



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

CAMPUS GUANAJUATO

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

**“OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS DE POLIMETILHIDROXISILOXANO MEDIANTE
EL MÉTODO DE APERTURA DE ANILLO CATIONICA DE CICLOSILOXANOS
UTILIZANDO UN DISEÑO DE EXPERIMENTOS FACTORIAL”**

TESIS

Que para obtener el título de

MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA

Q. JAVIER ALEJANDRO BALCÁZAR PÉREZ

ASESOR

Dr. JAVIER VALLEJO MONTESINOS

CO-ASESOR

Dr. JOSÉ AMIR GONZÁLES CALDERÓN

GUANAJUATO, GTO. ABRIL DEL 2018



UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO

CAMPUS GUANAJUATO

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

“OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS DE POLIMETILHIDROXISILOXANO MEDIANTE EL MÉTODO DE APERTURA DE ANILLO CATIONICA DE CICLOSILOXANOS UTILIZANDO UN DISEÑO DE EXPERIMENTOS FACTORIAL”

TESIS

Que para obtener el título de

MAESTRO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRESENTA

Q. JAVIER ALEJANDRO BALCÁZAR PÉREZ

ASESOR

Dr. JAVIER VALLEJO MONTESINOS

CO-ASESOR

Dr. JOSÉ AMIR GONZÁLES CALDERÓN

SINODALES

Dr. JOSÉ ANTONIO VILLEGAS GASCA

Dr. GUSTAVO RANGEL PORRAS

Dr. RAMÓN ANTONIO ZÁRRAGA NÚÑEZ

Dr. DAVID CONTRERAS LÓPEZ

GUANAJUATO, GTO. ABRIL DEL 2018

A mis padres y hermano por todo el apoyo que me brindaron.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por la fuerza, sabiduría y salud que me permitió completar esta meta.

A mis padres y mi hermano por todo el apoyo y confianza que recibí de su parte a lo largo de esta etapa.

Al Dr. Javier Vallejo Montesinos y Dr. José Amir Gonzáles Calderón por la oportunidad de trabajar en conjunto, por todos los conocimientos que compartieron conmigo, por todas esas asesorías que enriquecieron este trabajo, y sobre todo, por la invaluable amistad que llegamos a formar.

A la compañera de trabajo Q.F.B. Tania Guadalupe Peñaflor Galindo por facilitarme parte de sus materiales de silica-alumina, los cuales fueron parte fundamental de este trabajo.

Al Dr. Ricardo Navarro Mendoza y al Laboratorio de Microscopía Electrónica de Barrido del Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Fisicoquímicas y Estructura Molecular (LACAPFEM) UG-CONACYT sede Noria Alta por habernos proporcionado las micrografías SEM de los materiales.

Al Dr. Ramon Antonio Zárraga Núñez por facilitarme el estudio de RMN y el acceso al DSC.

A toda la coordinación del posgrado en química y a todos los profesores que me impartieron clases a lo largo de estos dos años de estudio.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico que me brindó a lo largo de mis estudios de maestría.

A mis compañeros y amigos de maestría, Lupita, Erika, Kevin, Chuy, Francisco, por todos los consejos, ayuda y amistad de su parte. A Fany, Wendy, Gaby y Paola por estar de tiempo completo en mi vida y ser parte de esta etapa más, que con su amistad y cariño la hicieron única e inolvidable.

RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo la optimización de la síntesis del polímero basado en silicio: Polimetilhidroxisiloxano (PDMS) mediante la técnica de síntesis por apertura de anillo catiónica, utilizando catalizadores heterogéneos sólidos y basando, todo el procedimiento, en un diseño de experimentos tipo factorial. La optimización y sustentación estadística de esta, y de cualquier otra síntesis, genera una serie de ventajas, como lo son: La reducción de costos y tiempos de síntesis, además de tener un amplio panorama de los factores que afectan a ésta, así como de la forma en que lo hacen; de forma tal, que modificando estos factores es posible producir nuevos materiales.

En el desarrollo de esta investigación, se trabajó con tres factores y dos niveles por cada uno de ellos (alto y bajo), los cuales fueron elegidos con base a trabajos previos realizados, a antecedentes bibliográficos y pruebas experimentales preliminares, donde se observa su efecto sobre el resultado final. Estos 3 factores fueron: La acidez del catalizador con niveles de 1 M y 2 M, la cantidad de bloqueador de cadena con niveles al inicio de la reacción y al final de esta y la cantidad de bloqueador de cadena con niveles de 0.16 mmol y 0.24 mmol. La influencia de estos tres factores se identificó midiendo el análisis de las propiedades del polímero sintetizado, que fueron: El grado de entrecruzamiento, las propiedades térmicas y mecánicas, así como el porcentaje de rendimiento de reacción. Los resultados de la estadística arrojaron que, para el rendimiento de la reacción solo afectaban, de forma considerable, los factores como el *tiempo de adición y de la cantidad de bloqueador de cadena*; donde, las condiciones ideales para obtener el mejor rendimiento de reacción fueron: Añadir el bloqueador de cadena al inicio en una cantidad de 0.16 mmol utilizando el catalizador ácido en una concentración de 1 M. Con respecto al grado de entrecruzamiento del PDMS, se obtuvo que los factores que tenían influencia sobre éste eran: El *tiempo de adición y cantidad de bloqueador de cadena*, así como la presencia de dos tipos de interacciones: 1) *tiempo de adición de bloqueador de cadena - acidez del catalizador* y 2) *tiempo de adición de bloqueador de cadena- cantidad de bloqueador de cadena*. Resaltar, que el PDMS con mayor densidad de entrecruzamiento se obtuvo añadiendo el bloqueador de cadena al inicio de la reacción en una cantidad de 0.16 mmol y utilizando un catalizador heterogéneo ácido a una concentración 2 M.

Índice

CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN.....	1
POLÍMEROS.....	1
<i>Antecedentes</i>	1
<i>Peso molecular de los polímeros</i>	3
CLASIFICACIÓN DE LOS POLÍMEROS.....	4
<i>Polímeros orgánicos</i>	6
<i>Polímeros Inorgánicos</i>	7
El caso de los Poligermanos.....	7
El caso de los Polifosfacenos.....	8
Polisilanos.....	9
Polisiloxanos.....	10
El Polimetilhidrosiloxano (PMHS).....	11
ALGUNOS MÉTODOS DE SÍNTESIS.....	11
<i>Polimerización por apertura de anillo</i>	13
Polimerización por apertura de anillo aniónica (AROP).....	15
Polimerización por apertura de anillo catiónica CROP.....	16
EL PROCESO DE CATÁLISIS.....	17
<i>La catálisis heterogénea</i>	18
<i>Catálisis heterogénea en ROP. Antecedentes</i>	19
<i>El uso de los sílico-aluminatos</i>	23
DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	24
Diseño factorial 2 ³	25
MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.....	27
<i>Fisorción de Nitrógeno BET</i>	27
<i>Determinación del grado de entrecruzamiento</i>	29
<i>Calorimetría Diferencial de Barrido</i>	30
<i>Reología</i>	31
<i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>	36
<i>Resonancia Magnética Nuclear</i>	37
<i>Resonancia Magnética Nuclear de ²⁹Si</i>	39
HIPÓTESIS.....	40
JUSTIFICACIÓN.....	40
OBJETIVO GENERAL.....	40
OBJETIVOS PARTICULARES.....	41
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	43
SÍNTESIS Y TRATAMIENTO ÁCIDO DEL CATALIZADOR DE SÍLICA-ALÚMINA.....	43
POLIMERIZACIÓN DEL D ₄ ^H MEDIANTE ROP CATIÓNICA.....	44
<i>Aleatorización de los experimentos</i>	47
POLIMERIZACIÓN DEL D ₄ ^H	49
<i>Materiales y Reactivos</i>	49
<i>Reacción de polimerización</i>	50
<i>Remoción del catalizador después de la polimerización</i>	51
CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.....	52
<i>Calorimetría Diferencial de Barrido DSC</i>	52

<i>Determinación de grado de entrecruzamiento por método de hinchamiento con solvente.</i>	53
<i>Determinación del rendimiento de reacción en porcentaje en peso.</i>	53
<i>Reología rotatoria</i>	54
<i>Fisorción de nitrógeno. Método BET.</i>	54
<i>Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).</i>	54
CAPÍTULO III. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN	57
<i>Propiedades Texturales por Fisorción de Nitrógeno BET de los catalizadores.</i>	57
<i>Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de los elastómeros.</i>	59
Espectroscopia de Dispersión de Energía EDS.	60
CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO.	61
ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).	62
REOLOGÍA CÍCLICA.	65
RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR Si ²⁹	68
ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS.	69
<i>Rendimiento de la reacción</i>	69
<i>Grado de entrecruzamiento.</i>	80
CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES	96
GRÁFICO RADIAL DE RESULTADOS.	97
APÉNDICE	99
BIBLIOGRAFÍA	106

Índice de figuras.

FIGURA 1. REPRESENTACIÓN GENERAL DE UN POLIFOSFACENO	8
FIGURA 2. CICLOSILOXANOS MÁS COMUNES D ₃ Y D ₄ .	14
FIGURA 3. PASOS DE LA POLIMERIZACIÓN POR APERTURA DE ANILLO.	16
FIGURA 4. PASO DE INICIACIÓN DE LA POLIMERIZACIÓN POR APERTURA DE ANILLO CATIONICA DE POLISILOXANOS	16
FIGURA 5. CRECIMIENTO DE LA CADENA DE LA POLIMERIZACIÓN POR APERTURA DE ANILLO CATIONICA DE POLISILOXANOS.	17
FIGURA 6. PASO DE TERMINACIÓN DE LA POLIMERIZACIÓN POR APERTURA DE ANILLO CATIONICA DE POLISILOXANOS.	17
FIGURA 7. REPRESENTACIÓN GEOMÉTRICA DEL DISEÑO FACTORIAL 2 ³ .	26
FIGURA 8. DEFORMACIÓN OSCILATORIA APLICADA A UN CUERPO.	32
FIGURA 9. MATERIAL VISCOELÁSTICO: ESFUERZO, DEFORMACIÓN Y DESFASE δ ENTRE AMBOS.	33
FIGURA 10. PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR DE SILICA-ALUMINA MEDIANTE REACCIÓN DE COPRECIPITACIÓN.	43
FIGURA 11. TRATAMIENTO ÁCIDO DEL CATALIZADOR.	44
FIGURA 12. DIAGRAMA DE ISHIKAWA PARA LA SÍNTESIS DE PMHS MEDIANTE CROP.	47
FIGURA 13. A) MONÓMERO D ₄ ^{H4} . B) BLOQUEADOR DE CADENA HMDS.	49
FIGURA 14. METODOLOGÍA DE LA REACCIÓN DE POLIMERIZACIÓN.	51
FIGURA 15. SISTEMA DE REACCIÓN ACOPLADO A REFRIGERANTES Y LÍNEA DE VACÍO.	51
FIGURA 16. ISOTERMAS DE ADSORCIÓN DE LOS CATALIZADORES SIN TRATAMIENTO ÁCIDO, CON TRATAMIENTO ÁCIDO 1 M Y CON TRATAMIENTO ÁCIDO 2 M.	57
FIGURA 17. MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO DE ELASTÓMEROS. A) FOTOGRAFÍA A 1000X, B) 500X, C) 7000X, D) 15000X DE RESOLUCIÓN.	59
FIGURA 18. ESPECTROSCOPIA DE DISPERSIÓN DE ENERGÍA EDS DE MUESTRA DEL ELASTÓMERO.	60
FIGURA 19. DSC DE DISTINTAS MUESTRAS REPRESENTATIVAS DE ELASTÓMEROS SINTETIZADOS.	61
FIGURA 20. FTIR CON ATR DE PUNTA DE DIAMANTE PARA LA MUESTRA DEL ELASTÓMERO SIN TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO..	62

FIGURA 21. FTIR CON ATR DE PUNTA DE DIAMANTE DE MUESTRA DEL ELASTÓMERO CON TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO A 170 °C.	63
FIGURA 22. FTIR CON ATR DE PUNTA DE DIAMANTE DE MUESTRA DEL ELASTÓMERO CON TRATAMIENTO TÉRMICO PREVIO A 270 °C.	63
FIGURA 23. GRÁFICAS DE MÓDULO DE ALMACENAMIENTO Y MÓDULO DE PÉRDIDA DE LOS ELASTÓMEROS 10 Y 20 CORRESPONDIENTES A LAS RÉPLICAS DE LA COMBINACIÓN DE SÍNTESIS 112.	65
FIGURA 24. GRÁFICAS DE MÓDULO DE ALMACENAMIENTO Y MÓDULO DE PÉRDIDA DE LOS ELASTÓMEROS 15 Y 21 CORRESPONDIENTES A LAS RÉPLICAS DE LA COMBINACIÓN DE SÍNTESIS 222.	66
FIGURA 25. GRÁFICAS DE MÓDULO DE ALMACENAMIENTO Y MÓDULO DE PÉRDIDA DE LOS ELASTÓMEROS 17 Y 01 CORRESPONDIENTES A LAS RÉPLICAS DE LA COMBINACIÓN DE SÍNTESIS 111.	67
FIGURA 26. GRÁFICAS DE MÓDULO DE ALMACENAMIENTO Y MÓDULO DE PÉRDIDA DE LOS ELASTÓMEROS 12 Y 07 CORRESPONDIENTES A LAS RÉPLICAS DE LA COMBINACIÓN DE SÍNTESIS 121 Y 122 RESPECTIVAMENTE.	67
FIGURA 27. RMN EN ESTADO SÓLIDO DE ²⁹ Si DEL ELASTÓMERO DE PMHS.	68
FIGURA 28. PERFIL DE PREDICCIÓN PARA PORCENTAJE DE RENDIMIENTO.	72
FIGURA 29. GRÁFICA DE CUBO PARA PORCENTAJE DE RENDIMIENTO DE REACCIÓN.	73
FIGURA 30. PERFILES DE INTERACCIÓN PARA PORCENTAJE DE RENDIMIENTO DE REACCIÓN.	74
FIGURA 31. COMPROBACIÓN GRÁFICA DEL SUPUESTO DE NORMALIDAD.	78
FIGURA 32. COMPROBACIÓN GRÁFICA DEL SUPUESTO DE HOMOGENEIDAD.	79
FIGURA 33. COMPROBACIÓN GRÁFICA DEL SUPUESTO DE INDEPENDENCIA.	80
FIGURA 34. PERFIL DE PREDICCIÓN PARA GRADO DE ENTRECruzAMIENTO.	83
FIGURA 35. GRÁFICA DE CUBO DE MEDIAS DEL GRADO DE ENTRECruzAMIENTO Y CONDICIONES DE REACCIÓN.	84
FIGURA 36. PERFILES DE INTERACCIÓN DE LAS VARIABLES DE REACCIÓN Y EL GRADO DE ENTRECruzAMIENTO.	85
FIGURA 37. COMPROBACIÓN GRÁFICA DEL SUPUESTO DE NORMALIDAD.	92
FIGURA 38. COMPROBACIÓN GRÁFICA DEL SUPUESTO DE HOMOGENEIDAD.	93
FIGURA 39. COMPROBACIÓN GRÁFICA DEL SUPUESTO DE INDEPENDENCIA.	94
FIGURA 40. GRÁFICO RADIAL. COMBINACIONES DE SÍNTESIS VS RENDIMIENTO DE REACCIÓN Y GRADO DE ENTRECruzAMIENTO... ..	97

Índice de tablas

TABLA 1: HIDROCARBUROS COMUNES Y SUS APLICACIONES SEGÚN EL NÚMERO DE CARBONOS (SPERLING, 2006)	2
TABLA 2. FACTORES Y NIVELES DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS.	46
TABLA 3. ORDEN DE CORRIDAS EXPERIMENTALES CON CÓDIGO DE COLORES ALEATORIZADA EN JMP IN 4.	48
TABLA 4. MATERIALES Y REACTIVOS PARA LA POLIMERIZACIÓN DEL D ₄ ^H	49
TABLA 5. MUESTRAS ANALIZADAS POR FISORCIÓN DE NITRÓGENO BET.	54
TABLA 6. PROPIEDADES TEXTURALES DE LOS CATALIZADORES.	58
TABLA 7. PORCENTAJE DE RENDIMIENTO DE REACCIÓN.	69
TABLA 8. PROMEDIO DE PORCENTAJE DE RENDIMIENTO DE CADA COMBINACIÓN.	70
TABLA 9. ANÁLISIS DE VARIANZA DEL PORCENTAJE DE RENDIMIENTO.	71
TABLA 10. ANOVA REDUCIDO PARA EL PORCENTAJE DE RENDIMIENTO.	71
TABLA 11. PRUEBA T DE STUDENT COMPARANDO LAS MEDIAS DEL FACTOR "TIEMPO DE ADICIÓN DEL BLOQUEADOR DE LA CADENA".	76
TABLA 12. PRUEBA T DE STUDENT COMPARANDO LAS MEDIAS DEL FACTOR "CANTIDAD DEL BLOQUEADOR DE LA CADENA".	77
TABLA 13. GANANCIA DE PESO DEL ELASTÓMERO HINCHADO CON TOLUENO.	81
TABLA 14. ANÁLISIS DE VARIANZA DE GRADO DE ENTRECruzAMIENTO.	82
TABLA 15. ANOVA REDUCIDO PARA GRADO DE ENTRECruzAMIENTO.	82
TABLA 16. PRUEBA T DE STUDENT COMPARANDO LAS MEDIAS DEL FACTOR "TIEMPO DE ADICIÓN DEL BLOQUEADOR DE LA CADENA".	87
TABLA 17. PRUEBA T DE STUDENT COMPARANDO LAS MEDIAS DEL FACTOR "CANTIDAD DEL BLOQUEADOR DE LA CADENA".	88

TABLA 18. PRUEBA T DE STUDENT COMPARANDO LAS MEDIAS DE LA INTERACCIÓN DOBLE DE LOS FACTORES “TIEMPO DE ADICIÓN DE BLOQUEADOR DE CADENA * CANTIDAD DE BLOQUEADOR DE CADENA”	89
TABLA 19. PRUEBA T DE STUDENT COMPARANDO LAS MEDIAS DE LA INTERACCIÓN DOBLE DE LOS FACTORES “TIEMPO DE ADICIÓN DE BLOQUEADOR DE CADENA * ACIDEZ DE TRATAMIENTO DEL CATALIZADOR”	90

Índice de ecuaciones.

Ec. 1. $GeCl_4 + RMgX \rightarrow R_4Ge$	8
Ec. 2. $R_4Ge + GeCl_4 \rightarrow R_2GeCl_2$	8
Ec. 3. $SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO$	12
Ec. 4. $Si + 2Cl_2 \rightarrow SiCl_4$	12
Ec. 5. $SiCl_4 + 2RMgX \rightarrow R_2SiCl_2 + 2MgClX$	12
Ec. 6. $Si + 2RCl \rightarrow R_2SiCl_2$	12
Ec. 7. $Me_2SiCl_2 + 2H_2O - 2HCl \rightarrow Me_2SiOH_2$	13
Ec. 8. $nMe_2Si(OH)_2 - nH_2O \rightarrow (Me_2SiO)_n$	13
Ec. 9. $Ganancia\ de\ peso\ \% = \frac{MII - MI}{MI} * 100, MII \geq MI$	30
Ec. 10. $\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t)$	32
Ec. 11. $\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta)$	32
Ec. 12. $\sigma = \gamma_0 (G' \text{sen} \omega t + G'' \text{cos} \omega t)$	33
Ec. 13. $G' \omega = \omega_0 \int_0^\infty G \text{sen} \omega s \, ds$	33
Ec. 14. $G'' \omega = \omega_0 \int_0^\infty G \text{cos} \omega s \, ds$	33
Ec. 15. $\sigma = \sigma_0 (\text{cos} \delta \text{sen} \omega t + \text{sen} \delta \text{cos} \omega t)$	34
Ec. 16. $G' = \sigma_0 \gamma_0 \text{cos} \delta$	34
Ec. 17. $G'' = \sigma_0 \gamma_0 \text{sen} \delta$	34
Ec. 18. $\text{tg} \delta = \frac{G''}{G'}$	34
Ec. 19. $\eta^* = \eta' - i\eta''$	35
Ec. 20. $\eta' = G'' \omega$	35
Ec. 21. $\eta'' = G' \omega$	35
Ec. 22. $\Delta E = \gamma h 2\pi B_0$	38
Ec. 23. $Ganancia\ de\ peso\ \% = \frac{MII - MI}{MI} * 100, MII \geq MI$	53

GLOSARIO

- **Adsorción:** Atracción y retención de gases, vapores o líquidos en la superficie de un sólido.
- **ANOVA:** Análisis de Varianza. Método estadístico para comparar una hipótesis nula frente a hipótesis alternativa.
- **AROP:** Polimerización por Apertura de Anillo Aniónica por sus siglas en inglés.
- **Back-biting:** Fenómeno termodinámico en el cual algún extremo de una cadena polimérica se ancla en algún sitio de la misma cadena formando ciclos estables y disminuyendo su longitud.
- **Carburo de silicio:** Cerámico abrasivo a base de 30% C y 70% Si, con elevada dureza, propiedades refractarias, alta resistencia a la oxidación y temperaturas elevadas, usado comúnmente para pulir materiales.
- **Compósitos:** Materiales formados por la unión de dos o más materiales para conseguir la combinación de propiedades individuales y obtener propiedades aumentadas.
- **CROP:** Polimerización por Apertura de Anillo Catiónica por sus siglas en inglés.
- **D:** Se dice de un átomo de Si con dos sitios disponibles en su estructura para enlazarse.
- **D₄^H:** Tetrahidroxitetrametilsiloxano. Monómero cíclico de siloxano.
- **Depolimerización:** Degradación de un polímero debido a la separación de enlaces de las moléculas que forman sus cadenas.
- **Desorción:** Fenómeno por el cual un gas abandona un sólido cuando este alcanza cierta temperatura y presión de vapor.
- **Dispersión de luz:** Técnica de análisis de materiales no invasiva establecida para medir el tamaño y distribución de moléculas y partículas inferiores a 1 nm.
- **DSC:** Calorimetría Diferencial de Barrido (por sus siglas en inglés).
- **EDS:** Barrido de Energía de Dispersión (por sus siglas en inglés)
- **Elastómero:** Polímero cuya característica principal es la elasticidad pudiendo incluso, recuperar su forma luego de someterse a un esfuerzo.

- **Electrofotografía:** Proceso de impresión en el que la información de la imagen recibida en forma de señales electrónicas se convierte en un campo electrostático que se almacena en un material dieléctrico fotoconductor. Esa imagen latente se deposita en una superficie con partículas de colorante cargadas, convirtiéndose en permanente después de un proceso de fijado.
- **Envenenamiento de catalizador:** Desactivación o disminución de la actividad de un catalizador causado por especies químicas o impurezas que se adhieren en los sitios activos.
- **Enzimática:** Conjunto de reacciones mediadas o catalizadas por enzimas.
- **Error experimental:** Desvió del valor calculado de una magnitud física con relación al valor real. Dependen de distintos factores, como el procedimiento y la tecnología que se utiliza para medir.
- **Fisisorción:** Forma física de adsorción debida a fuerzas débiles generalmente de Van der Waals. Fenómeno por el cual un compuesto se adhiere a una superficie, y en el que la especie adsorbida conserva su naturaleza química.
- **Fotoresistores:** Componente electrónico cuya resistencia disminuye con el aumento de la intensidad de la luz incidente.
- **Hot spots:** Sitios específicos de una superficie donde hay un incremento de temperatura elevado.
- **kDa:** kilo Dalton. Un Dalton es la unidad de medida utilizada en el ámbito de las macromoléculas y equivalente a 1 g/mol.
- **M:** Se dice de un átomo de Si con 3 sitios disponibles en su estructura para formar enlaces.
- **Macromolécula:** Es una molécula de gran tamaño creada comúnmente por la polimerización de subunidades más pequeñas llamadas monómeros. Por ejemplo, proteínas, carbohidratos, plásticos, fibras sintéticas.
- **Microlitografía:** Proceso para grabar figuras y/o patrones en un material fotosensible, cambiando sus propiedades químicas al exponerse a rayos UV. Técnica ampliamente utilizada en la industria de los semiconductores.
- **Mn:** Peso molecular numeral.
- **Mv:** Peso molecular viscoso.

- **Mw:** Peso molecular pesado.
- **PDMS:** Polidimetilsiloxano.
- **PMHS:** Polimetilhidroxisiloxano.
- **Polimerización:** Es una reacción química por la cual los reactivos, monómeros (compuestos de bajo peso molecular), forman enlaces químicos entre sí para dar lugar a una macromolécula de alto peso molecular.
- **ROP:** Polimerización por apertura de anillo por sus siglas en inglés.
- **Rpm:** Revoluciones por minuto.
- **SC_E:** suma de cuadrados. Es una medida de desviación con respecto a la media. Se calcula como la suma de los cuadrados de las diferencias con respecto a la media.
- **Temperatura de transición vítrea:** La temperatura de transición vítrea (T_g) es la temperatura en la cual los polímeros se reblandecen. Pasan de un estado duro-rígido a un estado más gomoso-elástico-flexible.
- **TMS:** Tetrametilsilano.
- **Topoquímica:** Relativo a la orientación de las moléculas.
- **Ultracentrífuga:** Centrifugadora optimizada para girar su rotor a velocidades muy elevadas, capaces de generar velocidades de hasta 100,000 rpm.
- **Viscosidad:** Es la resistencia que tienen las moléculas que conforman un líquido para separarse unas de otras, es decir, es la oposición de un fluido a deformarse debido a las fuerzas de adhesión entre moléculas.

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Capítulo I. Introducción.

Polímeros

Antecedentes

En un principio la gran mayoría de los polímeros sintéticos nacieron en los mejores laboratorios industriales del mundo debido a la necesidad de hacer y entender nuevos tipos de plásticos, cauchos, adhesivos, fibras y recubrimientos, entre otros. Posteriormente, el interés por los polímeros llega al ámbito académico. Por sus orígenes, la ciencia de los polímeros tiende a ser más multidisciplinaria que otras ciencias, combinando química, ingeniería química, ciencia de los materiales y otras áreas afines.

Químicamente, un polímero es una mezcla de grandes cadenas donde cada una de ellas posee un alto peso molecular, comúnmente rondando los cientos o miles de gramos por mol, debido a los altos grados de concatenación de sus unidades repetitivas (monómeros). Por esta razón, a las cadenas poliméricas, también se les conoce como macromoléculas. (Sperling, 2006).

Normalmente, los átomos que constituyen el esqueleto de las cadenas poliméricas contienen grupos laterales, comúnmente dos. Estos grupos laterales pueden ser de muy diverso tipo de estructura molecular, desde la más pequeña como el hidrógeno hasta moléculas cíclicas o cadenas alquílicas muy largas. La adición, eliminación o modificación de estos grupos laterales es una de las formas sintéticas de modificar y mejorar las propiedades de un polímero, esto es, funcionalizándolo en sus grupos laterales para así atribuirle o modificarle una amplia gama de propiedades (Robert West, 2005).

Las cadenas poliméricas o macromoléculas están formadas por pequeñas moléculas repetidas (monómeros) que están conectadas mediante enlaces covalentes. En el polímero, cada macromolécula es una entidad o unidad, no es un agregado. Cuando se cambia el medio o disolvente donde se encuentran las macromoléculas, sus propiedades en disolución también cambian, pero no deja de ser una macromolécula, al menos que los enlaces covalentes de sus partes se rompan (degradación polimérica).

Básicamente, existen dos tipos de macromoléculas: Los llamados polímeros sintéticos y los polímeros naturales. Los polímeros sintéticos son aquellos que no son sintetizados por la naturaleza; esto es, son materiales sintetizados por el hombre. Por otro lado, por ejemplo, los

polímeros biológicos (Biopolímeros) esencialmente son sintetizados por la naturaleza, pero algunos de ellos también pueden ser sintetizados en un laboratorio. Los polímeros sintéticos suelen tener cadenas muy flexibles; esto es, generalmente las cadenas poliméricas no son rígidas. Las cadenas de los polímeros biológicos son más ordenadas y por lo general más rígidas. La rigidez de una cadena polimérica en general depende de la naturaleza de esta y del ambiente o medio en donde se encuentre, esto es, del tipo de interacción con otras moléculas. Hoy en día, gracias a la avanzada en la ciencia de los polímeros y de los materiales, se pueden diseñar macromoléculas sintéticas con las mismas formas caprichosas, tales como las de tipo hélice de una proteína o cualquier otro polímero biológico, por lo que la obtención de esta forma de cadenas “caprichosas” ya no es exclusiva de su naturaleza. (SUN, 2004).

El comportamiento o naturaleza de un polímero se puede entender con mayor claridad cuando se entiende el comportamiento de las pequeñas moléculas que lo componen, extrapolando los resultados en el límite de un peso molecular muy alto. Por ejemplo, la serie de los alcanos, donde los compuestos más comunes son el metano (CH_4), etano (C_2H_6), y propano (C_3H_8). Nótese, que toda la familia tiene la fórmula general $\text{H}-(\text{CH}_2)_n-\text{H}$ donde n es el número de grupos CH_2 el cual, incluso, puede estar presente en un orden de miles de grupos. A temperatura ambiente, los primeros cuatro compuestos de la serie se encuentran en estado gaseoso. Conforme se incrementa el peso molecular, la viscosidad de los compuestos también lo hace y sus aplicaciones, por supuesto, pueden cambiar drásticamente. En la siguiente tabla se muestran varios materiales de la familia de los alcanos, de la serie de polietileno y como sus propiedades van cambiando conforme su peso molecular va en aumento:

Tabla 1: Hidrocarburos comunes y sus aplicaciones según el número de carbonos (Sperling, 2006)		
Numero de carbonos en la cadena principal	Estado físico del material y propiedad característica	Aplicaciones
1-4	Gas simple	Gas combustible
5-11	Líquido simple	Gasolina

9-16	Líquido semi-viscoso	Queroseno
16-25	Líquido de alta viscosidad	Aceite y grasa
25-50	Sólido cristalino	Parafina cera de velas
50-1000	Sólido semicristalino	Cartones de leche, adhesivos y recubrimientos
1000-5000	Plástico sólido con alta resistencia al impacto	Botes y contenedores de polietileno
$3-6 \times 10^5$	Fibras	Guantes quirúrgicos, vestiduras antibalas

Peso molecular de los polímeros

Los polímeros están conformados por una mezcla de cadenas poliméricas de diferente peso molecular o tamaño, por lo que se habla más bien de una distribución de pesos moleculares y de un valor promedio del peso molecular (excepto las proteínas) y no de un valor absoluto. Cuando se cuestiona ¿cuál es el peso molecular mínimo para poder hablar de un material polímero?, existen varios puntos de vista, pero gran parte de los estudiosos de los polímeros coinciden en la cifra de alrededor de los 25,000 g/mol (Dalton), ya que este es el peso molecular mínimo requerido para que el material polimérico presente buenas propiedades fisicoquímicas y mecánicas.

La distribución de pesos moleculares en un polímero, en un inicio, puede ser determinada a través del método de síntesis. Esta distribución puede ser ancha o angosta dependiendo de la estructura química de los monómeros que constituyen la cadena principal del polímero y del método de síntesis. También puede ser modificada mediante reacciones químicas subsecuentes, como las originadas a través de un proceso de degradación o bien por un fraccionamiento de las cadenas mediante procesos analíticos o mediante la purificación por extracción utilizando algún tipo de disolvente apropiado.

Entonces, el peso molecular (M_w) de un polímero es, en general, expresado con un valor promedio. Los cuatro valores promedio más comúnmente utilizados para el peso molecular son: El peso molecular numérico (M_n) (obtenido mediante la medición de propiedades coligativas), peso molecular pesado (M_w) (obtenido mediante dispersión de luz), peso

molecular Z (M_z) (resultado de mediciones de ultra centrifugación) y peso molecular viscoso (M_v) (mediante mediciones de viscosidad de disoluciones). Estos promedios pueden ser obtenidos individualmente utilizando diferentes técnicas experimentales para cada una. La técnica de cromatográfica por exclusión de tamaños mediante permeación en gel (GPC) es ahora muy utilizada para obtener las mediciones de la distribución de pesos moleculares. La distribución de pesos moleculares o polidispersidad (PDI) es la relación entre los dos tipos de pesos moleculares, M_w/M_n , donde M_w siempre será mayor o igual a M_n . Un valor de PDI cercano a 1 indica que la mayoría de las cadenas que conforman el polímero son de la misma longitud y peso. En un polímero con una PDI alta estaría hablando de un material formado por una gran cantidad de cadenas poliméricas de distintos tamaños. En polímeros termoplásticos se prefiere una baja PDI para procesos de moldeo de piezas y alta para procesos de extrusión.

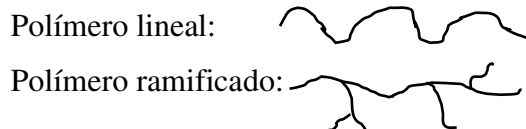
En todos los polímeros, el peso molecular (M) y sus distribuciones tienen importantes efectos sobre las propiedades y potenciales aplicaciones del material. Generalmente algunas propiedades, como la fuerza de tensión, se incrementan conforme aumenta M y tiende a estabilizarse a valores altos de M . Un comportamiento similar es observado en base al valor de la viscosidad, la cual se puede incrementar en función del M_w hasta 3.4 veces para un M suficientemente alto. Estas propiedades no siempre son deseadas, ya que un alto valor en M dificulta el procesamiento y manejo industrial del material polimérico, pero a la vez puede conferirle propiedades mecánicas y térmicas muy interesantes y de alto valor agregado, por lo que dependiera de las propiedades y el uso que se le quiera dar al material, considerar este aspecto del procesamiento.

Clasificación de los polímeros

Para el área de los polímeros existe una gran variedad de clasificaciones dependiendo del criterio que se utilice para englobarlos, como, por ejemplo, por su naturaleza, por sus propiedades, por el acomodamiento de cadena, por el acomodamiento de los monómeros, etc. Las clasificaciones más comúnmente utilizadas son:

- 1) Por su origen.

- a) Polímeros Naturales: Como bien lo dice el nombre, son aquellos polímeros que se sintetizan en la naturaleza (reino vegetal y animal); por ejemplo, proteínas, polisacáridos, algodón, caucho, seda, madera, quitina, etc.
 - b) Polímeros Sintéticos: Son los que se obtienen mediante una síntesis realizada en algún laboratorio o industria a partir de monómeros o moléculas pequeñas; por ejemplo, el polietileno, poliéster, poliestireno, nylon, polidimetilsiloxano (silicona), etc.
- 2) En base al tipo de monómeros.
- a) Homopolímeros: Son polímeros formados por la repetición de unidades monoméricas idénticas. Ejemplos como el polietileno y el poliestireno. La representación esquemática de un homopolímero es: A~A-A-A-A-A-A-.....A~
 - b) Copolímeros: Sus cadenas poliméricas están constituidos por dos o más monómeros diferentes. Ejemplos como la seda natural y la baquelita. La representación de un copolímero es: ~A-A-A-B-B-A-B-B-B-A-B-A~. Dentro de los copolímeros, se encuentra la siguiente clasificación:
 - i. Al azar: Los monómeros están ordenados en una secuencia desordenada a lo largo de la cadena principal. ~A-A-B-A-B-B-B-A-A-B-A-A-A-A-B~
 - ii. Alternados. Monómeros concatenados en forma alternada. ~A-B-A-B-A-B~
 - iii. En bloques. Monómeros relativamente largos de cada uno de los monómeros. ~A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-A-A-A-A-A~
 - iv. Injerto. Polímero donde la cadena principal está conformada por un solo tipo de monómero, mientras que en sus ramificaciones laterales se encuentran las otras especies de monómeros con estructuras químicas diferentes.
- 3) Según su forma espacial.
- a) Lineales: Formados cuando el monómero que lo origina solo tiene dos puntos de unión, de modo que la polimerización ocurre en una sola dirección y en ambos sentidos, generando una cadena lineal.
 - b) Ramificados: Se forman cuando el monómero que lo conforma tiene tres o más puntos de unión, de forma tal que la polimerización puede ocurrir en las tres dimensiones del espacio.



- 4) En base a su comportamiento térmico.
- a) Termoestable: Son polímeros, que una vez que se han moldeado, o no se pueden fundir y volver a moldear porque no se ablandan cuando se calientan, sino que comienzan a descomponerse, volviéndolos materiales no reciclables. Esta propiedad se debe a que sus cadenas poliméricas están interconectadas por medio de ramificaciones que son más cortas que las cadenas poliméricas principales, esto es, está presente un entrecruzamiento. Ejemplo de estos materiales son el PVC entrecruzado, plexiglás y el caucho vulcanizado de las llantas.
 - b) Termoplásticos: Son materiales rígidos a temperatura (T) ambiente, pero se vuelven blandos y moldeables al elevar la T, por lo que se pueden fundir y moldear varias veces sin que por ello cambien sus propiedades, por ejemplo: PE, PP, PS, PMMA, PET, PTFE (teflón) y nylon.
- 5) Por la naturaleza de sus cadenas.
- a) Orgánicos: Son polímeros donde su cadena principal consiste en átomos de carbono, y en ocasiones con algunos heteroátomos tales como oxígeno y nitrógeno.
 - b) Inorgánicos: Son polímeros cuyo esqueleto principal no tiene la presencia de átomos de carbono y están conformados principalmente de elementos inorgánicos como el silicio, fósforo, oxígeno y nitrógeno.

Polímeros orgánicos

Una gran cantidad de productos básicos y artefactos que son utilizados en la vida moderna, como son la tecnología electrónica, películas o empaques, elastómeros, materiales estructurales de polímero, industria automotriz, tecnología aeronáutica e incluso en el área de la medicina están constituidos por materiales poliméricos. Mencionar, que estos materiales y tecnologías son en su gran mayoría de origen orgánico, esto es, su cadena principal está conformada por átomos de carbono concatenados entre sí o separados por heteroátomos como oxígeno o nitrógeno. Estos polímeros, generalmente, son derivados del petróleo y menos frecuentemente de plantas, animales o microorganismos. La mayoría de estos polímeros orgánicos tienen una serie de propiedades y ventajas que los han hecho ampliamente explotables, tanto que hoy en día es difícil no tener cerca algún producto o material hecho de estos polímeros. Entre las propiedades destacables que tienen son: La fácil

procesabilidad, esto es, la mayoría de ellos son termoplásticos, con lo cual solamente se requiere de T, presión y un molde para darle la forma que se requiere, tienen una muy buena relación resistencia / densidad, donde, por ejemplo, la industria automotriz y aeronáutica han aprovechado esta propiedad para disminuir el peso de sus productos finales mejorando el rendimiento motriz y bajando sus costos de producción y operación.

Cabe mencionar, que no todos los aspectos sobre estos materiales son aspectos positivos, sino que también poseen una serie de desventajas como son: La total dependencia de la industria petrolera, por lo que están sujetos a las alzas y bajas de los precios del hidrocarburo, poseen en su mayoría bajas T de reblandecimiento y degradación, por lo que sus aplicaciones se ven limitadas, también son fácilmente degradables por oxígeno, ozono y radiación Uv, son altamente solubles en la mayoría de disolventes comerciales y sus residuos y desechos constituyen uno de los grandes problemas ambientales existentes hoy en día debido a su nula reincorporación a la biosfera y la alta volatilidad y toxicidad de los subproductos de su descomposición y combustión (Robert West, 2005).

Polímeros Inorgánicos

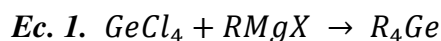
Debido a esta serie de desventajas que presentan los polímeros orgánicos, es que la ciencia y la industria han enfocado sus esfuerzos en buena medida al estudio y mejoramiento de los polímeros inorgánicos, esto es, de los polímeros donde su esqueleto o cadena principal está formado por átomos concatenados que no sean carbono; en su lugar se emplean elementos inorgánicos tales como el silicio, germanio, fósforo, estaño, entre otros o una combinación de estos. Dentro de la tabla periódica se puede observar que al menos la mitad de aproximadamente cien elementos estables, tienen una química que les permite incorporarse a estructuras macromoleculares.

Los elementos más estudiados y aplicados en el campo de los polímeros inorgánicos son los pertenecientes a la serie del llamado “grupo principal” de la tabla periódica, esto es, los que se encuentran en los grupos: III, IV, V y VI, y cuyo algunos de los elementos son: El silicio, el fósforo, el germanio, el estaño.

El caso de los Poligermanos

La cadena principal de estos polímeros inorgánicos se encuentra constituida por átomos concatenados de germanio y cuyas características y propiedades fisicoquímicas son similares

a sus homólogos basados en silicio, en particular de los polisilanos. Se han sintetizado exitosamente Poligermanos con grupos laterales n-butil y unos cuantos copolímeros que contienen grupos silano (Robert West, 2005) .Los monómeros para esta polimerización son generalmente preparados mediante reactivos de Grignard partiendo, por ejemplo, del tetracloruro de germanio (GeCl_4) (ver Ec. 1.).



El producto resultante (R_2GeCl_2) puede ser polimerizado mediante una reacción de Wurtz en presencia de sodio. Para este monómero en específico, se han sintetizado polímeros de peso molecular de hasta medio millón de Daltons y con una polidispersidad relativamente angosta, con índices aproximados menores a 2. Debido a que la síntesis de estos polímeros es costosa y no tiene una ventaja considerable en comparación con sus homólogos de silicio, no se les presta demasiado interés tecnológico, aunque actualmente si se usan en algunas aplicaciones en la microlitografía.

El caso de los Polifosfacenos

Se puede decir que estos polímeros comprenden la familia que contiene la mayor cantidad de macromoléculas inorgánicas sintetizadas. Existen al menos 700 polímeros reportados, con propiedades fisicoquímicas muy similares o superiores a los polímeros sintéticos orgánicos conocidos hasta ahora.

La estructura general de un polifosfaceno consiste en átomos alternados de nitrógeno y fosforo, con dos grupos sustituyentes R unidos a cada átomo de fosforo (ver **Figura 1.**). Los grupos sustituyentes comúnmente son moléculas orgánicas, organometálicas o unidades inorgánicas.

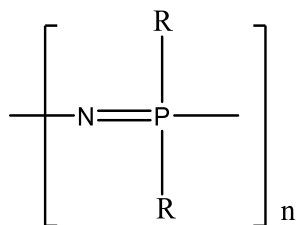


Figura 1. Representación general de un polifosfaceno.

Cada cadena macromolecular puede contener entre 100 a 15,000 o más unidades repetidas de extremo a extremo de la cadena polimérica, lo cual significa que los pesos moleculares (dependiendo también de los grupos sustituyentes) van de entre los 2 a 10 millones de Daltons. A pesar de que la representación de estas cadenas involucra un enlace doble alternado por uno simple se ha visto y medido experimentalmente que las longitudes de enlace son iguales o cercanamente iguales entre sí.

Las aplicaciones de estos polímeros son especialmente de alta tecnología, por ejemplo, existen variantes resistentes al fuego, a altas temperaturas, al paso de la corriente eléctrica, así como aislantes acústicos. Sus principales aplicaciones han sido en la elaboración de fibras textiles no flamables, biomateriales, sistemas de liberación controlada de drogas, hidrogeles, membranas y materiales ópticos (Robert West, 2005).

Polisilanos.

Los Polisilanos son polímeros cuya cadena principal está conformada exclusivamente por enlaces entre átomos de silicio, a diferencia de otros polímeros inorgánicos como los polisiloxanos o polifosfacenos que son heteroatómicos en su cadena principal.

Estos enlaces Si-Si les aportan a estos materiales muchas de sus singularidades, por ejemplo, la deslocalización electrónica sigma, la cual le proporciona propiedades electrónicas y ópticas muy particulares. El único uso comercial que hoy en día tienen es como precursores para la elaboración de cerámicos de carburo de silicio.

Al igual que los polisiloxanos, sus homólogos, los polisilanos poseen intrínsecamente una buena estabilidad térmica (alrededor de los 300 °C), son inertes a la degradación por oxígeno y solo medianamente susceptibles a la hidrólisis. A pesar de esto tienen un punto débil que los vuelve muy poco útiles en el área de los materiales y son altamente susceptibles a la luz ultravioleta. A pesar de esta desventaja, se siguen investigando para aplicaciones de alta tecnología como fotoresistores de acción ultravioleta para microelectrónicos, como fotoconductores en electrofotografía y en tecnología óptica de láser.

Otra particularidad de los Polisilanos con alta simetría y cristalinidad, como lo son el polidimetilsilano ($(\text{Me}_2\text{Si})_n$), el polidietilsilano ($(\text{Et}_2\text{Si})_n$) y los polidiarilsilanos como el polidifenilsilano ($(\text{Ph}_2\text{Si})_n$), es que son insolubles en prácticamente todos los solventes

orgánicos conocidos, esto limita en gran medida sus aplicaciones y su apropiado estudio. Sin embargo, al ir sustituyendo los grupos laterales por heteroátomos, es decir, disminuyendo la simetría y cristalinidad, la solubilidad en solventes orgánicos aumenta.

Polisiloxanos

Hoy en día, es uno de los polímeros inorgánicos más estudiados, producidos industrialmente y utilizados en tecnología. Debido a la naturaleza del enlace siloxano (O-Si-O), estos materiales poseen enlaces más energéticos, a diferencia del enlace Si-Si, y altamente flexibles, considerablemente mayor que los enlaces entre carbono y carbono. Estas propiedades permiten generar materiales resistentes a la degradación por oxígeno, a la fotodegradación por irradiación UV y a la termo-degradación ante la presencia de altas temperaturas, además de poseer una alta biocompatibilidad. Actualmente son de gran relevancia en el área de los recubrimientos, lubricantes de alto rendimiento e implantes biomédicos con alta biocompatibilidad (Robert West, 2005).

Las cadenas de polisiloxano están formadas por la concatenación alternada de átomos de silicio y oxígeno, donde el silicio tiene dos sitios disponibles para anclar dos grupos sustituyentes, mientras que el oxígeno permanece “libre”. El polímero más significativo, y, por ende, el más estudiado de esta familia es el polidimetilsiloxano (PDMS), el cual contiene dos grupos sustituyentes CH₃ en cada átomo de silicio. La naturaleza del enlace Si-O, le proporciona al polímero una rigidez y flexibilidad torsional única en estos materiales, por lo que sus propiedades son significativamente diferentes, inusuales y, en varios casos, superiores a las de sus homólogos orgánicos, por esta razón, siguen siendo un importante caso de estudio básico y tecnológico. En adición a lo anterior, varias de sus propiedades fisicoquímicas y comportamiento, sobre todo en disolución, son todavía impredecibles.

Algunas de las propiedades importantes y consideradas como inusuales del polidimetilsiloxano son:

1. Temperatura de transición vítrea (temperatura a la cual el polímero se reblandece) muy baja (-123 °C).
2. Alta hidrofobicidad.
3. Alta estabilidad térmica.
4. Baja tensión superficial.

5. Poca variación de su viscosidad como función de la T.
6. Alta permeabilidad a los gases.
7. No toxico y atamente biocompatible.

Estas atractivas e inusuales propiedades han hecho que se produzcan alrededor de las 800,000 toneladas métricas de PDMS al año, con un valor comercial de 4 billones de dólares, desarrollando productos como aislantes de alta temperatura, aplicaciones antiespumantes en el área alimenticia y cosmética, biotransplantes, lentes de contacto, dispositivos liberadores de fármacos, elastómeros flexibles, productos de cuidado personal entre muchos otros usos (Chandrasekhar, 2005). Ésto hace al PDMS uno de los materiales que han generado las mayores ganancias económicas en la industria de los polímeros sintéticos.

El Polimetilhidrosiloxano (PMHS).

Otro de los polisiloxanos de gran interés en la industria es el PMHS, el cual es un intermediario muy útil en la preparación de materiales en base al silicón de alto valor agregado; esto, debido a su fácil funcionalización mediante reacciones de hidrosililación con moléculas vinílicas. Este hidruro de silicona se utiliza en la síntesis orgánica como agente reductor, en síntesis, de materiales cerámicos, en tecnología de micro-extracción de fase sólida, en la elaboración de polímeros cristalinos líquidos de cadena lateral y poli-electrólitos (Yuewen Huang, 2010). También cuenta con una gran variedad de usos en la industria textil como recubrimiento hidrófobo y como suavizante de telas. Uno de los puntos clave, y que le provee un gran valor a este polímero, es la alta reactividad química que tiene el hidrogeno enlazado al silicio, interaccionando con una gran variedad de sustancias químicas, como son: Alcoholes, aldehídos, cetonas, olefinas, catalizadores ácidos, bases y silanoles. También en metales como: Zinc, estaño, cromo, cobalto, níquel y platino, también es posible catalizar en la reacción con el agua, silanol o alcohol (Corning, 2017).

Algunos métodos de síntesis

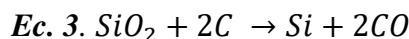
Los polisiloxanos son obtenidos en la industria principalmente por dos vías, la policondensación y la polimerización por apertura de anillo (ROP). Estas rutas de síntesis se han estudiado a detalle durante varios años (Oskar Nuyken, 20013), (France Patente n° 65586447, 2003), por ejemplo, está patente trata de la policondensación hidrolítica de

diclorosilanos sustituidos y la polimerización por apertura de anillo (ROP) de monómeros cíclicos de siloxanos, dentro de la cual existen dos tipos de ROP, según la naturaleza de la reacción: una de tipo catiónica, en la que se utiliza un catalizador ácido y otra del tipo aniónica donde se hace uso de un catalizador básico.

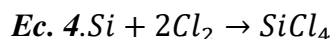
Policondensación

El silicio es el segundo elemento químico más abundante que se encuentra en la corteza terrestre (25.8 %), solo después del oxígeno (49.4 %). Con la desventaja, a diferencia del carbono, que el Si no se presenta en la naturaleza de forma elemental, sino en forma de SiO₂ y de silicatos complejos. Adicionalmente, constituye el 40 % de todos los minerales comunes, incluyendo más del 90 % en las rocas ígneas (Burns, 2003).

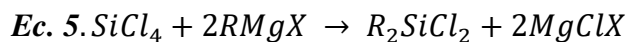
Debido a que toda la tecnología de la electrónica está basada en el Si elemental, se requiere transformar el SiO₂ a silicio monocristalino mediante una reacción de reducción del mineral utilizando carbono y haciéndolos reaccionar a muy altas temperaturas (1700 °C aprox.).



Después de este paso, el Si se transforma en SiCl₄ mediante la reacción:



Obteniéndose así el SiCl₄, que generalmente es la molécula de partida para la obtención de los organosilanos. Existen dos reacciones para sintetizar a esta molécula: Mediante una reacción de Grignard



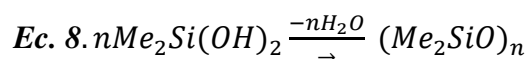
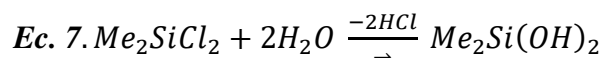
Esta reacción, por la propia naturaleza de esta y del reactivo utilizado, resulta complicada de llevarse a cabo a gran escala, por lo que se sustituye comúnmente por otra reacción conocida como proceso directo o “proceso Rochow”, el cual parte desde el Si elemental sin tener que formar antes el SiCl₄.



De esta reacción se obtienen dos especies, RSiCl₃ y R₃SiCl, que son fácilmente removidas a través de una destilación, siendo la especie R₂SiCl₂ la de mayor importancia y utilizada para la preparación de una gran variedad de materiales híbridos, esto es, con carácter orgánico-

inorgánico. De esta molécula, es posible generar la hidrólisis para obtener la especie $[\text{SiR}_2\text{O}]$, la cual se va condensando en repetidas ocasiones formando así la cadena polimérica. El polímero obtenido básicamente va a depender de las condiciones de reacción; se puede controlar el M controlando la acidez del catalizador y la relación entre las especies lineales y las cíclicas (Robert West, 2005).

La ruta original para producir siliconas, como por ejemplo el Polidimetilsiloxano, es la de policondensación, la cual involucra las siguientes reacciones:



En este proceso se ha visto que al utilizar condiciones básicas de reacción se favorece a la obtención de cadenas poliméricas lineales de alto peso molecular; por el contrario, al utilizar condiciones acidas de reacción, se favorece la formación de polímeros de bajo Mw y tienden a formarse moléculas cíclicas (Chandrasekhar, 2005).

Polimerización por apertura de anillo

La polimerización por apertura de anillo (ROP) de ciclos, resulta ser la ruta primaria y más empleada para sintetizar la mayoría de los polímeros basados en Si. Este método permite la síntesis de polisiloxanos con un mayor M que los que se obtienen a través de la reacción de policondensación (Francois Ganachaud, 2009).

Por otra parte, un ciclosiloxano es un anillo heterocíclico que contiene moléculas de Si y O alternados, donde el átomo de Si puede coordinar sus grupos dos sustituyentes. Por el contrario, el átomo de O no forma ningún enlace con algún tipo de grupo sustituyente, esto es, son átomos “libres”. Estas especies cíclicas surgen de la reacción del SiCl_4 con O_2 , formandose especies lineales además de especies cíclicas. Estos compuestos cíclicos tienen una alta sensibilidad a la humedad, por lo que prácticamente no tienen ninguna aplicación comercial directa, sin embargo, son los principales monómeros para la síntesis de polisiloxanos. Los ciclos más comúnmente formados, y utilizados para la síntesis, son los que contienen de 3 hasta 8 átomos de Si, teniendo cada uno de ellos sus ventajas y desventajas para distintas rutas de síntesis. Por ejemplo, el ciclo de tres Si (trímero) es volátil y, por lo

tanto, difícil de trabajar en el laboratorio en comparación con el de cuatro Si (tetramero), que es más estable y más noble para manejar y almacenar.

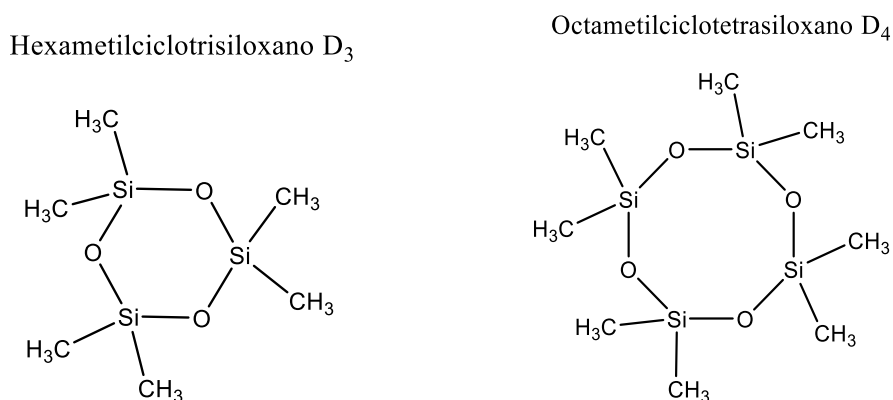


Figura 2. Ciclosiloxanos más comunes D₃ y D₄.

Destacar, que la polimerización por apertura de anillo es un método muy eficiente para sintetizar cadenas poliméricas lineales. En este método se utiliza como monómero un ciclosiloxano, el cual se abrirá con las condiciones apropiadas en el medio de reacción, iniciando así el proceso de polimerización. (Chandrasekhar, 2005).

En este método de polimerización se utilizan comúnmente iniciadores que pueden ser catiónicos o bien aniónico, los cuales resultan ser muy efectivos. En principio, esta reacción es de naturaleza reversible, ya que la especie cíclica es la especie termodinámicamente más estable, por lo que preferentemente tiende a regresar a ella, sin embargo, se puede tener una reacción irreversible con una buena elección del monómero, del agente iniciador y de las condiciones de polimerización, además de que al terminó de la reacción se debe de retirar o neutralizar el iniciador para así evitar la despolimerización. También se pueden utilizar moléculas bloqueadoras de cadena y que, además de neutralizar el sitio activo de la molécula, puede modificar las propiedades del material tales como incrementar la estabilidad térmica o bien aumentar la solubilidad en algún disolvente en específico (Robert West, 2005).

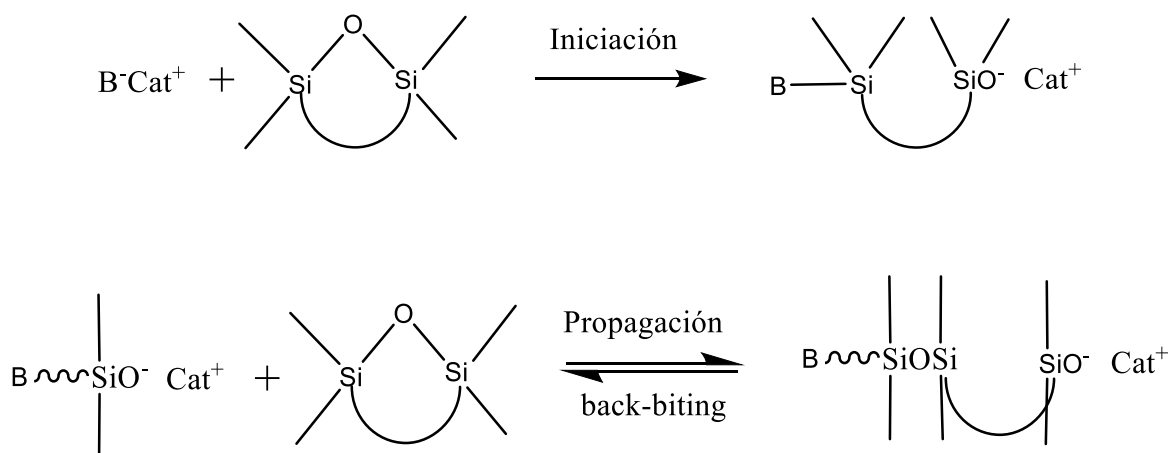
Como se ha mencionado, dentro del método ROP se presentan dos variantes que dependen de la naturaleza de los catalizadores utilizados y de la forma en que se inicia la polimerización (ROP catiónica: *CROP* y ROP aniónica: *AROP*).

Polimerización por apertura de anillo aniónica (AROP)

Para la polimerización por AROP se utilizan, comúnmente, óxidos e hidróxidos de metales alcalinos, por ejemplo, hidróxido de potasio o, incluso, sales de litio de silanodiolos como el $\text{Ph}_2\text{SiO}_2\text{Li}_2$, así como la utilización de bases en general. La iniciación y propagación se llevan a cabo mediante un ataque nucleofílico sobre el monómero, causando la apertura del anillo y seguida del crecimiento de la cadena polimérica (Robert West, 2005).

La polimerización se inicia con la reacción de la base con el ciclosiloxano en cuestión, para así generar el compuesto de cadena abierta con un grupo $\text{Si-O}^-\text{K}^+$ al final de la cadena formando una estructura química llamada silanolato; Este es el centro activo de propagación de la cadena polimérica.

El paso de propagación de cadena, de esta polimerización, es reversible; esto debido a la reacción de “*back-biting*”¹ del centro activo con su propia cadena, provocando la formación de una serie de monómeros cíclicos de distintos tamaños. Estas especies se encuentran en un porcentaje entre el 10% y 15% en peso del polímero obtenido. El silanolato obtenido puede atacar al enlace Si-O de otra cadena siloxano, llevando a cabo así la transferencia de la cadena y provocando la aleatorización de cadenas.



¹ Back-biting, es el término utilizado para una forma especial de transferencia de cadena durante las reacciones en cadena radicales. Se refiere a una transferencia de cadena de la función radical desde el final de la molécula a otro sitio de la molécula, formando un radical secundario más estable (ciclo). Este fenómeno siempre se busca evitar o controlar, ya que disminuye el peso molecular del polímero (Mandal, 2013).

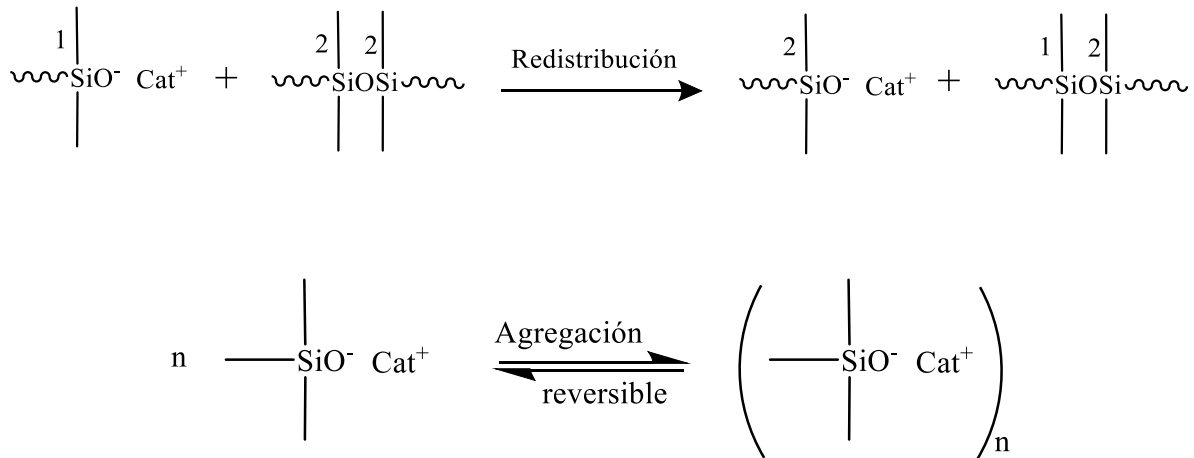


Figura 3. Pasos de la polimerización por apertura de anillo.

Polimerización por apertura de anillo catiónica CROP

En la polimerización por CROP se hace uso de iniciadores catiónicos, tales como los ácidos próticos o de Lewis. De los ácidos más comúnmente utilizados en esta polimerización se encuentran el ácido sulfúrico (H₂SO₄), el ácido perclórico (HClO₄), el ácido trifluorometansulfónico (CF₃SO₃H), entre otros. Los pasos que sigue esta reacción son los siguientes:

1. **Iniciación.** En esta etapa, se generan centros activos con carga positiva, reaccionando el protón de la especie catalítica ácida con el oxígeno provocando así la ruptura del enlace Si-O, originando la apertura del anillo y generando las especies silanolicas.

Iniciación

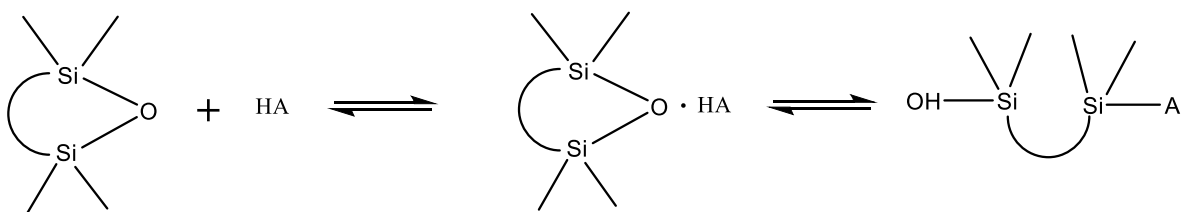


Figura 4. Paso de iniciación de la polimerización por apertura de anillo catiónica de polisiloxanos

2. **Crecimiento de la cadena.** Se tienen ahora dos silanoles, los cuales se condensan, formando el enlace Si-O entre ellos y liberando una especie ácida (-HA).

Crecimiento de cadena

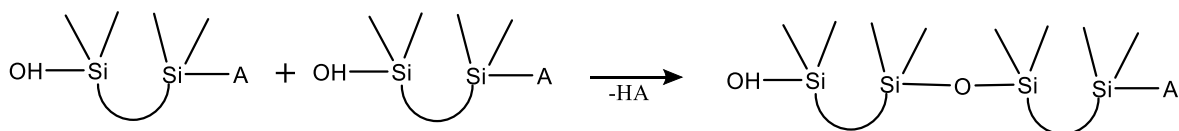


Figura 5. Crecimiento de la cadena de la polimerización por apertura de anillo catiónica de polisiloxanos.

1. Terminación. En este paso, es posible llevar a cabo la neutralización de la especie ácida para dejar así las puntas de las cadenas sin sitios activos, o bien utilizar moléculas bloqueadoras de cadena, las cuales toman el último puesto de la cadena sin poseer ya sitio activo de reacción, un ejemplo de estas moléculas es el hexametildisiloxano.

Terminación

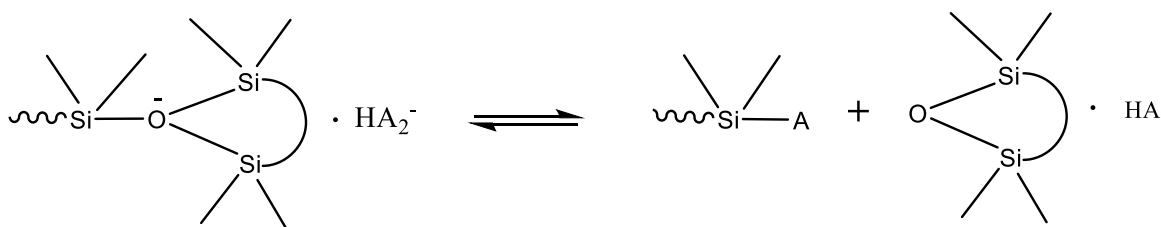


Figura 6. Paso de terminación de la polimerización por apertura de anillo catiónica de polisiloxanos.

La ROP catiónica genera menos contenido de ciclos pequeños al final del proceso de polimerización ya que por su propia naturaleza no promueve el efecto de “back-biting” (Bashim Yactine, 2009).

El proceso de catálisis

En 1835, Berzelius, químico sueco considerado padre de la química moderna, formalizó por primera vez el término de catálisis para describir la influencia de ciertas sustancias sobre la naturaleza de distintas reacciones permaneciendo, estas sustancias, aparentemente inalteradas durante el proceso de reacción. Describió una fuerza catalítica, la cual era capaz de activar el potencial necesario para que se llevara a cabo una reacción entre especies, que normalmente serían no reactivas a una T dada.

Una definición más moderna y sustentada de una catálisis involucra tres aspectos importantes a decir:

- 1) Un catalizador puede aumentar o disminuir la velocidad de una reacción.
- 2) Un catalizador puede influenciar la dirección o selectividad de una reacción.
- 3) La cantidad de catalizador consumida durante la reacción es despreciable comparado con el de los reactantes.

Un catalizador no puede cambiar el punto final de equilibrio establecido por la termodinámica de la reacción, pero si puede aumentar la velocidad a la que se alcanza dicho equilibrio.

De acuerdo con la naturaleza del catalizador existen tres principales tipos de catálisis: Catálisis homogénea, catálisis heterogénea y catálisis enzimática.

Se habla de catálisis homogénea cuando el catalizador y los reactivos se encuentran en una misma fase, comúnmente en la fase líquida. Suele ser poco específica y la velocidad de la reacción es función de la concentración del catalizador.

En la catálisis heterogénea, el catalizador está en una sola fase mientras que los reactivos se encuentran en otra diferente. Los casos más comunes son aquellos en los que el catalizador se encuentra en la fase sólida y los reactantes en la fase líquida o gaseosa. Esta catálisis es más específica que la homogénea y, en algunos casos, muy selectiva, en donde la velocidad de reacción es función del área superficial del catalizador.

La catálisis enzimática se diferencia por su naturaleza de origen orgánica. Este tipo de catálisis se asemeja más a la heterogénea, ya que se ha visto que, dentro de la biomolécula enzimática, existe un sitio o núcleo activo en donde se anclan los reactantes y se lleva a cabo su transformación.

La catálisis heterogénea

Una de las principales ventajas de la catálisis heterogénea es el ser una reacción química donde la separación del catalizador y del producto resulta ser relativamente fácil, esto debido a la diferencia de fases. Esta característica disminuye los costos de la separación y generan productos con un mayor grado de pureza (sin la presencia de residuos de catalizador que lo afecten).

La formulación y diseño de un catalizador heterogéneo dependerá mucho de la reacción, del uso y de las condiciones a las que estará expuesto, pero tres puntos importantes que siempre deberán ser considerados y optimizados para este tipo de materiales son:

- 1) El catalizador debe presentar alta área superficial específica, esto es, una amplia área superficial por unidad de peso, al mismo tiempo poseer una estructura en los poros de tal forma que permitan un acceso fácil de los reactantes al interior del material y puedan así llenar en buena medida la superficie disponible.
- 2) El tiempo de vida útil del catalizador, donde se busca se pueda llevar a cabo la reacción sobre la mayor cantidad de ciclos antes de tener que limpiarlo o remplazarlo por un catalizador nuevo. Este punto es muy importante ya que afecta directamente la economía y la viabilidad del proceso de reacción.
- 3) La resistencia a la contaminación y desactivación que presente el catalizador.

Además de estas propiedades, el diseño de un buen catalizador involucra desde la forma geométrica, resistencia mecánica y estabilidad térmica. Algunos puntos tendrán mayor o menor importancia dependiendo del uso al que vaya a ser destinado (Suárez, 2002).

Catálisis heterogénea en ROP. Antecedentes

Dentro del proceso de síntesis por ROP catiónica comúnmente se han utilizado catalizadores ácidos en fase homogénea tales como: Ácido sulfúrico, ácido perclórico y ácido trifluorometansulfónico. Trabajos previos, como el que realizó el grupo del Profesor Sarveshwar Prasad (Sarveshwar Prasad Gupta, 1993), enfocados en conocer la cinética de polimerización de los D_4^H mediante la síntesis por ROP utilizando ácido triflico en solución de diclorometano a 20 °C. Este investigador, con este método, logra obtener sistemas de alto peso molecular y rendimientos promedio del orden del 60 %, pero con la desventaja de que la reacción se realiza en una disolución orgánica y en presencia de un ácido altamente corrosivo y soluble en el medio, por lo que la separación y purificación del producto supone costos y tiempos extras mayores en el proceso. Por esta razón, se han propuesto el uso de catalizadores heterogéneos, disminuyendo e incluso evitando estos inconvenientes (Oskar Nuyken, 20013), (France Patente nº 65586447, 2003), (Ashish A. Vaidya, 1997), (Francois Ganachaud, 2009), (Dyornic, 1995).

En base a lo anterior, se han venido utilizando una gran variedad de materiales como soportes catalíticos para la síntesis por ROP, un ejemplo de ello son los sílico-aluminatos, donde estos materiales pueden ser sintéticos o naturales (K.M. Dontsova, 2004), (V. Taberero, 2010), (L. Souli, 2011), (B. Chen, 2007).

Se ha comprobado en varias reacciones de ROP, que incluyen diferentes tipos de monómeros tales como ciclosiloxanos, lactonas y olefinas, que los sitios ácidos del material juegan un papel relevante en el proceso de polimerización.

Comentar, que se tienen dos tipos principales de catalizadores ácidos sólidos insolubles: Resinas ácidas y las arcillas activadas (Dyornic, 1995). Importante resaltar, que, en estudios previos, se han reportado mecanismos de polimerizaciones para obtener polidimetilsiloxano (PDMS) partiendo de los monómeros cíclicos del tipo D₄ y utilizando resinas sulfónicas. En estos mecanismos, se llegan a obtener conversiones de entre el 80 % y el 90 % y con pesos moleculares numerales (M_n) que oscilan entre los 0.6 kDa y 43 kDa así como con polidispersidades² de entre 1.2 a 1.6 (Dyornic, 1995), (Govedarica, 2000), (V.M. Djinovic, 2000), (Govedarica M. , 2001), (N.N. Baglei, 1978). Otros estudios han demostrado que la topoquímica y la estructura cristalina propia de los materiales tienen influencia directa en el proceso de polimerización (M.T. Bryk I. S., 1978). Igualmente, otro estudio mostró la acción que tienen las moléculas polarizadas del agua en la velocidad de polimerización y en el rendimiento en la obtención de polímeros elastoméricos debido, principalmente, al intercambio de cationes (M.T. Bryk I. S., 1978). Por otro lado, utilizando silicatos laminares como caolinita y montmorillonita (arcillas naturales), en un rango de entre el 1 % y el 10 % dispersos en los sistemas reactantes, donde después de 3 h de haber iniciado la reacción a una T de 90 °C, se obtuvieron porcentajes de rendimiento de entre 83 % y el 95 % habiendo utilizado el monómero de ciclos D₄. Estos resultados se estudiaron en función de la naturaleza del catión o intercambiador y de los disolventes utilizados, incluyendo el agua adsorbida por la superficie del catalizador. Se observó que la deshidratación del intercambiador catiónico provocó la disminución en la velocidad del proceso de polimerización, de la conversión del

² El índice de polidispersidad es una medida del grado de dispersión de un polímero. Se define como el cociente entre el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en número. Cuando el índice de polidispersidad es igual a 1, entonces todas las especies poliméricas en la masa tienen el mismo peso molecular y el mismo tamaño (no existe dispersión). Cuanto más grande es el índice de polidispersidad, mayor es la diferencia de pesos y tamaños entre las cadenas del polímero (Cooper, 1989).

ciclosiloxano D₄, así como el peso molecular del polímero resultante (I.E. Skobets, 1979), (M.T. Bryk N. B., 1980).

En otro reporte encontrado en la literatura, se identificó que los pasos de la reacción de polimerización del ciclo D₄ ocurren sobre la superficie del catalizador, donde se genera la apertura del anillo, así se inicia el proceso de polimerización y se lleva a cabo la propagación o crecimiento de la cadena polimérica (M.T. Bryk N. B., 1980). A este mecanismo de reacción es al que se le atribuye la baja polidispersidad (cercana a uno) de los polímeros sintetizados con estos catalizadores. La explicación que se da a lo anterior es que la cadena se ancla a la superficie del catalizador y que debido a la ausencia de protón libre y al impedimento estérico del mismo catalizador la cadena va creciendo de forma regular y de forma homogénea, considerándose un método adecuado para la ROP de ciclosiloxanos (Francois Ganachaud, 2009).

Por otra parte, N. Baglei investigó la influencia que tiene T, así como la concentración del catalizador (caolinita) sobre el proceso de la polimerización a través de la apertura de los ciclos del D₄. El autor concluyó, que un aumento en la concentración de caolinita (entre el 1 % y el 15 %) y a una T de reacción de entre los 90 °C y los 110 °C, se observó un incremento en la velocidad inicial de la reacción de ROP, pero, por otra parte, la reacción viene acompañada de una disminución en el porcentaje de conversión de los ciclos. En adición a lo anterior, a una T de 140 °C se pudo observar, que la velocidad de la reacción fue prácticamente independiente de la concentración de caolinita, obteniéndose conversiones de entre el 90 % y el 97 %. Cabe mencionar, que la deshidratación de la caolinita resultó en una rápida polimerización, incluso a T ambiente, pero, por otra parte, se redujo el grado de conversión del D₄ de 92 % al 80 % (N. Baglei, 1981).

Complementario a lo anterior, se llevó a cabo un estudio sobre la influencia que tienen las moléculas de H₂O y OH sobre la superficie del catalizador (en este caso Al-montmorillonita) en la ROP de los ciclos D₄ (T. Sawacuchi, 1996). Esto se logró usando montmorillonita a diferentes concentraciones de H₂O y OH sobre la superficie, el procedimiento consistió en llevar a cabo un secado de las arcillas utilizando aire (deshidratación) o bien con tratamiento térmico (deshidroxilación y deshidratación parcial). En las polimerizaciones donde se utilizó el catalizador tratado térmicamente (con un 5 % en peso) se observó que el rendimiento de

la reacción disminuía conforme se aumentaba la T del tratamiento térmico. Esto es indicio de la presencia de sitios activos en la superficie del catalizador. Estos sitios se ven modificados en su estructura al aumentar la T, desactivándolos o disminuyendo su actividad. Esto indica que existe una apropiada influencia del agua adsorbida por la superficie y de los hidroxilos estructurales del catalizador sobre la actividad del catalizador (T. Sawacuchi, 1996). Este hecho fue confirmado por Vaidya *et al.* quien reportó que existía una fuerte relación entre el rendimiento del polímero obtenido y la acidez del catalizador; también sugiere, que el agua interlamina que se encuentra en la montmorillonita influyó de igual manera sobre el rendimiento y sobre el peso molecular del polímero (K.M. Dontsova, 2004), (Francois Ganachaud, 2009).

En otro tipo de sistemas, Viorica Hamciuc *et al.*, estudiaron las condiciones de reacción para composites de polisiloxanos hidrogenfuncionalizados utilizando D_4^H y HMDS como terminador de cadena en presencia de la resina de intercambio estireno-divinil-benceno con grupos sulfónicos como catalizador. En este trabajo, se comprobó que la conversión del monómero y el peso molecular se incrementan conforme se incrementan los valores de los tres parámetros que se investigaron: Tiempo de reacción, la T y la cantidad de catalizador (Viorica Hamciuc, 1998).

En otros estudios realizados por el Vallejo *et al.*, se utilizaron catalizadores en base a la sílica-alúmina, naturales y sintetizados, mediante una ruta de precipitación partiendo de disoluciones de sulfato de aluminio, obteniéndose materiales a razón de 1:3 de Si/Al. A estos materiales, tanto naturales como sintéticos, se le sometió a un tratamiento ácido. En este mismo estudio se realizó la ROP de los monómeros hexametilciclotrisiloxano (D_3) y octametilciclotetrasiloxano (D_4), observando una clara dependencia entre la concentración del catalizador y el peso molecular del polímero obtenido. Los resultados mostraron que a mayor concentración de catalizador el peso molecular se ve disminuido mientras que la polidispersidad se incrementa (Javier Vallejo Montesinos, 2012).

En otro trabajo de los mismos autores, se obtuvo la ROP del 1,3,5-tri-n-hexil,1,3,5-trimetilciclotrisiloxano (D_3^{Hexa}) y del 1,3,5-tri-n-heptil,1,3,5-trimetilciclotrisiloxano (D_3^{Hepta}) utilizando catalizadores ácidos de sílica-alúmina sintética, obteniendo polímeros con M_w de aproximadamente 70,000 Da (Javier Vallejo, 2012).

El uso de los sílico-aluminatos

La ventaja de la preparación de los óxidos mixtos fue generar efectos sinérgicos de sus componentes, esto es, se logró obtener materiales con propiedades mejoradas. El aumento de la actividad y selectividad en estos materiales está determinado por la formación de defectos sobre la superficie y por la formación de centros ácidos de Brønsted fuertes, esto como consecuencia del efecto que ocurre cuando las estructuras tienden a balancear sus cargas eléctricas (Thomas C. L., 1949).

Una buena opción de soportes catalíticos y que se han venido utilizando ampliamente en el ramo industrial y a procesos a gran escala, son los llamados sílicoaluminatos sintéticos.

Un sílico-aluminato es un compuesto constituido de silicio y aluminio; el compuesto se forma cuando la sílice modifica su superficie por la interacción con iones aluminato, generando un intercambio de iones $\text{Si}(\text{OH})_4^-$ por iones $\text{Al}(\text{OH})_4^-$. Este intercambio se produce debido a la similitud química de los aniones. En estos compuestos, el átomo de aluminio puede estar rodeado por cuatro o seis átomos de oxígeno, y puede tener carga +3 o +4 (Tessy López, 2013).

Los materiales arriba descritos, poseen una serie de propiedades en su superficie, cubriendo un amplio rango de valores en su acidez, en la actividad superficial y en su estructura porosa. Una gran ventaja del uso de sílico-aluminatos sintéticos es la capacidad de poder ser diseñados desde la síntesis, por ejemplo, controlando la proporción entre el silicio y el aluminio, partiendo de reactivos más o menos puros, generando ciertas formas y tamaños de poro, entre otras de las características que pueden ser modificadas en base a las a las necesidades.

Por otra parte, la actividad de un sílicoaluminato se ve afectada principalmente por dos factores: La naturaleza química de la superficie, lo cual involucra el número de grupos hidroxilo o de sitios ácidos, y las propiedades texturales del material, las cuales dictan la disponibilidad de sitios activos, que dependerá del tamaño y distribución de los poros. Otra de las características rescatables de estos materiales es su alta selectividad, alta estabilidad térmica y una alta resistencia a diferentes factores externos (S. Faramawy, 2016).

Estos materiales han sido ampliamente utilizados en aplicaciones industriales tales como materiales adsorbentes, catalizadores, como soportes catalíticos, como filtros para el agua, en la agricultura, en la petroquímica, en la de nutrición de animales, entre otras. Esta amplia gama de usos se debe a que presentan una alta área superficial, un tamaño de partícula pequeño, una alta densidad de poros, fuerte actividad catalítica superficial aunado a un bajo costo de producción.

Diseño de experimentos

Dentro del campo de la industria y de la investigación científica, es frecuente ver la realización de experimentos con el único fin de resolver un problema determinado. Por ejemplo, desde mejorar un proceso de fabricación a la mejora y optimización de un material o producto. Esto se logra modificando varios de los factores que aparentemente influyen sobre ellos, como comúnmente pueden ser la T, la presión, el tiempo de reacción solo por mencionar algunos.

Sin embargo, hoy en día, todavía resulta común observar que estas modificaciones y mejoras se hacen sobre la marcha del proceso o sobre la realización de experimento basados en prueba y error, o bien valiéndose de la experiencia, de la intuición o del sentido común del operador o del investigador. En varias ocasiones, este procedimiento resulta ser acertado y dar la resolución al problema en cuestión, pero para situaciones con cierta complejidad, donde la respuesta no es tan fácil de visualizar o donde, por la naturaleza del proceso o investigación, resulte muy costoso estar haciendo experimentos de prueba y error se encuentra entonces la herramienta estadística llamada *diseño de experimentos*.

El diseño de experimentos es una manera eficaz de realizar pruebas confiables y así resolver cierto tipo de problemas. Con el diseño de experimentos se pueden determinar qué pruebas, en qué cantidad y en qué orden se deben de llevar a cabo para obtener datos confiables y con valores cuantitativos, que, al momento de ser analizados estadísticamente, ayuden a la resolución del problema planteado aportando evidencias objetivas y sustentadas (Humberto Gutiérrez Pulido, 2008).

Una breve definición de un diseño de experimentos es “la aplicación del método científico para generar conocimiento acerca de un sistema o proceso, por medio de pruebas planeadas adecuadamente” (Humberto Gutiérrez Pulido, 2008) .

La buena planeación de un diseño de experimentos es esencial para obtener los resultados esperados y la confiabilidad estadística. Para esto existen una serie de 6 pasos que sirven como guía para elegir el diseño de experimentos adecuado (**ver Apéndice I**).

Diseño factorial 2³

El objetivo de utilizar un diseño factorial es el de estudiar el efecto de distintos factores sobre una o varias respuestas, cuando se quiere evaluar por igual a todos los factores. Uno de los usos más comunes para un diseño factorial es para determinar la combinación de niveles de los factores en la que el desempeño del proceso sea el mejor. Los factores que se pueden estudiar con este diseño pueden ser de tipo cualitativo (maquinaria, materiales, operadores, presencia o ausencia de un proceso previo etc.), o de tipo cuantitativo (factores medibles como temperatura, humedad, presión, velocidad, etc.). Para estudiar el efecto de los factores sobre la variable respuesta, es necesario proponer al menos dos niveles para cada factor. Una vez teniendo el diseño, completamente estructurado, las corridas experimentales se realizan de manera aleatoria.

Realizar un diseño de experimentos factorial conlleva una serie de ventajas en comparación con una metodología empírica donde se evalúa el efecto de cada factor por separado, congelando los otros factores y haciendo así varias combinaciones. Algunas de las ventajas son:

1. Permite estudiar efectos individuales y de interacción de los distintos factores.
2. Se pueden correr diseños factoriales fraccionados y hacer una primera aproximación cuando no se tienen muy claros los factores, entonces posteriormente se lleva a cabo un estudio más detallado de los factores que resultaron más relevantes.
3. La interpretación de los datos y cálculo de los efectos se pueden realizar utilizando matemáticas relativamente sencillas, en particular cuando se trata de dos niveles por factor.
4. Este modelo estadístico se utiliza cuando se quiere estudiar el efecto de tres factores A, B y C con dos niveles cada uno, entonces tenemos un total de $2 \times 2 \times 2 = 8$ tratamientos diferentes. El modelo geométrico de este modelo es un cubo centrado en el origen (0, 0, 0), donde los vértices constituyen las 8 distintas combinaciones.

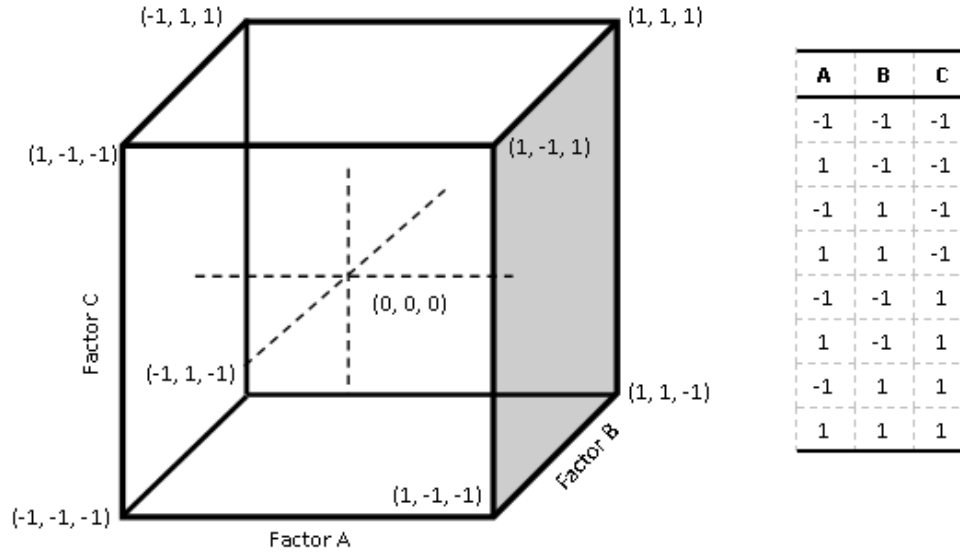


Figura 7. Representación geométrica del Diseño factorial 2^3 .

Con este modelo se pueden estudiar el efecto de $2^3 - 1 = 7$ efectos: tres efectos principales A, B, C; tres interacciones dobles AB, AC, BC y una interacción triple ABC. Posee siete grados de libertad: tres asociados al efecto de las combinaciones A, B, C. cuatro asociados a las interacciones (tres para AB, AC, BC y una para la interacción triple ABC).

Las hipótesis que se plantean en este diseño son:

Hipótesis nula. H_0 : Efecto A = 0, H_0 : Efecto B = 0, H_0 : Efecto C = 0, H_0 : Efecto AB = 0, H_0 : Efecto AC = 0, H_0 : Efecto BC = 0, H_0 : Efecto ABC = 0.

Hipótesis alternativa. H_A : Efecto A \neq 0, H_A : Efecto B \neq 0, H_A : Efecto C \neq 0, H_A : Efecto AB \neq 0, H_A : Efecto AC \neq 0, H_A : Efecto BC \neq 0, H_A : Efecto ABC \neq 0.

El efecto cuyo valor-p sea menor al valor especificado para alfa, se declara estadísticamente significativo (Humberto Gutiérrez Pulido, 2008).

Para que un diseño de experimentos sea estadísticamente confiable se tiene que llevar a cabo un proceso de aleatorización de las corridas experimentales así como la validación de los supuestos o hipótesis del modelo (**Ver apéndice I**).

Métodos de caracterización de materiales.

La caracterización de materiales permite al investigador conocer a profundidad sus características físicas y químicas y, con esta información, retroalimentar su trabajo de investigación y así tomar estrategias y decisiones que puedan mejorarlo y así acercarse cada vez más a la meta planteada. También es de suma utilidad al momento de investigar nuevos materiales, ya que con las distintas técnicas de caracterización actuales se puede evaluar las capacidades que estos tienen, por ejemplo, la resistencia mecánica, térmica, química, la conductividad, etc. Esta tarea de caracterizar a los materiales es de suma importancia en todo trabajo de investigación, ya que nos estará diciendo las capacidades y por lo tanto los posibles usos que se le puedan dar a dicho material.

En el área de los polímeros se tiene una buena cantidad de propiedades de interés que requieren y deben ser conocidos para un material polimérico. Una de estas propiedades, y quizás la más importante, es el peso molecular. El peso molecular de un polímero en buena medida dicta la gran mayoría de las propiedades del material, por ejemplo, propiedades como la fuerza de tensión de una fibra, la fuerza de desgarre de una película, o la dureza mecánica de una pieza moldeada de polímero incrementan asintóticamente conforme incrementa el peso molecular. Un peso molecular muy bajo, que ronde los 25 kDa, genera un material con propiedades físicas y mecánicas deficientes. Para todo esto existe un límite, donde a pesar de que un alto peso molecular proporciona mejores características físicas puede también causar que el procesado de ese material sea más complicado y costoso.

El control del peso molecular de un polímero puede depender del tiempo de reacción (polimerización), T, naturaleza, cantidad de catalizador utilizado en su síntesis, naturaleza del disolvente, la adición de terminadores o bloqueadores de cadena a diferentes tiempos, adición de agentes acomplejantes o la presencia de estímulos externos como es el ultrasonido, radiación UV o IR (Robert West, 2005).

Fisisorción de Nitrógeno BET.

En el área de desarrollo y tecnología de catalizadores y soportes catalíticos, las propiedades físicas y texturales de los materiales son de suma importancia. La eficiencia, duración y por ende viabilidad de un catalizador soportado dependerá en buena medida de sus propiedades texturales, principalmente del área superficial y de los tamaños de poro. Un área superficial

grande proporcionara una gran cantidad de posibles puntos de anclaje del catalizador con el sustrato, por lo que la velocidad y porcentaje de conversión aumentan en gran medida. El tamaño y tipo de poro igualmente resulta de suma importancia cuando se tiene un proceso en flujo continuo, donde un tamaño de poro adecuado puede generar una menor resistencia al flujo evitando la generación de puntos de alta presión y alta temperatura (hot spots).

El fenómeno de adsorción se presenta cuando una sustancia, que es llamada adsorbato, se fija sobre la superficie de otra sustancia o material llamado adsorbente. Este fenómeno es reversible, por lo que al liberar el adsorbato nuevamente al medio le está ocurriendo una desorción.

Existen dos tipos de adsorción: la adsorción física o fisisorción, la cual viene controlada por la interacción de fuerzas de Van der Waals entre un sólido y una fase gaseosa y por otro lado está la adsorción química o quimisorción la cual se produce como consecuencia de la interacción química del adsorbente y el adsorbato, donde la fuerza de unión es mucho más fuerte que la anterior, por lo que su desorción muchas veces se dificulta o es imposible, no permitiendo la regeneración del adsorbente.

En el caso de la fisisorción, el cual es un proceso reversible, usualmente se desprende calor debido a la condensación de la sustancia adsorbida sobre la superficie del adsorbente. No existe una teoría única que se ajuste satisfactoriamente a los mecanismos de adsorción de todos los procesos, por lo que existen varias de estas, que tratan de explicar, en lo particular, varios de estos procesos, por ejemplo: El modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET), que explica las isothermas de Fisisorción, otro es el modelo de Langmuir y finalmente está el modelo de Freundlich, que son utilizados para explicar las isothermas de quimisorción (Castells, 2012).

Gracias a estos principios fisicoquímicos de adsorción y desorción se pudo desarrollar un método analítico, que permitió llevar a cabo la caracterización de las propiedades texturales de los materiales (área superficial, volumen total de poro, distribución del tamaño de poro, etc.)

Por otra parte, el método BET, desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller, está basado en la medida de volúmenes sucesivos de un gas no polar, generalmente nitrógeno o gases nobles,

adsorbidos sobre la superficie interna de los poros del material a estudiar, a la vez que se mide la presión de las moléculas que se adsorben hasta lograr la saturación de toda la superficie.

La clasificación de tamaño de poros propuesta por Duvinin y aceptada oficialmente por la IUPAC es la siguiente:

- Microporos. Poros de menos de 20 Å.
- Mesoporos. Poros entre 20 Å y 500 Å.
- Macroporos. Poros mayores de 500 Å.

Determinación del grado de entrecruzamiento.

Las gomas y elastómeros de silicón, debido a la naturaleza de las cadenas poliméricas con las que están formadas, presentan una serie de propiedades de alto desempeño, como lo son una temperatura de transición vítrea extremadamente baja (-127 °C aprox.), una excepcional estabilidad térmica, resistencia a la oxidación y radiación electromagnética (gracias a la estabilidad del enlace Si-O), buenas propiedades dieléctricas, biocompatibilidad y alta hidrofobicidad.

Para medir el grado de entrecruzamiento³ de los polímeros, se utilizó una metodología de “hinchamiento con solvente” reportado en la bibliografía (Ch. Hirschl, 2013) (Materials, 2006). Esta metodología permite obtener información acerca del grado de entrecruzamiento de una manera más rápida y fácil aprovechando las propiedades de hinchamiento con solvente de los materiales poliméricos. Este método se basa en determinar la cantidad de solvente absorbido por la matriz polimérica, en donde se espera que disminuya esta cantidad conforme aumenta el grado de entrecruzamiento, es decir, mientras sea mayor el grado de entrecruzamiento (más puntos de unión entre las cadenas) menor espacio disponible quedara para ser llenado con solvente.

La técnica consiste en tomar el peso inicial (M_i) de las muestras de polímero (una pequeña muestra de alrededor de 0.1 g a 1 g), después ponerlas por separado en contacto con solvente

³ Entrecruzamiento. Proceso que ocurre cuando se genera una unión entre cadenas poliméricas vecinas de igual o diferente naturaleza, obteniendo una red tridimensional, haciendo al polímero insoluble e infundible, susceptible a hinchazón con solvente y mejora en su rigidez. La vulcanización del hule y la adición de bórax al pegamento son un ejemplo de entrecruzamiento (Andoni Garritz Ruiz, 2001).

en exceso, en este caso fue tolueno, a temperatura ambiente 22 ± 1 °C por dos horas. Después se decanta el solvente y se limpia ligeramente el exceso de solvente en la superficie con un papel filtro. La muestra ya hinchada se pesa inmediatamente (M_{II}) para evitar en la menor medida el error por causa de la volatilización del solvente. Los datos obtenidos se introducen en la siguiente ecuación (Ec. 9):

$$\text{Ec. 9. Ganancia de peso [\%]} = \left(\frac{M_{II}}{M_I} - 1 \right) * 100, M_{II} \geq M_I$$

Donde la ganancia de peso es inversamente proporcional al grado de entrecruzamiento.

Para el análisis estadístico se utilizarán los datos directos de “veces de ganancia de peso”, sabiendo entonces que el valor más grande se referirá al grado de entrecruzamiento más pobre, y el valor más pequeño será del elastómero que tenga mayor grado de entrecruzamiento.

Calorimetría Diferencial de Barrido.

La calorimetría diferencial de barrido, o DSC, es una técnica analítica experimental dinámica la cual determina la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia cuando se mantiene a una temperatura constante durante un tiempo determinado o cuando se calienta o enfría a una velocidad constante en un determinado intervalo de temperaturas. Esta técnica es ampliamente utilizada en la ciencia de los materiales debido a la gran importancia de poder conocer sus transiciones y estabilidad térmica para proponer sus posibles aplicaciones.

En este método, el material a investigar generalmente es sometido a un cambio programado de temperatura y se medirán los efectos térmicos que este tendrá a lo largo de la rampa. El término “diferencial” de la técnica indica que las mediciones tomadas del material a investigar son referenciadas con un material inerte o “blanco”.

Muchos procesos y reacciones químicas, así como cambios físicos, están relacionados con la generación o consumo de calor, la calorimetría es un método universal para estudiar dichos fenómenos. Las mediciones de una calorimetría diferencial de barrido están asociadas a transiciones de materiales y son función del tiempo y la temperatura en una atmosfera controlada. En esta técnica se pueden obtener mediciones de transiciones endotérmicas, donde el calor fluye hacia dentro de la muestra, como lo son el punto de fusión, desnaturalización de proteínas, deshidratación, reacciones de reducción etc. y transiciones

exotérmicas, como la cristalización, procesos de entrecruzamiento polimérico y reacciones de oxidación, en la cual el calor es desprendido por el material.

En esta técnica experimental se disponen de dos portamuestras. En uno de ellos se coloca una capsula de aluminio herméticamente sellado con la muestra dentro y en el otro porta muestra va la misma capsula de aluminio sellada pero esta vez vacía. Esta segunda capsula de aluminio sirve como material de referencia para el equipo de medición. En cada capsula se utilizan calefactores individuales y un sistema de control comprueba periódicamente si se generan diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si existen cambios en la temperatura entre ambas, entonces los calefactores individuales se ajustarán y se corregirán esas diferencias para volverlas a dejar a temperaturas iguales. Esa energía de compensación que generan los calefactores es la que se mide para determinar la cantidad de energía liberada (exotérmico) o absorbida (endotérmico) por el material (S. Suriñach, 1992) (Chiavaro, 2015).

La Calorimetría utiliza el método diferencial de medición, el cual está definido como el método en donde se compara un material o (mesurando) con una cantidad del mismo tipo, de valor conocido y ligeramente diferente del valor medurado, y en el que se mide la diferencia entre los dos valores (G. HÖhne, 1996).

Reología

La reología es la ciencia que estudia la deformación y fluidez. Es una rama de la física, donde las variables más importantes provienen de la mecánica, más específicamente la fuerza, deflexiones y velocidades. El termino reología proviene del griego “*reos*” que significa rio, fluido o corriente y “*logía*” que significa el tratado. Por lo tanto, literalmente la reología es el estudio o la ciencia del fluido.

La gran mayoría de los polímeros actualmente utilizados tienen como principal foco de atención sus propiedades mecánicas. Estas propiedades poseen una peculiar naturaleza desde que se logró diferenciar entre polímeros líquidos de bajo peso molecular, polímeros solidos de alto peso molecular y polímeros cristalinos. En este caso, los cuerpos elásticos y polímeros líquidos de bajo peso molecular presentan fuerzas viscosas solamente, los polímeros en bulto o solidos combinan propiedades elásticas y viscosas en sus estados fluidos y sólidos. Debido a la combinación de estos comportamientos característicos, se habla entonces de propiedades

viscoelásticas, donde los polímeros son los principales exponentes que poseen este tipo de comportamientos mecánicos.

La reometría, es entonces la tecnología utilizada para determinar el comportamiento reológico de un material o sustancia. Muestras sólidas y líquidas pueden ser medidos utilizando reómetros rotatorios y oscilatorios.

La reología rotatoria, es una metodología que nos sirve para examinar todo tipo de materiales viscoelásticos, desde líquidos de baja viscosidad hasta polímeros en solución o en bulto (Thomas G. M., 2006).

Experimentos dinámicos u oscilatorios.

Las medidas mecánicas dinámicas u oscilatorias están cobrando un interés creciente debido a que permiten caracterizar las propiedades viscosas y elásticas del material. En este tipo de experimentos la deformación aplicada varía sinusoidalmente con el tiempo:

$$Ec. 10. \gamma = \gamma^0 \text{sen}(\omega t)$$

Dónde:

γ = deformación

ω = frecuencia

t= tiempo

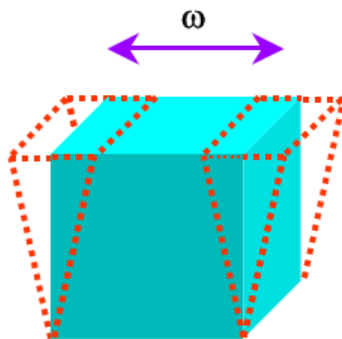


Figura 8. Deformación oscilatoria aplicada a un cuerpo.

Mientras que el esfuerzo varía con la misma frecuencia ω , pero presentando un desfase δ con respecto a la deformación:

$$Ec. 11. \sigma = \sigma^0 \text{sen}(\omega t + \delta)$$

Dónde:

σ = deformación oscilatoria

ω = frecuencia

t= tiempo

δ = desfase

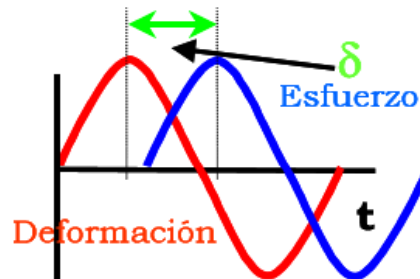


Figura 9. Material viscoelástico: esfuerzo, deformación y desfase δ entre ambos.

Teniendo en cuenta estas dos ecuaciones anteriores, podemos llegar a la siguiente expresión:

$$\text{Ec. 12. } \sigma = \gamma^0 (G' \text{sen} \omega t + G'' \text{cos} \omega t)$$

Dónde:

σ = deformación oscilatoria

γ^0 = deformación inicial

G' = módulo elástico

G'' = módulo de pérdida

Definiendo el módulo de almacenamiento o módulo elástico $G'(\omega)$ y el módulo de pérdida o módulo viscoso $G''(\omega)$:

$$\text{Ec. 13. } G'(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(s) \text{sen} \omega s \, ds$$

$$\text{Ec. 14. } G''(\omega) = \omega \int_0^{\infty} G(s) \text{cos} \omega s \, ds$$

Dónde:

$s = t - t'$

G' = módulo elástico

G'' = módulo de pérdida

ω = frecuencia

El módulo elástico está asociado con la energía almacenada en el material, mientras que el módulo viscoso está asociado con la energía disipada por el material.

Desarrollando las ecuaciones anteriores tenemos:

$$\text{Ec. 15. } \sigma = \sigma^0(\cos\delta \operatorname{sen}\omega t + \operatorname{sen}\delta \operatorname{cos}\omega t)$$

Y, por lo tanto:

$$\text{Ec. 16. } G' = \frac{\sigma^0}{\gamma^0} \cos\delta$$

$$\text{Ec. 17. } G'' = \frac{\sigma^0}{\gamma^0} \operatorname{sen}\delta$$

Dónde:

σ = deformación oscilatoria

ω = frecuencia

t= tiempo

γ^0 = deformación inicial

G' = módulo elástico

G'' = módulo de pérdida

δ = esfuerzo

Obtenemos entonces que el módulo de almacenamiento es el cociente entre el esfuerzo que está en fase con la deformación. El módulo de pérdida es el cociente entre el esfuerzo que está desfasado $\pi/2$ con la deformación.

Con las ecuaciones anteriores se puede definir la tangente de pérdida $\operatorname{tg} \delta$:

$$\text{Ec. 18. } \operatorname{tg} \delta = \frac{G''}{G'}$$

G' = módulo elástico

G'' = módulo de pérdida

δ = esfuerzo

Dónde δ representa el desfase existente entre el esfuerzo y la deformación, siendo un parámetro indicativo de la relación entre la energía disipada, la almacenada por el material y de la viscoelasticidad del mismo.

Por otra parte, la definición de viscosidad también se aplica en este caso, lo que nos permite definir la viscosidad compleja como:

$$\text{Ec. 19. } \eta^* = \eta' - i\eta''$$

$$\text{Ec. 20. } \eta' = \frac{G''}{\omega}$$

$$\text{Ec. 21. } \eta'' = \frac{G'}{\omega}$$

Dónde:

η^* = viscosidad compleja

η' = viscosidad elástica

η'' = viscosidad de pérdida

G' = módulo elástico

G'' = módulo de pérdida

ω = frecuencia

Dentro de los distintos ensayos reológicos que se pueden realizar a los materiales, están aquellos que van acompañados de un barrido de temperatura, los cuales se realizan a frecuencias de oscilación constantes y son aplicados normalmente a estudios de miscibilidad de polímeros, procesos de gelificación, curado, cristalización y la medición de la resistencia térmica de los materiales. En general, en estos ensayos se espera un comportamiento del material donde, a bajas temperaturas, el módulo elástico alcanza una meseta que se caracteriza por poseer módulos relativamente elevados. Posteriormente, un aumento de temperatura provocara una disminución de ambos módulos hasta alcanzar una segunda meseta en el módulo elástico, conocida como región gomosa o cauchosa. Un segundo aumento de temperatura generará el desmoronamiento de la estructura del material y se alcanzará la zona conocida como terminal o de flujo (Montgomery T. Shaw, 2005).

Microscopía Electrónica de Barrido

Una numerosa cantidad de investigaciones en materiales utilizan técnicas de microscopía óptica ya que es de suma importancia conocer la estructura micrométrica del material. La conformación microestructural de cualquier material dígase metales, cerámicos, polímeros o compositos, tienen una relación directa con las propiedades físicas, químicas y mecánicas macroscópicas, las cuales son influenciadas y modificadas por el método de síntesis, procesamiento o ambiente de trabajo en el que se encuentre el material.

En esta técnica se construyen imágenes y contrastes aprovechando el fenómeno físico de emisión de electrones (electrones secundarios) provenientes de la muestra, cuando sobre ella se le incide un haz sumamente enfocado de electrones de alta energía. En este proceso, la muestra también emite rayos X, los cuales también pueden ser analizados para obtener información sobre la composición del material. Esta emisión de rayos X da pauta al acoplamiento de una técnica que lleva por nombre Espectroscopia de Dispersión de Energía o EDS por sus siglas en ingles.

Para realizar esta técnica se tiene que tener a consideración que la muestra a analizar tiene que ser necesariamente conductora, y si no lo es, se puede agregar una cubierta de C, Au o Cr para que exista conducción eléctrica, pero existe la posibilidad de que al realizar este recubrimiento se pierda información importante en las imágenes generadas.

El proceso elemental de interacción que se lleva a cabo entre el electrón y la sustancia consiste en la dispersión elástica e inelástica de los electrones, lo que lleva a la generación de una señal final usada para la formación de la imagen. Para esto, un cañón de electrones produce un haz de electrones enfocado con precisión, denominado haz primario. Estos electrones atraviesan lentes electromagnéticas y son dirigidos sobre la superficie de la muestra. El haz primario de electrones elimina electrones de la superficie externa de la muestra; estos, emitidos en forma secundaria, son transmitidos hasta un colector, luego amplificados y utilizados como información para formar una imagen sobre una pantalla o sobre una placa fotográfica. Esta técnica es capaz de resolver objetos separados por una distancia de hasta apenas 5nm y suele producir aumentos de 10 X a 200,000 X.

Dentro de esta misma técnica de Microscopía Electrónica de Barrido, existe un complemento casi siempre acoplado al equipo llamado Espectroscopia de Dispersión de Energía o por sus

siglas en ingles EDS. Este periférico permite hacer un análisis de composición química del material separando los rayos X (generados por la interacción de los electrones con la muestra) por su longitud de onda utilizando un cristal difractor. La distribución de los rayos X, después de reflejarse en el cristal, dependerá de la longitud de onda del rayo, del ángulo de incidencia del rayo sobre el cristal y del espacio de la malla de átomos que forma el cristal. Mediante esta técnica se pueden determinar con precisión la naturaleza química y la proporción de los elementos presentes en la muestra (Gerardo Vázquez Nin, 2000), (Reimer, 1985).

Resonancia Magnética Nuclear

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) es una de las herramientas más poderosas de las que actualmente se disponen para la determinación estructural de cualquier compuesto, ya sea orgánico o inorgánico. La RMN se utiliza para estudiar una gran variedad de núcleos, los más comunes son ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P y ^{29}Si .

La teoría de la resonancia magnética nuclear consiste en que un núcleo de cualquier elemento existente que tenga número atómico o un número de masa impar tiene entonces un espín nuclear que puede ser observado por un espectrómetro de RMN. El ejemplo más sencillo de este fenómeno se da con un protón (^1H), donde su número atómico es 1 por lo que cuenta con espín nuclear.

Como analogía, un protón se puede considerar como una esfera con carga positiva rotando sobre su propio eje. Este movimiento rotatorio se comporta como una corriente eléctrica en un espiral de alambre, por lo que se genera también un campo magnético a su alrededor llamado momento magnético, el cual se asemeja a un pequeño imán. Al aplicarle un campo magnético externo sobre este pequeño imán (protón), este se alinea con él. Cuando el protón se alinea en el mismo sentido del campo magnético externo entonces se dice que es de baja energía o espín α , cuando se alinea en sentido contrario del campo magnético externo se conoce como espín β o de alta energía.

Antes de aplicarse el campo magnético externo, todos los momentos magnéticos están orientados al azar. Cuando se aplica el campo magnético externo, cada protón de la muestra adquiere el estado α o el estado β . Habrá más estados α que β debido a que es el de menor energía.

En un campo magnético intenso, la diferencia de energía entre los dos estados de espín es mayor que en un campo más débil, de hecho, la diferencia de energía es proporcional a la intensidad del campo magnético:

$$Ec. 22. \Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0$$

Dónde: ΔE = diferencia de energía de los estados α y β

h = constante de Planck

B_0 = intensidad del campo magnético externo

γ = relación giromagnética: $26753 \text{ s}^{-1} \text{ gauss}^{-1}$ para un protón.

La relación giromagnética γ es una constante que depende del momento magnético del núcleo que se estudia.

Cuando se tienen los protones sometidos a un campo magnético externo y ocurre una interacción de un protón con un fotón con la cantidad de energía electromagnética apropiada, el espín del protón puede cambiar de α a β o de β a α . Un núcleo alineado al campo puede absorber la energía necesaria para sufrir un salto energético y pasar al estado alineado en contra del campo magnético (mayor energía), se dice entonces que el núcleo está en resonancia y la energía que absorbe se detecta mediante el espectrómetro de RMN.

Para los campos magnéticos comúnmente utilizados, las frecuencias de resonancia para el protón se encuentran en la región de la radiofrecuencia del espectro electromagnético.

Comúnmente, las muestras que se requieren analizar no constan de un núcleo aislado, sino de compuestos con una gran cantidad de enlaces y núcleos adyacentes. En este caso, se presenta el fenómeno de apantallamiento magnético, el cual sirve como principal herramienta para elucidar la estructura química de un compuesto. El apantallamiento se genera debido a que los protones están rodeados de electrones (nube de electrones), los cuales circulan alrededor de los núcleos generando su propio campo magnético inducido que se opone al campo externo aplicado. El resultado es que el campo magnético del núcleo es más débil que el campo externo, es decir, el núcleo está apantallado. El campo magnético total del protón apantallado es siempre más débil que el campo externo, por lo que se debe aumentar el campo aplicado para que se produzca resonancia a una frecuencia dada.

Debido a que en una molécula existen diferentes núcleos y acomodamientos de estos, los apantallamientos son distintos entre sí, provocando que cada núcleo resuene a distinta frecuencia generando así varias señales características para cada entorno químico. La medida cuidadosa de las intensidades de campo requeridas para resonar cada protón en una molécula puede proporcionar la siguiente información:

1. La cantidad de absorciones diferentes (señales o picos) indica cuántos tipos de protones diferentes están presentes en la muestra.
2. El grado de apantallamiento que muestran las absorciones indica la densidad electrónica de la molécula próxima a cada tipo de protón.
3. Las intensidades de las señales son un indicativo de cuántos protones de cada tipo hay.
4. Los desdoblamientos de las señales dan información sobre los protones próximos (Wade, 2004).

Resonancia Magnética Nuclear de ^{29}Si .

Debido a la gran importancia del silicio en la naturaleza, en la química y en el área de los materiales, los estudios que presentan resonancia magnética nuclear de este elemento han aumentado en gran medida a partir de la década de los 80, habiendo hoy en día cerca de 25,000 compuestos de silicio reportados con RMN. En la naturaleza se encuentran los siguientes isotopos del silicio, ^{28}Si (92.21 %), ^{29}Si (4.70 %) y ^{30}Si (3.09 %), el ^{29}Si es el único que posee espín $\frac{1}{2}$ y por consiguiente momento magnético apto para la técnica de RMN. Uno de los primeros usos de la resonancia magnética nuclear de ^{29}Si fue en polisiloxanos. La sensibilidad de este isotopo se considera media, y al igual que en la resonancia de ^{13}C se usa una sustancia de referencia en este caso sería el tetrametilsilano (Me_4 , TMS), el cual tiene la ventaja de un punto de ebullición bajo, un tiempo de relajación relativamente corto y es una sustancia inerte.

La mayoría de las señales de desplazamiento que presenta el ^{29}Si se encuentran en el rango entre +50 ppm y -200 ppm. Las señales que muestra la sustancia de referencia TMS va desde los -34.4 ppm para el $\text{Me}_3\text{Si}^- \text{K}^+$ hasta los 83.6 ppm para el $[\text{Me}_3\text{Si}]^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$.

Hipótesis.

La síntesis de PMHS mediante CROP se puede llevar a cabo utilizando catalizadores sólidos de silico-aluminato sintético previamente acidificado.

La polimerización de PMHS mediante CROP se ve afectada principalmente por tres factores: acidez del catalizador, tiempo de adición y cantidad que se añade de bloqueador de cadena, interviniendo directamente sobre el grado de entrecruzamiento, rendimiento de reacción y desempeño de las propiedades térmicas y mecánicas del polímero.

El desarrollo de un diseño de experimentos factorial con estas variables nos permite conocer de que manera interaccionan estos factores, así como las condiciones óptimas de síntesis para producir un PMHS con determinadas características finales.

Justificación.

Este proyecto surge a raíz de la necesidad de incrementar el conocimiento científico correspondiente al aspecto sintético de los polisiloxanos, un área de estudio no tan común en México. Esta necesidad ha surgido debido a la creciente importancia que han adquirido estos materiales poliméricos, tanto a nivel científico como en aplicaciones industriales.

Al cumplir con los objetivos de este proyecto, se tendrá como resultado un estudio amplio y detallado de la ruta sintética de PMHS mediante CROP, conociendo los factores de síntesis que tienen un efecto sobre esta polimerización, la forma en que afectan y por consiguiente, las condiciones óptimas de reacción para obtener materiales poliméricos con determinadas características físico-químicas.

Objetivo general.

Obtener las condiciones óptimas para llevar a cabo la polimerización de PMHS mediante CROP que nos permitan diseñar materiales con características y propiedades específicas controlando y modificando únicamente los parámetros de síntesis.

Objetivos particulares.

1. Sintetizar PMHS mediante CROP de D_4^H , variando distintas condiciones de reacción.
2. Caracterizar los polímeros sintetizados utilizando DSC, RMN ^{29}Si , y reometría, para obtener el grado de entrecruzamiento, rendimiento de reacción y propiedades mecánicas y térmicas de los materiales.
3. Realizar un análisis estadístico de los resultados obtenidos de la caracterización utilizando un diseño de experimentos factorial 2^3 e identificar cuales son los factores que afectan las propiedades finales del polímero y las condiciones óptimas de polimerización.

CAPÍTULO II

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Capítulo II. Metodología experimental.

Síntesis y tratamiento ácido del catalizador de sílica-alúmina

En el proceso de polimerización por apertura de anillo catiónica del monómero D_4^H se utilizó un catalizador de Silicio-Aluminio con relación elemental de 1:3 Si/Al⁴.

La ruta sintética por la cual se preparó este catalizador fue la siguiente:

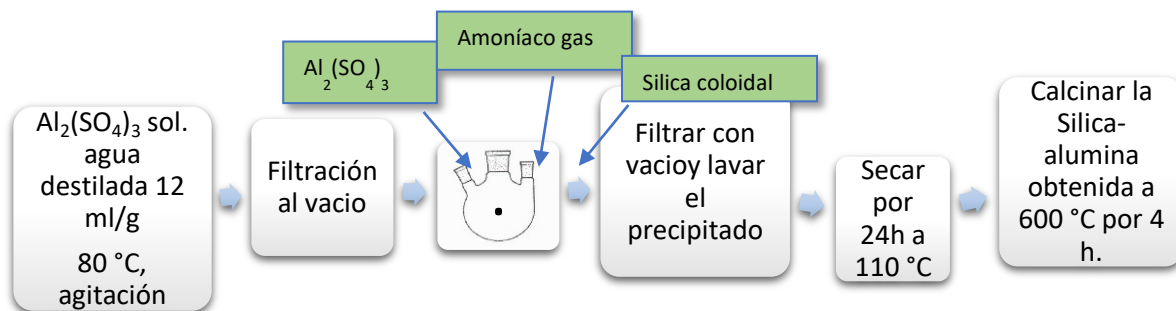


Figura 10. Preparación del catalizador de sílica-alúmina mediante reacción de coprecipitación.

Una vez obtenido el silicoaluminato se le realizó el tratamiento ácido siguiendo los siguientes pasos:

1. Se prepararon dos soluciones ácidas, una con concentración 1 M y otra 2 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4), utilizando un ácido de partida marca Karal 98 % de pureza.
2. Se secó el sílicoaluminato a 110 °C durante 24 h.
3. En un matraz bola se pusieron 2.5 g de sílicoaluminato seco y se agregó 25 ml de la solución ácida 1 M. En otro matraz se agregaron las mismas cantidades, pero ahora con la solución 2 M de ácido.
4. Se colocó el matraz en baño de arena (para homogeneizar la temperatura) a 75 °C en recirculación y agitación durante 4 h.
5. Se secó el material resultante a 120 °C durante 24 h.
6. El polvo obtenido se molió perfectamente en un mortero.

⁴. Este material fue proporcionado por la estudiante de doctorado y compañera de trabajo Q.F.B. Tania Guadalupe Peñaflor Galindo.

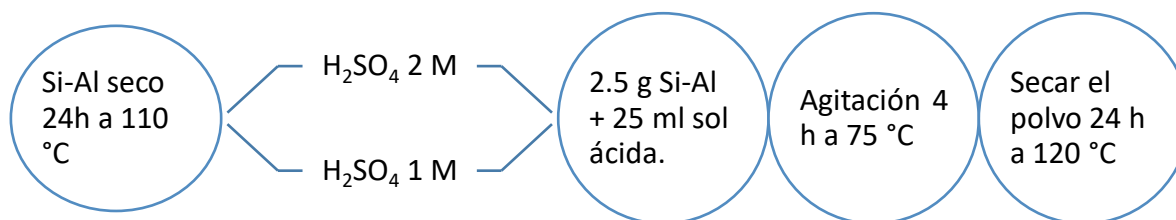


Figura 11. Tratamiento ácido del catalizador.

Polimerización del D₄^H mediante ROP catiónica.

Elección del modelo de diseño experimental

La ejecución de un diseño de experimentos requiere primeramente de la adecuada elección del modelo que se implementará. Para este punto, se siguieron los pasos descritos en el **Apéndice I**.

1. Reconocer y establecer el problema. En base a los trabajos previos reportados sobre estos materiales utilizando catalizadores sólidos para la síntesis de PDMS, se observó que no se tiene un control sobre las condiciones de reacción y por consecuencia sobre las propiedades finales del material, como lo son el rendimiento de reacción, el peso molecular, el grado de entrecruzamiento entre otras. Muchos de los estudios que buscan mejorar estos polímeros solo se enfocan y modifican uno o dos factores a la vez, a manera de prueba y error y sin ayuda de una herramienta estadística (Dyornic, 1995), (Govedarica, 2000), (N.N. Baglei, 1978). En el trabajo del Dr. Vallejo, (Javier Vallejo Montesinos, 2012), donde se realizó la polimerización por apertura de anillo de los monómeros D³ y D⁴, se estudió solamente el efecto que tiene el tipo de catalizador utilizado (sílica alúmina y bentonita) y la concentración del catalizador (0.05 % a 0.1 % en peso) sobre el peso molecular y la polidispersidad del polímero. En este estudio se concluyó que, al aumentar la cantidad de catalizador tanto de sílica alúmina como de bentonita, disminuye el peso molecular promedio numeral, pero mejora la polidispersidad acercándose mucho al valor de 1. En base a este trabajo, se sugiere la implementación de un diseño de experimentos, donde se evalúe de forma más amplia, ordenada y confiable la influencia que tienen distintos factores sobre las propiedades del polímero, y de esta manera, conocer las condiciones óptimas de síntesis para obtener un polímero con las condiciones deseadas.

2. Selección de las variables respuesta. En la síntesis y diseño de materiales poliméricos es de suma importancia la evaluación de las propiedades mecánicas y térmicas del material, ya que, para muchos de los usos, estas pueden ser una limitante o un atributo del material. Comúnmente se busca que estos materiales tengan una alta resistencia al estrés mecánico, ya sea de compresión o de tensión además de resistencia a altas temperaturas. Por estas razones, las variables de respuesta que se busca optimizar y mejorar en estos materiales son las siguientes:
 - a) Grado de entrecruzamiento del elastómero.
 - b) Rendimiento de reacción.
 - c) Resistencia mecánica.
 - d) Resistencia térmica.
3. Selección de factores y niveles. Los factores (variables) y niveles que se van a investigar y comparar son:
 - a) Ácidez del tratamiento del catalizador. En base al trabajo de Vallejo et al. (Javier Vallejo Montesinos, 2012) dónde solo se utilizó un tratamiento ácido para todos los catalizadores, se busca complementar los resultados modificando ahora la acidez del tratamiento del catalizador implementando dos niveles 2 M de H_2SO_4 y 1 M de H_2SO_4 .
 - b) Cantidad de bloqueador de cadena. Dependiendo de la concentración de bloqueador de cadena, es entonces también la cantidad de “tapones” disponibles en la reacción para cerrar los extremos de una cadena, por lo que las probabilidades de que esto suceda aumentan o disminuye dependiendo de la concentración de bloqueador de cadena utilizada. Los niveles propuestos para este factor son 0.24 mmol y 0.16 mmol.
4. Momento de adición del bloqueador de cadena. La reacción de polimerización, además de tener una naturaleza azarosa, presenta también fenómenos no deseados como depolimerizaciones y ciclaciones debido al efecto back-biting. El hecho de añadir el bloqueador de cadena al inicio o al final de la reacción, que son los dos niveles propuestos a estudiar, cambiaría en gran medida las probabilidades y cantidad de estos fenómenos afectando directamente sobre las características y propiedades del polímero. Cualquier experimento o fenómeno observable posee una infinidad de

factores y variables fisicoquímicas que interfieren en él, y este caso no es la excepción, por lo que, al elegir estos tres factores anteriores como las variables a estudiar quedan muchas otras variables que se tienen que dejar y asegurar de que queden constantes. Algunas de estas variables que se consideraron constantes fueron *la temperatura de reacción*, la cual se mantuvo en 90 °C. Esta temperatura ya ha sido previamente reportada en otros estudios con muy buenos resultados en la polimerización de PDMS (I.E. Skobets, 1979), (N. Baglei, 1981). El *tiempo de reacción* fue de 24 h, el cual ya está también previamente reportado (Javier Vallejo Montesinos, 2012), generando buenos resultados y altos rendimientos en la polimerización. La velocidad de agitación se mantuvo también constante a 280 rpm, siendo una velocidad suficiente y en dónde no se generan salpicaduras en las paredes del matraz, disminuyendo el error por pérdida de producto.

5. Elección del diseño de experimentos. En base a lo anterior tenemos tres factores de importancia con dos niveles cada uno, buscando averiguar si tienen o no efecto sobre las variables respuesta anteriormente mencionadas, por lo que el diseño de experimentos apropiado es un “Diseño de Experimentos Factorial 2³”, donde se tienen tres factores con dos niveles cada uno, dando un total de $2 \times 2 \times 2 = 8$ combinaciones diferentes.

Tabla 2. Factores y niveles del diseño de experimentos.

Factores	Niveles	Variables respuesta
Acidez del catalizador	H ₂ SO ₄ 2 M	<ul style="list-style-type: none"> • Grado de entrecruzamiento • Rendimiento de reacción
	H ₂ SO ₄ 1 M	
Cantidad de bloqueador de cadena	0.24 mmol	
	0.16 mmol	
Momento de adición del bloqueador de cadena	Inicio de la reacción	
	Final de la reacción	

En la siguiente figura 12, se muestra el diagrama de Ishikawa⁵ del problema planteado.

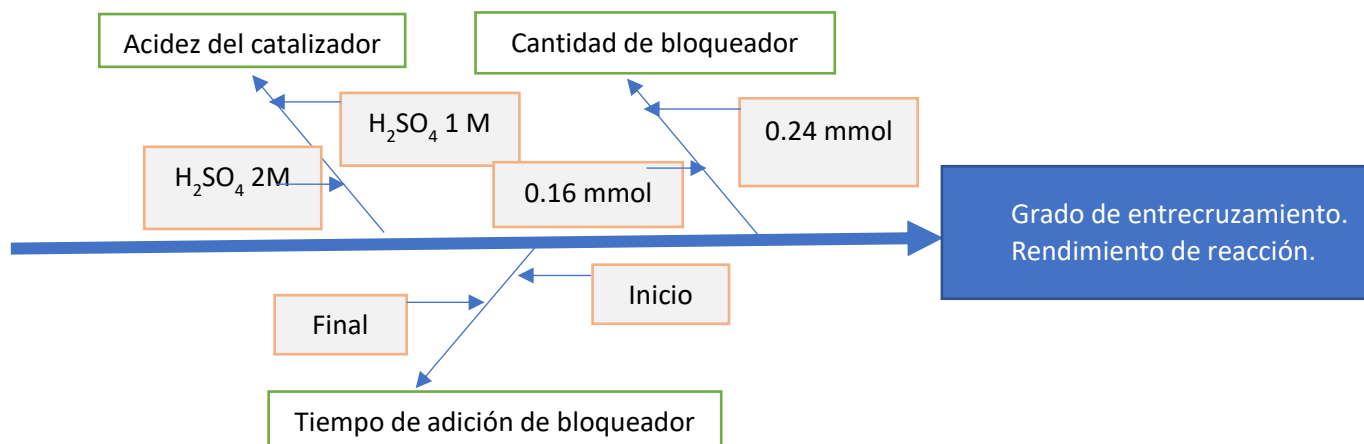


Figura 12. Diagrama de Ishikawa para la síntesis de PMHS mediante CROP.

Aleatorización de los experimentos.

Ya establecidos los factores, niveles y variables respuesta que se van a estudiar, se procede a realizar la aleatorización de las corridas experimentales y de esta manera eliminar el *error experimental*. La aleatorización se realizó utilizando el software estadístico *JMP IN 4*.

El diseño factorial propuesto (2^3) consta de 3 factores con 2 niveles cada uno, por lo tanto, se tiene un total de $2 \times 2 \times 2 = 8$ combinaciones diferentes. Con este modelo se podrá verificar la existencia de 7 efectos diferentes, 3 efectos principales (A, B, C); 3 interacciones dobles (AB, AC, BC) y 1 interacción triple (ABC). Para que este diseño tenga suficiente sustento estadístico se requiere al menos dos réplicas y así tener los suficientes grados de libertad en la suma de cuadrados del error SC_E , y pueda ser válido el diseño. La cantidad de experimentos a realizar serán entonces 8 combinaciones con 2 réplicas cada una de ellas, dando un total de 24.

⁵ Diagrama de Ishikawa es una herramienta gráfica, inventada por el profesor Kaoru Ishikawa (1915-1989), que ofrece una visión global de las causas que han generado un problema y los efectos correspondientes. Como las causas están jerarquizadas, es posible identificar de manera concreta las fuentes del problema (minutos.es, 2016)

Tabla 3. Orden de corridas experimentales con código de colores aleatorizada en JMP IN 4.

Orden de corrida	Patrón	Tiempo de adición de bloqueador de cadena	Acidez del tratamiento del catalizador	Cantidad de bloqueador de cadena
1	111	Principio	H ₂ SO ₄ 2 M	0.24 mmol
2	122	Principio	H ₂ SO ₄ 1 M	0.16 mmol
3	221	Final	H ₂ SO ₄ 1 M	0.24 mmol
4	111	Principio	H ₂ SO ₄ 2 M	0.24 mmol
5	112	Principio	H ₂ SO ₄ 2 M	0.16 mmol
6	222	Final	H ₂ SO ₄ 1 M	0.16 mmol
7	122	Principio	H ₂ SO ₄ 1 M	0.16 mmol
8	221	Final	H ₂ SO ₄ 1 M	0.24 mmol
9	121	Principio	H ₂ SO ₄ 1 M	0.24 mmol
10	112	Principio	H ₂ SO ₄ 2 M	0.16 mmol
11	212	Final	H ₂ SO ₄ 2 M	0.16 mmol
12	121	Principio	H ₂ SO ₄ 1 M	0.24 mmol
13	211	Final	H ₂ SO ₄ 2 M	0.24 mmol
14	211	Final	H ₂ SO ₄ 2 M	0.24 mmol
15	222	Final	H ₂ SO ₄ 1 M	0.16 mmol
16	212	Final	H ₂ SO ₄ 2 M	0.16 mmol
17	111	Principio	H ₂ SO ₄ 2 M	0.24 mmol
18	122	Principio	H ₂ SO ₄ 1 M	0.16 mmol
19	221	Final	H ₂ SO ₄ 1 M	0.24 mmol
20	112	Principio	H ₂ SO ₄ 2 M	0.16 mmol
21	222	Final	H ₂ SO ₄ 1 M	0.16 mmol
22	121	Principio	H ₂ SO ₄ 1 M	0.24 mmol
23	212	Final	H ₂ SO ₄ 2 M	0.16 mmol
24	211	Final	H ₂ SO ₄ 2 M	0.24 mmol

*Nota. 0.24 mmol = 51 µl y 0.16 mmol = 34 µl del reactivo.

Polimerización del D₄^H.

Materiales y Reactivos

Tabla 4. Materiales y Reactivos para la polimerización del D ₄ ^H .	
Sustancias	
Sílica-alúmina como catalizador (previamente tratado con ácido).	
Monómero 2, 4, 6, 8-tetrametilciclotetrasiloxano (D ₄ ^{H₄}), C ₄ H ₁₆ O ₄ Si ₄ , P.M. 240.51 g/mol, 99.999 % Sigma Aldrich.	
Bloqueador de cadena Hexametildisiloxano, C ₆ H ₁₈ OSi ₂ , P.M. 162.38 g/mol, 98+ %, Sigma Aldrich.	
Materiales	
Línea de vacío	
Dewar para nitrógeno líquido	
Matraz bola	
Matraz de dos bocas	
Recirculadores	
Baño frío con bomba de recirculación	
Micropipeta de 20-200 µl	
Parrillas eléctricas con agitación magnética	
Agitadores magnéticos	

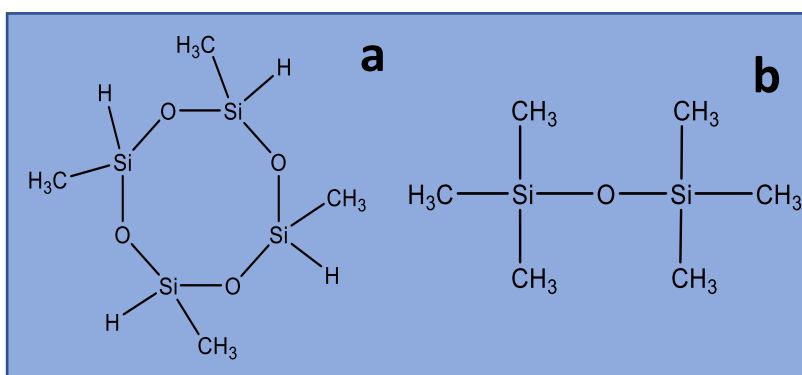


Figura 13. a) Monómero D₄^{H₄}. b) Bloqueador de cadena HMDS.

Reacción de polimerización.

Antes de iniciar la reacción de polimerización se debe de asegurar de que todo el material utilizado esté completamente seco, ya que el reactivo utilizado es muy susceptible al agua y esto puede afectar en los resultados.

Las reacciones de polimerización se realizaron en el orden que marca la tabla de corridas aleatorizada y verificando que el material esté completamente limpio y seco para disminuir los errores experimentales.

El procedimiento es el siguiente:

1. Se pesa 0.04 g de catalizador (ya sea del tratado con ácido 1 M o 2 M, según indique la tabla de experimentos).
2. Se añade el catalizador a un matraz bola de una boca (cuando el nivel de tiempo de adición de bloqueador de cadena es al inicio de la reacción) o un matraz bola de dos bocas (cuando el nivel tiempo de adición de bloqueador de cadena toca al final de la reacción) perfectamente limpios y secos (secado previo de 24 h en estufa a 110 °C).
3. Se agregan 2 mL del monómero 2, 4, 6, 8-tetrametilclotetrasiloxano (D_4^H) hasta el fondo del matraz, evitando que escurra por las paredes para evitar pérdidas. Si toca el nivel de tiempo de adición de bloqueador de cadena al inicio de la reacción se añade enseguida con una micropipeta (34 μ l o 51 μ l dependiendo del nivel que indique la tabla).
4. Se le añade un agitador magnético, se coloca sobre una parrilla eléctrica a 90 °C y agitación a 280 rpm.
5. Se prepara la línea de vacío, se coloca el Dewar con nitrógeno líquido en la trampa de la línea de vacío.
6. Se conecta el matraz al recirculador y a la línea de vacío. Se sellan todas las juntas con Parafilm y cinta teflón. Una vez sellado todo el sistema, se abre la línea de vacío y se deja 10 minutos. Se cierra el vacío y se le añade gas nitrógeno al matraz de reacción para generar una atmósfera inerte.
7. Se deja en reacción durante 24 h. Si el nivel de adición de bloqueador de cadena toca al final de la reacción, se le añade 1 h antes de que ésta termine con ayuda de una

jeringuilla de acero inoxidable de calibre 22 in y 6 in de largo, para evitar la ruptura del vacío del matraz.

- Terminadas las 24 h de reacción, se recupera el polímero y se guarda en viales de vidrio.

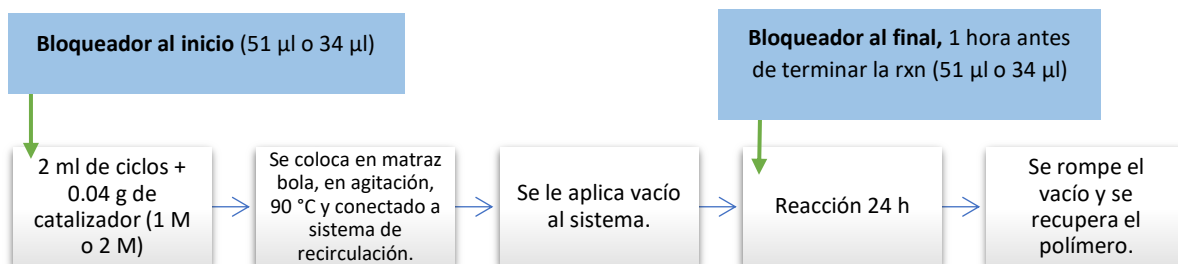


Figura 14. Metodología de la reacción de polimerización.



Figura 15. Sistema de reacción acoplado a refrigerantes y línea de vacío.

Remoción del catalizador después de la polimerización.

Acabada la reacción de polimerización se tiene ahora que remover el catalizador sólido de la mezcla, para esto se centrifugó el material durante 5 minutos a 4500 rpm en una centrifuga marca SOLBAT modelo J40. El catalizador precipita al fondo del tubo y el resto de la mezcla (polímero lineal) se decanta en un vial de vidrio.

La remoción del catalizador es esencial, ya que si se deja junto con el polímero ocurrirá el fenómeno de depolimerización en tan solo un par de días. Esto solo aplica para cuando se

obtiene polímero lineal, ya que también se obtuvieron elastómeros (polímeros entrecruzados), en los cuales, el catalizador queda atrapado dentro de la red polimérica por lo que es imposible separarlo por centrifugación o filtración. Tampoco se puede separar mediante el lavado del material ya que el elastómero de silicón es altamente hidrófobo, por lo que sería imposible arrastrar los restos de catalizador inmersos en la red del polímero. A pesar de esto, en los materiales elastoméricos obtenidos no se observa el fenómeno de depolimerización que normalmente causa la retención del catalizador.

Caracterización de los materiales.

Calorimetría Diferencial de Barrido DSC

Para conocer el comportamiento térmico de los materiales obtenidos, tanto de los elastómeros como los polímeros lineales, se realizaron pruebas de calorimetría diferencial de barrido utilizando un equipo TA DSA Q2000 en capsulas de aluminio herméticas tipo Tzero. El procedimiento fue el siguiente:

1. Se prende el equipo, se abre el gas nitrógeno y se enciende el enfriador.
2. Se estabiliza la cámara de calentamiento a 40 °C para poderla abrir con seguridad.
3. Se pesa la capsula de aluminio de referencia y se introduce el dato en el equipo.
4. Se pesa la capsula y la tapadera de esta que se utilizará para poner la muestra y se introduce el dato al equipo.
5. Se pesa la cantidad de muestra a la que se le hará el análisis. La cantidad de muestra está en el orden los 5 mg a los 20 mg dependiendo del material.
6. Se colocan tanto la capsula vacía de referencia y la capsula con la muestra en sus respectivos porta muestras y se cierra la cámara.

El programa que se corrió en estos análisis fue el siguiente:

1. Intervalo de muestreo 0.10 s/pt.
2. Equilibrar a -20 °C.
3. Modulado ± 0.500 °C cada 30 s.
4. Rampa 5.000 °C/min hasta 350 °C.

La duración de cada análisis fue de 73 minutos. Una vez terminado el análisis, se retira la capsula de la muestra, se pesa y se anota la diferencia que hay con el peso inicial.

Determinación de grado de entrecruzamiento por método de hinchamiento con solvente.

Esta metodología se basa en la capacidad de absorción de solvente que tiene la mayoría de los polímeros. La base analítica de este método es determinar la cantidad de solvente retenido por la matriz polimérica, la cual se espera decrezca conforme el grado de entrecruzamiento incrementa, es decir, la ganancia de peso debida al solvente es inversamente proporcional al grado de entrecruzamiento (Ch. Hirschl, 2013).

El procedimiento fue el siguiente:

1. Se tomó una pequeña muestra de los materiales elastoméricos y se registró su peso (M_I).
2. Estas muestras se colocaron en un vial de vidrio debidamente identificado con su peso.
3. Se le añadió al vial un exceso de tolueno y se dejó reposando ahí la muestra por dos horas.
4. Se pesó cada uno de los elastómeros hinchados (M_{II}) lo más rápido posible para evitar la evaporación del solvente.
5. Una vez obtenidos los datos, se hizo el cálculo del porcentaje de peso ganado por el elastómero con la siguiente fórmula:

$$\text{Ec. 23. Ganancia de peso [\%]} = \left(\frac{M_{II}}{M_I} - 1 \right) * 100, M_{II} \geq M_I.$$

Donde

M_{II} = peso final

M_I = peso inicial

Los resultados obtenidos se introdujeron en el programa estadístico JMP IN para realizar el ANOVA correspondiente y los respectivos gráficos estadísticos.

Determinación del rendimiento de reacción en porcentaje en peso.

Para la determinación de rendimiento de reacción, se pesó el material obtenido de cada una de las 24 corridas experimentales y se dividió entre el peso del reactivo limitante de la reacción, que es el monómero D_4^{H4} , el cual se puso en una cantidad de 2 mL teniendo en cuenta que su densidad es de 0.986 g/mL. Los valores obtenidos en porcentaje se introdujeron

al programa estadístico JMP IN para obtener su análisis de varianza y determinar las interacciones significativas que tienen los factores sobre estos resultados.

Reología rotatoria

Para este método analítico, se tomó 1 g de muestra del elastómero y se depositó en el muestreador, usando el sistema de placa-placa con C10 acoplado a un Peltier TEZ150 como sistema de control de temperatura en un equipo Rheometer Physica MCR-300 bajo las siguientes condiciones: rampa de temperatura que va de T. ambiente a 100 °C con una presión de 40 psi y una frecuencia de 1 Hz.

Fisisorción de nitrógeno. Método BET.

Para conocer las propiedades texturales de los catalizadores utilizados, se utilizó la técnica de Fisisorción de Nitrógeno con el método de BET con ayuda del equipo MicroActive for TriStar II Plus 2.0. Se pulverizó y desgasificó previamente la muestra en el equipo dejándola a una temperatura de 150 °C, una presión de vacío de 1.3×10^{-6} atm 14 h para remover cualquier cantidad de agua que pudiera contener. La Fisisorción de nitrógeno se llevó a cabo isotérmicamente a una temperatura de -195.8 °C y equilibrando cada 10 s.

Las muestras analizadas fueron las siguientes:

Tabla 5. Muestras analizadas por Fisisorción de Nitrógeno BET.	
Muestra	Peso
M1. Si/Al sin tratamiento ácido	0.0880 g
M2. Si/Al tratada con H₂SO₄ 1 M	0.0940 g
M3. Si/Al tratada con H₂SO₄ 2 M	0.0894 g

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

Para la realización de las micrografías de los elastómeros, se acudió al Laboratorio Nacional de Caracterización de Propiedades Físicoquímicas y Estructura Molecular, en donde se hizo uso del microscopio electrónico EVO HD LS Zeiss acoplado a un detector de rayos X EDS SDD X-MaxN para obtener los datos de dispersión de rayos X.

Para medir las muestras, se molió previamente el elastómero en un mortero de ágata para después recubrirse en un baño de oro, esto debido a que el material de silicona de estos materiales no es conductor.

CAPÍTULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Capítulo III. Resultados experimentales y discusión.

Propiedades Texturales por Fisisorción de Nitrógeno BET de los catalizadores.

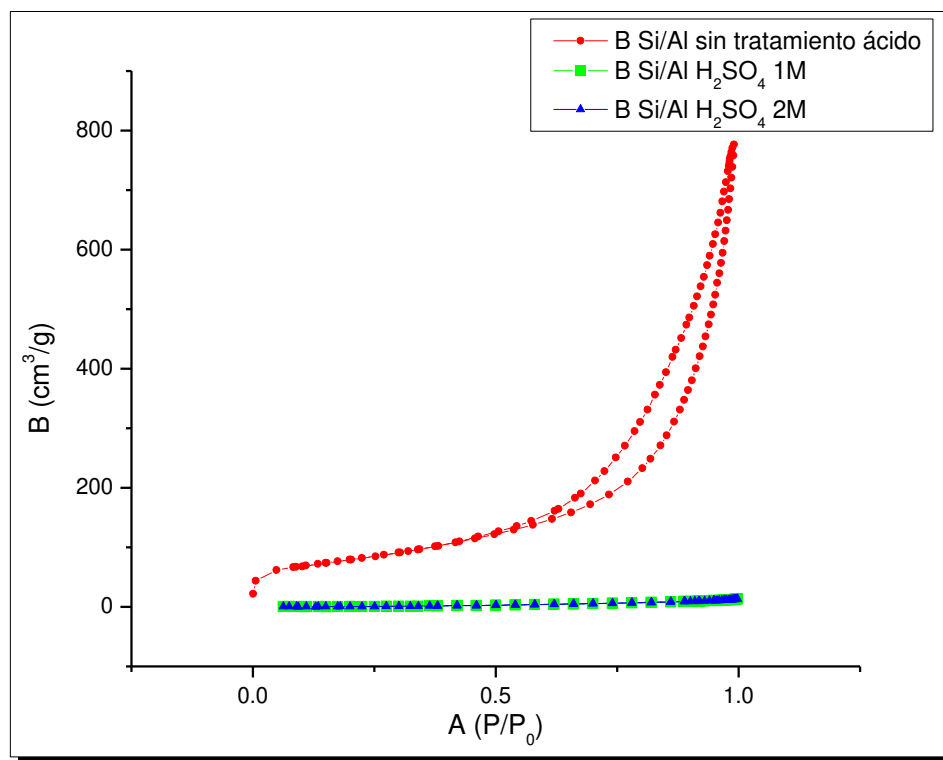


Figura 16. Isothermas de adsorción de los catalizadores sin tratamiento ácido, con tratamiento ácido 1 M y con tratamiento ácido 2 M.

En las isothermas anteriores, se puede ver cómo el área superficial disponible en los catalizadores de sílica-alúmina con tratamiento ácido disminuyó considerablemente respecto al área superficial que posee el sílicoaluminato sin tratar. Esto se debe a que al momento de realizar el tratamiento ácido este sufre una modificación estructural al perder iones de aluminio (Javier Vallejo Montesinos, 2012).

También se puede observar que, entre los dos catalizadores tratados con ácido, no existe una diferencia significativa entre sí.

A pesar de esta disminución de área superficial, los catalizadores presentaron una buena capacidad de reacción, generando la reacción de polimerización de manera satisfactoria.

Tabla 6. Propiedades texturales de los catalizadores.			
Propiedad textural	Área Superficial (m²/g)	Volumen de poro (cm³/g)	Diámetro de poro (nm)
Material			
M1. Si/Al sin tratamiento ácido	277.4698	0.0720	3.3573
M2. Si/Al tratada con H ₂ SO ₄ 1 M	3.4162	0.0166	5.9791
M3. Si/Al tratada con H ₂ SO ₄ 2 M	4.0170	0.0191	5.9702

En los valores obtenidos en las propiedades texturales de los catalizadores, se observa que el material de sílica-alúmina sin tratamiento ácido posee un área superficial propia de un sílico-aluminato comercial (200 – 300 m²/g), pero después del tratamiento ácido, el área decae hasta en aproximadamente cien veces.

Entre los catalizadores tratados con ácido sulfúrico 1 M y 2 M no existe una gran diferencia entre las áreas superficiales ni el diámetro de poro.

Esta disminución de área superficial ya ha sido reportada en trabajos previos por Vallejo et al. (Javier Vallejo Montesinos, 2012), donde se disminuyó en un orden de diez veces.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de los elastómeros.

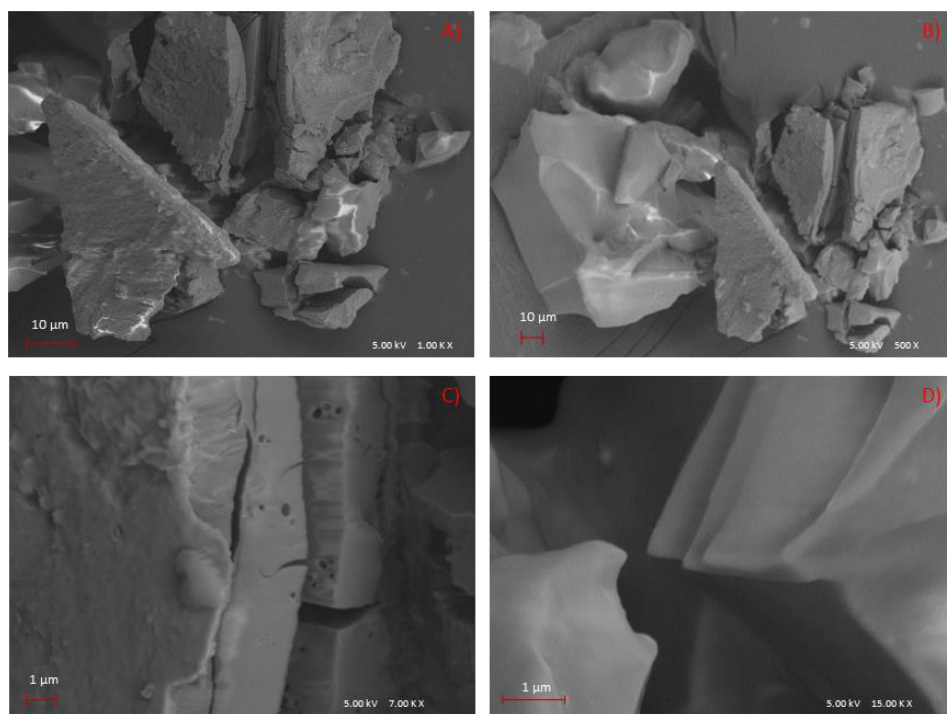


Figura 17. Microscopía Electrónica de Barrido de elastómeros. A) fotografía a 1000X, B) 500X, C) 7000X, D) 15000X de resolución.

En la micrografía A) se puede observar que todas las pequeñas fracciones de material presentan una separación o corte homogéneo con respecto a su contraparte, esto nos habla de que esos elementos separados pertenecían a una sola pieza conjunta, fragmentándose debido al previo tratamiento de “pulverizar la muestra” para su medición. En la micrografía B) se pueden observar bloques sólidos del material aún más grandes que presentan visibles cortes angulados y homogéneos, lo que habla de un material sólido y no de un compuesto por aglomeración de pequeños cúmulos poliméricos. En la imagen C), se observan dos paredes o caras lisas del material, posiblemente donde ocurrió un corte. También se pueden ver una pequeña cantidad de poros sobre la superficie de esas paredes de un tamaño menor a 0.25 μm. El material también deja ver la existencia de estrías (líneas color blanquecinas) sobre las paredes lisas, resultado posible del estrés provocado por la fuerza del corte. Por último, en la micrografía D) se observa a detalle los cortes angulados y la formación de capas o niveles en el punto de corte. Esta disposición de cortes bien definidos nos apunta a que el material posee

un arreglo semicristalino como está reportado por Gomaji *et al.* (Ratiram Gomaji Chaudhary, 2015).

Espectroscopia de Dispersión de Energía EDS.

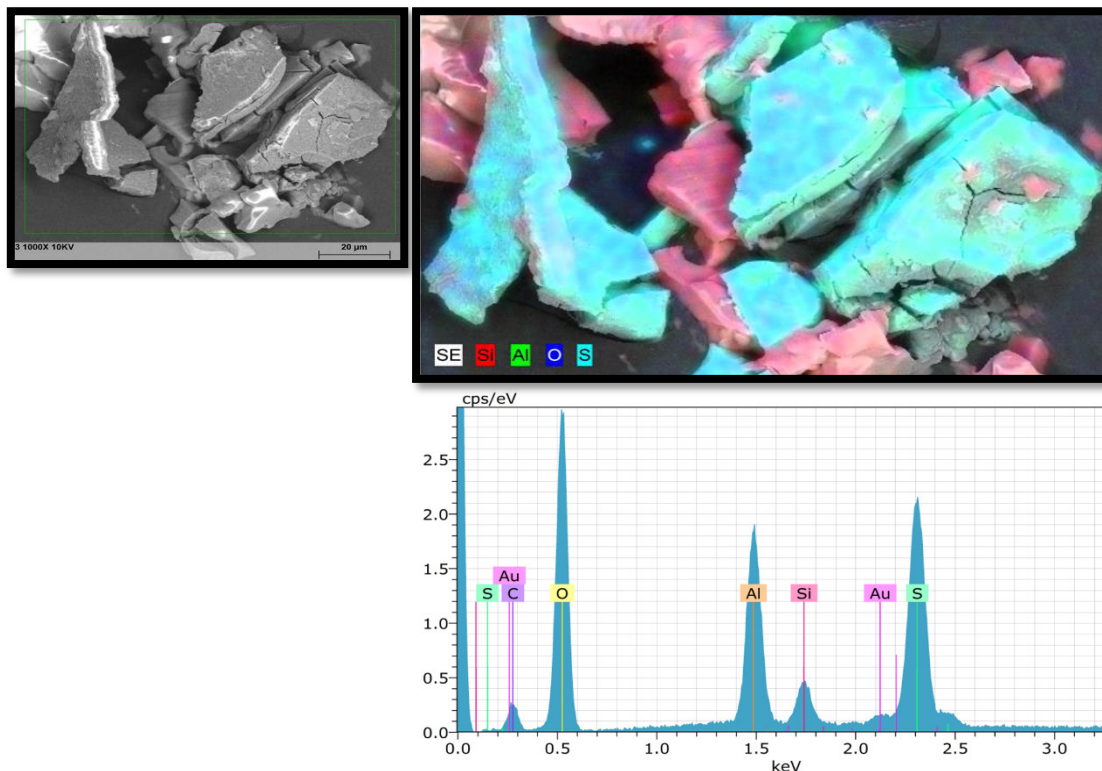


Figura 18. Espectroscopia de dispersión de energía EDS de muestra del elastómero.

El mapa colorimétrico que arroja esta técnica espectroscópica, se puede observar primeramente la existencia del catalizador dentro del polímero debido a la aparición de azufre y aluminio dentro de los elementos que se encuentran en la muestra, siendo que el catalizador está constituido por aluminio y tratado con ácido sulfúrico. Además, se puede ver en la imagen la existencia de dos fases o tipos de superficie en el polímero, una que es afín a que especies de azufre provenientes del catalizador se unan a ella y otra superficie donde no se encuentran, o están en mucha menor cantidad.

En la gráfica de EDS, tenemos la aparición de una señal de oro, esta señal es debido al pretratamiento que se le dio a la muestra para inducirle conductividad eléctrica, ya que el material por su naturaleza no posee dicha propiedad.

Calorimetría Diferencial de Barrido

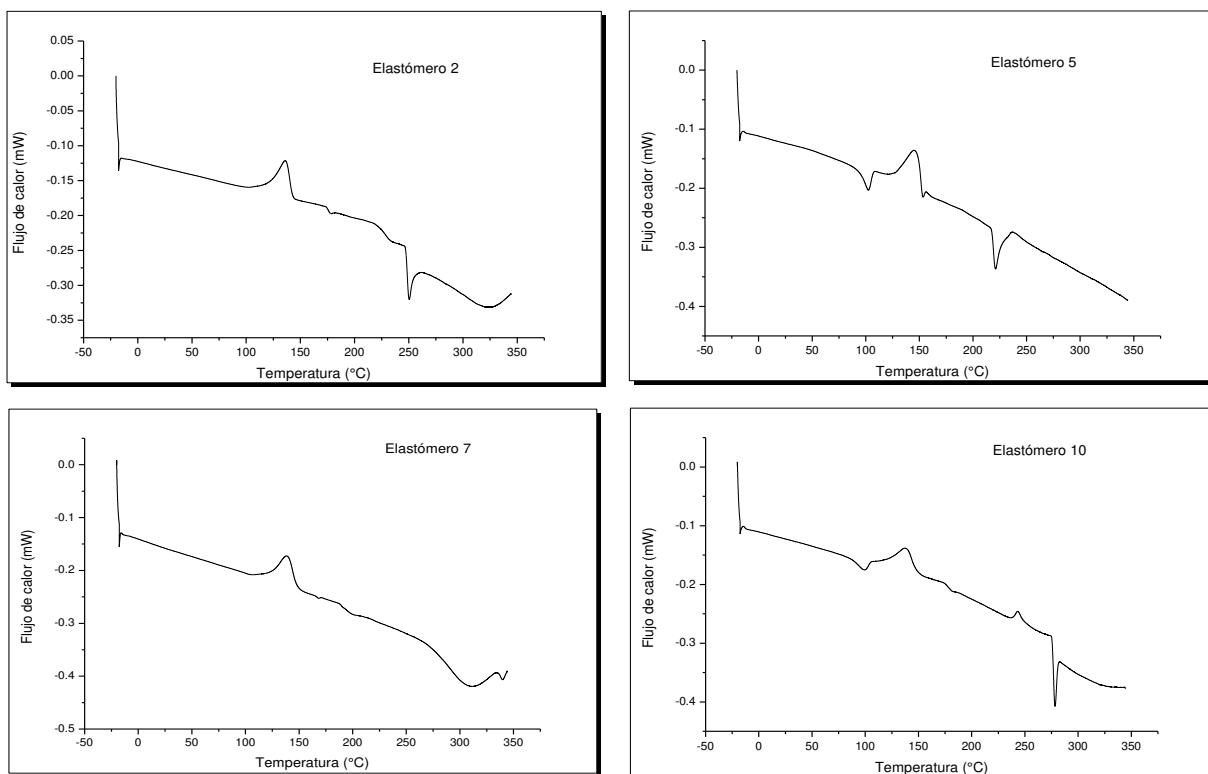


Figura 19. DSC de distintas muestras representativas de elastómeros sintetizados.

En la **Fig. 19** se muestran los termogramas obtenidos a través de la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). En estos termogramas se puede observar una tendencia clara: En todas las muestras aparece primeramente una señal exotérmica en rangos de temperatura que van de los 100 °C a los 150 °C y, posteriormente, se observa la aparición de una señal fuerte endotérmica dentro del rango de los 250 °C a los 350 °C.

En esta misma figura, se puede observar que el termograma para al elastómero 2 presenta una primera señal exotérmica (pico hacia arriba), localizada entre los valores de 120 °C a 140 °C, lo que sugiere que se presenta un reacomodamiento de estructura o de cadenas poliméricas, enseguida aparece un pico endotérmico (pico hacia abajo) en un rango de temperaturas que va entre los 220 °C a los 300 °C, indicativo de una absorción de energía de una fracción de cadenas poliméricas, que puede dar lugar a una descomposición parcial o volatilización de residuos de monómero sin que se lleven a cabo reacciones dentro del material.

Por otra parte, los elastómeros 2 y 7 así como el 5 y el 10 son repeticiones del mismo proceso de síntesis, pero obsérvese que los resultados de la calorimetría difieren entre uno y otro termograma. Este comportamiento va acorde con la naturaleza azarosa del proceso de síntesis del polímero.

Estos resultados se complementaron con un análisis de espectros de infrarrojo (IR).

Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).

Se realizó un análisis de los espectros, obtenidos a través de la técnica de espectroscopia de infrarrojo (FTIR), a muestras elastoméricas después de que éstas fueron sometidas a tratamiento térmico a distintas temperaturas. Estas temperaturas fueron seleccionadas en base a las transiciones que se observaron en el DSC. Del elastómero 16, Se analizaron muestras sin calcinar, calcinadas a una T de 170 °C y a una T de 270 °C en atmosfera de oxígeno.

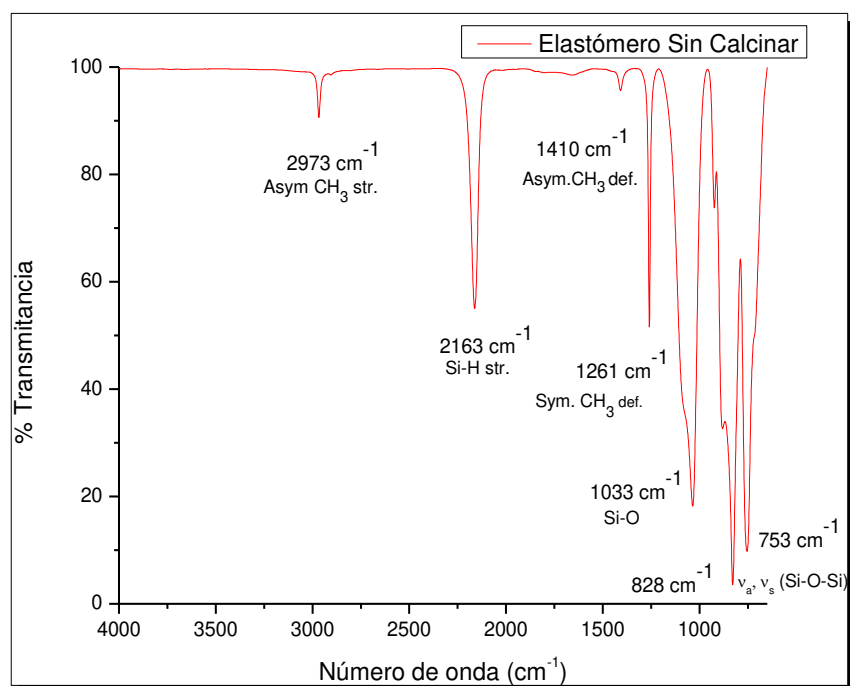


Figura 20. FTIR con ATR de punta de diamante para la muestra del elastómero sin tratamiento térmico previo.

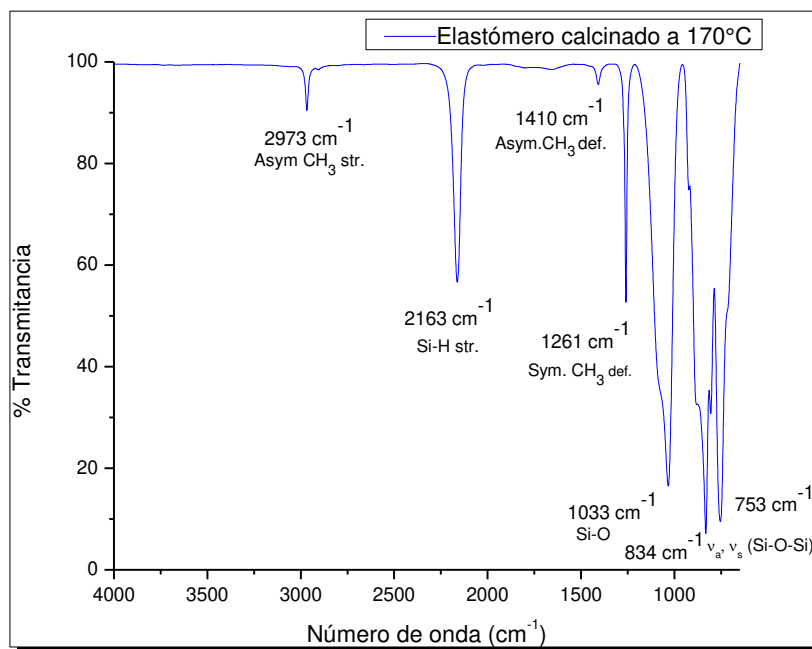


Figura 21. FTIR con ATR de punta de diamante de muestra del elastómero con tratamiento térmico previo a 170 °C.

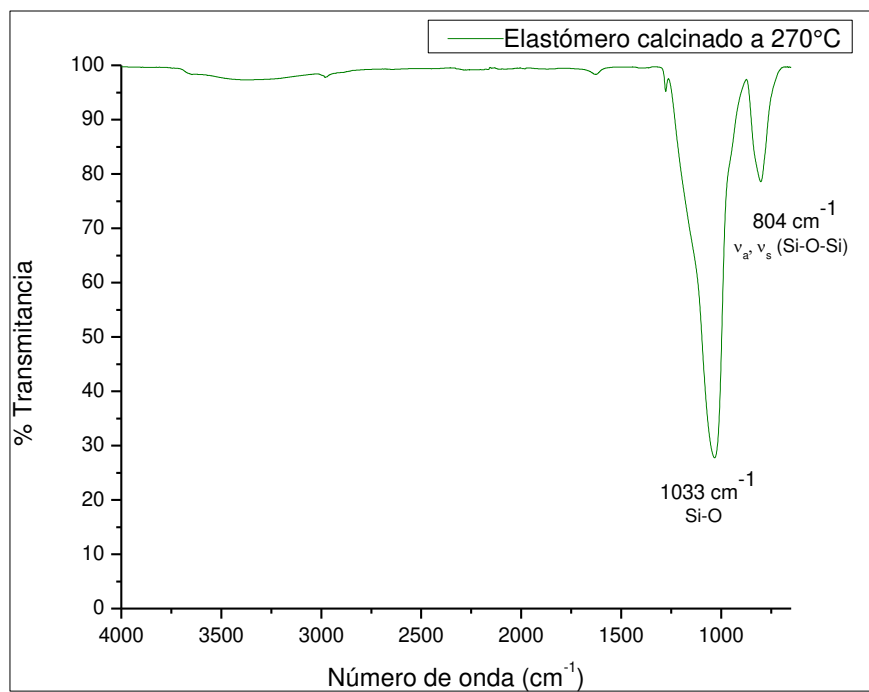


Figura 22. FTIR con ATR de punta de diamante de muestra del elastómero con tratamiento térmico previo a 270 °C.

En los espectros de FTIR de las muestras sin calcinar y calcinada 170 °C, se observó la aparición de las mismas señales sin ningún desplazamiento en ellas, esto indica que el

material fue termoestable a una T de 170 °C, esto es, no presento termodegradación. Complementando estos resultados con los obtenidos en el DSC, se puede inferir que la primera señal exotérmica que aparece aproximadamente entre los 120 °C y los 140 °C se debe a un cambio de conformación estructural, refiriéndose a un proceso de cristalización del elastómero. Esto es también comprobable a nivel cualitativo, ya que, terminado el tratamiento térmico, tanto en el DSC como en el que se hizo en la mufla, el material sale más compacto, duro y transparente, dando los indicios de que ha ocurrido una cristalización.

Por otra parte, en el espectro de FTIR para la muestra calcinada a una T de 270 °C desaparecen prácticamente todas las señales, previamente obtenidas. Esto es, se tiene la desaparición de las señales que corresponden a:

- Estiramiento asimétrico CH₃ en 2973 cm⁻¹.
- Estiramiento Si-H en 2163 cm⁻¹.
- Tijereo asimétrico CH₃ en 1410 cm⁻¹.
- Tijereo simétrico CH₃ en 1261 cm⁻¹.

Las señales que si aparecen en el espectro fueron:

- Estiramiento simétrico y asimétrico Si-O en 1033 cm⁻¹.
- Estiramiento simétrico y asimétrico Si-O-Si en 804 cm⁻¹.

Estos resultados indican que se presentó una pirolisis de los grupos laterales orgánicos del material, quedando solamente material de sílice. Este resultado también se comprobó cualitativamente, ya que, después de terminado el tratamiento térmico, quedo un material pulverizado color blanquizco y textura sedosa, indicio de que había ocurrido la degradación del elastómero (Sahar Amiri, 2014).

Reología cíclica

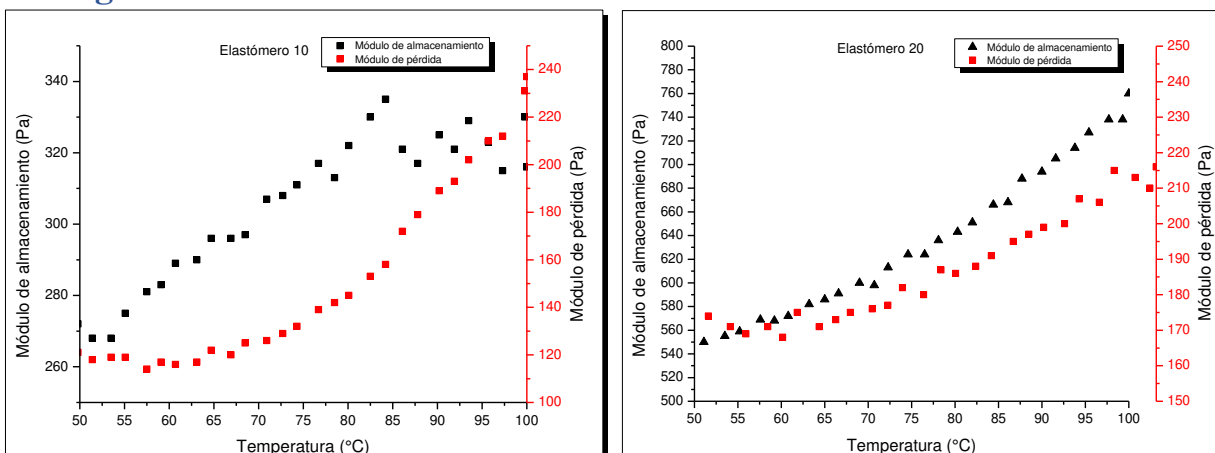


Figura 23. Gráficas de módulo de almacenamiento y módulo de pérdida de los elastómeros 10 y 20 correspondientes a las réplicas de la combinación de síntesis 112.

Se llevó a cabo un ensayo de reología cíclica con la finalidad de observar el comportamiento de los elastómeros ante un esfuerzo de deformación en función de la temperatura, y de esta forma, tener más noción de las capacidades mecánicas y térmicas para los posibles usos y aplicaciones de estos materiales.

En la **figura 23**, se muestra un conjunto de dos gráficos del módulo de almacenamiento como función de la temperatura que corresponden a los elastómeros sintetizados con las condiciones 112, esto es, a la adición de bloqueador se agregó al inicio de la reacción, se utilizó el catalizador impregnado con ácido sulfúrico a 2 M y una cantidad de 0.16 mmol del bloqueador de la cadena, dando como resultado una goma elastomérica con el valor más alto en el grado de entrecruzamiento de todas las muestras (10 en una escala del 1 al 10). Este resultado es consistente con el comportamiento reológico que presenta, ya que se puede observar en el gráfico del *elastómero 20* un crecimiento continuo del módulo de almacenamiento conforme aumenta la temperatura de 50 °C a 100 °C alcanzando un valor máximo de aproximadamente 760 Pa a una T de 100 °C. Este resultado es indicio de que el material aumenta su carácter elástico a mayores temperaturas, disipando la energía a través de su estructura interna. Por otra parte, en la gráfica del elastómero 10 se observa el mismo comportamiento creciente en el módulo de almacenamiento, observando, con una menor magnitud, un máximo aproximado de 340 Pa. En esta misma figura, también se observa un cambio de dirección en la curva del intervalo de temperatura de 80 °C a 85 °C, con una

disminución y aumento en el módulo de almacenamiento. Este comportamiento se puede deber a la volatilización de ciertos componentes atrapados en la red del elastómero, los cuales, al ser evaporados la energía, son liberados cambiando las características reológicas del material. Este comportamiento está relacionado directamente con los valores obtenidos en DSC y presentados en la **Fig. 23** para el elastómero 10, donde aparece un pico endotérmico aproximadamente a una temperatura de los 100 °C, lo cual es indicativo de la absorción de la energía acompañada de una volatilización o descomposición parcial del material.

Estos resultados muy probablemente indican la presencia de moléculas de monómero o incluso del bloqueador de la cadena (p. eb. 80 °C y 101 °C respectivamente) que no reaccionaron y que se encuentra atrapado dentro de la red elastomérica.

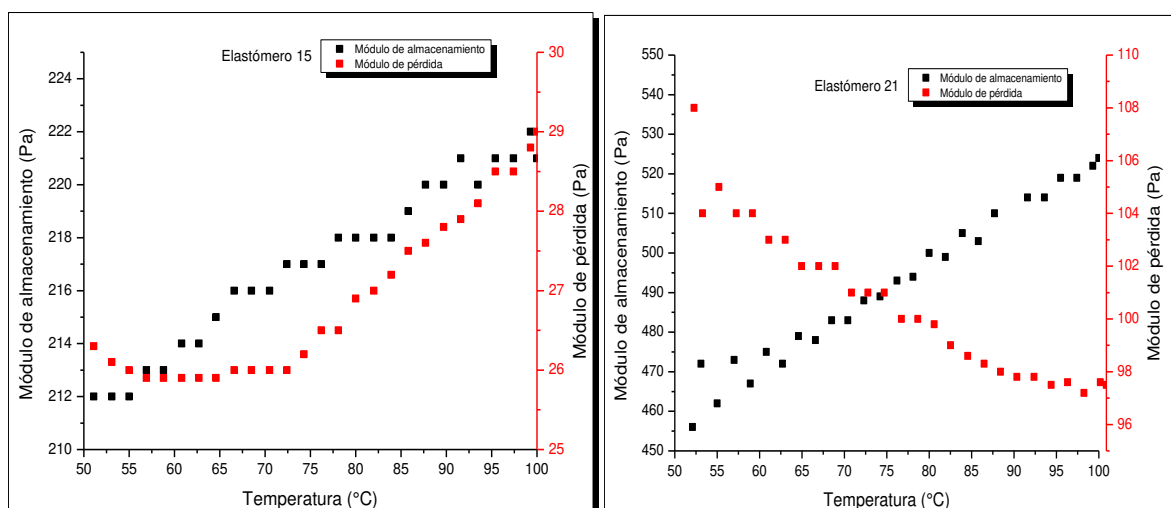


Figura 24. Gráficas de módulo de almacenamiento y módulo de pérdida de los elastómeros 15 y 21 correspondientes a las réplicas de la combinación de síntesis 222.

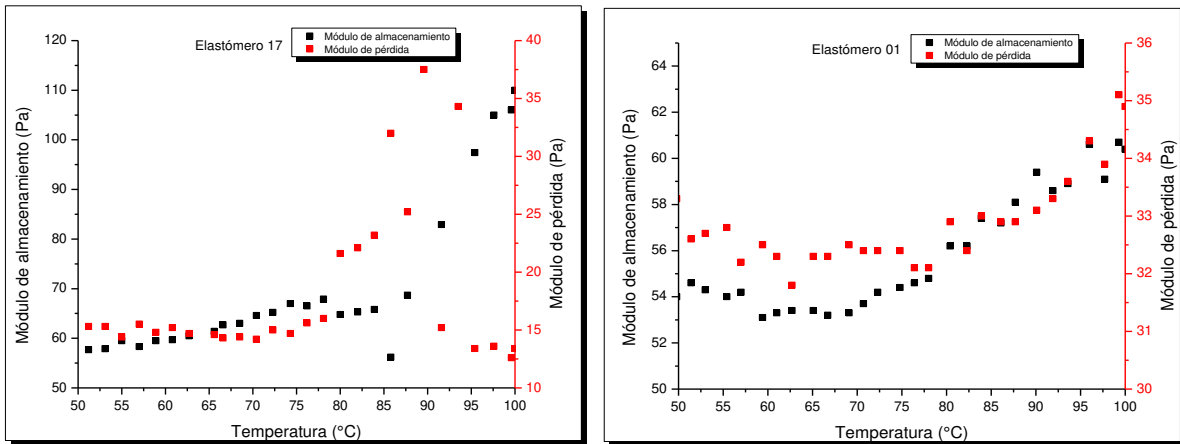


Figura 25. Gráficas de módulo de almacenamiento y módulo de pérdida de los elastómeros 17 y 01 correspondientes a las réplicas de la combinación de síntesis 111.

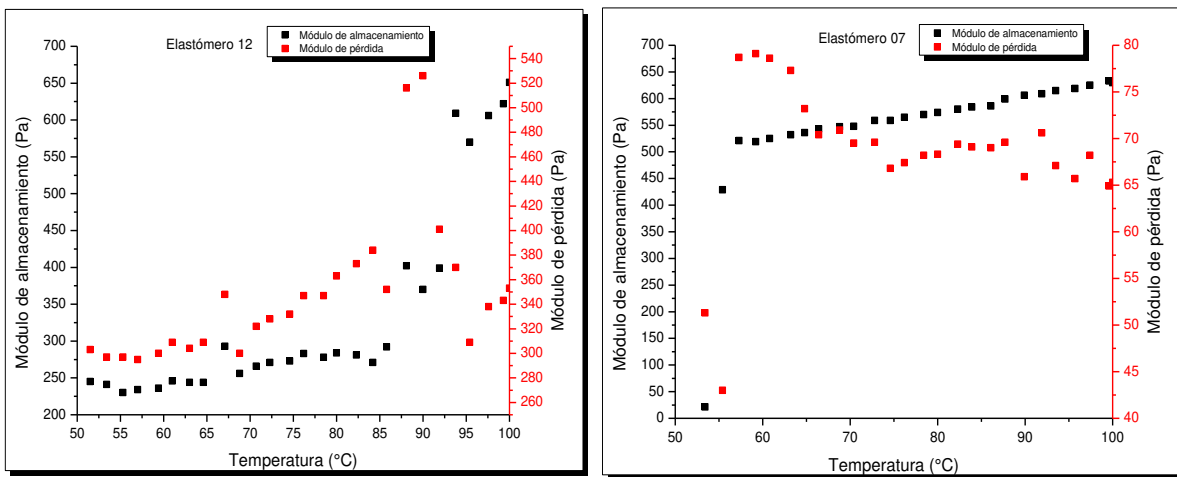


Figura 26. Gráficas de módulo de almacenamiento y módulo de pérdida de los elastómeros 12 y 07 correspondientes a las réplicas de la combinación de síntesis 121 y 122 respectivamente.

Resonancia Magnética Nuclear ^{29}Si

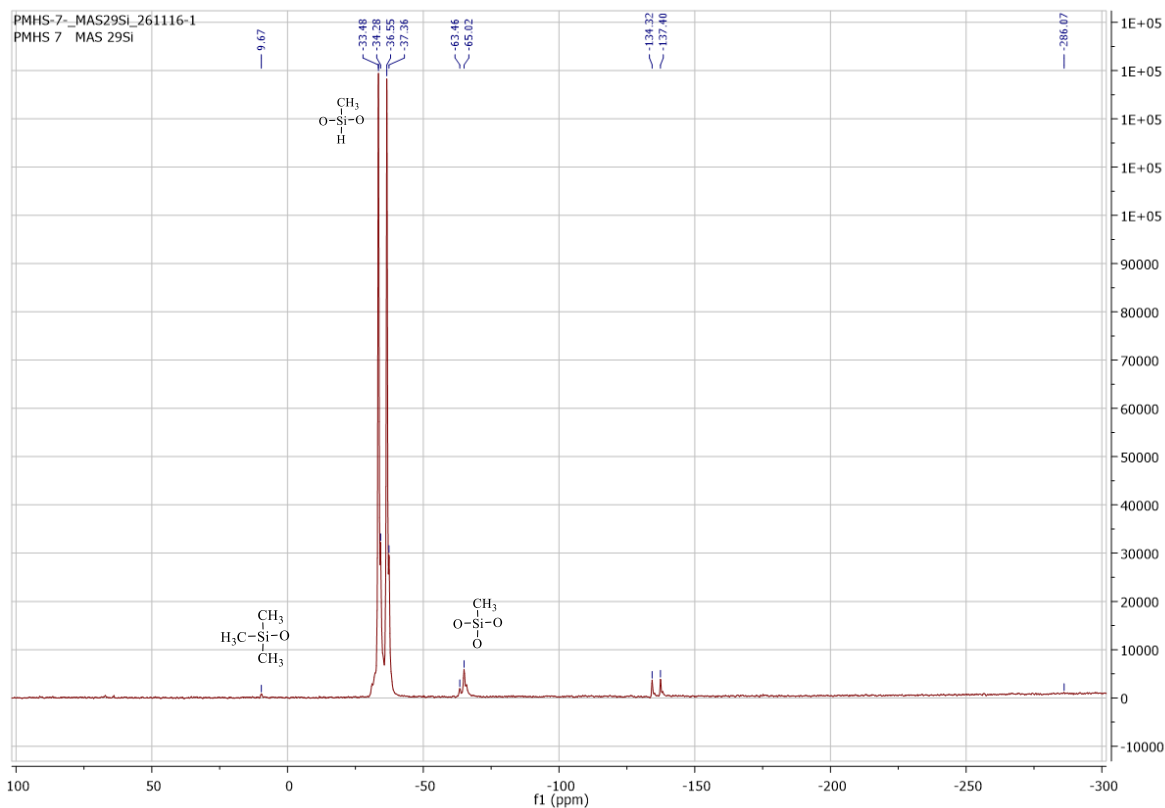


Figura 27. RMN en estado sólido de ^{29}Si del elastómero de PMHS.

Se puede observar en la figura 27, que los desplazamientos químicos en -63 ppm y -65 ppm correspondientes a la señal de una especie T, esto es, el silicio con tres sitios reactivos donde el hidrógeno se hidrolizó, dejando ese enlace unido a otro oxígeno. Los desplazamientos químicos en -33 ppm a -37 ppm encontrados en el mismo espectro de RMN, corresponden al metilhidrosiloxano lineal (especie D), lo cual es evidencia de que se ha llevado a cabo la apertura de anillo y, por consiguiente, de la ROP. Por último, a 9 ppm se localiza una pequeña señal que corresponde a una especie M, donde el silicio está rodeado de tres grupos metilo, que identifican a los extremos de la cadena donde se unió el terminador de cadena.

Análisis estadístico de los resultados.

Rendimiento de la reacción

Tabla 7. Porcentaje de rendimiento de reacción.		
Patrón	Muestra	Rendimiento % en peso
111	1	51.3
122	2	61.0
221	3	4.5
111	4	20.8
112	5	63.2
222	6	9.5
122	7	59.8
221	8	23.5
121	9	19.5
112	10	69.6
212	11	17.0
121	12	40.8
211	13	8.5
211	14	34.2
222	15	8.6
212	16	40.4
111	17	19.3
122	18	49.7
221	19	19.2
112	20	34.5
222	21	22.3
121	22	51.5
212	23	12.6
211	24	9.0

En la siguiente tabla, se muestran los promedios de las tres repeticiones de cada una de las 8 combinaciones.

Tabla 8. Promedio de porcentaje de rendimiento de cada combinación.	
Combinación	Promedio de rendimiento % en peso
112	55.8
122	55.4
212	40.4
121	37.2
211	34.2
111	30.5
222	13.5
221	11.8

En estos resultados se puede observar que las combinaciones con mayor porcentaje de rendimiento estando por encima del 40 % son:

- Combinación 112: Momento de adición de bloqueador de cadena al **inicio**, catalizador con H_2SO_4 **2 M** y bloqueador de cadena **0.16 mmol (34 μl)**.
- Combinación 122: Momento de adición de bloqueador de cadena al **inicio**, catalizador con H_2SO_4 **1 M** y bloqueador de cadena **0.16 mmol (34 μl)**.
- Combinación 212: Momento de adición de bloqueador de cadena al **final**, catalizador con H_2SO_4 **2 M** y bloqueador de cadena **0.16 mmol (34 μl)**.

Por otro lado, las combinaciones con menor porcentaje de rendimiento y que se encuentran por debajo del 15 % son:

- Combinación 222: Momento de adición de bloqueador de cadena al **final**, catalizador con H_2SO_4 **1 M** y bloqueador de cadena **0.16 mmol (34 μl)**.

- Combinación 221: Momento de adición de bloqueador de cadena al **final**, catalizador con H₂SO₄ **1 M** y bloqueador de cadena **0.24 mmol (51 µl)**. Del tratamiento estadístico de los datos se obtuvieron los siguientes resultados.

ANOVA

Tabla 9. Análisis de Varianza del porcentaje de rendimiento.			
Fuente	Suma de cuadrados	Ratio F	Probabilidad > F
<u>Tiempo Bloq.</u>	4595.4338	23.3040	0.0002
Acidez	4.9504	0.0251	0.8761
<u>Cant. Bloq</u>	886.9504	4.4978	0.0489
Tiempo Bloq. * Acidez	136.8037	0.6937	0.4172
Tiempo bloq. * Cant. Bloq.	629.3504	3.1915	0.0930
Acidez * Cant. Bloq.	73.8504	0.3745	0.5492
Tiempo Bloq. * Acidez * Cant. Bloq.	2.7337	0.0139	0.9077

En el resultado del ANOVA, los factores tiempo de adición de bloqueador de cadena (Prob. >F = 0.0002) y cantidad de bloqueador de cadena (Prob. > F = 0.0489) resultaron tener un efecto significativo (Prob. > F menor a 0.05 α) sobre la variable respuesta de porcentaje de rendimiento.

En este caso, ninguna de las interacciones dobles o triples tuvo efecto significativo sobre la respuesta.

ANOVA reducido

Tabla 10. ANOVA reducido para el porcentaje de rendimiento.			
Fuente	Suma de cuadrados	Ratio F	Probabilidad > F
Tiempo Bloq.	4595.4338	24.1091	<0.001
Cant. Bloq.	883.9504	4.6532	0.0427

Se realizó el análisis de varianza solamente a los factores que mostraron un efecto significativo en el ANOVA anterior para evaluar el comportamiento estadístico de las medias de los factores.

Perfil de predicción para el rendimiento de reacción.

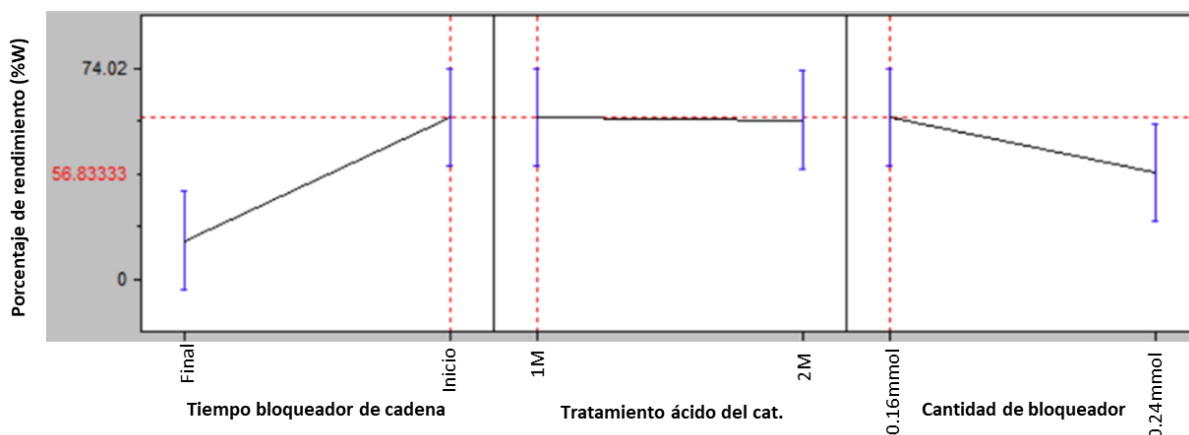


Figura 28. Perfil de predicción para porcentaje de rendimiento.

En este perfil de predicción se puede observar como los factores tiempo de adición de bloqueador de cadena y cantidad de bloqueador de cadena son los que presentan un contraste significativo entre sus dos niveles.

Analizando el perfil de tiempo de adición de bloqueador de cadena, podemos observar que al estar en el nivel “al inicio de la reacción”, se obtienen valores de rendimiento mucho más altos que en el nivel “al final de la reacción”, estando este último nivel incluso por debajo de la media de rendimientos.

En el perfil de acidez del tratamiento del catalizador se puede concluir que no existe ninguna diferencia entre sus dos niveles, es decir, el efecto de ambos niveles es estadísticamente igual. Esto concuerda con el resultado del ANOVA previo, donde este factor no mostro ningún efecto.

En el perfil de cantidad de bloqueador de cadena podemos observar que, si existe una diferencia contrastante también entre los dos niveles, siendo el nivel 0.16 mmol de bloqueador el que genera resultados más altos de rendimiento de reacción, y el nivel 0.24 mmol de bloqueador ligeramente abajo en porcentaje de rendimiento.

Grafica de cubo para el porcentaje de rendimiento de reacción.

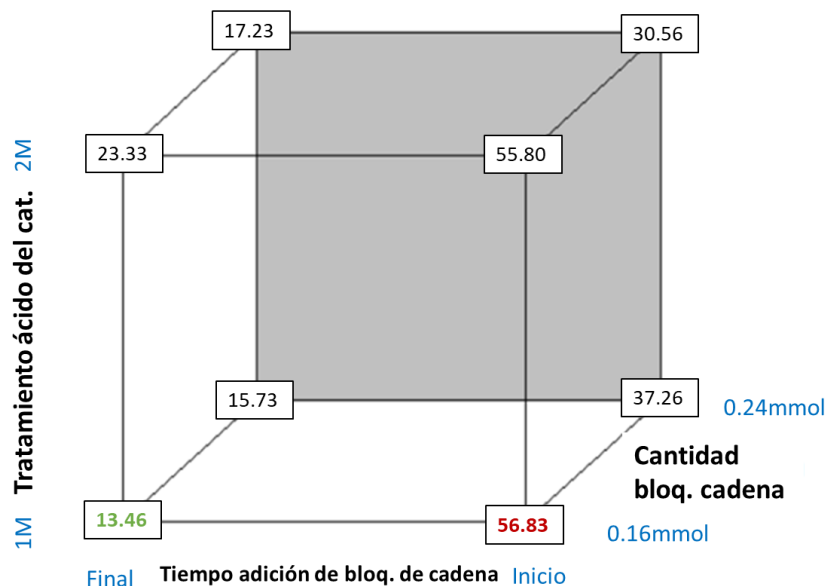


Figura 29. Gráfica de cubo para porcentaje de rendimiento de reacción.

En el gráfico de cubo (**Fig. 29**), donde se muestran los resultados promedio de las ocho combinaciones del modelo, se puede observar que la media más alta de porcentaje de rendimiento se encuentra en la esquina anterior inferior derecha del cubo, donde interactúan los factores *tiempo de adición de bloqueador de cadena al inicio*, *acidez del tratamiento del catalizador H_2SO_4 1 M* y *cantidad de bloqueador de cadena de 0.16 mmol*, con un promedio de 56.83 % en peso de rendimiento de reacción. Por otro lado, las condiciones donde el porcentaje de rendimiento resultó el más bajo, se encuentra en la esquina anterior inferior izquierda, donde los niveles de los factores son los mismos que en el punto de alto rendimiento con excepción del tiempo de adición de bloqueador de cadena, donde en este caso el nivel es al *final de la reacción*, donde el promedio de rendimiento es de 13.46 % en peso.

Este resultado también nos muestra y corrobora nuevamente que el factor tiempo de adición de bloqueador de cadena tiene una interacción muy fuerte sobre el rendimiento de la reacción.

Perfiles de interacción de factores en función del porcentaje de rendimiento de reacción.

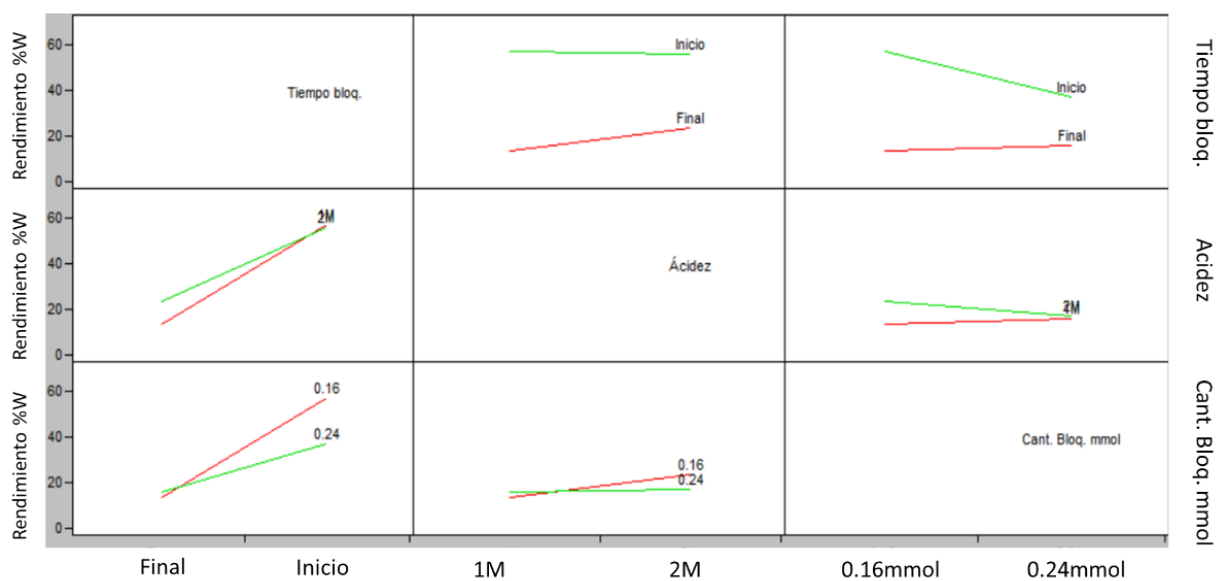


Figura 30. Perfiles de interacción para porcentaje de rendimiento de reacción.

En la primera columna de la **Fig. 30** (lado izquierdo) del gráfico de perfiles tenemos las siguientes interacciones:

- Se puede observar que el porcentaje de rendimiento de reacción no depende en gran medida de la molaridad de ácido con el que se trató el catalizador (1 M o 2 M), pero si es fuertemente dependiente del momento de adición del bloqueador de cadena, donde al pasar del nivel final de la reacción a inicio de la reacción también se ve incrementado el porcentaje de rendimiento.
- En la siguiente interacción se puede ver que el factor cantidad de bloqueador de cadena en su nivel menor de 0.16 mmol influye de una mayor manera sobre el rendimiento de reacción cuando interactúa con el factor tiempo de adición de bloqueador de cadena al inicio de la reacción. El nivel alto de cantidad de bloqueador de cadena 0.24 mmol también influye sobre el rendimiento en la misma dirección, pero de una manera menos contundente.

En la segunda columna (columna de en medio) se presentan las siguientes interacciones.

- Se observa que los niveles del factor tiempo de adición del bloqueador de cadena no tienen un comportamiento muy diferente entre sí al cambiar de nivel en el factor acidez de tratamiento del catalizador (1 M a 2 M), sin embargo, se puede observar una ligera tendencia a aumentar el porcentaje de rendimiento cuando estamos en el nivel al final de la reacción y nos desplazamos de 1 M hacia 2 M en la acidez.
- Cuando pasamos al comportamiento de cantidad de bloqueador de cadena variando en los niveles de acidez del tratamiento de catalizador no se alcanza a observar una clara tendencia a mejorar o empeorar el rendimiento de reacción, es decir, la interacción de estos factores es prácticamente nula en el resultado final.

En la tercera columna (columna de la derecha), tenemos las siguientes interacciones.

- Cuando nos encontramos en el factor tiempo de adición de bloqueador de cadena al final de la reacción y nos situamos en ambos niveles del factor cantidad de bloqueador de cadena, se puede observar que no existe ninguna variación significativa en cuanto al rendimiento de reacción. Por otra parte, cuando nos situamos en el nivel bloqueador de cadena al inicio de la reacción tenemos un incremento importante del rendimiento de reacción cuando pasamos del nivel 0.24 mmol a 0.16 mmol de cantidad de bloqueador de cadena.
- Al situarnos en los niveles 1 M y 2 M de acidez de tratamiento y movernos entre los niveles 0.24 mmol a 0.16 mmol no se observa un cambio en el rendimiento de reacción importante, siendo una interacción muy débil y poco significativa para el resultado.

Comparación de medias de la variable “tiempo de adición del bloqueador de la cadena” para el porcentaje de rendimiento de la reacción.

Tabla 11. Prueba t de Student comparando las medias del factor “tiempo de adición del bloqueador de la cadena”.			
	Alpha= 0.050 Q= 2.07961	LSMean [j]	
	Mean[i]-Mean[j]	Final	Inicio
	Std Err Dif		
	Lower CL Dif		
	Upper CL Dif		
LSMean [i]	Final	0	-27.675
		0	5.63634
		0	-39.396
		0	-15.954
	Inicio	27.675	0
		5.63634	0
		15.9536	0
		39.3964	0

En la comparación de medias por el método *t de student* resultó que las medias de los dos niveles de este factor son estadísticamente diferentes.

$$H_0: \mu_{inicio} = \mu_{final}$$

$$H_A: \mu_{inicio} \neq \mu_{final} \checkmark$$

Donde la hipótesis nula se rechaza y la hipótesis alternativa se acepta, es decir, ambos niveles del factor son independientes en su respuesta, por lo que influyen de distinta manera sobre la variable respuesta.

Comparación de las medias para la variable “cantidad del bloqueador de la cadena” para el porcentaje del rendimiento.

Tabla 12. Prueba t de Student comparando las medias del factor "cantidad del bloqueador de la cadena".			
	Alpha= 0.050 Q= 2.07961	LSMean [j]	
	Mean[i]-Mean[j]	0.16mmol	0.24mmol
	Std Err Dif		
	Lower CL Dif		
	Upper CL Dif		
LSMean [i]	0.16mmol	0	-12.1538
		0	5.63634
		0	0.43691
		0	23.8798
	0.24mmol	-12.158	0
		5.63634	0
		-23.88	0
		-0.4369	0

Al comparar las medias del factor cantidad de bloqueador de cadena con el método t de student, obtenemos que son estadísticamente diferentes.

$$H_0: \mu_{0.16mmol} = \mu_{0.24mmol}$$

$$H_A: \mu_{0.16mmol} \neq \mu_{0.24mmol} \checkmark$$

La hipótesis nula se acepta, indicándonos que los dos niveles del factor son independientes entre si y afectan de manera distinta e individual a la variable de respuesta.

Comprobación de los supuestos del modelo.

Comprobación del supuesto de Normalidad

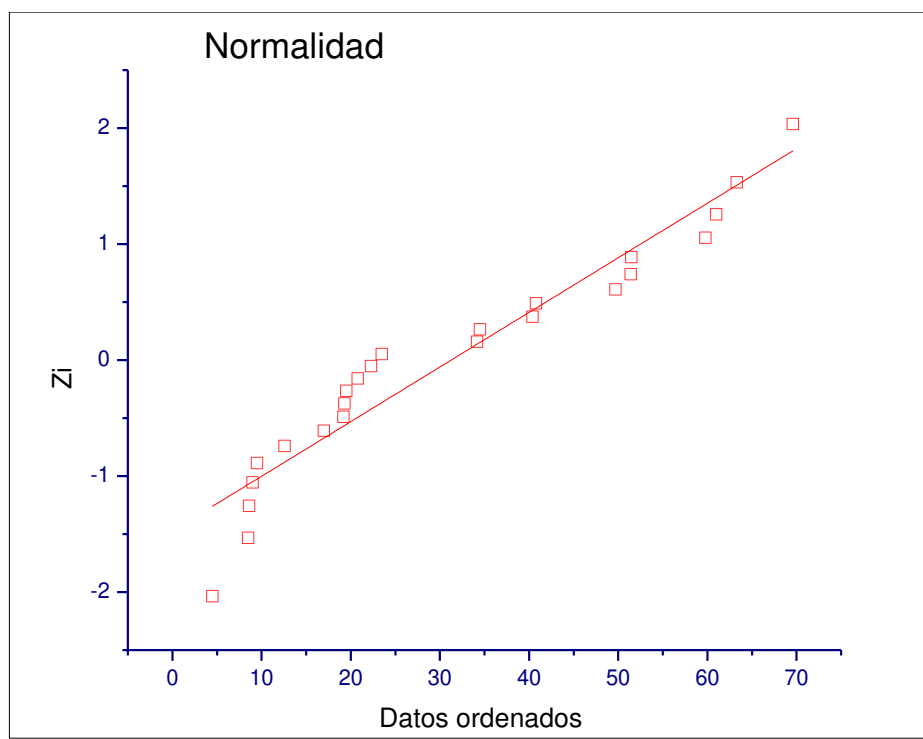


Figura 31. Comprobación gráfica del supuesto de normalidad.

La comprobación gráfica (**Fig. 31**) del supuesto de normalidad resultó positiva, donde se puede ver que los residuales presentan una tendencia lineal a lo largo de los datos ordenados, teniendo un valor de R^2 cercano a 1.

Mediante el método analítico de Shapiro-Wilks también se pudo comprobar el supuesto de normalidad. Se obtuvo el estadístico $W_0 = 0.9124$, el cual es menor al $W_{\text{tablas}} = 0.984$, por lo que resulta positivo el supuesto.

Comprobación del supuesto de Homogeneidad

Para la comprobación de la homogeneidad de varianza se plantean las siguientes hipótesis:

$$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2 = \dots = \sigma_k^2 = \sigma^2$$

$$H_A: \sigma_i^2 \neq \sigma_j^2 \text{ para algún } i \neq j$$

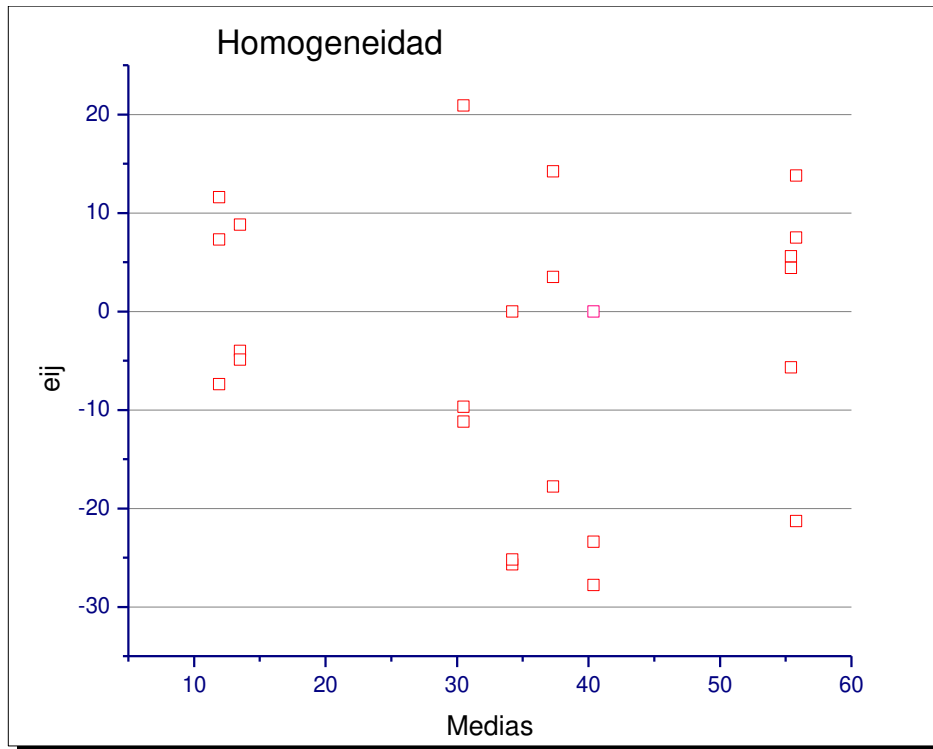


Figura 32. Comprobación gráfica del supuesto de homogeneidad.

En la comprobación gráfica (**Fig. 32**) del supuesto de homogeneidad se observa, a lo largo del eje X sobre el valor 0 del eje Y, una tendencia simétrica de los residuales respecto a sus medias, por lo que se cumple el supuesto de homogeneidad de varianza.

Con el método analítico de Bartlett también se obtiene una aceptación del supuesto de homogeneidad al encontrar que el valor obtenido del estadístico $X^2 = 8.4862$ es mucho menor al valor de $X_{tablas} = 14.0670$.

Comprobación del supuesto de Independencia

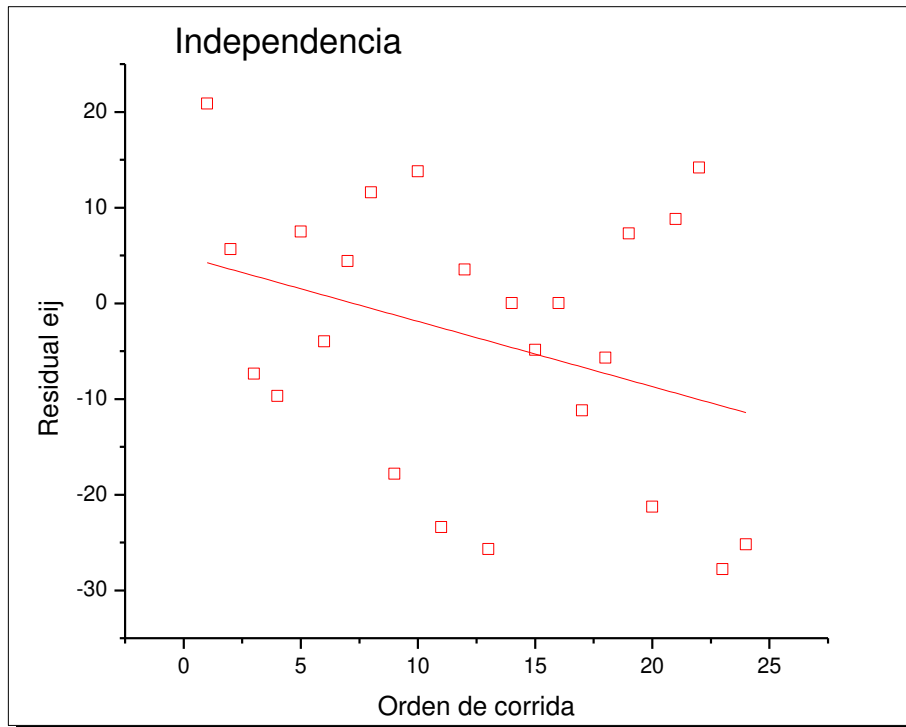


Figura 33. Comprobación gráfica del supuesto de independencia.

En este gráfico de residuales vs orden de corrida (**Fig. 33**), no se identifica un patrón o repetición en el comportamiento de los puntos, incluso el ajuste a una línea recta ($R^2 = 0.1152$) es nulo. Por lo tanto, se valida el supuesto de independencia, es decir, el proceso de aleatorización se llevó de manera correcta.

Debido a la comprobación positiva de los tres supuestos del modelo (Normalidad, Independencia y Homogeneidad), es válido el modelo lineal utilizado en el diseño de experimentos.

Grado de entrecruzamiento.

De la prueba de determinación de grado de entrecruzamiento por hinchamiento con tolueno, se obtuvieron los siguientes resultados expresado en “veces de ganancia en peso”, que se refiere a la cantidad de solvente absorbido por cada muestra, donde la cantidad absorbida es inversamente proporcional al grado de entrecruzamiento, donde un menor valor registrado significa un mayor grado de entrecruzamiento para el elastómero.

Tabla 13. Ganancia de peso del elastómero hinchado con tolueno.		
Numero de corrida	Combinación	Veces de ganancia de peso
1	111	3.3
2	112	2.2
3	121	5.5
4	122	5.2
5	211	7.6
6	212	9.1
7	221	4.0
8	222	10.2
9	111	3.3
10	112	3
11	121	4.0
12	122	4.0
13	211	7.2
14	212	8.6
15	221	3.2
16	222	6.0
17	111	2.8
18	112	2.9
19	121	4.6
20	122	2.9
21	211	7.0
22	212	8.8
23	221	3.5
24	222	5.8

La **Tabla 13** muestra los resultados en “veces de ganancia en peso de solvente” que ocurrió en cada una de las 24 muestras de los diferentes elastómeros después de dejarse inmersos en solvente y tomarse el peso inicial y final.

ANOVA

Tabla 14. Análisis de varianza de grado de entrecruzamiento.			
Fuente	Suma de cuadrados	Ratio F	Probabilidad > F
<u>Tiempo Bloq.</u>	57.970417	53.5523	<u><0.0001</u>
Acidez	1.983750	1.8326	0.1946
<u>Cant. Bloq.</u>	6.720417	6.2082	<u>0.0241</u>
<u>Tiempo Bloq. * Acidez</u>	24.603750	22.7286	<u>0.0002</u>
<u>Tiempo bloq. * Cant. Bloq.</u>	15.520417	14.3376	<u>0.0016</u>
Acidez * Cant. Bloq.	1.450417	1.3399	0.2640
Tiempo Bloq. * Acidez * Cant. Bloq.	2.220417	2.0512	0.1713

El análisis de varianza de la **tabla 14**, de los datos obtenidos de grado de entrecruzamiento, muestra que los factores con interacción significativa sobre los resultados fueron 4 (donde la Prob > F es menor a α 0.05), dos interacciones simples (tiempo de adición de bloqueador de cadena y cantidad de bloqueador de cadena en mmol) y dos interacciones dobles (tiempo de adición de bloqueador de cadena*acidez del tratamiento del catalizador y tiempo de adición de bloqueador de cadena*cantidad de bloqueador de cadena en mmol).

ANOVA reducido.

Tabla 15. ANOVA reducido para grado de entrecruzamiento.			
Fuente	Suma de cuadrados	Ratio F	Probabilidad > F
Tiempo Bloq.	57.970417	47.9416	< 0.0001
Cant. Bloq.	6.720417	5.5578	0.0293
Tiempo Bloq. * Cant. Bloq.	15.520417	12.8354	0.0020
Tiempo Bloq. * Acidez	24.603750	20.3473	0.0002

En la **tabla 15** correspondiente al ANOVA reducido, se muestran las variables que resultaron significativos en el resultado anterior.

Perfil de predicción para el grado de entrecruzamiento.

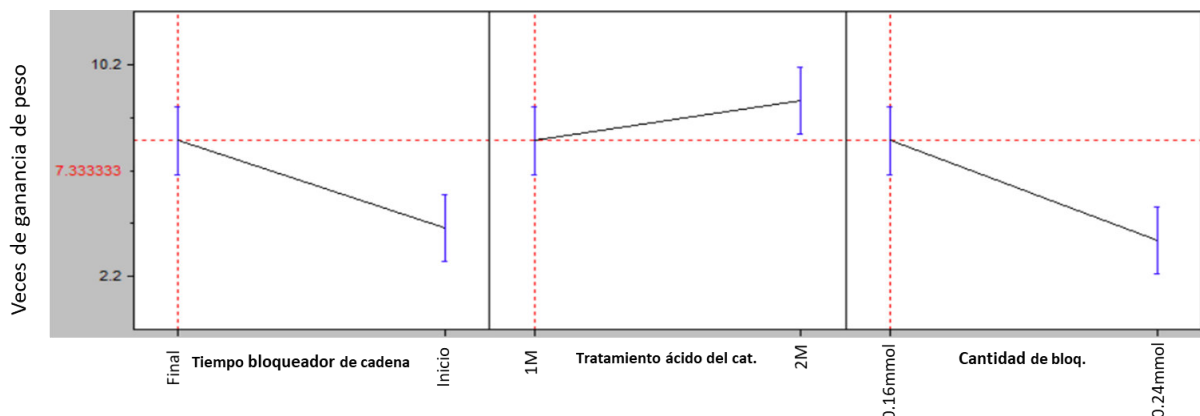


Figura 34. Perfil de predicción para grado de entrecruzamiento.

La **Fig. 34** muestra el perfil de predicción muestra que el factor tiempo de adición del bloqueador de cadena presenta un mayor grado de entrecruzamiento (valor menor de ganancia en el peso) cuando se agrega al inicio de la reacción.

El factor de acidez en el tratamiento del catalizador presentó una ligera diferencia en el grado de entrecruzamiento entre sus dos niveles, pero ésta no fue de manera significativa. Esto concuerda con el resultado del ANOVA, donde la acidez del catalizador no resultó ser un factor significativo por sí solo. Por otra parte, el factor cantidad del bloqueador de la cadena sí influyó en forma significativa sobre el grado de entrecruzamiento, siendo que, en el nivel a 0.24 mmol, se generaron elastómeros con mayor entrecruzamiento, que cuando se añadió a 0.16 mmol en la concentración del bloqueador de la cadena.

Gráfica de cubo para el grado de entrecruzamiento.

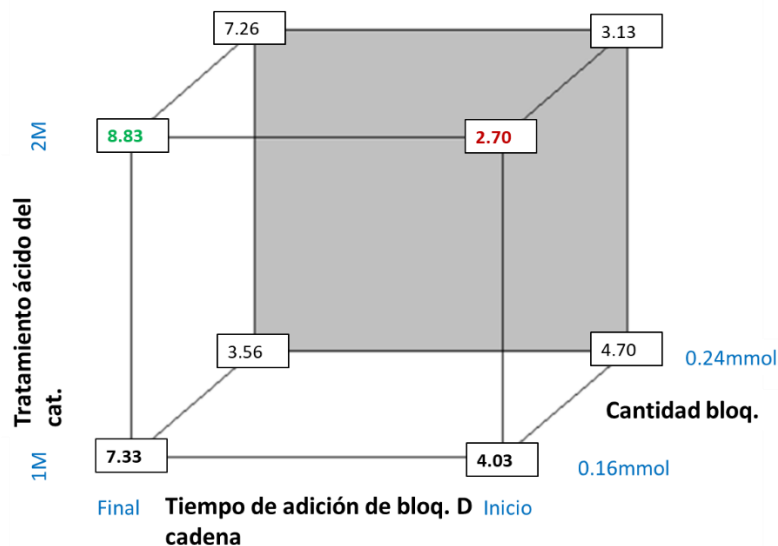


Figura 35. Gráfica de cubo de medias del grado de entrecruzamiento y condiciones de reacción.

En la **Fig. 35** se muestra una gráfica del cubo, que arroja los valores medios de “veces de ganancia en peso” (inverso al grado de entrecruzamiento) de cada una de las 8 combinaciones. La combinación que generó el polímero con un mayor grado de entrecruzamiento (menor cantidad de ganancia de peso), fue la ubicada en la esquina anterior superior derecha del cubo (valor en color rojo), donde los factores que la componen fueron tiempo de adición del bloqueador de la cadena al inicio de la reacción, tratamiento ácido del catalizador a 2 M y a 0.16 mmol del bloqueador de la cadena, obteniendo un valor de hasta 2.7 veces de ganancia en el peso.

Caso contrario, la combinación que generó el polímero con menor grado de entrecruzamiento (mayor ganancia en peso) fue la localizada en la esquina anterior superior izquierda (valor en color verde), teniendo como factores tiempo de adición del bloqueador de la cadena al final de la reacción, acidez del tratamiento del catalizador a 2 M y a 0.16 mmol de bloqueador de la cadena, con un valor de hasta 8.83 veces de ganancia de peso.

Se puede observar que el momento en que se adicione el bloqueador de la cadena en la reacción va a influir fuertemente en el grado de entrecruzamiento del polímero. Al agregarlo al inicio de la reacción, las cadenas poliméricas que se van formando, son terminadas en sus

dos extremos evitando su depolimerización termodinámica y back-biting a lo largo del tiempo de reacción, generando una gran cantidad de cadenas disponibles en el matraz de reacción y susceptibles a generar entrecruzamiento entre todas ellas. Por el contrario, al agregar el bloqueador de cadena al final de la reacción, los procesos reversibles de back-biting estarán presentes en mayor medida a lo largo del tiempo de reacción, por lo que al final quedará una cantidad menor de cadenas poliméricas formadas, por lo que el entrecruzamiento de estas será de menor magnitud.

Perfiles de interacción entre las variables de reacción y el grado de entrecruzamiento.

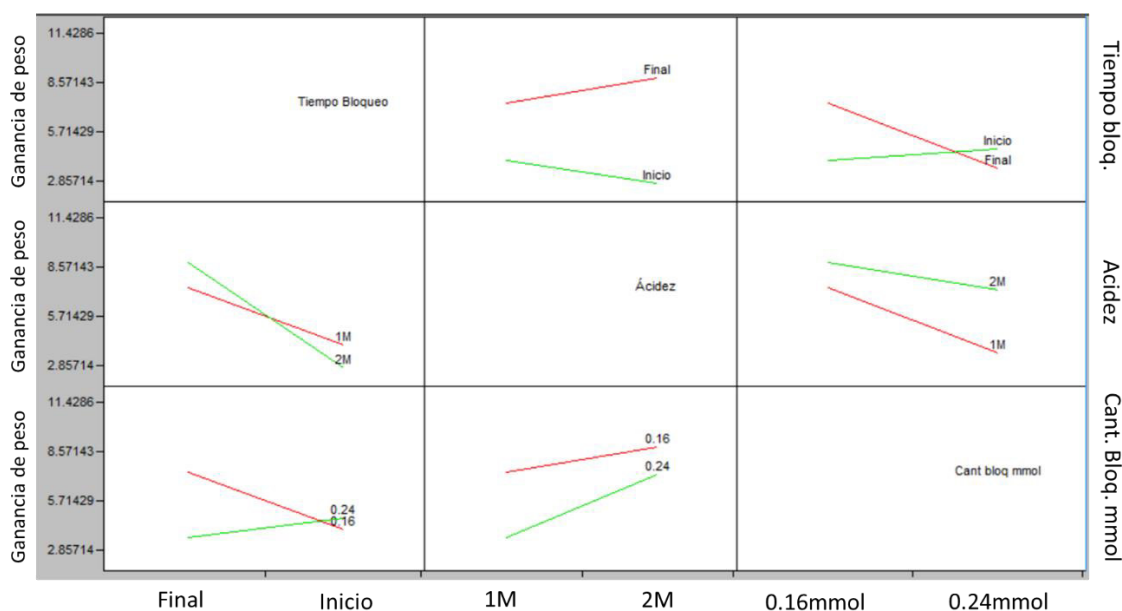


Figura 36. Perfiles de interacción de las variables de reacción y el grado de entrecruzamiento.

La Fig. 36 el perfil de interacciones. En la primera columna de esta figura (lado izquierdo), se pueden determinar las siguientes interacciones:

- Ya sea que se localice en el nivel a 1 M o a 2 M del factor acidez del tratamiento del catalizador, la pendiente de las líneas, al moverse del nivel final a inicio del factor tiempo de adición del bloqueador de la cadena, resulta ser prácticamente la misma y donde en ambos casos aumenta el grado de entrecruzamiento al agregar el bloqueador de cadena al inicio de la reacción.

- En el caso del factor cantidad del bloqueador de la cadena, se observa que en el nivel 0.24 mmol se tuvo un aumento en el grado de entrecruzamiento (disminución de la ganancia en peso del disolvente) al agregarle el bloqueador de cadena al final de la reacción. Por el contrario, al utilizar 0.16 mmol del bloqueador de la cadena, el grado de entrecruzamiento aumentó al agregárselo al inicio de la reacción.

En la segunda columna (en medio), se puede analizar el siguiente comportamiento.

- Que el nivel de tiempo de adición del bloqueador de la cadena al final de la reacción no presentó una diferencia significativa, así como un bajo grado de entrecruzamiento cuando pasa del nivel a 1M o a 2M del factor acidez del tratamiento del catalizador. Por otro lado, localizando el nivel de inicio de la reacción, se puede observar que presenta un mayor grado de entrecruzamiento cuando se combina con el nivel a 2M del factor acidez en el tratamiento del catalizador.
- En la siguiente interacción, los dos niveles de la cantidad del bloqueador de la cadena (a 0.16mmol y a 0.24mmol) presentan una misma tendencia de aumentar el grado de entrecruzamiento cuando se encuentran interactuando con el nivel a 1M del factor acidez en el tratamiento del catalizador, sin embargo, el nivel a 0.24mmol combinado con el 1M de acidez en el tratamiento del catalizado se genera un mayor grado de entrecruzamiento del polímero.

En la tercera columna (de izquierda a derecha) se analizan las siguientes interacciones:

- En este perfil, el nivel final de tiempo de adición del bloqueador de la cadena en combinación con la cantidad del bloqueador de la cadena es el que presentó una mayor interacción sobre la variable respuesta. El nivel inicio de la reacción tiene solo una ligera tendencia de cambio entre los dos niveles de la cantidad del bloqueador de la cadena, por lo que esta interacción puede no ser tan relevante.
- Por otra parte, los niveles a 2M y a 1M del factor acidez en el tratamiento del catalizado si presentan una interacción muy marcada respecto al cambio de nivel de 0.16mmol a 0.24mmol en la cantidad del bloqueador de la cadena. Nótese, que al situarse en esta concentración en la cantidad del bloqueador de la cadena se presentaron los resultados de mayor grado de entrecruzamiento.

Comparación de medias

Comparación de medias de la variable “tiempo de adición del bloqueador de la cadena” para el grado de entrecruzamiento.

Tabla 16. Prueba t de Student comparando las medias del factor “tiempo de adición del bloqueador de la cadena”.			
	Alpha= 0.050 Q= 2.07961	LSMean [j]	
	Mean[i]-Mean[j]	Final	Inicio
	Std Err Dif		
	Lower CL Dif		
	Upper CL Dif		
LSMean [i]	Final	0	3.10833
		0	0.44892
		0	2.16873
		0	4.04794
	Inicio	-3.1083	0
		0.44892	0
		-4.0479	0
		-2.1687	0

En la **Tabla 16**, se muestran los resultados de la prueba t de Student para la comparación de medias obtenidas del análisis de la variable “tiempo de adición del bloqueador de la cadena” para la respuesta de grado de entrecruzamiento.

Del factor que resultó significativo en el ANOVA (**ver Tabla 14**), se tiene que el valor de la media de sus dos niveles fue estadísticamente diferentes (casillas con números rojos), lo que nos indica que el factor tiempo de adición de bloqueador de cadena, en sus dos niveles generaron distintas interacciones sobre la variable respuesta.

Comparación de medias de la variable “cantidad del bloqueador de la cadena en mmol” para el grado de entrecruzamiento.

Tabla 17. Prueba t de Student comparando las medias del factor “cantidad del bloqueador de la cadena”.		
	Alpha= 0.050 Q= 2.09302	LSMean [j]
LSMean [i]	Mean[i]-Mean[j]	0.16 mmol 0.24 mmol
	Std Err Dif	
	Lower CL Dif	
	Upper CL Dif	
	0.16 mmol	0 1.05833 0 0.44892 0 0.11873 0 1.99794
	0.24 mmol	-1.0583 0 0.44892 0 -1.9979 0 -0.1187 0

La **Tabla 17** muestra la comparativa de las medias correspondiente a la variable “cantidad del bloqueador de la cadena” para la respuesta de grado de entrecruzamiento.

Las medias de ambos niveles pertenecientes al factor “cantidad de bloqueador” son estadísticamente diferentes entre sí, es decir, influyen sobre la variable respuesta de forma distinta en cada nivel.

Comparacion de medias de la interacción de las variables “tiempo de adición de bloqueador de cadena*cantidad de bloqueador de cadena”.

Tabla 18. Prueba t de Student comparando las medias de la interacción doble de los factores “Tiempo de adición de bloqueador de cadena * cantidad de bloqueador de cadena”.					
LSMean [i]	Alpha= 0.050 Q= 2.09302				
		LSMean [j]			
	Mean[i]-Mean[j]	Final, 0.16mmol	Final, 0.24mmol	Inicio, 0.16mmol	Inicio, 0.24mmol
	Std Err Dif				
	Lower CL Dif				
	Upper CL Dif				
	Final, 0.16mmol	0	2.66667	4.71667	4.16667
		0	0.63487	0.63487	0.63487
		0	1.33786	3.38786	2.83786
		0	13.99547	6.04547	5.49547
Final, 0.24mmol	-2.6667	0	2.05	1.5	
	0.63487	0	0.63487	0.63487	
	-3.9955	0	0.7212	0.1712	
	-1.3379	0	3.3788	2.8288	
Inicio, 0.16mmol	-4.7167	-2.05	0	-0.55	
	0.63487	0.63487	0	0.63487	
	-6.0455	-3.3788	0	-1.8788	
	-3.3879	-0.7212	0	0.7788	
Inicio, 0.24mmol	-4.1667	-1.5	0.55	0	
	0.63487	0.63487	0.63487	0	
	-5.4955	-2.8288	-0.7788	0	
	-2.8379	-0.1712	1.8788	0	

La **Tabla 18** muestra el resultado de la comparación de medias mediante el método t de Student para la interacción doble de las variables “tiempo de adición del bloqueador de cadena y cantidad del bloqueador de cadena” para la respuesta de grado de entrecruzamiento.

1. En la primera columna, se puede observar que la media de la combinación de los niveles (Final-0.16 mmol) fue estadísticamente diferente a los valores de la media de las demás combinaciones [(Final-0.24 mmol), (Inicio-0.16 mmol), (inicio-0.24 mmol)].
2. En la segunda columna, se puede observar que el valor de la media de la combinación de los niveles (Final-0.24mmol) fue estadísticamente diferente a los valores de la

media de las demás combinaciones [(Final-0.16 mmol), (inicio-0.16 mmol), (inicio-0.24 mmol)].

3. En la tercera columna, se observa que el valor de la media de la combinación (Inicio-0.16 mmol) fue estadísticamente diferente a los valores de la media de las combinaciones [(Final-0.16 mmol), (final-0.24 mmol)], pero es estadísticamente igual al valor de la media de la combinación (inicio-0.24 mmol).
4. En la cuarta columna se representa el valor de la media de la combinación de los niveles (inicio-0.24 mmol) lo cual indica que fueron estadísticamente diferente a las combinaciones de los valores de la media [(Final-0.16 mmol), (final 0.24 mmol)] pero fue estadísticamente igual al valor de la media de la combinación (inicio-0.16 mmol).

Se puede concluir que, con respecto al grado de entrecruzamiento, al poner el bloqueador de la cadena al inicio de la reacción, independientemente que se haya colocado 0.16 mmol o 0.24 mmol, el efecto sobre la variable respuesta fue el mismo. Por otra parte, las demás combinaciones de niveles entre los factores si resultaron estadísticamente diferentes.

Comparación de medias de la interacción entre las variables “tiempo de adición del bloqueador de la cadena*acidez de tratamiento del catalizador”.

Tabla 19. Prueba t de Student comparando las medias de la interacción doble de los factores “Tiempo de adición de bloqueador de cadena * acidez de tratamiento del catalizador”.					
		Alpha= 0.050 Q= 2.09302			
		LSMean [j]			
LSMean [i]	Mean[i]-Mean[j]	Final, 1 M	Final, 2 M	Inicio, 1 M	Inicio, 2 M
	Std Err Dif				
	Lower CL Dif				
	Upper CL Dif				
	Final, 1 M	0	-2.025	1.08333	3.10833
		0	0.44892	0.63487	0.44892
		0	-2.9646	-0.2455	2.16873
		0	-1.0854	2.41214	4.04794
	Final, 2 M	2.025	0	3.10833	5.13333
		0.44892	0	0.44892	0.63487
	1.08539	0	2.16873	3.80453	
	2.96461	0	4.04794	6.46214	
Inicio, 1 M	-1.0833	-3.1083	0	2.025	
	0.63487	0.44892	0	0.44892	

		-2.4121	-4.0479	0	1.08539
		0.24547	-2.1687	0	2.96461
	Inicio, 2 M	-3.1083	-5.1333	-2.025	0
		0.44892	0.63487	0.44892	0
		-4.0479	-6.4621	-2.9646	0
		-2.1687	-3.8045	-1.0854	0

En la **tabla 19**, se muestra la comparativa de medias de los distintos niveles estudiados de las interacción doble de las variables “tiempo de adición del bloqueador de la cadena y acidez del tratamiento del catalizador” y donde se demuestra la igualdad estadística entre ellos.

1. En la primera columna, el valor de la media para la combinación (Final-1M) fue estadísticamente diferente a los valores de la media de las combinaciones [(Final-2M), (Inicio-2M)] pero es estadísticamente igual al valor de la media de la combinación (inicio-1M).
2. En la segunda columna, el valor de la media de la combinación (Final-2M) fue estadísticamente diferente a los valores de la media de las combinaciones [(Final-1M), (Inicio-1M), (Inicio-2M)].
3. En la tercera columna, el valor de la media de la combinación (Inicio-1M) fue estadísticamente diferente a los valores de la media de las combinaciones [(Final-2M), (Inicio-2M)] pero es estadísticamente igual a el valor de la media de la combinación (Final-1M).
4. En la cuarta columna, el valor de la media de la combinación (Inicio-2M) fue estadísticamente diferente a los valores de la media de las combinaciones [(Final-1M), (Final-2M), (Inicio-1M)].

Entonces, basándose en los resultados anteriores, se concluye que al utilizar el catalizador tratado previamente con una disolución a 1M de ácido sulfúrico, se tiene el mismo efecto sobre el grado de entrecruzamiento independientemente si el bloqueador de la cadena fue agregado al inicio o al final de la reacción. Por otra parte, las demás combinaciones si presentaron efectos estadísticamente diferentes entre sí.

Comprobación de los supuestos del modelo estadístico.

Comprobación del supuesto de Normalidad

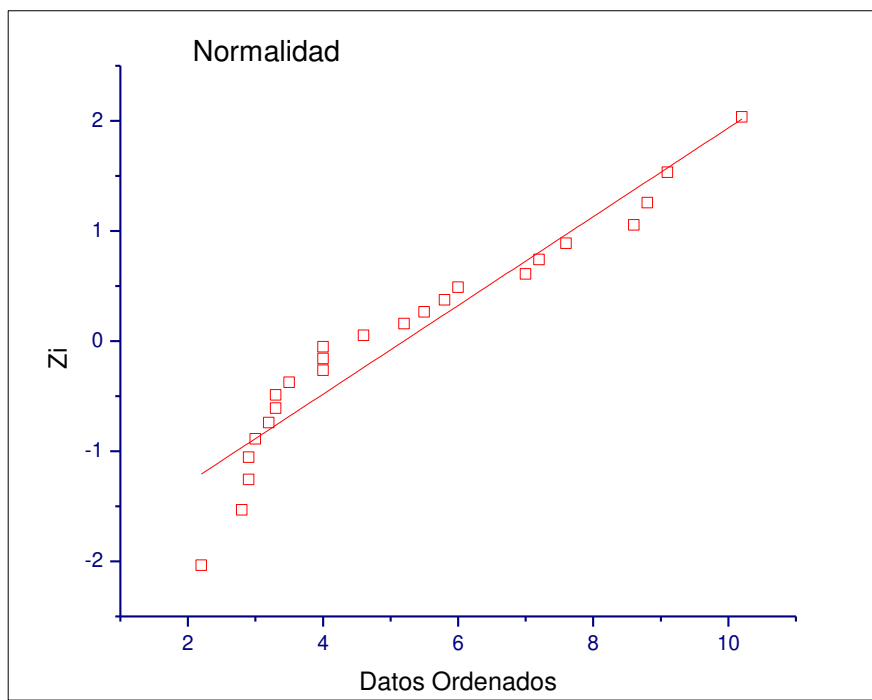


Figura 37. Comprobación gráfica del supuesto de normalidad

En la **Fig. 37** se observa que los residuales siguen un patrón lineal, ajustándose a una línea recta con una R^2 de 0.9115; así también, el estadístico W_0 del método Shapiro-Wilks mostró un menor valor (0.9031) al W_{Tablas} (0.9840), por lo que el supuesto de normalidad también fue validado por el método analítico. Por lo tanto, los residuales siguen una distribución normal con media cero, siendo válido para el modelo normal del diseño de experimentos utilizado.

Comprobación del supuesto de Homogeneidad

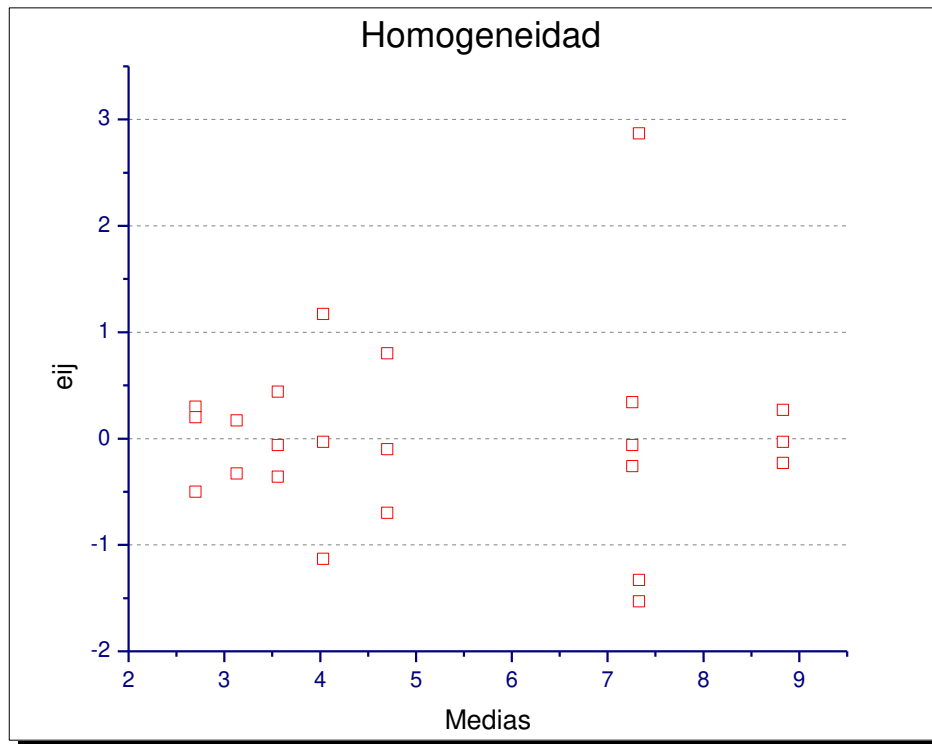


Figura 38. Comprobación gráfica del supuesto de homogeneidad.

La comprobación gráfica del supuesto de homogeneidad (**Fig. 38**), esto es, un gráfico del valor de la media como función del residual, presentó una tendencia homogénea en el comportamiento de los datos, observándose aproximadamente el mismo desplazamiento de los puntos por encima y por debajo de la línea horizontal del valor 0 del eje Y, por lo que el supuesto de homogeneidad de varianzas se satisfizo.

Comprobación del supuesto de Independencia

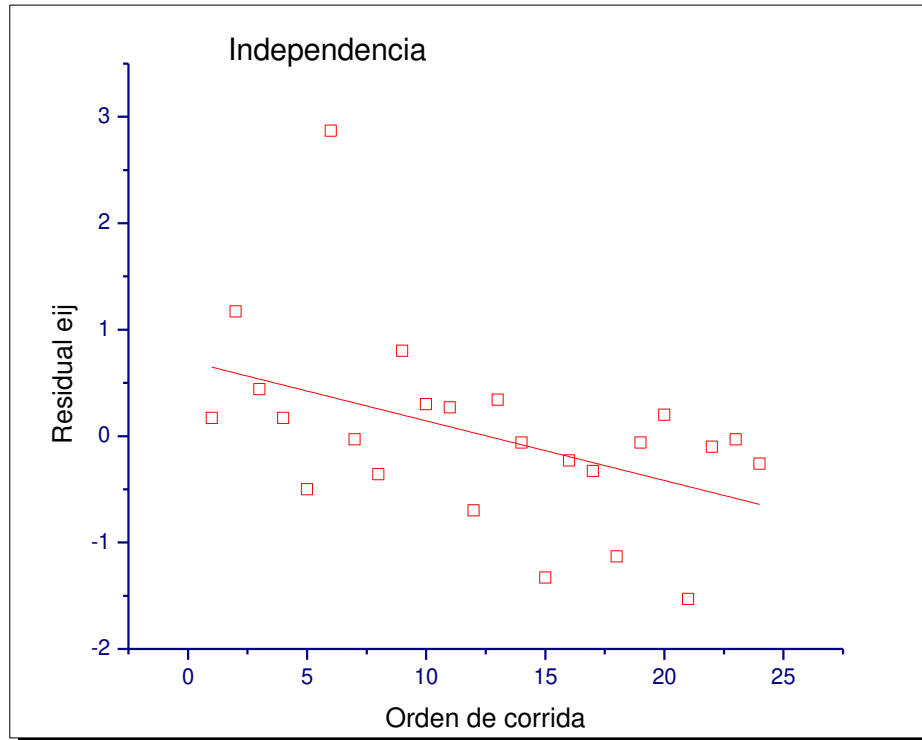


Figura 39. Comprobación gráfica del supuesto de independencia.

En la **Fig. 39** se muestran graficados los residuales como función del orden de las corridas experimentales, presentándose un comportamiento azaroso, esto es, sin mostrar una tendencia visible. Además, el ajuste a una línea recta resultó despreciable al obtenerse un valor de $R^2 = 0.2088$. Por lo tanto, el supuesto de independencia fue aceptado, dando por hecho que el proceso de aleatorización se realizó de manera adecuada.

El cumplimiento de los tres supuestos del modelo permitió validar el modelo estadístico utilizado y, por lo tanto, los resultados obtenidos.

CAPÍTULO IV

CONCLUSIONES

Capítulo IV. Conclusiones

Se llevó a cabo de manera correcta el tratamiento ácido del catalizador de sílica-alúmina, obteniendo materiales con baja área superficial, pero mostrando muy buena actividad en la CROP del PMHS.

En la reacción de polimerización del PMHS se observó una clara tendencia en que ocurriera un entrecruzamiento polimérico en cualquier etapa de la reacción, debido a esto, únicamente 5 muestras (20.8 %) de las 24 realizadas resultaron en polímeros lineales, las demás muestras se entrecruzaron. Se identificó que este efecto no era dependiente de los factores que se estudiaron en este documento, si no que están ligados a la disminución o pérdida completa de las condiciones de vacío a la cual se realizaban los experimentos.

Las micrografías de los elastómeros mostraron características morfológicas que indican un posible arreglo semicristalino del material. Se observa también la naturaleza quebradiza del material, donde los sitios de fractura aparecen como bordes afilados de corte y una gran cantidad de microporos sobre la superficie. Los resultados de EDS muestran claramente la generación de dos tipos de superficies, donde una de ellas es afín a especies de S, provenientes del catalizador, ya que debido a que hubo un entrecruzamiento, éste queda atrapado dentro de la matriz polimérica.

Estos elastómeros mostraron también un comportamiento térmico peculiar, donde a temperaturas entre los 100 °C y 150 °C ocurre un efecto exotérmico, comúnmente relacionado en estos materiales como un reacomodamiento de cadenas o disipación de la energía a lo largo de ellas (ver **Fig. 19**). A temperaturas entre 250 °C y 350 °C se presenta un efecto endotérmico relacionado con una descomposición total o parcial del material y que se comprueba con los resultados de FTIR (ver **Fig. 22**).

El espectro de RMN, mostró que efectivamente se llevó a cabo la apertura del anillo, dando señales características de una especie “D” lineal en -33 ppm a -37 ppm y señales a 9 ppm correspondientes a una especie “M”, donde el Si está rodeado por tres grupos metilo, lo que indica la unión de la especie terminadora de cadena en los extremos de esta.

Por otro lado, estos elastómeros muestran un comportamiento reológico singular, en el cual se observa un crecimiento continuo del módulo de almacenamiento en función del aumento de la temperatura, esto lo logra disipando la energía a lo largo de la red elastomérica.

Gráfico radial de resultados.

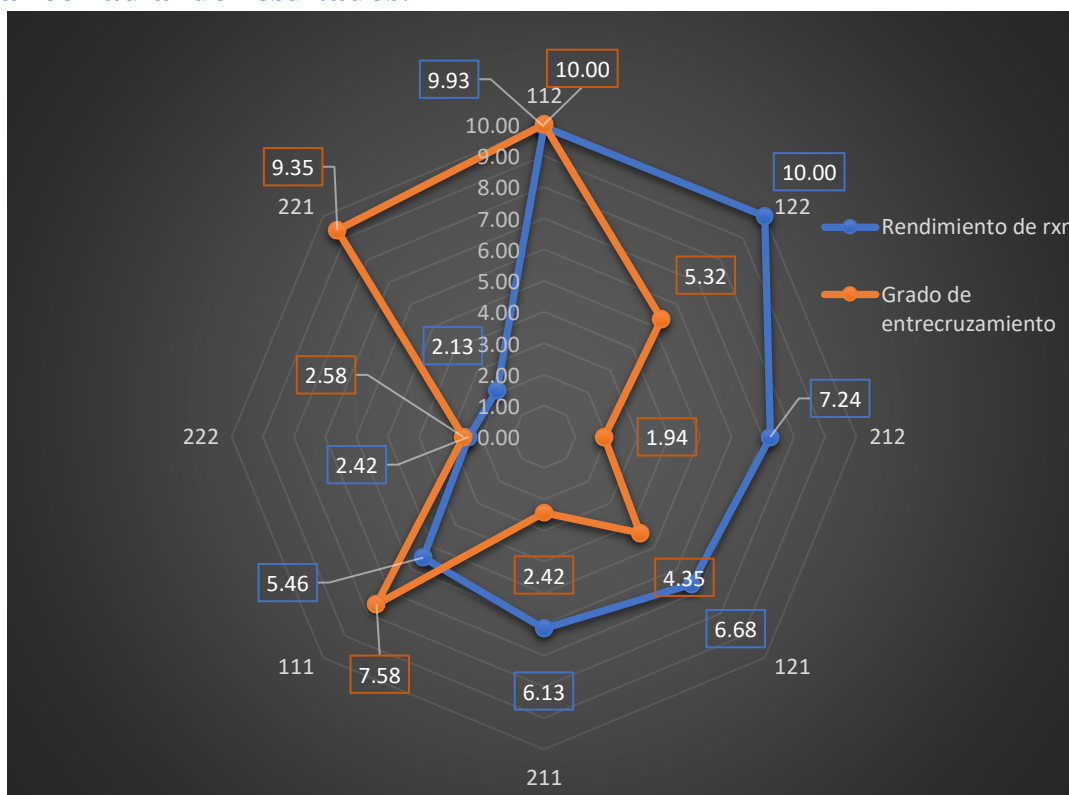


Figura 40. Gráfico radial. Combinaciones de síntesis vs rendimiento de reacción y grado de entrecruzamiento.

Dado el tratamiento estadístico de los resultados anteriores, se puede condensar esta información en la **Figura 40**, un gráfico radial donde se relacionan las distintas condiciones de reacción con el rendimiento de reacción y el grado de entrecruzamiento que se obtuvieron en las polimerizaciones.

Los resultados obtenidos de las distintas pruebas de rendimiento de reacción, grado de entrecruzamiento y propiedades mecánicas se promediaron y colocaron en una escala del 1 al 10, siendo 1, el menor rendimiento de reacción, el menor grado de entrecruzamiento y la más baja resistencia mecánica, y siendo 10 los valores más altos de las variables mencionadas.

Estos resultados son mostrados de una manera sencilla en el siguiente gráfico radial, donde se pueden apreciar puntos los específicos donde la combinación de condiciones de reacción genera materiales con mejores propiedades y puntos donde estas son muy pobres. Este gráfico puede ser utilizado como un mapa, donde, dependiendo de las propiedades finales del material que se requieran se elige el punto con las combinaciones de reacción ideales para favorecer dichas propiedades.

APÉNDICE I

Guía para realizar un diseño de experimentos.

Para llevar a cabo un diseño de experimentos de manera correcta se deben de tomar en cuenta ciertos factores preliminares, como son: La identificación específica del problema, qué factores se van a estudiar y de qué manera así de cómo se medirán o generarán los resultados. La siguiente serie de pasos muestra con más detalle los puntos a considerar en un diseño de experimentos.

1. **Reconocer y establecer con detalle el problema.** En este paso, se deben de tener muy claros los objetivos del diseño experimental: Cuál es el problema por atacar y las incógnitas que se quieren revelar. Un diseño de experimentos se puede hacer por distintas razones, como son:
 - i. *Escaneo de factores o caracterización de un proceso nuevo*, en el cual se quieren descubrir qué factores, de una amplia gama, son los que realmente influyen en el proceso para ser los que se les tenga mayor control y cuidado.
 - ii. *Optimización*, se realiza cuando el proceso ya está bien caracterizado y ahora se busca el mejor nivel de cada uno de los factores, que tienen influencia significativa sobre él.
 - iii. *Confirmación*, cuando se trata de verificar el comportamiento de un proceso con el reportado en la teoría o en simulaciones previas. También se utiliza cuando un proceso se va a escalar de planta piloto a escala completa.
 - iv. *Descubrimiento*, se utiliza comúnmente cuando se busca ver los efectos o evaluar las propiedades de un nuevo material.
 - v. *Robustez*, cuando se busca identificar las variables que tienen una fuerte interacción en el proceso, así como conocer las condiciones que generan una variación perceptible en la variable de respuesta.
2. **Selección de la variable respuesta.** Al seleccionar la variable respuesta, se debe de asegurar que esta proveerá información suficiente acerca del proceso en estudio. La resolución del instrumento con el que se va a medir también tiene gran importancia, ya que, si es insuficiente o no tan fino, se recomienda hacer la medición una cierta cantidad de veces (repeticiones) para disminuir el error de medición. Los diseños de

experimentos se usan también comúnmente para medir la capacidad de distintos sistemas de medición.

3. **Elección de factores, esto es, de niveles.** Se deben de seleccionar los factores, que por sentido común o experiencias anteriores puedan tener un mayor efecto sobre la variable respuesta. Una vez seleccionados éstos, se especificarán los niveles que se van a estudiar, estos pueden ser sustentados igualmente por experiencias previas o literatura afín.
4. **Elección del diseño de experimentos.** Teniendo los aspectos anteriores en orden y bien definidos, este punto resulta relativamente sencillo, esto es, la elección del diseño de experimentos va de acuerdo con el objetivo del experimento de interés, número de factores, número repeticiones requeridas, los niveles para cada factor, los efectos que interesa investigar (relación factores-respuesta) y el costo del experimento, tiempo y precisión deseada (Humberto Gutiérrez Pulido, 2008). Mencionar, que existen una gran cantidad de modelos estadísticos y softwares de los cuales se pueden elegir el mejor para cada caso de estudio. Un modelo estadístico es precisamente una relación cuantitativa (ecuación) entre la variable respuesta y los factores a evaluar. Existen tres principales modelos que se utilizan comúnmente en el diseño de experimentos:

i. *Modelo de primer orden con dos variables:*

$$\text{Ec. A-1. } y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \varepsilon$$

Donde “y” es la variable respuesta, las “x” son los factores del diseño, las β son el parámetro desconocido que será obtenido de los datos experimentales y ε es el error aleatorio del sistema estudiado. Este modelo se le llama comúnmente modelo de efectos principales y se utiliza mayormente en escaneo de factores o caracterización de experimentos.

ii. *Modelo de primer orden con un término de interacción.* Comúnmente se extiende el modelo de primer orden añadiéndole un término de interacción de factores:

$$\text{Ec. A-2. } y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_{12}x_1x_2 + \varepsilon$$

Donde el producto cruzado de los términos x_1x_2 representa la interacción de dos factores. Se pueden agregar tres o más factores e incluir su interacción si así lo requiere el experimento. Este modelo es más utilizado que el anterior

ya que la interacción doble o triple de factores es más común en muchos de los procesos a estudiar.

- iii. *Modelo de segundo orden.* Utilizados comúnmente en optimización de procesos:

$$Ec. A-3. y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \varepsilon$$

5. **Realización del experimento.** Al momento de llevar a cabo el experimento, es de suma importancia ser cuidadoso en cada detalle, desde el material a utilizar, el operario, e incluso el clima del laboratorio o sitio de operación. La planeación y cuidado de estos y otros aspectos disminuye en buena medida cualquier tipo de error que pueda después invalidar los resultados. Se sugiere la realización de experimentos preliminares donde se pueda probar los sistemas de medición y darse una idea general de los posibles errores experimentales que pueda traer el método. Esto da oportunidad a que se implementen medidas para hacer el experimento más controlado, disminuir los errores y aumentar la confiabilidad de los resultados.
6. **Análisis estadístico de los datos.** Si la planeación y elección del método experimental fueron los correctos, el análisis de datos será relativamente sencillo. Para esto existen una gran cantidad de softwares que apoyan en el análisis de datos, arrojando resultados numéricos y gráficos los cuales darán respuesta a las interrogantes planteadas en el diseño de experimentos. La mayoría de estos análisis son ajustes a modelos empíricos, derivados de ecuaciones que relacionan los factores con las respuestas. La gran ventaja de realizar un análisis de datos estadístico es que añade total objetividad a los resultados y conclusiones obtenidas, esto es, tienen un sustento estadístico que, si bien los resultados pueden ser mejorables, pero no irrefutables.

- Montgomery, D. C. (2013). Design and Analysis of Experiments. Arizona: John Wiley & Sons, Inc.

Tabla A-I. Clasificación de los diseños de experimentos.

Diseños para comparar dos o más tratamientos	Diseño completamente al azar.
	Diseño de bloques completos al azar.
	Diseño de cuadros latino y grecolatino.
Diseños para estudiar el efecto de varios factores sobre una o más variables de respuesta	Diseños factoriales 2^k
	Diseños factoriales 3^k
	Diseños factoriales fraccionados 2^{k-p}
Diseños para la optimización de procesos	<i>Diseños para el modelo de primer orden.</i> *Diseños factoriales 2^k y 2^{k-p} *Diseño de Plakett-Burman * Diseño simplex
	<i>Diseños para el modelo de segundo orden</i> *Diseño de composición central *Diseño de Box-Behnken Diseños factoriales 3^k y 3^{k-p}
Diseños robustos	Arreglos ortogonales (diseños factoriales)
	Diseño con arreglos interno y externo
Diseños de mezclas	Diseño simplex-reticular
	Diseño simplex con centroide
	Diseño con restricciones
	Diseño axial

- Humberto Gutiérrez Pulido, R. d. (2008). Análisis y diseño de experimentos. México: Mc Graw Hill.

Aleatorización.

Este tratamiento consiste en hacer los experimentos de forma azarosa, así como de seleccionar el material de trabajo del mismo modo. De esta manera se incrementa la probabilidad de que el supuesto de independencia de los errores se cumpla. Esto nos asegura que los pequeños errores provocados por las diferencias entre material, equipo y todos los demás factores no controlables se repartan homogéneamente en todos los experimentos disminuyendo su efecto sobre los resultados.

Comprobación de los supuestos del modelo.

La validez de los resultados obtenidos de cualquier ANOVA (Analysis Of Variance) quedan condicionados al cumplimiento de los supuestos del modelo. Los supuestos a cumplir son: normalidad, varianza constante e independencia. Esto se refiere a que la respuesta “Y” o variable respuesta se debe distribuir de manera normal con la misma varianza en cada tratamiento por lo que las mediciones deben ser estadísticamente independientes. Los supuestos sobre “Y” se pueden traducir en supuestos sobre el término de error (ϵ). Comúnmente se utilizan los residuos para comprobar los supuestos del modelo, ya que cuando se cumplan estos, los residuales se pueden ver como una muestra aleatoria de una distribución normal con media cero y varianza constante. Los residuales e_{ij} son la diferencia entre la respuesta observada (Y_{ij}) y la respuesta predicha por el modelo (\hat{Y}_{ij}), estos datos permiten hacer un diagnóstico más preciso de la aproximación del modelo, ya que su magnitud nos muestra qué tan bien se apega el modelo a los datos.

El modelo propuesto para describir los datos de un diseño de experimentos está dado por:

$$\text{Ec. A-4. } Y_{ij} = \mu + T_i + \epsilon_{ij}$$

Donde Y_{ij} ($i= 1, 2, \dots, n$) es el j -ésimo dato en el tratamiento i ; μ es la media global, T_i es el efecto del tratamiento i y ϵ_{ij} representa al error asociado con la observación Y_{ij} . Cuando al realizar el ANOVA el efecto de los factores puede resultar significativo, entonces se procede a estimar el modelo ajustado o modelo de trabajo dado por:

$$\text{Ec. A-5. } \hat{Y}_{ij} = \mu' + T_i'$$

Donde \hat{Y}_{ij} es la respuesta predicha, μ' , es la media global estimada y T_i' es el efecto estimado del tratamiento i ; mencionar, que los apóstrofes indican que son estimadores, esto es, valores

resultantes del cálculo de los datos del experimento. El término del error desaparece en la estimación ya que su valor esperado es igual a cero ($E(\varepsilon_{ij}) = 0$). La media global se predice con $\hat{Y}_{..}$ y el efecto del tratamiento con $\hat{Y}_i - \hat{Y}_{..}$, de forma tal que el modelo ajustado del diseño de experimentos se puede describir así:

$$\text{Ec. A-6. } \hat{Y}_{ij} = \bar{Y}_{..} + (\bar{Y}_i - \bar{Y}_{..}) = \bar{Y}_i$$

Donde la respuesta predicha para cada observación es la media muestral del tratamiento correspondiente, por lo que el residuo correspondiente a la observación Y_{ij} viene dado por:

$$\text{Ec. A-7. } e_{ij} = Y_{ij} - \hat{Y}_{ij} = Y_{ij} - \bar{Y}_i$$

Por consiguiente, los supuestos del modelo lineal, en términos de los residuales deben de ser:

1. Los e_{ij} deben de seguir una distribución normal con media igual a cero.
2. Los e_{ij} deben ser independientes entre sí.
3. Los residuales de cada tratamiento tienen la misma varianza σ^2 .

Independencia

Para la comprobación del supuesto de independencia se apoya en la elaboración de la gráfica de los datos en el orden que se colectaron como función de su correspondiente residuo. Si al graficar en el eje de las abscisas (X) se grafica el orden de corrida de los experimentos y en el de las ordenadas los residuales, se detecta una tendencia o patrón en los puntos claramente definido, entonces existe una correlación evidente entre los errores y, por lo tanto, el supuesto de independencia se invalida. Si por el contrario los puntos se comportan de una manera aleatoria y sin ningún patrón u orden aparente el supuesto se está cumpliendo. Al no cumplirse este supuesto, se están cometiendo errores o deficiencias en la planeación y ejecución del experimento o puede deberse también a una mala aleatorización de los experimentos. También se puede deber a factores no previstos que pudieron haberse presentado conforme se fueron realizando los experimentos.

Normalidad

La verificación del cumplimiento de este supuesto se logra graficando los residuos, poniendo en el eje de las abscisas los datos ordenados de menor a mayor y en el eje de las ordenadas se grafican los residuales correspondientes a cada medición. Si en esta gráfica los residuos quedan alineados en una línea recta, entonces se dice que siguen una distribución normal;

por lo tanto, si no se ajustan a una línea recta, el supuesto de normalidad no se verá cumplido. Cabe destacar que el ajuste de los puntos a la línea recta no tiene que ser perfecto ya que el análisis de varianza puede funcionar aun con pequeñas y moderadas desviaciones al supuesto de normalidad.

Homogeneidad

Una forma para comprobar el supuesto de homogeneidad de varianza (que los tratamientos tengan la misma varianza) es graficando los valores predichos como función de los residuos: Los predichos se localizan sobre el eje X y los residuos sobre el eje Y. Si los puntos graficados se distribuyen de manera aleatoria y sin ningún patrón claro y contundente sobre una banda horizontal, entonces se puede decir que el supuesto de homogeneidad de varianza se cumple. Por el contrario, si la distribución de los puntos sigue un patrón o forma definida, como por ejemplo de corneta o embudo, se dice entonces que el supuesto de homogeneidad no se está cumpliendo. La aparición de una forma de embudo indicaría que el error tiene una relación directa con la magnitud del predicho.

- Humberto Gutiérrez Pulido, R. d. (2008). Análisis y diseño de experimentos. México: Mc Graw Hill.

Bibliografía

- [1] Andoni Garritz Ruiz, J. A. (2001). *Tú y la Química*. México : Pearson Educación de México S.A. de C.V. .
- [2] Ashish A. Vaidya, V. G. (1997). Silica-Alumina Catalysts for Polymerization of Cyclic Siloxanes. *Journal of Applied Polymer Science* (70), 629-635.
- [3] B. Chen, X. Z. (2007). *Chin. J. Chem, Eng.* (15), 661.
- [4] Bashim Yactine, A. R. (2009). Do-it-yourself functionalized silicones part 2: synthesis by ring opening polymerization of commercial cyclosiloxanes. *polymers advanced technologie*, 139-149.
- [5] Burns, R. A. (2003). *Fundamentos de química* . Pearson .
- [6] Castells, X. E. (2012). *Tratamiento y valoración energética de residuos*. Madrid : Diaz de Santos.
- [7] Ch. Hirschl, M. B.-R. (2013). Determining the degree of crosslinking of ethylene vinyl acetate photovoltaic module encapsulants- A comparative study. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 203-218.
- [8] Chandrasekhar, V. (2005). *Inorganic and organometallic polymers*. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [9] Chiavaro, E. (2015). *Differential Scanning Calorimetry*. Boca Raton: CRS Press.
- [10] Cooper, A. (1989). *Determination of Molecular Weight*. New York: John & Sons.
- [11] Corning, D. (2017, julio 25). *www.dowcorning.com*. Retrieved from <https://www.dowcorning.com/content/publishedlit/24-711A-05.pdf>
- [12] Dyornic, P. G. (1995). Functionalized oligopolysiloxanes by heterogeneous catalyzed equilibration polymerization reactions . *Polymer Bulletin*(35), 539.
- [13] Francois Ganachaud, S. B. (2009). Siloxane- Containing Polymers. In O. C.-M. Philippe Dubois, *Handbook of Ring-Opening Polymerization* (pp. 65-89).
- [14] G. Höhne, W. H.-J. (1996). *Differential Scanning Calorimetry. An Introduction for Practitioners*. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [15] Gerardo Vázquez Nin, O. E. (2000). *Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas*. México : Fondo de Cultura Económica.
- [16] Govedarica. (2000). *Journal of the Serbian Chemical Society*, 639.
- [17] Govedarica, M. (2001). *Journal os the Serbian Chemical Society* , 429.
- [18] Humberto Gutiérrez Pulido, R. d. (2008). *Análisis y diseño de experimentos* . México : Mc Graw Hill.

- [19] I.E. Skobets, F. O. (1979). *Vasil'ev Kollois Zhur*, 501.
- [20] Javier Vallejo Montesinos, A. V. (2012). Synthetic and natural silica-aluminates as inorganic acidic catalysts in ring opening polymerization of cyclosiloxanes. *Applied Organometallic Chemistry* , 362-368.
- [21] Javier Vallejo, A. V. (2012). Synthesis and Properties in Solution of Gaussian Homo Asymmetric Polysiloxanes with a Bulky Side Group. *Journal of Inorganic Organometallic Polymers*, 1332-1340.
- [22] K.M. Dontsova, L. N. (2004). Influence of Exchangeable Cations on Water Adsorption by Soil Clays . *Soil Science Soc. Am. J.*, 1218.
- [23] L. Souli, A. H. (2011). *Biointerf. Res. Appl, Chem*, 196.
- [24] M.T. Bryk, I. S. (1978). *Kinetik Katal* , 904.
- [25] M.T. Bryk, I. S. (1978). *Proc. Ukrainian Acad. Sci. Ser. B: Geol. Chem. Biol. Sci.* , 124.
- [26] M.T. Bryk, N. B. (1980). *Ovcharenko Doklad Akad*, 1144.
- [27] M.T. Bryk, N. B. (1980). *Kinetik Katal* , 963.
- [28] Mandal, B. M. (2013). *Fundamentals of Polymerization*. Singapore: World Scientific .
- [29] Materials, A. S. (2006). *Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics, ASTM D2765-11,2006*. Retrieved from Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics,.
- [30] Menard, H. P. (2008). *Dynamic Mechanical Analysis* (2^a edición ed.). New York: CRC Press.
- [31] minutos.es, 5. (2016). *El diagrama de Ishikawa: solucionar los problemas desde su raíz.* . Economía y empresa en 50 minutos .
- [32] Montgomery T. Shaw, W. J. (2005). *Introduction to Polymer Viscoelasticity*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- [33] Montgomery, D. C. (2013). *Design and Analysis of Experiments*. Arizona : John Wiley & Sons, Inc. .
- [34] N. Baglei, M. B. (1981). *Ukrain Khimi Z.* , 409.
- [35] N.N. Baglei, M. V. (1978). *Soedin Serv. A.* , 2473.
- [36] Nin, G. V. (2000). *Introducción a la microscopía electrónica aplicada a las ciencias biológicas*. México D.F.
- [37] Oskar Nuyken, S. D. (20013). Ring-Opening Polymerization-An Introductory Review. *Polymers*, 361-403.

- [38] Ratiram Gomaji Chaudhary, H. D. (2015). Synthesis, Characterisation behaviour of some coordination polymers by using TG-DTG and DTA techniques. *Journal of Saudi Chemical Society*, 442-453.
- [39] Reimer. (1985). *Scanning Electron Microscopy*. Berlin: Board.
- [40] Robert West, J. E. (2005). *INORGANIC POLYMERS*. New York: Oxford University Press, Inc. .
- [41] S. Faramawy, A. Y.-N.-F.-S. (2016). Silica, alumina and aluminosilicates as solid stationary phases in gas chromatography. *Arabian Journal of Chemistry*, 765-775.
- [42] S. Lacombe, D. M. (2003). *France Patent No. 65586447*.
- [43] S. Lacombe, D. M. (2003). *France Patent No. 65586447*.
- [44] S. Suriñach, M. D.-M. (1992). La calorimetría diferencial de barrido y su aplicación a la Ciencia de Materiales. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.*, 31, 11-17.
- [45] Sahar Amiri, M. A. (2014). *Silicon Containing Copolymers*. Iran: Springer.
- [46] Sarveshwar Prasad Gupta, M. M. (1993). Cationic polymerization of 1, 3, 5, 7 tetramethylcyclotetrasiloxane initiated by trifluoromethanesulphonic acid. *Eur. Polym. Journal*, 15-22.
- [47] Sperling, L. (2006). *Introduction to Physical Polymer Science* . New Jersey: Jhon Wiley & Sons, Inc.
- [48] Suárez, L. M. (2002). *Introducción a la catálisis heterogénea* . Bogotá.
- [49] SUN, S. (2004). *Physical Chemistry of Macromolecules*. New York: John Wiley & Sons, INC.
- [50] T. Sawacuchi, M. S. (1996). *Journal of Polymer Science* , 3625.
- [51] Tessy López, A. M. (2013). *El mundo mágico del vidrio* . México : Fondo de cultura económica .
- [52] Thomas, C. L. (1949). *Chemistry of Cracking Catalyst*. Chicago: Ind. Eng. Chem. .
- [53] Thomas, G. M. (2006). *The Rheology Handbook*. Hannover: Vincentz Network GmbH & Co . KG.
- [54] Torrey JD, B. R. (2008). *J Eur Ceramic Soc.*, 253.
- [55] V. Taberero, C. C. (2010). *Materials*, 1015.
- [56] V.M. Djinovic, V. A. (2000). *Reactive and Functional Polymers* , 299.
- [57] Viorica Hamciuc, L. P. (1998). Reaction conditions study in linear H-functional polysiloxane synthesis. *Pure Appl. Chem.*, 1957-1970.

- [58] Wade, L. G. (2004). *Química Orgánica*. Madrid: Pearson.
- [59] Yuewen Huang, W. L. (2010). Sol-gel composite coatings from methyltriethoxysilane and polymethylhydrosiloxane. *Journal Sol-Gel Science Technology*, 261-268.