

2 E. No. 16



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

**DETERMINACION DE LA PUREZA DEL DDCS Y HMDS
(DIMETIL DICLORO SILANO Y HEXAMETILDISILAZANO)
CALIDAD INDUSTRIAL POR CROMATOGRAFIA DE GASES.**

T E S I S

Que para obtener el título de:

Q U I M I C O

P r e s e n t a :

ANGEL ALFREDO MARTINEZ VERDUZCO



México, D. F.

1984



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

	Págs.
I.- INTRODUCCION.....	1
II.- GENERALIDADES.....	2
III.- TEORIA DE LA CONDUCTA QUIMICA DEL SILICIO.....	5
A.- Preparación de silanos.	
B.- Reacción de silanos.	
IV.- APLICACION Y USO DE LOS SILANOS COMERCIALMENTE.....	12
A.- Tipos químicos.	
1.- Clorosilanos y silazanos.	
2.- Alcoxilasilanos.	
3.- Silanos órgano - funcionales.	
V.- CROMATOGRAFIA DE GASES.....	27
A.- Teoría de la cromatografía gaseosa líquida.	
1.- Fundamento.	
2.- Partes principales del cromatógrafo.	
3.- Conocimientos previos en el análisis cromatográfico.	

- 3a. Introducción de la muestra.
- 3b. Fase líquida.
- 3c. Columna cromatográfica.
- 3d. Detectores.

VI.-	DESARROLLO EXPERIMENTAL DE LAS TÉCNICAS DE ANÁLISIS POR CROMATOGRAFIA DE GAS DEL DDCS Y HMDS.....	38
	A.- Dimetildiclorosilano (DDCS)	
	1.- Técnica.	
	2.- Resultados.	
	B.- Hexametildisilazano (HMDS)	
	1.- Técnica	
	2.- Resultados.	
VII.-	CONCLUSIONES.....	61
	BIBLIOGRAFIA.....	64

I.- INTRODUCCION.

El objetivo que pretende el siguiente trabajo, es desarrollar métodos de análisis para determinar la pureza por cromatografía gas - líquido, de los compuestos de órgano-silicio; en especial del dimetildiclorosilano (DDCS) y el Hexametildisilazano - (HMDS).

El análisis de los compuestos de órgano-silicio es delicado por lo que la cromatografía de gas ha sido un buen recurso para su estudio, además de que en relación con otras técnicas instrumentales (espectroscopia, resonancia magnética nuclear, - - etc.) es la que más se ha practicado dada su simplicidad y aplicación generalizada.

Industrialmente los compuestos de órgano silicio han adquirido un valor comercial muy importante por ejemplo: En la fabricación de silicones o como protectores en la síntesis de productos orgánicos.

Afectuosamente quiero agradecer a la Cía. FERMIC S.A. de C.V. y compañeros de la misma, el apoyo y facilidades otorgadas en el desarrollo del -- presente trabajo, esperando sea de utilidad.

II.- GENERALIDADES

La familia de los hidruros de silicio, conocida en conjunto como silanos, tienen la fórmula general $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$. El primer miembro de la serie se llama monosilano (o simplemente silano), miembros mayores son llamados disilazanos (Si_2H_6), trisilazanos (Si_3H_8), etc., y así sucesivamente, conforme el número de átomos de silicio presentes.

La existencia de la familia de los hidruros de silicio, mono, di y trisilanos, se conoce hace varios años, pero recientemente se ha dispuesto de técnicas que han permitido el estudio de éstos y otros compuestos del silicio. Por ejemplo; con la ayuda de la cromatografía de gas, miembros mayores se han identificado y en ciertos casos aislado (1).

Gran parte de la química de los silanos se ha limitado al estudio de SiH_4 y Si_2H_6 , con los cuales una amplia variedad de interesantes, derivados se han sintetizado, por la sustitución de uno o más átomos de hidrógeno por grupos orgánicos o inorgánicos.

A continuación se enlistan algunos derivados de los silanos que contienen elementos de los grupos I, IV, V, VI, VII y ciertos metales de transición de la tabla periódica (2).

TABLA I. COMPUESTOS DEL SILICIO CON ELEMENTOS DE LOS DIFERENTES GRUPOS

Compuesto	P. Fusión (°C)	P. Ebullición (°C)
Grupo I	—	—
SiH_4	- 185.0	- 111.9
Si_2H_6	- 132.0	- 14.5
Si_3H_8	- 117.0	- 52.9
KSiH_3	---	---
Grupo IV	—	—
CH_3SiH_3	- 156.8	- 57.5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiH}_3$	---	---
$\text{H}_3\text{Si-C}\equiv\text{C-SiH}_3$	- 59.0	43.0
SiH_3GeH_3	- 119.7	7.0
Grupo V	—	—
$(\text{SiH}_3)_3\text{N}$	- 205.6	52.0
$(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$	---	126.0
$(\text{SiH}_3)_3\text{P}$	---	114.0
$(\text{SiH}_3)_3\text{As}$	---	120.0
$(\text{SiH}_3)_3\text{Sb}$	---	255.0

TABLA I. (Continuación)

	P. Fusión (°C)	P. ebullición (°C)
Grupo VI		
$(\text{SiH}_3)_2\text{O}$	- 143.6	- 15.2
HCO_2SiH_3	- 60.4	31.4
$(\text{SiH}_3)_2\text{S}$	- 70.0	58.8
$(\text{SiH}_3)_2\text{Se}$	- 68.0	85.2
$(\text{SiH}_3)_2\text{Te}$	---	---
Grupo VII		
SiH_3F	---	- 99.1
SiH_3Cl	- 118.1	30.4
SiH_3Br	- 94.0	1.9
SiH_3I	- 57.0	45.4
$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	---	57.3
$\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{Cl}$	---	41.5
$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	---	70.0
Con metales de transición.		
$\text{SiH}_3\text{Co}(\text{CO})_4$	- 53.5	112.0
$(\text{SiH}_3)_2\text{Fe}(\text{CO})_4$	52.0	145.0
$\text{SiH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5$	25.5	134.0

III.- TEORIA DE LA CONDUCTA QUIMICA DEL SILICIO. - (2,3)

En la actualidad no se han encontrado derivados en los cuáles el silicio esté enlazado a otros átomos por medio de un doble o triple enlace, comúnmente encontrado en los compuestos del carbón, a pesar de que ambos pertenecen al mismo grupo pero con diferente periodo; y la mayor parte de reportes con tales insaturaciones en los compuestos del silicio, están sujetos a otro tipo de interpretación. Algunos de los estudios avanzados para explicar la ausencia de este tipo de enlaces son por ejemplo: que el enlace ($p \rightarrow p$) o sobrelapamiento (π) "π" requerido en un doble o triple enlace -- formal, sería débil para los elementos de este grupo (Si, Ge, Sn, Pb), por el carácter difuso de sus orbitales ($N > 2$) p . Además de los argumentos termodinámicos basados sobre el fuerte enlace (sigma) -- " σ ", en comparación con el débil enlace "π", -- puesto que las energías de los enlaces sigma " σ " -- entre el silicio y los átomos electronegativos, -- son mayores que aquellas con los enlaces análogos en el carbón. Por tanto el silicio tiene una mayor tendencia a formar dos enlaces " σ " y el carbón más bien un "π" y un " σ ".

De este modo, no se conocen derivados monoméricos del tipo $R_2Si=O$, pero existen como polímeros del tipo $(Si(R_2)OSi(R_2)O)_x$; y de acuerdo a esta fórmula el polímero será más estable porque $2E(Si-O)$ es mayor que $E(Si=O)$. El argumento anterior puede complicarse más cuando se consideran -- factores entrópicos y cinéticos.

Los compuestos del silicio son formalmente -- análogos a los bien conocidos alcanos y serie al-- quílica de los compuestos del carbón, pero existen situaciones en las cuales, como anteriormente se -- refirió; el enlazamiento, aspecto estructural y -- reacciones químicas semejantes, marcan una diferen-- cia significativa entre los compuestos del carbono y del silicio. Muchas de estas diferencias son -- atribuidas a la presencia de un orbital $3"d"$ incom-- pleto, disponible para el enlazamiento como capa -- de valencia en el silicio, no sucediendo esto en -- el carbono. Los orbitales $"d"$ pueden ser utiliza-- dos en la formación de enlaces $"\sigma"$ adicionales, -- con el resultado de que el silicio, bajo ciertas -- condiciones, puede expandir su número de valencia -- a valores de coordinación mayores que cuatro. Sin -- embargo, cuatro es el número de coordinación más -- frecuentemente usado en los compuestos del silicio. Coordinaciones mayores son, por ejemplo; el comple-- jo hexacoordinado SiF_6^{2-} que es octaédrico. Y coor-- dinaciones de cinco por ejemplo; el pentámero -- $SiH_3N(CH_3)_2$.

Los orbitales $"d"$ se utilizan también en la -- formación del enlace $(p \rightarrow d)\pi$ interno, principal-- mente en los compuestos del Silicio. El caso clá-- sico es la trisililamina $(SiH_3)_3N$ (fig. 1). Esta -- tiene una estructura completamente diferente a la -- análoga de carbono, trimetilamina $(CH_3)_3N$, que se -- muestra en la (fig. 2). La estructura piramidal -- de la trimetilamina es semejante a la del NH_3 y re-- fleja el efecto estérico del par no compartido del -- nitrógeno. (3)

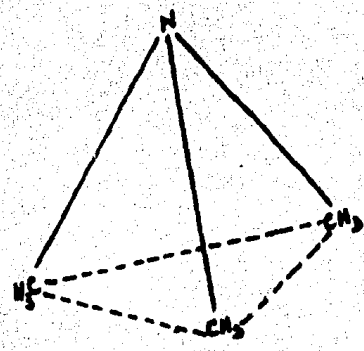
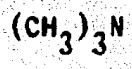


Fig.2 Estructura de la Trimetilamina.

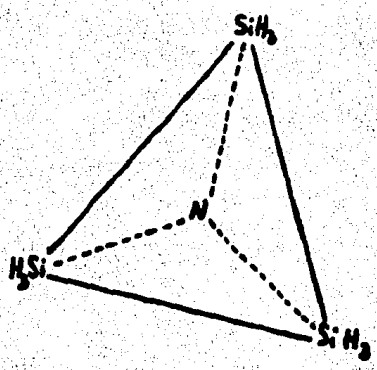


Fig.1. Estructura de la Trisililamina

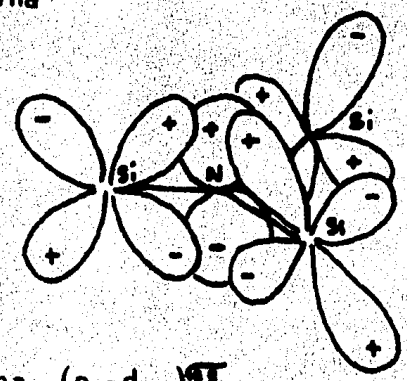
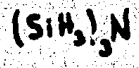


Fig.3. Enlace π en la trisililamina, $(p_x-d_{xz})\pi$.

La idea del enlace $(p \rightarrow d)\pi$ interno se ha -- utilizado para entender muchos trabajos, entre -- ellos los mecanismos de reacción del silicio y para explicar por qué las longitudes de enlace del silicio halógeno, silicio - oxígeno y silicio - nitrógeno son normalmente más cortas que los valores calculados de la suma de sus radios covalentes. -- Además de la débil basicidad de Lewis de los siloxanos (Si-O-Si) y silamidas (Si-N-Si), por sus amplios ángulos de enlace.

La mayoría de los compuestos del silicio son -- más reactivos que sus análogos del carbono, ejemplificado esto por la facilidad de hidrólisis casi instantánea con agua del compuesto SiH_3Cl a la forma $(\text{SiH}_3)_2\text{O}$, mientras que el compuesto CH_3Cl no -- reacciona rápidamente. Esta conducta no se atribuye a efectos termodinámicos, puesto que el silicio forma fuertes enlaces con elementos comunes al carbón.

La reactividad anterior se ha atribuido a -- efectos cinéticos, donde el gran tamaño del átomo de silicio ($r_{\text{Si}}=1.17 \text{ \AA}$, $r_{\text{C}}=0.77 \text{ \AA}$), la menor electronegatividad (Si=1.8, C=2.5) y la disponibilidad del silicio a expandir su número de coordinación a valores mayores que cuatro, son todos los factores importantes en favor de las reacciones del tipo -- Sn_2 , comúnmente propuestas en la química del silicio.

Como anteriormente se explicó, el gran tamaño del silicio lo hace más vulnerable al ataque que --

al carbón y la débil electronegatividad favorece - que las uniones con los no metales sean más polares que sus análogos con el carbón; por tanto, más susceptible a ataques por reactivos polares, y la presencia del orbital 3"d" vacante en torno al silicio permite la formación de complejos intermedios.

Estudios cinéticos detallados de las reacciones químicas que involucran a los hidruros de silicio, son prácticamente escasos. No obstante se ha expuesto una considerable cantidad de trabajos cinéticos con compuestos de órgano-silicio.

A.- Preparación de silanos.

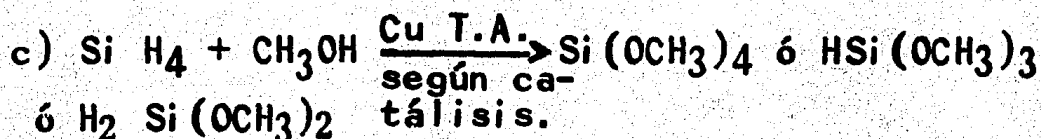
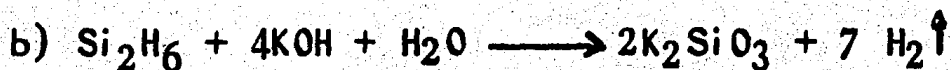
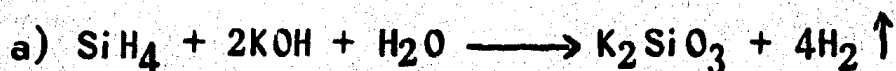
A continuación se mencionan brevemente algunas de las reacciones de preparación de compuestos con silicio.

- 1.- $Mg_2Si + H_2O \xrightarrow{H^+} Si_nH_{2n+2}$ (Mezcla arriba de - - Si_8H_{18}).
- 2.- $SiCl_4 + LiAlH_4 \xrightarrow{\text{éter}} SiH_4 + LiCl + AlCl_3$.
- 3.- $3SiO_2 + 4Al + 2AlX_3 + 6H_2 \xrightarrow[900\text{atm.}]{200^\circ C} 6/n (AlOX)_n + 3SiH_4$.
x = halógeno (76% conversión)
- 4.- $3 SiCl_4 + 4Al + 6H_2 \xrightarrow[900\text{atm.}]{175^\circ C} 4 AlCl_3 + 3 SiH_4$.
(70 - 100% conversión)

B.- Reacción de silanos.

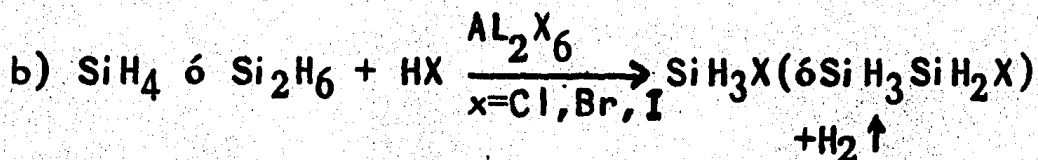
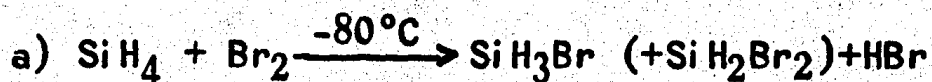
La mayoría de los hidruros de silicio son muy reactivos por lo que se deben prever ciertas precauciones, tanto en su almacenamiento como en los sistemas de reacción.

1.- Reacción con agua y alcoholes

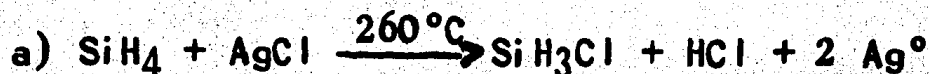


(pero no H_3SiOCH_3)

2.- Reacción con halógenos y ácidos halogenados



3.- Reacciones con derivados metálicos.

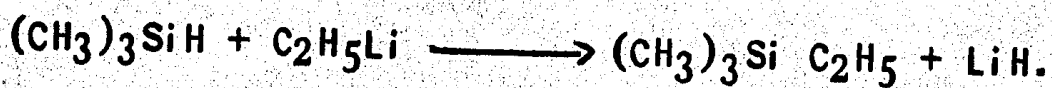




donde ($y = \text{de } 0 \text{ a } 3$; $R = \text{grupo alquil o aril}$)

Ejemplo:

Sea $y = 3$, $R = CH_3 -$ y $R' = C_2H_5 -$



IV.- APLICACION Y USO DE LOS SILANOS COMERCIALMENTE. (4,5)

Con referencia a sus propiedades químicas anteriormente mencionadas, se han desarrollado los siguientes tipos químicos.

A.- Tipos químicos.

Las propiedades químicas de los compuestos de órgano silicio son para este propósito, generalmente monómeros.

Estos monómeros tienen sustituyentes orgánicos en el átomo de carbón, el cual está unido al silicio por un enlace hidrolíticamente estable, -- (Si - C). Y por otra parte, a sustituyentes de enlace hidrolizable, que es una base química para su clasificación; como los clorosilanos, los cuales tienen el enlace (Si - Cl) Hidrolizable, y los alcoxilanos con el enlace (Si - OCH₃) también hidrolizable.

Los grupos hidrolizables pueden sufrir varias reacciones químicas dando funcionalidad al átomo de silicio. Estas reacciones muestran una diversidad de significancia útil y comercial, que se describirá posteriormente.

En adición a la funcionalidad ya mencionada, debida a elementos o grupos reactivos unidos directamente

tamente al silicio, se pueden incluir ciertos grupos orgánicos funcionales susceptibles también de ser atacados, permaneciendo inalterable la molécula de silano por la estable unión (Si-C). Estos silanos son órgano-funcionales y se utilizan como agentes enlazantes o copulantes dado que tienen -- grupos orgánicos y silicio funcional en la misma molécula, permitiendo la unión de materiales orgánicos a sustratos inorgánicos.

La familia de los silanos se clasifica en -- tres grandes ramas:

- 1.- Clorosilanos y Silazanos
- 2.- Alcoxilanos
- 3.- Silanos órgano-funcionales

Los anteriores grupos se tratan químicamente y sus usos a continuación:

- 1.- Clorosilanos y Silazanos

Todos los clorosilanos reaccionan con agua, hidrolizándose el enlace (Si-Cl), generando ácido clorhídrico y además en su mayoría son inflamables. Los clorosilanos tienen cuando menos unido un átomo de cloro; la fórmula general es la siguiente:



donde: "a" es 0,1,2,3; "b" es 1,2,3,4 y "R" son sustituyentes orgánicos alquil, aril o -- combinación de éstos.

Los silazanos son compuestos con enlace del tipo Si-NH-Si, los cuales se rompen en presencia de materiales conteniendo hidrógenos activos (por ejemplo: Hidroxilos, mercaptanos, aminas o grupos-ácidos), formando enlaces con el silicio.

Los productos comerciales enlistados a continuación son tomados de la Dow Corning Corporation, especificando sus propiedades para algunos clorosilanos y Silazanos.

LISTA No. 1									
NOMBRE Y FORMULA	TRICLOROSILANO HSiCl ₃ g.c.	METILTRICLOROSILANO CH ₃ SiCl ₃	ETILTRICLOROSILANO C ₂ H ₅ SiCl ₃	N-PROPILTRICLOROSILANO C ₃ H ₇ SiCl ₃	N-BUTILTRICLOROSILANO C ₄ H ₉ SiCl ₃	OCTADECILTRICLOROSILANO C ₃₇ H ₇₇ SiCl ₃	FENILTRICLOROSILANO C ₆ H ₅ SiCl ₃	DICLOROFENILTRICLOROSILANO Cl ₂ C ₆ H ₃ SiCl ₃	METILDICLOROSILANO CH ₃ HSiCl ₂
PROPIEDADES FISICAS									
PESO MOLECULAR	135.5	149.5	163.5	177.5	191.5	388	211.6	280.5	115.0
GRAVEDAD ESPECIFICA (25°C)	1.34	1.26	1.24	1.20	1.15	0.98	1.32	1.55	1.11
INDICE DE REFRACCION (25°C)	1.399	1.407	1.426	1.429	1.434	1.458	1.525	1.561	1.398
PORCIENTO DE PUREZA	99	98	98	93	95	95	97	85	87
COLOR APHA	25	100	100	150	500	50	100	100	100
PUNTO DE INFLAMACION	-20.6	-9.4	15.6	35.7	57.2	193.3	91.1	148.9	-20.6
PUNTO DE EBULLICION a 760 mmhg. °C	31.0	66.4	99.3	123.5	142	380	201	260	41
SOLUBILIDAD *									
ACETONA	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1	S1
BENCENO	S	S	S	S	S	S	S	S	S
ETER ETILICO	S	S	S	S	S	S	S	S	S
HEPTANO	S	S	S	S	S	S	S	S	S
PERCLOROETILENO	S	S	S	S	S	S	S	S	S
METANOL	R	R	R	R	R	R	R	R	R
AGUA	R	R	R	R	R	R	R	R	R

*S = SOLUBLE

S1= SOLUBLE Y DEBILMENTE REACTIVO

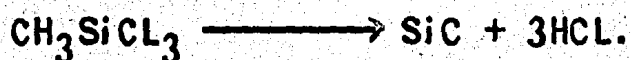
R = REACTIVO

LISTA No. 2 NOMBRE Y FORMULA								
PROPIEDADES FISICAS	Dimetildiclorosilano (CH ₃) ₂ SiCl ₂	Metilfenildiclorosilano CH ₃ (C ₆ H ₅) SiCl ₂	Difenildiclorosilano (C ₆ H ₅) ₂ SiCl ₂	Trimetilclorosilano (CH ₃) ₃ SiCl	Difenilmetilclorosilano (C ₆ H ₅) ₂ CH ₃ SiCl	Viniltriclorosilano CH ₂ = CH SiCl ₃	Metilvinildiclorosilano (CH ₂ = CH) CH ₃ SiCl ₂	Hexametildisilazano (CH ₃) ₃ SiNH Si (CH ₃) ₃
PESO MOLECULAR GRAVEDAD ESPECIFICA (25 °C)	129.1	191.1	253.2	108.7	232.7	161.5	141.1	161.4
INDICE DE REFRACCION (25 °C)	1.07	1.17	1.22	0.86	1.11	1.27	1.09	0.77
PORCIENTO DE PUREZA COLOR APHA	99 100	96 100	96 40	95 100	91 150	96 100	97 100	96 20
PUNTO DE INFLAMACION PUNTO DE EBULLICION A 760 mmhg. en °C.	8.9 70.3	82.8 205	136.7 304	17.7 57.2	135.0 295	16.1 90.5	4.4 92	25.0 125
SOLUBILIDAD * ACETONA BENCENO ETER ETILICO HEPTANO PERCLOROETILENO METANOL AGUA	S1 S S S S R R	S1 S S S S R R	S1 S S S S R R	S1 S S S S R R	S1 S S S S R R	S1 S S S S R R	S1 S S S S R R	S S S S S1 R R

a) Aplicaciones típicas.

Los clorosilanos son utilizados en gran medida para la fabricación de silicones, pero también son muy importantes en otras aplicaciones industriales, por ejemplo:

- Descomposición térmica, formación de recubrimientos de carburo de silicio SiC.



Esta descomposición térmica es de utilidad comercial, debido a la producción de recubrimientos densos, limpios y uniformes, de alta estabilidad térmica y resistencia al desgaste, por la gran pureza del SiC. El SiC es depositado en forma de vapor químico y este proceso es usado en el recubrimiento o forrado de artículos refractarios o bien en la fabricación de semiconductores.

El proceso consiste en la vaporización del metilclorosilano en una corriente de hidrógeno dentro de una cámara de recubrimiento a la temperatura de deposición (alrededor de 1500°C).

- Sililación.

El grupo silil puede ser representado como $\text{R}_a\text{Si-}$, donde "a" es usualmente 2 o 3 y "R" metilos, pero pueden ser grupos alquil o aril. Los grupos-

más comunes son: el trimetilsilil (TMS) ó el dimetilsilil (DMS).

La sililación más frecuentemente referida es la sustitución de un grupo silil por hidrógenos activos en una molécula conteniendo un grupo oxihidrido, reaccionando de la siguiente manera:



Las dimetilsililaciones permiten "capturar" - dos grupos funcionales en la molécula, usando tan solo una mol de agente sililante.

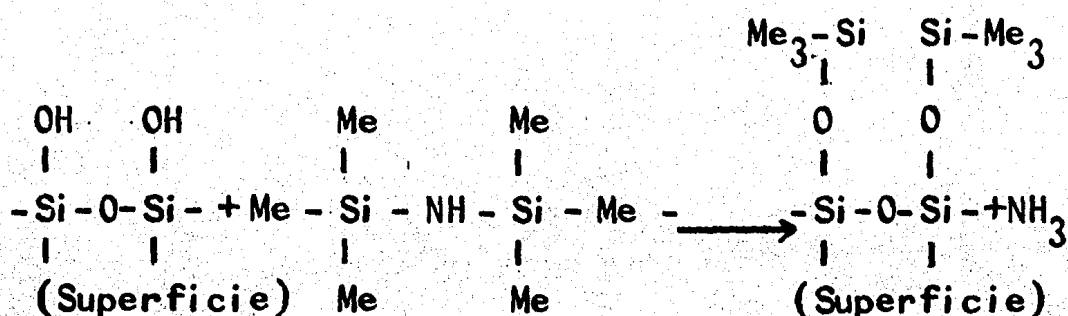
Ejemplo: El DMS puede ser empleado en la síntesis de penicilinas, actuando temporales sobre los grupos carboxílicos o amino. (6)

Los agentes sililantes son también muy usados en cromatografía gas-líquido, ya que imparten a los compuestos sililados menos polaridad, volatilidad y estabilidad térmica, lo cual facilita, un mejor análisis de ciertos compuestos por medio de este tratamiento. (7).

- Desactivación de superficies.

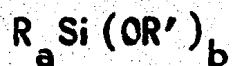
Los metilclorosilanos y metilsilazanos son frecuentemente usados como agentes hidrofóbicos en aislantes eléctricos o en el tratamiento de sustra

tos celulósicos y silicios por ejemplo: El papel - se hace más repelente a la humedad y las superficies de vidrio son menos rápidamente humectadas - con este tratamiento. En los aislantes eléctricos de material cerámico se protege la superficie de éstos del efecto filtrante de la humedad también - por medio del tratamiento mencionado.



2.- Alcoxisilanos.

Los alcoxisilanos son silanos monoméricos con la fórmula general:



donde: "a" es 1,2,; "b" es 2,3.

"R" es un grupo metil o fenil

"OR" es un grupo metoxil.

Al igual que los clorosilanos, los alcoxisilanos muestran funcionalidad en el silicio al hidrolizarse. Los alcoxisilanos bajo las mismas condiciones muestran muchas de las reacciones características de los clorosilanos; sin embargo, el producto resultante de su hidrólisis es metanol, el cual es "fácil de trabajar" que el correspondiente ácido clorhídrico, que es liberado por los clorosilanos. Muchos de los metoxisilanos se utilizan en el tratamiento de superficies.

LISTA No. 3				
NOMBRE Y FORMULA				
PROPIEDADES FISICAS				
	METILTRIMETOXISILANO $\text{CH}_3 \text{ Si} (\text{OCH}_3)_3$	FENILTRIMETOXISILANO $\text{C}_6\text{H}_5 \text{ Si} (\text{OCH}_3)_3$	METILFENILDIMETOXISILANO $\text{CH}_3 (\text{C}_6\text{H}_5) \text{ Si} (\text{OCH}_3)_2$	DIFENILDIMETOXISILANO $(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \text{ Si} (\text{OCH}_3)_2$
PESO MOLECULAR	136	198	182	244
GRAVEDAD ESPECIFICA (25°C)	0.94	1.06	1.00	1.08
INDICE DE REFRACCION (25°C)	1.370	1.471	1.478	1.540
PORCIENTO DE PUREZA	95	95	95	95
COLOR APHA	100	100	100	100
PUNTO DE INFLAMACION	8.3	26.7	82.2	26.7
PUNTO DE EBULLICION a 760 mmhg. °C	103	211	---	---
SOLUBILIDAD *				
ACETONA	S	S	S	S
BENCENO	S	S	S	S
ETER ETILICO	S	S	S	S
HEPTANO	S	S	S	S
PERCLORETILENO	S	S	S	S
METANOL	S	S	S	S
AGUA	H	H	H	H

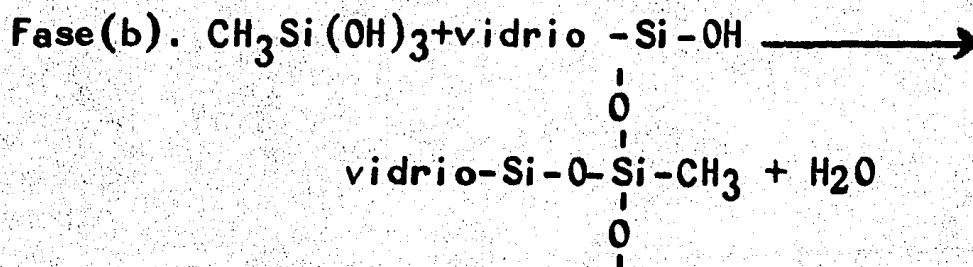
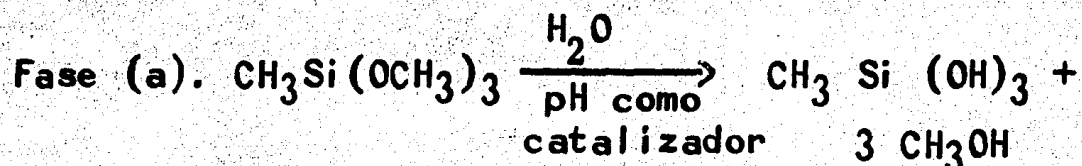
* S = SOLUBLE

H = HIDROLISIS PARA FORMAR SOLUCIONES
ACUOSAS.

a) Aplicaciones Típicas.

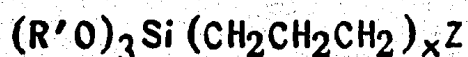
Debido a sus subproductos de reacción menos "peligrosos", los metoxisilanos son más usados en el tratamiento de superficies que los clorosilanos. Los metil sustituidos alcoxisilanos se utilizan en la sililación de polvos, particularmente inorgánicos, impartiendo fluidez y repelencia a la humedad, tendiente esto a evitar la formación de costras. La sililación generalmente aumenta su densidad, lo cual permite; que los pigmentos sililados muestren menos tendencia a flotar y facilitan su dispersión, por ejemplo en la fabricación de pinturas. Se ha encontrado también que los polvos metálicos sililados de Ziy Al muestran mejores propiedades anticorrosivas.

A continuación se muestra el tratamiento del vidrio "in situ", vaporizando el silano en medio acuoso.



3.- Silanos organofuncionales.

Químicamente estos silanos comerciales son -- agentes copulantes y miembros de una familia de mo números de órgano-silicio, caracterizados por la estructura general siguiente:



en donde:

"Z" es un grupo órgano-funcional.

"R'O" es un grupo alcoxil-hidrolizable.

"x" es cero o uno.

De este modo, sobre los dos finales o extre-- mos de la molécula de silano existen dos tipos com pletamente diferentes de interacción química posi ble.

Los silanos agentes copulantes, permiten enlace s entre reforzamientos inorgánicos (fibras o partí culas) y matrices de polímeros orgánicos; resultan do de esto fuertes compuestos de gran solidez, tal es el caso de la fibra de vidrio.

Los enlaces formados por los silanos en la in terfase del polímero orgánico (matriz plástica) y el reforzamiento inorgánico (ciertos sustratos si licios o metálicos), interactúan dando este enlazamien to.

LISTA No. 4										
NOMBRE Y FORMULA										
PROPIEDADES FISICAS										
	SILANOS AMINOFUNCIONAL (CH ₃ O) ₃ Si (CH ₂) ₃ NHCH ₂ CH ₂ NH ₂	SILANO METACRILATOFUNCIONAL (50% SOLIDOS EN SOLVENTE)	SILANO EPOXIDOFUNCIONAL (CH ₃) ₃ Si (CH ₂) ₃ OCH ₂ CH ₂ CH ₂	SILANO POLIAMINOFUNCIONAL (50% SOLIDOS EN SOLVENTE)	SILANOS MERCAPTANOFUNCIONAL (CH ₃ O) ₃ Si (CH ₂) ₃ SH	SILANOS VINILFUNCIONAL (CH ₃ COO) ₃ Si CH = CH ₂	SILANOS CLOROALQUILFUNCIONAL (CH ₃ O) ₃ Si (CH ₂) ₃ Cl			
PESO MOLECULAR	222	—	236	196	196	232	198			
GRAVEDAD ESPECIFICA (25°C)	1.04	1.06	1.07	0.91	1.95	1.17	1.08			
INDICE DE REFRACCION (25°C)	1.442	1.457	1.428	1.442	1.442	1.420	1.418			
PORCIENTO DE PUREZA	95	50*	96	50*	98	96	93			
COLOR APHA	—	—	100	—	20	200	—			
PUNTO DE INFLAMACION	121.1	54.4	79.4	10.0	93.3	87.8	82.2			
PUNTO DE EBULLICION a 769 mmhg. °C	—	—	—	—	219	223	196			
SOLUBILIDAD *										
ACETONA	R	I	S	R	R	S	S			
BENCENO	S	I	S	I	I	S	S			
ETER ETILICO	S	I	S	I	I	S	S			
HEPTANO	I	I	S	I	I	S	S			
PERCLOROETILENO	R	I	S	R	I	S	S			
METANOL	S	S1	S	S	S	S	S			
AGUA	H	H	H	H	H	H	H			

** S = SUBSTITUIDO EN UN 50%
SOLIDOS EN DISOLVENTE

** S = SOLUBLE

S1 = SOLUBLE Y DEBILMENTE
REACTIVO

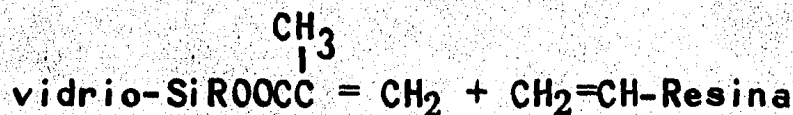
R = REACTIVO

I = IMMISIBLE

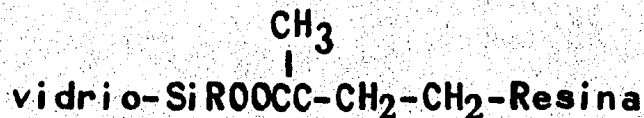
H = HIDROLISIS PARA
FORMAR DISOLUCIONES
ACUOSAS.

a) Aplicaciones Típicas.

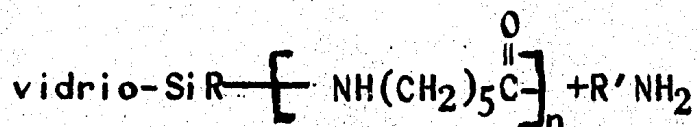
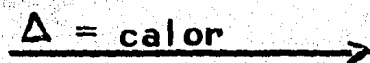
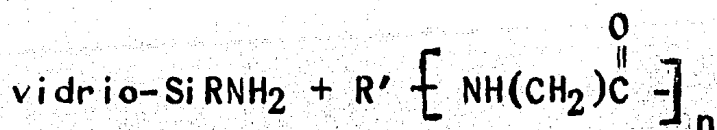
Los silanos agentes copulantes, interactúan con los plásticos por medio de un grupo orgánico funcional. Este grupo denotado por "R", posee sus usuales reacciones químicas características. De modo que puede copular el silano apropiado al grupo orgánico del polímero que se desee. Muchas de estas matrices plásticas son reforzadas con estos compuestos. Por ejemplo, uno de los mayores usos de los silanos de este tipo es en el acabado de fibra de vidrio, en el cual se emplean para un enlace interno entre la resina/vidrio. En el tratamiento de esta resina se emplea un peróxido y un monómero insaturado, tal como el estireno. Y un silano con un grupo orgánico insaturado como el metacrilato-silano funcional, el cual coreacciona con la matriz plástica en el proceso siguiente.



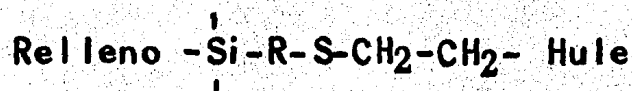
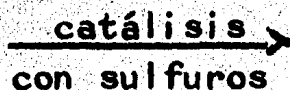
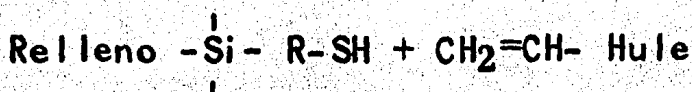
Catálisis \rightarrow
con peróxido



Otro gran uso es en las fibras de vidrio termoplásticas reforzadas. El Nylon es comúnmente reforzado con vidrio y el tratamiento se realiza con un silano amino-funcional como sigue:



En los elastómeros se emplean rellenos blancos (caolín, Talco, etc.) pretratados con silanos, los cuales mejoran el enlace entre la matriz del polímero y dichos rellenos. Los elastómeros tratados con sulfuro pueden ser copulados a los rellenos silicios, usando silano-mercaptano funcional.



Existen muchas más aplicaciones donde éstos - como los anteriores silanos se utilizan, pero con los ejemplos presentados se deduce su interesante utilidad.

V.- CROMATOGRAFIA DE GASES (8,9)

A.- Teoría de la cromatografía gas-líquido.

1.- Fundamento.

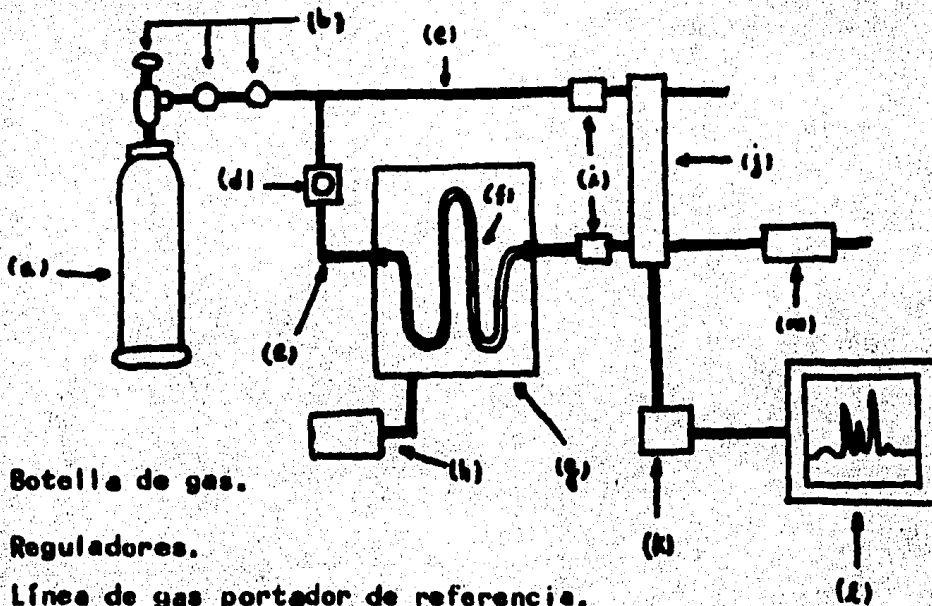
La cromatografía gas-líquido se basa en una separación por partición de una muestra entre una fase gaseosa móvil y una capa delgada de un líquido no volátil sostenida sobre un soporte sólido. Los solutos o muestras se absorben en la cabeza de la columna, en la fase estacionaria (fase líquida) y después son repartidas o "desabsorbidos" al hacer pasar gas de arrastre puro. Este proceso de partición se va verificando varias veces a medida que la muestra se desplaza hacia la salida con el gas portador. Cada soluto se moverá a su propia velocidad a través de la columna y por consiguiente se formará una banda por cada soluto. Las bandas se separan en una magnitud dependiente de las proporciones de partición de los solutos y del grado de desplazamiento de las bandas.

Los solutos se "eluyen" sucesivamente en orden creciente de sus proporciones de partición y entran a un detector conectado a la salida de la columna. Si se usa un registrador, las señales aparecen en la gráfica en forma de una curva de la composición de la corriente del gas de arrastre en función del tiempo. El tiempo de emergencia de un pico identifica el componente y el área de dicho pico indica la concentración del componente en la mezcla.

2.- Partes fundamentales de un cromatógrafo de gases.

Básicamente, un cromatógrafo de gases consta de seis partes: (1) un suministro de gas de arrastre, contenido en un tanque de alta presión, con los reguladores de presión y medidores de flujo necesarios; (2) un sistema de inyección de la muestra; (3) la columna de separación; (4) un detector; (5) un electrómetro y registrador de gráficas deslizando (en algunos casos con integrador) y (6) compartimientos separados con termostatos para mantener las columnas y el detector y así poder regular sus temperaturas independientemente. Estos componentes se muestran esquemáticamente en la figura 4., siguiente:

Fig. 4. Aparato para Cromatografía de Gases.



- a) Botella de gas.
- b) Reguladores.
- c) Línea de gas portador de referencia.
- d) Inyector.
- e) Línea de gas portador con muestra.
- f) Columna.
- g) Horno.
- h) Control eléctrico para el termostato
- i) Medidor de flujo o caudal.
- j) Detector.
- k) Amplificador.
- l) Registrador con cromatograma.
- m) Colector de muestra.

3.- Conocimientos previos en el análisis cromatográfico. (10)

3a. Introducción de la muestra.

En teoría, la muestra debe ser inyectada en el primer plato "Teórico" de la columna, pero como esto es imposible, en la práctica se sugiere que; - (1) la muestra se vaporice y transporte en la cabeza de la columna en un periodo de tiempo relativamente corto al tiempo de "elución", y (2) el tamaño de la muestra sea lo suficientemente pequeña para no sobrecargar el sistema de inyección, además debe ser química y térmicamente estable a las condiciones de inyección. Los compuestos de órgano-silicio pueden reaccionar con la punta de inyección si está forrada con algún material que contenga grupos SiOH (tales como superficies de vidrio), por lo que debe asegurarse su desactivación con una solución al 5 o 15% de dimetildiclorosilano, en tolueno, seguido por un lavado con cantidades pequeñas de metanol. Esta desactivación con este tipo de tratamiento proporciona una superficie inactiva y estable a temperaturas inferiores de - 280°C.

Básicamente, hay tres técnicas de introducción de la muestra: (1) Pirólisis; (2) Inyección dentro de la columna y (3) Rápida vaporización. De las anteriores técnicas, esta última es la que más se practica en los cromatógrafos de gases comerciales y por tanto, es la que se tratará tenien

do en cuenta los cuidados mencionados, tales como: que el volumen de la muestra inyectado no sobrecargue la cámara de inyección, no se descomponga térmicamente a temperaturas altas, de vaporización y tener un tiempo relativamente corto de vaporización. Para introducir la muestra se hace por medio de una microjeringa, la cual se ha desactivado asegurando su limpieza y cuidados en el manejo.

3b.- Fase móvil.

Los factores más importantes que determinan la selección del tipo de gas de arrastre o fase móvil, es el tipo de detectos y la disponibilidad del gas. El argón, helio, hidrógeno y nitrógeno, son los más comunes. El argón se limita al detector de ionización de argón. El helio y nitrógeno pueden ser utilizados en detectores de ionización de flama y termoconductividad. El hidrógeno se utiliza en termoconductividad, siempre y cuando no dañen los elementos sensitivos o filamentos. La purificación de la fase móvil, principalmente de humedad, es importante por ejemplo, en el caso de los compuestos de órgano-silicio esta precaución es indispensable ya que son fácilmente hidrolizables, por lo cual se requiere de tamices moleculares y filtros con pentóxido de fósforo.

3c.- Columna cromatográfica.

Existen dos tipos básicos de columnas cromatográficas: empaquetadas y tabulares abiertas.

Pero para nuestro propósito, solo se hablará de las empaquetadas. Las columnas empaquetadas son tubos rellenos de un "Soporte" recubierto con una "Fase líquida" no volátil, para utilizarse en la cromatografía gas-líquido, y rellenas de una malla molecular para la cromatografía gas-sólido. La longitud de las columnas empacadas suele ser del orden de 0.7 a 2 m..

El "soporte" de uso general para columnas empacadas es tierra de diatomáceas, que se ha triturado y calcinado por encima de 900°C (soporte rosado) o que se ha mezclado con una pequeña cantidad de un fundente, tal como el carbonato de calcio y calcinado a más de 900°C (soporte blanco). Una columna de soporte rosado retendrá una mayor cantidad de fase líquida, debido a sus poros más pequeños y por sus poros menos profundos permitirá tiempos de tránsito más cortos para el soluto. Este tipo de soporte generalmente es usado para el análisis de monómeros más volátiles (por ejemplo clorosilanos), donde es necesaria una gran cantidad de fase estacionaria. Y el tipo de soporte blanco con baja cantidad de fase, es utilizado para el análisis de polisiloxanos. La superficie con tierras diatomáceas es generalmente representada como la superficie del vidrio, por lo que requiere ser desactivada.

La "fase líquida" o fase estacionaria requiere de especial cuidado en su selección para el análisis cromatográfico y lograr así separaciones específicas. La separación puede llevarse a cabo con pocas fases líquidas, como ejemplo, la siguiente tabla II, muestra algunos de estos líquidos de partición más comunes.

TABLA II. FASES LIQUIDAS TIPICAS.

Fase líquida	Tipo	Temperaturas Mínima/Máxima, C°	
OVI-1, OV-101	Metilsilicón	100/350	
SE-30	Polidimetilsiloxano	100/350	*
Apiezon L	Hidrocarburo	50/250	
OV-3, OV-7	Fenil - Silicón	50/350	
F D N	Ftalato de dinonilo	20/150	
QF-1	Fluorosilicón		
UCON 550 X	Polipropilenglicol	0/200	
F T C	Fosfato de Tricresilo	20/125	
Carbowax 4000	Poliglicol	45/200	
DEGS, LAC-2-R-444	Succinato de dietilenglicol	20/200	

* Nota: ORDEN CRECIENTE DE POLARIDAD DE MENOR A MAYOR.

Existe una regla empírica general, para la selección de fases que es la de "disolución de sustancias semejantes", que indica que las fases líquidas polares son mejores para muestras polares y análogamente, las fases líquidas no polares son -- adecuadas para muestras no polares. Para el caso de los órgano-clorosilanos, Ainshtein y Sholyat'--eva publicaron un trabajo que resuelve el problema designado para este análisis, en base a los índices de retención de Kovats. algunas fases estacionarias, donde la separación de estos compuestos y en especial del metiltriclorosilano y dimetildiclorosilano, pueden ser rápidamente llevada a cabo en fases estacionarias, con flurosilicón en combinación con polidimetildisiloxano. Para el caso del Hexametildisilozano, se recomienda una fase estacionaria que contenga metil-silicón.

3d.- Detectores.

El detector es un dispositivo situado a la salida de la columna de separación, el cual registra el arribo de los componentes separados a medida que salen de la columna y producen la correspondiente señal eléctrica. Existen varios tipos de detectores, pero para nuestro propósito, solo mencionaré, el detector de termoconductividad (DTC) y el de ionización de flama (DIF).

El detector de termoconductividad (DTC), funciona en base a filamentos con una temperatura determinada. Esta temperatura varía por la velocidad de pérdida de calor por conducción a través del gas portador; el gas fluye alrededor de los filamentos en la célula analítica y a medida que los componentes salen de la columna, la composición del gas varía. El cambio resultante que esto cause en la conductividad térmica, produce una variación de la temperatura del filamento y a su vez cambio en la resistencia del mismo, produciendo una señal eléctrica de salida del circuito al puente de Wheatstone.

Debido a su simplicidad, el detector de termoconductividad se prefiere para trabajos de rutina y determinaciones de sensibilidad moderada. Una limitante bastante molesta de este detector es su baja resistencia a la oxidación y al ataque químico. En general los filamentos son de platino o tungsteno forrados con teflón u oro.

El detector de ionización de flama (DIF), con siste de una pequeña flama de hidrógeno quemándose con un exceso de oxígeno y rodeada por un campo -- electrostáticos. El efluente de la columna entra a la base del quemador a través de un filtro milipore y se mezcla con el hidrógeno.

Los compuestos orgánicos que salen de la columna se queman y durante la combustión se forman fragmentos iónicos y electrones libres; éstos se colectan produciendo una corriente eléctrica proporcional a la velocidad de entrada de la muestra a la flama. El DIF solo responde a átomos de carbón oxidables y la respuesta es proporcional al número de átomos de carbón en el componente de la muestra. En la actualidad este tipo de detector es el más popular debido a su alta sensibilidad -- por no requerir corriente de referencia y es insensible a cambios de presión o de la velocidad de -- flujo del gas portador, además de no necesitar un control de temperaturas preciso, lo cual representa una gran ventaja en la aplicación de temperaturas programadas.

VI.- DESARROLLO EXPERIMENTAL DE LAS TECNICAS DE -- ANALISIS POR CROMATOGRAFIA DE GAS DEL DDCS Y- EL HMDS. (11, 12, 13)

A.- Dimetildiclorosilano(DDCS).

El dimetildiclorosilano es producido comer- -
cialmente por la reacción directa del cloruro de -
metileno con el silicio a 300°C en presencia de co
bre como catalizador. La reacción produce grandes
cantidades de dimetildiclorosilano con metiltriclo
rosilano además de pequeñas cantidades de hidrocar
buros C₆. Por lo que, una de las más serias difi-
cultades en la determinación de la pureza del dime
tildiclorosilano(DDCS), por cromatografía de gas,-
es la separación del metiltriclorosilano dado que
sus puntos de ebullición son muy parecidos; 70°C y
66°C respectivamente.

Algunas fases líquidas se han encontrado, las
cuales permiten la separación. El nitrobenceno --
fue la primera fase líquida reportada, permitiendo
una separación satisfactoria, pero debido a su - -
gran volatilidad y toxicidad, hizo su uso imprácti
co. Columnas preparadas con mezcla de fases líqui
das de aceites de parafinas y silicones han dado -
también una separación satisfactoria debido a que
esta combinación abate el punto de ebullición del
metiltriclorosilano y se eluye antes que el dime-
tildiclorosilano.

Otras fases líquidas se han ensayado, sin embargo, la mayoría de todas ellas tienen una paulatina degradación, debido a que no poseen la estabilidad térmica necesaria. Una separación más selectiva de los metilclorosilanos se ha logrado con la siguiente mezcla de fases líquidas, representada por la fig. 5.

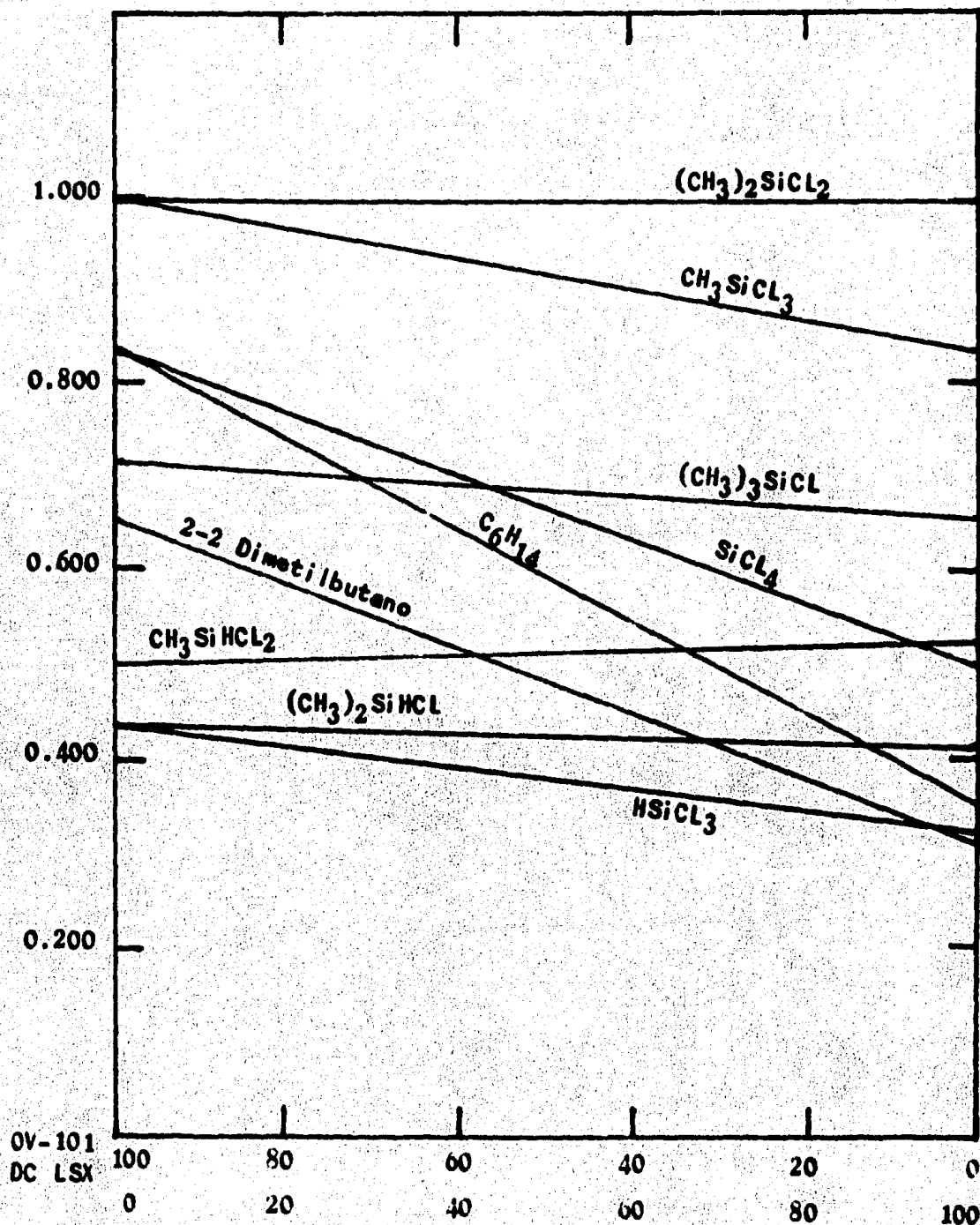


Fig. (5).- Tiempos de retención relativos de algunas sustancias usando mezcla de fases líquidas compuesta de cantidades variables de OV-101 metil silicón y DC LSX trifluoropropil vinil metil Silicón.

La anterior figura 5, muestra el efecto de la composición relativa de las fases líquidas representada por la mezcla de OV-101 y DCLSX, en relación con los tiempos de retención de las sustancias presentes en una mezcla analizada de metilclorosilanos (DDCS=1.00). De ahí que conociendo algunos antecedentes de la muestra objeto del análisis, se puede tentativamente encontrar la relación de fases que ofrezca un máximo de separación fijando las condiciones de operación del cromatógrafo.

1.- Técnica.

En base a los conocimientos expuestos anteriormente, se elaboró la siguiente técnica para el DDCS, en función del equipo y material disponible en el laboratorio.

EQUIPO:

Cromatógrafo Hewlitt-Packard, modelo 5730 A.

- Tipo de columna. Acero inoxidable de 6 m., de largo por 1/8 pulg. empacada al 20% de una mezcla de 70% de QF-1 (Fluorosilicón) y 30% de SE-30 (Polidimetilsiloxano), sobre chromosorb P AW/ DDCS. Con una temperatura máxima y mínima de trabajo de 220°/100°C y malla 80/100. Para acondicionar la columna se recomienda si es posible, dejarla durante la noche a una temperatura de 180°C o bien en el día durante 4 ó 5 hrs., circun-

lando una corriente de nitrógeno purificado, el --
cual se utilizará como gas de arrastre y con un -
flujo de 45-50 ml./min.

Condiciones de Trabajo.

- Tipo de detector: Detector de ionización de flama (DIF). La selección de este tipo de detector fue por algunas de sus ventajas que anteriormente se mencionaron como lo son; su alta sensibilidad, la utilización de temperaturas programadas y no requerir corriente de referencia. No obstante, el detector de termoconductividad también puede ser utilizado ya que presenta ventajas, como es el caso de que registra compuestos orgánicos e inorgánicos y se utiliza para trabajos de rutina en los que no se requiere de una sensibilidad extrema.
- Temperatura del detector (TD): 200° C.

Esta temperatura se seleccionó para prevenir --
cualquier tipo de condensación de materiales que
emergen de la columna, usualmente la temperatura
del detector es igual o 25°C arriba de la tempe-
ratura de la columna.

- Temperatura del inyector (TI): 100°C

Dado que el punto de ebullición del DDCS, es de-

70.3°C, la temperatura del inyector fue adecuada para asegurar la rápida vaporización de la muestra, además de dar un margen para la vaporización de otras impurezas.

- Temperatura de la columna (TC): Programada.

$T_1 = 70^\circ\text{C}$ durante 8 min.

$T_2 = 198^\circ\text{C}$. El incremento de T_1 a T_2 fue de $8^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tiempo total del programa; 24 min.

La selección de este programa se propuso por la posible existencia o formación de productos de polimerización que más adelante se describirá.

Además de favorecer a la columna de un reacondiciona rápido para un posterior análisis.

- Tipo del gas de arrastre: Nitrógeno purificado.

El tipo de gas es muy importante para un análisis cromatográfico y se seleccionó el nitrógeno por su disponibilidad y compatibilidad con el tipo de detector.

- Flujo del gas de arrastre: 45 - 50 ml/min.

El manual de operación del cromatógrafo HP reco-

mienda flujos de 10 - 100 ml/min., para este tipo de detector (DIF), y por consiguiente selecciona el punto medio, encontrando buen funcionamiento en la operación de este detector.

Condiciones para encender el DIF. (*)

Flujo de hidrógeno: 30 ml/min.

Flujo de oxígeno : 240 ml/min.

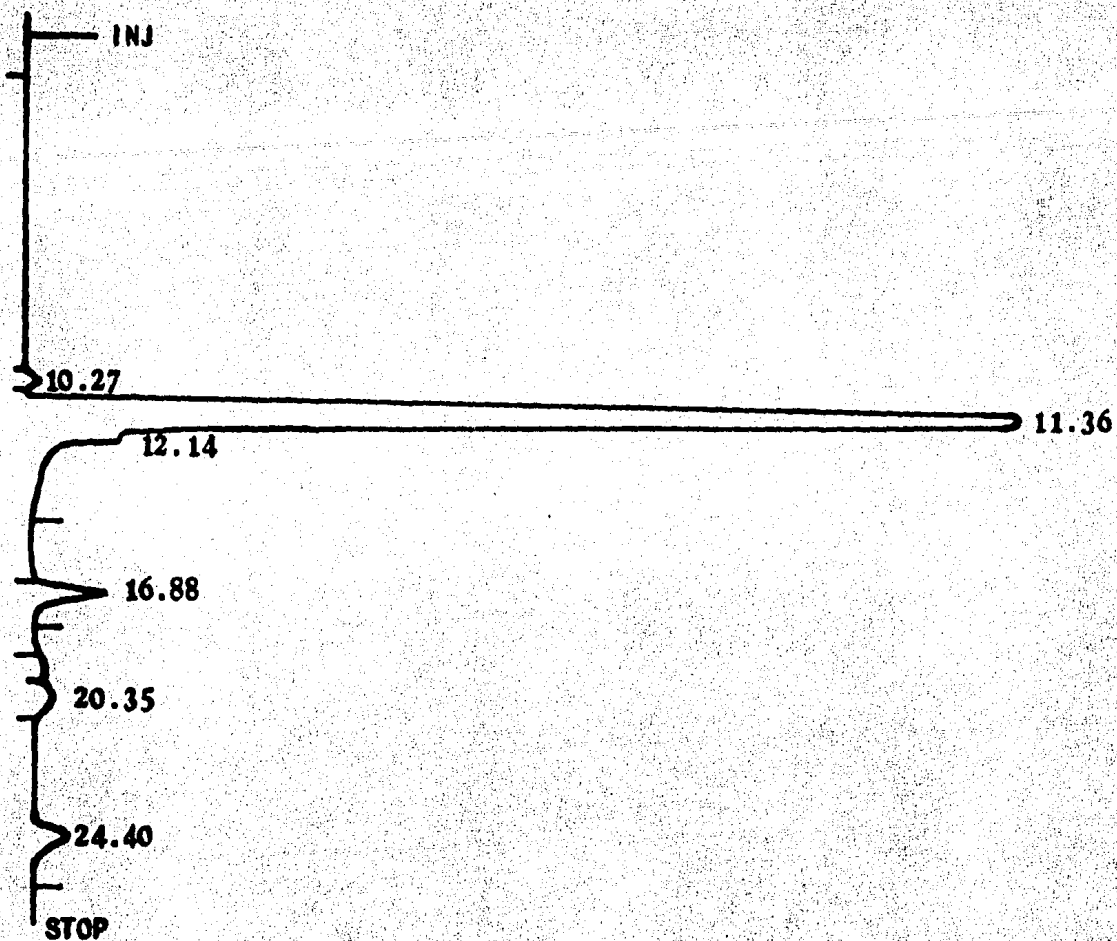
- Cantidad de la muestra a inyectar: 0.3 - 0.5 μ l

(*) Las anteriores condiciones son las normales que sugiere el manual de operación HP, para este tipo de detector, con columnas OD de -- 1/8 pulg.

2.- Resultados: **

De acuerdo a las anteriores especificaciones, el cromatograma resultante fue el siguiente:

(**) Nota: Las gráficas de los cromatogramas aquí presentados se realizaron con el Integrador - 3380A Hewlett Packard y las condiciones de -- operación se encuentran impresas al pie de cada uno de ellos, (14).



RT	TYPE	AREA	AREA %	
10.27		7469	.058	35
11.36	M	12643176	98.77	
12.14	M	77199	.603	1
16.88		38435	.300	2
20.35		3565	.027	85
24.40		30452	.237	9

HP 3380A

DLY OFF

MV/M .30

STOP 30

ATTN 32

REJECT

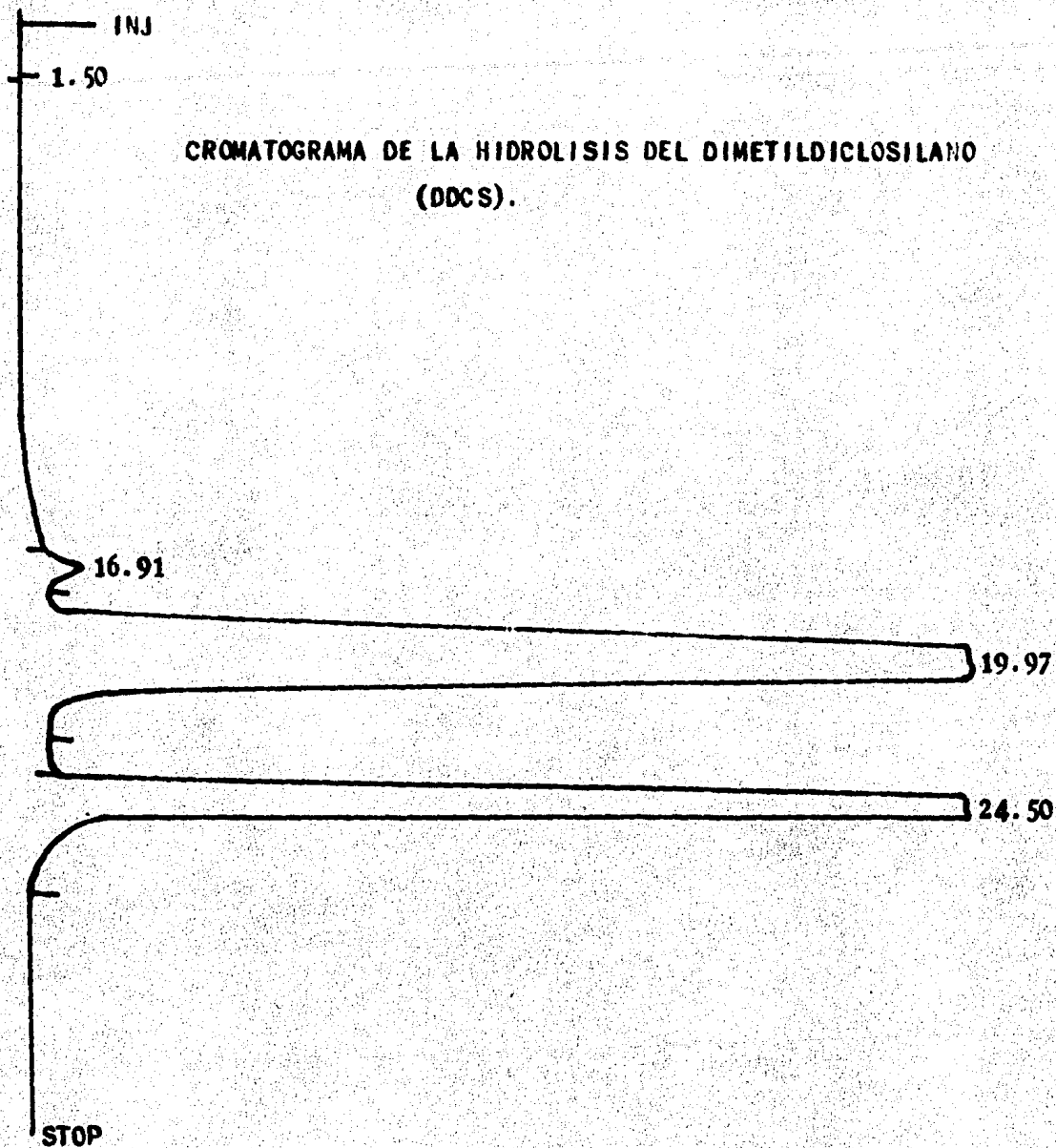
10

CROMATOGRAMA DEL DIMETILDICLOROSILANO (DDCS).

Análisis de los picos según sus tiempos de retención (TR).

- TR= 10.27 min. Probablemente metiltriclorosilano como impureza propia del DDCS.
- TR= 11.36 min. Corresponde al Dimetildiclorosilano.
- TR= 12.14 min. Posiblemente un precursor de la polimerización del dimetildiclorosilano.
- TR= 16.88 min. Estos picos quizás sean otros productos de la polimerización del DDCS, ya que en un cromatograma posterior, se hidralizó el DDCS, para analizar su origen.
- TR= 20.35 "
- TR= 24.40 "

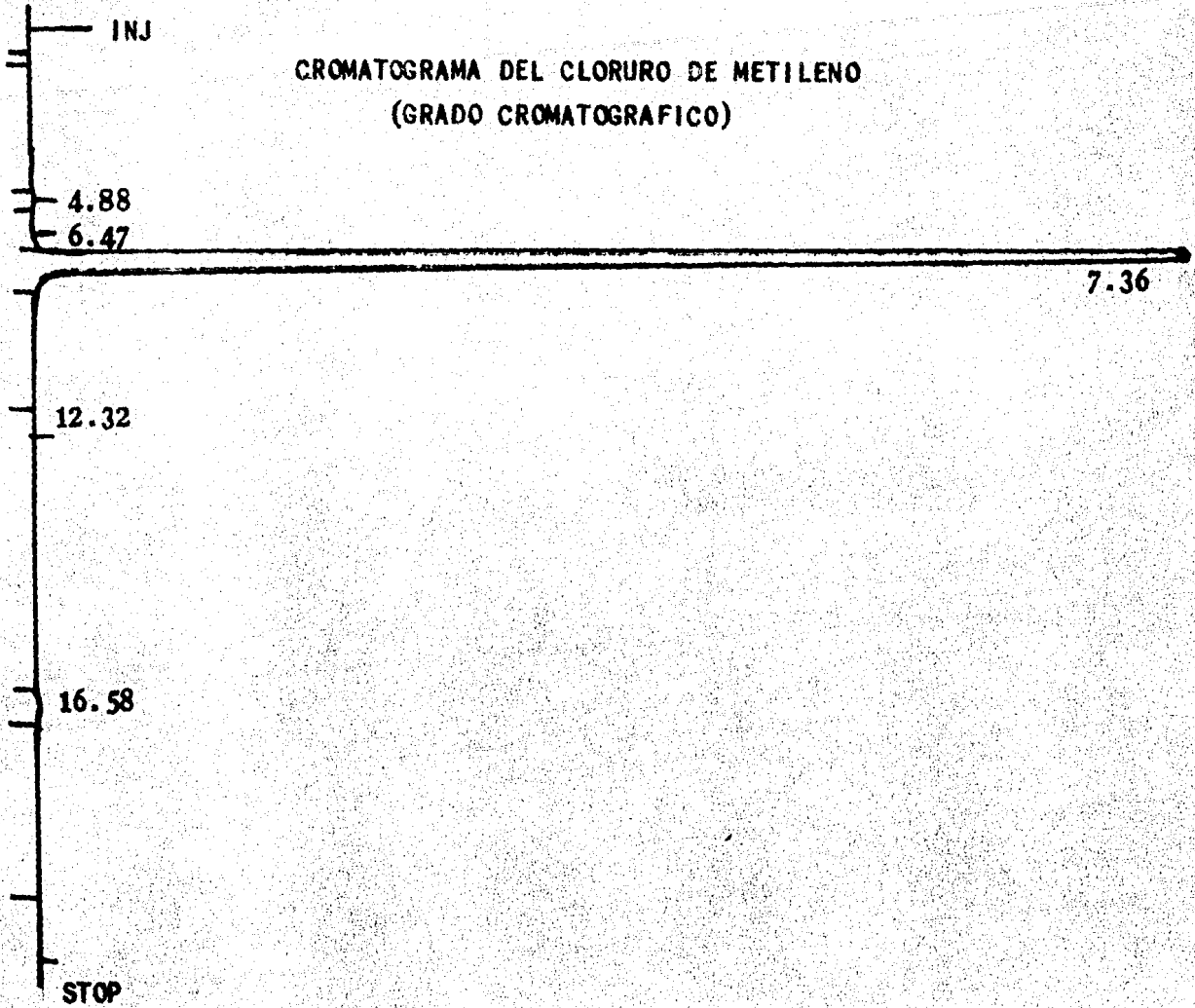
Para el caso de los picos que aparecen con, - TR= 16.88, 20.35, 24.40 min. Como anteriormente se dijo, hidrilice una muestra de DDCS en un exceso de agua y después caliente a 130°C aproximadamente, para eliminar el agua que no reaccionó, resultando lo siguiente: un producto líquido ligeramente espeso y transparente, el cual analicé en el cromatógrafo con las mismas condiciones de operación del DDCS, resultando el siguiente cromatograma.



RT	TYPE	AREA	AREA %	
1.50		57	.000	307
16.91		20889	.112	5
19.97		5971052	32.16	
24.50		12576280	67.73	
HP 3380A				
DLY OFF		STOP 30	REJECT	10
MV/M .30		ATIN 32		

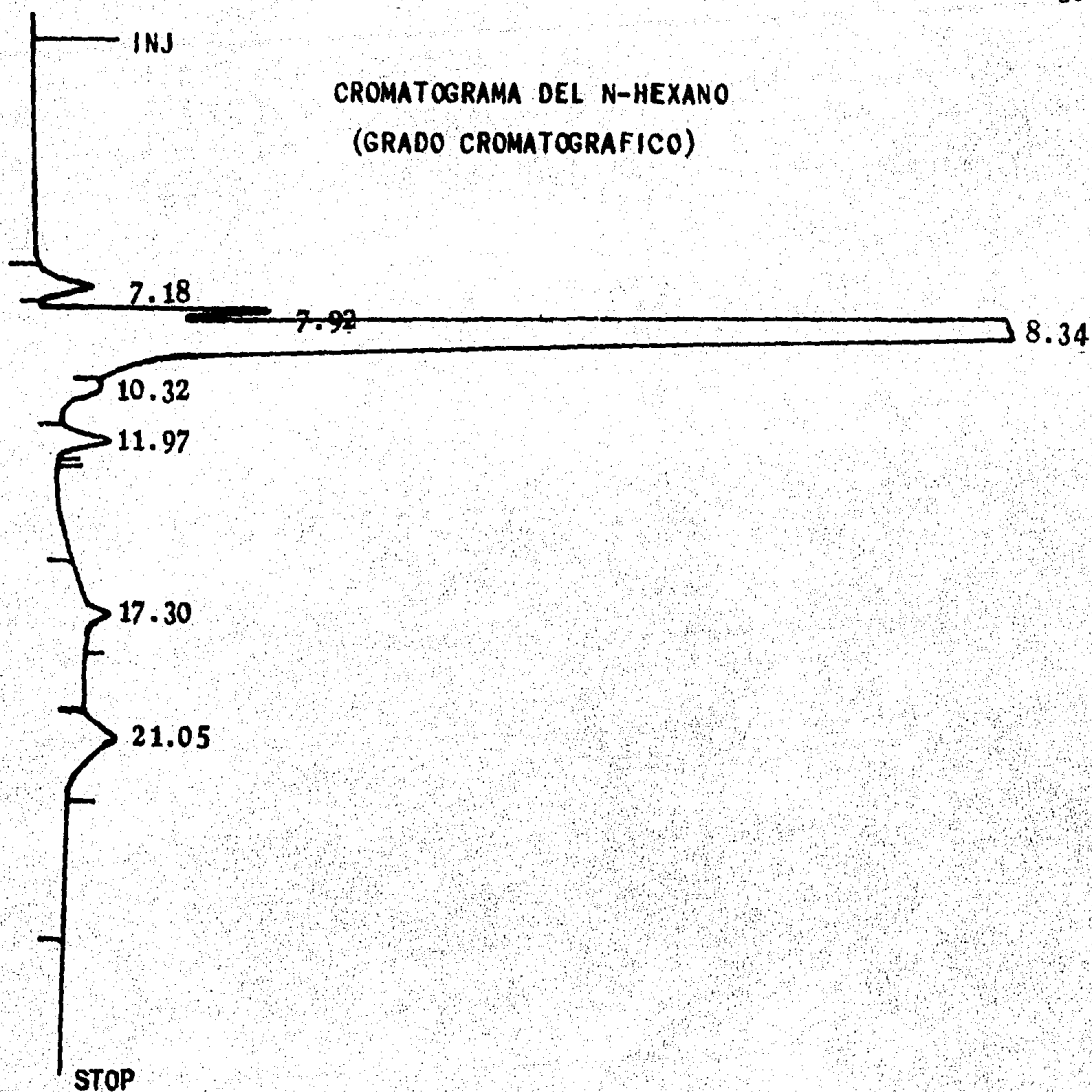
Como es de notarse, aunque los tiempos de retención no corresponde exactamente a los anteriores, se concluye obviamente dada las propiedades del DDCS que estos compuestos son dimetilsilicones con diferentes grados de polimerización.

Finalmente, como anteriormente se explicó que para la fabricación del DDCS, se utiliza cloruro de metileno y resultan como impurezas, aparte del metiltriclorosilano, hidrocarburos de C_6 . Se corrieron cromatogramas del cloruro de metileno y de un hidrocarburo de C_6 , tal como el n-hexano, para tratar de completar el análisis del Cromatograma del DDCS, encontrando lo siguiente:



RT	TYPE	AREA	AREA %
4.88		1849	.007 233
6.47		3862	.015 11
7.36	*	25343520	99.13
12.32	T	10386	.040 63
16.58		205076	.802 2

HP 3380A	STOP 30	REJECT 10
DLY OFF	ATTN 1024	
MV/M .30		

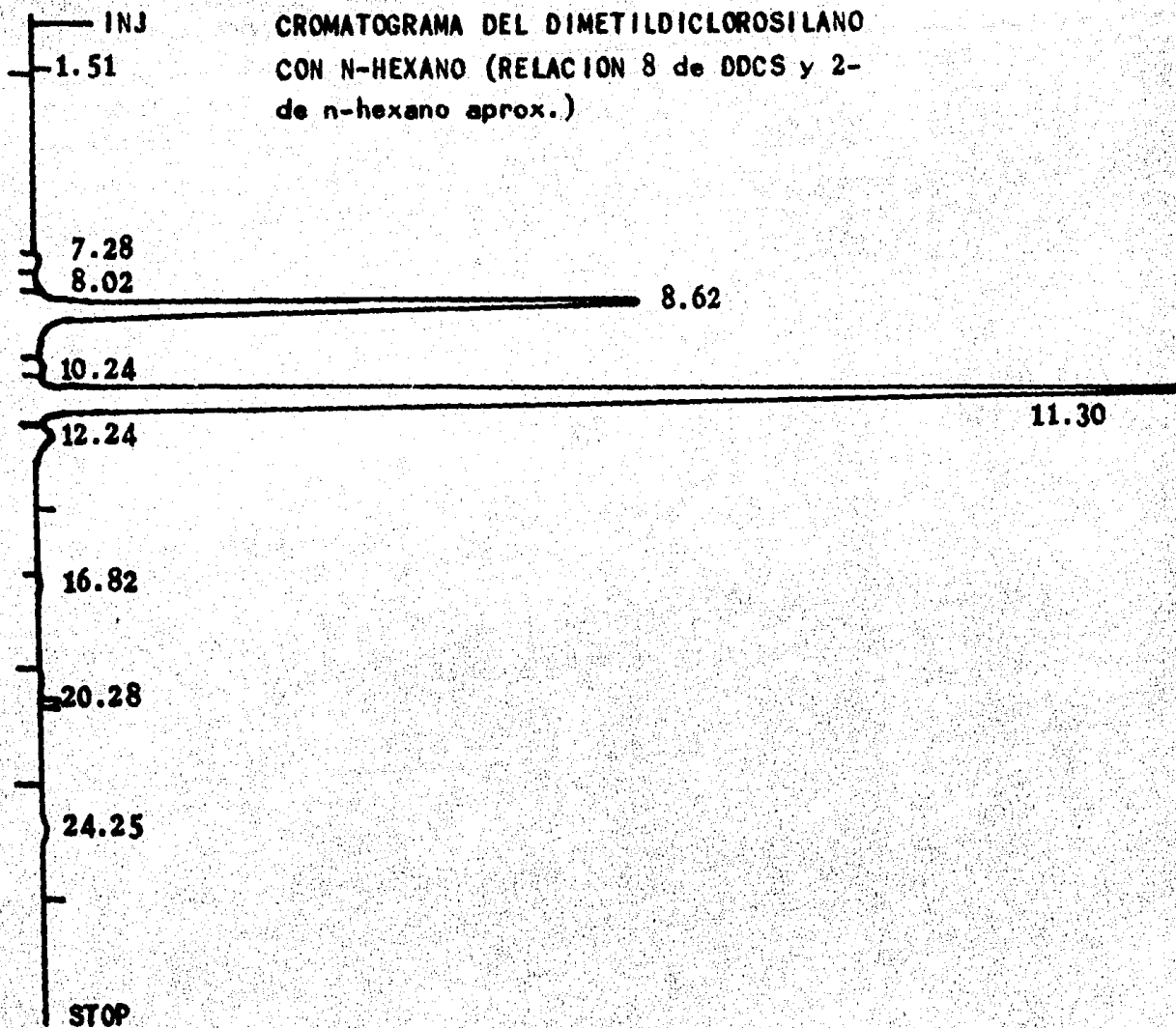


RT	TYPE	AREA	AREA %
7.18		32511	.093 47
7.92	M	104863	.301 5
8.34	*M	34517268	99.24
10.32	T	3728	.010 72
11.97	T	18835	.082 9
17.30		29721	.085 45
21.05		64081	.184 2

HP 3380A
DLY OFF
MV/M .30

STOP 30
ATTN 32

REJECT 10



AREA %

RT	TYPE	AREA	AREA %
1.51		85	.000 237 7
7.28		3003	.008 398
8.02		9212	.025 76
8.62	M	11099740	31.04
10.24	M	50398	.140 9
11.30	*M	23739809	66.39
12.24	M	296147	.828 2
16.82		352973	.987 2
20.28		5496	.015 37
24.25		200608	.561

Por lo anterior, analizando los tiempos de retención de los cromatogramas del cloruro de metileno y del n-hexano se deduce que estas sustancias - no están presentes como impurezas significativas - en el DDCS. Y como un dato extra de lo anterior-- mente dicho. Por último se muestra un cromatogra- ma de una mezcla de n-hexano en dimetildiclorosilano (relación 2:8, bajo las mismas condiciones de - análisis), con el propósito de observar, si estas- supuestas impurezas, pueden o no modificar notoriamente el tiempo de retención TR del DDCS. Lo cual como se ve no sucede, concluyendo con esto que: La técnica aquí propuesta proporciona las condiciones adecuadas para la separación y detención de las impurezas en el DDCS.

B.- Hexametildisilazano (HMDS).

El hexametildisilazano se produce comercialmente por la reacción del trimetilclorosilano en presencia de amoniaco líquido o gaseoso en exceso.

El exceso de amoniaco es necesario para actuar como un aceptor del ácido clorhídrico que se genera. Y esencialmente el producto de reacción que se forma es solo el hexametildisilazano.

Reacción:



La técnica de análisis por cromatografía de gas de este compuesto es relativamente sencilla -- con excepción de las siguientes precauciones:

El producto es inflamable, tóxico y fácilmente hidrolizable, desprendiendo vapores de NH_3 y reacciona con el material de vidrio. La principal impureza que puede tener este producto a causa de su hidrólisis es el hexametildisiloxano.

1.- Técnica.

Al igual que en el caso de la técnica para el DDCS, se seleccionaron y optimizaron las condiciones para el análisis de este compuesto, en base a los conocimientos anteriormente expuestos, encontrando lo siguiente:

EQUIPO:

Cromatógrafo Hewlett-Packard modelo 5730 A.

- Tipo de columna. Acero inoxidable de 6 pies de largo por 1/8 de pulgada empacada al 10% con metilsilicón, tal como OV-101 o equivalente sobre-chromosorb Q. Con temperatura mínima y máxima de trabajo 100°C -350°C, y malla 80-100.

Se recomienda este tipo de columna por contener un solo tipo de fase estacionaria, con polaridad adecuada y alta temperatura de operación. Para acondicionar la columna se sugiere dejarla durante la noche a una temperatura de 200°C ó en el día durante 4 a 5 horas, pasando una corriente de nitrógeno purificado como gas de arrastre con un flujo de 20 ml/min.

Condiciones de Trabajo.

- Tipo de detector: Detector de ionización de flama (DIF). Las razones de selección son las mismas que para el DDCS.
- Temperatura del detector (TD): 200°C
- Temperatura del inyector (TI): 150°C
- Temperatura de la columna (TC): Programada.

$T_1 = 100^\circ\text{C}$ durante 8'

$T_2 = 228^\circ\text{C}$, el incremento de T_1 a T_2 es de $8^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tiempo total del programa: 24 min.

La selección del programa fue semejante como en el DDCS, por la posibilidad de encontrar algún producto de polimerización, pero en este caso la mayor impureza del HMDS, debido a su hidrólisis, fue el Hexametildisotoxano.

- Tipo de gas de arrastre: Nitrógeno purificado.
- Flujo del gas de arrastre: 20 ml/min.

En este caso se disminuyó el flujo, dado que estamos trabajando temperaturas un poco altas y -- las variaciones de flujo o caídas de presión no -- provoquen ruido excesivo.

- Condiciones para encender el (DIF).

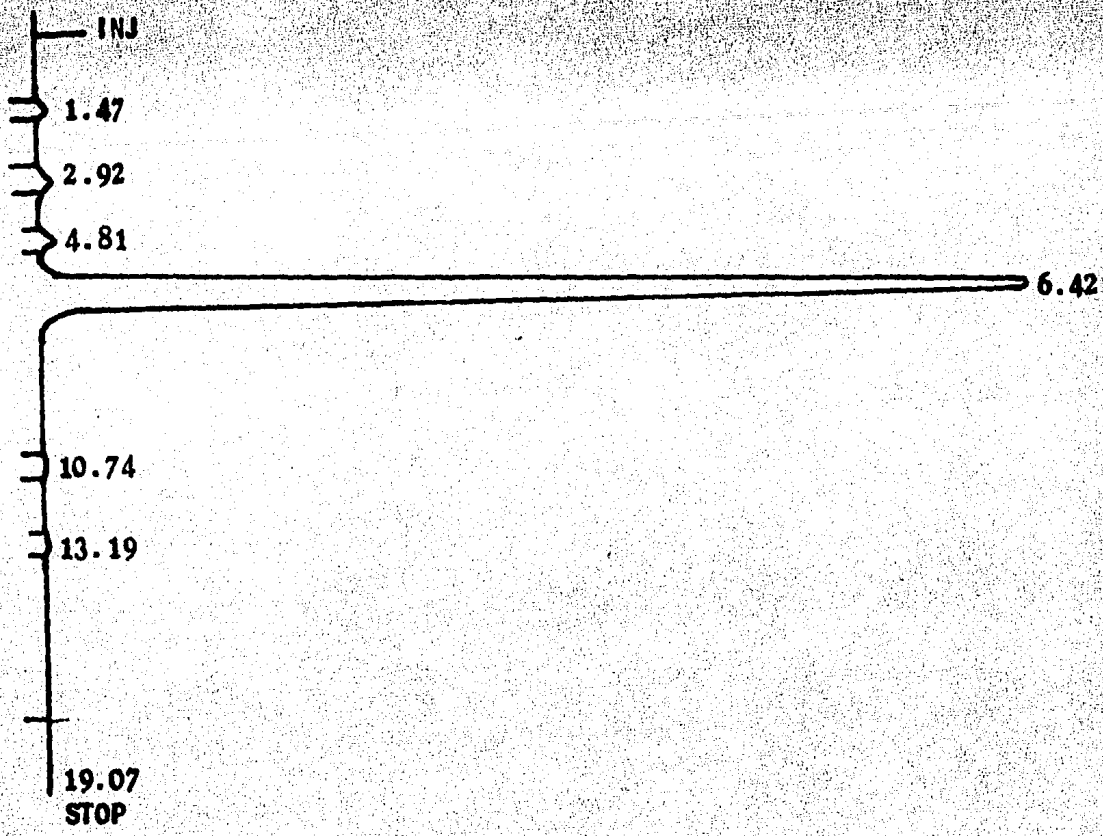
Flujo de Hidrógeno: 30 ml/min. (15 psi).

Flujo de oxígeno: 240 ml/min. (27 psi).

- Cantidad de muestra a inyectar: 0.3 - 0.5 μ l.

2.- Resultados.

El cromatograma resultante es el siguiente:



RT	TYPE	AREA	AREA %
1.47	M	119297	.285
2.92	M	556562	1.33
4.81	M	200235	.478 3
6.42	*M	40031932	95.63
10.74	T	6594	.015 75
13.19		2580	.005 163
19.07		365	.000 871 9

HP 3380A
 DLY OFF
 MV/M .30

STOP 20
 ATTN 1024

REJECT 10

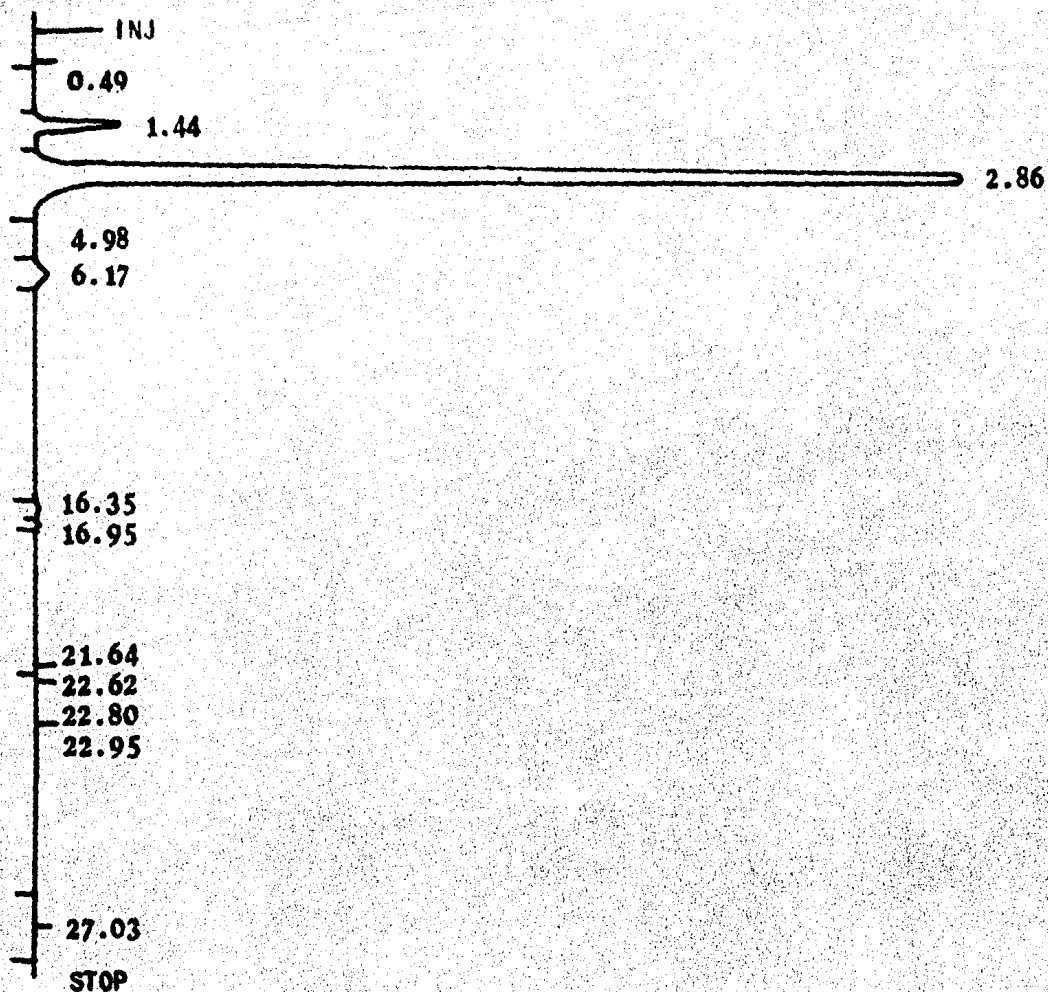
CROMATOGRAMA DEL HEXAMETILDISILAZANO.

Análisis de algunos de los picos según sus --
tiempos de retención (TR).

- TR = 2192 Corresponde al Hexametildisiloxano.
- TR = 6142 Corresponde al Hexametildisilazano.

De los picos restantes que aparecen en el cro-
matograma y que principalmente están cerca del He-
xametildisilazano y aparentemente tienen una signi-
ficancia relativa en comparación por sus tiempos -
de retención y concentración, en relación con el -
Hexametildisiloxano. Se corrió un cromatograma --
del Hexametildisiloxano puro (99.6%), encontrando-
lo siguiente:

CROMATOGRAMA DEL HEXAMETILDISILOXANO.



RT	TYPE	AREA	AREA %	
.49		174	.000 782	4
1.44		91643	.412 1	
2.86	M	22115556	99.44	
4.98	T	945	.004 249	
6.17	T	18950	.085 21	
16.35		1453	.006 533	
16.95		3463	.015 57	
21.64		2449	.011 01	
22.62		2504	.011 26	
22.80		203	.000 912	8
22.95		62	.000 278	8
27.03		1886	.008 48	

HP 3380A
 DLY OFF
 MV/M .30

STOP 20
 ATTN 1024

REJECT 10

Como se puede apreciar este cromatograma confirmó con cierta precisión el tiempo de retención del Hexametildisiloxano en relación con los demás picos, los cuales no se analizaron más a fondo por ser de significancia irrelevante.

VII.- CONCLUSIONES.

En el desarrollo de las presentes técnicas de análisis fue muy importante, como se pudo observar, el mencionar los antecedentes del comportamiento químico del silicio y sus derivados, particularmente de aquellos que tienen grupos orgánicos (órganosilicios), tales como el Dimetildiclorosilano y el Hexametildisilazano. Además de algunos conocimientos básicos sobre la cromatografía de gas, con el propósito de una mejor interpretación y manejo en el análisis de estos compuestos.

Las técnicas aquí propuestas tienen como referencia trabajos teóricos y experimentales, anteriormente ya realizados, por lo que la selección de equipo y condiciones de operación en este análisis cromatográfico son semejantes.

Para lograr una aceptable precisión en este trabajo, se corrieron inicialmente una serie de cromatogramas para optimizar las condiciones de operación y posteriormente ya fijadas, se realizaron otra serie de lecturas con muestras patrón (grado cromatográfico) y experimentales de pureza más o menos conocida, para así observar la reproducibilidad del método al hacer nuevas lecturas, con el mismo equipo y condiciones de operación. Encontrando pequeñas diferencias, (en relación a porcentajes de pureza de $\pm 0.2\%$ y en cuanto a la identi-

ficación por medio de los tiempos de retención de ± 0.5 seg.). Lo cual considero para los alcances de este trabajo y medios, una buena confiabilidad para su reproducibilidad. Siempre y cuando se respeten las condiciones de operación, como son por ejemplo: Cantidad de muestra, control de flujo de gas, temperaturas de operación, etc. La recuperación del método depende, como se explicó, de los tiempos de análisis y del cuidado en restablecer las condiciones de operación del equipo.

Los cromatogramas obtenidos del DDCS y el HMDS, son de muestras dentro de las especificaciones para el uso industrial y los cromatogramas anexos se hicieron con el propósito de interpretar algunas de las impurezas posiblemente existentes y así definir la calidad de estos compuestos.

Finalmente, quiero aclarar que las técnicas propuestas, son un intento de aplicación práctica-experimental y que el trabajo se puede continuar más a fondo. Por lo que la cromatografía dado que es básicamente experimental brinda un amplio campo de estudio.

- BIBLIOGRAFIA -

- 1.- K. Borer and C.S.G. Phillips, "The Separation of Volatile Silanes and Germanes by Gas-Liquid Chromatography". Proc. Chem. Soc. 1959, - P. 189.
- 2.- A. R. Anderson, "Silicon Compounds (Silanes)", ed., Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 18, 2nd. ed., Interscience Publishers, a division of John & Sons, Inc., -- New York, 1966.
- 3.- K.M. Mackay y R. A. Mackay., "Introducción a la Química Inorgánica Moderna". Edit. Reverté, S. A. España (1974). Pág. 404 - 440.
- 4.- Publicación de la Dow Corning Corporation, -- 1969.
- 5.- Publicación de la Wacker - Chemie GMBH, 1980.
- 6.- Netherland patents 6, 401, 841.
- 7.- Alan E. Pierce. "Silylation of Organic Compounds". Pierce Chemical Company. Rockford, - Illinois, 1968. U.S.A.
- 8.- Willard H.H., Merritt L.L., y Dean S. A. "Métodos Instrumentales de Análisis". Compañía-Editorial Continental, S. A. México (1978). - Págs. 561 - 600.

- 9.- Abott D. y Andrews R.S. "Introducción a la Cromatografía". Edit. Alhambra, 3a. Edic., Madrid (1973).
- 10.- Elwing P.S. and Kolthoff I.M. "A series of monographs on Analytical Chemistry; its applications". Vol. 41, págs. 217 - 243. John Wiley & Sons (1970) U.S.A.
- 11.- Frederick A. Lowenheim. "Silicon Compounds - Organic". Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis Vol. 18. Interscience Publication. 1973, Printed U.S.A.
- 12.- Gessner G. Hawley. "Diccionario de Química y Productos Químicos". Ediciones Omega, S. A.- Barcelona, España (1975).
- 13.- Manual Operating. "Gas Chromatograph Series-5700 A". Hewlett Packard., U.S.A. (1972).
- 14.- Instrument Manual. "Integrator 3380 A". Hewlett Packard., U.S.A. (1975).