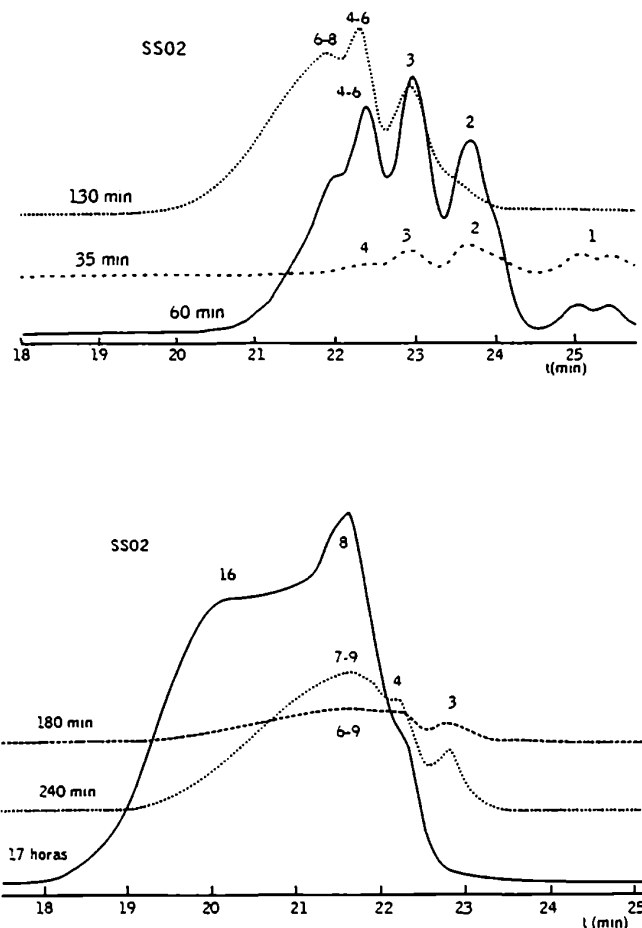


Figura 2.5 : Cromatogramas SEC, en función del tiempo de reacción, para la síntesis de SSO₂ ($\text{HCOOH/Si} = 3$; $T = 50^\circ\text{C}$) (los números en los cromatogramas indican el número de átomos de silicio (n), para las especies $\text{T}_n(\text{OH})_x(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y$).

Tabla 2.IV: Resultados del análisis cromatográfico para SS02
($\text{HCOOH/Si} = 3$; $T = 50^\circ\text{C}$).

Avance de Reacción (min)	% Area	M_n	M_w	n
0	59,3	209	212	1
	27,6	440	447	2
	9,3	670	675	3
	33,7	916	927	4-5
15	20,3	194	195	1
	19,0	256	258	1
	30,5	471	478	2
	19,5	702	708	3-4
		989	1006	4-5
35	14,3	201	202	1
	15,2	252	254	1
	36,6	453	460	2
	21,7	688	693	3
	12,3	980	999	4-5
60	2,2	207	208	1
	1,9	260	261	1
	25,7	463	470	2
	27,5	672	677	3
	42,7	1040	1085	4-6
130	23,4	639	652	3
	25,3	920	925	4-6
	51,3	1400	1475	6-8
180	10,8	660	660	3
	14,8	877	880	4
	74,3	1488	1648	6-9
240	8,5	672	677	3
	14,0	882	885	5
	77,6	1510	1676	7-9

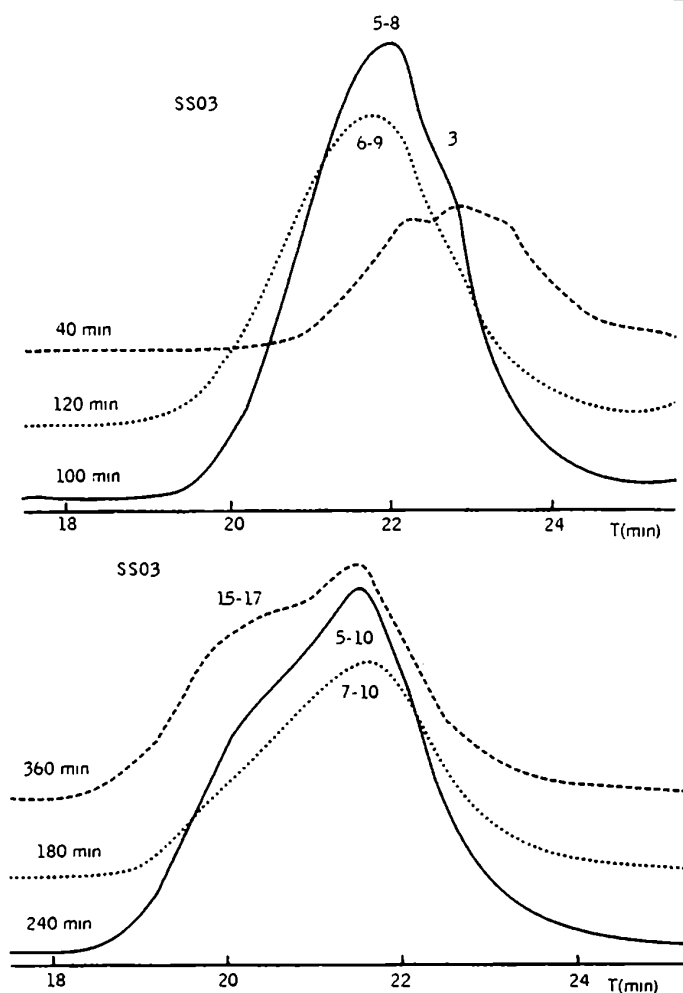


Figura 2.6: Cromatogramas SEC, en función del tiempo de reacción, para la síntesis de SSO3 ($\text{HCOOH/Si} = 3$; $T = 70^\circ\text{C}$) (los números en los cromatogramas indican el número de átomos de silicio (n), para las especies $T_n(\text{OH})_n(\text{OCH}_2)_n$).

Tabla 2.V: Resultados del análisis cromatográfico para SSO3 ($\text{HCOOH/Si} = 3$; $T = 70^\circ\text{C}$).

Avance de Reacción (min)	% Area	M_n	M_w	n
100	28	588	631	3
	72	1354	1539	6-8
120	18	534	576	3
	82	1365	1612	6-9
180	100	1225	1705	7-10
240	64	1037	1218	5-10
	36	2889	3145	15-17

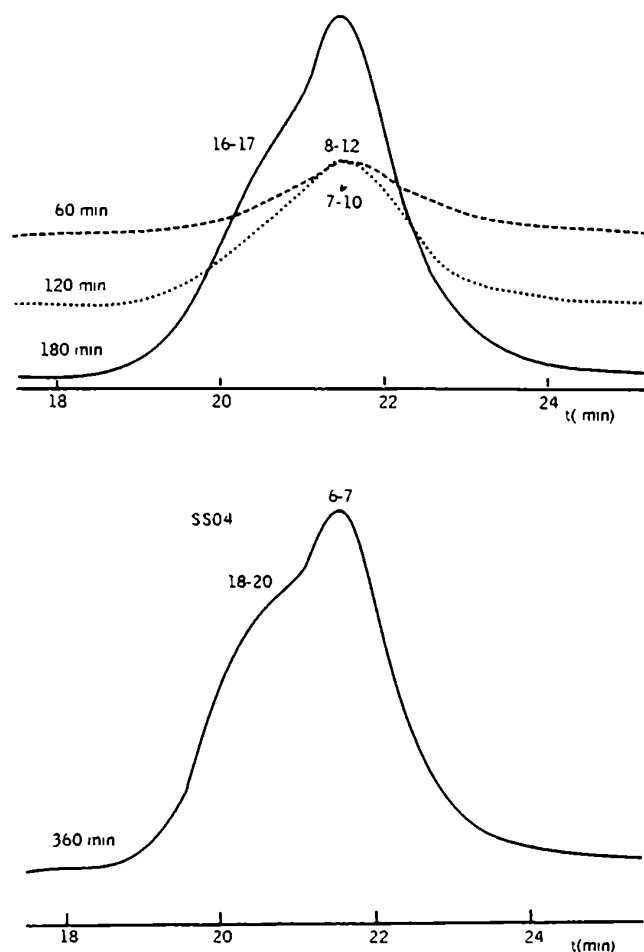


Figura 2.7: Cromatogramas SEC en función del tiempo de reacción para la síntesis de SS04 ($\text{HCOOH/Si} = 6$; $T = 70^\circ\text{C}$) (los números en los cromatogramas indican el número de átomos de silicio (n), para las especies $\text{Tn}(\text{OH})_x(\text{OCH}_3)$).

Tabla 2.VI: Resultados del análisis cromatográfico para SS04 ($\text{HCOOH/Si} = 6$; $T = 70^\circ\text{C}$).

Avance de Reacción (min)	% Área	M_n	M_w	n
0	31,3	99	100	1
	20,0	251	261	1
	48,1	577	618	3
30	21,4	130	136	1
	7,7	232	237	1
	25,1	677	717	3-4
	45,7	1429	1556	8-9
60	100	1130	1601	7-10
120	100	1373	1846	8-12
180	67,0	1102	1239	6-7
	33,0	2625	2790	16-17
360	66,1	1216	1378	6-7
	33,9	2996	3181	18-20

Para tiempos de reacción superiores a los 60 minutos, la especie de menor masa molar presente en las mezclas SS02 y SS03 corresponde al trímero, no observándose la presencia de monómero ni dímeros. La mayor reactividad de especies menos condensadas puede explicarse teniendo en cuenta que la reacción de condensación hidrolítica catalizada por ácidos, es dirigida principalmente a especies con grupos -OR terminales (mejores grupos salientes) y/o a impedimentos estéricos producidos por la formación de ciclos intramoleculares. Estos efectos de sustitución han sido observados en la condensación hidrolítica de tetraetoxisilano (12-15).

El cromatograma obtenido a los 240 min. de reacción para las condiciones de síntesis correspondiente a SS02 (Figura 2.5) presenta un pico cromatográfico a continuación del pico correspondiente a la especie tetrámera, que fue asignado a especies con n centrado alrededor de 8: $T_8(OH)_m$. La masa molar fue calculada a partir de la curva de calibración realizada con estándares de poliestireno (PS) (Apéndice A). A partir de las 17-21 horas de reacción el sistema evoluciona hacia una distribución bimodal (Figura 2.8), donde el segundo pico cromatográfico ($M_n = 2770$) presenta una masa molar cuyo valor es aproximadamente el doble de la correspondiente al primer pico cromatográfico ($M_n = 1273$; $n \cong 8$). Este segundo pico es asignado a especies con n centrado alrededor de 16: $T_{16}(OH)_m$. El cromatograma obtenido para SS02 a las 21 h. de reacción muestra aún la presencia de la especie tetrámera (Figura 2.8). Puede observarse en el cromatograma correspondiente a las 41 horas de reacción que la proporción relativa de especies con n centrado en $\cong 16$, crece a expensas de las especies que presentan n centrado $\cong 8$.

La influencia de la temperatura de reacción y relación molar de $HCOOH / Si$ puede observarse en los resultados presentados en la Figura 2.9. Un aumento en la temperatura de reacción de $50^\circ C$ a $70^\circ C$ ($r=3$) produce al cabo de tres horas de reacción especies de mayor masa molar (Tabla 2.V).

Para las condiciones de síntesis correspondientes a SS03 (Figura 2.10) se evidencia el desarrollo de una distribución de masa molar bimodal, cuyo máximo se corresponde con $n=6-7$ para el primer pico y $n=16-17$ para el segundo, basados en estándares de PS, a partir de las 6 h. de reacción. Los picos asignados a monómeros, dímeros y trímeros se encuentran ausentes, al finalizar esta etapa de la reacción.

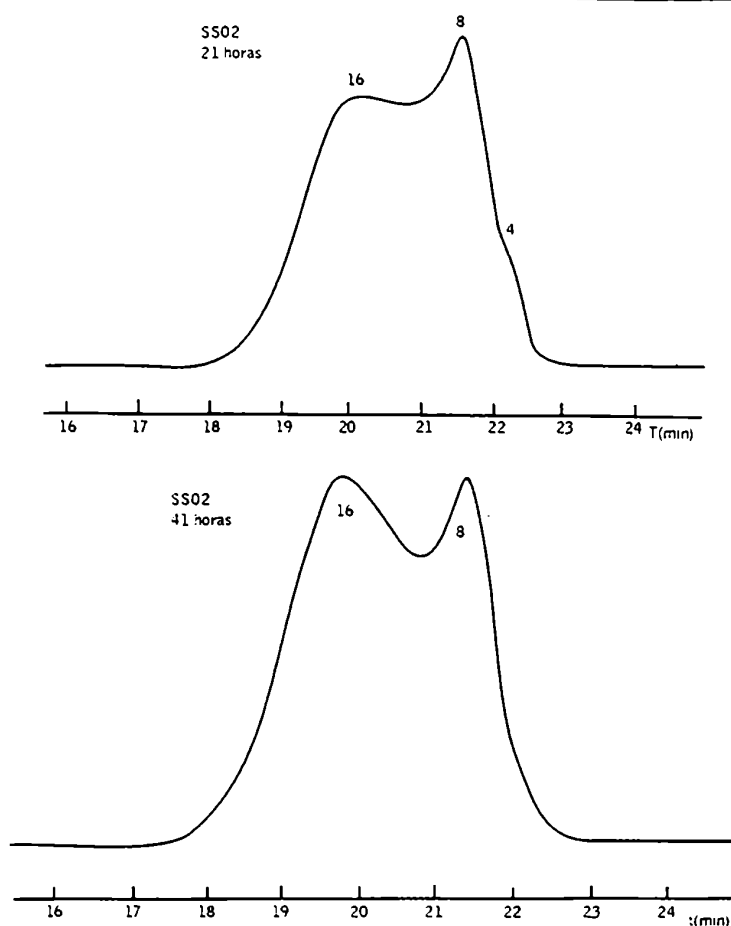


Figura 2.8: Evolución de la distribución de masa molar para SS02
($T=50^{\circ}\text{C}$, $\text{HCOOH/Si}=3$).

El aumento en la relación molar de HCOOH / Si de 3 a 6 no produce un efecto muy marcado en la distribución de masa molar de las especies presentes, evaluado en el mismo tiempo de reacción (180 min) (Figura 2.9).

La influencia del tiempo de reacción en la distribución de masa molar de los productos de reacción para altos grados de condensación, se muestra en las Figuras 2.11 a y b.

Al aumentar el tiempo de reacción son generadas especies de alta masa molar (Figura 2.11 b; tercer pico cromatográfico, SS05 y SS06 30 y 29 días respectivamente) a expensas de las especies de menor masa molar. Nuevamente no se observan diferencias significativas en las distribuciones obtenidas para $r=3$ y 6.

El análisis de los resultados obtenidos por SEC muestra que durante los primeros estadios de la reacción, se generan especies conteniendo en promedio 8 átomos de silicio.

Al aumentar el tiempo de reacción, especies de mayor masa molar son generadas a expensas de las especies de menor masa molar. Al cabo de 30 días de reacción aparecen especies de muy alta masa molar, probablemente clusters de condensación de las especies menores.

Cabe destacar la estabilidad de las especies con n centrado $\cong 8$, presentes en las mezclas de reacción. Si bien su proporción relativa disminuye lentamente con el tiempo, están presentes en la mezcla de reacción, luego de 30 días de condensación hidrolítica a 50°C y 70°C.

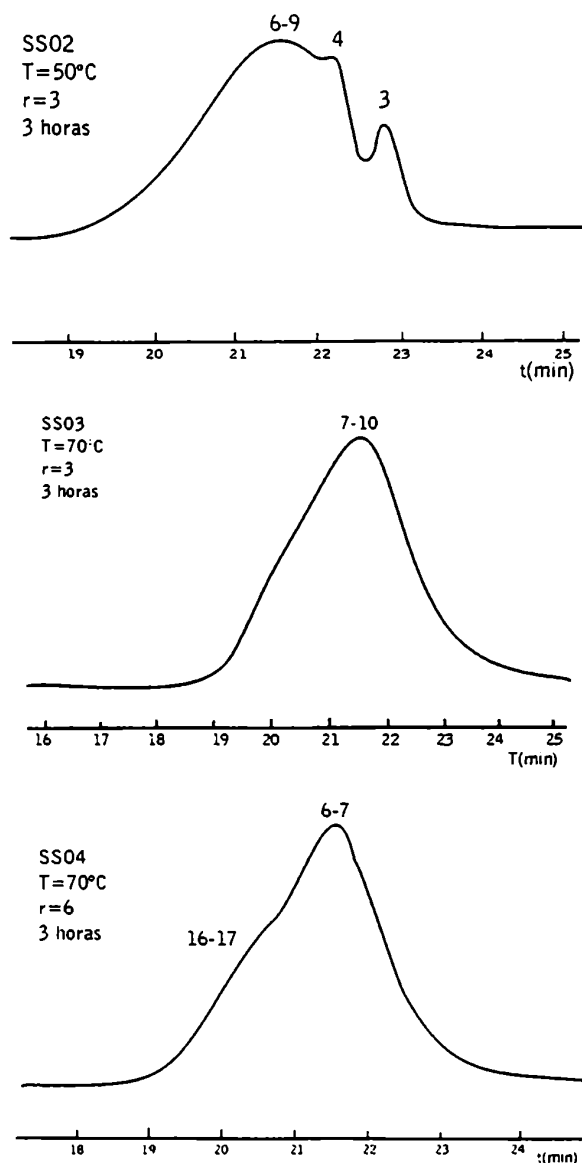


Figura 2.9: Influencia de la temperatura de reacción y relación molar de HCOOH / Si (tiempo de reacción = 3 horas) en la distribución de masa molar de los productos de reacción.

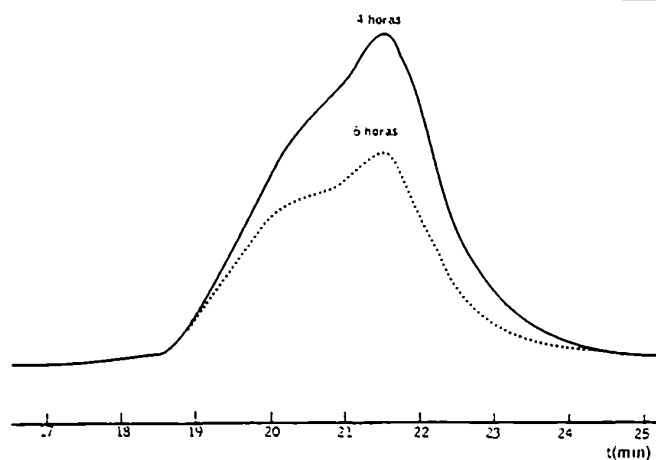


Figura 2.10: Desarrollo de una distribución de masa molar bimodal a partir de las 6 horas de reacción para SS03 ($\text{HCOOH/Si} = 3$, 70°C).

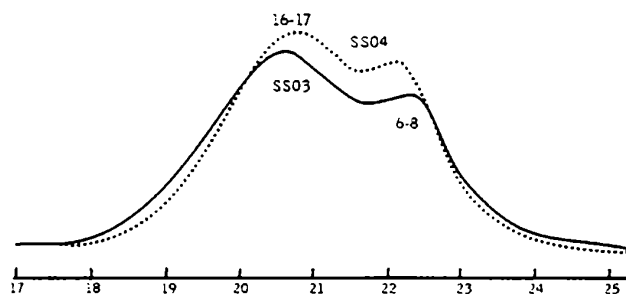


Figura 2.11 a: Influencia del tiempo de reacción en la distribución de masa molar de los productos de reacción, para altos grados de condensación. SS03 (10 días) y SS04 (9 días).

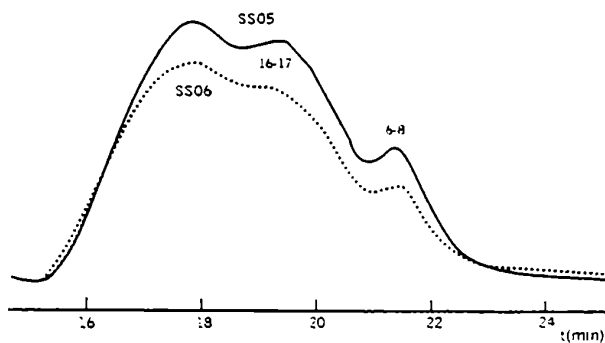


Figura 2.11 b: Influencia del tiempo de reacción en la distribución de masa molar de los productos de reacción, para altos grados de condensación. SS05 (30 días) y SS06 (29 días).

b) Evaluación del avance de la reacción de policondensación en función del tiempo, por espectroscopía de resonancia magnética nuclear protónica (RMN ^1H)

La evolución de la reacción de condensación hidrolítica de MPTS en ácido fórmico, empleando una relación molar $\text{HCOOH} / \text{Si} = 3$ y a $T = 50^\circ\text{C}$ y 70°C , fue analizada por RMN ^1H . Las mezclas de los productos de reacción fueron disueltas en cloroformo deuterado.

Los valores de δ (ppm) y la asignación de señales se muestran en la Tabla 2.VII (9, 11, 16, 17), para las condiciones de reacción $T=50^\circ\text{C}$ y $\text{HCOOH}/\text{Si}=3$.

Tabla 2.VII: Asignación de las señales de RMN ^1H (δ (ppm)) para SS02
($T=50^\circ\text{C}$ y $\text{HCOOH}/\text{Si}=3$)

Tiempo de reacción (min)	δ (ppm)	Asignación
0	10,0	$\text{HO}-\text{C}=\text{O}$
	8,13*	$\text{H}-\text{COO}-\text{Si}$
	8,06	$\text{H}-\text{COOH}$
	6,05	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}-$
	5,51	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}-$
	4,05-4,09	$-\text{COO}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2\text{Si}$
	3,64	$(\text{CH}_3-\text{O})_2-\text{Si}(\text{R})-\text{OH}$
	3,59	$(\text{CH}_3-\text{O})_3-\text{Si}-\text{R}$
	3,50	CH_3-OH
	1,87	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(-\text{CH}_3)-\text{COO}-$
	1,77-1,69	$\text{COOCH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}$
	0,68-0,64	$\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}$
30	9,60	$\text{HO}-\text{C}=\text{O}$
	8,13*	$\text{H}-\text{COO}-\text{Si}$
	8,09	$\text{H}-\text{COOCH}_3$
	8,05	$\text{H}-\text{COOH}$
	3,77	HCOOCH_3
	3,64	$(\text{CH}_3-\text{O})-\text{Si}(\text{R})-\text{OH}$
	3,59	$(\text{CH}_3-\text{O})-\text{Si}-\text{R}$
	3,50	CH_3-OH
60	8,90	$\text{HO}-\text{C}=\text{O}$
	8,13*	$\text{H}-\text{COO}-\text{Si}$
	8,08	$\text{H}-\text{COOCH}_3$
	8,05	$\text{H}-\text{COOH}$
	3,77	$\text{H}-\text{COOCH}_3$
	3,60	$(\text{CH}_3-\text{O})-\text{Si}(\text{R})-\text{OH}$
	3,57-3,59	$(\text{CH}_3-\text{O})-\text{Si}-\text{R}$
	3,50	CH_3-OH
240	8,06	$\text{H}-\text{COOCH}_3$
	8,02	$\text{H}-\text{COOH}$
	6,20	$\text{HO}-\text{C}=\text{O}$
	3,75	$\text{H}-\text{COOCH}_3$
	3,53-3,54	$(\text{CH}_3-\text{O})-\text{Si}-\text{R}$
	3,46	CH_3-OH

* Sharp K.; Comunicación personal

El análisis de la zona espectral comprendida entre 3,5 y 3,8 ppm (correspondiente a los grupos metoxilo involucrados en la reacción de policondensación) de los espectros RMN ^1H obtenidos para estas condiciones de reacción, muestra cambios cualitativos en función del avance de la reacción (Figura 2.12).

- a. la señal a 3,59-3,57 ppm asignada al grupo metoxilo unido a Si (Si-OCH_3) en la molécula del silano de partida, disminuye en intensidad al aumentar el tiempo de reacción. Asimismo se observa la aparición de señales a δ mayores (alrededor de 3,60-3,64 ppm) debido probablemente a productos de hidrólisis (OH-Si-OCH_3). La intensidad de estas señales es baja y disminuye con el tiempo (Figura 12, 60 min.), probablemente por rápida condensación de las especies. A los 240 min. de reacción no se detecta la señal correspondiente al grupo metoxilo del silano de partida, resultado concordante con lo observado por SEC (Tabla 2.IV). Se observa también una señal en el rango de $\delta = 3,53\text{-}3,54$ ppm, asignable al grupo metoxilo unido a Si en especies de mayor grado de condensación. Dicha señal se observa como superposición de varias señales, debido a la variedad de grupos funcionales unidos al átomo de silicio como consecuencia de la reacción de condensación.
- b. se observa un aumento en la intensidad de las señales a $\delta = 3,50$ (3,46 ppm, 240 min.) y 3,77 ppm. Estas señales son asignadas al grupo metilo en la molécula de metanol y formiato de metilo, respectivamente. El mecanismo propuesto por Sharp (8) para la reacción de condensación hidrolítica del tetraetoxisilano (TEOS), justifica la asignación y evolución de las señales observadas para formiato de metilo y metanol, en la condensación hidrolítica de MPTS.

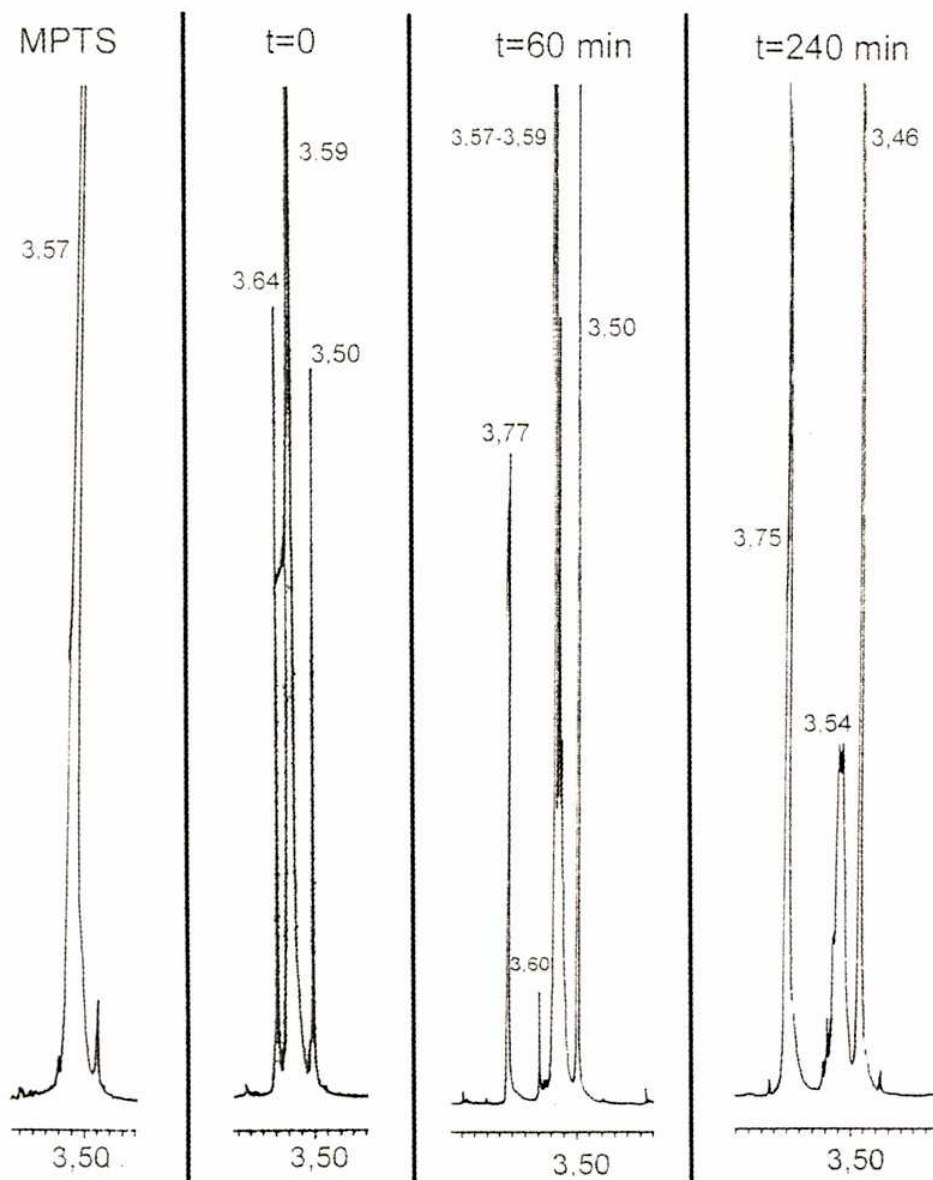


Figura 2.12: Zona espectral (RMN^1H 3,5-3,8 ppm) correspondiente a la resonancia de los grupos metoxilo involucrados en la reacción de policondensación ($T=50^\circ\text{C}$ y $\text{HCOOH}/\text{Si}=3$) en función del avance de reacción.

A los 240 min. de reacción (Figura 2.13), las señales correspondientes a los protones del grupo funcional metacriloxipropilo unido al Si, muestran un significativo ensanchamiento de banda (9). Este ensanchamiento puede ser atribuido a que el mencionado grupo funcional forma parte de estructuras de masa molar relativamente alta, como lo corroboran los resultados obtenidos por SEC ($M_n=1510$; $M_w=1676$, con un área porcentual del 77%) (Tabla 2.IV).

Las Figuras 2.14 a-e muestran los espectros RMN ^1H (Brucker AC 400, 400 MHz) para los productos de reacción 3-metacriloxipropil-SSO sintetizados a 70°C y con una relación molar $\text{HCOOH/Si} = 3$.

En el espectro de la Figura 2.14 a, se observa la presencia de señales correspondientes al grupo 3-metacriloxipropilo a 0,64 ppm (CH_2 en posición α al átomo de Si), 1,71 ppm (CH_2 en posición β al átomo de Si), 1,88 ppm (grupo CH_3), 4,09 ppm (CH_2 en posición γ al átomo de Si), 5,51 ppm y 6,05 ppm ($\text{C}=\text{CH}_2$). La señal correspondiente a Si-O-CH_3 aparece en el rango de 3,52-3,58 ppm, como resultado de la presencia de distintos sustituyentes vecinos. Los protones del ácido fórmico presentan señales a 7,99 ppm (HCOOH) y 10,00 ppm (HCOOH). La señal a 8,07 ppm (Figura 2.14 b) podría ser asignada a sililformiatos (HCOO-Si) (Sharp K; comunicación personal). Las señales correspondientes a metanol ($\text{CH}_3\text{-OH}$ a 3,42 ppm) y formiato de metilo (HCOOCH_3 a 8,02 ppm y HCOOCH_3 a 3,70 ppm) son observadas en el espectro mencionado ($t=0$), verificando el inicio de la reacción de policondensación, en estas condiciones.

Luego de 60 minutos de reacción (Figura 2.14 c) se observó un ensanchamiento de las señales correspondientes a los grupos CH_2 en posiciones α , β y γ respecto al átomo de Si, indicando un aumento en la masa molar de las especies formadas (SEC: $M_n \approx 1400$). Las señales correspondientes a formiato de metilo (8,03 ppm y 3,71 ppm) y metanol (3,42 ppm) se observan con cierta intensidad. La señal correspondiente al grupo metoxilo residual (Si-OCH_3), en el rango de 3,50-3,53 ppm muestra una fuerte disminución en su intensidad. La señal correspondiente al ácido fórmico, inicialmente presente a 10,00 ppm, es observada a 6,79 ppm.

Las Figuras 2.14 d y 2.14 e muestran los espectros RMN ^1H a los 30 y 120 min. de reacción respectivamente. A los 120 min. de reacción, la intensidad de la señal de los grupos metoxilo unidos a silicio disminuye en forma significativa.

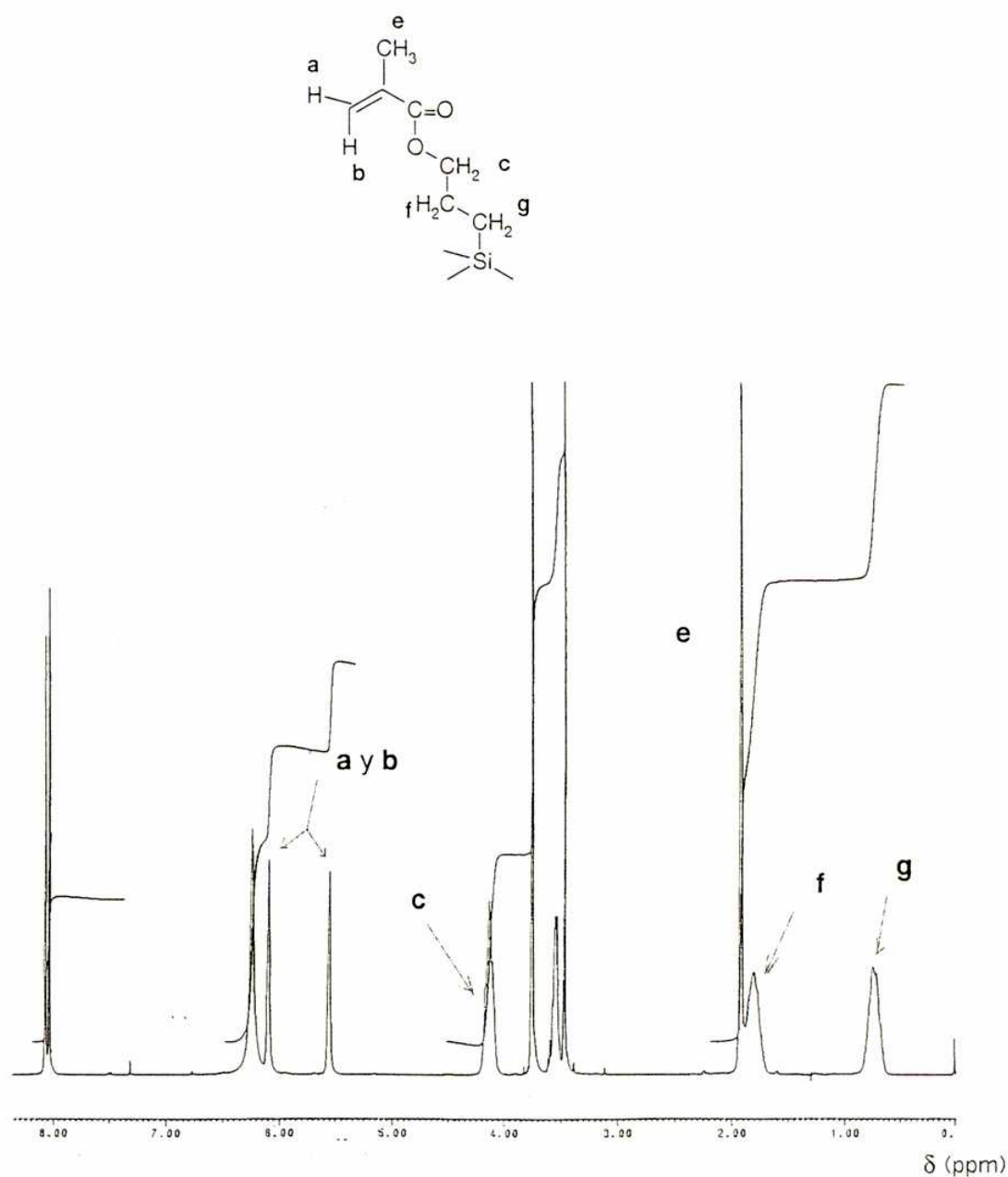


Figura 2.13: Ensanchamiento de banda en las señales correspondiente a los protones del grupo funcional 3-metacriloxipropilo unido al Si.

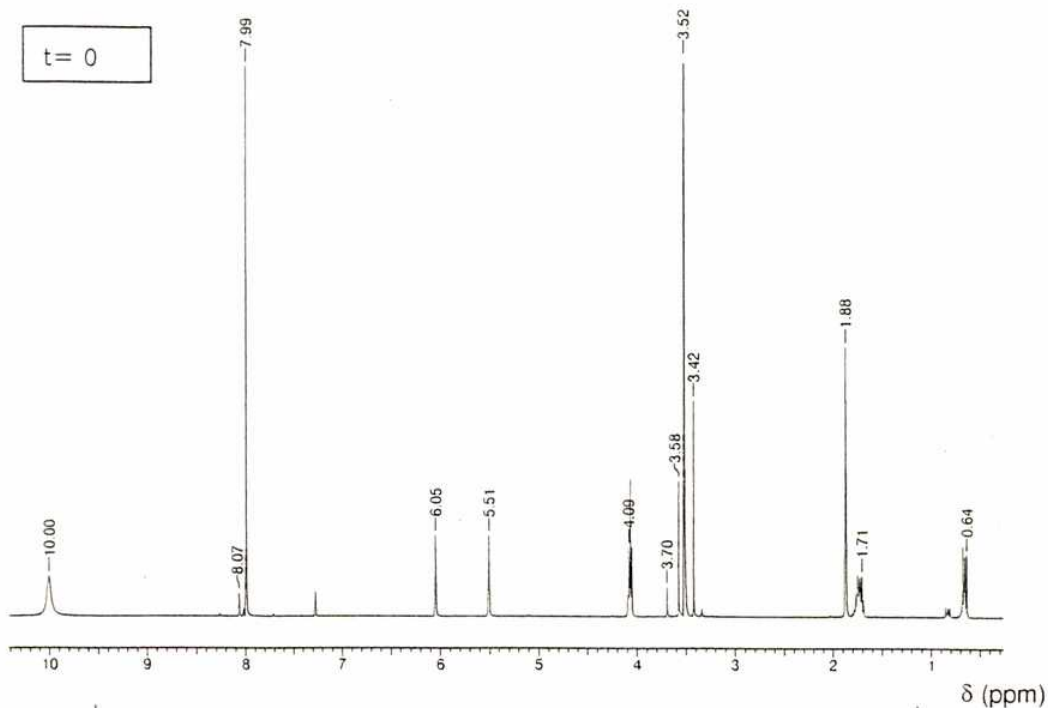


Figura 2.14 a: Espectro RMN ^1H para el producto de reacción 3-metacriloxipropil-SSO sintetizado a 70°C , y $\text{HCOOH}/\text{Si} = 3$, $t = 0$.

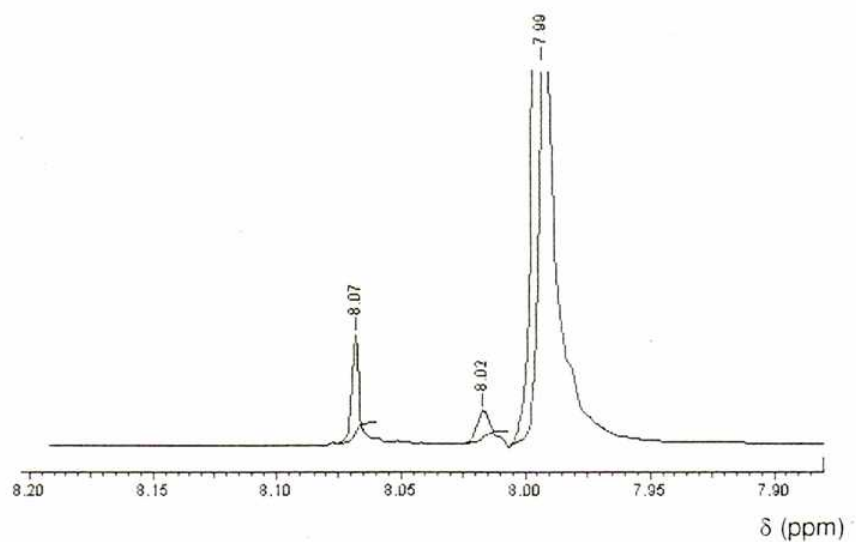


Figura 2.14 b: Espectro RMN ^1H , rango ampliado, 7,99 ppm (HCOOH), 8,07 ppm (HCOO-Si), 8,02 ppm (HCOOCH_3) para el producto de reacción 3-metacriloxipropil-SSO sintetizado a 70°C y $\text{HCOOH}/\text{Si} = 3$, $t = 0$.

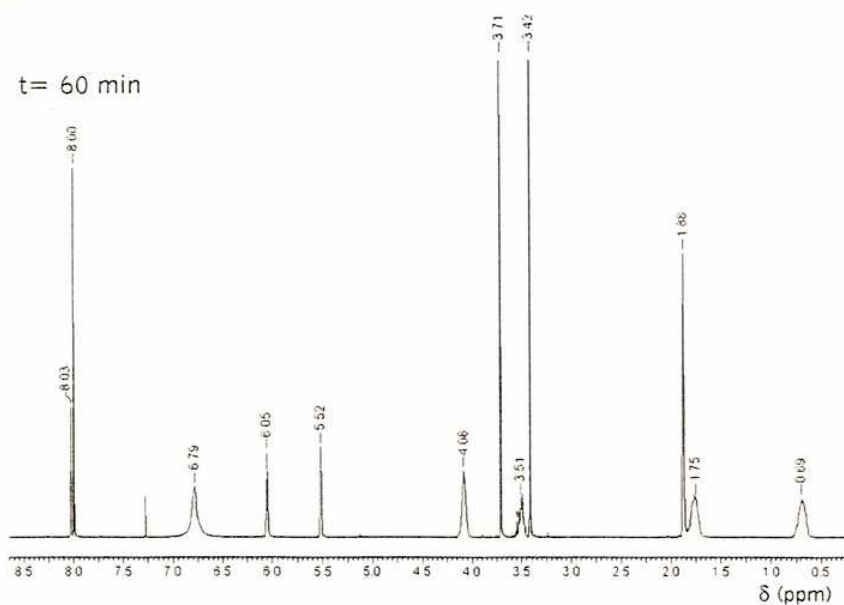


Figura 2.14 c: Espectro RMN ^1H para el producto de reacción 3-metacriloxipropil-SSO sintetizado a 70°C y $\text{HCOOH/Si} = 3$, $t = 60$ min.

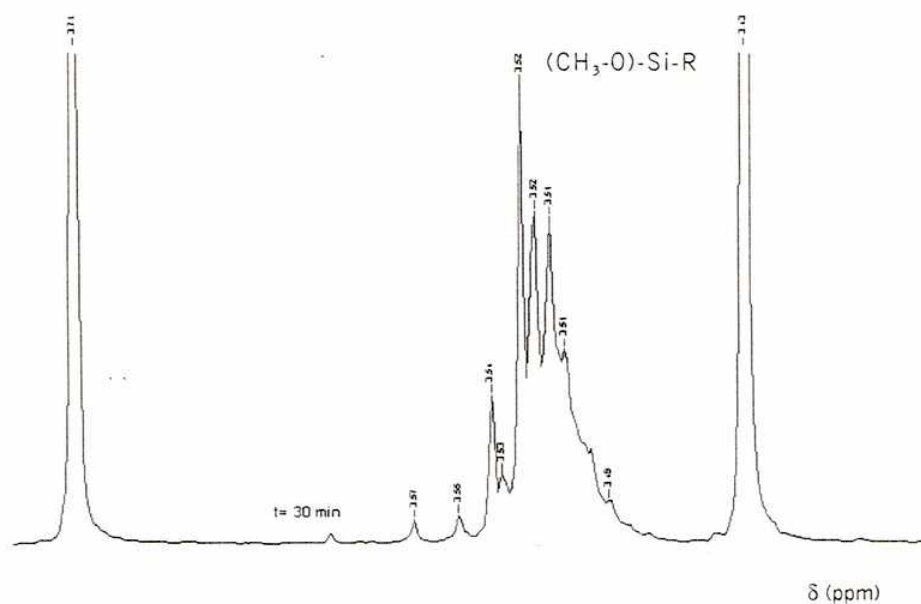


Figura 2.14 d: Zona espectral en el rango 3,35-3,75 ppm del espectro RMN ^1H para el producto de reacción 3-metacriloxipropil-SSO sintetizado a 70°C y $\text{HCOOH/Si} = 3$, $t = 30$ min.

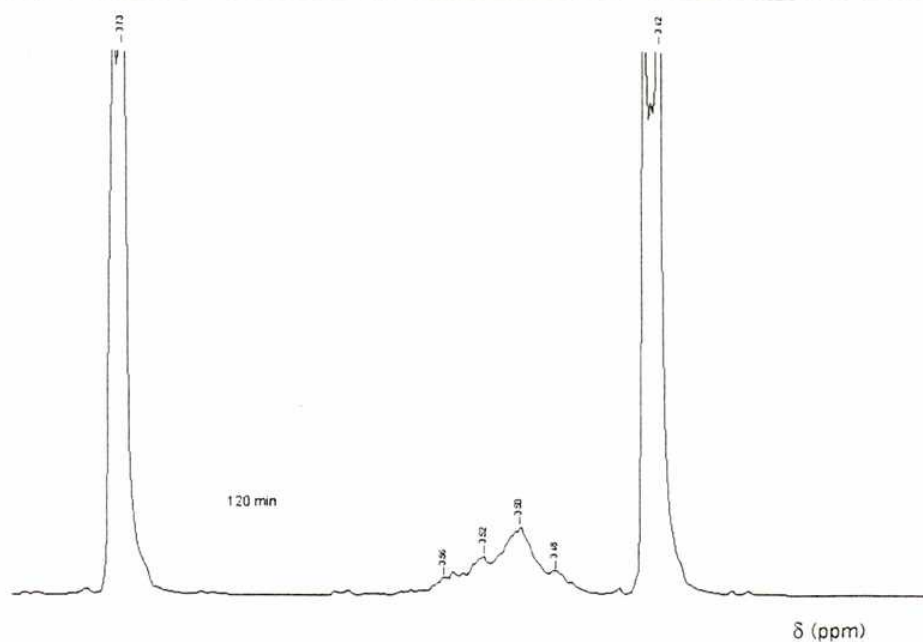


Figura 2.14 e: Zona espectral en el rango 3,35-3,75 ppm del espectro RMN ^1H para el producto de reacción 3-metacriloxipropil-SSO sintetizado a 70°C y $\text{HCOOH}/\text{Si} = 3$, $t = 120$ min.

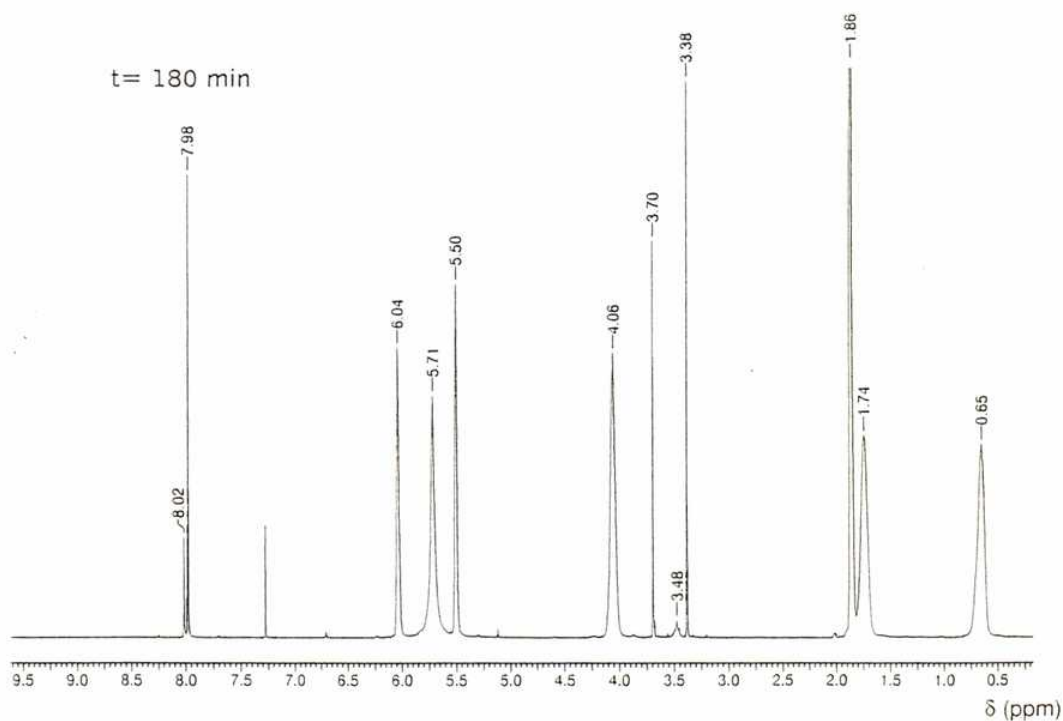


Figura 2.14 f: Espectro RMN ^1H para el producto de reacción 3-metacriloxipropil-SSO sintetizado a 70°C y $\text{HCOOH}/\text{Si} = 3$, $t = 180$ min.

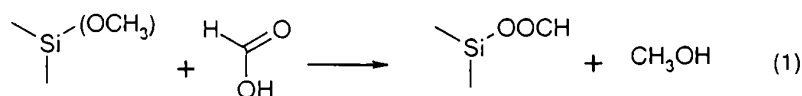
Luego de 180 min. de reacción (Figura 2.14 f) se observa un aumento en la intensidad relativa de las señales correspondientes al grupo 3-metacriloxipropilo, lo que indicaría una evaporación parcial de los productos volátiles de la reacción. Se observa también una pequeña fracción residual de Si-OCH₃, a 3,48 ppm en el producto de reacción y señales correspondientes a metanol (3,38 ppm) y formiato de metilo (8,02 y 3,70 ppm). La señal asignada al protón del grupo oxidrilo del ácido fórmico aparece corrido hacia δ menores (5,71 ppm).

Después de 360 min. de reacción sólo fueron observadas con intensidad significativa las señales correspondientes al grupo 3-metacriloxipropilo. Se observó también una pequeña señal a 2,07 ppm, asignable a los grupos silanol (SiOH) y sólo señales muy débiles asignables a formiato de metilo y ácido fórmico. A partir de este período la reacción avanza por condensación entre grupos silanol.

Las señales correspondientes a los protones del grupo 3-metacriloxipropilo mantienen su intensidad prácticamente constante durante el transcurso de la reacción, por lo que pueden ser utilizadas como estándar interno para evaluar la evolución de las señales correspondientes a los grupos -OCH₃, presentes en las diferentes especies. Luego, un mol del (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano, corresponde a 9 protones de los grupos Si-OCH₃, presentes a t=0.

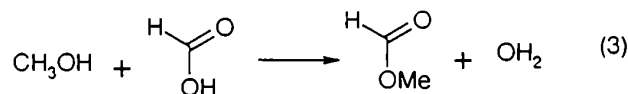
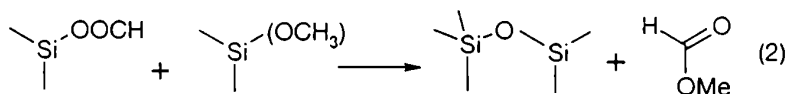
La Figura 2.15 muestra la evolución de la intensidad de las señales RMN ¹H correspondientes al grupo OCH₃, presentes en Si(OCH₃)₃, formiato de metilo (HCO-OCH₃) y metanol (CH₃-OH) en función del avance de reacción, para las condiciones de síntesis de SS02 (50°C, HCOOH/Si= 3).

A t=0, la cantidad de protones correspondientes a Si(OCH₃)₃ es reducida de 9 a 7,1; un protón aportado por el grupo metilo de CH₃-OH y aproximadamente 0,2 protones correspondientes al grupo metilo de HCOOCH₃. La suma de los protones observados a t=0 es igual entonces a 8,3. La diferencia de este valor respecto al valor teórico podría ser atribuida a error experimental. La aparición de señales correspondientes a metanol a t=0 pueden ser adjudicadas a la rápida reacción



La fracción de Si-(OCH₃) hidrolizada inicialmente fue de 21% (1,9 / 9). La cantidad de agua inicialmente presente en la formulación (relación molar H₂O/Si = 0,16) sólo puede producir la hidrólisis de un 5 % de estos grupos.

Considerando el avance de la reacción según las reacciones siguientes (8)



se produce un aumento en la concentración del formiato de metilo y una disminución continua de los protones correspondientes a Si-(OCH₃). Al cabo de 5 horas de reacción se observa la presencia de 2,6 protones asignables a los grupos Si-(OCH₃), 1,9 protones asignables a CH₃-OH y 3,7 protones correspondientes a formiato de metilo. El número total de protones es entonces 8,2, prácticamente el mismo número de protones presentes en los comienzos de la reacción. Este resultado evidencia que la presión de vapor del metanol y formiato de metilo en la solución, a 50°C, es suficientemente baja como para retardar la evaporación de los mismos, durante las primeras cinco horas de reacción.

Sin embargo el análisis del producto de reacción a las 48 horas muestra la ausencia absoluta de señales correspondientes a protones del grupo metilo, por lo que los grupos Si-(OCH₃) han sido convertidos cuantitativamente en formiato de metilo que finalmente se ha evaporado de la solución.

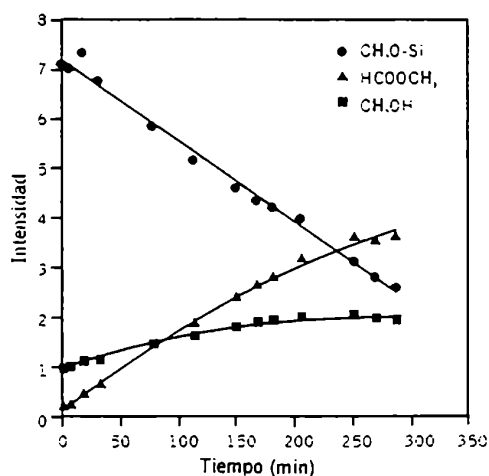


Figura 2.15: Evolución de la intensidad de las señales RMN ¹H correspondientes al grupo -OCH₃ (SSO₂, 50°C, HCOOH/Si = 3).

Durante la reacción de síntesis a 70°C, la evaporación del formiato de metilo ocurre a mayor velocidad. La Figura 2.16 muestra la evolución de la concentración de los protones del grupo metilo, presente en los grupos Si-(OCH₃), CH₃OH y HCOOCH₃, durante las primeras 4 horas de reacción. En este caso el número total de protones a los 30 min. de reacción es 6,2, lo que evidencia la evaporación de formiato de metilo de la solución. El máximo observado en la concentración de formiato de metilo, a los 60 min. de reacción, indica una velocidad inicial de producción superior a la velocidad de eliminación. Con el avance de la reacción, la concentración de todas las especies que contienen OCH₃ disminuye rápidamente.

Luego, al aumentar la temperatura se observa un aumento de la velocidad de reacción (2). La intensidad de la señal asignada al grupo Si-OCH₃ disminuye más rápidamente que para el caso de la reacción a 50°C (Figura 2.15 y 2.16). La multiplicidad de la señal a 3,49-3,53 ppm (Figura 2.17) es mayor también, indicando una mayor variedad en la funcionalidad del silicio, consecuencia de mayor número de especies condensadas. Este resultado concuerda con los obtenidos por SEC (Tabla 2.V- SS03), donde a partir de los 100 min. se observa un producto de alto grado de condensación (Mn = 1354; Mw=1536 con un área porcentual de 72%) y a los 240 min. se observa la presencia de especies T₁₅-T₁₇, principalmente (área porcentual 36 %) (Tabla 2.V). A igual tiempo de reacción, para el caso de la síntesis de SS02 (HCOOH/Si=3; T = 50°C) (Tabla 2.IV), aún se observa la presencia de T₃ y de especies de masa molar superior, asignadas a T_{7,9}.

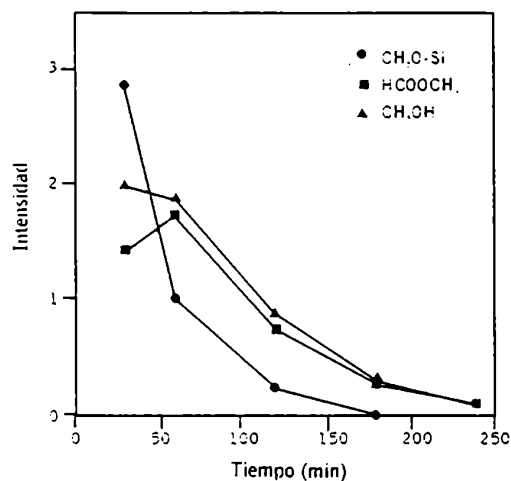


Figura 2.16: Evolución de la intensidad de las señales RMN ¹H correspondientes al grupo -OCH₃ (SS03, 70°C, HCOOH/Si=3).

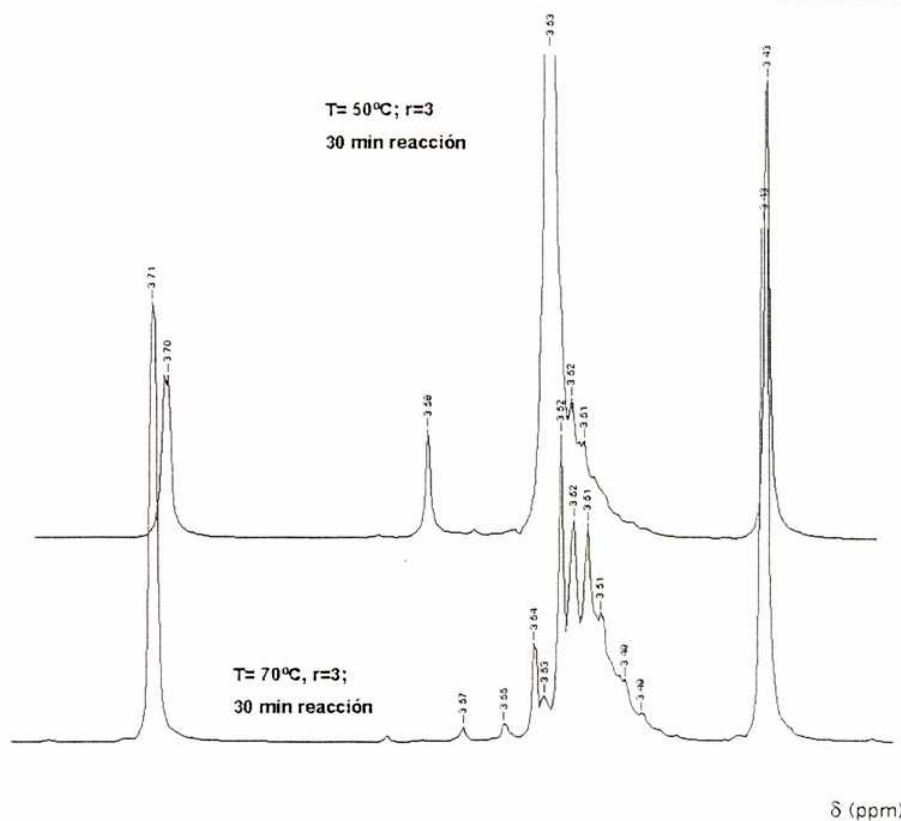


Figura 2.17: Variación de la multiplicidad de las señales en el rango 3,49-3,53 ppm, correspondiente al grupo Si-OCH₃ (mayor variedad en la funcionalidad del silicio, consecuencia de mayor número de especies condensadas).

c) Evaluación del avance de reacción por espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (IR- FT)

En las Figuras 2.18 y 2.19 se muestran los espectros IR-FT del producto de reacción de condensación hidrolítica (T=50°C, HCOOH/Si=3) correspondiente a los 180 minutos, conjuntamente con el espectro del MPTS.

En la Figura 2.18 se observa una banda ancha de absorción con máximo a 3482 cm⁻¹, asignada al estiramiento del grupo OH presente en el grupo Si-OH, involucrado en uniones puente hidrógeno con los grupos carbonilo del grupo 3-metacriloxipropilo (Figura 2.19, banda a 1700 cm⁻¹).

La intensidad de la banda a 2841 cm⁻¹, correspondiente al estiramiento simétrico del grupo -O-CH₃, unido al átomo de silicio, y de la banda correspondiente al estiramiento antisimétrico de la unión Si-O-CH₃ (1088 cm⁻¹) (Figura 2.19) disminuye con el avance de la reacción.

A los 180 minutos de reacción se observa la presencia de una banda de absorción a 1039 cm^{-1} asignable a especies cíclicas tensionadas T_3 y T_4 (18). Este resultado concuerda con el resultado del avance de reacción obtenido por cromatografía (SEC), que evidenciaba la presencia de especies T_3 y T_4 a los 180 min. de reacción (Tabla 2.IV).

A partir de los 240 min. de reacción (Figura 2.20), la banda de absorción a 1088 cm^{-1} disminuye en intensidad, consistente con el avance de la condensación hidrolítica del MPTS, donde la unión Si-O-CH_3 es reemplazada por uniones Si-O-Si . A las 48 horas la frecuencia de vibración antisimétrica correspondiente a la unión Si-O-Si se encuentra en 1110 cm^{-1} , aproximadamente.

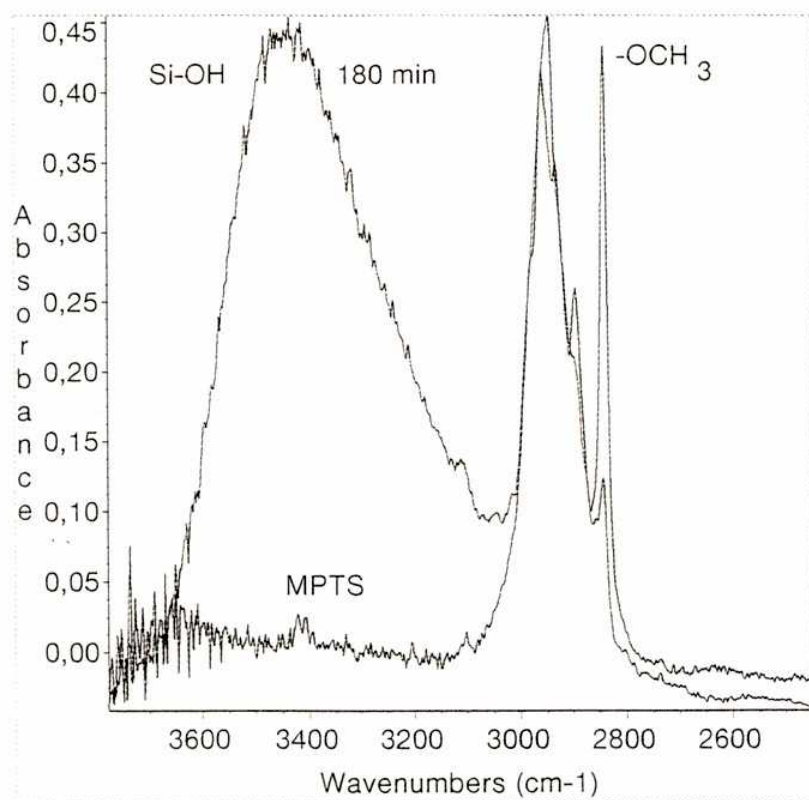


Figura 2.18: Espectros IR-FT del producto de reacción de condensación hidrolítica ($T=50^{\circ}\text{C}$, $\text{HCOOH/Si}=3$) correspondiente a los 180 minutos y MPTS (rango $3600\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$).

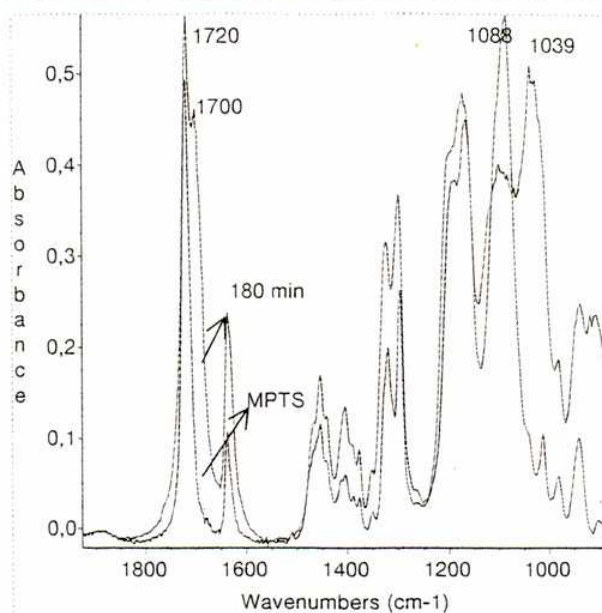


Figura 2.19: Espectros IR-FT del producto de reacción de condensación hidrolítica ($T=50^{\circ}\text{C}$, $\text{HCOOH}/\text{Si}=3$) correspondiente a los 180 minutos y MPTS (rango $1800\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$).

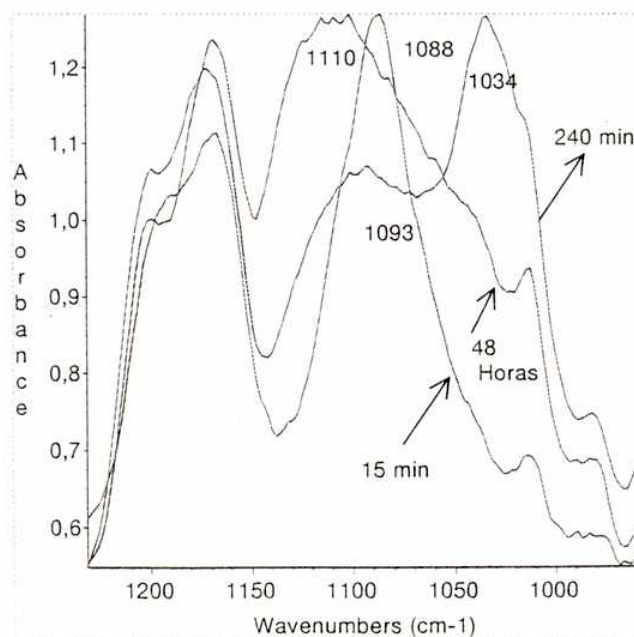


Figura 2.20: Espectros IR-FT del producto de reacción de condensación hidrolítica ($T=50^{\circ}\text{C}$, $\text{HCOOH}/\text{Si}=3$) correspondiente a los 240 minutos y 48 horas (rango $1200\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$).

En la Figura 2.21 se muestran los espectros de los productos de reacción correspondientes a 9 (SSO4) y 29 días (SSO6), para las condiciones de reacción $T=70^{\circ}\text{C}$ y $\text{HCOOH/Si}=6$. En el espectro correspondiente al producto de reacción obtenido a los 29 días (SSO6) la banda de absorción asignada a Si-O-Si se encuentra desplazada hacia número de ondas mayores (1123 cm^{-1}), coincidente con la presencia de especies de alto grado de condensación.

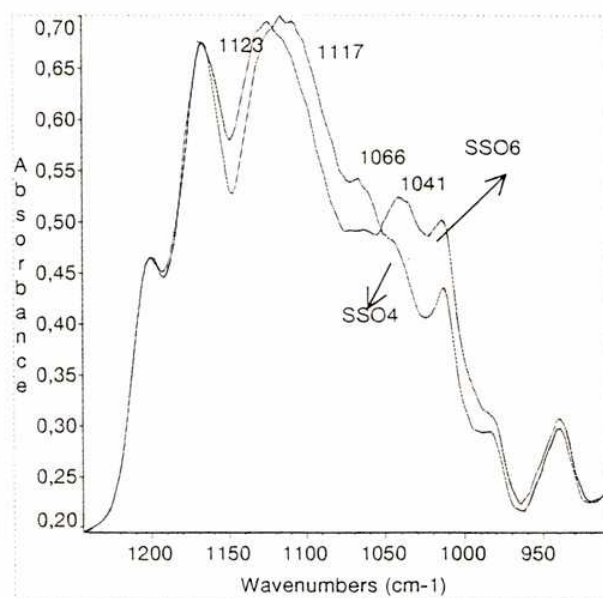


Figura 2.21: Espectros IR-FT de los productos de reacción correspondientes a 9 días y 29 días, para las condiciones de reacción $T=70^{\circ}\text{C}$; $\text{HCOOH/Si}=6$.

En general se observó un aumento en el número de onda del máximo de la banda de Si-O-Si, con el avance de la reacción de policondensación. Para altos grados de policondensación vuelve a aparecer la banda a 1041 cm^{-1} , posiblemente por la generación de ciclos tensionados producidos en la policondensación de especies de alta masa molar.

3. Conclusiones

El análisis de los resultados cromatográficos (SEC) y espectroscópicos (RMN ^1H , IR- FT) muestran que la reacción de condensación hidrolítica del MPTS, en ausencia de solvente y utilizando ácido fórmico concentrado tiene lugar muy rápidamente, observándose la presencia de especies monoméricas y condensadas parcialmente hidrolizadas ($\text{T}_1(\text{OH})_x(\text{OCH}_3)_y$, $\text{T}_2(\text{OH})_x(\text{OCH}_3)_y$, $\text{T}_3(\text{OH})_x(\text{OCH}_3)_y$, $\text{T}_n(\text{OH})_x(\text{OCH}_3)_y$; $n=4-5$), en los comienzos de la reacción ($t=35$ min.). El ácido actúa cumpliendo el rol de solvente y fuente de agua, tanto para la reacción de hidrólisis como para la reacción de condensación, según un mecanismo probablemente similar al propuesto por Sharp (8) (Capítulo I).

Los resultados obtenidos por SEC muestran que el producto de reacción de condensación hidrolítica comprende especies de alto grado de condensación, donde las especies de mayor masa molar crecen a expensas de las de menor masa molar. Al finalizar el primer estadio de la reacción de policondensación (hasta la eliminación total del ácido fórmico y sus productos de reacción) se observa una distribución bimodal de masa molar, con un máximo alrededor de $n= 6-7$ para el primer pico cromatográfico y $n= 16-17$ para el segundo pico (calculados a partir de estándares de PS). Los picos asignables a monómero, dímero, trímero y tetramero, que pueden ser seguido en el curso de la reacción, no se observan al finalizar esta etapa de reacción.

La estabilidad del silsesquioxano obtenido es excelente frente a la gelación, probablemente debido a factores estéricos, producidos por la presencia de los grupos orgánicos en la molécula de SSO (7). Los mismos dificultarían la posterior condensación de los oxidrilos residuales que forman parte de estructuras más cerradas.

4. Referencias

- (1) Ishida H., Miller J.D., *Proc. 38th Ann. Tech. Conf. Reinforced Plastics/Composites Inst.*, SPI, Section 4-E, 1983.
- (2) Miller J.D., Hoh K. P., Ishida H., *Polymer Composites*, 1984, 5, 18.
- (3) Brown J.F.Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 4313 y 4317.
- (4) Brown J.F., Vogt L. H., Prescott P. I., *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 1120.
- (5) Brown J.F., *Am. Chem. Soc. Org. Plast. Chem Preprints*, 1965, 215, 311.
- (6) Schubert U., Piana K., *Chem. Mater.*, 1994, 6, 1504.
- (7) Delatre L., Dupuy C., Babonneau F., *J. of Sol-Gel Sci. & Tech.*, 1994, 2, 185.
- (8) Sharp K., *J. Sol-Gel Scie. & Techn.*, 1994, 2, 35.
- (9) Antonucci J. M., Fowler B. O., Stansbury J. W., *Polymer Preprints*, 1997, 38, 118.
- (10) Varma I., Tomar A., Anand R. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1987, 33, 1378.
- (11) Harris F., Kinney J. E., *Polymer Preprints*, 1995, 36, 475.
- (12) Brinker C. J., Assink, R. A., *J. Non-Cryst. Solids*, 1989, 111, 48.
- (13) Doughty D. H., Assink R. A., Kay B. D. *Silicon-Based Polymer Science*; Zeigler J. M., Gordon F. W., Eds.; Adv. Chem. Series 224; American Chemical Society: Washington, DC, 1990, p. 241.
- (14) Bailey J. K., Macosko C. W., Mecartney M. L., *J. Non-Cryst. Solids*, 1990, 125, 208.
- (15) Rankin S. E., Kasehagen L. J., McCormick A. V., Macosko C. W., *Macromolecules*, 2000, 33, 7639.
- (16) Assink R., Bruce D.K., *J. Non Cryst. Solids*, 1988, 99, 359.
- (17) *Sandler Handbook*, espectro 10187M.
- (18) Voronkov M., Lavrent'yev V., Polyhedral Oligosilsesquioxanes and their Homo Derivatives, I; *Top Curr. Chem*, 1982, 102, 199.

Capítulo III

Distribución de masa molar y fracción de ciclos intramoleculares de los 3-metacriloxipropil-SSO sintetizados

En este capítulo se analiza la evolución de la distribución de masa molar y la determinación de la fracción de ciclos intramoleculares de los 3-metacriloxipropil-silsesquioxanos sintetizados. Se emplearon las siguientes técnicas analíticas: espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), cromatografía por exclusión de tamaños (SEC) y espectrometría de masa con desorción / volatilización ionización inducida por un fotosensibilizador (matriz) excitado por un láser ultravioleta, con analizador por tiempo de vuelo (UV-MALDI-TOF-MS) y espectrometría de masa con volatilización / ionización inducida por nebulización en un campo eléctrico, con analizador por tiempo de vuelo (ESI-TOF-MS).

En la Tabla 3.I se muestran los productos de la reacción de condensación hidrolítica analizados en el presente capítulo. Los mismos representan productos de reacción con distintos grados de condensación.

Tabla 3.I. Condiciones de reacción empleadas en la síntesis de los 3-metacriloxipropil-silsesquioxanos.

Producto	MPTS (g)	HCOOH (98%) (g)	H ₂ O (g)	HCOOH/Si (relación molar)	H ₂ O/Si (relación molar)	T (°C)	Tiempo (días)
SS01	100	56,7	21,8	3	3,16	50	12
SS02	100	56,7	----	3	0,16	50	2
SS03	100	56,7	----	3	0,16	70	10
SS04	100	113,5	----	6	0,31	70	9
SS05	100	56,7	----	3	0,16	70	30
SS06	100	113,5	----	6	0,31	70	29

1. Caracterización de los SS0 por SEC

La caracterización de los SS0 obtenidos fue realizada por SEC, empleando las mismas condiciones experimentales descritas en el Capítulo II.

Los cromatogramas de los productos obtenidos en las distintas condiciones de reacción empleadas (Tabla 3.II y Figuras 3.1 a-c), muestran la misma evolución global de la distribución de masa molar, en una escala de tiempos que depende de las condiciones de síntesis.

Al aumentar el tiempo de reacción, para las condiciones empleadas (Figura 3.1 c, SS05 (30 días) y SS06 (29 días)) se generan especies de mayor grado de condensación (tercer pico cromatográfico) a expensas de las especies de menor masa molar (primer y segundo picos cromatográficos).

La Tabla 3.II resume los resultados obtenidos para los SS0 sintetizados en distintas condiciones de reacción (temperatura, relación ácido fórmico/silano, tiempo).

Al cabo de 30 días de reacción, empleando las condiciones descritas en la Tabla 3.I, no se observó la gelación del sistema.

El producto de condensación hidrolítica obtenido luego de 14 días a 50°C, y empleando una relación molar HCOOH / Si = 3 fue almacenado a 23°C, y evaluado por SEC al cabo de 30 y 96 días.

Tabla 3.II: Masa Molar Promedio (Da) de los picos cromatográficos (SEC, Fig.3.1 a, b y c) (base cálculo estándares de PS).

Producto	Area %	M _n	M _w	Area %	M _n	M _w	Area %	M _n	M _w
SS01	52	1130	1312	48	3200	3581	---	---	---
SS02	46	1132	1295	54	3163	3603	---	---	---
SS03	29	1205	1318	71	3702	4828	---	---	---
SS04	35	1241	1361	65	3472	4188	---	---	---
SS05	14	1178	1351	36	3686	4089	50	15510	25662
SS06	12	1188	1360	34	3743	4151	54	16232	28891

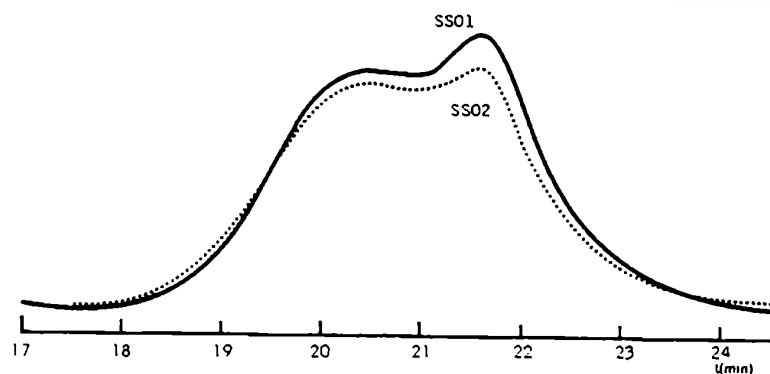


Figura 3.1 a: Productos de condensación hidrolítica:
 SS01: $\text{HCOOH/Si} = 3$; $T = 50^\circ\text{C}$; $\text{H}_2\text{O/Si} = 3,16$; 12 días.
 SS02: $\text{HCOOH/Si} = 3$; $T = 50^\circ\text{C}$; $\text{H}_2\text{O/Si} = 0,16$; 2 días.

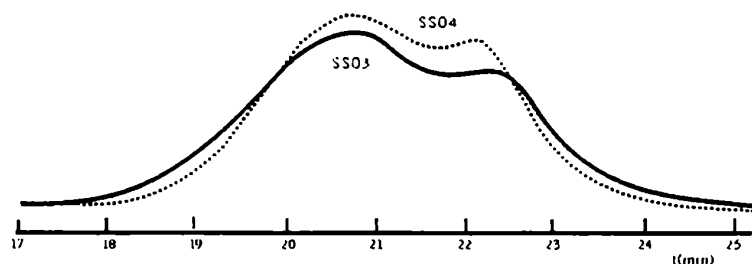


Figura 3.1 b: Productos de condensación hidrolítica:
 SS03: $\text{HCOOH/Si} = 3$; $T = 70^\circ\text{C}$; $\text{H}_2\text{O/Si} = 0,16$; 10 días.
 SS04: $\text{HCOOH/Si} = 6$; $T = 70^\circ\text{C}$; $\text{H}_2\text{O/Si} = 0,31$; 9 días.

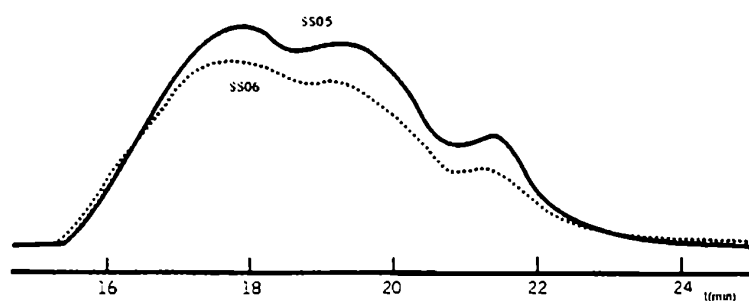


Figura 3.1 c: Productos de condensación hidrolítica:
 SS05: $\text{HCOOH/Si} = 3$; $T = 70^\circ\text{C}$; $\text{H}_2\text{O/Si} = 0,16$; 30 días.
 SS06: $\text{HCOOH/Si} = 6$; $T = 70^\circ\text{C}$; $\text{H}_2\text{O/Si} = 0,31$; 29 días.

Los cromatogramas obtenidos (Figura 3.2 a) no presentan diferencias significativas entre sí. Se observa sin embargo un ensanchamiento de banda en el segundo pico cromatográfico del producto evaluado a los 96 días, que evidencia la presencia de especies de mayor masa molar. En ambos casos el sistema no geló. El cromatograma obtenido a los 270 días de almacenamiento (Figura 3.2b) en las condiciones descriptas anteriormente, muestra la presencia de un tercer pico cromatográfico. Tampoco en este caso se observó la gelación del sistema.

Los resultados obtenidos por esta técnica muestran que la policondensación produce en una primera etapa una alta concentración de especies del tipo $T_6(OH)_m$, $T_7(OH)_m$, $T_8(OH)_m$ y $T_9(OH)_m$, con una distribución de valores de m . Estas especies son las detectadas en el primer pico cromatográfico (Capítulo II, 2.2 a). Las especies de estructuras más abiertas (valores superiores de m) condensan con mayor facilidad para dar lugar a productos como $T_{16}(OH)_m - T_{18}(OH)_m$ detectados en el segundo pico cromatográfico. De este modo, el primer pico se va enriqueciendo en especies más cerradas (poliedros y poliedros imperfectos) que presentan una alta fracción de ciclos intramoleculares (por ejemplo $T_7(OH)$, T_8 , $T_8(OH)_2$, $T_9(OH)_1$). El mismo efecto explica la generación de productos altamente condensados, presentes en el tercer pico cromatográfico, a partir de las especies del segundo pico.

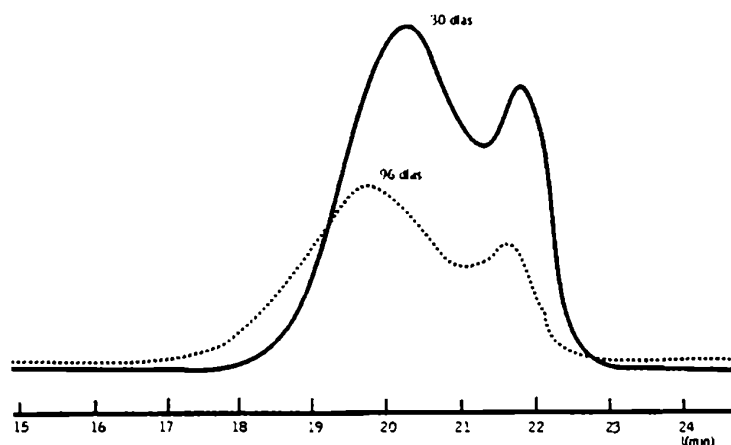


Figura 3.2 a: Producto de condensación hidrolítica obtenido luego de 14 días a 50°C, relación molar $HCOOH / Si = 3$. Almacenado 23°C, y evaluado por SEC al cabo de 30 y 96 días.

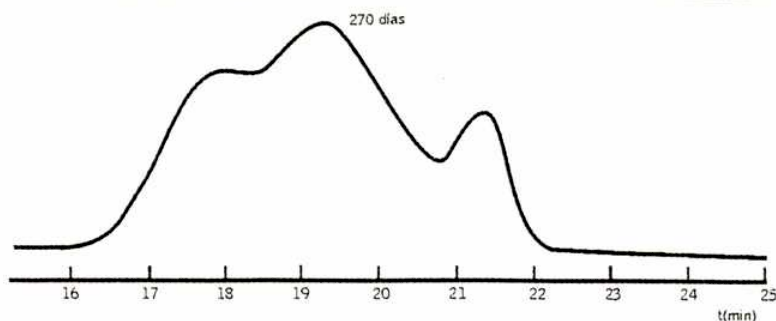


Figura 3.2 b: Producto de condensación hidrolítica obtenido luego de 14 días a 50°C, relación molar $\text{HCOOH} / \text{Si} = 3$. Almacenado 23°C y evaluado por SEC al cabo de 270 días.

2. Caracterización de los SS0 por RMN ^{29}Si

Los espectros RMN ^{29}Si fueron obtenidos utilizando un espectrómetro Bruker AM 500, a 99,364 MHz, empleando como solvente acetona deuterada y como estándar externo hexametildisiloxano (HMDS). El espectro obtenido para SS02 (Figura 3.3) muestra la presencia de dos picos. El primer pico presenta un máximo agudo a -58,069 ppm mientras que el segundo muestra dos máximos a -65,586 y -66,567 ppm. El primero puede ser asignado a estructuras T_2 las que presentan un grupo silanol (Si-OH) remanente y a estructuras cíclicas Si_3O_3 tensionadas. El segundo pico presenta dos máximos y es asignado a especies T_3 que no poseen grupos Si-OH ó Si-CH_3 residuales, que se encuentran en ciclos con 4 o más átomos de silicio (1-5).

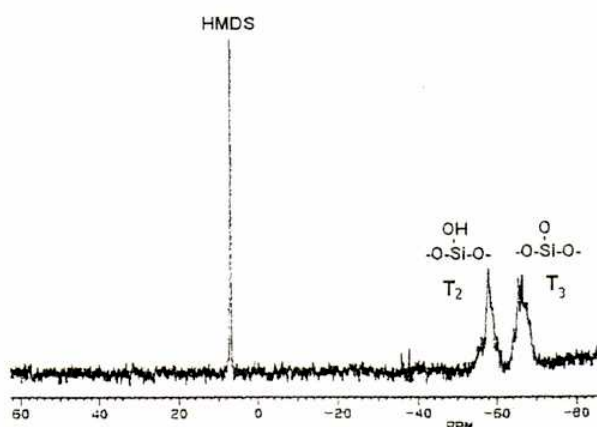


Figura 3.3: Espectro RMN ^{29}Si obtenido utilizando un espectrómetro Bruker AM 500, a 99,364 MHz, en acetona deuterada, estándar externo hexametildisiloxano (HMDS), para SS02.

3. Caracterización de los SS0 por RMN ^1H

Los espectros RMN ^1H fueron obtenidos utilizando un espectrómetro Bruker AC 400, a 400 MHz, empleando como solvente cloroformo deuterado. Los valores de desplazamiento químico son indicados como unidades de δ (ppm) relativos a tetrametilsilano (TMS).

Las Figuras 3.4 a-c muestran los espectros RMN ^1H de los productos de condensación hidrolítica obtenidos en distintas condiciones de reacción (Tabla 3.I). Las señales observadas corresponden al grupo funcional metacriloxipropilo, R, cuya asignación se muestra en la Tabla 3.III. Las mismas presentan un ensanchamiento de banda importante respecto a las señales observadas en el espectro del silano de partida (Capítulo II, Figura 2.4). Este ensanchamiento es atribuido a que los grupos sustituyentes (R) se encuentran ahora formando parte de estructuras condensadas de alta masa molar (5, 6).

La Figura 3.5 muestra el rango ampliado de δ comprendido entre 1,4 y 2,3 ppm de los espectros RMN ^1H mostrados en las Figura 3.4 a, b y c, para los SS0 obtenidos en distintas condiciones de reacción.

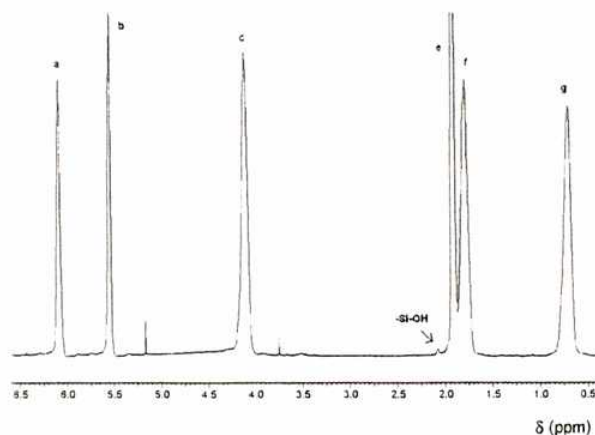


Figura 3.4 a : Espectro RMN ^1H de SS03 : $\text{HCOOH}/\text{Si} = 3$; $T = 70^\circ\text{C}$, 1 día.

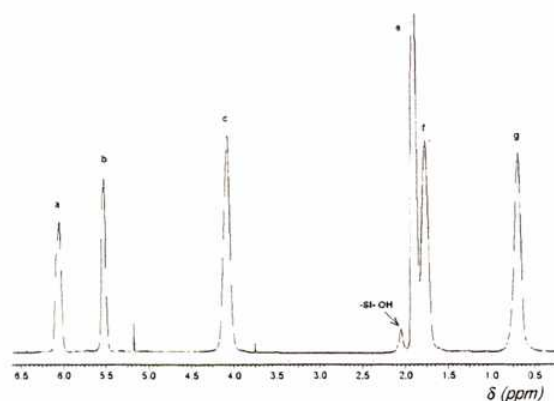
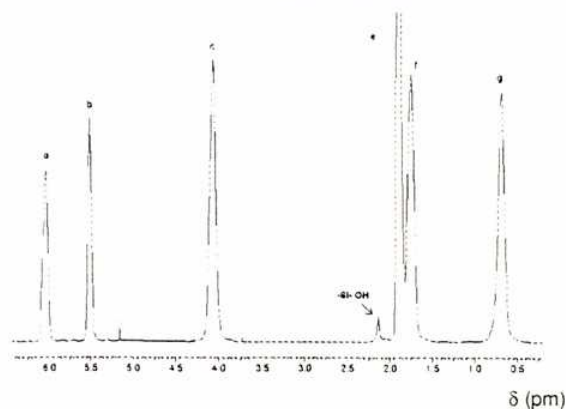
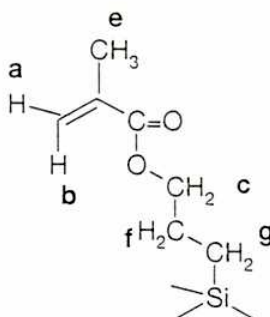


Figura 3.4 b : Espectro RMN ^1H de SS05 : $\text{HCOOH}/\text{Si} = 3$; $T = 70^\circ\text{C}$, 30 días.


 Figura 3.4 c : Espectro RMN ^1H de SS06: $\text{HCOOH}/\text{Si} = 6$; $T = 70^\circ\text{C}$; 29 días

 Tabla 3.III: Asignación de señales RMN ^1H de los productos de condensación hidrolítica.

δ (ppm)	Asignación
6,09; 6,08; 6,03	a
5,55; 5,52; 5,51	b
4,11; 4,07; 4,11	c
1,93; 1,90; 1,88	e
1,79; 1,77; 1,75	f
0,71; 0,69; 0,68	g

Los valores de δ para cada asignación, corresponden a los observados en los espectros RMN ^1H de los SSO correspondientes a las Figura 3.4 a, b y c respectivamente.

Las señales a 2,07 y 2,08 ppm para SS03 (1 día), 2,05 ppm para SS05 (30 días) y 2,13 ppm para SS06 (29 días) en los espectros de la Figura 3.5 a, b, y c, son asignados al protón del grupo silanol libre (Si-OH) (1, 7). No se observaron señales correspondientes a grupos Si-OH formando uniones puente hidrógeno entre ellos, en ninguno de los espectros de los productos de policondensación. Los valores de δ publicados para las señales mencionadas se encuentran a 4,44 ppm, en la región comprendida entre 6-7ppm y a 7,22 ppm (1, 2, 7).

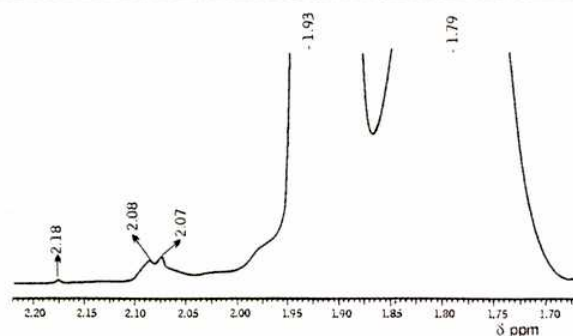


Figura 3.5 a : Espectro RMN ^1H de SS03 Rango ampliado (1,4 y 2, 3ppm), asignado a la resonancia de -Si-OH.

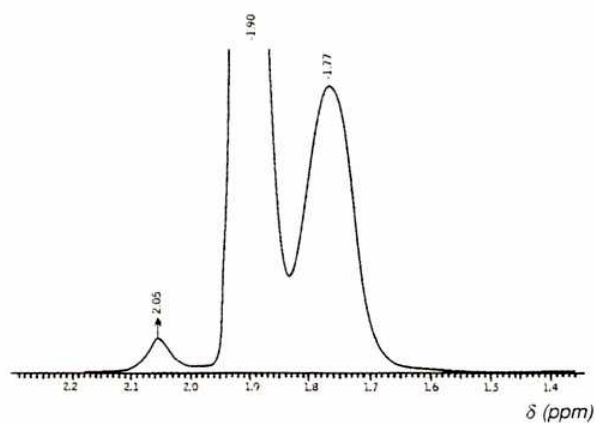


Figura 3.5 b : Espectro RMN ^1H de SS05. Rango ampliado (1,4 y 2, 3 ppm), asignado a la resonancia de -Si-OH.

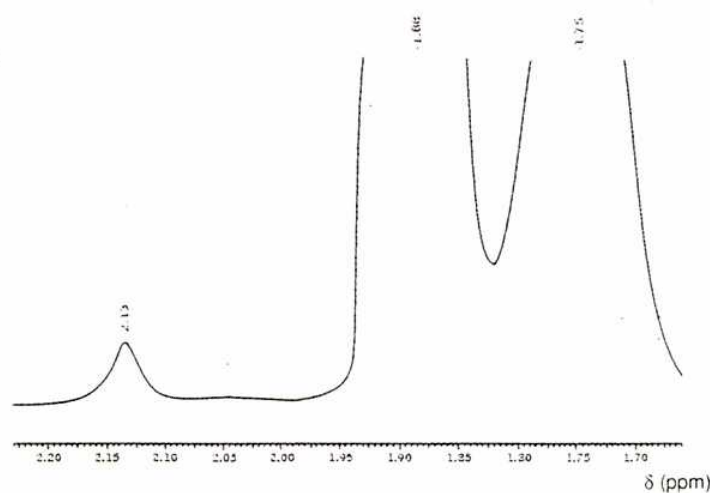


Figura 3.5 c : Espectro RMN ^1H de SS06. Rango ampliado (1,7 y 2, 2 ppm), asignado a la resonancia -Si-OH.

Los valores de desplazamiento e intensidad observados para el protón del grupo silanol presentaron variaciones en función de las condiciones de reacción empleadas. Estas diferencias podrían ser atribuidas a variaciones en la polaridad del medio de reacción, que afectaría el intercambio protónico y al aumento en el grado de condensación con el tiempo de reacción, que aumenta la viscosidad del sistema, dificultando también el acoplamiento spin-spin de los protones del grupo oxidrilo.

Los resultados obtenidos de los espectros RMN ^1H muestran la ausencia de señales asignables al grupo metoxilo (3,50-3,56 ppm) del silano de partida, señales correspondientes al ácido fórmico (9,60 y 8,05 ppm), formiato de metilo (8,05 y 3,77 ppm) y metanol (3,42 ppm) por lo que todos los componentes volátiles generados durante la reacción han sido eliminados. Se observa también que el grupo vinilo perteneciente al grupo metacriloxipropilo (R) no se ha visto alterado durante la reacción de policondensación, y que el grupo orgánico ha permanecido intacto durante la síntesis (se mantiene la relación cuantitativa de los protones observados en el silano de partida).

4. Caracterización de los SS0 por IR- FT

Las Figuras 3.6 a-b muestran los espectros infrarrojo del producto de reacción de condensación hidrolítica SS05 (30 días). El mismo fue obtenido empleando un espectrómetro infrarrojo IR-FT, Nicolet-Omnice 500, en modo transmisión.

El espectro IR-FT (Figura 3.6 a) muestra una banda ancha con su máximo a 3482 cm^{-1} , asignada al estiramiento del grupo OH del grupo Si-OH, formando uniones puente hidrógeno con el grupo carbonilo del sustituyente R. El hombro presente a 1700 cm^{-1} en la banda correspondiente al carbonilo (1720 cm^{-1}), corrobora esta interacción entre el C=O y el grupo OH del Si-OH (8) (Figura 3.6 b). La banda a 2841 cm^{-1} presente en el silano de partida, y asignada al estiramiento simétrico del CH_3 del grupo $-\text{Si}-\text{OCH}_3$, se encuentra ausente en el espectro del SS0.

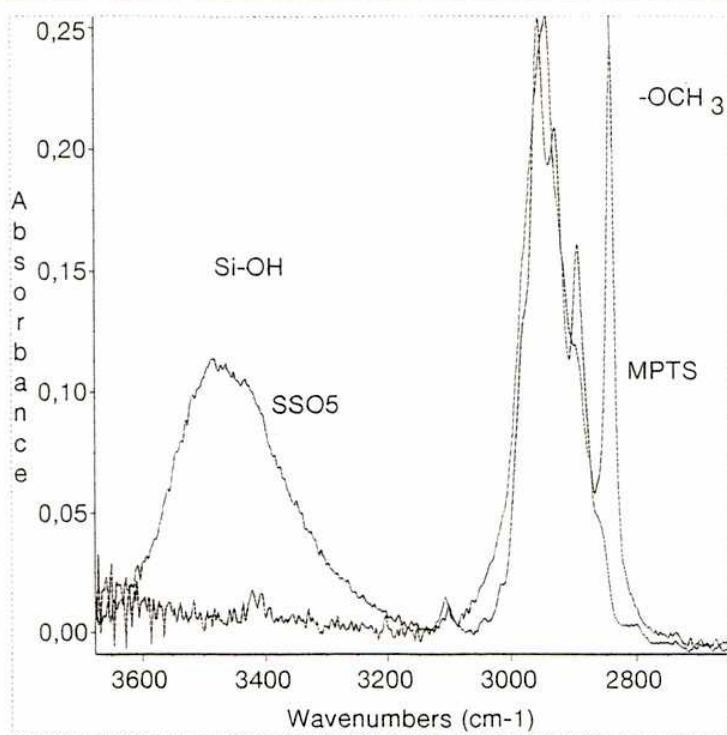


Figura 3.6 a: Espectro infrarrojo de SS05 (30 días) (rango 3600 - 2800 cm⁻¹).

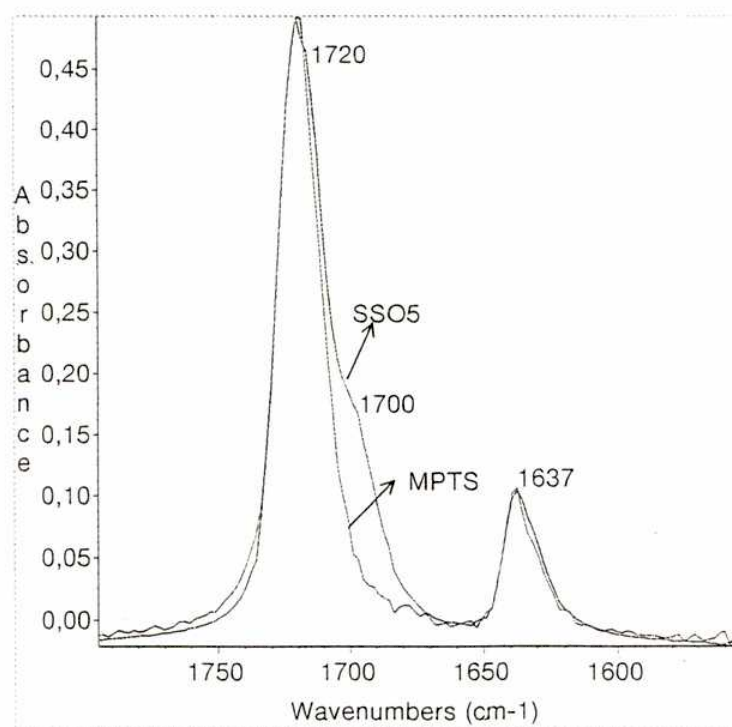


Figura 3.6 b: Espectro infrarrojo de SS05 (30 días) (rango 1820-1580 cm⁻¹).

5. Caracterización de 3-metacriloxipropil-silsesquioxanos por espectrometría de masa

5.1 Espectrometría de Masa UV-MALDI-TOF-MS.

Espectrometría de masa con desorción / volatilización, ionización inducida por un fotosensibilizador (matriz) excitado por un láser ultravioleta, con analizador por tiempo de vuelo.

La determinación de la masa molar de un compuesto por espectrometría de masa está basada en la producción (empleando campos magnéticos o eléctricos), separación (de acuerdo a la relación m/z , donde m es la masa del ión molecular en unidades atómicas dalton ,Da, y z es la carga) y detección de iones moleculares. Información relevante relacionada con la estructura, pureza y composición de especies químicas puede ser obtenida solamente a partir de la determinación precisa de la masa molar.

En las dos últimas décadas, nuevas técnicas de ionización han sido investigadas y empleadas para la producción de iones moleculares de alta masa molar en fase gaseosa, sin derivatización, a partir de compuestos térmicamente inestables o no volátiles. Entre ellas se pueden mencionar (9): *FAB (fast atom bombardment)*, *SIMS (static secondary ion MS)*, *PDMS (plasma desorption MS)* y *LDI (laser desorption ionization)*. Aunque estas técnicas lograron expandir el rango de masa molar, hasta entonces disponible para el análisis por espectrometría de masa, la evaluación de bio macromoléculas de masa molar superior a 5 kDa distaba de ser un análisis de rutina.

El empleo de láser para la generación de iones en espectrometría de masa data de los años sesenta (9), sin embargo el límite de detección superior de masa molar para bio macromoléculas no superaba los 1000 Da, debido al exceso de transferencia de energía al analito. A partir de 1987, la técnica de espectrometría de masa MALDI fue introducida por Hillenkamp y Haras, y Tanaka y colaboradores. Esta técnica presenta numerosas ventajas, siendo una de ellas la simplicidad de los espectros obtenidos debido a la producción de iones monocargados de masa molar superior a los 500.000 Da, con mínima fragmentación.

Las técnicas modernas de ionización suave, como las empleadas en espectrometría de masa con desorción / volatilización ionización inducida por un fotosensibilizador (matriz) (MALDI) (10, 11) y espectrometría de masa con volatilización / ionización inducida por nebulización en un campo eléctrico (ESI) (12) han tenido y tienen un enorme impacto en el análisis de bio macromoléculas como proteínas y péptidos, biopolímeros (polisacáridos), ácidos nucleicos, drogas y sus metabolitos y polímeros sintéticos (9).

La caracterización de polímeros sintéticos por espectrometría de masa (13, 14) era sólo posible a través de la degradación térmica o química del polímero previo al análisis.

Durante muchos años la única opción para la caracterización de polímeros de hasta 10 kDa era a través de la desorción (FD) en instrumentos modulares (15).

Las técnicas analíticas de espectrometría de masa MALDI y ESI pueden ser aplicadas al análisis de polímeros sintéticos, siendo éste sin embargo, mucho más complejo que en el caso de la caracterización de bio macromoléculas, debido a la coexistencia de diferentes factores, algunos de los cuales se mencionan a continuación:

- como resultado del proceso de síntesis se obtiene una distribución de masa molar (MWD).
- las cadenas de polímeros pueden poseer diferentes grupos terminales, debido a diferencias en el proceso de iniciación y terminación, creando entonces una distribución de tipo funcional (FTD).
- en el caso de copolímeros, las cadenas de polímero presentan además una distribución de composición química (CCD).
- en el caso de copolímeros en bloque se presenta además distribución de secuencia y longitud de bloque.
- los copolímeros presentan una distribución de estructura (lineal, ramificado, cíclico, dendrítico, etc.).
- solubilidad de los polímeros sintéticos

La espectrometría de masa con desorción / volatilización ionización inducida por un fotosensibilizador (matriz), con analizador por tiempo de vuelo (MALDI-TOF-MS) difiere de las técnicas de desorción directa con láser, ya que en este método el láser es dirigido al analito embebido en un exceso de una matriz específica. Los iones son generados por irradiación de la mezcla analito / matriz con un pulso (normalmente nanosegundos) de un láser, quien desorbe e indirectamente ioniza las moléculas del analito. La matriz es el componente clave en MALDI y debe presentar las siguientes propiedades esenciales: a) alta absorptividad molar a la longitud de onda del láser empleado; b) soluble en el mismo solvente que el analito; c) propiedades físicas apropiadas (estructura cristalina y calor de sublimación); d) habilidad para promover la ionización; e) buena estabilidad a alto vacío. En la práctica la matriz debe proveer máxima intensidad y reproducibilidad de señal para el analito en cuestión, minimizar la fragmentación del analito y la formación de aductos con la macromolécula (9). El principal objetivo a tener en cuenta al seleccionar la matriz, el

solvente y el método de preparación de la muestra para el análisis de polímeros, es lograr una distribución homogénea del analito en la matriz.

La ionización de la macromolécula ocurre en la fase condensada o justo en la parte superior de la superficie del volumen de sólido erosionado por el pulso del láser, como resultado de la colisión entre moléculas neutras de analito, iones de las moléculas de la matriz en estado excitado, protones y cationes metálicos, presentes o agregados, como sodio o plata. En el proceso de desorción / ionización, la función de la matriz puede plantearse de la siguiente forma (Figura 3.7):

- la matriz actúa como solvente en estado sólido para las moléculas del analito, separándolas entre sí, reduciendo las fuertes interacciones intermoleculares y minimizando la formación de aglomerados (16).
- se utiliza una alta relación matriz/analito, ya que las moléculas de la matriz son las que absorben la energía del láser incidente. La energía absorbida por las moléculas de la matriz es transformada en excitación electrónica de la misma dentro de la mezcla sólida, creando instantáneamente una transición de la fase sólida a la fase gaseosa.

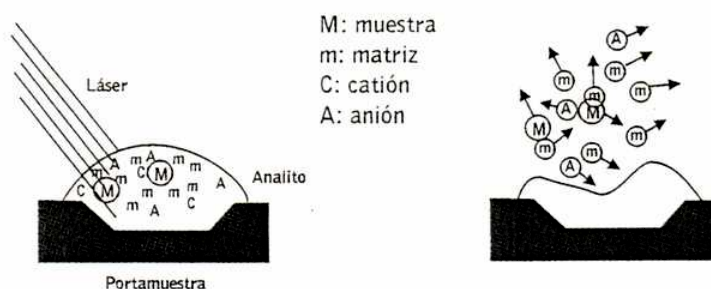


Figura 3.7: Proceso de desorción / ionización.

La cantidad de material removido por el pulso del láser se encuentra en un diámetro estimado entre 10 y 100 μm y algunos nanómetros de profundidad (aproximadamente 10 mono capas). Se forma entonces, una nube densa de gas que se expande supersónicamente hacia la cámara de vacío. Luego, los iones del analito son introducidos en el analizador del espectrómetro de masa y finalmente detectados.

En contraste con el análisis de proteínas y péptidos, en la evaluación de polímeros sintéticos la preparación de la muestra y su análisis es más complejo debido al efecto de distribución de masa molar, mencionado anteriormente.

Las rutinas de adquisición de datos, facilitadas por los fabricantes de los instrumentos, son adecuadas para el caso de proteínas y péptidos, que constituyen muestras homogéneas. Sin embargo en el caso de polímeros sintéticos la preparación de la muestra lleva a mezclas inhomogéneas, que presentan un gran número de oligómeros y normalmente es necesario no sólo lograr una buena relación entre resolución e intensidad de señal, sino además la reproducción de la relación cuantitativa de los oligómeros del polímero.

Los polímeros solubles en agua, como el polietilenglicol y polipropilenglicol fueron estudiados en los comienzos del desarrollo de la técnica MALDI - MS, simplemente porque podían emplearse las mismas matrices y los mismos solventes ya estudiados para el análisis de péptidos y proteínas (13).

Una guía para la selección de matrices para el análisis de otros polímeros puede obtenerse de las tablas de valores de solubilidad y polaridad de polímeros y matrices (17). Generalmente la recomendación es que la matriz y el polímero tengan polaridades semejantes. Sin embargo la selección de la matriz y optimización del análisis de polímeros sintéticos es aún un proceso de prueba y error (13)

La ionización final de los polímeros sintéticos puede ocurrir a través de la cationización, además de la protonación como en el caso de los biopolímeros. Por ello la optimización de la matriz debe lograrse teniendo en cuenta este tipo de ionización. Para polímeros relativamente polares puede observarse la presencia de iones aductos con sodio y/o potasio en los espectro de masa MALDI, aunque éstos iones no hayan sido agregados intencionalmente (18). Éstos cationes se encuentran presentes como impurezas en el material de vidrio, solventes y reactivos, y los polímeros con alta afinidad catiónica no necesitan de una alta concentración de los mismos en la muestra a ser analizada por MALDI.

Existen varias opciones de preparación de muestras, disponibles para transferir la mezcla de polímero, matriz y sales ionizantes al portamuestra del instrumento. El primer paso involucrado en la preparación de la muestra es la elección del solvente. Idealmente sólo un solvente debería estar presente en la mezcla final, lo que reduciría el riesgo de segregación durante la cristalización en el portamuestra del espectrómetro MALDI. La influencia de la presencia de bajas concentraciones de *no* solventes para el polímero a analizar en la mezcla

final, como así también la presencia de agua y metanol contaminantes presentes en el tetrahydrofurano, normalmente empleado como solvente para el polímero y matriz, afecta la reproducibilidad de la señal y los valores obtenidos en la distribución de masa molar (19). El mejor sistema de solventes es aquel que permite la cristalización de la matriz anterior o simultáneamente con la precipitación del polímero.

La relación molar de polímero a matriz es importante y es determinante en la obtención o no de un espectro. Una alta relación de matriz a polímero puede producir errores en la distribución de masa molar, en el rango superior, debido a la formación de agregados moleculares iónicos y clusters propios de la matriz (20).

Analizador de tiempo de vuelo (TOF) para la detección de los iones producidos en MALDI (9)

Las ventajas del analizador TOF frente a otros analizadores empleados en espectrometría de masa incluyen: simplicidad, alta transmisión, teóricamente ilimitado rango de detección, detección simultánea de todas las especies, alta velocidad de análisis. Los iones formados por el pulso del láser son arrastrados hacia el analizador TOF por un campo eléctrico (V_0) (diferencia de potencial entre el porta muestra y la grilla (Figura 3.8). La energía cinética del ión (KE) en el campo eléctrico será el producto de la carga del ión (z) y la fuerza del campo eléctrico (V_0 , en volts):

$$KE = z e V_0 \quad (1)$$

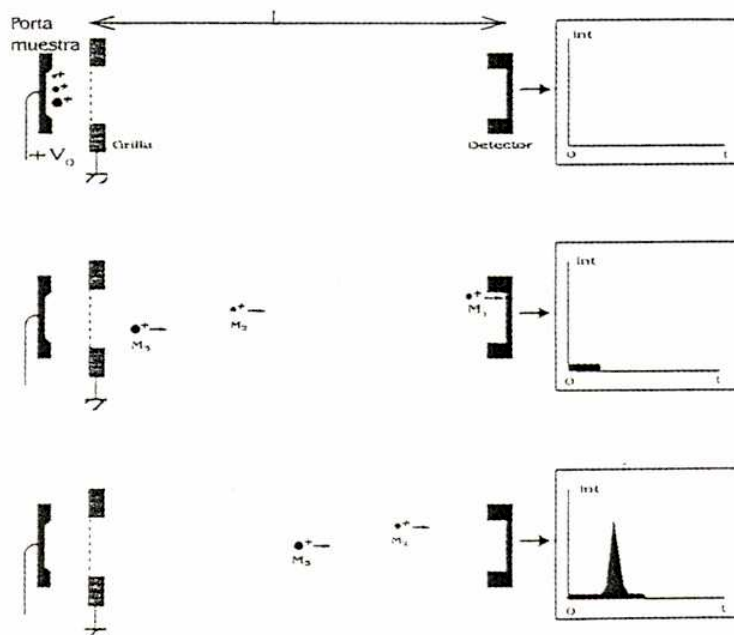


Figura 3.8: Esquema del analizador TOF.

En condiciones ideales, todos los iones entran en la región del analizador libre de campos, con igual energía cinética (independientemente de su masa). Luego

$$KE = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m (dx/dt)^2 \quad (2)$$

$$z e V_0 = \frac{1}{2} m (dx/dt)^2 \quad (3)$$

Dado que los iones son extraídos en una región de muy corta longitud en relación al tiempo que pasan en la región de vuelo, se puede considerar la velocidad constante en las ecuaciones anteriores, por lo que la velocidad instantánea puede ser reemplazada por el tiempo total de vuelo (Δt) y el camino total libre de campo (Δx). Reordenando (3) se obtiene el valor de m/z para un ión determinado:

$$m/z = 2 e V_0 \Delta t^2 / \Delta x^2 \quad (4)$$

donde m es la masa en kg ($1,660 \times 10^{-27}$ kg = 1 Da), Δx es la longitud del camino de vuelo del ión en metros, y Δt es el tiempo de vuelo en segundos. El tiempo total de vuelo es $t_{\text{vuelo}} - t_0$; luego $\Delta t = t$. La ecuación (4) puede ser reordenada para determinar el tiempo de arribo para un dado ión molecular, conocidas las condiciones experimentales:

$$t = \Delta x (m / 2 z e V_0)^{1/2} \quad (5)$$

Por ejemplo, un ión monocargado ($z=1$) de citocromo C de MW = 12361, asumiendo que la longitud de vuelo del espectrómetro es 1,2 m y que los iones son extraídos a 5 kV arribará al detector en 136 μ s.

Debido a la distribución inicial de energía cinética entre los iones producidos en la superficie, los analizadores TOF lineales no presentan alta resolución. La configuración TOF en modo reflector fue introducida en 1966 (9). Consiste en dos regiones lineales, libres de campo eléctrico y un reflector de iones que compensa las diferencias iniciales en energía cinética de los iones de igual m/z . En la Figura 3.9 (9) se muestra el esquema de un analizador TOF en modo reflector, para el caso de dos iones (1 y 2) de igual masa y diferente energía cinética inicial ($E_1 > E_2$), que son desorbidos de la superficie y analizados por el TOF. Los iones extraídos de la superficie (V_0), atraviesan la primer región libre de campo (L_1). Luego la energía cinética del ión 1 será ($V_0 + E_1$) y para el ión 2 ($V_0 + E_2$). El tiempo empleado por cada ión para arribar a la entrada del reflector será:

$$t = L_1 / v \approx 1 / KE^{1/2} \quad (6)$$

donde t es el tiempo, L_1 es la longitud de la primer región lineal, v la velocidad del ión y EK la energía cinética total. Si $E_1 > E_2$, el ión 1 atravesará la región libre de campo primero.

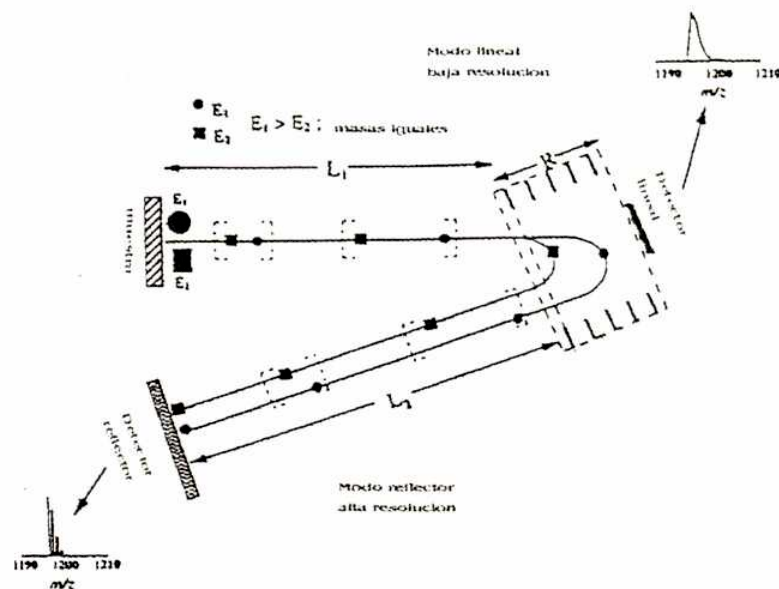


Figura 3.9: Esquema del analizador TOF en modo reflector.

En la región reflectora (R), el ión que posee mayor energía cinética (E_1) recorrerá mayor distancia dentro del reflector, como se muestra en la Figura 3.9. La distancia que viaja el ión dentro del reflector, proporcional al tiempo de vuelo, depende de su energía. Luego el ión E_1 recorrerá mayor distancia dentro del reflector respecto del ión E_2 , por lo que pasará mayor tiempo dentro de la región R . Cuando los iones abandonan el campo reflector R , entran en una segunda región lineal libre de campo (L_2), y finalmente arribarán al detector. Sin embargo, el ión con E_2 se encuentra primero a la salida del reflector, aunque $E_1 > E_2$. El ajuste de tiempo se logra variando la longitud de la región reflectora (R) cambiando el voltaje aplicado al reflector, dado que experimentalmente no es posible variar L_1 y L_2 . Al viajar en la segunda región libre de campo (L_2), los tiempos de vuelo de los iones son focalizados en el plano del detector. Este fenómeno de focalización de tiempo de vuelo da como resultado un aumento significativo en la resolución del espectrómetro de masa, como se muestra en la Figura 3.9.

Efectos de discriminación de masa en la distribución de masa molar de polímeros sintéticos

El efecto de discriminación de masa en MALDI-TOF-MS puede ser atribuido al proceso de preparación de la muestra y/o a factores instrumentales. Ambas contribuciones pueden minimizarse para dar lugar a espectros de masa confiables y reproducibles de polímeros

sintéticos mono dispersos de masa molar cercana a cien mil Da. El objetivo de una buena preparación de muestra, seleccionando la matriz adecuada, la sal correcta para la cationización, preferentemente un sólo solvente, una relación de matriz a polímero óptima y la elección de la mejor técnica de aplicación, es proveer una homogénea distribución del polímero, matriz y sal.

El proceso de desorción / volatilización y detección puede ser responsable de la discriminación de masas, dentro de los factores mencionados anteriormente. Los detectores pueden saturarse fácilmente por la presencia de compuestos de bajo peso molecular como iones de la matriz y/u oligómeros, particularmente en el caso de polímeros polidispersos (21-23). Los fabricantes de instrumentos han trabajado en solucionar este problema, muchas veces comprometiendo el poder de resolución del sistema de detección (13).

La intensidad del láser involucrado en el proceso de desorción / volatilización debe ser elegido tal que la probabilidad de ionización sea la misma para todos los iones, pero no tan alta que produzca fragmentaciones. En la práctica la intensidad del láser empleada es alta, para lograr alcanzar la fluencia umbral y observar los iones oligoméricos de alta masa molar (24). Un aumento en la intensidad del láser puede producir un aumento en la intensidad de los iones de especies de alta molar y un aumento en la intensidad de las señales correspondientes a la matriz. Así mismo una alta intensidad del láser puede inducir la dimerización en fase gaseosa, dando lugar a corrimientos en la distribución de masa molar hacia masas mayores (25).

Otra fuente que contribuye al efecto de discriminación de masas es la transmisión de iones particularmente en el caso de polímeros polidispersos, analizados por instrumentos que contienen el tubo del analizador de tiempo de vuelo largo y el detector con área de detección pequeña (26).

Además del efecto de discriminación de masa que afecta la distribución de masa molar obtenido por MALDI-TOF, se observa discriminación específica por distribución de funcionalidad. Los oligómeros que presentan grupos terminales químicamente diferentes pueden influenciar la distribución del polímero durante la preparación de la muestra y/o pueden presentar diferencias en la eficiencia de ionización del mismo. El impacto en la eficiencia de ionización de los grupos terminales será más pronunciado en el caso de los oligómeros de menor masa molar, quienes se ionizarán más fácilmente.

Las diferentes estructuras poliméricas presentes en la muestra (cíclicas, ramificadas, lineales) pueden producir también discriminación oligomérica específica de masa, siendo

responsable de errores significativos en los cálculos de composición y conclusiones basadas en los mismos.

Los trabajos publicados hasta el momento relacionados con el estudio del efecto de discriminación específica de masas por funcionalidad, son limitados (13).

5.2 Espectrometría de Masa ESI-TOF-MS

Espectrometría de masa con volatilización/ionización inducida por nebulización en un campo eléctrico (ESI), con analizador por tiempo de vuelo (TOF)

La Figura 3.10 muestra un esquema del sistema ESI-TOF empleado en la caracterización de los SSO sintetizados.

El método de ionización por volatilización / ionización inducida por nebulización en un campo eléctrico (ESI) (Figura 3.11) forma iones en fase gaseosa, altamente cargados, a partir de muestras líquidas.

La muestra en solución es introducida en la cámara de generación de iones (ion source) y nebulizada a través de la punta metálica del nebulizador, donde se aplica alto voltaje, con el objetivo de dispersar la corriente de la muestra, formándose un aerosol de gotas cargadas a presión atmosférica.

La cámara de ionización puede ser calefaccionada para favorecer la desolvatación. La ionización es asistida por la incorporación de un gas nebulizador (nitrógeno o aire purificado), produciéndose la nebulización del líquido en una fina niebla. Al evaporarse las gotas nebulizadas, que contienen moléculas de solvente y analito ionizado, los iones son expulsados de las gotas cargadas hacia el medio, donde quedan expuestos a campos eléctricos. Estos campos eléctricos fuerzan los iones a moverse a la siguiente estación del sistema, la interfase. La interfase es la región del espectrómetro donde los iones son transportados y enfocados de la cámara hacia el analizador. Las gotas cargadas pasan por una serie de pequeños orificios (skimmer 1 y 2) donde gases neutros son eliminados y los iones enfocados para entrar en la fuente pulsada hacia el analizador. En la interfase ocurre también la desolvatación final de la muestra.

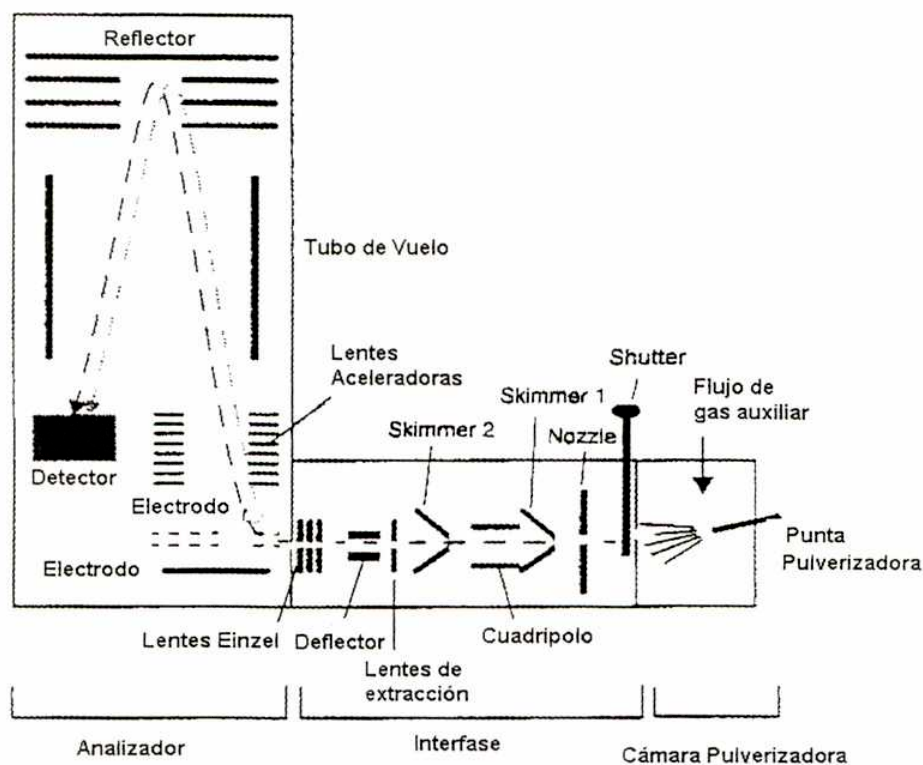


Figura 3.10: Esquema del sistema ESI-TOF empleado en la caracterización de los SSO.

La corriente de iones entra entonces en el analizador del espectrómetro de masa, analizador por tiempo de vuelo (TOF).

El analizador incluye una fuente, donde se aplica un voltaje pulsado, a una velocidad determinada. Este voltaje acelera los iones ortogonalmente hacia el tubo de vuelo. Los anillos electrificados proveen un área de potencial extra, que acelera los iones hacia el tubo de vuelo. El tubo de vuelo no posee fuerzas adicionales de aceleración. El tiempo de vuelo es entonces, proporcional a la raíz cuadrada de su masa, dividido por la carga del ión.

$$t = s (m / z (2KE))^{1/2} \quad (7)$$

donde t = tiempo de vuelo; s = distancia de vuelo; m = masa; KE = energía cinética; z = carga del ión.

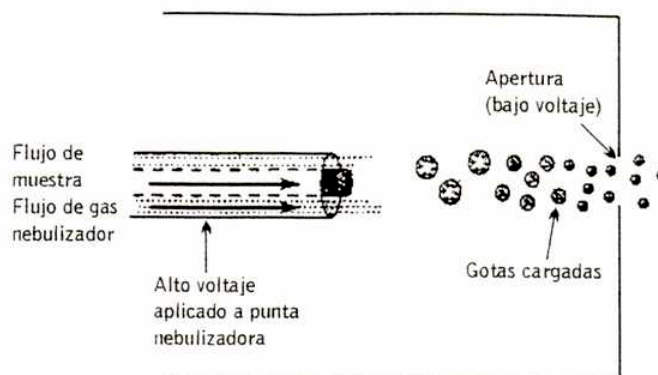


Figura 3.11: Método de ionización por volatilización / ionización inducida por nebulización en un campo eléctrico (ESI).

En la Figura 3.12 se muestra un esquema de la forma en que los iones son detectados.

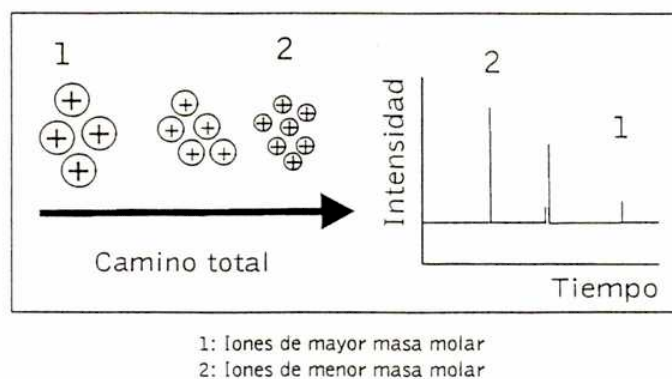


Figura 3.12: Esquema de detección de los iones.

Al alcanzar el reflector, los iones son enfocados por un campo eléctrico uniforme, donde se separan las moléculas neutras de los iones y se produce la corrección de tiempos de vuelo (aumento de la exactitud), dispersión producida por diferencias iniciales en la energía cinética de los iones con igual relación m/z . El detector convierte los iones en electrones, y mide la diferencia exacta entre el tiempo en que el ión dejó la fuente pulsada y el tiempo en que es detectado (tiempo de vuelo). La señal de salida del detector es medida como una corriente eléctrica.

5.3 Aplicación de la espectrometría de masa a la caracterización de silsesquioxanos

La caracterización de SSO por espectrometría de masa permite obtener la distribución primaria de especies, caracterizada por el número de átomos de silicio presentes en sus estructuras (n), y la distribución secundaria que involucra las especies que poseen diferentes valores de $m = (x+y) (T_n(OH)_x(OR)_y)$ para un dado valor de n .

La fracción característica de ciclos intramoleculares presentes en un n -mero puede ser obtenida a partir del valor de m , para las especies que presenten mayor intensidad en el conjunto de señales para n constante. Ésta técnica ha sido recientemente aplicada para analizar la distribución de especies oligoméricas de silsesquioxanos obtenidos a partir de la condensación hidrolítica de MPTS (27, 28). Oligómeros a partir de $m/z = 1100$ ($n=6$) hasta $m/z = 12000$ ($n \approx 65$) fueron detectados. Para una dada matriz, el límite inferior de m/z está definido por la interferencia de las señales de la matriz y el límite superior por la relación señal/ruido.

En las condiciones experimentales de síntesis empleadas en el trabajo publicado por Antonucci y colaboradores (29), el número promedio de grupos oxidrilos presentes en la estructura genérica $T_n(OH)_m$ fue $m = 2 + 0,454n$. Por ejemplo para $n=8$, el valor de $m = 5,632$, correspondía a un estructura relativamente abierta, similar a $T_8(OH)_6$. Los autores encontraron que el porcentaje de ciclos intramoleculares no variaba con el número de átomos de silicio presentes en el oligómero y que el SSO obtenido presentaba estructuras intermedias entre lineales ramificadas y escalera. La presencia de estructuras totalmente condensadas no fueron detectadas en cantidades significativas. Wallace y colaboradores (27, 28) caracterizaron la fracción de ciclos intramoleculares para el (3-metacriloxipropil)-SSO sintetizado, encontrando el valor de $f = 0,546$ ($f=1$ para estructura totalmente condensada, $m=0$, para n par).

El estudio de la fracción de ciclos intramoleculares (f) en función de las distintas condiciones de síntesis, permite elegir las mismas de tal forma de lograr SSO con estructuras totalmente lineal/ramificadas ($f=0$), hasta poliédricas completamente condensadas ($f=1$), cuyas propiedades sean presumiblemente distintas. Por ejemplo Wallace (28) estudió la influencia del sustituyente unido al átomo de silicio (R) en el tipo de estructura del SSO obtenido. Para $R = n$ -decil, n -propil y 3-metacriloxipropil silanos, en iguales condiciones de síntesis, Wallace encontró que el menor valor de f se obtenía para 3-metacriloxipropil-SSO, y propone que las uniones puente hidrógeno entre el grupo carbonilo y los grupos SiOH pueden ser responsables de la formación de estructuras abiertas. Fasce y

colaboradores (30, 31) encontraron que la presencia de grupos orgánicos voluminosos favorece la condensación intramolecular, dando lugar a distribuciones angostas de estructuras poliédricas ($f=1$) con valores de n entre 8 y 10. Matejka y colaboradores (32) publicaron resultados similares, donde el aumento de tamaño en el sustituyente orgánico daba lugar a mayor ciclización intramolecular (f mayores), que evitaban la gelación, aún a altas conversiones.

5.4 Parte Experimental

a) UV-MALDI-TOF-MS

El análisis de los 3-metacriloxipropil-SSO fue realizado empleando espectrómetros de masa con desorción / volatilización / ionización inducida por un fotosensibilizador (matriz) excitado por un láser ultravioleta con analizador por tiempo de vuelo, a) Shimadzu Kratos, Kompact MALDI 3, b) Shimadzu Kratos, Kompact MALDI 4 (extracción por pulsos, con sintonizador de tiempo de retardo) y c) PerSeptive Biosystems Voyager DE-STR. Todos los espectrómetros estaban equipados con láser pulsado de nitrógeno ($\lambda = 337$ nm, ancho de pulso = 3 ns) y los instrumentos b) y c) estaban equipados con sintonizador PDE y modo PSD (MS/MS). El analizador por tiempo de vuelo fue operado a 20 kV, y los iones fueron obtenidos por irradiación justo al valor umbral de la potencia del láser para la obtención de los iones moleculares y con potencia superior para el estudio de formación de clusters. Las muestras fueron medidas en modo lineal y reflector (Figura 3.13), modos positivo y negativo, por acumulación de 50 espectros. Se realizaron también experimentos PSD (*post-source decay*) con las matrices y analitos seleccionados.

Varios compuestos químicos fueron empleados como matrices: β -carbólinas (33, 34) (9H-Pirido[3,4-b]indol (nor-harmano), 1-metil-9H-Pirido [3,4-b]indol (harmano), 7-metoxi-1-metil-9H-Pyrido [3,4-b]indol (harmina), 7-metoxi-1-metil-3,4-dihidro-9H-Pirido [3,4-b]indol (harmalina)), y matrices clásicas (35) ácido 2,5-dihidroxi benzoico (ácido genticóico, GA); ácido 3,5 dimetoxi-4-hidroxicinámico (SA); 1,8-dihidroxi-9(10H)antracenona (ditranol), ácido *trans*-3-indolacrílico (IAA), 7-amino-2-hidroxi-4-metilquinolina (carbostiril 124) y ácido 2-(4-hidroxifenilazo) benzoico (HABA)). Los mejores resultados fueron obtenidos empleando como matrices nor-harmano, GA y IAA.

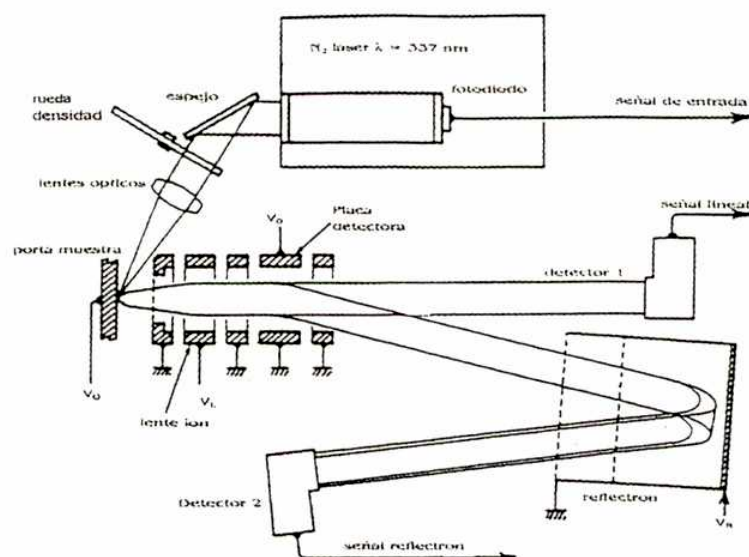


Figura 3.13: Espectrómetro MALDI 3 KOMPACT.

Para la calibración de los espectrómetros de masa se emplearon varias proteínas disueltas en solución acuosa de ácido trifluoroacético (TFA 0,1%) y ciclodextrinas en agua. El patrón de fragmentación de angiotensina y β - ciclodextrina fueron empleando para calibrar el modo PSD (36).

Las matrices (5 μg / 0,5 ml) y silsesquioxanos (0,5 μg / 0,5 ml) fueron disueltos en tetrahidrofurano (THF).

La preparación de las muestras a analizar se realizó empleando dos metodologías:

- *método A:* 0,5 μl de la solución de la matriz fue colocada en el electrodo portamuestra del instrumento, y el solvente evaporado con circulación forzada de aire a temperatura ambiente. Luego 0,5 μl de la solución del analito fue colocada en el portamuestra y el solvente evaporado. Este procedimiento fue seguido por dos recubrimientos adicionales con la solución de la matriz. En el caso en que fue empleada una solución de Ag^+ , 0,5 μl de la solución fueron agregados al portamuestra, previo a la incorporación del analito.
- *método B:* soluciones de la matriz y analito fueron mezcladas en diferentes relaciones en volumen, y se realizaron dos recubrimientos de 0,5 μl cada uno, sobre el portamuestra. Cuando se incorporaron sales de Ag^+ , primero se recubrió el portamuestra con la solución salina correspondiente y luego se continuó con el procedimiento habitual.

b) ESI-TOF MS

Los espectros de masa ESI con volatilización / ionización inducida por nebulización en un campo eléctrico, con analizador por tiempo de vuelo (TOF) fueron obtenidos empleando un espectrómetro de masa Mariner PerSeptive Biosystems ESI-TOF. Las soluciones del SS0 (en THF) fueron directamente introducidas en la fuente de iones del instrumento. Los espectros fueron registrados en el rango de m/z comprendido entre 400 y 4000 Da. El potencial del tip spray fue de +3804,5 V, el potencial del nozzle +250,0 V y el potencial del skimmer +10,25 V. La temperatura del nozzle fue 140 °C. La introducción de la solución de SS0 fue realizada empleando una bomba jeringa de infusión (Harvard PHD 2000) a 5 $\mu\text{L}/\text{min}$. El flujo de nitrógeno empleado fue 0,35-0,60 L/min, la temperatura del analizador fue mantenida a 29°C y a una presión de 0,55 MPa.

La calibración del instrumento fue realizada empleando 0,026 mg/ml de una solución de angiotenina 1 ($z=1$; 1296,685 Da; $z=2$; 648,342 Da; Sigma) en metanol-agua 1:1.

5.5 Resultados y Discusión

Los SS0 estudiados por espectrometría de masa (Tabla 3.I) representan productos de reacción con diferentes grados de condensación. Los productos SS02, SS03 y SS05 constituyen una secuencia creciente de grado de policondensación para la misma formulación inicial. Los productos SS04 y SS06 representan otra de las secuencias estudiadas. Los valores de masa molar promedio obtenidos por SEC para los productos mencionados se muestran en la Tabla 3.II, al comienzo del presente capítulo.

Las Figuras 3.14-3.16 muestran los espectros UV-MALDI-TOF para SS01 (con IAA como matriz), SS02 (con GA como matriz) y SS04 (con GA como matriz), realizados en modo positivo y lineal. El número de átomos de silicio de las especies más importantes, presentes en cada producto, se indica en cada espectro.

Los espectros MALDI de los productos SS02 y SS04 presentaron una distribución de masa molar bimodal, en concordancia cualitativa con los resultados observados por SEC (Figura 3.17).

Para el caso del producto SS01 (Figura 3.14) la presencia de una distribución de masa molar bimodal en el espectro MALDI no es tan evidente.

Los resultados obtenidos del análisis de los espectros MALDI revelan que pequeñas variaciones en la potencia de irradiación de la muestra y/o en la relación analito/matriz

pueden causar variaciones en la curva de distribución de masa molar. Aunque la determinación de la distribución de masa molar por espectroscopía de masa MALDI no puede reemplazar los resultados obtenidos por SEC, son sin embargo importantes para la determinación de la masa y la fracción de ciclos intramoleculares de las especies presentes en concentraciones significativas.

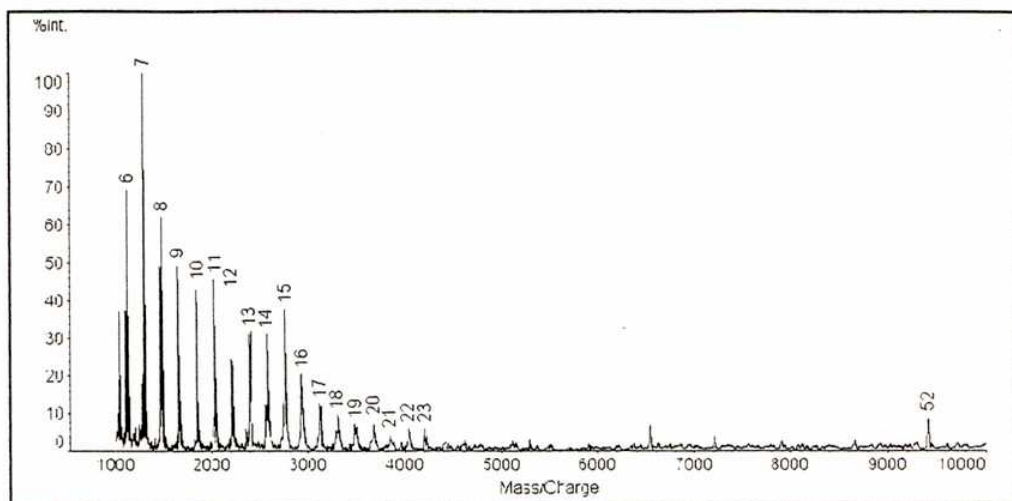


Figura 3.14: Espectro UV-MALDI-TOF de SS01 ($HCOOH/Si = 3$; $H_2O/Si = 3,16$; $T = 50^\circ C$; 12 días).

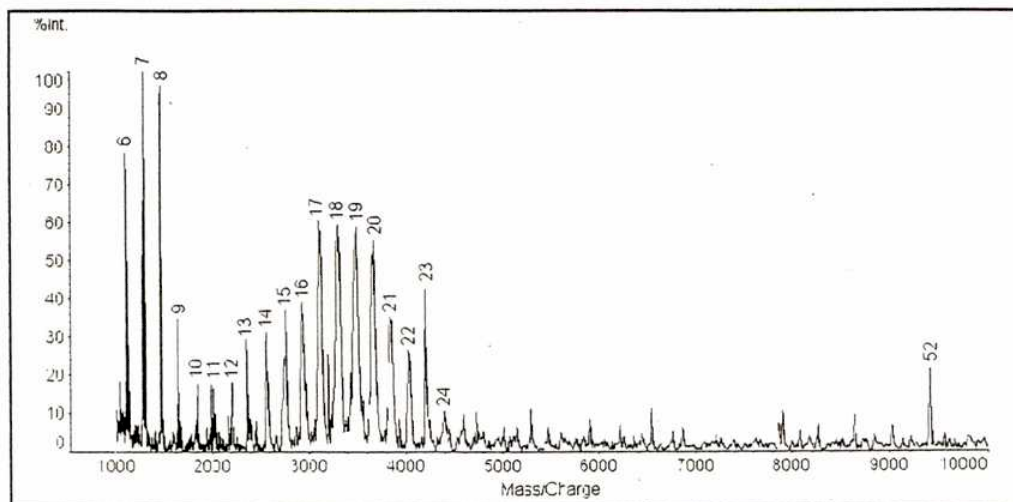


Figura 3.15: Espectro UV-MALDI-TOF de SS02 ($HCOOH/Si = 3$; $H_2O/Si = 0,16$; $T = 50^\circ C$; 2 días).

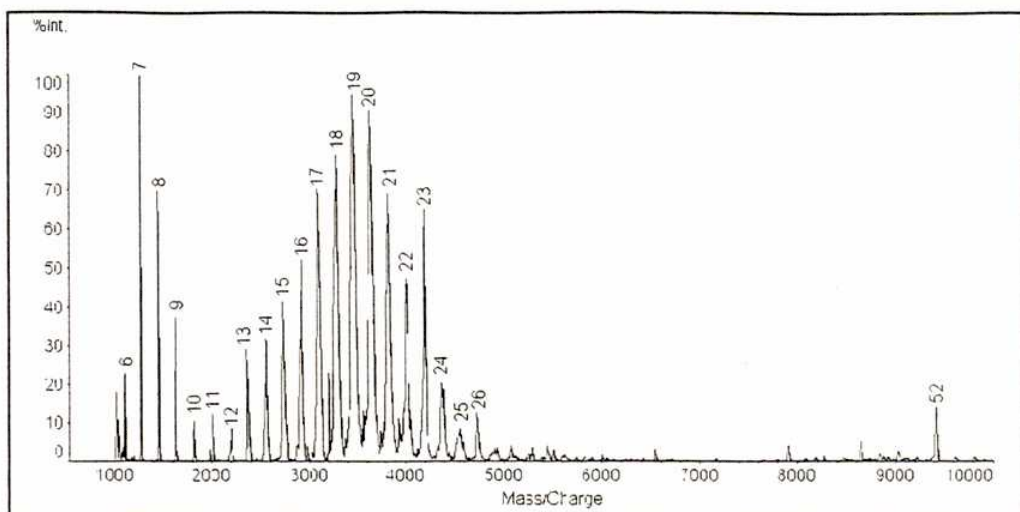


Figura 3.16: Espectro UV-MALDI-TOF de SS04 ($\text{HCOOH/Si} = 6$; $\text{H}_2\text{O/Si} = 0,31$; $T = 70^\circ\text{C}$; 9 días).

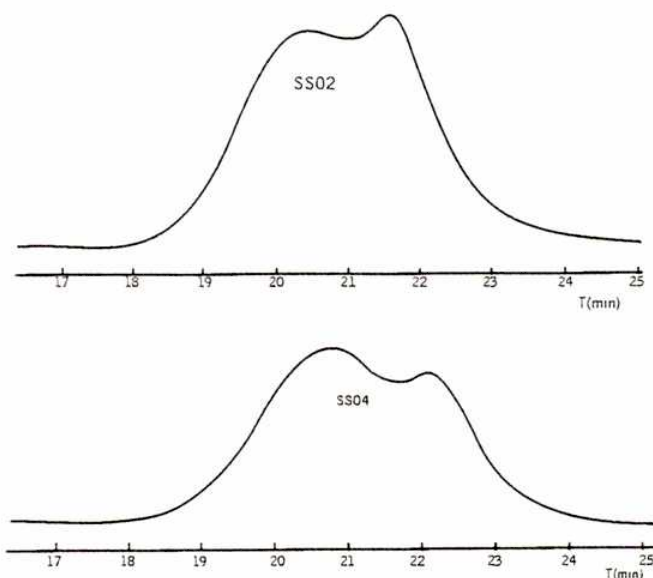


Figura 3.17: Cromatogramas SEC de SS02 ($\text{HCOOH/Si} = 3$; $\text{H}_2\text{O/Si} = 0,16$; $T = 50^\circ\text{C}$; 2 días) y SS04 ($\text{HCOOH/Si} = 6$; $\text{H}_2\text{O/Si} = 0,31$; $T = 70^\circ\text{C}$; 9 días).

Analizando los espectros de las Figuras 3.15 y 3.16, donde la distribución bimodal de masa molar es evidente, puede observarse que las especies que contienen 7 y 8 átomos de silicio en su estructura, se encuentran presentes en concentraciones significativas en el primer conjunto de señales de la distribución bimodal.

El segundo conjunto de señales de la distribución de masa molar presenta, dentro de las especies predominantes, las que poseen entre 17 y 20 átomos de silicio, resultados aproximadamente coincidentes con la asignación realizada en los cromatogramas SEC, utilizando estándares de poliestireno (PS) (Tabla 3.II).

La asignación de los valores de relación masa/carga a cada una de las señales presentes en los espectros MALDI, fue realizada operando el instrumento en modo reflector. Los reflectores de iones filtran las moléculas neutras, corrigen la dispersión en el tiempo debido a la distribución inicial de energía cinética, obteniéndose entonces mayor exactitud en la determinación de la masa molar. La Figura 3.18 muestra el espectro MALDI para SS02, obtenido en modo reflector, en el rango de m/z entre 1450 y 1510 Da ($n=8$).

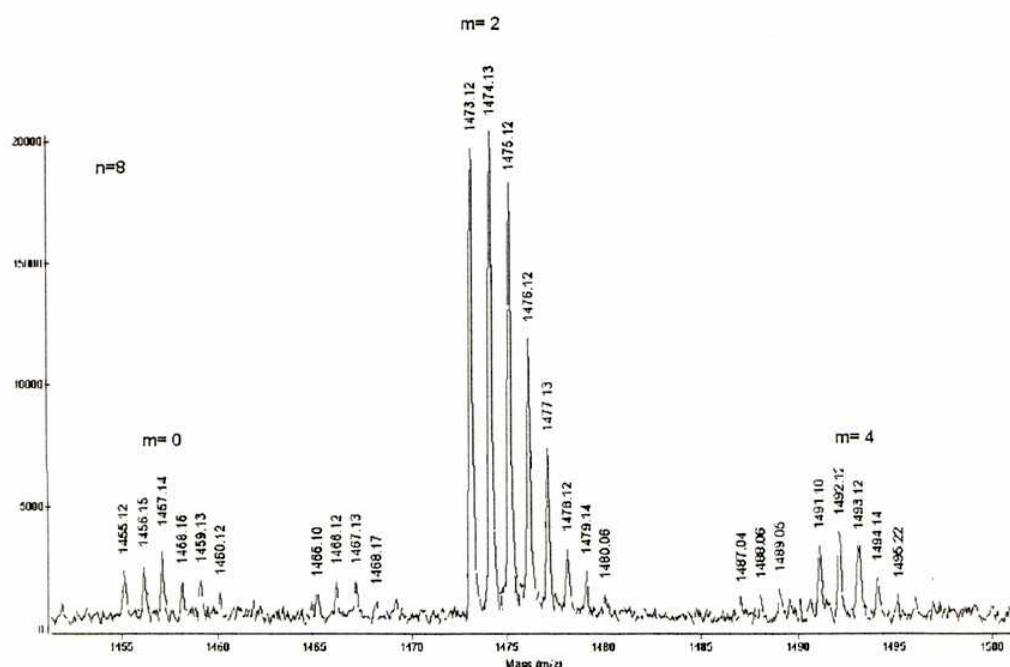


Figura 3.18: Espectro de masa UV-MALDI-TOF, modo reflector, para SS02 ($n=8$).

El conjunto de señales más intensas fue asignado a especies $T_8(OH)_2$, ($m=2$) ionizadas con Na^+ . La presencia de varias señales alrededor de la señal de valor teórico promedio (el valor de masa molar teórico correspondiente a la composición isotópica promedio es 1475,0 Da) se debe a la distribución isotópica. No se observa el conjunto de señales que corresponderían a la ionización con H^+ (cuyas señales principales deberían aparecer a 1451,0; 1452,0 y 1453,0 Da), o ionizados con K^+ (valores esperados en 1489,1; 1490,1 y 1491,1 Da). Puede

observarse la excelente correlación entre el valor teórico y experimental de masa molar, confirmando que el grupo orgánico 3-metacriloxipropilo se mantiene intacto durante el curso de la reacción de policondensación.

El conjunto de señales entre 1491,1 y 1495,2 Da fue asignado a la especie $T_8(OH)_4$ ($m=4$), ionizada con Na^+ (valor teórico para la composición isotópica promedio 1493,0 Da). El conjunto de señales comprendidas entre 1455,1 y 1460,1 Da fue asignada a T_8 (ionizada con Na^+ , valor teórico para la composición isotópica promedio 1457,0 Da).

Observamos entonces que para un dado valor de n (átomos de silicio) el espectro de masa muestra una distribución de especies que presentan diferentes valores de m (número de OH residual). Para SS02 y $n=8$, la especie presente en mayor concentración fue la correspondiente a $m=2$ (especie poliédrica, parcialmente condensada), cuya fracción de ciclos intramoleculares f , es igual a 0,8. Estructuras posibles para la especie $T_8(OH)_2$ se ilustran en la Figura 1.3 (Capítulo I).

La Figura 3.18 muestra también la presencia de dos conjuntos de señales de muy baja intensidad. La primera comprendida entre 1465,1 y 1468,2 Da fue asignada a $T_{16}(OH)_2$, ionizada con dos iones Na^+ ($m/z=2$, valor teórico para la composición isotópica promedio 1466,0 Da, con excelente correspondencia entre valor teórico y experimental). El segundo conjunto de señales comprendido entre 1487 y 1489 Da, de muy baja intensidad fue asignado a $T_8(OH)(OCH_3)$, ionizado con Na^+ (valor teórico para la composición isotópica promedio 1489,0 Da). Podría entonces concluirse que el producto de policondensación SS02 presenta trazas de especies conteniendo aún grupos $Si(OCH_3)$ sin participación en la reacción de policondensación.

Dada la certera asignación de especies realizada a partir de los espectros de masa obtenidos en modo reflector, la asignación de especies en los espectros de masa obtenidos en modo lineal (Figuras 3.14-3.16) se realizó asumiendo que las señales correspondían a especies $T_n(OH)_m$, ionizada con iones Na^+ ($m/z=1$). El dopado de las muestras de SSO con NaCl, dio lugar a espectros de masa sin variaciones significativas, respecto a los espectros obtenidos sin dopado previo. Ésta fue otra prueba concluyente que las especies observadas en los espectros de masa se encontraban ionizadas con Na^+ . El dopado de las muestras con AgTFA dio lugar a espectros de masa con señales de baja intensidad desplazadas 85 Da, diferencia correspondiente a la diferencia en masa atómica entre Ag^+ y Na^+ .

La Tabla 3.IV muestra la asignación de los picos principales obtenidos en los espectros de masa de las Figuras 3.14-3.16.

En la misma se indican las especies conteniendo entre 6 y 24 átomos de Si, como así también especies con 52 átomos de Si, asignada a $T_{52}(\text{OH})_8$. La señal correspondiente a esta especie aparece con intensidad significativa en cada uno de los espectros de los SSO estudiados, por lo que se presume presenta una estructura particularmente estable.

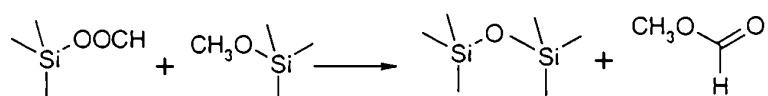
La correspondencia entre los valores de masa molar teórico y experimentales se considera razonable, teniendo en cuenta los siguientes factores:

- la operación del espectrómetro de masa en modo lineal produce dispersión en el tiempo y consecuentemente dispersión en los valores de masas registrados, debido a la distribución inicial de energía cinética de los iones, que se suma a la distribución isotópica
- el solapamiento de señales correspondientes a especies con diferentes valores de m , para valores intermedio y altos de n , dando lugar a máximos que podrían presentar desviaciones respecto al valor teórico, particularmente para picos de baja intensidad.

Los espectros de los tres SSO analizados presentan especies conteniendo una alta fracción de ciclos intramoleculares (f entre 0,5 y 1). Para valores de n entre 6 y 24, el valor promedio de ciclos intramoleculares fue de $f_{\text{prom}} = 0,64$ para SS01, $f_{\text{prom}} = 0,74$ para SS02, $f_{\text{prom}} = 0,81$ para SS04. Aunque SS01 y SS02 presentan una distribución de masa molar semejante por SEC (Figura 3.1 a), el primer producto de policondensación, SS01 ($\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 3,16$, 12 días), contiene especies que presentan estructuras más abiertas respecto a las presentes en el producto SS02 ($\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 0,16$, 2 días).

Una posible explicación de este efecto puede ser planteada en base a los resultados recientemente publicados por Matejka y colaboradores (32). Para el caso de SSO sintetizados en condiciones básicas o neutras con relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 1,5$, los autores encontraron evidencia de la presencia de una estructura organizada con dominios regulares y compactos de estructuras cerradas, como lo evidenciaba el máximo de interferencia, agudo, en los espectros de intensidad obtenidos por SAXS (small-angle X ray scattering). Los autores atribuyeron esta microseparación de fases a la incompatibilidad entre la red silíceo y los grupos orgánicos presentes en el SSO. En condiciones donde se observaba separación de fases, las reacciones intramoleculares predominarían. En el caso de la reacción catalizada por ácidos, manteniendo la misma relación $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$, los autores encontraron menor proporción de estructuras poliédricas y arreglos menos regulares, como resultado de una hidrólisis inicial más rápida, que da lugar a una mayor concentración de

grupos polares Si-OH. El mayor número de interacciones puente hidrógeno entre estos grupos y los grupos orgánicos aumentan la compatibilidad entre la red silícea y los grupos orgánicos, restringiendo la posibilidad de separación de fases. En estas condiciones, las reacciones intermoleculares predominarían, dando lugar a la formación de estructuras más abiertas. Esta misma explicación puede ser aplicable a los resultados obtenidos en el presente estudio. El empleo de ácido fórmico 98%, como en el caso del producto SS02 ($H_2O/Si = 0,16$), produce la reacción de condensación entre los grupos sililformiato formados originalmente y los grupos metoxilo



Esta reacción podría producirse en forma intramolecular con alta probabilidad, formando dominios segregados de SS0. Por otro lado, la rápida hidrólisis producida durante la síntesis de SS01 ($H_2O/Si = 3,16$) produciría una alta fracción de grupos Si-OH. Los mismos interaccionan a través de puentes hidrógeno con los carbonilos del grupo 3-metacriloxipropilo del SS0, siendo esta interacción probablemente la responsable de prevenir la microseparación de fases, aumentando la probabilidad de que se produzcan reacciones de condensación intramoleculares

Al aumentar el grado de policondensación, por ejemplo comparando SS02 ($H_2O/Si = 0,16$, 2 días) con SS04 ($H_2O/Si = 0,31$, 9 días), la fracción promedio de ciclos intermoleculares también aumenta.

Los productos de reacción presentes en la distribución involucrarían entonces especies poliédricas y poliédricas parcialmente condensadas en concentraciones significativas, como por ejemplo las especies $T_8(OH)_4$ y $T_8(OH)_2$ mostradas en la Figura 3.19.

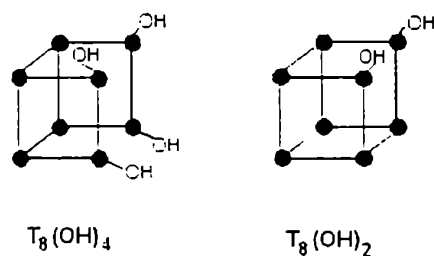


Figura 3.19: Especies poliédricas parcialmente condensadas.

Finalmente, sobre determinados precursores se realizó el análisis MS/MS. La fragmentación metaestable en la región de vuelo del TOF, denominada "post-source-decay" (PSD), fue estudiada en modo PSD reflector. La Figura 3.20 muestra como ejemplo el espectro de SS02 seleccionando para la ventana de entrada del ión precursor en el rango comprendido entre $m/z = 1305$ - 1492 Da, correspondiente a la especie $T_8(OH)_2$ (ionizada con Na^+ , masa teórica = $1475,0$ Da).

Tabla 3.IV: Asignación de señales de los espectros de masa UV-MALDI-TOF y fracción de ciclos intramoleculares (f).

n	SS01				SS02				SS04			
	m/z (exp)	Especies (m/z)		f	m/z (exp)	Especies (m/z)		f	m/z (exp)	Especies (m/z)		f
6	1133	$T_6(OH)_4$	(1134)	0,50	1115	$T_6(OH)_2$	(1116)	0,75	1116	$T_6(OH)_2$	(1116)	0,75
7	1302	$T_7(OH)_3$	(1305)	0,75	1303	$T_7(OH)_3$	(1305)	0,75	1284	$T_7(OH)$	(1287)	1
8	1490	$T_8(OH)_4$	(1493)	0,60	1473	$T_8(OH)_2$	(1475)	0,80	1472	$T_8(OH)_2$	(1475)	0,80
9	1661	$T_9(OH)_3$	(1663)	0,80	1543	$T_9(OH)$	(1645)	1	1643	$T_9(OH)$	(1645)	1
10	1849	$T_{10}(OH)_4$	(1851)	0,67	1851	$T_{10}(OH)_4$	(1851)	0,67	1832	$T_{10}(OH)_2$	(1833)	0,83
11	2036	$T_{11}(OH)_5$	(2040)	0,67	2019	$T_{11}(OH)_3$	(2022)	0,83	2021	$T_{11}(OH)_3$	(2022)	0,83
12	2224	$T_{12}(OH)_6$	(2228)	0,57	2208	$T_{12}(OH)_4$	(2210)	0,71	2209	$T_{12}(OH)_4$	(2210)	0,71
13	2414	$T_{13}(OH)_7$	(2416)	0,57	2364	$T_{13}(OH)$	(2362)	1	2363	$T_{13}(OH)$	(2362)	1
14	2582	$T_{14}(OH)_8$	(2586)	0,62	2568	$T_{14}(OH)_4$	(2568)	0,75	2568	$T_{14}(OH)_4$	(2568)	0,75
15	2771	$T_{15}(OH)_7$	(2775)	0,62	2775	$T_{15}(OH)_7$	(2775)	0,62	2743	$T_{15}(OH)_3$	(2739)	0,87
16	2941	$T_{16}(OH)_8$	(2945)	0,67	2937	$T_{16}(OH)_6$	(2945)	0,67	2930	$T_{16}(OH)_4$	(2927)	0,78
17	3130	$T_{17}(OH)_7$	(3133)	0,67	3111	$T_{17}(OH)_5$	(3115)	0,78	3094	$T_{17}(OH)_3$	(3097)	0,89
18	3314	$T_{18}(OH)_8$	(3321)	0,60	3300	$T_{18}(OH)_6$	(3303)	0,70	3303	$T_{18}(OH)_6$	(3303)	0,70
19	3490	$T_{19}(OH)_7$	(3492)	0,70	3497	$T_{19}(OH)_7$	(3492)	0,70	3487	$T_{19}(OH)_7$	(3492)	0,70
20	3695	$T_{20}(OH)_{10}$	(3698)	0,55	3694	$T_{20}(OH)_{10}$	(3698)	0,55	3655	$T_{20}(OH)_6$	(3662)	0,73
21	3861	$T_{21}(OH)_9$	(3868)	0,64	3844	$T_{21}(OH)_7$	(3850)	0,73	3844	$T_{21}(OH)_7$	(3850)	0,73
22	4057	$T_{22}(OH)_{10}$	(4056)	0,58	4027	$T_{22}(OH)_8$	(4020)	0,75	4009	$T_{22}(OH)_4$	(4002)	0,83
23	4196	$T_{23}(OH)_9$	(4191)	0,83	4195	$T_{23}(OH)_5$	(4191)	0,83	4186	$T_{23}(OH)_5$	(4191)	0,83
24	4414	$T_{24}(OH)_{10}$	(4415)	0,62	4387	$T_{24}(OH)_8$	(4379)	0,77	4397	$T_{24}(OH)_8$	(4397)	0,69
25	9419	$T_{32}(OH)_8$	(9416)	0,85	9419	$T_{32}(OH)_8$	(9416)	0,85	9420	$T_{32}(OH)_8$	(9416)	0,85

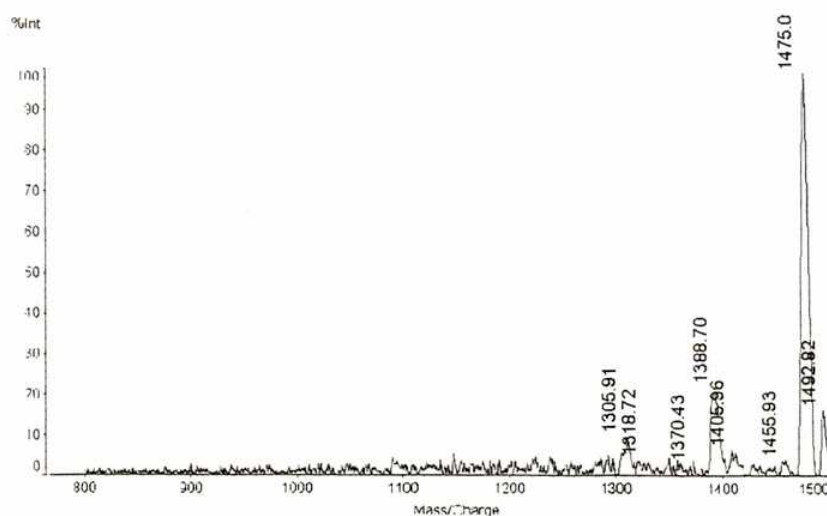
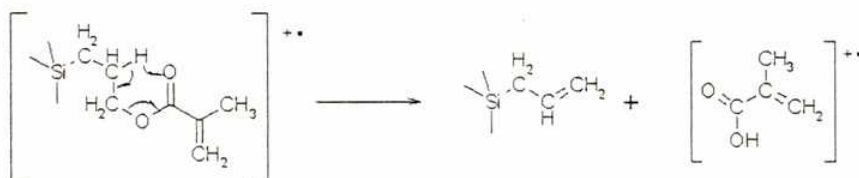


Figura 3.20: Análisis MS/MS de SS02, seleccionando para la ventana de entrada del ión precursor, el rango comprendido entre $m/z = 1305-1492$ Da.

El patrón de fragmentación observado fue simple, en concordancia con las estructuras cerradas propuestas para el producto. Los tres fragmentos iónicos a 1370,4 Da; 1388,7 Da y 1406,0 Da involucran la pérdida de 86 Da respecto a las señales a 1455,93 Da, 1475,0 Da y 1492,92 Da, respectivamente. Un segundo conjunto de señales correspondientes a especies que han perdido el doble de esta masa, aparece en el espectro con menor intensidad. El fragmento eliminado cuya masa es 86 Da, sería una especie neutra, ya que no es detectada como fragmento iónico y podría ser asignada a ácido metacrílico. Luego, la fragmentación observada en el modo PSD ocurriría en uno o más de los grupos orgánicos unidos al átomo de Si, a través de la siguiente reacción:



Esta reacción constituye la descomposición característica de los ésteres, denominada "reordenamiento de un átomo de hidrógeno o reordenamiento de McLafferty" (37).

Las Figuras 3.21 y 3.22 muestran los espectros de masa ESI-TOF-MS de SS01 y SS02 respectivamente. La asignación de señales se muestra en la Tabla 3.V y 3.VI.

La correspondencia entre el valor teórico de masa molar y el valor experimental es excelente, suponiendo que las especies se encuentran cargadas con uno o dos cationes Na^+ . Las especies conteniendo grupos metoxilo (OCH_3) observadas como trazas en los espectros de masa UV-MALDI-TOF-MS, aparecen con relativamente mayor intensidad en los espectros de masa ESI-TOF.

La distribución de intensidades en los espectros ESI está gobernada por la facilidad con que cada especie se ioniza y no puede ser utilizada para estimar las concentraciones absolutas de las diferentes especies. Sin embargo, los espectros ESI han sido sumamente útiles para seguir la evolución de especies particulares durante la reacción de policondensación.

Comparando las especies presentes en SS01 y SS02, encontramos nuevamente que SS01 presenta especies de estructura más abierta.

Por ejemplo, las especies $\text{T}_7(\text{OH})$ ($f=1$) y $\text{T}_9(\text{OH})$ ($f=1$) sólo son detectadas en SS02 en rangos de intensidad entre 20-40 %; mientras que para el mismo rango de intensidad encontramos para el producto SS01 especies como $\text{T}_4(\text{OH})_4$ ($f=0,33$) y $\text{T}_{10}(\text{OH})_6$ ($f=0,50$).

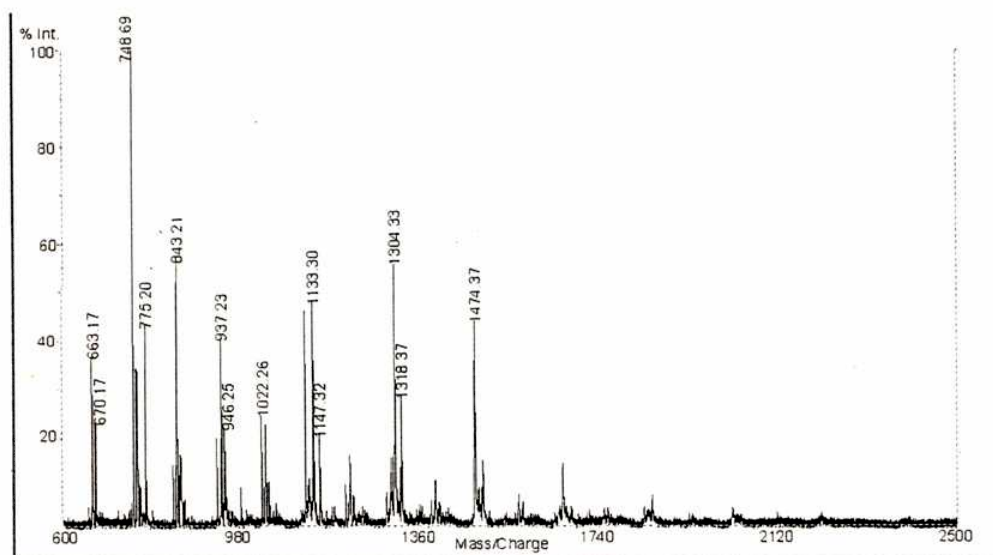


Figura 3.21: ESI-TOF de SS01 ($\text{H}_2\text{O}/\text{Si} = 3,16$; $T=50^\circ\text{C}$, 12 días).

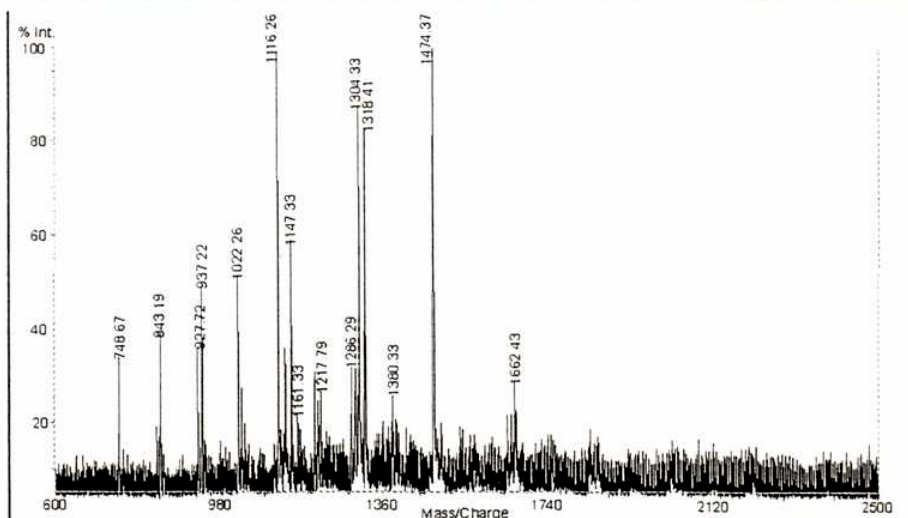

 Figura 3.22: ESI-TOF de SS02 ($H_2O/Si = 0,16$; $T = 50^\circ C$, 2 días).

Tabla 3.V: Asignación de las señales principales presentes en los espectros de masa ESI-TOF-MS de SS01.

Intensidad	z	Especies	m/z Exp. (Da)	(m+zNa ⁺)/z calc. (Da)
100	2	T ₈ (OH) ₂	748,7	749,0
50-60	1	T ₇ (OH) ₃	1304,3	1304,7
	2	T ₉ (OH) ₃	843,2	843,1
40-50	1	T ₄ (OH) ₄	775,2	776,0
	1,2	T ₆ (OH) ₂ , T ₁₂ (OH) ₄	1116,3	1116,5
	1	T ₆ (OH) ₄	1133,3	1134,5
	1	T ₈ (OH) ₂	1474,4	1475,0
	2	T ₁₀ (OH) ₄	937,2	937,2
30-40	2	T ₇ (OH) ₃	663,2	663,8
	2	T ₈ (OH) ₄	757,2	758,0
20-30	1	T ₆ (OH) ₃ (OCH ₃)	1147,3	1148,5
	1	T ₇ (OH) ₂ (OCH ₃)	1318,4	1318,7
	2	T ₇ (OH) ₂ (OCH ₃)	670,2	670,8
	2	T ₁₀ (OH) ₂	927,2	928,2
	2	T ₁₀ (OH) ₆	946,2	946,2
	2	T ₁₁ (OH) ₃	1022,3	1022,3
	2	T ₁₁ (OH) ₅	1031,3	1031,3

Tabla 3.VI: Asignación de las señales principales presentes en los espectros de masa ESI-TOF-MS de SS02.

Intensidad	z	Especies	m/z Exp.(Da)	(m+zNa ⁺)/z calc. (Da)
80-100	1,2	T ₆ (OH) ₂ , T _{7,2} (OH) ₄	1116,3	1116,5
	1	T ₇ (OH) ₃	1304,3	1304,7
	1	T ₇ (OH) ₂ (OCH ₃)	1318,4	1318,7
	1	T ₈ (OH) ₂	1474,4	1475,0
50-60	1	T ₆ (OH) ₃ (OCH ₃)	1147,3	1148,5
	2	T ₁₁ (OH) ₃	1022,3	1022,3
40-50	2	T ₁₀ (OH) ₄	937,2	937,2
30-40	1	T ₆ (OH) ₄	1133,3	1134,5
	1,2	T ₇ (OH) ₂ , T _{7,4} (OH) ₂	1286,3	1286,7
	2	T ₈ (OH) ₂	748,7	749,0
	2	T ₉ (OH) ₃	843,2	843,1
	2	T ₁₀ (OH) ₂	927,7	928,2
	2	T ₁₃ (OH) ₃	1200,8	1201,6
	2	T ₁₄ (OH) ₄	1295,0	1295,7
20-30	1	T ₆ (OH) ₂ (OCH ₃) ₂	1161,3	1162,5
	1	T ₉ (OH)	1644,0	1645,2
	1	T ₆ (OH) ₃	1662,4	1663,2
	2	T ₁₁ (OH) ₃	1031,7	1031,3
	2	T ₁₃ (OH) ₃	1210,3	1210,6
	2	T ₁₃ (OH) ₄ (OCH ₃)	1217,8	1217,6
	2	T ₁₃ (OH) ₃	1380,3	1380,8
	2	T ₁₈ (OH) ₄	1654,0	1654,2

La evolución de las distintas especies puede ser evaluada comparando los espectros de masa ESI-TOF de los productos SS02 y SS03 (suponiendo que la diferencia de temperatura empleada en la síntesis sólo afecta la velocidad de reacción pero no el mecanismo). La Figura 3.23 muestra el espectro ESI-TOF para SS03 (nuevamente la asignación de las señales puede ser realizada suponiendo que las especies se encuentran ionizadas con uno o dos cationes de Na⁺). La Tabla 3.VII presenta la comparación de las especies principales presentes en ambos productos, en tres rangos diferentes de intensidad.

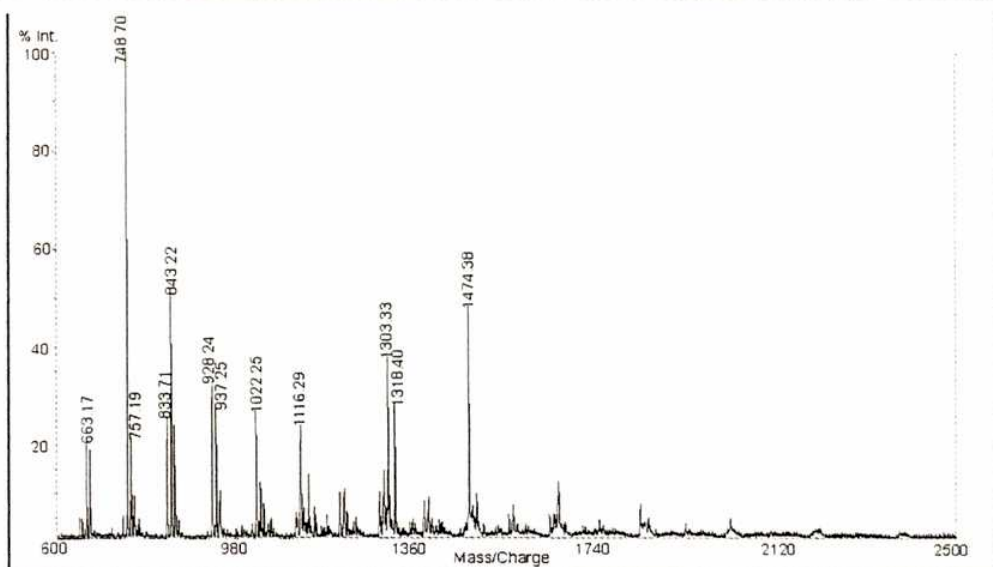


Figura 3.23: ESI-TOF de SS03 ($H_2O/Si = 0,16$, $T = 70^\circ C$, 10 días).

La especie $T_9(OH)_2$ aparece como la especie más significativa dentro de aquellas que pertenecen a las presentes en el primer pico cromatográfico (SEC), a conversiones avanzadas. Este resultado da idea de una particular estabilidad de esta especie frente a reacciones de condensación. Se observa además una disminución importante de las especies conteniendo grupos metoxilo (OCH_3). Este resultado podría atribuirse a la participación de los mismos en la reacción de condensación o a la hidrólisis de los grupos metoxilo, por parte del agua generada en la reacción entre dos grupos silanol ($Si-OH + Si-OH$). En general las señales correspondientes a las estructuras más abiertas han disminuido su intensidad al aumentar la conversión de la reacción de policondensación. Este es el caso de las especies $T_6(OH)_4$, $T_6(OH)_3(OCH_3)$, $T_6(OH)_2(OCH_3)_2$, $T_{11}(OH)_5$, $T_{11}(OH)_4(OCH_3)$, etc. presentes en el producto SS02. Luego, las especies residuales en el primer pico cromatográfico (SEC) son aquellas que presentan mayor fracción de ciclos intramoleculares. Estas especies presentan menor reactividad en las reacciones de condensación, probablemente debido a factores estéricos. La fracción de ciclos intramoleculares se incrementa continuamente con la conversión, ya que las estructuras más abiertas condensarán a mayor velocidad que las estructuras cerradas, a través de reacciones inter e intramoleculares.

La secuencia SS04 (9 días) y SS06 (29 días) puede ser utilizada para analizar la evolución de las especies principales durante un período avanzado de la reacción de policondensación. Las Figuras 3.24 y 3.25 muestran los espectros de masa ESI-TOF correspondientes.

La asignación de las señales principales se muestran en la Tabla 3.VIII (suponiendo la ionización de las especies por uno o dos cationes Na^+).

La comparación de las especies presentes en SS04 y SS06 claramente muestra que a conversiones avanzadas de la reacción de policondensación, las especies residuales presentes en el primer pico SEC presentan valores de fracción de ciclos intramoleculares elevados.

La mayoría de las especies presentan estructuras poliédricas perfectas, como T_8 o parcialmente condensadas como $T_8(\text{OH})_2$, $T_9(\text{OH})$ o $T_{10}(\text{OH})_2$. Las estructuras más abiertas han desaparecido de la distribución de especies, en el rango de intensidades considerado. Este resultado evidencia el continuo aumento de la fracción de ciclos intramoleculares en el transcurso de la polimerización.

Tabla 3.VII: Especies principales presentes en los espectros de masa ESI-TOF MS de SS02 SS03.

	SS02		SS03	
	z	Especies	z	Especies
Alta (80-100)	1,2	$T_8(\text{OH})_2, T_{12}(\text{OH})_4$	2	$T_8(\text{OH})_2$
	1	$T_7(\text{OH})_2(\text{OCH}_3)$		
	1	$T_7(\text{OH})_3$		
	1	$T_8(\text{OH})_2$		
Media (30-80)	1	$T_8(\text{OH})_3(\text{OCH}_3)$	1	$T_7(\text{OH})_3$
	1	$T_8(\text{OH})_4$	1	$T_8(\text{OH})_2$
	1,2	$T_7(\text{OH})_3, T_{14}(\text{OH})_2$	2	$T_9(\text{OH})_3$
	2	$T_8(\text{OH})_2$	2	$T_{10}(\text{OH})_2$
	2	$T_9(\text{OH})_3$		
	2	$T_{10}(\text{OH})_2$		
	2	$T_{10}(\text{OH})_4$		
	2	$T_{11}(\text{OH})_3$		
	2	$T_{13}(\text{OH})_3$		
	2	$T_{14}(\text{OH})_4$		
Baja (20-30)	1	$T_8(\text{OH})_2(\text{OCH}_3)_2$	2	$T_7(\text{OH})_3$
	1	$T_9(\text{OH})$	1	$T_7(\text{OH})_2(\text{OCH}_3)$
	1	$T_9(\text{OH})_3$	2	$T_8(\text{OH})_4$
	2	$T_{11}(\text{OH})_3$	2	$T_9(\text{OH})$
	2	$T_{13}(\text{OH})_4(\text{OCH}_3)$	2	$T_9(\text{OH})_2(\text{OCH}_3)$
	2	$T_{13}(\text{OH})_3$	2	$T_{10}(\text{OH})_4$
	2	$T_{15}(\text{OH})_3$	2	$T_{11}(\text{OH})_3$
	2	$T_{18}(\text{OH})_4$	2	$T_{12}(\text{OH})_4$

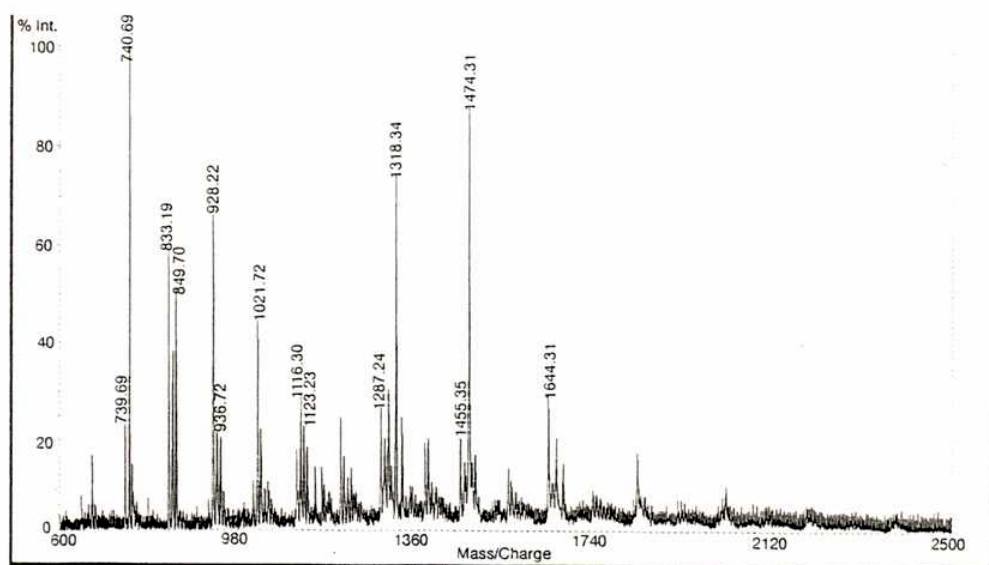


Figura 3.24: ESI-TOF de SS04 ($H_2O/Si = 0,31$, $T=70^{\circ}C$, 9 días).

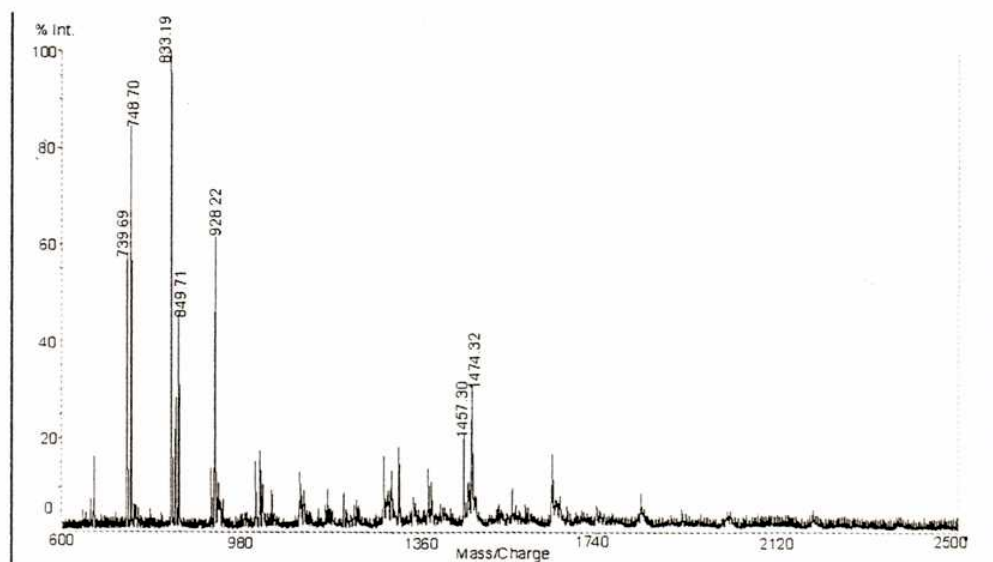


Figura 3.25: ESI-TOF de SS06 ($H_2O/Si = 0,31$, $T= 70^{\circ}C$, 29 días).

Tabla 3.VIII: Asignación de especies principales presentes en los espectros de masa ESI-TOF MS de SS04 y SS06.

	SS04		SS06	
Intensidad	z	Especies	z	Especies
Alta(80-100)	1	$T_8(OH)_2$	2	$T_8(OH)_2$
	2	$T_8(OH)_2$	2	$T_9(OH)$
Media (30-80)	1	$T_7(OH)_2(OCH_3)$	2	T_8
	2	$T_9(OH)$	1	$T_8(OH)_2$
	2	$T_9(OH)_2(OCH_3)$	2	$T_9(OH)_2(OCH_3)$
	2	$T_9(OH)_3$	2	$T_{10}(OH)_2$
	2	$T_{10}(OH)_2$		
	2	$T_{11}(OH)_3$		
Baja (20-30)	1,2	$T_7(OH), T_{14}(OH)_2$	1	$T_7(OH)$
	1	$T_7(OH)_3$	1	$T_7(OH)_2(OCH_3)$
	1	$T_7(OH)(OCH_3)_2$	2	$T_7(OH)_2(OCH_3)$
	1	T_8	1	T_8
	1	$T_9(OH)$	1	$T_9(OH)$
	1	$T_9(OH)_3$	1	$T_9(OH)_3$
	2	$T_9(OH)_3$	2	$T_{11}(OH)$
	2	$T_{10}(OH)_4$	2	$T_{11}(OH)_3$
	2	$T_{10}(OH)_3(OCH_3)$	2	$T_{12}(OH)_2$
	2	$T_{11}(OH)_2(OCH_3)$		
	2	$T_{12}(OH)_4$		
	2	$T_{12}(OH)_3(OCH_3)$		
	2	$T_{13}(OH)_3$		
	2	$T_{14}(OH)_4$		
	2	$T_{15}(OH)_3$		

6. Conclusiones

Los productos de la reacción de policondensación del (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano, analizados en este capítulo, representan especies con distinto grado de condensación, desarrollados durante la segunda etapa en ausencia de ácido fórmico, a través de la condensación de grupos silanoles (-Si-OH). La caracterización de los 3-metacriloxipropil-SSO por espectroscopía de masa permite obtener la distribución primaria de especies, caracterizadas por el número de átomos de silicio (n) y la distribución secundaria que incluye especies con diferente número de grupos OH (x) y/o OCH_3 (y) ($m = x + y$). Asimismo, la fracción de ciclos intramoleculares (f) presentes en cada n -mero puede ser obtenida a partir del valor de m , para las especies presentes con mayor intensidad en el conjunto de señales observadas en el espectro de masa, para n constante. La fracción promedio de ciclos intramoleculares (f_{prom}) aumenta continuamente durante la policondensación. Para las condiciones de reacción estudiadas se obtuvo un f_{prom} máximo de 0,81 para especies conteniendo entre 6 y 24 átomos de silicio. La adición de agua a la formulación inicial ($\text{H}_2\text{O/Si} = 3,1$) da lugar a una disminución en la velocidad de policondensación, y a una disminución en el valor de la fracción de ciclos intramoleculares, obteniéndose especies que presentan estructuras más abiertas.

La formación de estructuras cerradas en la policondensación producida por ácido fórmico 98 % se debe, probablemente, a la reacción entre los grupos Si-OOCH_3 y Si-OCH_3 , en dominios segregados del SSO. El agregado de agua a la formulación inicial produciría un grado de hidrólisis mayor, dando lugar a una fracción mayor de grupos Si-OH formando uniones a través de interacciones puente hidrógeno con el grupo carbonilo del grupo metacriloxipropilo del SSO. Esta interacción evitaría la separación de microfases, aumentando la probabilidad de reacciones de condensación intermoleculares, lo que explicaría la presencia de especies con estructura más abierta.

7. Referencias

- (1) Feher F. J., Newman D. A., Walzer J.F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1989, 111, 1741.
- (2) Feher F. J., Budzichowski T. A., Blansky R. L., Weller K. J., Ziller J. W., *Organometallics*, 1991, 10, 2526.
- (3) Feher F. J., Budzichowski T. A., *J. Organomet. Chem.*, 1989, 373, 153.
- (4) Lichtenhan J. D., Otonari Y.A., Carr M. J., *Macromolecules*, 1995, 28, 8435.
- (5) Brunet F., *J. Non. Crystalline Solids*, 1998, 231, 58.
- (6) Antonucci J., Fowler B., Stansbury J. W., *Polymer Preprints*, 1997, 38, 118.
- (7) Feher F., Soulivong D. & Eklund A., *Chem. Commun.*, 1998, 399.
- (8) Ishida H., Koenig J. L., *Appl. Spectrosc.*, 1978, 32, 462.
- (9) Muddiman D. C., Bakhtiar R., Hofstadler S. A., Smith R. D., *J. Chem. Ed.*, 1997, 74, 1288.
- (10) Karas M., Hillenkamp F., *Anal. Chem.*, 1998, 60, 2299.
- (11) Tanaka K., Waki H., Ido Y., Akita S., Yoshida Y., Yoshida T., *Rapid Commun. Mass Spectrom*, 1998, 9, 151. Wu K. J., Odom R. W., *Anal. Chem.*, 1998, 70, 457A.
- (12) Fenn J. B., Mann M., Meng C. K., Wong S. F., Whitehouse C. M., 1990, *Mass Spectrom Rev*, 9, 37.
- (13) Nielen M., *Mass Spectr. Rew.*, 1999, 18, 309..
- (14) Smith P. B, Humphrey P, Blomfield C. J., Tielsch B. J., Dingley D. C., 1997, *Proc. 45th ASMS Conf. Mass Spectrom Allied Topics, Palm Spring, CA. P. 104.*
- (15) Prokai L., Field Desorption, *Mass Spectrometry*. N.Y. 1990, Marcel Dekker, Inc.
- (16) Wu K. J., Odom R. W, *Anal. Chem.*, 1998, 70, 457A.
- (17) Hanton S. D., Owens K.G., 1998, *Proc. 46th SMS Conf. Mass Spectrom Allied Topics*, Orlando, FL, 1185.
- (18) Danis P. O., Karr D. E., *Org. Mass Spectrom.*, 1993, 28, 923.
- (19) Yalcin T., Dai Y., Li L., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1998, 9, 1303.
- (20) Schriemer D.C., Li L., *Anal. Chem.*, 1997, 69, 4169.

- (21) Mc Ewen C. N., Jackson C., Larsen B. S., *Polym. Prep.*, 1996, 17, 314.
- (22) Scriemer D. C., Li L., *Anal. Chem.*, 1997, 69, 4176.
- (23) Zhu H., Li L., *Proc. 46th SMS Conf. Mass Spectrom Allied Topics*, Orlando, FL, 1998, p. 1054).
- (24) Lloyd P. M., Suddaby K.G., Varney J. E., Scrivener E., Derrick P. J., Haddleton D. M., *Eur. Mass Spectrom.*, 1995, 1, 2939.
- (25) Axelsson J., Scrivener E., Haddleton D. M., Derrick P. J., *Macromolecules*, 1996, 29, 8875.
- (26) Guo B., Rashidzadeh H., Chen H., *Proc 45th ASMS Conf. Mass Spectrom. Allied Topics*, Palm Spring, CA, 1997, p. 1278).
- (27) Wallace W. E., Guttman C. M., Antonucci J. M., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1999, 10, 224.
- (28) Wallace W. E., Guttman C. M., Antonucci J. M., *Polymer*, 2000, 41, 2219.
- (29) Antonucci J. M., Fowler B.O., Stansbury J. W., *ACS Polym. Prep.*, 1997, 38, 118.
- (30) Fasce D. P., Williams R. J. J., Méchin F., Pascault J. P., Llauro M. F., Pétiaud R., *Macromolecules*, 1999, 32, 4757.
- (31) Fasce D. P., Williams R. J. J., Erra-Balsells R., Ishikawa Y., Nonami H., *Macromolecules*, 2001, 34, 3534.
- (32) Matejka L., Dukh O., Hlavatá D., Meissner B., Brus J., *Macromolecules*, 2001, 34, 6904.
- (33) Nonami H., Fukui S., Erra-Balsells R., *J. Mass Spectrom.*, 1997, 32, 287.
- (34) Nonami H., Tanaka K., Fukuyama Y., Erra-Balsells R., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 1998, 12, 285.
- (35) Belu A. M., De Simone J.M., Linton R. W., Lange G. W., Friedman R. M., *J. Am. Soc. Mass Spectrom.*, 1996, 7, 11.
- (36) Nonami H., Wu, F., Thummel R. P., Fukuyama Y., Yamaoka H., Erra-Balsells R., *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2001, 15, 2354.
- (37) McLafferty F. W., Turecek F.; *Interpretation of Mass Spectra*, 4th Ed., University Science Books, Sausalito, California, 1993, p. 81.

Capítulo IV

Materiales híbridos orgánico-inorgánicos

1. Introducción

El progreso tecnológico depende fuertemente del desarrollo de materiales que presenten mejores y nuevas propiedades. Pocos materiales individuales engloban todas las propiedades físicas y mecánicas requeridas para una dada aplicación; por ello la mayoría de los materiales son empleados como mezclas, aleaciones o compuestos (1).

Los materiales empleados en aplicaciones estructurales deben poseer ciertas propiedades primarias entre las que se incluyen resistencia, dureza y tenacidad. Sin embargo, algunas aplicaciones necesitan de materiales que posean ciertas propiedades secundarias como resistencia a la corrosión, al *creep*, a la humedad y temperatura. Los materiales compuestos modernos deben ser evaluados también en términos de características de orden superior, como transparencia óptica, propiedades dieléctricas, conductividad eléctrica, efectos ópticos no lineales, compatibilidad biológica, entre otras (1).

Materiales con propiedades superiores pueden ser logrados a través de la combinación y orientación para formar un material compuesto. Por ejemplo, un material compuesto formado por una matriz (polimérica) y una fase dispersa (carga inorgánica o fibra), con adecuada orientación y fracción volumétrica, presenta bajo peso específico, rigidez regulable en un amplio rango, alta resistencia química y a la fatiga, y elevada estabilidad dimensional.

Las propiedades de los materiales compuestos dependen no sólo de las propiedades de los componentes individuales que lo conforman, sino también de la morfología de cada fase y de las propiedades de la interface. Las características que presente la interface serán determinantes al evaluar las propiedades finales del material. Por ejemplo, la combinación de una fibra con una matriz frágil para producir un material de mayor tenacidad puede ser logrado empleando agentes de acople, que actúan de intermediarios entre ambas fases. El sinergismo que se genera está gobernado por las propiedades de la interface y se logra a través mecanismos combinados que tiende a mantener las fisuras pequeñas y aisladas, transfiriendo y disipando energía. Una forma de aumentar las interacciones entre las fases es

disminuir al máximo la zona interfacial, a través de la síntesis de materiales que presenten alto grado de mezcla o formen redes interpenetradas.

El desarrollo de estrategias de síntesis de materiales híbridos orgánico-inorgánicos permite combinar las propiedades de los polímeros orgánicos como, procesabilidad, tenacidad y costo, con las propiedades de los compuestos inorgánicos como estabilidad térmica y oxidativa.

El grado de separación de fases en las nuevas morfologías (Figura 4.1) (2) puede variar, pero el tamaño de los dominios se encuentra en el rango de los nanómetros (nanocompuestos). En algunos casos el tamaño de las fases puede reducirse a tal extremo que se logran verdaderos "compuestos a nivel molecular".

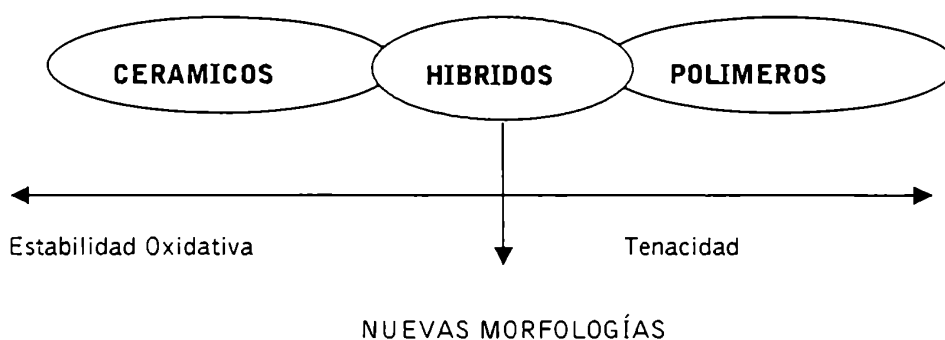


Figura 4.1: Esquema de materiales híbridos orgánico-inorgánicos (2).

La preparación de materiales híbridos orgánico-inorgánicos involucra diferentes procesos de síntesis. La presencia de componentes orgánicos en estos materiales híbridos requiere que la red inorgánica sea sintetizada a bajas temperaturas. Por esta razón es que numerosos autores han recurrido al proceso sol-gel para desarrollar nuevas estrategias de síntesis.

Los materiales híbridos orgánico-inorgánicos se pueden clasificar en *cinco clases* principales teniendo en cuenta la *estructura macromolecular* y la *conectividad de las fases*.

Clase I : Polímero soluble, embebido en matriz inorgánica (1)

El camino más directo para la formación de materiales compuestos híbridos orgánico-inorgánicos empleando la técnica sol-gel (Capítulo II), involucra la formación de la red

inorgánica a través de las reacciones de hidrólisis y condensación de alcóxidosilanos, en presencia de un polímero soluble en el medio de reacción (Figura 4.2).

Empleando esta estrategia de síntesis se obtienen materiales transparentes, siempre que el polímero se mantenga soluble en el medio durante la formación de la red inorgánica. Dado que los materiales con separación de fases presentan pobres propiedades mecánicas, la solubilidad del polímero es clave en la síntesis de estos materiales.

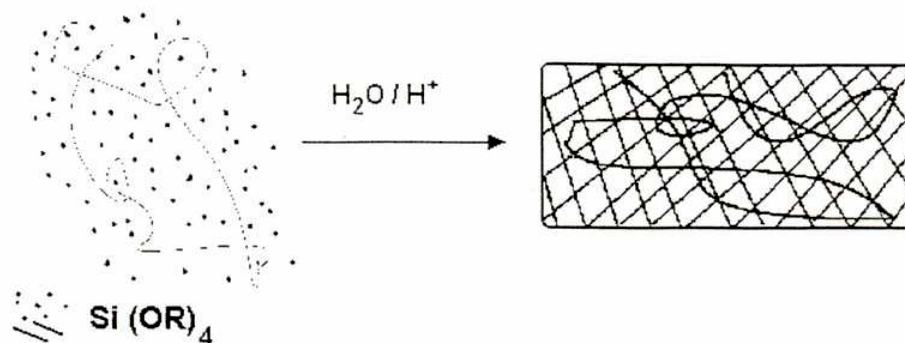


Figura 4.2: Estrategia de síntesis de materiales híbridos Clase I.

El parámetro más importante para controlar la solubilidad del polímero, es entonces la elección del co-solvente. Se emplean generalmente tetrahidrofurano (THF), dimetoxietano (DME), ácido fórmico (FA), ácido acético (HOAc), metanol, etanol, iso-propanol, N, N, dimetilformamida (DMF). Sin embargo con el avance de la reacción de hidrólisis, que libera metanol o etanol, varían las propiedades del solvente durante la formación de la red (condensación), y muchos polímeros que inicialmente eran solubles pueden precipitar en la etapa final de la reacción (por ejemplo al convertir un solvente polar aprótico en polar prótico). Este fenómeno puede ejemplificarse para el caso de polivinilpirrolidona (PVP). Este polímero es muy soluble en ácido fórmico/TEOS (tetraetoxisilano), formando una solución homogénea durante la mayor parte del proceso sol-gel. Sin embargo el polímero precipita mucho antes que se forme totalmente la red de SiO_2 .

El desarrollo de interacciones entre las fases permite la formación de redes interpenetradas a nivel molecular que da lugar a mejoras en la homogeneidad y propiedades de los materiales obtenidos empleando esta estrategia de síntesis. La formación de uniones puente hidrógeno entre el carbonilo del grupo funcional amida y los grupos silanol de la red inorgánica, serán responsables de la obtención de una mezcla a nivel molecular, entre los componentes

orgánico e inorgánico del material formado (3). El esquema estructural propuesto por los autores para los materiales compuestos red silícea – PVP se muestra en la Figura 4.3.

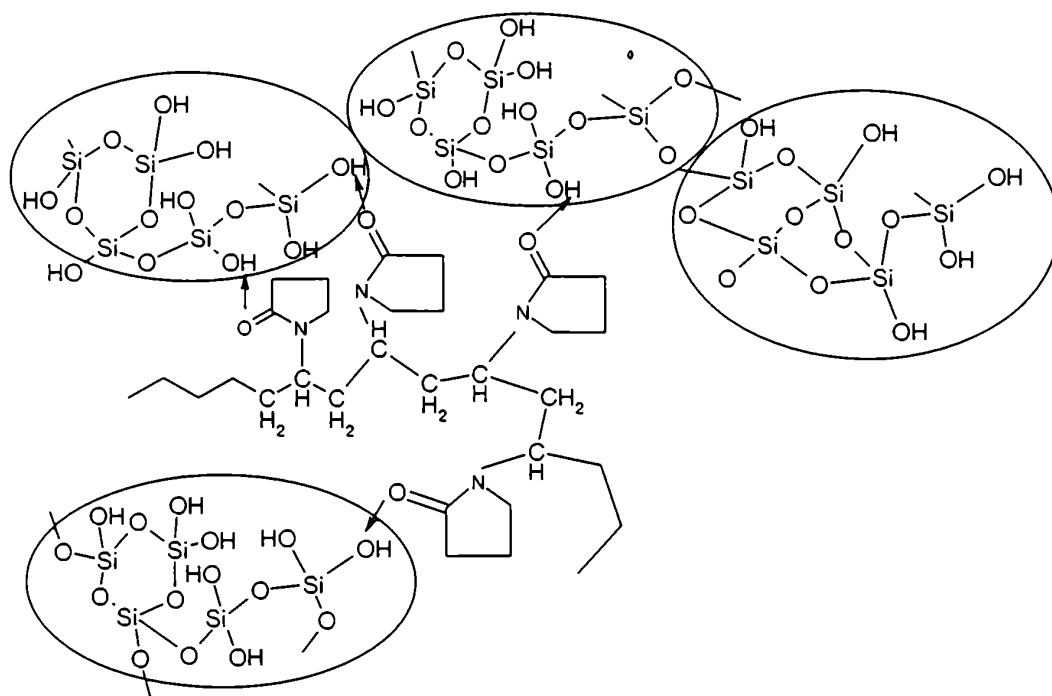


Figura 4.3: Esquema estructural propuesto para materiales híbridos red silícea * -PVP (*: la red silícea se muestra dentro del óvalo en la figura).

Clase II: Efecto de incorporar uniones covalentes entre las fases.

Los materiales híbridos obtenidos empleando la estrategia de síntesis antes mencionada (Clase I), involucran polímeros lineales dispersos en matrices vítreas inorgánicas, sin la presencia de uniones covalentes entre ambas fases. Los materiales pertenecientes a la Clase II presentan una variación estructural importante respecto a los materiales pertenecientes a la Clase I: *existe unión covalente entre la fase orgánica e inorgánica*.

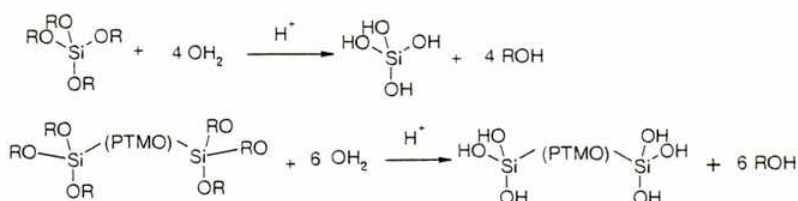
La estrategia de síntesis involucra el empleo de la técnica sol-gel, llevada a cabo en presencia de polímeros que posean grupos silil-trialcoxi ($-\text{CH}_2\text{Si}(\text{OR})_3$), los cuales permiten la incorporación del polímero en la estructura inorgánica.

Wilkes y colaboradores (4) sintetizaron materiales híbridos a partir de oligómeros de poli(oxitetrametileno) (PTMO) ($T_g = -75^\circ\text{C}$). Dichos oligómeros presentaban grupos silil-trietoxilo terminales, los cuales a través de la reacción de hidrólisis y posterior

policondensación con tetraetoxisilano hidrolizado ($\text{Si}(\text{OH})_4$), daban lugar a la formación de la red orgánica- inorgánica (Figura 4.4).

La Figura 4.5 muestra el modelo de estructura morfológica local, propuesta por los autores para el material híbrido PTMO-TEOS. Los autores estudiaron la influencia de la masa molar promedio numérico (M_n) del PTMO en las propiedades del material híbrido. Al disminuir la masa molar, el módulo elástico del material obtenido aumentaba. Por otro lado, un aumento en el contenido de TEOS producía materiales de mayor módulo elástico y menor elongación a la rotura.

Hidrólisis



Policondensación

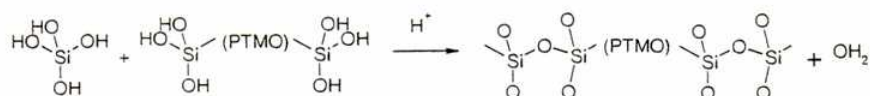


Figura 4.4: Formación del material híbrido PTMO-TEOS (4).

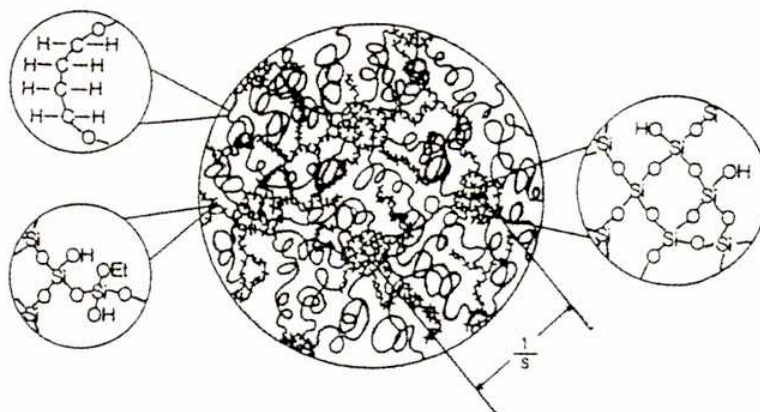


Figura 4.5: Modelo de estructura morfológica local propuesto por Wilkes y colaboradores para el material híbrido PTMO-TEOS.

La Figura 4.6 muestra la influencia del contenido de TEOS (x) en las propiedades mecánicas de los materiales híbridos PTMO ($M_n = 2000$) – TEOS.

La comparación de las propiedades de los materiales híbridos Clase II respecto a los materiales Clase I, para los oligómeros PTMO de M_n comparable se muestra en la Tabla I. La incorporación de uniones covalentes entre ambas fases produce un aumento en el módulo, la elongación y resistencia a la rotura de los materiales obtenidos (5).

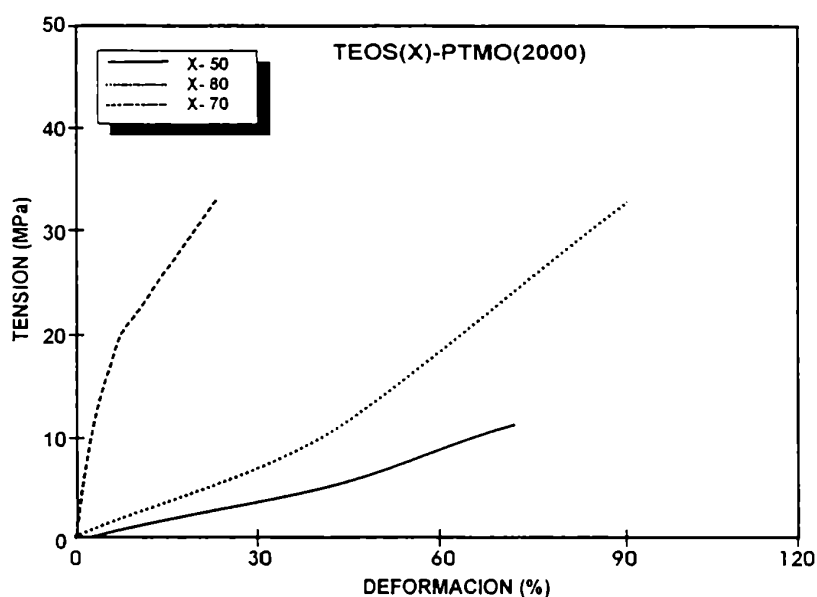


Figura 4.6: Efecto del contenido de TEOS (x) en el comportamiento mecánico de híbridos PTMO ($M_n = 2000$) – TEOS (x).

Tabla I: Comparación de las propiedades mecánicas de los materiales híbridos Clase I y Clase II.

	Módulo (MPa)	Elongación a la rotura (%)	Resistencia a la rotura (MPa)
Oligómero PTMO Clase I	15	77	10
Oligómero PTMO funcionalizado Clase II	220	241	45

Clase III: Formación simultánea de las fases orgánica e inorgánica.

A pesar de la excelente performance de muchos de los materiales obtenidos empleando la estrategia de síntesis que involucra la incorporación de polímeros a la formulación sol-gel, la técnica presenta dos problemas.

En primer lugar, un número limitado de polímeros son solubles en la solución del sistema sol-gel. Por otro lado, la contracción asociada con el proceso de eliminación de los solventes incorpora un grado considerable de tensión en el material, limitando su empleo en la mayor parte de las aplicaciones de obtención de piezas por moldeo. Con el objetivo de disminuir los efectos producidos por estas limitaciones, la estrategia de síntesis se focaliza en métodos que permitan la formación *in situ* del polímero orgánico y la matriz inorgánica. Bajo condiciones de reacción adecuadas, el polímero puede quedar cinéticamente atrapado en la red inorgánica, antes que se pueda producir significativa separación de fases. De esta manera pueden obtenerse materiales híbridos orgánico-inorgánicos transparentes, que contengan polímeros orgánicos que serían normalmente insolubles en una típica solución sol-gel.

La necesidad de contar con materiales para la fabricación de lentes de contacto, que presentaran mejores propiedades (mayor permeabilidad al oxígeno y mejor mojabilidad) llevó a Schmidt a desarrollar un material compuesto a partir de $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -epoxy. El mismo presentaba alta transparencia, excelente dureza y mojabilidad (6,7).

El material era obtenido a partir de la condensación de 3-gliciloxipropiltrimetoxisilano (I) con alcóxidos de titanio (5-20% molar) (Figura 4.7). El material obtenido presentaba una mejora importante en la mojabilidad, sin embargo presentaba un fuerte carácter inorgánico, con baja resistencia a la tensión (2-3 MPa) y alta fragilidad (módulo elástico 3000 MPa).

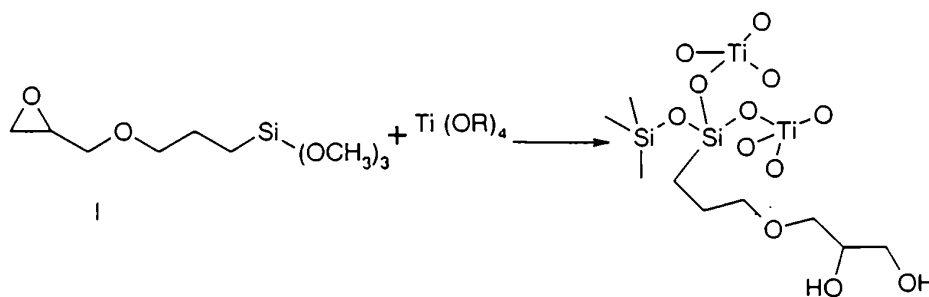


Figura 4.7: Esquema de reacción de síntesis del material obtenido a partir de la condensación de 3-gliciloxipropiltrimetoxisilano (I) con alcóxidos de titanio (5-20% molar).

Con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas del material, los autores plantearon producir un aumento en el contenido de fase orgánica a través de la incorporación de polimetilmetacrilato (PMMA), generado *in situ* a partir del monómero incluido en el sistema sol-gel. La incorporación de puntos de entrecruzamiento (formación de uniones covalentes entre ambas fases generadas *in situ* Clase IV) se logró por incorporación de monómero acrílico conteniendo grupos funcionales sililtrialcoxi (II) (Figura 4.8). El material obtenido presentó una mejora del 40% en el valor de la resistencia manteniéndose el valor del módulo elástico aproximadamente igual. Esta mejora en la flexibilidad permitió el maquinado adecuado del material.

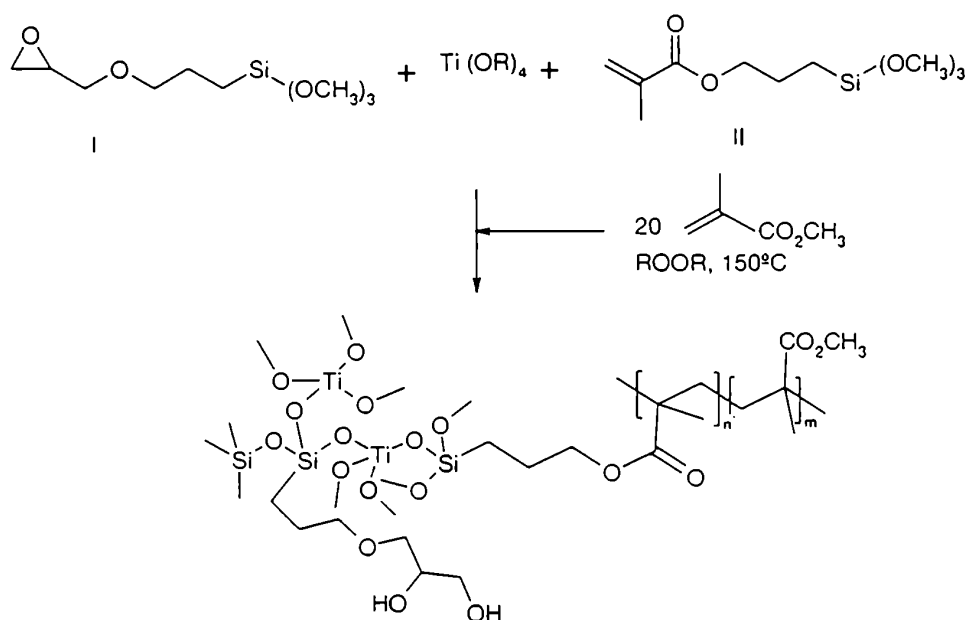


Figura 4.8: Incorporación de monómero acrílico conteniendo grupos funcionales sililtrialcoxi (II) al esquema de reacción de la Figura 4.7.

Clase IV: Uniones covalentes entre las fases.

Así como los materiales híbridos Clase I podían convertirse en materiales Clase II, los materiales Clase III pueden convertirse en Clase IV por incorporación de uniones covalentes entre las fases orgánica e inorgánica generadas *in situ* (como se ejemplificó anteriormente).

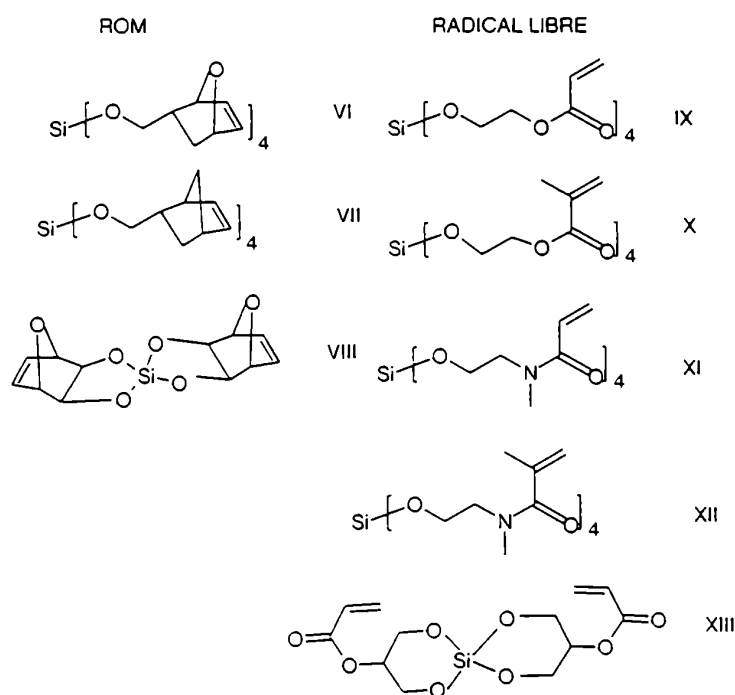
Clase V: Desarrollo de formulaciones sol-gel para obtener materiales compuestos sin contracción.

Con el objetivo de disminuir la fuerte contracción que sufren los materiales sintetizados por las técnicas descritas anteriormente, Novak y colaboradores (1) desarrollaron estrategias de síntesis a partir de tetraquilsilicatos conteniendo grupos alcoxi polimerizables, en lugar de grupos metoxilo y etoxilo (que generan metanol y etanol en la reacción de hidrólisis) (Tabla II).

Durante el proceso sol-gel, la hidrólisis y condensación de estos silanos derivatizados liberan cuatro equivalentes de un alcohol polimerizable. En presencia del catalizador adecuado, empleando cantidades estequiométricas de agua y el alcohol correspondiente como co-solvente, todos los componentes polimerizan. Como tanto el alcohol liberado como el co-solvente polimerizan, no es necesaria la evaporación de solvente y se disminuye la fuerte contracción que sufre el material en las condiciones normales empleadas en la técnica sol-gel.

Un ejemplo de este proceso se muestra en la Figura 4.9. Las propiedades de estos materiales pueden mejorarse sustancialmente por el entrecruzamiento en la fase orgánica.

Tabla II: Precursores sol-gel para obtener materiales híbridos sin contracción.



ROMP: ring open polymerization

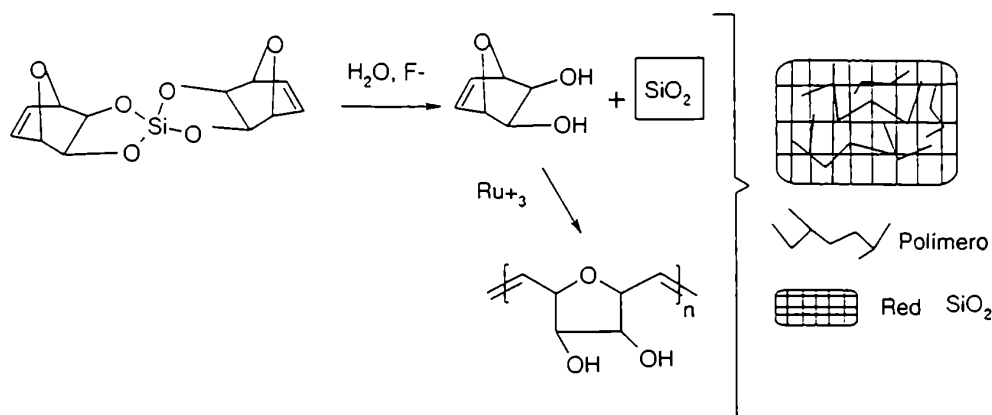


Figura 4.9: Proceso de obtención de materiales híbridos sin contracción (1).

En el presente capítulo se describe la obtención de materiales híbridos orgánico-inorgánicos a partir de los silsesquioxanos sintetizados por condensación hidrolítica de (3-mecriloxipropil)trimetoxisilano. El 3-mecriloxipropil-SSO obtenido fue disuelto en estireno. Las soluciones fueron copolimerizadas y empleadas también como agentes de entrecruzamiento en formulaciones de resina poliéster insaturadas. Las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales híbridos obtenidos fueron evaluadas en función de la composición de los mismos.

2. Materiales híbridos producidos por copolimerización de (3-metacriloxipropil)-silsesquioxano y estireno.

2.1 Parte Experimental

a) Síntesis de SSO

El SSO empleado fue sintetizado por reacción de condensación hidrolítica de (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano (Z-6030 Dow Corning), en masa, empleando ácido fórmico (Merck, 98 %). La reacción se llevó a cabo a $50^{\circ}C$, durante 14 días.

A partir de la concentración de grupos $Si-OH$ determinada por RMN 1H (Capítulo III), se obtuvo la siguiente fórmula promedio para el SSO sintetizado: $RSiO_{1.42}(OH)_{0.16}$, donde R : $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2)_3$. Se obtiene entonces un valor de 180,4 g por mol de grupos vinilo. La Figura 4.10 muestra el cromatograma SEC del SSO empleado en la reacción de copolimerización con estireno. El pico cromatográfico de menor masa molar, corresponde a

especies que contienen entre 6 y 11 de átomos de silicio. El valor de masa molar correspondiente al máximo del pico cromatográfico, puede ser asignado a especies conteniendo 7 y 8 átomos de silicio. El segundo pico cromatográfico corresponde a especies conteniendo 17 a 20 átomos de silicio.

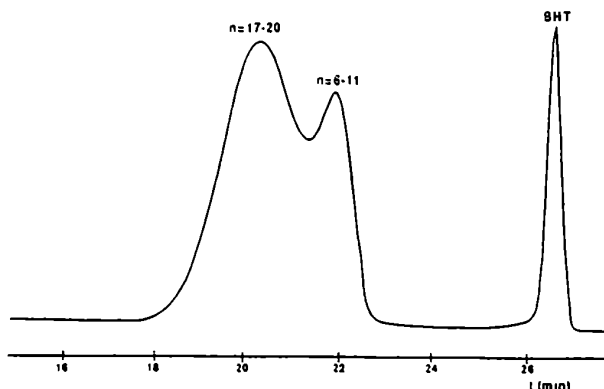


Figura 4.10. Cromatograma SEC correspondiente al SSO obtenido en las siguientes condiciones de reacción: $T = 50^{\circ}\text{C}$; $\text{HCOOH/Si} = 3$; tiempo de reacción = 14 días.

b) Reacción de copolimerización con estireno

La reacción de copolimerización del SSO con estireno fue llevada a cabo empleando peróxido de benzoílo (BPO) como iniciador de la polimerización por radicales libres (previamente disuelto en estireno (S), 1,9 g por 100 g de materia orgánica total). Soluciones con distinta relación S / SSO fueron obtenidas a partir de las soluciones de estireno / catalizador. La reacción de copolimerización fue llevada a cabo empleando dos metodologías distintas.

En la primer metodología se empleó un calorímetro diferencial de barrido (DSC) (Mettler TA 3000 DSC-20) (Figura 4.11), velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, en crisol cerrado y atmósfera de nitrógeno.

En la segunda metodología, la solución fue colocada en un molde formado por dos placas de vidrio, recubiertas con una tela teflonada, separadas por un cordón de goma de 2 mm de espesor. La reacción fue llevada a cabo durante 17 horas en estufa a 80°C , luego poscurada a 160°C durante 3 horas. Ambos procedimientos permitieron obtener materiales híbridos transparentes.

Las muestras curadas, formuladas con diferentes contenidos de estireno, fueron sumergidas en tetrahidrofurano (THF) durante 4 días a temperatura ambiente, luego fueron colocadas 2

horas en baño ultrasónico. No se observó pérdida de masa alguna luego de este procedimiento, lo que confirmaría la efectividad de la copolimerización de los grupos 3-metacriloxipropilo presentes en el SSO y el estireno.

c) Caracterización de los materiales híbridos

Análisis dinámico-mecánico (*DMTA*)

A partir de las placas obtenidas por la segunda metodología, se obtuvieron probetas de 10x10x2 mm. El análisis dinámico-mecánico fue realizado en modo single cantilever, empleando un equipo DMTA IV, Rheometrics, operado a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min, 1 Hz de frecuencia y una deformación máxima de 0,1%.

Análisis Termogravimétrico (*TGA*)

La determinación de la pérdida de masa en función de la temperatura fue realizada empleando la técnica de termogravimetría (TGA, Mettler TG 50), en flujo de nitrógeno (200 ml/min), a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, alcanzando una temperatura final de 800°C. A esta temperatura el nitrógeno fue reemplazado por oxígeno, continuando el calentamiento hasta 900°C. De esta manera se determinó el contenido de sílice residual (SiO₂) en el material.

Dureza Barcol

La dureza de las placas obtenidas fue medida empleando un durómetro manual (Barber-Colman, modelo 934-1).

2.2 Resultados y Discusión

a) Determinación del Calor Total de la reacción de Copolimerización

Los cambios de energía asociados a una reacción química resultan de la ruptura y formación de uniones químicas. El cambio de energía que acompaña una reacción se denomina "calor de reacción" o cambio de "entalpía de reacción" (ΔH). El calor total de la reacción de copolimerización entre 3-metacriloxipropil-SSO y estireno fue determinado por calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El calorímetro (Figura 4.11) posee dos platillos, en uno de los cuales se coloca la muestra y el otro es el platillo de referencia (vacío). Cada platillo se apoya sobre la parte superior de un

calefactor. La calorimetría diferencial de barrido mide *cuánto* calor adicional debe suministrarse o eliminarse del platillo de la muestra, para mantener la misma temperatura que en el platillo de referencia. La curva DSC (termograma) grafica el incremento de temperatura sobre el eje *x* y la diferencia de flujo de calor entre los dos calefactores, a una dada temperatura, sobre el eje *y*.

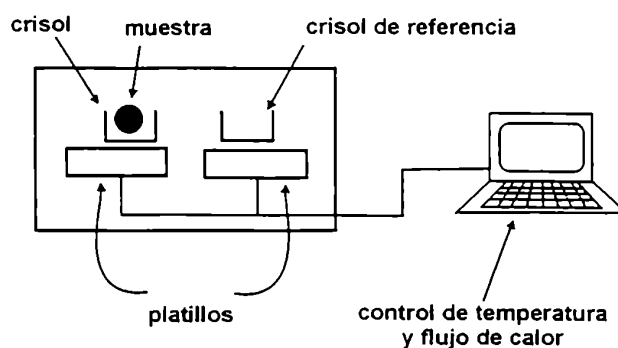


Figura 4.11: Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC).

La Figura 4.12 muestra una curva típica de calor total de reacción. El calor total de reacción es calculado por integración del área bajo la curva térmica obtenida por DSC en modo dinámico.

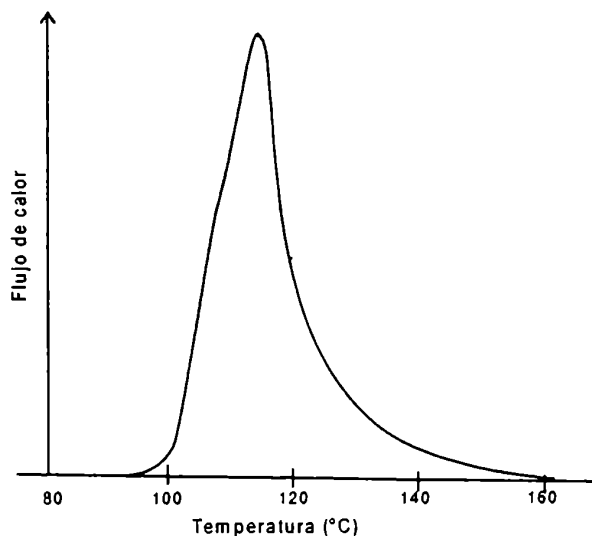


Figura 4.12 : Ejemplo de un termograma obtenido por DSC: Calor total de reacción, modo dinámico.

Los valores experimentales del calor total de reacción involucrado en la copolimerización de SS0 con S obtenido por DSC, en función del contenido en peso de estireno, se muestran en la Figura 4.13. En la misma figura se muestra la curva teórica esperada para la conversión completa de grupos vinilo del estireno y 3-metacriloxipropil-silsesquioxano. La entalpía de copolimerización teórica fue calculada según

$$\Delta H_T = x_s \Delta H_s + x_{ss0} \Delta H_{ss0} \quad (1)$$

donde x_s = fracción molar de estireno y x_{ss0} = fracción molar de grupos 3-metacriloxipropilo en la formulación. El calor de reacción para la homopolimerización de estireno empleado para el cálculo fue $\Delta H_s = 69$ kJ/mol (13) y el calor de reacción para la homopolimerización de los grupos vinilo del SS0 se tomó del valor publicado para la homopolimerización de n-propilmetacrilato, $\Delta H_{ss0} = 57,4$ kJ/mol (8).

Los valores de calor de reacción experimentales obtenidos para los materiales que presentaban contenidos de estireno superiores a 40 %, fueron semejantes a los valores teóricos dentro del error experimental. Para contenidos de estireno menores a 40 % la diferencia entre el valor del calor de reacción teórico y experimental implica conversión completa de dobles enlaces, probablemente debido a factores estéricos. Es importante destacar que para 36,5% en peso de estireno, el número de grupos vinilo aportados por el estireno es el mismo al aportado por el 3-metacriloxipropil-SS0. Esto significa que es necesario una relación 1:1 entre ambos grupos, o agregar exceso de estireno para alcanzar conversión completa. Para la reacción de homopolimerización del SS0 puro en ausencia de estireno la conversión máxima alcanzada para los grupos vinilo fue cercana al 83 % del valor teórico.

Los resultados publicados para distintos polímeros híbridos muestran la misma tendencia que los obtenidos para este sistema particular. Por ejemplo, el análisis cuantitativo de la polimerización fotoquímica de una mezcla 1:1 de (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano y tetraetoxisilano ($\text{Si}(\text{OEt})_4$), (en condiciones de condensación hidrolítica) mostró que un 20 % de los dobles enlaces iniciales permanecían sin reaccionar. Sin embargo la adición de dos moles de metilmetacrilato por mol de grupos metoxilo del polímero híbrido, daba lugar a la conversión completa de los dobles enlaces, al ser irradiados con luz UV (9).

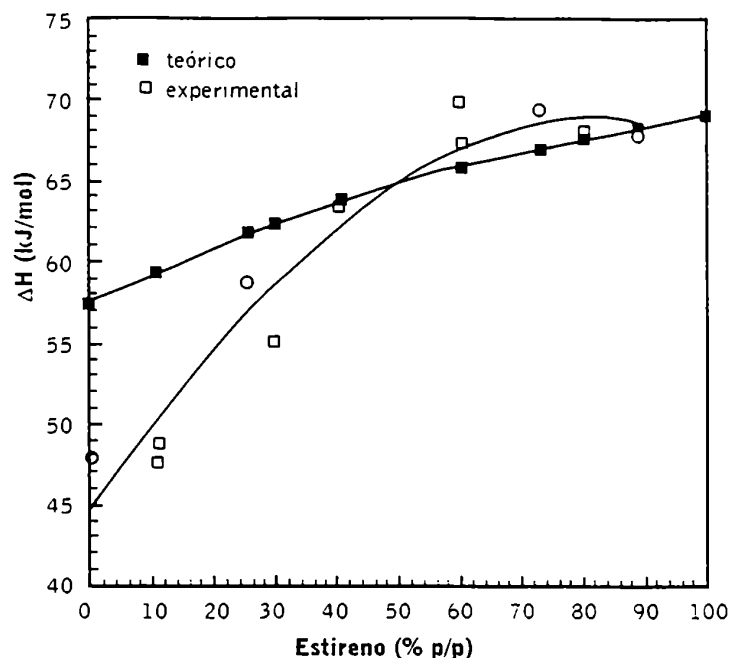


Figura 4.13 : Calor de reacción experimental (DSC) y teórico, en función del contenido de estireno.

b) Caracterización dinámico-mecánica (DMTA) de los materiales híbridos

El análisis dinámico-mecánico (DMTA) permite determinar las propiedades viscoelásticas de los materiales en función de la frecuencia de deformación oscilatoria. Empleando esta técnica es posible estudiar los cambios característicos en las propiedades mecánicas que son inducidas por las transiciones que ocurren en el material al variar la temperatura.

El análisis por DMTA permite caracterizar los materiales en función del movimiento molecular. Este movimiento molecular y la morfología física determinan el módulo dinámico de almacenamiento (E') y el módulo de pérdida (E'') del material. La determinación se logra aplicando al material una tensión mecánica sinusoidal de amplitud variable, para producir una deformación sinusoidal de amplitud predeterminada. La deformación sinusoidal se encuentra desfasada respecto de la tensión aplicada debido al comportamiento viscoelástico de los materiales poliméricos.

El módulo complejo E^* puede ser definido entonces como la relación entre la tensión y la deformación, cuyos componentes real e imaginario son E' y E'' . Las propiedades mecánicas del material polimérico pueden ser caracterizadas por estos dos módulos.

- E' módulo de almacenamiento: mide el comportamiento elástico del material, su rigidez.
- E'' módulo de pérdida: mide el comportamiento viscoso del material.

La relación entre E'' y E' se denomina $\tan \delta = E'' / E'$. Este parámetro es una medida del comportamiento viscoso respecto del comportamiento elástico del material, y permite determinar la relación entre la pérdida de energía y energía almacenada por ciclo de deformación.

En el análisis por DMTA los valores de E'' y E' son determinados en función de la temperatura y frecuencia. La *temperatura de transición vítrea* (T_g) es determinada a partir de la dependencia de estos módulos y de $\tan \delta$ con la temperatura. La temperatura a la cual se observa una disminución importante en E' (*onset*) y/o la temperatura en el máximo de E'' y en $\tan \delta$ son las utilizadas para definir la temperatura de transición vítrea del material. La Figura 4.14 muestra la curva obtenida por DMTA para el material híbrido conteniendo 10% en peso del SSO funcionalizado.

La Figura 4.15 muestra la variación del módulo de almacenamiento (E') de los materiales híbridos SSO-S cuyas formulaciones presentan diferentes contenidos de SSO (porcentajes en peso), en función de la temperatura. En la misma se incluye la curva obtenida para una muestra inyectada de poliestireno (0% SSO).

Al aumentar el contenido de SSO hasta un 30 % p/p se observa el aumento de la temperatura de transición vítrea y del módulo en estado goma ($T > 150^\circ \text{C}$). Sin embargo no se observa variación del módulo del material en el estado vítreo ($T < 90^\circ \text{C}$). El comportamiento observado es consecuencia del aumento de la densidad de entrecruzamiento al aumentar el contenido de SSO polifuncional.

Los materiales híbridos conteniendo cantidades de SSO superiores a 30 % en peso, presentaron un alto grado de fragilidad.

La curva DMTA de variación del módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura para la formulación conteniendo 90 % de 3-metacriloxipropil-SSO muestra una pequeña disminución de E' con la temperatura, aunque no hay evidencias de la devitrificación del sistema en el rango de temperatura estudiado (previo al comienzo de la degradación térmica del material). La devitrificación del material mostraría una caída

abrupta de E' a $T = T_g$ (Figura 4.14). La leve caída de E' observada fue atribuida a la presencia de microfisuras en la probeta ensayada.

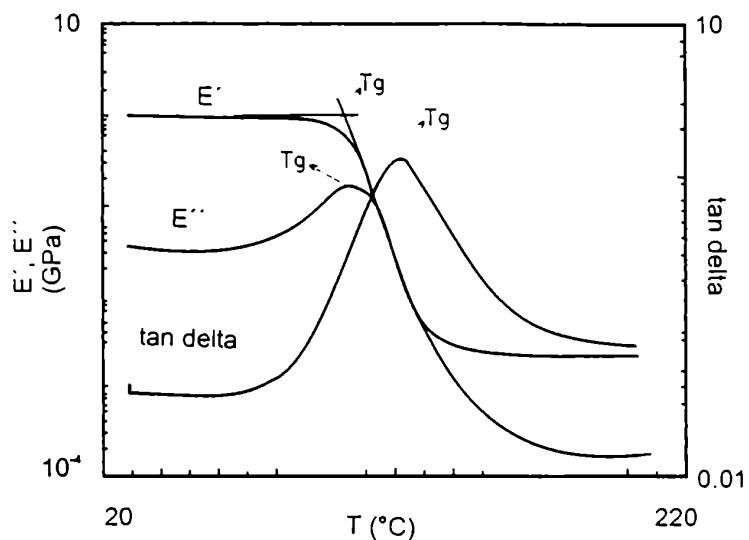


Figura 4.14: Curva obtenida por DMTA para el material híbrido conteniendo 10% (p/p) del SSO funcionalizado.

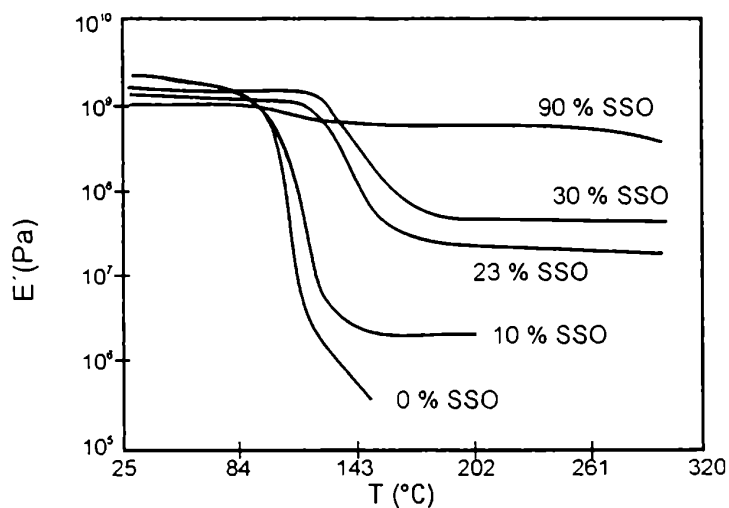


Figura 4.15: Variación del módulo de almacenamiento (E') de los materiales híbridos SSO-S, en función de la temperatura.

Una explicación de la dependencia significativa del comportamiento dinámico-mecánico de los materiales híbridos sintetizados, en función de la composición, puede ser postulada teniendo en cuenta los resultados recientemente publicados por Matejka y colaboradores (10). Los autores analizaron la estructura de varios silsesquioxanos empleando la técnica de dispersión de rayos X (SAXS), y encontraron que debido a la incompatibilidad entre la estructura poliédrica del SSO y las cadenas orgánicas se producía una microseparación de fases y una organización espontánea entre los componentes de cada fases. Observaron un arreglo micelar de dominios compactos de SSO cuya distancia de correlación correspondía al tamaño del sustituyente. En nuestro caso, podemos postular que previo a la polimerización existe una asociación de los componentes del material híbrido, que es congelada luego de la formación de la red polimérica. Para los materiales con bajo contenido de SSO, la microfase orgánica puede ser considerada como la fase continua y el material presenta un comportamiento característico de las redes poliméricas, donde la T_g aumenta al aumentar la densidad de entrecruzamiento. Cuando el contenido de SSO es alto, la microfase rígida inorgánica percola a través de la estructura, el material presenta entonces un comportamiento vítreo hasta alcanzar la temperatura de degradación.

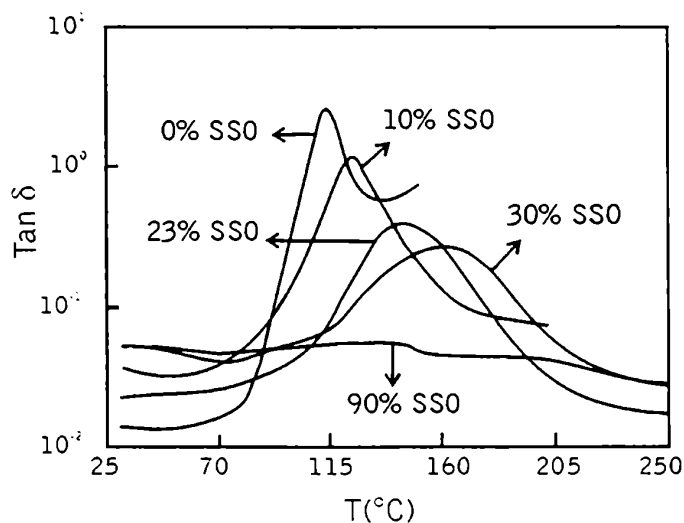


Figura 4.16: Evolución de $\tan \delta$ de los materiales híbridos S-SSO, en función de la temperatura.

La Figura 4.16 muestra la evolución de $\tan \delta$ para las mismas formulaciones analizadas en la Figura 4.15. El aumento en el contenido de SSO lleva a una disminución significativa en la intensidad del pico de $\tan \delta$. Esta disminución se encuentra asociada al aumento en la

rigidez de la estructura de la red. Para la formulación conteniendo 90 % en peso de SSO no se detecta relajación alguna de la red polimérica en el rango de temperatura estudiado.

La Figura 4.17 muestra la temperatura de relajación, T_{α} , definida en el máximo del pico de $\tan \delta$, en función del contenido de SSO en el material híbrido. Para la formulación que presenta 30 % (p/p) de SSO, la T_{α} , (asociada a la temperatura de transición vítrea) aumenta 50°C respecto a la temperatura de transición vítrea del poliestireno puro.

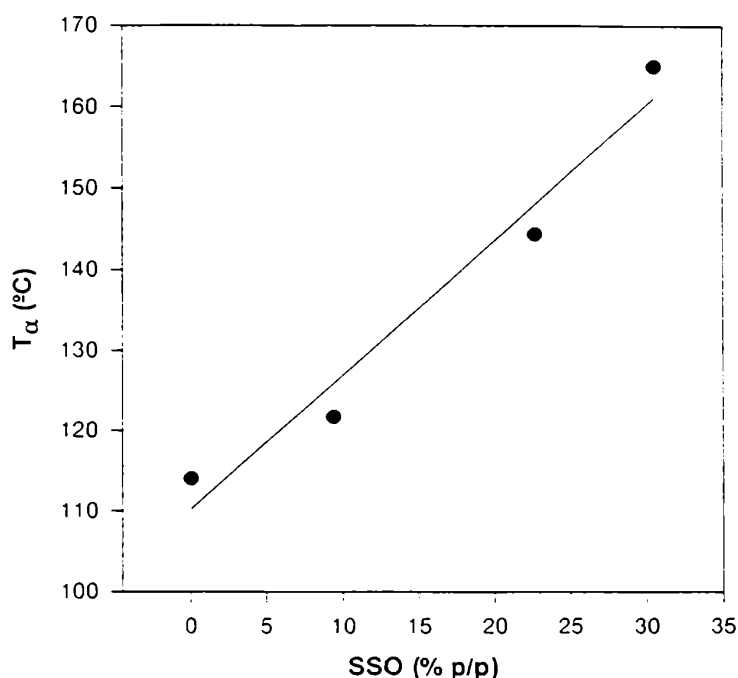


Figura 4.17: Variación de T_{α} en función del contenido de SSO en los materiales híbridos.

c) Determinación de la dureza de los materiales híbridos

La Figura 4.18 muestra el aumento de la dureza Barcol de los materiales híbridos al aumentar el contenido de SSO. Los resultados obtenidos muestran la contribución relativa de las durezas de cada una de las microfases, presentes en el material vítreo a temperatura ambiente. Con el objeto de comparar la dureza de los materiales híbridos con la dureza de un material termorrígido, se realizó la medición de la dureza de una resina poliéster insaturada

típica. El valor obtenido fue cercano al valor de dureza del material conteniendo 40 % de SS0.

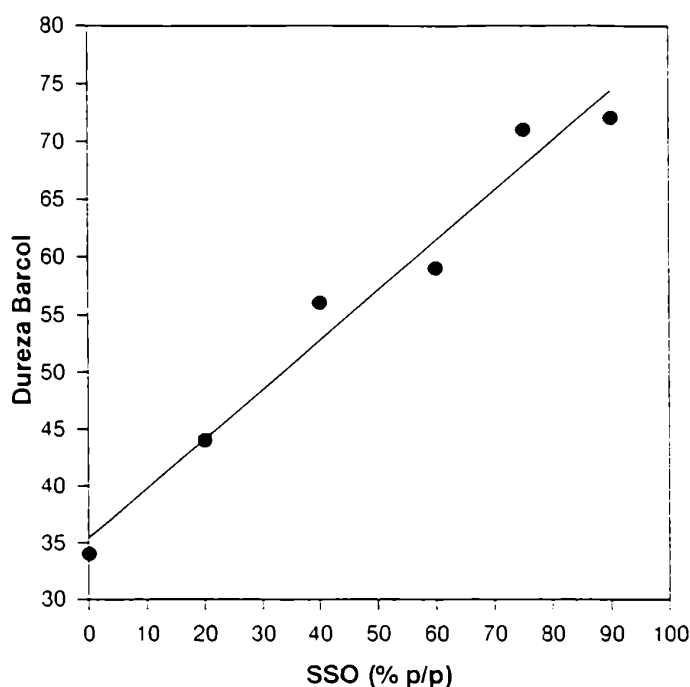


Figura 4.18: Dureza Barcol en función del contenido de SS0 en el material híbrido.

d) Determinación de la estabilidad térmica de los materiales híbridos

La técnica analítica en la cual la masa de una muestra es monitoreada en función del tiempo o la temperatura, bajo un programa de temperatura y atmósfera determinada, se denomina *termogravimetría*.

Con el objetivo de mejorar la información obtenida de la curva de variación de masa (Δm) en función de la temperatura, los instrumentos empleados para el análisis permiten obtener la velocidad de variación de masa con el tiempo, dm/dt , en función de la temperatura (termogravimetría diferencial, DTG). El termograma obtenido permite evaluar la temperatura a la cual se produce variación en la masa de la muestra y la magnitud de dicho cambio.

La Figura 4.19 muestra la curva $\% \Delta m$ vs T y DTG, para el material híbrido SS0 (90%).

Estudios de la estabilidad térmica de polímeros termoplásticos modificados con SSO poliédricos, dieron como resultado un aumento en la temperatura de descomposición y en la resistencia a la combustión de los materiales híbridos. Este aumento en la estabilidad térmica fue asociada con la naturaleza pre-cerámica del componente SSO, quien forma durante la pirólisis una capa vítrea de SiO_xC_y , retardando la difusión de gases a través de la superficie carbonosa (11). Por ejemplo, la temperatura de descomposición de poly(4-metilestireno), definida como la temperatura a la cual se pierde el 10% de masa inicial cuando la muestra es calentada en atmósfera de nitrógeno, a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, era 388°C (12). La copolimerización de 4-metilestireno con un SSO octaédrico con un grupo estireno polimerizable, daba lugar a un material híbrido orgánico-inorgánico termoplástico. La temperatura de descomposición del material aumentó con el contenido de SSO alcanzando el valor de 445°C para el caso del poli(silsesquioxano) puro (11).

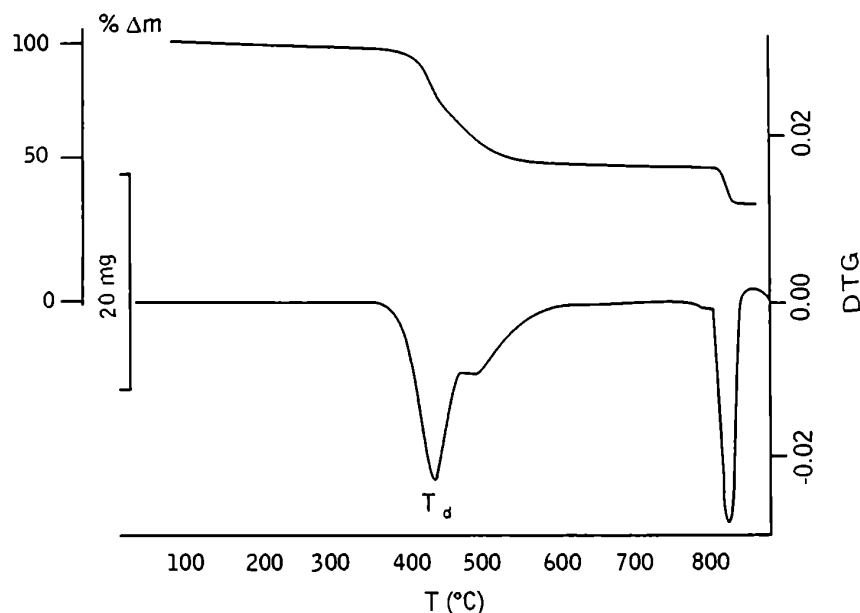


Figura 4.19: Curva de variación de la masa y curva diferencial en función de la temperatura, para SSO-S (SSO 90%).

En nuestro caso, la red polimérica fue generada por copolimerización de SSO multifuncional con estireno. La Figura 4.20 muestra la variación de la temperatura correspondiente a la velocidad máxima de degradación térmica (T_d), en atmósfera de nitrógeno, en función del contenido de SSO para los materiales híbridos en estudio. La temperatura de degradación aumenta de 358°C para poliestireno puro a 417°C para el material híbrido conteniendo 20-

40 % de SSO y hasta un valor de 435°C para el SSO puro. La incorporación de un 20% en peso de SSO da lugar a un significativo aumento en la estabilidad térmica del material híbrido. La formación de una estructura de red produce probablemente un aumento extra en la estabilidad térmica de los materiales obtenidos, comparando la misma con la de los materiales híbridos obtenidos a partir de termoplásticos modificados con SSO.

La Figura 4.21 muestra la curva de velocidad de pérdida de masa, dm/dt , en función de la temperatura para los materiales híbridos conteniendo 30 % de SSO y SSO puro. El hombro observado a temperaturas altas para el SSO puro, puede ser atribuido a la formación de una capa vítrea de SiO_xC_y , que retardaría la descomposición del material (11).

El análisis térmogravimétrico de los materiales híbridos realizado en atmósfera de oxígeno hasta 900 °C, permite determinar el contenido de SiO_2 residual. En la Figura 4.22 se muestra el contenido de SiO_2 residual (%p/p) obtenido para los diferentes híbridos (puntos experimentales). En la misma figura se grafica la curva teórica del contenido de SiO_2 residual en función del contenido de estireno. Se observa una muy buena correlación entre los valores teóricos y experimentales.

2.3 Conclusiones

Los materiales híbridos obtenidos por copolimerización de 3-metacriloxipropil-SSO con estireno presentan una amplia variación de sus propiedades térmicas y mecánicas, que dependen del contenido en peso de SSO en la formulación. El aumento del contenido de SSO produce un aumento de la temperatura de transición vítrea (temperatura de relajación, T_g), del módulo elástico en estado goma, de la dureza y de la estabilidad térmica de los materiales híbridos sintetizados. Las propiedades dinámico-mecánicas fueron explicadas asumiendo la asociación de las estructuras dentro de cada uno de los dominios orgánicos e inorgánicos, como fue observado para otros silsesquioxanos (10). Para altos contenidos de SSO, tiene lugar la percolación del dominio inorgánico, no observándose la devitrificación del sistema previo al comienzo de la degradación térmica del mismo. La estabilidad térmica de los materiales híbridos aumenta significativamente con el contenido de SSO. Este aumento fue atribuido a la formación de una capa vítrea de SiO_xC_y , que retardaría el proceso de degradación.

Se observó un aumento importante en la fragilidad del material al aumentar el contenido de SSO. Sin embargo, materiales híbridos con alto contenido de SSO pueden ser empleados como matrices en plásticos reforzados o materiales compuestos, de la misma manera en que

son empleados los polímeros termorrígidos, como por ejemplo las resinas poliéster insaturadas. Asimismo, estos materiales híbridos de alto contenido de SSO, pueden ser empleados en recubrimientos de espesores suficientemente pequeños de forma tal de disminuir las consecuencias de la fragilidad de los mismos.

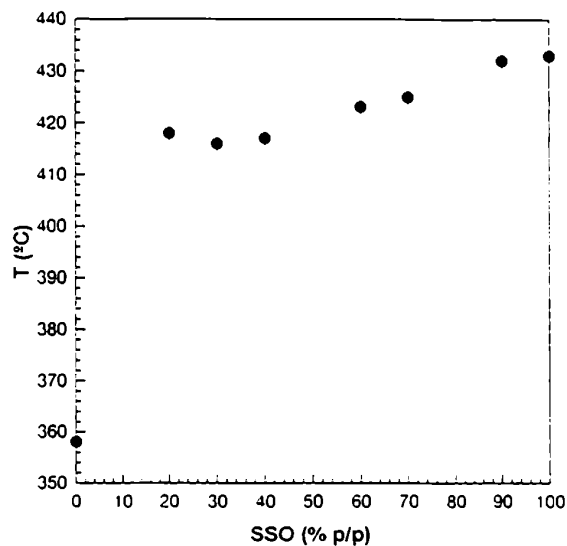


Figura 4.20: Variación de T_g en función del contenido de SSO.

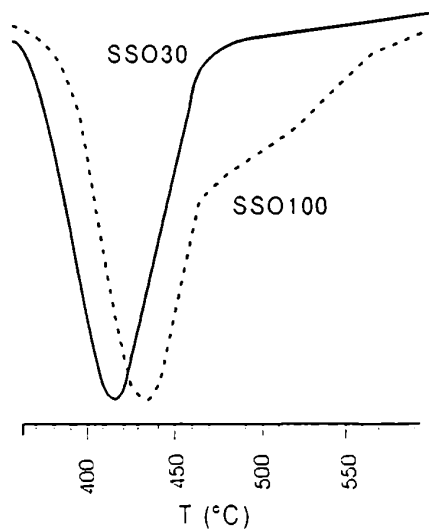


Figura 4.21: Curva de velocidad de pérdida de masa, dm/dt , en función de la temperatura para los materiales híbridos conteniendo 30 % de SSO y SSO puro.

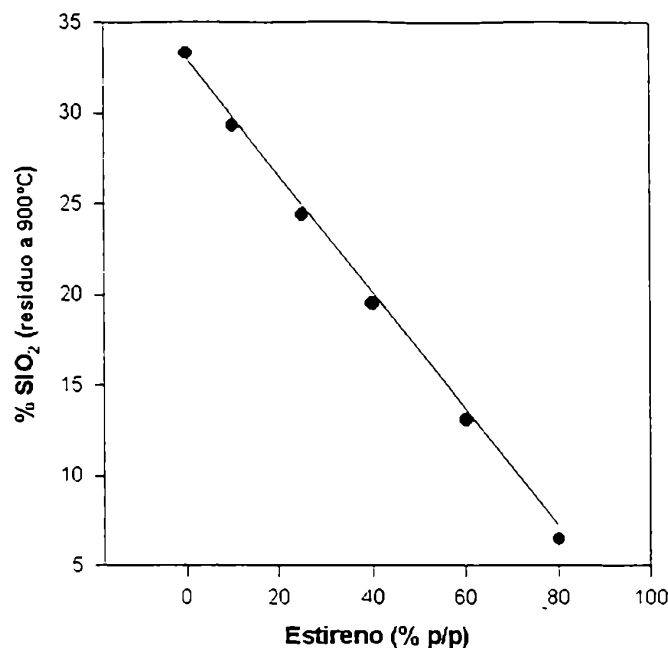


Figura 4.22: Contenido de SiO₂ residual (% p/p) en función del contenido de estireno (puntos experimentales y curva teórica).

3. Materiales híbridos producidos por copolimerización de resinas poliéster insaturadas con soluciones de (3-metacriloxipropil)-silsesquioxano y estireno

Se obtuvieron materiales híbridos orgánico-inorgánicos empleando soluciones de 3-metacriloxipropil-SSO en estireno (S), como agentes de entrecruzamiento de resinas poliéster insaturadas (UP). Se evaluaron las propiedades térmicas y mecánicas en función de la composición de los materiales.

3.1 Parte Experimental

a) Síntesis de SSO

El SSO empleado fue sintetizado por reacción de condensación hidrolítica de (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano (Z-6030 Dow Corning), en masa, empleando ácido fórmico (Merck, 98 p/p). La reacción se llevó a cabo a 50°C, durante 14 días (2.1 a).

b) Resina Poliéster insaturada (UP)

Se empleó una resina poliéster insaturada comercial, formulada para su aplicación en procesos de pultrusión y moldeo en caliente (Polial PR-130). Fue caracterizada por RMN ^1H (Bruker CXP 200, 200 MHz, en solución de CDCl_3) (Apéndice B). La resina presenta la siguiente composición molar: anhídrido ftálico (25 moles), anhídrido maléico (75 moles) (conversión a ácido fumárico 97 %) y propilenglicol (100 moles). El valor calculado de masa de UP por mol de grupo vinilo es igual a 285,7 g. Este valor tiene en cuenta que el 22 % de la dobles ligaduras iniciales han reaccionado con propilenglicol dando lugar a un derivado del ácido succínico (reacción de Ordelt, Apéndice B).

c) Formulación de los materiales

Las soluciones de 3-metacriloxipropil-SSO en estireno (S) fueron copolimerizadas con resina poliéster (UP). En la Tabla III se muestran las formulaciones empleadas en el presente estudio.

La primer serie (UP-S 1-5) involucra formulaciones de diferente relación molar resina poliéster / estireno. La serie UP-S-SSO (2-5) incluye el compuesto 3-metacriloxipropil-SSO, donde el contenido de SSO se mantiene aproximadamente constante, la formulación UP-S-SSO 1 presenta el menor contenido y UP-S-SSO 6 presenta el contenido mayor de SSO.

La reacción de copolimerización fue llevada a cabo empleando peróxido de benzoílo como iniciador (2% en peso, respecto a la masa orgánica total).

Para la caracterización termo-mecánica de los materiales híbridos se obtuvieron placas, por moldeo entre dos placas de vidrio separadas por un cordón de goma de 2 mm de diámetro. EL curado del material fue realizado de la siguiente manera: a 80°C, durante 19 horas, luego las placas fueron desmoldadas y poscuradas en estufa a 120°C, 160 min y finalmente a 155°C durante 240 min. Los materiales obtenidos fueron en todos los casos transparentes.

El proceso de curado fue realizado también en un calorímetro diferencial de barrido (Mettler TA 3000 DSC-20, 10 °C/ min.).

Tabla III: Fracción en masa, fracción de dobles ligaduras y calor de reacción (medido por DSC) por mol de doble ligadura de UP y SS0.

Productos	Fracción en masa			Fracción de dobles ligaduras			Calor de reacción (kJ/mol > = <)
	UP	S	SS0	UP	S	SS0	
UP-S 1	0,671	0,329	0	0,43	0,57	0	68,5
UP-S 2	0,543	0,457	0	0,30	0,70	0	73,2
UP-S 3	0,521	0,479	0	0,28	0,72	0	-
UP-S 4	0,447	0,553	0	0,23	0,77	0	-
UP-S 5	0,392	0,608	0	0,19	0,81	0	72,6
UP-S-SS0 1	0,458	0,448	0,094	0,25	0,67	0,08	64,2
UP-S-SS0 2	0,519	0,254	0,227	0,33	0,44	0,23	63,6
UP-S-SS0 3	0,429	0,343	0,228	0,25	0,54	0,21	64,9
UP-S-SS0 4	0,412	0,366	0,2322	0,23	0,57	0,20	65,9
UP-S-SS0 5	0,288	0,484	0,2228	0,15	0,67	0,18	68,6
UP-S-SS0 6	0,292	0,273	0,435	0,17	0,43	0,40	65,2

b) Caracterización térmica y mecánica

A partir de las placas obtenidas se cortaron probetas de 10x10x2 mm, para realizar el ensayo dinámico – mecánico, en modo single cantilever, empleando un equipo DMTA IV, Rheometrics Scientific. Las condiciones de corrida fueron las siguientes: frecuencia 1 Hz; velocidad de calentamiento 3°C/min; deformación máxima 0,1%.

El análisis termogravimétrico (TGA) fue realizado empleando un equipo Mettler, TG 50, en atmósfera de nitrógeno a 10°C/min hasta 800°C, luego reemplazado por oxígeno hasta 900°C. Se determinó mediante esta técnica el contenido residual de SiO₂.

3.2 Resultados y Discusión

a) Determinación del calor total de la reacción de copolimerización

La Figura 4.23 muestra los termogramas obtenidos para las formulaciones UP-S 3 y UP-S-SSO 6. Puede observarse que para el sistema UP/S y el sistema que incluye el SSO funcionalizado (UP-S-SSO 6), las curvas exotérmicas de reacción se encuentran dentro del mismo rango de temperatura. El mismo resultado fue obtenido con cada una de las formulaciones restantes. A 160°C se alcanza la conversión máxima de dobles ligaduras para cada formulación.

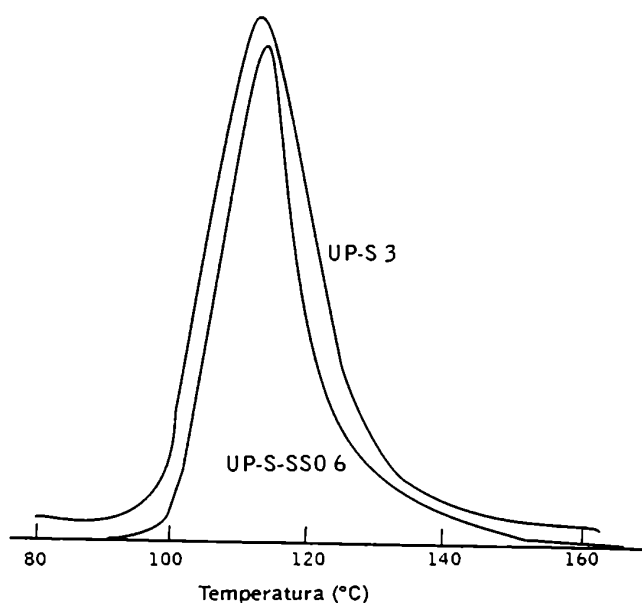


Figura 4.22: Calor total de copolimerización (DSC).

Los resultados obtenidos por calorimetría diferencial de barrido para el calor de reacción, expresados por mol de grupos vinilo totales, se muestran en la Tabla III, para las diferentes formulaciones empleadas. Los valores se encuentran dentro del rango informado en la literatura para el sistema UP/S (13). Se puede inferir que una alta fracción de insaturaciones pertenecientes al grupo metacriloxipropilo han participado en la reacción de copolimerización. La efectiva participación de los grupos metacrílicos en la reacción de copolimerización del sistema UP-S-SSO, conferirá una alta rigidez al material híbrido formado.

b) Caracterización dinámico-mecánica (DMTA) de los materiales híbridos

La Figura 4.24 muestra la variación del módulo elástico (E') con la temperatura, para algunas de las formulaciones UP-S y UP-S-SSO.

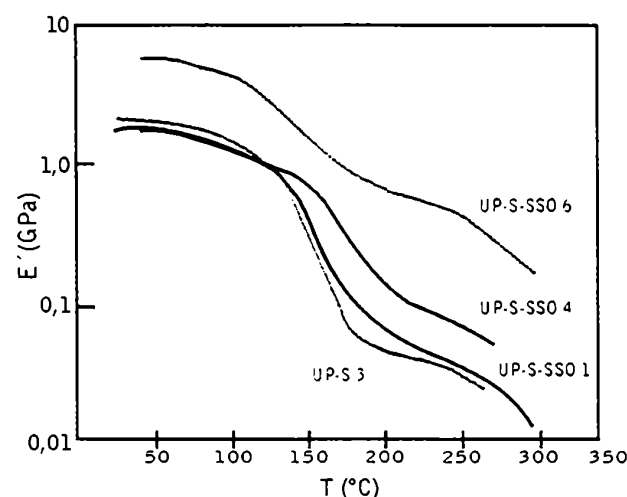


Figura 4.24: Módulo elástico (E') vs temperatura. UP-S 3 (0% SSO); UP-S-SSO 1 (9,4 % p/p SSO); UP-S-SSO 4 (22,2 % p/p SSO); UP-S-SSO 6 (43,5 % p/p SSO).

Los materiales estudiados presentan diferentes comportamientos dinámico-mecánico en función del contenido de SSO. Para las formulaciones conteniendo 9,4 y 22,2 % en peso de SSO, el módulo elástico en el estado vítreo no se modifica significativamente. Sin embargo el módulo en estado goma y la temperatura de transición vítrea (T_g) aumentan como resultado del aumento de la densidad de entrecruzamiento al aumentar el contenido de SSO. En particular, la adición de 22,2 % en peso de SSO produce un aumento en la temperatura de transición vítrea (T_g), medida a partir de la caída de E' , de alrededor de 40°C (de 125°C para la formulación UP-S 3, a 165°C para la formulación UP-S-SSO 4). El incremento en el módulo elástico en estado goma (medido a 220°C) aumenta de 40 a 100 MPa.

Sin embargo al aumentar el contenido de SSO a 43,5 % en peso, se observa un comportamiento completamente diferente (Figura 4.24, formulación UP-S-SSO 6). La respuesta dinámico-mecánica del material puede explicarse suponiendo que el material se separa en dos fases: un dominio "rígido" compuesto por el SSO entrecruzado con monómero de estireno y un dominio "flexible" enriquecido en polímero compuesto por resina poliéster

entrecruzada con estireno (UP/S). El dominio "flexible" se encontraría disperso en el dominio "rígido", que constituiría la fase continua. Este modelo estructural explicaría el comportamiento dinámico-mecánico mostrado en la Figura 4.24. El material presenta un alto módulo elástico en estado vítreo, se observa primero la devitrificación del dominio "flexible", que ocurre a la misma temperatura que el *onset* en E' observado para la formulación UP-S 3. Luego de la devitrificación del dominio "flexible" el material presenta un módulo elástico, E' , superior al observado para las otras formulaciones estudiadas. Este resultado implicaría que la estructura "rígida" ha percolado en el material. El descenso observado en E' a partir de 260°C se debe al comienzo de la degradación térmica del material.

El origen de esta separación de fases puede explicarse teniendo en cuenta que el SS0 funcionalizado es altamente miscible en estireno, pero poco compatible con la resina poliéster. En el sistema ternario UP-S-SS0, el estireno actúa compatibilizando la resina con el SS0. Se observa que para cantidades bajas o intermedias de SS0 las formulaciones presentan alta compatibilidad, durante el curso de la reacción de copolimerización, dando lugar a una red homogénea. Al aumentar el contenido de SS0 se produce la separación de fases, una de las cuales es rica en UP/S y la otra en SS0/S, como puede inferirse de los resultados obtenidos por DMTA. Sin embargo no fue posible corroborar la presencia de dos fases por técnicas de microscopía electrónica.

La Figura 4.25 muestra la variación del módulo viscoso (E'') de los materiales estudiados con la temperatura. Nuevamente se observa un comportamiento distinto para el material UP-S-SS0 6. EL máximo en la curva de E'' vs T , que corresponde a la temperatura de transición vítrea del material y la disminución característica de E'' luego de la T_g , no se observa en la muestra conteniendo la fracción másica de SS0 más alta.

c) Determinación de la estabilidad térmica de los materiales híbridos

La Figura 4.26 muestra los resultados obtenidos por termogravimetría para la formulación UP-S 4 y para la formulación de mayor contenido de SS0, UP-S-SS0 6. La presencia de la red silícea en la estructura de los materiales híbridos obtenidos da lugar a un incremento en la resistencia térmica de los mismos.

A 800°C en flujo de nitrógeno, aún se conserva un 20% de la masa inicial en el material modificado con SS0, mientras que para la resina UP-S la pérdida de masa alcanza al 99,5 %.

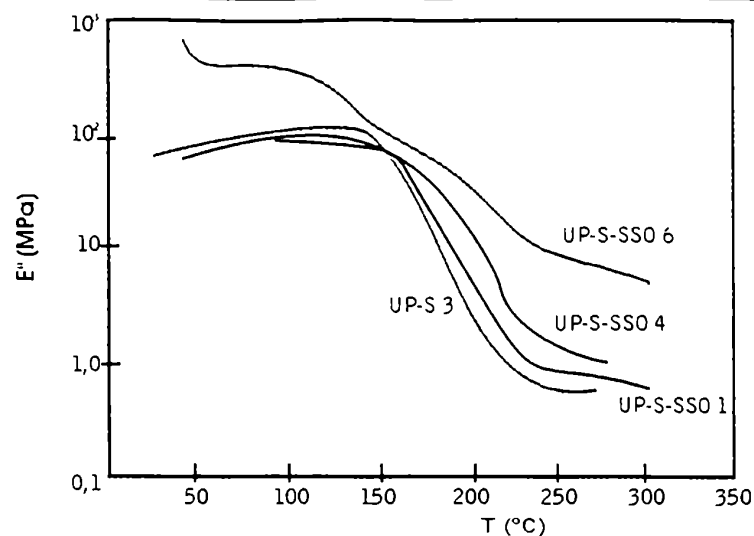


Figura 4.25: Módulo viscoso vs T. UP-S 3 (0% SSO); UP-S-SSO 1 (9,4 % p/p SSO); UP-S-SSO 4 (22,2 % p/p SSO); UP-S-SSO 6 (43,5 % p/p SSO).

A 900 $^{\circ}\text{C}$, en flujo de oxígeno, la masa residual obtenida para la formulación UP-S-SSO fue de 12 %, semejante, dentro del error experimental, al valor teórico de rendimiento en sílice (14,2 %).

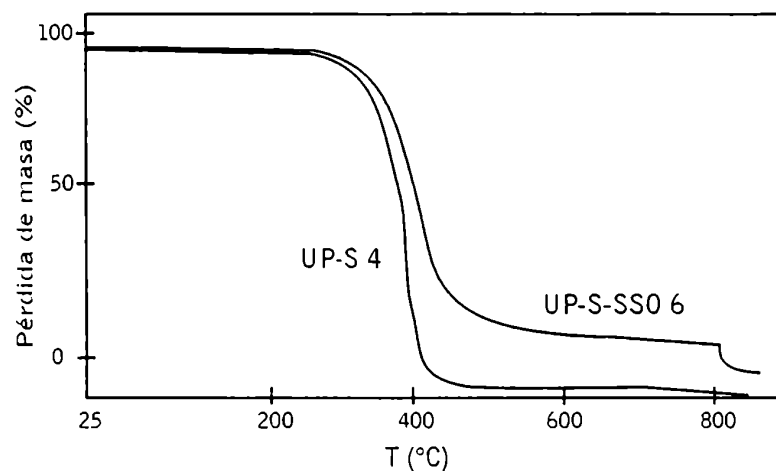


Figura 4.26: Termograma (TGA) para las formulaciones UP-S 4 y UP-S-SSO 6.

3.3 Conclusiones

El silsesquioxano (SSO) sintetizado por condensación hidrolítica de (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano, empleando ácido fórmico como catalizador, en masa, fue disuelto en estireno (S) y las soluciones empleadas en la formulación de materiales híbridos orgánico-inorgánicos, a partir de la copolimerización con una resina poliéster insaturada (UP).

La reacción de polimerización por radicales libres, empleando peróxido de benzoilo como iniciador, tuvo lugar en el mismo rango de temperatura que para el sistema UP-S, como lo muestran los resultados obtenidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC). EL calor de reacción, expresado por mol de grupos vinilo totales presentes en el sistema de reacción, no presentó variaciones importantes (dentro del error experimental) al variar la composición de la formulación. Este resultado prueba que una alta proporción de los grupos metacriloxipropilo han sido incorporados efectivamente en la red polimérica. Los materiales obtenidos presentaron un comportamiento dinámico-mecánico dependiente del contenido de SSO. Para contenidos bajos e intermedios se observó un aumento en la temperatura de transición vítrea y en el módulo (E') del estado goma. Para fracciones másicas mayores, el comportamiento observado puede ser explicado asumiendo que el material se separa en dos fases durante el curso de la copolimerización: una rica en UP/S y la otra en SSO/S. La fase rica en UP/S presentó una T_g de 125°C (medida a partir del descenso de E' , *onset*), mientras que la fase rica en SSO/S no devitrificó hasta el comienzo de la degradación térmica del material. Este comportamiento dio lugar a materiales que presentaron un alto valor de módulo elástico (E') a altas temperaturas y mejoras en la resistencia térmica.

Dada la presencia de grupos silanol libres (SiOH) en la estructura de SSO, la incorporación de los mismos en la formulación UP/S permitirá una mejora en la compatibilidad entre matriz y los refuerzos empleados en la fabricación de materiales compuestos, como sílica o fibra de vidrio, a través de la formación de uniones covalentes.

4. Referencias

- (1) Novak B., *Advanced Masterials*, 1993, 5, 422.
- (2) Barrales-Rienda J. M., *Revista de Plásticos Modernos*, 1996, 483, 257
- (3) Sanchez C., Ribot F., *New Journal of Chemistry*, 1994, 18, 1007.
- (4) Wuang H. H., Wilkes G. L., Carlson J. G., *Polymer*, 1989, 30, 2001.
- (5) Huang H. H., Wilkes G. L., Carlson, J.G., *Polymer*, 1989, 18, 455.
- (6) Schmidt H., Philipp, G., *J.Non-Cryst. Solids*, 1984, 63, 283.
- (7) Schmidt, H., *J.Non-Cryst. Solids*, 1989, 112, 419.
- (8) Joshi R. M., *Makromol. Chem.* 1963, 66, 114.
- (9) Delattre L., Dupuy C., Babonneau F., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 1994, 2, 185.
- (10) Matejka L., Dukh O., Hlavatá D., Meissner B., Brus J., *Macromolecules*, 2001, 34, 6904.
- (11) Lichtenhan J. D., *Comments Inorg. Chem.*, 1995, 17, 115.
- (12) Haddad T. S., Lichtenhan J. D., *Macromolecules*, 1996, 29, 7302.
- (13) Lucas J. C., Borrajo J., Williams R. J. J., *Polymer*, 1994, 34, 3216.

Capítulo V

Conclusiones

La síntesis de silsesquioxanos a partir de 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (MPTS), fue realizada en medio no acuoso de dos componentes: trialcoxisilano y ácido fórmico. La reacción de policondensación del MPTS fue realizada en masa, a 50°C o 70°C, empleando una relación molar de ácido fórmico / silano de 3 o 6, durante varios días (la correspondiente relación molar de agua / silano fue de 0,16 y 0,31 respectivamente). Los productos de la reacción fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (IR-FT), resonancia magnética nuclear de silicio (RMN ^{29}Si), resonancia magnética nuclear protónica (RMN ^1H) y cromatografía por exclusión de tamaños (SEC).

El análisis de los resultados de la caracterización de los 3-metacriloxipropil-SSO obtenidos mostraron que la reacción de condensación hidrolítica del MPTS, en ausencia de solvente y empleando ácido fórmico concentrado, tiene lugar muy rápidamente. El ácido actúa cumpliendo el rol de solvente y fuente de agua.

Los resultados obtenidos por SEC mostraron que los 3-metacriloxipropil-SSO obtenidos involucraban especies de alto grado de condensación, donde las especies de mayor masa molar crecían a expensas de las de menor masa molar. La reacción de policondensación, en las condiciones estudiadas, puede ser planteada en dos etapas: durante la primera etapa, hasta la eliminación total del ácido fórmico y sus productos de reacción (metanol y formiato de metilo), se observó el desarrollo de una distribución bimodal de masas molares. La misma presentaba para el primer pico cromatográfico, un máximo alrededor de $n = 6-7$ (n = número de átomos de silicio en la especie) y $n = 16-17$ para el segundo pico cromatográfico. Los picos cromatográficos, asignables a monómero, dímero, trímero y tetrámero que fueron observados en el estudio del avance de la reacción, no se observaron al finalizar la primera etapa de la reacción. Los resultados obtenidos del estudio del avance de reacción de la condensación hidrolítica del MPTS por espectroscopía RMN ^1H permitieron establecer el mecanismo principal de acción del ácido fórmico en el sistema estudiado. Las señales correspondientes a metanol ($\text{CH}_3\text{-OH}$ a 3,42 ppm) y formiato de metilo (HCOOCH_3 a 8,02 ppm y HCOOCH_3 a 3,70 ppm) fueron observadas en el espectro correspondiente a $t=0$ (tomado inmediatamente luego del mezclado de los reactantes), verificando que la reacción

de policondensación ya se iniciaba en estas condiciones. La formación de sililformiatos ($-\text{Si}-\text{OOCH}$), por reacción rápida entre el ácido fórmico y los grupos metoxisilanos, fue verificada por la presencia de la señal a 8,07 ppm en el espectro RMN ^1H (a $t=0$). El metanol, generado durante la formación de sililformiatos, conjuntamente con el formiato de metilo generado por reacción entre sililformiatos y los grupos metoxisilanos, y por esterificación del ácido fórmico con metanol, fueron detectados como los productos volátiles eliminados del medio de reacción, durante el desarrollo de la primera etapa de la reacción de policondensación.

La segunda etapa, que tiene lugar en ausencia de ácido fórmico, involucró la policondensación de las especies formadas en la primera etapa dando lugar a especies de alta masa molar.

El 3-metacriloxipropil-SSO sintetizado presentó una excelente estabilidad frente a la gelación. Esta estabilidad podría ser atribuida a factores estéricos, originados por la presencia de los grupos metacriloxipropilo en la molécula del SSO. Este impedimento estérico dificultaría la condensación de los oxidrilos residuales presentes en las estructuras más cerradas.

La evolución de la distribución de masa molar y la fracción de ciclos intramoleculares de los 3-metacriloxipropil-SSO (representando productos con distintos grados de condensación) fue analizada por espectrometría de masa con desorción(volatilización)/ionización inducida por un fotosensibilizador (matriz) excitado por un láser ultravioleta, con analizador por tiempo de vuelo (UV-MALDI-TOF-MS) y espectrometría de masa con volatilización/ionización inducida por nebulización en un campo eléctrico (ESI), con analizador por tiempo de vuelo (TOF). La caracterización de los 3-metacriloxipropil-SSO $(\text{T}_n(\text{OH})_x(\text{OCH}_3)_y)$ por espectrometría de masa permitió obtener la distribución primaria de especies, caracterizada por el número de átomos de silicio (n), y la distribución secundaria que incluye especies con diferente número de grupos oxidrilo (x) y/o OCH_3 (y) libres ($m = x+y$). Se obtuvo además la fracción de ciclos intramoleculares (f) presentes en cada n -mero, a partir del valor de m de las especies presentes con mayor intensidad en el espectro de masas, para n constante.

La fracción promedio de ciclos intramoleculares (f_{prom}) aumentó durante la policondensación obteniéndose un valor máximo de 0,81, para especies conteniendo entre 6 y 24 átomos de silicio, en las condiciones de reacción estudiadas. El agregado de agua a la formulación inicial dio lugar a una disminución en la velocidad de policondensación y un aumento en el grado de hidrólisis. La interacción puente hidrógeno entre la fracción de grupos silanol libres

con el grupo carbonilo del grupo metacriloxipropilo del SSO, evitaría una separación de microfases, aumentando la probabilidad de interacciones intermoleculares. El predominio de reacciones intermoleculares dio lugar a una disminución significativa de f_{prom} en estas condiciones de reacción, obteniéndose especies de estructuras más abiertas.

A partir de los 3-metacriloxipropil-SSO obtenidos se sintetizaron materiales híbridos orgánico-inorgánicos, por reacción con monómero de estireno y con un sistema estireno-resina poliéster insaturada. Las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales obtenidos en función del contenido de SSO, presente en la formulación, fueron evaluadas.

Los materiales híbridos obtenidos por copolimerización del 3-metacriloxipropil-SSO con estireno presentaron una amplia variedad de propiedades térmicas y mecánicas en función del contenido de SSO. Al aumentar el contenido de SSO se logró un aumento en la temperatura de transición vítrea, en el módulo elástico en estado goma, en la dureza y en la estabilidad térmica de los materiales finales. Para altos contenidos de SSO, no se observó la devitrificación del sistema previo al comienzo de la degradación térmica del mismo. La estabilidad térmica de los materiales híbridos aumentó significativamente con el contenido de SSO. La formación de una capa vítrea de SiO_xC_y , que retardaría el proceso de degradación, sería una explicación al fenómeno observado. El aumento en el contenido de SSO produce también un importante aumento en la fragilidad de los materiales.

Los materiales híbridos obtenidos por reacción de copolimerización por radicales libres, empleando peróxido de benzoílo como iniciador, entre el 3-metacriloxipropilo-SSO y el sistema estireno-resina poliéster insaturada, presentaron propiedades térmicas y mecánicas distintas en función del contenido de SSO. Para contenidos bajos e intermedios se observó un aumento en la temperatura de transición vítrea y en el módulo elástico (E') del estado goma. Para fracciones másicas mayores, el comportamiento observado pudo ser explicado asumiendo que el material se separaba en dos fases durante el curso de la copolimerización: una fase rica en resina poliéster insaturada/estireno (UP/S) y la otra en SSO/estireno (SSO/S). La no devitrificación de la fase SSO/S dio lugar a materiales que presentaron un alto valor de módulo elástico (E') a altas temperaturas y mejoras en su resistencia térmica.

Apéndice A

Cromatografía por Exclusión de Tamaño(SEC) Determinación de la Curva de Calibración para la determinación de la masa molar de los SSO sintetizados

La distribución de masa molar (MWD) de los productos de la reacción de condensación hidrolítica de (3-metacriloxipropil)trimetoxisilano (MPTS) fue analizada por cromatografía por exclusión de tamaños (SEC), empleando un cromatógrafo marca Shimadzu GPC 80. El set de columnas utilizado para el análisis corresponde a la serie GPC-800 (Shim-pack, Shimadzu). La Tabla I muestra las características del set empleado en el presente trabajo.

Tabla I: *Especificaciones de las columnas SEC.*

Columna	Número de Platos teóricos	Límite de Exclusión (Masa molar de poliestireno)	Solvente	Objeto de Análisis
GPC-801	16.000	$1,5 \times 10^3$	Tetrahidrofurano	Compuestos Orgánicos de baja masa molar
GPC-802	16.000	5×10^3	Tetrahidrofurano	Compuestos Orgánicos de baja masa molar y oligómeros
GPC-803	16.000	7×10^4	Tetrahidrofurano	Oligómeros y polímeros

La Figura 1 muestra la curva de calibración para cada una de las columnas (GPC -801, 802 y 803).

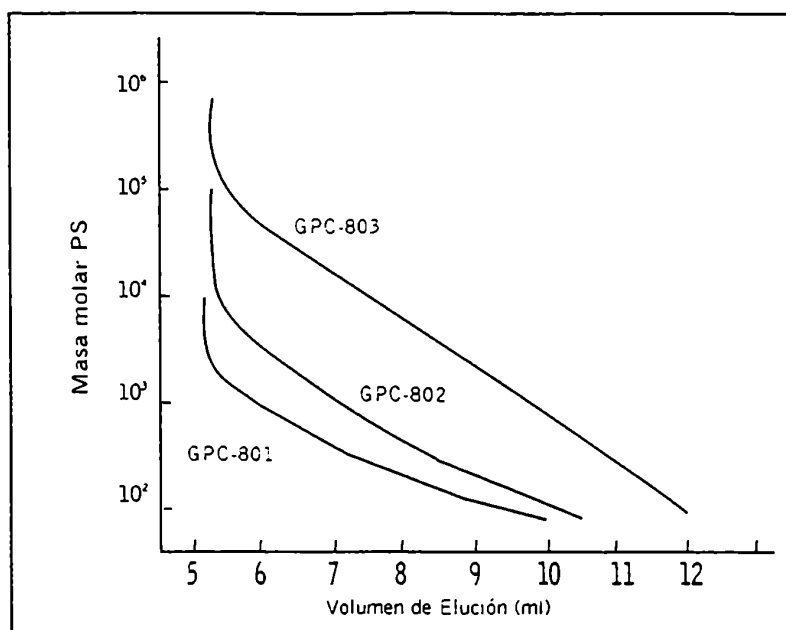


Figura 1: Curva de Calibración para las columnas GPC 801, 802 y 803 (fase móvil THF).

La curva de calibración para la determinación de la masa molar de los SSO sintetizados (Figura 2) fue realizada empleando estándares de poliestireno (Shodex, Japón) cuyas características se muestran en la Tabla II.

Los mismos fueron disueltos en THF (aproximadamente 0,05-0,01% (p/p)), incluyendo en cada solución butil-hidrox-tolueno (BHT) como estándar interno, para la corrección de los tiempos de elución.

Los cálculos para la determinación de la masa molar de los compuestos analizados fueron realizados empleando el programa CR4A GPC (Shmadzu).

Tabla II: Estándares de poliestireno (PS).

SH-75 (GPC-SEC) lot.Nº 10505

Std. Nº	Mn	Mw	Mp	Mw/Mn
S-4000 (1)	3.769.515	3.980.021	4.009.185	1,06

SM-105 (GPC-SEC) lot.Nº 20301

Std. Nº	Mn	Mw	Mp	Mw/Mn
S-2400 (2)	2.228.480	2.351.846	2.399.254	1,06
S-156 (3)	152.345	156.055	156.528	1,03
S-66.0 (4)	64.571	66.437	66.001	1,03

SL-105 (GPC-SEC) lot.Nº 20302

Std. Nº	Mn	Mw	Mp	Mw/Mn
S-7.00 (5)	6.855	7.075	6.991	1,04
S-1.70 (6)	1.589	1.674	1.699	1,06

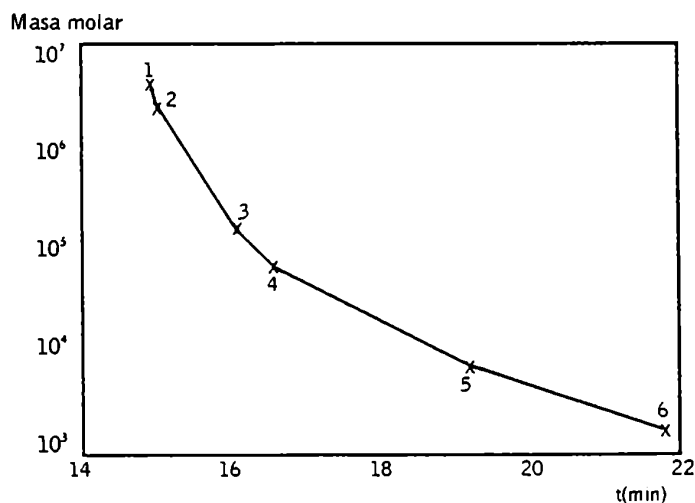


Figura 2: Curva de calibración (Masa Molar vs tiempo de elución) para el set GPC 801, 802 y 803 empleada para la determinación de la masa molar de los SSO sintetizados (empleando los estándares de PS descritos en Tabla II).

Apéndice B

Resinas Poliéster Insaturadas

Las resinas poliéster insaturadas (UP) constituyen los polímeros termorrígidos más ampliamente utilizados como matrices en la fabricación de materiales compuestos. La resina embebe las fibras de origen orgánico o inorgánico que actúan como material de refuerzo. El entrecruzamiento de la resina se produce agregando un iniciador o endurecedor adecuado. La impregnación de la fibra con la resina y el posterior entrecruzamiento (curado) da lugar a la obtención del material compuesto.

Las resinas poliéster insaturadas se obtienen por reacción de condensación de ácidos dicarboxílicos insaturados (por ejemplo anhídrido maleico o ácido fumárico), glicoles (etilen y propilenglicol) y un ácido dicarboxílico saturado (anhídrido ftálico, ácido ftálico o ácido adípico). La estructura molecular de éstos compuestos se muestran en la Figura 1.

Durante la síntesis de las resinas poliéster insaturadas, se producen reacciones secundarias que afectan las dobles ligaduras maleicas o fumáricas. La magnitud con que estas reacciones se producen da lugar a variaciones importantes en las propiedades de las resinas obtenidas.

Estas reacciones secundarias pueden ser clasificadas en tres categorías (1):

- Isomerización cis-trans
- Polimerización en presencia de trazas de oxígeno
- Saturación de las doble ligaduras por reacción con los grupos oxidrilos de los dioles utilizados

Isomerización cis-trans:

Durante el transcurso de la reacción de poliesterificación, las dobles ligaduras del ácido maleico se isomerizan parcial o totalmente a dobles ligaduras fumáricas (Figura 2).

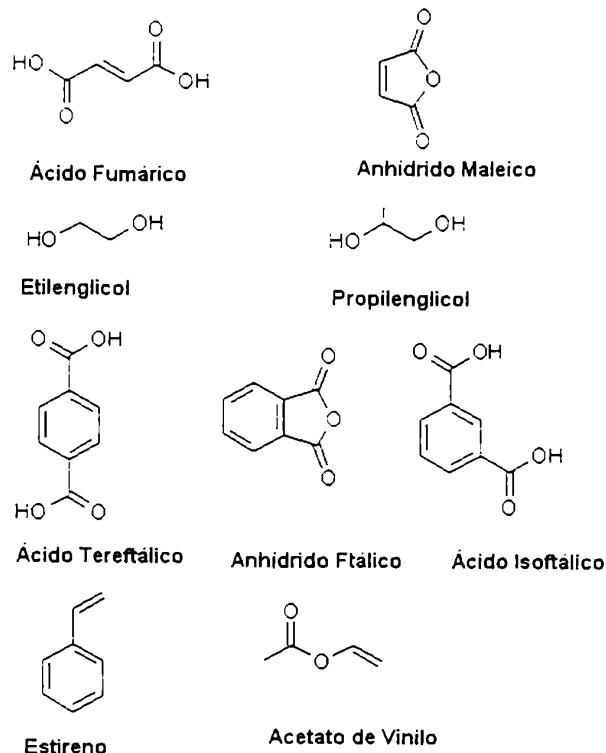


Figura 1: Estructura molecular de los monómeros que por condensación producen poliésteres insaturados y de diluyentes reactivos (estireno y acetato de vinilo).

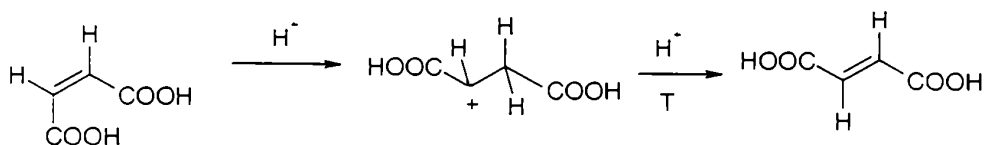


Figura 2: Isomerización parcial o totalmente de dobles ligaduras del ácido maleico a dobles ligaduras fumáricas.

El porcentaje de dobles ligaduras fumáricas juega un rol esencial en las propiedades de la resina poliéster. La mayor reactividad de las dobles ligaduras fumáricas en el proceso de reticulación da lugar a:

- una mayor densidad de reticulación
- disminución de la flexibilidad y resistencia al impacto
- mayor resistencia térmica y fotoquímica

El porcentaje de isomerización depende del tiempo y temperatura de reacción, de la acidez del medio, naturaleza de los reactivos y presencia de catalizadores de isomerización (2).

Reacción de saturación de dobles ligaduras por reacción con los grupos oxidrilos de los dioles

Esta reacción estudiada por Ordelt (3-8) da lugar a la formación de una ramificación de longitud indeterminada y a una perturbación de la estequiometría por consumo del diol (Figura 3).

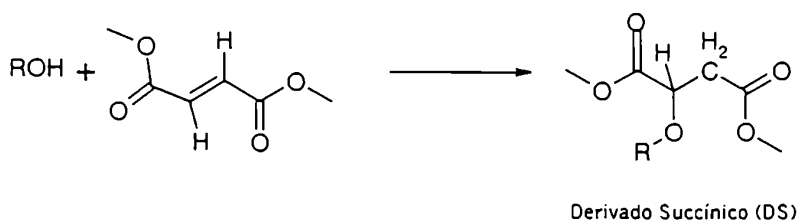


Figura 3: Reacción de Ordelt.

El porcentaje de saturación de las dobles ligaduras puede alcanzar hasta un 20 %, pudiendo afectar las propiedades mecánicas de los productos finales, especialmente al disminuir la proporción de dobles ligaduras disponibles para la reacción de entrecruzamiento.

Los principales parámetros que influyen en la reacción de saturación son:

- la temperatura de reacción
- la naturaleza de los dioles, siendo los α dioles los que reaccionan más fácilmente
- la concentración de dioles
- la fuerza de los ácidos presentes

La resina poliéster luego es curada por agregado de un iniciador y de un diluyente reactivo, por ejemplo estireno o acetato de vinilo, que además disminuyen la viscosidad del sistema.

Las resinas comerciales contienen entre un 35 y 50% en peso de estireno , equivalente a una relación de moles de estireno a moles de dobles ligaduras en la resina poliéster (S/US) de 2:1 a 3:1. En la Figura 4 se muestra un esquema del proceso de entrecruzamiento (9).

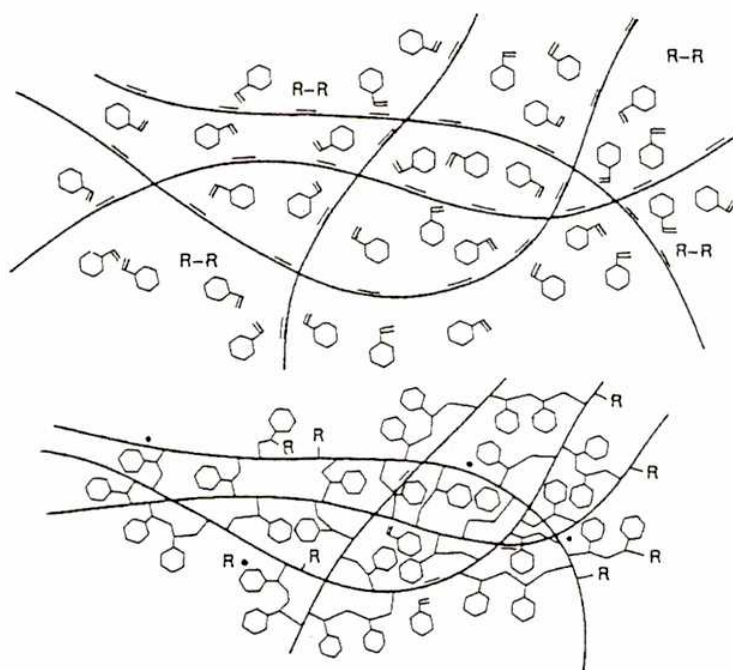


Figura 4: Esquema del proceso de entrecruzamiento de resina poliéster insaturada con estireno ($R = \text{iniciador}$).

El fabricante de resinas poliéster agrega además un 0,1 % en peso de un inhibidor para evitar la reacción de entrecruzamiento durante el almacenamiento. En el momento de la fabricación de materiales compuestos se le agregan iniciadores y otros aditivos, como cargas, pigmentos y desmoldante interno.

Las propiedades del polímero curado pueden regularse en un amplio rango mediante la elección de los diácidos, glicoles, diluyentes reactivos, iniciadores, etc. (10).

El estireno como diluyente reactivo presenta varias ventajas, ya que produce mezclas homogéneas con la resina poliéster, exhibe baja homopolimerización, baja velocidad de evaporación y bajo costo (11).

Caracterización de la resina poliéster POLIAL PR-130

La resina poliéster empleada en el presente estudio fue una resina insaturada, orto-ftálica (OPA), no acelerada, rígida de alta reactividad y alta viscosidad (*Poliresinas, San Luis*). La resina fue formulada para pultrusión y prensado (12).

La determinación del contenido de residuo seco de la resina, fue realizada siguiendo los lineamientos de la norma IRAM 13253 (evaporación en estufa de vacío a 60°C). Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla I:

Tabla I: Porcentaje de estireno y residuo sólido en la resina POLIAL-PR-130.

	Contenido (% p/p)
Residuo Sólido	74,5
Estireno	25,6

La composición de la resina poliéster (sin agregado de estireno) fue realizada por espectroscopía de resonancia magnética nuclear protónica (RMN ^1H). La resina fue disuelta en cloroformo deuterado. El espectro fue registrado, en un equipo Bruker CXP 400, a 400 MHz (Figura 5) y Bruker CXP 200 a 200 MHz (Figura 7 y 8)

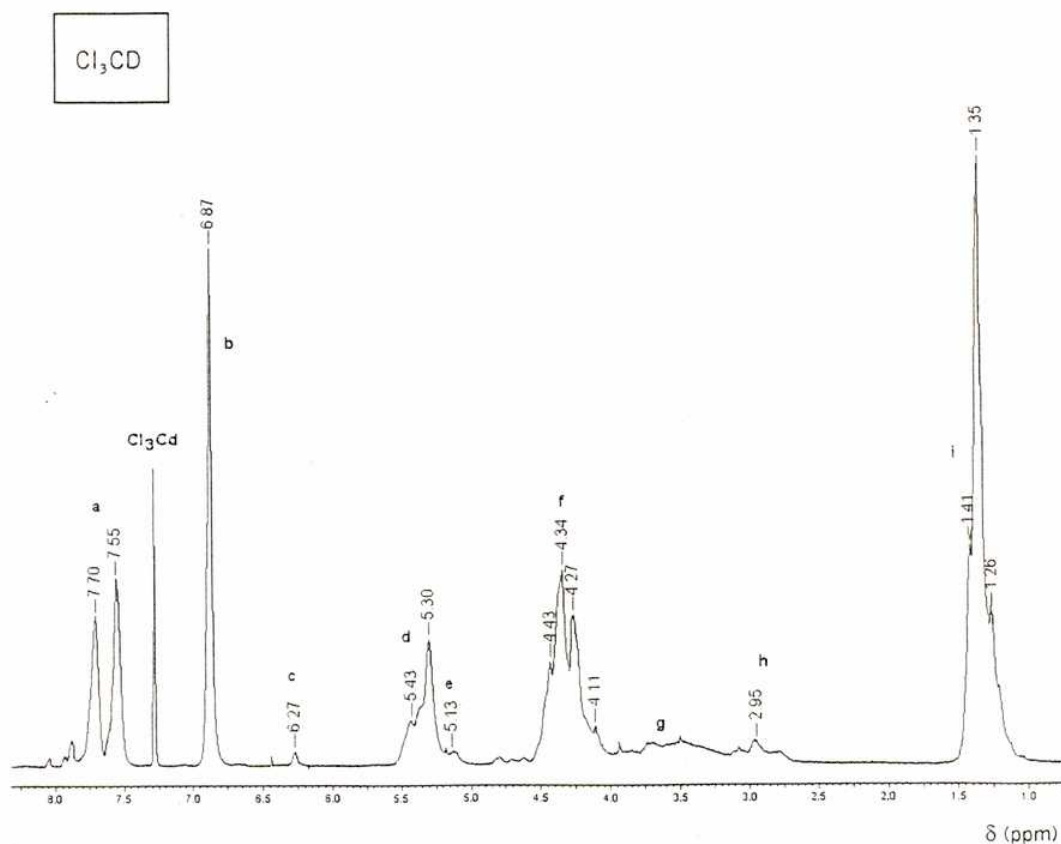


Figura 5: Espectro RMN ^1H de la resina poliéster (sin estireno).

El espectro presenta señales atribuibles a una resina poliéster insaturada derivada de:

Ácidos: ortoftálico (OPA), fumárico (FA) y maleico (MA)

Alcoholes: propilenglicol (PG)

Para la determinación del contenido relativo de alcoholes por RMN ^1H existe la interferencia en el espectro de las señales producidas por los grupos oxidrilos provenientes de los alcoholes terminales de la resina poliéster. Esta señal se presenta como una señal ancha en el rango 3-6 ppm (señal e en Figura 5 y 7). La derivatización de los oxidrilos terminales con TCAI (tricloroacetilisocianato) evita este inconveniente.

El compuesto reacciona rápidamente con los grupos oxidrilo formando un derivado uretánico. Los espectros obtenidos con y sin agregado de TCAI, empleando un espectrómetro Bruker CXP 200, 200 MHz se muestran en la Figura 7 y 8.

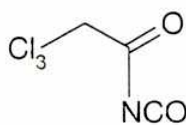


Figura 6: Reactivo de derivatización (TCAI, tricloroacetilisocianato).

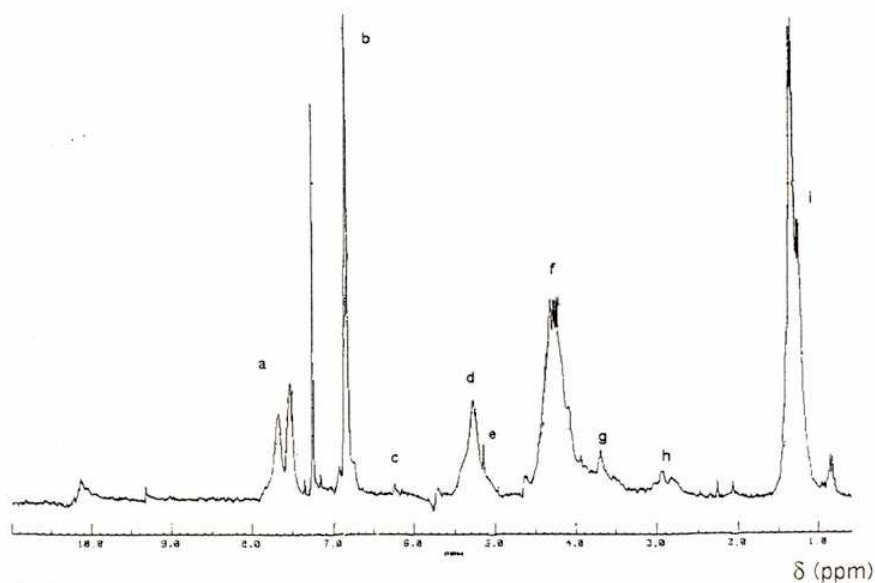


Figura 7: Espectro de RMN ^1H de Polial PR-130, sin agregado de TCAI.

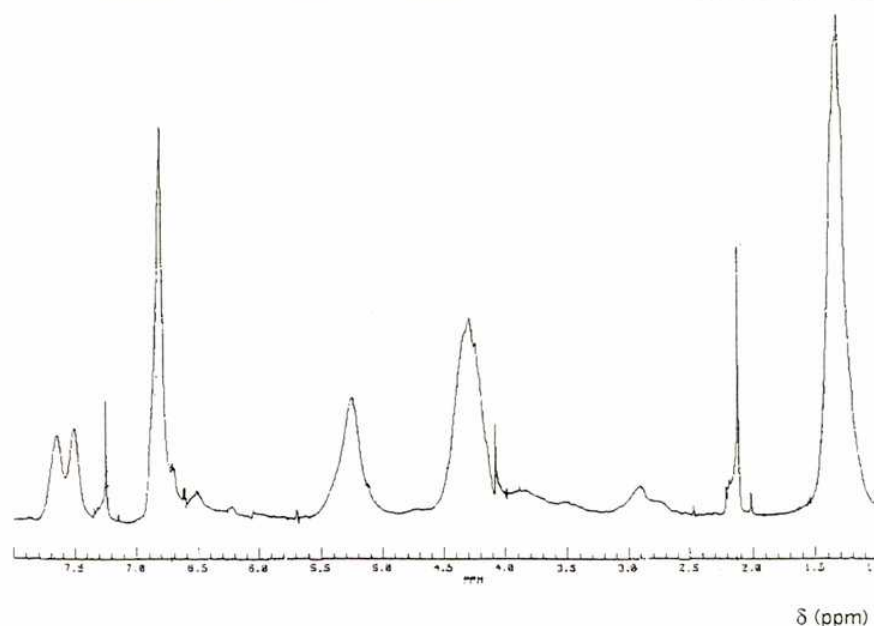


Figura 8: Espectro RMN ^1H de la resina Polial PR-130, con agregado de TCAI.

También se detecta en los espectros RMN ^1H de las resinas poliéster la presencia de grupos succinatos (DS) provenientes del producto de la reacción de saturación de dobles ligaduras por los oxidrilos de los dioles (reacción de Ordelt) (Figura 5 señal h).

La asignación de las señales espectrales (Figuras 5 y 7) se muestran en la Tabla II

La composición molar porcentual de ácidos fue calculada a partir de la integración de las señales del espectro obtenido con el espectrómetro Bruker CXP 200 (Figuras 7, sin agregado TCAI). La relación molar porcentual de alcohol : oxidrilos libres y alcohol : ácido fue calculada a partir de los espectros sin y con agregado de TCAI (Figuras 7 y 8, respectivamente) (Tabla III).

Tabla II: Asignación de las señales espectrales.

Señal	Asignación (*)
7,70-7,55 (a)	OPA
6,87 (b)	FA
6,27 (c)	MA
5,3-5,5 (d)	Metinos de cadena de PG
5,13 (e)	Oxidrilos terminales
4,2-4,5 (f)	Metilenos de cadena de PG
3,5-4,2 (g)	Metilenos y metinos terminales de PG
2,5-3,0 (h)	Metileno derivado del ácido succínico (DS)
1,2-1,5 (i)	Metilos de cadena y metilos terminales de PG

* "Análisis de resinas poliésteres no saturadas por espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón", Lic. Mario Bisso, Departamento de Química-INTI, 1986.

Tabla III: Composición de Resina POLIAL-PR-130.

Componentes	Relación Molar Porcentual
OPA:FA:MA:DS ¹	25:57:2:16
Acidos:Alcoholes	50:50
Alcoholes: OH libres ²	87:13
% de Saturación ³	22

1: DS: derivado succínico formado a partir de FA/MA y PG

2: El porcentaje molar de hidroxilos libres a alcoholes totales se calculó a partir del área correspondiente a los metilenos y metino alcohólicos del espectro con y sin TCAI.

3: El porcentaje de saturación se calculó en base a DS y FA/MA

La concentración de insaturaciones (FA+MA) calculada fue de $3,5 \cdot 10^{-3}$ equivalentes/ g de resina.

Referencias

- (1) "Etude par Résonance Magnétique Nucléaire Haute Résolution en Solution de la Structure des Polyesters Insaturés", Antioco Piras, tesis doctoral 1988, Université Pierre et Marie Curie, París.
- (2) Saicheva O.I., Sedov L.N., Khramova T.S., Urman Y.G., Slonim I.Y., *Vysokomol. Soedin*, 1973, A15, 96.
- (3) Ordelt Z., *Vysokomol. Soedin*, 1962, 4, 1110.
- (4) Ordelt Z., *Chem. Prum.*, 1966, 16, 22.
- (5) Ordelt Z., *Chem. Prum.*, 1966, 16, 97.
- (6) Ordelt Z., *Makromol Chem.*, 1963, 68, 166.
- (7) Kablan J., Ordelt, Z.; *Plast. Kautsch.*, 1965, 12, 210.
- (8) Ordelt Z., Novak V., Kratky B, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1968, 33, 405).
- (9) Batzer H., Lohse F., "Introduction to Macromolecular Chemistry, 2nd Edition, John Wiley & Sons, 1979.
- (10) Selley J., in "Encyclopedia of Polyner Science and Engineering", second edition, Mark-Bikales-Overberger-Menges, John Wiley & Sons, Inc, 1988).
- (11) Boening H. V., "Unsaturated Polyesters: Structure and Properties", Elsevier Publishing, New York, 1964.
- (12) (12) "Glass-reinforced Thermosetting Polyester Molding: Materials and Processing. Comprehensive Polymer Sci. Vol 2: Polymer Properties, C. Booth and C. Price (ed), Pergamon Press, 1989.

Diseño y Diagramación
Mariela Secchi y María C. Cervera
Impreso en Ediciones del INTI
Agosto de 2002
