

UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN

ESCUELA DE GRADUADOS



**“ Síntesis Vía Catiónica de Derivados de Polisiloxanos -
Polisilazanos Precursores de Materiales Cerámicos y de Agentes
de Dispersión y Mineralización ”**

TESIS

Para optar al grado de Doctor
en Ciencias con mención en Química

Andrónico David Neira Carrillo

2003

RESUMEN

Se sintetizaron vía catiónica nuevos copolímeros derivados de polisiloxanos - polisilazanos, utilizando los siguientes monómeros: 1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano (D_4^H), octametilciclotetrasiloxano (D_4) y como ciclosilazano el 2,2,4,4,6,6-hexametilciclotrisilazano (SZ). La concentración de las unidades comonoméricas en los copolímeros dependen de la concentración de los monómeros en las mezclas iniciales, razón por la cual se trabajó modificando sus fracciones molares iniciales. Todas las reacciones de copolimerización se realizaron en condiciones anhidras y en atmósfera inerte.

Se sintetizaron los homopolímeros del tipo poli(dimetilsilazano) y poli(metilsiloxano) a partir de sus monómeros cíclicos SZ y D_4^H respectivamente, para obtener nuevas evidencias de sus estructuras y estudiar la cinética de las reacciones de entrecruzamiento. En el caso de la polimerización del monómero 1,3,5,7-tetrametilciclotetrasiloxano (D_4^H) se realizó un estudio por termogravimetría de la formación de estructuras entrecruzadas en la síntesis de poli(metilsiloxano).

Se realizaron reacciones entre una silicona líquida (PDMS; 2,000 cs) con distintos monómeros cíclicos vía iónica en solución, usando etilmetilcetona (EMC) como solvente, en presencia de ácido triflico como iniciador a 30°C. Estas reacciones representan una nueva vía de síntesis de derivados de siliconas, introduciendo en ella nuevos grupos químicos (silazanos, metilsiloxanos y oximetilénicos), otorgándole a la silicona, nuevas propiedades. Estas reacciones se basan en el mecanismo de polimerización catiónica y de condensación simultánea de los polisiloxanos.

Los polímeros derivados de silazanos, copolímeros del tipo poli [(metilsiloxano)-*co*-(dimetilsilazano)], se usaron como polímeros precursores de materiales cerámicos (Si_3N_4 - SiC) en polvo, con los cuales se probó obtener una pieza de material cerámico (fibra y/o placa) terminada, utilizando un dispersante obtenido en esta tesis.

Se sintetizó un material de superficie activa y se estudió su comportamiento de adsorción (isotermas de adsorción) como material dispersante cerámico en alúmina en polvo (Al_2O_3). Para esto se funcionalizó el monómero D_4^H mediante una reacción de hidrosilación usándose el complejo cloruro de dicitlopentadieno de Pt (II) como iniciador en tolueno y posteriormente con una reacción de hidrólisis se obtuvo el monómero D_4^H

funcionalizado con grupos carboxílicos. El complejo cloruro de diclopentadieno de Pt (II) fue obtenido a partir de la reacción entre el ácido hexacloroplatínico (H_2PtCl_6) y dicitlopentadieno. Las isothermas de adsorción del material de superficie activa fueron comparadas con el polímero poli[(dimetilsiloxano)-graft-(poliacrilato)]. La adsorción fue determinada mediante titulación de carga usando un polielectrólito catiónico, en un titulador automático. Este compuesto de superficie activa fue utilizado también como agente de cristalización (mineralización) en la obtención de cristales de carbonato de calcio (CaCO_3) y óxido de zinc (ZnO).

Las propiedades químicas, físico-químicas y mecánicas, de los polímeros obtenidos se analizaron, a través de las siguientes técnicas :

Estudios espectroscópicos en solución mediante resonancia magnética nuclear (RMN) de ^1H , ^{13}C y de ^{29}Si , y espectroscopía infrarroja obtenida en un espectrofotómetro con transformada de Fourier (FT-IR), permitieron determinar los grupos funcionales presentes en los copolímeros, determinándose así la composición de los copolímeros y estructuras.

Estudios termogravimétricos (TGA) y calorimétricos (DSC), permitieron obtener los rangos de estabilidad térmica, temperaturas de descomposición inicial y máxima y propiedades físico-químicas, como temperaturas de vidrio, en algunos casos. Además se determinaron los parámetros cinéticos de descomposición, tales como factor pre-exponencial, los órdenes de las reacciones de descomposición y energías de activación.

Los análisis termomecánicos (TMA), permitieron conocer las curvas de deformación, temperaturas de ablandamiento (T_s) y coeficientes de compresión térmica (α), antes que se inicie el proceso de descomposición de las muestras.

Las composiciones de los copolímeros fueron determinadas por análisis elemental a la forma de SiO_2 (s). Se determinaron los pesos moleculares mediante cromatografía de gel permeable (GPC) y osmometría de presión de vapor y se determinaron los índices de refracción de los copolímeros poli [(dimetilsiloxano)-*co*-(metilsiloxano)].

La morfología de la alúmina antes y después del proceso de adsorción, de la pieza cerámica terminada y de los cristales obtenidos con el agente de superficie activa, fue analizada por microscopía electrónica de barrido (SEM). Además se realizó un análisis de microdureza (vickers) de los materiales cerámicos obtenidos.