



**Universidad Nacional Autónoma  
de México**

**Facultad de Estudios Superiores  
CUAUTITLAN**



**“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES  
GENERALES DE LOS SILICONES”**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A  
**JERONIMO RACIEL GOMEZ SANTANA**

**Asesor: Q. JAIME MONDRAGON AGUILAR**

**Cuautitlán Izcalli, Edo. de México**

**1993**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



## **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 está 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.

## I N D I C E

I. - Introducción	1
II. - Compuestos de silicio	8
II.1 Silanos y clorosilanos	9
II.2 Silsesquioxanos	18
II.3 Silanoles	19
II.4 Silfenilenos	21
II.5 Metalosilanos	22
III. - Polímeros y copolímeros de silicón	24
IV. - Resinas de silicón	35
V. - Fluidos de silicón	40
VI. - Elastómeros de silicón	47
VII. - Análisis	63
VIII. - Aspectos ambientales y de seguridad	66
IX. - Aplicaciones y usos	70
X. - Conclusiones	75
XI. - Bibliografía	77
XII. - Glosario	80

## I. INTRODUCCION

El objetivo de este trabajo es contribuir a la construcción de un paquete terminal sobre polímeros destinado a complementar los planes de estudio de las carreras de Químico e Ingeniero Químico.

Se contempla dar a conocer al profesional de la química información referente a la síntesis de los productos derivados del silicio, sus propiedades y características generales. Asimismo, se presenta un panorama general de las áreas donde la investigación y aplicación de estos productos puede tener un desarrollo promisorio. Además, se abordan temas relacionados con aspectos económicos, repercusiones ecológicas, factores de manejo y seguridad, procesos de fabricación y usos. Todo lo anterior contribuye también a complementar y abordar con mayor profundidad los temas que sobre silicónes se han escrito en trabajos anteriores y similares al presente!

El tema de los silicónes como una parte fundamental de los polímeros "orgánicos" es, desde el punto de vista técnico y científico, un área de conocimiento importante tanto para el químico como para el ingeniero químico y debe tomar parte en su formación profesional en lo que corresponde a la complementación de su carrera.

El paquete de Polimerización está estructurado de forma que se analicen los factores más relevantes de los procesos de polimerización y sus propiedades tanto físicas como químicas. Está constituido por los siguientes temas o posibles asignaturas: propiedades fisicoquímicas, termodinámicas y viscoelásticas de los polímeros; procesos de polimerización (Emulsión, Suspensión, Solución y en Masa); síntesis de homopolímeros, copolímeros y terpolímeros; silicónes y adhesivos. Por

lo que el estudio que abarca esta tesis contribuirá a complementar lo visto en estas asignaturas y podrá en un momento dado, si no todo, al menos parte de él ser recomendado como texto complementario.

El estudio de nuevos polímeros de alto peso molecular con elementos inorgánicos en su cadena es un área con amplias oportunidades para la investigación. Los desarrollos fundamentales en esta área han dado lugar a nuevas clases de polímeros que están atrayendo la atención como materiales de alta tecnología, polímeros biomédicos y conductores eléctricos.

La mayor parte de la química de los polímeros que se ha desarrollado hasta la fecha, ha girado en torno a la química de un solo elemento: el carbono.

Si se requieren sistemas macromoleculares radicalmente distintos, probablemente serán encontrados en los otros 99 o más elementos estables. Esto significa que la continuidad de la investigación de las macromoléculas depende del establecimiento de una conexión entre las ideas y técnicas de la química de los polímeros y las de la química inorgánica, así como también de la ciencia del estado sólido, áreas que se han venido desarrollando en un total aislamiento una de la otra.

Uno de los elementos que puede sustituir al carbono para desarrollar una nueva química es el silicio, ya que desde hace tiempo se ha reconocido que las propiedades de los compuestos que contienen silicio, tanto cíclicos como alicíclicos, difieren significativamente de sus homólogos que contienen carbono.

Se han generado polímeros estables con base de silicio que contienen más de 40,000 unidades monoméricas en una sola cadena.

En la actualidad se puede asegurar que los productos derivados del silicio están presentes en la industria química, petroquímica, alimenticia, médica, eléctrica, minera, metalúrgica, manufacturera de moldes, pinturas, papel, plásticos, hules, fibras y cosméticos.

Gracias a las industrias mencionadas anteriormente, es posible encontrar en el mercado intermediarios de reacción, moldes, cables, recubrimientos, aislantes, revestimientos, repelentes, lubricantes, humectantes, aditivos, antiespumantes, etc. hechos a base de estos materiales.

El término silicón indica un polímero sintético de fórmula general  $(R_nSiO_{4-n/2})_m$  donde  $n = 1-3$  y  $m \geq 2$ . Un silicón contiene una estructura periódica silicio-oxígeno y grupos orgánicos R unidos en gran proporción a los átomos de silicio por enlaces silicio-carbono. El término silicón no tiene lugar en la nomenclatura científica, sin embargo éste fue introducido bajo la suposición que

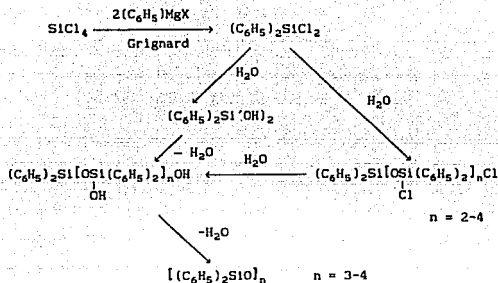
compuestos con la fórmula empírica  $RR'SiO$  eran análogos a las cetonas<sup>2</sup>; posteriormente éste fue usado para describir polímeros relacionados<sup>2</sup>. En silicónes comerciales la mayor parte de los grupos R son metilos, alquilo mayores, fluoroalquilo, fenilo y otros grupos que se usan para propósitos específicos. Algunos grupos R pueden ser también hidrógeno, cloro, alcoxi, acilo o alquilamino, etc. Estos polímeros pueden ser combinados con cargas, aditivos y solventes para resultar en productos clasificados libremente como silicónes.

Los silicónes tienen un excepcional conjunto de propiedades. Entre las principales están la estabilidad térmica y oxidativa, inactividad química, resistencia al medio ambiente, buena resistencia dieléctrica y baja tensión superficial. Como indica la fórmula general, la estructura molecular puede variar considerablemente e incluir estructuras lineales, ramificadas o enlaces cruzados. Estas formas estructurales y los grupos R proveen muchas combinaciones de propiedades útiles que nos llevan a un amplio campo de importantes aplicaciones comerciales. Los silicónes incluyen fluidos, resinas y elastómeros. Muchos productos derivados como emulsiones, grasas, adhesivos, recubrimientos y especialidades químicas se desarrollan para una gran variedad de usos<sup>2</sup>.

En 1904 Kipping comenzó sus estudios clásicos de química de organosilicio con la síntesis de algunos compuestos R-Si-X por el procedimiento de Grignard. Durante las siguientes tres décadas sintetizó y trabajó con muchos de los intermediarios básicos de la química de organosilicio, silanos sustituidos y siloxanos poliméricos bajos.

La mayor parte de su trabajo se basó en clorosilanos arilsustituidos. La hidrólisis frecuentemente dirige al aislamiento e identificación de intermediarios cuyas propiedades pueden ser estudiadas fácilmente. Por ejemplo, los compuestos funcionales de silicio hidroxilarilsustituidos son, en orden de magnitud, más reactivos que los carbonilos análogos y frecuentemente presentan condensaciones espontáneas a la forma Si-O-Si de cadena o anillo.

Estas estructuras fueron llamadas silicónes y aunque su significado ha cambiado, este término se sigue usando en la actualidad. Se usa ahora para designar productos complejos de polímeros de siloxano, a menudo indefinidos en términos científicos exactos, frecuentemente mezcla de muchos componentes. El logro principal de las investigaciones de Kipping fue la ruta sintética que se muestra a continuación:



Diferentes laboratorios industriales en los Estados Unidos se interesaron en este campo, incluyendo la Corning Glass Works, el Mellon Institute y la General Electric Co. A la par, se iniciaron algunos trabajos en Europa. Todos estos laboratorios investigaron la preparación de polímeros de silicio organosustituidos de alto peso molecular con excepcionales propiedades.

En los Estados Unidos, la Corning Glass Works fue pionera en los trabajos sobre polímeros de organosilicio con el objeto de desarrollar resinas, barnices y componentes para fibra de vidrio en aislantes eléctricos de alta temperatura. La General Electric tuvo intereses similares, pero primero optó por trabajar con ésteres de silicio. Poco después la Union Carbide Co. comenzó un programa de investigación de organometálicos que incluyó la química de los organosilicones.

Los usos militares dominaron al principio el desarrollo de productos en los Estados Unidos. Los fluidos de silicio fueron usados como amortiguadores en instrumentos de aviación, antiespumantes en petroquímica y grasas usadas como selladores de ignición. Las resinas de silicón se emplean como componentes aislantes para motores y las gomas para empaquetaduras de reflectores y turbosuper cargadores. Después de la II Guerra Mundial, los usos civiles siguieron estos modelos, expandiéndose gradualmente para producir agentes de moldeo de hules, repelentes de agua para textiles, papel y albañilería, ingredientes para pinturas, lubricantes, ceras para automóviles, muebles y otros. Las aplicaciones farmacéuticas para los materiales de organosilicio comenzaron a principios de los años cincuenta. En los años sesentas, se introdujeron nuevos elastómeros de

silicio como el RTV (Room-Temperature-Vulcanizing), estos se usan como pasta líquida para sellar sin calor. Los productos RTV llegaron a formar rápidamente parte del repertorio de los silicones. Actualmente son usados extensamente como adhesivos, selladores, empaques, revestimientos, encapsulantes, compuestos de alfarería y materiales de moldeo<sup>90</sup>

La nomenclatura de polímeros es inherentemente compleja y difícil de usar, la de los silicones se simplifica con el uso de las letras M, D, T y Q que representan unidades monoméricas monofuncionales, difuncionales, trifuncionales y cuadrifuncionales respectivamente? Las primas como D' son usadas para indicar otros sustituyentes como metilo; estos símbolos se muestran en la tabla 1.

El significado de las primas se debe indicar claramente en el texto. La nomenclatura M, D, T y Q se puede usar para identificar silicones (polisiloxanos) con tan pequeña ambigüedad como la mayoría de los sistemas convencionales. La nomenclatura propia se basa en las reglas de la IUPAC, pero en el lenguaje de la industria es más común ver D<sub>4</sub>, un metil tetrámero o simplemente tetrámero como el propio octametiltetratetrasiloxano<sup>89</sup>

Las propiedades de los silicones se pueden interpretar en base a la estructura de sus enlaces. La cadena de silicio-oxígeno que constituye la estructura de estos polímeros es predominantemente responsable de sus características?

TABLA 1. FORMULAS Y SIMBOLOS PARA SILICONES?

FORMULA	FUNCIONALIDAD	SIMBOLO
$(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5}$	mono	M
$(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$	di	D
$(\text{CH}_3)\text{SiO}_{1.5}$	tri	T
$(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}$	di	D'
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$	di	D'
$(\text{CH}_3)(\text{H})\text{SiO}$	di	D'
$\text{SiO}_2$	cuadri	Q

Los angulos de enlace más comunes son de 112° para C-Si-C, 143° para Si-O-Si y de 110° para O-Si-O. Las longitudes de enlace son de 0.188 nm para Si-C y de 0.163 nm para Si-O. La flexibilidad y rotación de las cadenas de siloxano normalmente es libre cerca de los ejes de Si-O, especialmente con pequeños sustituyentes como el



metilo sobre el átomo de silicio<sup>6</sup> Como resultado de esta libertad de movimiento, las distancias intermoleculares entre las cadenas de metilsiloxano son mayores que entre las de hidrocarburos y las fuerzas intermoleculares son pequeñas. Las pequeñas barreras rotacionales contribuyen a que estos compuestos presenten módulos bajos, baja temperatura de transición vítrea y alta permeabilidad.

Además de las consideraciones estructurales, influye la baja dependencia de la temperatura sobre muchas propiedades físicas. La conformación preferida para las cadenas de metilsiloxanos es la *trans*, pero la gran diferencia entre sucesivos ángulos de enlace en la cadena causan que esta conformación sea de baja extensión espacial. Grandes extensiones requieren un incremento de estados de alta energía, resultando una mayor distancia entre el final de las cadenas de metilsiloxanos a elevadas temperaturas. Así, un incremento en el peso molecular, es compensado con el aumento normal en la movilidad molecular y el consecuente incremento de temperatura. La viscosidad de un fluido de metilsilicio simple, por ejemplo, cambia poco con la temperatura, en contraste con los polímeros de hidrocarburos los cuales tienen una estructura más rígida<sup>89,90</sup>

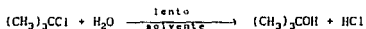
La diferencia entre la química del silicio y del carbono se explica por la electronegatividad y por los efectos de los orbitales enlazantes. El silicio es menos electronegativo que el carbono. Los enlaces entre el silicio y Cl, N, O y S son más iónicos y tienen más energía que cuando se unen al carbono; análogamente, los enlaces entre el Si, C e H tienen bajas energías en comparación a cuando se unen con el carbono.

Los enlaces característicos de los silicenos son aquellos que se establecen con el oxígeno y el carbono. La naturaleza del enlace Si-O es propiciada por el carácter poco electronegativo del silicio, el cual tiene un valor de 1.7 en la escala de electronegatividad de Pauling, y por la disponibilidad de los orbitales d vacíos en el silicio. El enlace Si-O es 50% iónico, con el silicio como miembro positivo. Este enlace tiene un alto calor de formación de 452 KJ/mol (108 Kcal/mol) y resistente al rompimiento homolítico. Sin embargo, es susceptible al rompimiento heterolítico cuando es atacado por ácidos y bases. A este respecto el esqueleto -Si-O-Si-O- de los silicenos es muy diferente al esqueleto -C-C-C- de los polímeros de hidrocarburos.

El enlace Si-C es ligeramente iónico, alrededor del 12% en base a la electronegatividad de Pauling, aún siendo positivo el silicio. El calor de formación es de 318-356 KJ/mol (76-85 Kcal/mol), el cual es casi tan grande como para el enlace C-C. Este puede o no ser susceptible a la ruptura heterolítica

dependiendo de los sustituyentes en el carbono. Los grupos clorometilo, cianometilo o un par de grupos fenilo son más fácilmente desprendibles del silicio por efecto del agua, ácidos o bases, que el grupo metilo.

El enlace Si-Cl es también importante dentro de la química del silicio. Los silicones usualmente se preparan a partir de organoclorosilanos, en donde la primera etapa es una reacción de hidrólisis. Tales reacciones ocurren rápidamente comparadas con la hidrólisis de los correspondientes halogenuros de alquilo:



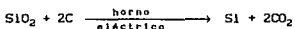
Aquí, el hidrógeno es más ácido en el SiOH que en el C-OH. Un grupo hidroxilo unido al silicio se le llama generalmente silanol. La mayoría de los silanoles son inestables y rápidamente se condensan, con eliminación de agua, formando encadenamientos de siloxanos, como por ejemplo Si-O-Si.

El enlace Si-H es mucho más reactivo y susceptible a rupturas heterolíticas que su contraparte C-H. Los silanos, como ejemplo extremo, se inflaman espontáneamente en el aire y se hidrolizan rápidamente con agua, mientras que el metano es comparativamente inerte. Bajo ciertas condiciones, el enlace Si-H se adiciona a través de un enlace múltiple carbono-carbono, esta ha llegado a ser una importante ruta de síntesis en la química de los organosilicones.

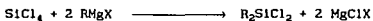
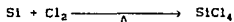
Recientemente, se supuso que el silicio no forma uniones dobles por sí mismo, sin embargo, las últimas investigaciones han confirmado la síntesis de estructuras con un doble enlace de silicio?

## II. COMPUESTOS DE SILICIO

La sílica, un material de origen mineral, es la fuente natural del silicio. Usualmente se reduce procesándola en un horno eléctrico para producir silicio metálico, de acuerdo a la siguiente reacción:



Posteriormente, el silicio se trata con cloro y a continuación con un haluro orgánico para formar organohalosilanos. El primer método industrial usó un reactivo de Grignard:<sup>91</sup>

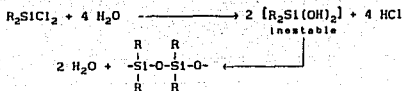


Este método fue operacionalmente difícil y costoso. Un proceso directo proveyó el impulso para la manufactura comercial de silicones:



donde RCl es generalmente cloruro de metilo.

La hidrólisis de organoclorosilanos dá estructuras de siloxano, las cuales son la base para fabricar diferentes productos.

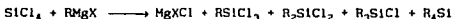


Un diagrama de bloques generalizado de un proceso se muestra en la figura 1.

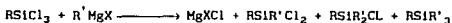
### 1. SILANOS Y CLOROSILANOS

Los organohalosilanos dan siloxanos por medio de una hidrólisis. Los radicales orgánicos, unidos al silicio por encadenamientos hidrolíticamente estables, se mantienen en la estructura y así comienza una parte del producto del siloxano. La extensa utilidad comercial de los productos de silicón se debe a lo económico de la manufactura de los organosilanos.

La síntesis de Grignard ha sido un método tradicional, sin embargo, éste ya no se emplea comercialmente para metilclorosilanos, pero tiene extenso uso como intermediario especial en algunas síntesis y en trabajos de laboratorio. El tetracloruro de silicio da una mezcla de alquil o arilclorosilanos,



donde R es un grupo arilo o alquilo. Los mono, di y triclorosilanos pueden servir como materias primas para la preparación de mezclas de alquil o arilclorosilanos.



Los éteres como el etílico, dibutílico o el tetrahidrofurano son los mejores disolventes para la síntesis de Grignard de clorosilanos, los éteres de etilenglicol y los de dietilenglicol son algunas veces efectivos como disolventes.

La síntesis por metales alcalinos o compuestos alquilmetálicos y el método de cambio de metal, se usan para la preparación en pequeña escala de intermediarios especiales.

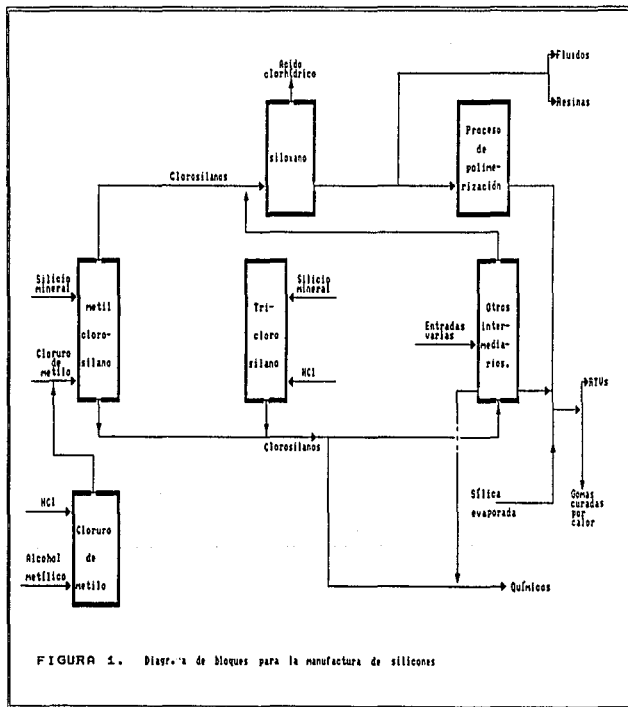
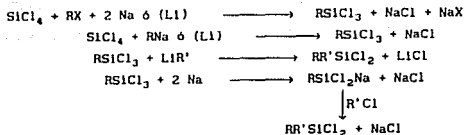
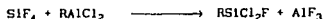


FIGURA 1. Diagrama de bloques para la manufactura de silicones

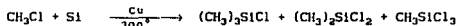


Los compuestos de organolitio son más reactivos que los reactivos de Grignard; los compuestos de organozinc, organoaluminio y organomercurio se usan sólo en casos especiales, y los de uso más común son los compuestos de organosodio y organopotasio los cuales son muy reactivos. La reacción del tetrafluoruro de silicio con haluros de alquilo o arilaluminio es ampliamente aplicable a la preparación de haluros de organosilicio.



El proceso directo, descrito previamente, es la base de la producción comercial. Esto evita el uso excesivo de reactivo de Grignard y reactivos alquilmetálicos, a menudo difíciles de preparar y peligrosos al almacenarlos, así como el uso de gran cantidad de solventes inflamables y volátiles. Este método, además es rápidamente adaptable a operaciones a gran escala continuas o semicontinuas. Primero los metilclorosilanos y posteriormente los fenilclorosilanos fueron preparados por esta ruta en los Estados Unidos, y algunos etilclorosilanos en Europa.

Los metilclorosilanos son la materia prima para los metilsilicones y son elaborados industrialmente por la reacción exotérmica catalizada por cobre del cloruro de metilo con silicio a 300° C.<sup>11</sup>

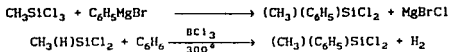


Para minimizar las altas temperaturas de las reacciones secundarias que se generan durante el proceso, el calor producido se remueve con la ayuda de lechos agitados o fluidizados. Bajo controles adecuados los rendimientos pueden llegar a ser del 85 al 90 % en operaciones a nivel laboratorio para uno de los productos. El producto crudo de la salida del flujo es separado y los principales componentes son purificados por destilación fraccionada en un sistema de columnas continuas complementadas con columnas de cargas intermitentes para productos minoritarios.

Los etil y fenilclorosilanos se hacen por la misma clase de reacción directa

como los metilclorosilanos a partir de un cloruro orgánico y silicio. La reacción directa es ineficiente para la manufactura de organoclorosilanos por las extensivas degradaciones. Excepto para los sistemas de metilo, etilo y fenilo.

Los fenilclorosilanos pueden también prepararse relacionando un proceso organometálico (Grignard) y la condensación de compuestos de Si-H con benceno.



Los grupos fenilo de los fenilclorosilanos pueden ser clorados.

Los vinilclorosilanos son fabricados similarmente a partir de cloruro de vinilo en un tubo caliente sin catalizador o por la adición de compuestos Si-H al acetileno. Este tipo de reacción de adición al enlace múltiple carbono-carbono se llama hidrosilación.

Las reacciones de hidrosilación son ampliamente usadas para la preparación de silanos, incluyendo muchas especies organofuncionales importantes. La reacción puede ser iniciada por calor, luz y radiación ultravioleta o puede ser catalizada por peróxidos, bases y metales nobles. La catálisis por platino es la más empleada. Los ácidos cloroplatínicos se emplean también frecuentemente, aunque la catálisis no siempre es efectiva<sup>15</sup>

Los compuestos vinílicos son el vehículo para la incorporación organofuncional a los compuestos de silano.

Los grupos cloruro hidrolizables en los clorosilanos pueden ser sustituidos para dar derivados que son igualmente hidrolizables, pero no dan HCl como subproducto. Esto reduce la corrosión y aumenta la composición de silicio reactivo y de siloxanos que son inestables en presencia de ácidos fuertes. La alcoxilación, alcoxilación y aminación se emplean para productos comerciales. Reacciones similares llevan a la sustitución de aminas, cetoimas y otros compuestos hidrogenados activos.

Casi cualquier grupo funcional puede ser introducido en los sitios de la cadena de un alquil o arilsilano sustituido?

Los clorosilanos son reactivos frente a compuestos polares. La primera etapa lleva a la sustitución de uno o más átomos de cloro, generalmente por un ataque nucleofílico.

Tales reacciones proveen un número de intermediarios que pueden servir como materias primas para la síntesis de polímeros. Los silanoles, alcoxi y

ariloxisilanos, alcoxisilanos, silaminas y productos afines con sustituyentes funcionales pueden ser convertidos a polímeros, usualmente bajo condiciones moderadas de sustitución de silanos halogenosustituidos. La compleja naturaleza de este proceso de reacción de organosilanos implica la producción de mezclas en lugar de compuestos individuales y posee muchos problemas de identificación y separación, pero también hace posible una inusual versatilidad en procesos subsecuentes y aplicaciones fundamentales.

Para entender varios efectos de los sustituyentes en la química del silicio deben considerarse las diferencias, así como las similitudes, entre el carbono y el silicio y entre un enlace polimérico carbono-carbono y silicio-oxígeno. Los factores que más cuentan en los efectos de los sustituyentes sobre los silicónes incluyen el efecto electrónico (inductivo y de resonancia), el efecto estérico, covalencia de enlace, ángulos de enlace y los efectos del enlace  $\pi$ .

La sustitución de grupos más electronegativos por el metilo (tal como  $-\text{ClCH}_2$ ) incrementa la reactividad aún más?

Los alquilsilanos superiores y con cadenas ramificadas son menos reactivos debido a la inhibición estérica. Los fenilsilanos son mucho menos reactivos que los metilsilanos, el tamaño del grupo fenilo compensa con mucho su efecto electrónico.

Los oligómeros y polímeros de silicón se forman por la reacción entre un organohalosilano u otros organosilanos reactivos y agua.



Donde X puede ser un halógeno o cualquier otro grupo hidrolizable, R y R' pueden ser grupos alquilo o arilo u otros grupos no hidrolizables. En este caso, pueden ocurrir reacciones adicionales que conducen a entrecruzamientos de cadenas. Cuando X es un halógeno, esta reacción es normalmente heterogénea, altamente exotérmica y difícil de controlar.

La transformación de un organoclorosilano a un polysiloxano ocurre en una serie de etapas complejas para llegar solamente a la fase dimérica. Esto es, puede asumirse que cada clorosilano puede reaccionar con agua así como con cualquier silanol; cada silanol puede condensarse con otro silanol y la mayoría de las etapas son reversibles (en teoría, pero no siempre en la práctica). Cuando la hidrólisis



ocurre en presencia de un solvente reactivo, tal como un alcohol, ácido carboxílico o un anhídrido, se forman derivados alcoxi o aciloxi.

Los oligómeros son más fácilmente aislados a partir de diorganodialcoxisilanos, especialmente si sólo son usadas en la hidrólisis cantidades catalíticas de ácido o álcali. Una hidrólisis cuidadosa de  $\alpha,\omega$ -dicloropolisiloxanos da los correspondientes  $\alpha,\omega$ -dióles<sup>21</sup>

Las aminas terciarias se usan comoceptoras ácidas y estabilizan algunos de estos productos intermedarios. La hidrólisis de organotrialcóxisilanos es fácil de controlar tanto como la de los halogenosilanos, pudiéndose aislar tanto el oligómero lineal como el cíclico<sup>24</sup>



La primera planta para la producción comercial de organoclorosilanos fue construida por la Dow Corning Corp. en 1943. El tetracloruro de silicio se convierte a metilclorosilano por una reacción de Grignard. La manufactura de metilclorosilanos por el proceso directo fue introducido por la General Electric en 1947 y ha llegado a ser el estándar de la industria. Esta reacción fue originalmente llevada a cabo en un reactor semicontínuo. El silicio metálico molido y el cobre catalítico se cargan continua o intermitentemente con cloruro de metilo a 300 °C y ligeramente arriba de la presión atmosférica. A medida que el silicio se consume, la velocidad de reacción disminuye y los sólidos gastados o sobrantes se descargan y reemplazan con silicio fresco. Los vapores de clorosilanos que surgen se condensan y se separan del cloruro de metilo que no reaccionó, el cual puede ser reciclado. Después una filtración remueve los sólidos arrastrados, los clorosilanos fueron fraccionados para proveer metilclorosilanos individuales para la hidrólisis a siloxanos.

Hoy en día, el proceso se opera en un sistema de lecho fluido sobre bases continuas como se indica en la figura 2.

El silicio metálico se tritura y se muele a un tamaño de partícula fluidizable y se mezcla con cobre catalítico finamente dividido y algunas veces con ciertos aditivos. Los catalizadores y aditivos pueden ser también alimentados separadamente. El cloruro de metilo líquido se vaporiza bajo presión y se pasa a

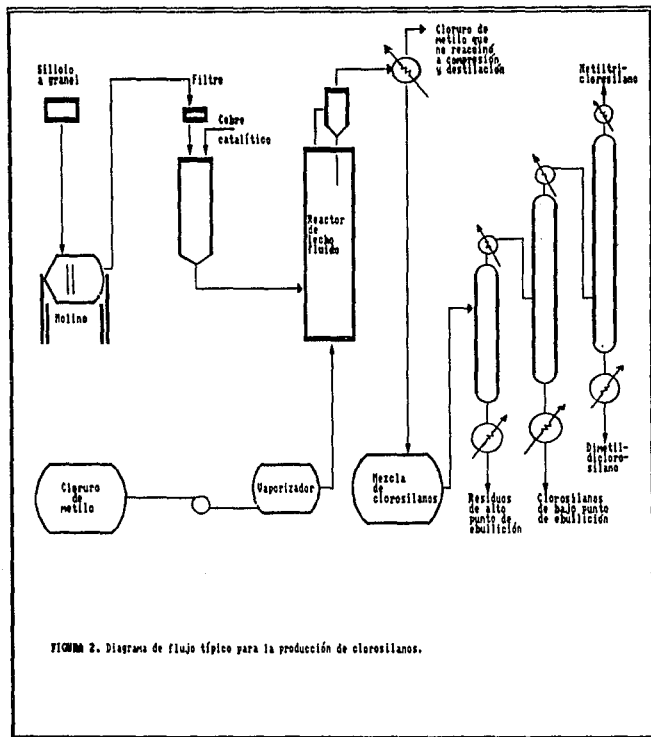


FIGURA 2. Diagrama de flujo típico para la producción de clorosilanos.

través de un plato difusor y a través del lecho, a velocidad suficiente que lo mantenga en condiciones fluidizadas. La temperatura se controla con un medio de transferencia de calor que circula a través de la chaqueta del reactor o serpentines internos de enfriamiento que remueven el calor de reacción. Los sólidos arrastrados se remueven con separadores de ciclón, filtros, lavadores y cámaras de precipitación, los clorosilanos crudos se condensan y se almacenan. La composición de las mezclas crudas varía, dependiendo de las condiciones, pero generalmente caen dentro del intervalo que se muestra:

Dimetildiclorosilano > 50%  
Metiltriclorosilano 10-30%  
Metildiclorosilano < 5%  
Trimetildiclorosilano < 10%  
Otros monosilanos ≈ 5%  
Residuos de alto punto de ebullición > 15%

La mezcla se separa por destilación fraccionada.

El catalizador más empleado es el polvo de cobre que usualmente es el 10% del peso del silicio metálico. También se pueden usar otros metales, particularmente la plata o bien una liga cobre-plata. Algunos investigadores prefieren usar cloruro de cobre en lugar de cobre metálico.

El silicio metálico altamente purificado (en grado de semiconductor) reacciona muy lentamente con cloruro de alquilo. El silicio de grado comercial (98%) es mucho más reactivo. Para ser completamente efectivo debe ser íntimamente mezclado con polvo de cobre, pequeñas cantidades de otros metales, como aluminio y zinc, incrementan la actividad catalítica.

Después del período de inducción la reacción progresa y el cobre, productos de degradación carbonosa y otros componentes no volátiles se acumulan en el lecho. El silicio fresco y el cobre pueden ser adicionados durante el curso de la reacción. La reacción ocurre en la superficie del lecho de cobre catalítico mezclado con silicio.

El mecanismo del proceso directo implica la presencia de radicales libres<sup>12</sup> los cuales juegan un papel importante, las temperaturas arriba de 250° C que prevalecen en este proceso son adecuadas para generar los radicales libres ya que la formación de la mayoría de los productos, se puede explicar por disociaciones, desproporciones y recombinaciones de radicales libres. El cobre es efectivo como

catalizador por su poder de facilitar el transporte de radicales.

La efectividad catalítica del cobre en el proceso directo con cloruro de metilo se relaciona con la habilidad del cloruro de metilo de oxidar el cobre y la habilidad del silicio para reducir las sales de cobre.

Los efectos benéficos de varios metales presentes junto con el cobre pueden proveer alguna explicación en la optimización del proceso. Los metales reactivos poco electronegativos forman cloruros estables. Por ejemplo, el Al, Ca y Mg, reducen el período de inducción. Los metales aditivos como Zn y Cd mejoran el desempeño del proceso formando fluidos para remover y minimizar los contaminantes de la superficie, disminuir la tensión en la misma y auxilian la fusión y la difusión. Los efectos reportados de metales promotores como Sb, Bi y As no se han entendido claramente, pero dependen de su comportamiento REDOX.

El desarrollo del proceso puede ser excelente cuando pequeñas cantidades de metales de las clases anteriormente mencionadas están presentes. Los porcentajes deseables basados en el silicio son Cu 5-10, metal poco electronegativo 0.1-1. Metal fundente 0.1-1 y metales promotores 0.001-0.005. Un proceso de evaluación usando Cu, Al, Zn y Sb encontró menor desempeño cuando alguno de los elementos fue desapareciendo.

Recientes patentes industriales han desglosado procesos directos altamente selectivos y reactivos que incluyen velocidades críticas de catálisis, aditivos y metales promotores. La mayoría de estos trabajos se enfoca a la incorporación de Sn.<sup>3</sup>

El equipo de proceso debe ser de acero. Los clorosilanos reaccionan con Zn, Sn, Mg y Al a temperaturas elevadas; aleaciones de estos metales deben evitarse. La corrosión es un problema grave.

Los clorosilanos que escapan del sistema son hidrolizados con la humedad atmosférica con liberación de HCl corrosivo y la formación de un gel polimérico.

Se deben diseñar sistemas para minimizar el escape interno de agua de los tubos condensadores, paquetes de vapor, chaquetas y trazadores por el peligro de reacciones exotérmicas.

Por los peligros asociados con el manejo de clorosilanos un buen diseño y mantenimiento cuidadoso del equipo son esenciales para facilitar su manejo, es importante también que el personal que opere tales equipos esté debidamente capacitado para evitar el riesgo de un accidente.

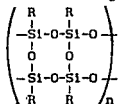
Las propiedades de silanos importantes industrialmente se resumen en la tabla.2.

TABLA 2. PROPIEDADES DE SILANOS<sup>13</sup>

Compuesto	punto de ebullición °C	densidad g/cm <sup>3</sup>	índice de refracción n <sub>D</sub>
HSiCl <sub>3</sub>	32	1.3298	1.3983
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	100	1.2342	1.4257
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	129	1.0472	1.4291
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SiCl	146	0.8977	1.4299
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiHCl <sub>2</sub>	74.5	1.0926	1.4148
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	201.5	1.3185	1.5245
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	305	1.2180	1.5765
(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> SiHCl <sub>2</sub>	184	1.2115	1.5257
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	205	1.1740	1.5180
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiCl	193.5	1.0320	1.5082
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> SiCl	93	1.0850	1.5742
(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> SiCl <sub>3</sub>	92	1.2650	1.4330
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	93	1.0850	1.4200
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> SiCl	83	0.8840	1.4141
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	122	1.2110	1.3817
(CNCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>3</sub>	224	0.9699	1.4103
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (NCCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> SiCl <sub>2</sub>	215	1.1870	1.4564
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	80.5	0.8646	1.3708
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	103.5	0.9550	1.3687
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si(OCH <sub>3</sub> )	56.5	0.7537	1.3678
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Si(O <sup>  </sup> CCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	95	1.1677	1.4070
(CNCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	224	0.9780	1.4160
NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	217	0.9430	1.4190
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si] <sub>2</sub> NH	125.5	0.7740	1.4078

## 2. SILSESQUOXANOS

Los silsesquioxanos son compuestos de anillos fusionados de tetraciclosiloxanos, los cuales presentan la siguiente estructura:



Cuando n=2, indica simetría tetragonal. Cuando n=3 ó 4, se espera una simetría hexagonal u octagonal respectivamente. En compuestos binarios, el prefijo sesqui

indica que el número de átomos del elemento electronegativo es una vez y media el número de átomos del elemento menos electronegativo.

Los organosilsesquioxanos pueden prepararse con siloxanos catalizados por base y por transposición en la hidrólisis de organotriclorosilanos o sus derivados. El solvente para la hidrólisis es importante porque favorece la ciclización y la tensión del silanol. Tales hidrosilatos contienen oligómeros y polímeros de bajo peso molecular que están constituidos de unidades de caja o jaula. El silanol residual puede ser tan alto como el 10%. El calor convierte esos polímeros a resinas infusibles o geles. Eliminando suavemente el solvente, de cualquier modo se produce un líquido viscoso o un sólido soluble. Los silsesquioxanos oligoméricos se forman con buen rendimiento si estos productos de la hidrólisis se calientan con un álcali. La transposición catalizada por base del metiltrietoxisilano hidrosilado produce una serie homóloga de metilsilsesquioxanos cristalinos de bajo peso molecular<sup>25,27-29</sup>

Sin un cuidado especial, la hidrólisis es vigorosa y la conversión de Si-Cl a Si-OH es rápida. La condensación da como resultado un polímero insoluble, altamente entrecruzado, irregular y complejo.

### 3. SILANOLES

Otro grupo de compuestos son los silanoles, se les llama así a todos los compuestos que contienen en su estructura al grupo SiOH (silanol). Los grupos silanol están presentes en varias concentraciones y en varias etapas de la condensación de silicónes, particularmente en resinas de arilsilicio y en menor grado en resinas de metilsilicio. Tal función silanol se usa para controlar las propiedades físicas y químicas y la velocidad de cura de resinas de silicio y otras composiciones.

Las propiedades físicas de los silanoles son similares a las de carbinoles análogos. Ellos están, por ejemplo, asociados en el estado líquido, presumiblemente a través de puentes de hidrógeno. Estudios de IR indican que los silanoles son mucho más ácidos que los carbinoles relacionados, pero sólo un poco menos básicos<sup>25</sup>

Los silanomonoles, silanodíoles, silanotrioles, silanotetrales, disiloxanotetrales y polisiloxanodíoles son compuestos análogos de los derivados de etilenglicol<sup>18,21,29</sup>

REACCIONES. La mayoría de las reacciones por las cuales los silanoles son preparados como se describe más adelante, son reversibles.

En la reacción catalizada por ácidos o bases con alcoholes, bajo condiciones de no equilibrio, la autocondensación del silanol y la alcoholisis del disiloxano resultante son reacciones competitivas. Los efectos inductivos de los sustituyentes fuertes afectan la velocidad en cualquier caso. Los efectos inductivo y de resonancia se observan también en la autocondensación térmica de silanoles.

Los silanodiolos aromáticos se condensan a siloxanos a bajas velocidades y temperaturas cercanas a 200° C, frecuentemente acompañados con una ruptura del enlace Si-C. La catálisis ácida facilita la ruptura del enlace Si-C, lo cual origina enlaces cruzados durante la polimerización. Los enlaces cruzados deben ser minimizados en la práctica.

En la condensación catalizada por bases de (clorometil)metilsilanodiol, la velocidad inicial esta dada por:

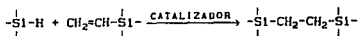
$$-\frac{d[\text{SiOH}]}{dt} = k_b[\text{B}] [\text{SiOH}]^2$$

Con trietilamina catalítica, los grupos electronegativos promueven la reacción, reduciendo los efectos de inhibición estérica. En medio ácido estos mismos grupos y los efectos estéricos reducen la velocidad.

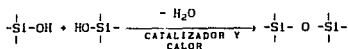
Las características y composición de los productos finales pueden ser controladas y modificadas de varias maneras. La longitud de las cadenas puede ser recortada y el promedio del peso molecular controlado por adición de pequeñas cantidades de reactivos monofuncionales a reactivos difuncionales. Los entrecruzamientos pueden ser controlados por la adición de cantidades apropiadas de reactivos tri- o tetrafuncionales a reactivos difuncionales. La gelación puede ser retardada o prevenida por la adición de cantidades apropiadas de reactivos monofuncionales a un sistema con un promedio de funcionalidad muy arriba de 2.0. La solubilidad de un sistema polimerizante con una funcionalidad reactiva promedio arriba de 2.0 puede ser mantenida ajustando la concentración y la polaridad del solvente; la cura puede resultar afectada por cambios físicos que permiten posteriores reacciones, generalmente con transposición y entrecruzamientos.

La hidrólisis de reactivos difuncionales da una mezcla de siloxanos de moderado peso molecular promedio con las propiedades de un fluido. La mezcla contiene oligómeros tanto cíclicos como lineales. Materiales con elevado peso molecular promedio, como fluidos más viscosos y gomas, son preparados por polimerización de compuestos cíclicos poco purificados, los cuales pueden ser destilados de la mezcla. Esta polimerización de anillos abiertos de ciclosiloxanos es actualmente una polimerización de tipo transposición-reticulación.

La organofuncionalidad en compuestos de silicio y sistemas de siloxano hace posible diseñar formulaciones que contienen grupos reactivos, los cuales más tarde serán sometidos a reacciones posteriores efectuando entrecruzamientos y curas. Un ejemplo común incluye la hidrosilación:



y la condensación del silanol:



Las reacciones de <sup>hidrólisis</sup> pueden ser las bases o curas impulsadas por la humedad atmosférica. La funcionalidad aciloxi y alcoxi es la más frecuentemente empleada.

Las reacciones pueden ser controladas y deberán ser adecuadas para fluidos, resinas y formulaciones para elastómeros. La hidrólisis de un alcoxisilano es más lenta que la hidrólisis de un aciloxisilano.

Los compuestos de silicio sustituidos con grupos orgánicos insaturados son polimerizados por radicales libres, técnicas catiónicas, aniónicas o de coordinación, incluso si el silicio no soporta otros grupos reactivos. Por lo tanto, la vinil, alil y dienopolimerización puede ser aplicada a sistemas de silicio.

Grupos reactivos en sistemas de polímeros de siloxano pueden también ser usados para modificaciones subsecuentes. Por ejemplo, la adición de hidruros de silicio a ésteres insaturados da silicones ésterfuncionales. El bloque de copolímeros de organosilicio puede también hacerse de esta manera.

#### 4. SILFENILENOS

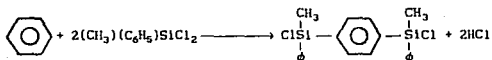
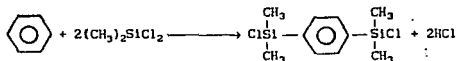
Los silfenilenos son elastómeros de metilsilicio y metilfenilsilicio, son materiales suaves, flexibles y de baja cristalinidad con escasa resistencia a los solventes. La introducción de segmentos rígidos de anillo en la cadena principal, entre unidades de siloxano, mejora estas propiedades e incrementa la estabilidad térmica y oxidativa.

Se obtienen mejores rendimientos comenzando a partir de alcoxiclorosilano. Los rendimientos también aumentan si se utiliza dimetilclorosilano  $(\text{CH}_3)_2\text{SiHCl}$  y

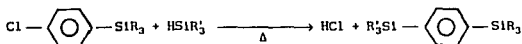


preparando el reactivo de Grignard en éter en su presencia. El dihidruro de silfenileno se convierte al derivado dialcoxi y este al diol<sup>40</sup>

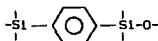
Los silfenilenos se preparan también por reacciones en tubo caliente a partir de benceno y dimetildiclorosilano o metilfenildiclorosilano.



Los haluros sililarilsustituídos y los silhidruros dan silfenilenos con rendimientos moderados arriba de 500° C.



Los polímeros de silicón con unidades repetitivas exhiben el incremento de la cristalinidad y la dureza de las cadenas conferido por los segmentos de cadenas de arileno<sup>40, 49</sup>



## 5. METALOSILANOS

Los metalosiloxanos pueden definirse como productos de condensación de organosilanos y compuestos di- o polivalentes metal-oxígeno en los cuales la estructura consiste de enlaces -Si-O- y -M-O- ordenados en varias secuencias. Los estanosilanos y los titanosilanos son importantes por la actividad catalítica de los metales en el sistema del silicio. Otros metalosiloxanos investigados incluyen a los sistemas con As, B, Al, Ge, Zr y Sn<sup>41-43</sup>

La hidrólisis de una mezcla de organoclorosilanos y organocloroestanos, seguida por un calentamiento de los hidrosilatos produce polímeros con estructuras Sn-O-Si; la porción Sn-O de la cadena es más pequeña que lo que la estequiometría de la reacción requiere. La desintegración aparentemente ocurre con la pérdida de compuestos orgánicos volátiles.

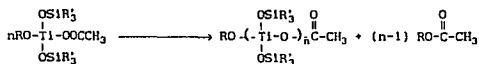
Ciertos compuestos de bajo peso molecular con Sn-O-Si; tales como  $[(CH_3)_2SiO]_2Sn(CH_3)_2$  son ampliamente usados como aditivos lubricantes.

La hidrólisis de una mezcla de clorosilanos y cloroestanos da una mezcla de estanosilanos oligoméricos<sup>4</sup>. Otros métodos preparativos para oligómeros y polímeros de bajo peso molecular incluyen la reacción de cloroestanos con silanatos en benceno o solventes inertes.

Los titanosiloxanos contienen titanio tetravalente y como el enlace Ti-C es inestable el compuesto de titanio es también tetrafuncional. Por lo tanto el tetracloruro de titanio y el orfo-titanato de etilo son las materias primas preferidas. Muchos compuestos se han preparado por los métodos usados para Sn-O-Si y otros sistemas<sup>5</sup>.

Los polímeros de titanosiloxano son preparados por la reacción de polisiloxanodios y  $TiCl_4$ ; un calentamiento convierte los productos a polímeros de alto peso molecular, estos son amorfos a 20° C, pero muestran considerable cristalinidad a bajas temperaturas. Diferentes polímeros son obtenidos por la reacción entre los productos de la hidrólisis de alquiltriclorosilanos, álcalis acuosos y  $TiCl_4$  seguidos por un calentamiento. Estos polímeros son materiales duros, quebradizos y vidriados, son solubles en solventes orgánicos pero hierven arriba de 500° C; calentamientos a 400° C les confieren insolubilidad.

Para preparar polímeros lineales, dos de las valencias del titanio pueden primero emplearse en la sustitución de siloxano para obtener un intermediario difuncional, el cual polimeriza por una reacción de eliminación.



El titanio, con una covalencia máxima de seis, forma quelatos con ligandos tales como 8-hidroxiquinolina. Un método típico de compuestos con enlaces Ti-O-Si se forma por la reacción con un éter silícico. Los polímeros de titanosiloxano quelatados se forman similarmente con silanos di- o trifuncionales<sup>6,7</sup>.

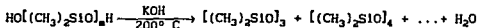
### III. POLIMEROS Y COPOLIMEROS DE SILICON

Las tres clases comerciales importantes de polímeros de silicio incluyen a los homopolímeros de silicio, los copolímeros de silicio casuales y copolímeros silicio-orgánicos (bloque). El polidimetilsiloxano (PDMS) constituye, por mucho, la mayor cantidad de homopolímeros producidos en la actualidad. Presenta la siguiente estructura:



El PDMS es usualmente el principal componente de los copolímeros al azar y el principal componente de los siloxanos de la mayoría de los copolímeros de organosilicio.

La producción de homopolímeros de silicio comerciales, los copolímeros al azar y la síntesis de siloxanos intermediarios para copolímeros de organosilicio generalmente incluyen un equilibrio catalizado por ácidos o bases de intermediarios siloxano poliméricos cíclicos o lineales. Los compuestos cíclicos de bajo peso molecular pueden ser destilados de los hidrosilatos. Los compuestos cíclicos también se obtienen por la despolimerización de polímeros lineales, los cuales rápidamente se desintegran cuando se calientan con una base.



El tetrámero cíclico es el principal componente que se obtiene de la desintegración térmica catalizada por base, la reacción es dirigida por una separación del producto. La polimerización de apertura de anillos de componentes cíclicos purificados conduce a materiales de alto peso molecular<sup>5B</sup>



Los polímeros de silicón de alto peso molecular (gomas) se fabrican usando bases fuertes tales como el KOH a manera de catalizador en un proceso por lotes. También se producen grandes volúmenes en procesos continuos.

El peso molecular es controlado por grupos de cadena terminal. El grupo trimetilsililoxi<sup>74</sup> cuya estructura se muestra a continuación, procede del hexametildisiloxano y da como resultado un polímero el cual no polimeriza más adelante para extender la cadena.



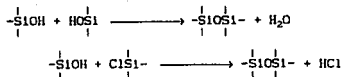
Los grupos terminales reactivos son importantes en muchas aplicaciones. El peso molecular se puede controlar también por grupos reactivos terminales tales como silanol, alcoxi, vinilo o hidruro de un reactivo apropiado como agua, un alcohol primario, diviniltetrametildisiloxano o tetrametildisiloxano respectivamente



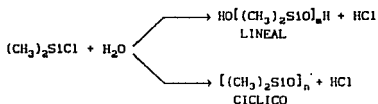
Los polímeros silanos y alcoxi terminales pueden favorecer la formación del peso molecular por reacciones de condensación. Los polímeros cuya cadena termine en vinil o hidrógeno pueden formar su peso molecular por reacciones de hidrosilación catalizada por radiación o por procesos de radicales libres inducidos por peróxidos<sup>59,60</sup>. Los intermediarios usados en la síntesis de copolímeros de organosilicio pueden tener también otros grupos reactivos finales como aminoalquil-(para-silicio poliamidas) y (para-silicio policarbonatos).

El primer paso en la conversión de clorosilanos a polímeros útiles es la hidrólisis. Los clorosilanos son hidrolizados a silanoles, los cuales se condensan rápidamente a siloxanos.

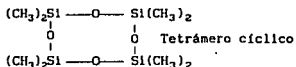




Cuando el dimetildiclorosilano es hidrolizado con un exceso de agua, el cloruro de hidrógeno producido se disuelve en la fase acuosa y un aceite de siloxano ligero e incoloro se separa como una segunda fase. Se forman tanto el polidimetilsiloxano cíclico como el lineal.



Aproximadamente la mitad de éste aceite consiste de una mezcla de especies cíclicas de composición empírica  $[(\text{CH}_3)_2\text{SiO}]_n$ , principalmente tetrámeros ( $n=4$ ).



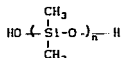
Sólo se forma una pequeña cantidad de trímero ( $n=3$ ). Cantidades grandes de compuestos cíclicos (arriba de  $n=10$ ) pueden separarse e identificarse. Las series de polisiloxanos cíclicos probablemente se extienden por lo menos a valores de  $n$  igual a varios cientos<sup>6,3</sup>

En uno de tales procesos el clorosilano se mezcla con ácido clorhídrico acuoso al 22% usando una bomba y un intercambiador de calor en espiral, la mezcla de hidrosilato (fluido) y el ácido concentrado (HCl 32% en peso) se separa en un decantador. El hidrosilato de silicio se lava para remover el ácido residual, se neutraliza, se lava y se seca. El equipo está hecho de acero vidriado u otro material resistente a los ácidos.

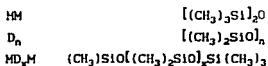
Los procesos por lotes, los continuos y la hidrólisis en fase vapor se usan en escala comercial. La relación de polímeros cíclicos a polímeros lineales obtenida en la hidrólisis directa de dimetildiclorosilano depende del proceso de la hidrólisis, de la cantidad de agua, la relación de silano, de los solventes, del pH y del tiempo de contacto.

Una dilución por solvente o el uso de solventes polares tienden a estabilizar a

los silanoles. La estabilidad de silanoles solubles en agua depende principalmente del pH. Por ejemplo, el trimetilsilanol es más estable a pH=7-8, el dimetil silanodiol a pH=6-5 y el metilsilanoltriol a pH=4. El silanotetrol (ácido ortosilícico) es estable en una solución a pH=1. Algunos oligómeros silanol terminales, tal como se muestra en la estructura de abajo, son bastante estables a pH neutro o un poco mayor:



La hidrólisis de una mezcla de dimetildiclorosilano y trimetilclorosilano da una serie de productos trimetilsiloxi de cadena terminal junto con hexametildisiloxanos y polimetilsiloxanos. La particular distribución estadística de los tres tipos de productos es:

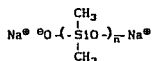


y depende de las relaciones de los reactivos y de la temperatura. Esta distribución refleja cierto equilibrio entre los componentes. Es más, el ácido clorhídrico formado entra en varios equilibrios y también funciona como catalizador equilibrante.

Esta clase de equilibrio de siloxanos tiene un papel importante en la química del silicio y se aplica en la producción de polímeros que no se condensan posteriormente. Las propiedades de esos polímeros pueden variar dentro de grandes límites por una apropiada selección de sustituyentes sobre los clorosilanos mono y difuncionales. La neutralización y desvolatilización de la mezcla de equilibrio da fluidos con viscosidades específicas determinadas por la relación de grupos M y D.

Los álcalis inorgánicos polimerizan el octametilciclotetrasiloxano a un polímero de alto peso molecular, por ejemplo, el tetrámero es calentado cerca de dos horas a 140° C con 0.01% de KOH, una vez enfriado el catalizador se lava o se neutraliza y el polímero se volatiliza. El polímero así formado tienen un peso molecular promedio de alrededor de 10<sup>6</sup>.

La efectividad del metal alcalino del hidróxido como catalizador se incrementa en el orden Li<sup>+</sup> < Na<sup>+</sup> < K<sup>+</sup> < Rb<sup>+</sup> < Cs<sup>+</sup>, el cual es también del orden en el que el grado de ionización de sus sales o silanodíoles se esperaría que aumentara. Los silanolatos son buenos catalizadores para la polimerización de polisiloxanos cíclicos. Un ejemplo es la estructura siguiente, donde n=3 o 9.

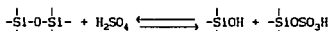


Las especies iónicas más involucradas en el mecanismo de polimerización son silanolatos formados a partir de la base inicialmente empleada.

El catalizador se debe eliminar completamente por neutralización o lavado. Incluso las trazas provocan la degradación del polímero lentamente a temperatura ambiente, pero rápidamente a temperaturas elevadas.<sup>59-70</sup>

La polimerización catalizada por bases de ciclosilanos es un proceso iónico que incluye transposiciones al azar de enlaces Si-O. Muchos estudios cinéticos se basan en esta suposición.<sup>58,67,71,72</sup>

El mecanismo de la polimerización catalizada por ácidos de los ciclosiloxanos no se ha entendido del todo, los principales procesos son de naturaleza catiónica. Con ácidos protónicos, se favorece el ataque nucleofílico al silicio para provocar el rompimiento del enlace Si-O. El ácido sulfúrico, por ejemplo, rompe los enlaces de siloxano:



Este tipo de reacción facilita el camino para la polimerización a través de la redistribución de encadenamientos de siloxano; otros ácidos minerales probablemente operan de manera similar. La idea de que la protonación del oxígeno en un enlace Si-O inicia estas polimerizaciones es compatible con la basicidad del oxígeno en siloxanos<sup>74</sup> y el orden de reactividad encontrado para siloxanos con ácido sulfúrico, esto es,  $\text{D}_3 > \text{H}_2 > \text{MDM} > \text{MD}_2\text{M} > \text{D}_4$ <sup>58</sup>

Se ha estudiado extensamente la catálisis ácida tanto por ácidos de Brønsted como de Lewis. Existe la duda de que si los ácidos de Lewis (Incluyendo al cloruro de hidrógeno) son catalizadores cuando están completamente puros, secos y no expuestos a la luz?<sup>75</sup> Los catalizadores efectivos son probablemente complejos como  $\text{AlCl}_4$ ,  $\text{HFeCl}_3$ ,  $\text{HFeCl}_3\text{OH}$  o  $\text{HSnCl}_4\text{OH}$ <sup>76</sup>

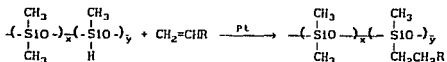
La hidrólisis de mezclas de organoclorosilanos u otros silanos fácilmente hidrolizables dan una mezcla de productos siloxano. Los diorganodichlorosilanos, como el dimetildichlorosilano y el metilvinildichlorosilano dan fluidos de bajo peso molecular con una mezcla de oligómeros cíclicos. Los polímeros de alto peso molecular hechos por hidrólisis están limitados a los métodos típicos de resinas de silicio, esto es, estructuras ramificadas y entrecruzadas basadas en cantidades significantes de organotrichlorosilanos y algunas veces  $\text{SiCl}_4$ .

La copolimerización de siloxanos extiende la posibilidad de modificaciones para proveer propiedades específicas para aplicaciones particulares. La copolimerización

catalizada por bases es preferida para productos de elevado peso molecular. Esto depende de las relaciones inherentes a la copolimerización, es decir, los diferentes siloxanos cíclicos no reaccionan a las mismas velocidades por los efectos electrónicos y estéricos. Los siloxanos fenilsustituídos son más reactivos que los metilsiloxanos. La tensión de los anillos explica la mayor reactividad de los trímeros cíclicos sobre los tetrameros cíclicos, por ejemplo, el D<sub>3</sub> es cien veces más reactivo que el D<sub>4</sub>. Los tetrameros metilo y fenilo requieren especial cuidado por los efectos de inmiscibilidad. El feniltetramero polimeriza primero e impide la polimerización del metilsiloxano.

Otra técnica consiste en polimerizar un siloxano cíclico simple que contenga los sustituyentes deseados, tales como un metilfenilo mezclado como: [(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiO]<sub>2</sub>[(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiO]<sub>2</sub>, un etilmetilo mezclado, un trímero o tetramero metilvinilo mezclado. Este método está limitado por los efectos sustituyentes sobre centros de reacción específicos, en otras palabras, la facilidad con la cual un enlace Si-O es atacado y abierto en la etapa de iniciación depende de los requerimientos estéricos y de la electronegatividad de los sustituyentes presentes en un átomo de silicio en particular. Los grupos atrayentes de electrones como el fenilo y el trifluoropropilo facilitan el ataque nucleofílico al silicio.

Por la reactividad del enlace Si-H, los homopolímeros polimetilhidrosiloxanos y los copolímeros al azar, pueden prepararse sólo por un equilibrio ácido a baja temperatura. Los polimetilalquilsiloxanos se manufacturan comúnmente por reacciones de hidrosilación, donde la olefina deseada se adiciona al Si-H proveniente del polimetilhidrosiloxano equilibrado:



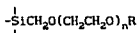
Los homopolímeros de metiltrifluoropropilsiloxanos se preparan también por reacciones de apertura de anillo no equilibradas debido a que la mezcla de equilibrio de la reacción catalizada por base da sólo una pequeña cantidad de polímero. Copolímeros con metiltrifluoropropilsiloxanos también requieren técnicas especiales. El trímero [CH<sub>2</sub>(CF<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)SiO]<sub>3</sub>, metil-3,3,3-trifluoro-n-propilsiloxano reacciona rápidamente en presencia de NaOH a 50° C para dar un polímero lineal, el cual se despolimeriza bajo esas condiciones al tetramero cíclico. Al equilibrio, el producto contiene 96% en peso de componentes cíclicos y 4% en peso de componentes lineales. Para polímeros mayores, la reacción del trímero debe ser detenida a tiempo.



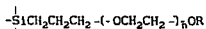
Algunos catalizadores como el sodio derivado del acetato de sodio,  $\text{NaCH}_2\text{COONa}$ , facilitan esta operación. Los bloques de copolímeros silicoorgánicos se han fabricado con una variedad de componentes orgánicos, se emplean segmentos de copolimerización e injertos. Los bloques de copolímeros de silicones y polímeros orgánicos pueden proporcionar resistencia física, así como la durabilidad y propiedades de superficie de silicones. Algunas composiciones son compatibles con plásticos orgánicos y se usan como aditivos que mejoran los procesos. Otros tienen propiedades únicas para aplicaciones especiales. Por ejemplo, los poliéteres de silicio se usan como agentes tensoactivos con espumas de poliuretano.

Los siloxanos que contienen silanoles o alcoxisilanos reaccionan con los grupos hidroxilo de polímeros orgánicos para dar encadenamientos silicio-oxígeno-carbono entre los polímeros, como en la formación de silicones alquídicos. El mismo tipo de reacción puede usarse para composiciones de poliéster, epóxidos, fenolformaldehído y acrílicas. La preparación de poliéteres de silicio también utiliza la cadena Si-O-C.

Los poliéteres se han unido a los siloxanos por enlaces tales como:

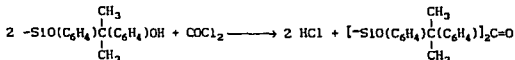


Por medio de la síntesis de Williamson o adicionando Si-H a cadenas de poliéteres olefínicos funcionales se pueden formar encadenamientos tales como:



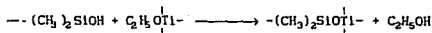
Las silicopoliamidas se hacen por la reacción de etanolamina derivada de siloxanos con poliácidos, tales como ácido 1,2,4,5-bencen-tetracarboxílico (ácido piromelítico) o a partir de aminoalquilsilicones.

Los silicopolicarbonatos se pueden preparar por la reacción de fosgeno con prepolímeros de siloxano terminados en grupos OH fenólicos libres a partir del bisfenol A, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano después de reaccionar con  $\text{Si-Cl}^{\text{R}^0}$



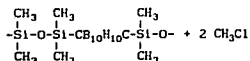
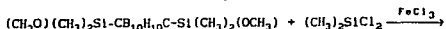
Variando el tamaño del bloque de polisiloxano y la relación de silicio bisfenol A se pueden sintetizar polímeros desde elastómeros a resinas duras. El contenido de silicio afecta las propiedades de tensión y elongación de los bloques de copolímeros de silicopolicarbonato.

Otros tipos de copolímeros tienen átomos de metal en la cadena de siloxano. Las reacciones de ésteres de titanio con silanoles dan copolímeros de titanoxisiloxano.



Se pueden elaborar un gran número de tales copolímeros metalosiloxano que contienen aluminio, estaño, titanio, boro, fósforo, hierro, etc. Son muy resistentes a la temperatura, pero inestables hidrolíticamente.

Se han sintetizado copolímeros silicocarboranos con grupos carboranilo encadenados. Las entidades anteriores se pueden hacer por la siguiente reacción:



Se pueden introducir fácilmente grupos vinilo unidos a grupos carboranilo para proveer puntos de curado.

Los silicónes más conocidos son los polidimetilsiloxanos trimetilsiloxi-terminales. Estos polímeros, así como sus variantes con grupos terminales silanol, vinilo o hidruro, forman los bloques de construcción de muchos productos fluidos basados en silicio y los elastómeros de silicio curados. Las propiedades de polidimetilsiloxanos son modificadas por sustitución de grupos metilo sobre el átomo de silicio por hidrógeno, alquilo, fenilo o grupos organofuncionales.

Silicónes con viscosidades de 1 a  $10^6 \text{ mm}^2/\text{s}$  (Cst) se usan directamente o en formulaciones de grasas, emulsiones, dispersiones, selladores y otros productos de silicio. Las propiedades físicas, eléctricas, térmicas, de superficie, de solubilidad, toxicológicas y químicas de los metilsilicónes pueden ser modificadas por la incorporación de otros radicales orgánicos en el polímero, lo cual puede ser aplicado en diversas industrias como son la de los alimentos, cosméticos, medicinas, industria automotriz, aeroespacial, eléctrica, de la construcción, etc.

Se han estudiado extensamente los polidimetilsiloxanos lineales. Debido a las débiles fuerzas intermoleculares, los polímeros tienen bajo punto de fusión y no cristalizan bajo condiciones ordinarias. Estas fuerzas intermoleculares dan como resultado un bajo punto de ebullición para los oligómeros de bajo peso molecular, baja energía de activación para fluidos viscosos, así como alta compresibilidad y pequeños cambios de viscosidad con la temperatura y malas propiedades físicas para resinas y elastómeros no reforzados.

Los polímeros ramificados, hechos por la introducción de unidades T o Q tienen menores viscosidades intrínsecas que los polímeros lineales del mismo peso molecular promedio. También pequeñas ramificaciones causan una notable disminución en el valor de la viscosidad.

Los polidimetilsiloxanos tienen flujo newtoniano cuando la viscosidad se encuentra por debajo de 1,000 mm<sup>2</sup>/s, pero se vuelven cada vez más no newtonianos a medida que el peso molecular se incrementa. Los polímeros generalmente son estables a esfuerzos cortantes y retornan a su viscosidad original después de ser estirados. El efecto de la temperatura sobre la viscosidad de un polisiloxano es mucho más pequeña que para otros polímeros orgánicos.

TABLA 3. PROPIEDADES DE MD<sub>x</sub>M Y D<sub>n</sub>

Fórmula	p.f. °C	p.eb. °C	Densidad g/cm <sup>3</sup>	I. de Refracc. n <sub>D</sub>	Visc. 25°C Cst.	p. inf. °C
MDT	-67	99.5	0.7636	1.3774	0.65	- 9
MDM	-80	153	0.8200	1.3840	1.04	37
MD <sub>2</sub> M	-76	194	0.8536	1.3895	1.53	70
MD <sub>3</sub> M	-80	229	0.8755	1.3925	2.06	94
MD <sub>4</sub> M	-59	245	0.8910	1.3948	2.63	118
MD <sub>5</sub> M	-78	270	0.9012	1.3965	3.24	133
MD <sub>6</sub> M	-63	290	0.9099	1.3970	3.88	144
MD <sub>7</sub> M		307.5	0.9180	1.3980	4.58	159
D <sub>3</sub>	64.5	134	1.1200			
D <sub>4</sub>	17.5	175.8	0.9561	1.3968	2.30	69
D <sub>5</sub>	-44	210	0.9593	1.3982	3.87	
D <sub>6</sub>	- 3	245	0.9672	1.4015	6.62	
D <sub>7</sub>	-32	154	0.9730	1.4040	9.57	
D <sub>8</sub>	31.5	290	1.7770	1.4060	13.23	

La compresibilidad de los polisiloxanos generalmente es alta y los polímeros reticulares se usan como amortiguadores de choques mecánicos, donde esta propiedad de resorte líquido les confiere una gran importancia.

Las propiedades de superficie de los polidimetilsiloxanos son la base de sus aplicaciones como agentes antiespumantes, estabilizadores de espuma, lubricantes internos, agentes de desprendimiento o deslizantes. Las propiedades estabilizantes de espuma de los copolímeros de poliétersilicio extenderán el uso de estos materiales.

Los polidimetilsiloxanos son insolubles en agua, cerca de 30 ppb para el polímero trimetilsiloxiterminal. La solubilidad en agua se incrementa cuando grupos polares, incluyendo silanoles, se incorporan al polímero. El mismo polímero absorbe cerca de 300 ppm de agua con una humedad relativa elevada (95%). La solubilidad del agua se incrementa en la medida en que la polaridad de los silicones se incrementa. Los poliéteres de silicón pueden ser sintetizados y son completamente miscibles en agua.

Los silicones tienen una alta solubilidad de gases comparada con otros líquidos

y polímeros. A 25° C y 1 atm, las solubilidades de aire, nitrógeno y dióxido de carbono son: 0.17, 0.17 y 1.0 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup>, respectivamente. La solubilidad de oxígeno en un fluido de viscosidad cinemática de 26,000 mm<sup>2</sup>/s es 0.2 mg/g y la del hidrógeno en D<sub>4</sub> es 0.07 mg/g. La elevada solubilidad gaseosa da como resultado alta permeabilidad a los gases; los hules de silicón tienen permeabilidades en dióxido de carbono y nitrógeno 1,000 veces mayor que el polietileno. Este es un factor importante en membranas de silicón.

Los silicones tienen excelentes propiedades eléctricas y son ampliamente usados como fluidos, resinas, elastómeros, compuestos dieléctricos y aislantes en electrónica y electricidad. Estas propiedades se afectan durante la mezcla de los componentes y en el caso de elastómeros y compuestos dieléctricos, por la composición de ingredientes y condiciones de curado.

El enlace silicio-carbono y el enlace silicio-oxígeno tienen una sustancial estabilidad térmica. El tetrametilsilano puede calentarse en ausencia de aire a 680° C antes de que ocurra la descomposición.<sup>23</sup> Varios compuestos cíclicos Si-C se forman a 750° C y la descomposición completa ocurre arriba de los 2,000° C.

El enlace Si-C en metilsilicones se rompe en ausencia de aire en el rango de 450 a 500° C.

El enlace Si-O es menos estable térmicamente que el enlace Si-C. Algunos productos de silicón no sufren alteración arriba de 200-300° C. Una descomposición notable de oligómeros cíclicos comienza a los 320° C.

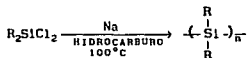
El enlace Si-O es vulnerable a la oxidación cerca de los 200° C. Los metilsilicones bajo algunas circunstancias oxidativas dan formaldehído; una combustión más completa da dióxido de carbono y agua, donde el oxígeno rompe el enlace Si-C y el enlace Si-O permanece. A temperaturas elevadas los fenilsilicones forman fenol.

En ausencia de catalizador la despolimerización hidrolítica de silicones es muy lenta, son atacados por el vapor de agua y se despolimerizan cuando se calientan con agua en un recipiente cerrado. Los grupos alquilo no sustituidos resisten las rupturas, pero se libera metano cuando los metilsilicones se calientan con álcalis acuosos a 200° C. Los grupos arilo son más susceptibles al rompimiento tanto por reactivos nucleofílicos como por reactivos electrofílicos. Como sea, se considera que los silicones tienen buena resistencia química y son durables en muchos medios.

Los tres procesos de curado para los polisiloxanos de importancia comercial incluyen la cura por condensación, la cura por radicales libres inducida por peróxidos y curado por adición de silano-olefinas. La reciente cura por radiación de rayos UV está recibiendo gran aceptación y ya se pueden obtener algunos productos curados con esta técnica.

En etapa de investigación se encuentran las curas por rayos de electrones, rayos gamma y polimerización por plasma<sup>9,95</sup>

En los polisilanos las cadenas de polímeros consisten enteramente de átomos de silicio, y se fabrican a partir de diorganodichlorosilanos por un tratamiento con sodio en un hidrocarburo, arriba de 100° C.



Son posibles una gran variedad de sustituyentes; R puede ser hidrógeno o grupos alquilo o arilo. Los grupos R en el clorosilano original pueden ser diferentes, y mezclas de diferentes clorosilanos pueden ser usados para la reacción. El mecanismo es complejo y no muy claro. Los pesos moleculares medidos tienden a ser altos.

Las propiedades de los polisilanos dependen de los grupos orgánicos unidos. De este modo  $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_n$  es altamente cristalino e insoluble;  $[(\text{CH}_3)(n-\text{C}_3\text{H}_7)\text{Si}]_n$  es un sólido soluble; y el  $[(\text{CH}_3)(n-\text{C}_6\text{H}_{13})\text{Si}]_n$  es un material de goma elastomérica. Los grupos arilo aumentan el punto de ablandamiento del polímero.

Los polisilanos son aislantes eléctricos, pero se convierten en semiconductores cuando se tratan con  $\text{SbF}_5$  o  $\text{AsF}_5$ .

#### IV. RESINAS DE SILICON<sup>2</sup>

Las resinas de silicón son sistemas de siloxanos altamente entrecruzados. Los componentes de entrecruzamiento son introducidos como silanos trifuncionales o tetrafuncionales en la primera etapa de manufactura. Por ejemplo, una solución de  $(C_6H_5)_2SiCl_2$  o  $(CH_3)(C_6H_5)SiCl_2$  y  $CH_3SiCl_3$ ,  $(CH_3)_2SiCl_2$ ,  $C_6H_5SiCl_3$  es hidrolizada en tolueno para formar una mezcla compleja de copolímeros, la cual permanece en la solución de tolueno. El ácido clorhídrico acuoso se separa de la solución, la resina se lava y se calienta en presencia de un catalizador de condensación suave para darle consistencia. Las propiedades de la resina dependen de la elección de los clorosilanos, del grado de curado y de las condiciones de proceso.

Los clorosilanos para la formulación de una resina en particular son el factor que determina sus características. Los monometil-, dimetil-, monofenil-, difenil-, metil-, fenil-, monovinil- y metilvinilclorosilanos, junto con tetracloruro de silicio han sido los más ampliamente usados. Las unidades siloxitrifuncionales producen resinas muy duras y menos flexibles que son inmiscibles con polímeros orgánicos; las unidades siloxidifuncionales aumentan la suavidad y flexibilidad; los fenilsiloxanos son más miscibles con polímeros orgánicos que los metilsiloxanos y producen resinas menos brillantes y con resistencia térmica superior. Los grupos alquilo, al contrario de los grupos metilo, también incrementan la compatibilidad con otros materiales orgánicos. Los efectos de los silanos sobre las propiedades de una película se muestran en la tabla 4.

Las propiedades varían considerablemente, algunas resinas son suaves y flexibles y otras duras y vídriosas.

Las condiciones del procedimiento varían desde la hidrólisis en ácidos fuertes

a ácidos diluidos o sistemas acuosos *buffer*, los alcoxisilanos pueden también usarse para evitar condiciones ácidas. Los solventes, la temperatura, la concentración y la catálisis para el curado y moldeado afectan el resultado.

TABLA 4. EFECTO DE LOS SILANOS SOBRE LAS PROPIEDADES DE LA PELÍCULA DE RESINAS DE SILICÓN?

PROPIEDAD	$\text{CH}_3\text{SiCl}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SiCl}_3$	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiCl}_2$
DUREZA	incrementa	incrementa	decrece	decrece
FRAGILIDAD	incrementa	incremento grande	decrece	decrece
RIGIDEZ	incrementa	incrementa	decrece	decrece
RESISTENCIA	incrementa	incrementa	decrece	decrece
VELOCIDAD DE CURADO	muy rápida	algún incremento	lenta	muy lenta
FIJACION	decrece	algún incremento	incrementa	incrementa

La mayoría de los productos de resinas de silicón requieren del calor y un catalizador para el curado. Durante la vida útil del producto, gradualmente pierde sus propiedades. Los sistemas latentes de curado de resinas se basan en sales de amonio cuaternarias.

Sumergiendo o impregnando barnices con resinas de silicón se pueden enlazar y aislar bobinas eléctricas y fibra de vidrio; el compuesto formado se suministra comunmente como resina de silanol al 50 o 60% en peso en un solvente orgánico. Los componentes se lavan repetidamente, se drenan y cuecen para obtener el espesor deseado. Finalmente se curan por medio de un cocimiento prolongado. El tiempo y la temperatura se determinan por la resina usada y por la complejidad de la estructura de los componentes. El cocimiento final en las últimas horas es a 204-260° C, aunque se pueden usar temperaturas más bajas.

Las resinas de silicón laminadas se usan primordialmente para cubrir fibra de vidrio, este recubrimiento es parcialmente curado en un estado adhesivo. Las fibras tratadas se presionan a 1,000 Psi y finalmente se curan con calor. Formándose el vacío, se sitúan en un molde para empaquetarlas a bajas presiones. Las propiedades típicas de una resina impregnante fresca se muestran en la tabla 5 y las propiedades de la lámina se muestran en la tabla 6.

Los adhesivos sensitivos a la presión se fabrican con formulaciones de gomas

de elastómeros de silicio con resinas de silicón, las cuales no son completamente compatibles unas con otras. Están disponibles como soluciones en solventes volátiles y se aplican al soporte del adhesivo por técnicas convencionales de cortecubrimiento. Después, el solvente se evapora y se obtiene una película pegajosa. Esta se cura calentándola con un peróxido u otro catalizador para desarrollar fortaleza y reducir lo pegajoso; las cargas incrementan el esfuerzo cohesivo y reducen lo pegajoso. Las resinas repelentes al agua como el producto Dry-Sil, aplicadas en la albañilería cubren los poros de la superficie y repelen el agua.

Las pinturas se fabrican con soluciones de resinas de silicón mezcladas con pigmentos inorgánicos estables, tales como titanio, negro de humo o escamas de aluminio. Las pinturas de silicio son muy estables y aún después de la oxidación el polímero residual se enlaza al pigmento. Las pinturas de silicio-aluminio se pueden usar a 260° C.

Las pinturas de silicio que contienen  $TiO_2$  u otros pigmentos no se decoloran por el calor o la interperie. Tienen buena retención del lustre, dureza, resistencia al desgaste, flexibilidad, resistencia al jabón, grasa y jugos de frutas.

TABLA 5. PROPIEDADES DE RESINAS DE SILICON IMPREGNANTES<sup>2</sup>

Propiedad	Valor	
Resistencia al calor a 250°C,		
Vida de flexión		250 h
Vida de agrietamiento		750 h
Vida térmica,		
a 300°C		500 h
a 275°C		1,500 h
a 250°C		4,500 h
Pérdida de peso después de 3 h		4 %
a 250°C		
Resistencia eléctrica	Seco	Húmedo
Factor de poder a 25°C	60 $V\mu m$	40 $V\mu m$
a 100 Hz	0.0084	0.0085
a 10 <sup>6</sup> Hz	0.0043	0.0047
Constante dieléctrica	3 y 2.9	3 y 2.9
(100 y 10 <sup>6</sup> Hz)		

Las resinas de silicón se curan a través de la formación de encadenamientos de



siloxano por la condensación a silanoles. Esto es una continuación del proceso de condensación general por el cual se prepara la resina.

Las cargas de reforzamiento desarrollan la misma función en resinas como en hules. Agentes particulares de refuerzo no son de amplio uso porque no incrementan el esfuerzo de tensión. Se usan para rellenar y endurecer compuestos de moldeo y adhesivos sensitivos a la presión.

TABLA 6. PROPIEDADES DE LAMINAS DE VIDRIO-SILICIO<sup>2</sup>

Propiedad	Valor
Esfuerzo de tensión	200-240 Mpa
Elongación al impacto	1-2 %
Esfuerzo flexural	140-310 Mpa
Esfuerzo compresivo	140 Mpa
Módulo de flexión	
a 25°C	$1.4 \times 10^4 - 2.4 \times 10^4$ Mpa
a 260°C	$1.3 \times 10^4 - 1.7 \times 10^4$ Mpa
Módulo de tensión	$1.0 \times 10^4 - 1.9 \times 10^4$ Mpa
Impacto	260-1,300 J/m
Temperatura de distorsión	< 200 °C
Resistencia eléctrica	10-16 V $\mu$ m
Factor de poder	
a 10 <sup>3</sup> Hz	0.5 %
a 10 <sup>6</sup> Hz	0.001-0.002 %
Resistencia al arco	220-350 s

Las resinas de silicón cambian poco con la exposición a la humedad, calor y luz del sol. La resistencia al medio ambiente es también característica de los copolímeros silicoorgánicos y sus mezclas, siempre y cuando el contenido de silicio en el producto sea alto. Una película de barniz de silicón modificado muestra una vida de flexión de 1,000 h a 200° C y de 150 h a 250° C y una vida de cuarteado de 200 h a 200° C y 800 h a 250° C. Sus rangos de vida térmica son desde 35 h a 300° C y 2,200 h a 225° C. Las pinturas de silicón modificado tienen una excelente retención de color y brillo a través del tiempo.

La primera etapa en la preparación de resinas de silicón consiste en la formulación de una mezcla apropiada de organoclorosilanos. La composición puede mezclarse con solventes inertes, los cuales sirven para modificar la velocidad de hidrólisis y proporcionar un diluyente para la resina hidrolizada. Los solventes más ámpliamente usados son de espíritu mineral, ésteres tales como butilacetato, hidrocarburos clorados, tolueno y xileno.

La hidrólisis de resinas se complica por un número de factores no encontrados en el proceso de fluidos de silicón. El hidrosilato conduce a un gel y permanece insoluble si el contenido de clorosilanos trifuncionales o tetrafuncionales es muy alto, la concentración del solvente muy baja o si las condiciones no son controladas cuidadosamente para prevenir excesiva condensación de silanol. La formación del gel puede minimizarse por la acción de modificadores, generalmente alcoholes de bajo peso molecular.

Un segundo factor de complicación es la diferencia en la velocidad de hidrólisis de varios clorosilanos. En general, la velocidad de hidrólisis bajo las condiciones dadas se incrementa con un aumento en el peso molecular de los grupos orgánicos sustituyentes. Las condiciones pueden balancearse para promover la incorporación de todos los productos del hidrosilato en la molécula de resina promedio para obtener las propiedades finales deseadas. Esto se logra a través de la apropiada selección del solvente, agitación intensa y en ocasiones, con adición secuencial de los clorosilanos que serán hidrolizados.

En la práctica, se usa un exceso considerable de agua para la hidrólisis y la mezcla de clorosilano-solvente se alimenta a una velocidad controlada. El HCl desprendido se disuelve en la fase acuosa y posteriormente se separa.

La hidrólisis de la resina puede llevarse a cabo en un proceso por lotes o continuo. El proceso posterior tiene, en teoría, la ventaja de proveer mejor uniformidad desde que cada incremento de hidrosilato se procesa en la misma forma; la distribución del peso molecular por lo tanto, será reducida. Como en el caso de la hidrólisis por etapas para fluidos de silicón, el equipo común para resinas es un tanque de agitación continua y enchaquetado. El equipo auxiliar incluye un tanque de alimentación y un sistema de medición de las condiciones de proceso. Para procesos continuos se emplea un contactor agitado multietapa, equipado con provisión para el escape de gas HCl. Se requiere que el equipo esté construido de material vidriado u otro resistente a los ácidos.

## V. FLUIDOS DE SILICON

Los fluidos de silicón son copolímeros líquidos viscosos que generalmente se usan como lubricantes textiles o en tratamientos para papel, o bien como intermediarios para fabricar productos de sellado, productos protectores de superficies como ceras, suavizantes, etc. Actualmente se han sintetizado un gran número de fluidos líquidos de silicón, muchos de los cuales se han manufacturado comercialmente a base de copolímeros con radicales dimetilo, metilo, alquilo y dimetildifenilo y a base de copolímeros silicón-poliéster. Fluidos reactivos que contienen grupos terminales silanol, alcoxi o vinilo comparten muchas propiedades con fluidos no reactivos terminados en grupos trimetilsililoxi.

Los fluidos de dimetilsilicio y muchos fluidos reactivos se hacen por equilibración catalizada de dimetilsilicio como materia prima y una fuente terminadora de cadena. Con un trimetilsililoxi  $(CH_3)_3SiO_{1.5}$  como terminador de cadena, esta reacción produce mezclas de polímeros  $MD_n$  y  $D_n$ . La reacción de M a D en la carga controla el peso molecular promedio y la viscosidad del producto. Por ejemplo un fluido de viscosidad 50  $mm^2/s$  tiene un peso molecular promedio de 3,000 y un fluido de viscosidad 350  $mm^2/s$ , 1,500 y cuando tiene una viscosidad de 1,000  $mm^2/s$ , el peso molecular promedio es de 25,000. Para fluidos de baja viscosidad el proceso puede correrse por arriba de 180° C en un reactor vidriado con arcilla ácida como catalizador o a bajas temperaturas con ácido sulfúrico en un proceso que puede ser por lotes o continuo?<sup>4</sup>

La catálisis alcalina se usa para la producción de fluidos de alta viscosidad o gomas. Estos polímeros pueden procesarse intermitentemente en tanques de agitación continua o de manera continua en un tubo caliente con agitación. La

polimerización se continúa en el caso de gomas para hacer polímeros de un peso molecular promedio superior a 500,000 y una viscosidad de  $10^7$  mm<sup>2</sup>/s. Algunas gomas contienen sustituyentes vinilo o fenilo, los cuales se introducen copolimerizando  $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$  con vinil o fenilsiloxanos. Los sustituyentes fenilo se adicionan como  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}]_n$  o  $[(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}]_n$  y sustituyentes vinilo como  $[(\text{CH}_3)(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}]_n$ .

En la mayoría de las veces el fluido equilibrado se volatiliza por calor y vacío después de la desactivación del catalizador con el fin de eliminar impurezas. Los cambios en la presión causan grandes cambios inusuales en el volumen y la viscosidad. El flujo de los fluidos de dimetilsilicio es newtoniano, lo que significa que la viscosidad es constante sobre un amplio margen de velocidades de corte. Los fluidos son estables al esfuerzo cortante, retornan a la viscosidad original después de pasar a través de pequeños orificios bajo presión. La expansión térmica del volumen del fluido es arriba del 0.1%. El calor específico (0.33-0.37 cal/g a 0-100° C) se incrementa con la viscosidad.

Los fluidos se esparcen sobre agua y pueden formar películas monomoleculares. Cuando estas películas se comprimen lateralmente, la relación de tensión-estiramiento experimenta algunos cambios asociados con cambios en el orden y orientación de las moléculas.

Los fluidos de dimetilsilicio son buenos lubricantes hidrodinámicos, pero malos para la fricción deslizante. Para acero sobre acero el coeficiente de fricción es cercano a 0.3-0.5. Para algunas combinaciones de metales como bronce sobre acero los fluidos son muy buenos lubricantes para cargas medianas o ligeras<sup>99</sup>

Los fluidos de dimetilsilicio son transparentes a la luz visible y a la radiación UV de longitud de onda arriba de 280 nm, muchas bandas selectivas fuertes corren en la región IR.

Los gases son solubles en los fluidos de dimetilsilicio. Las solubilidades de aire, nitrógeno y dióxido de carbono son 0.17, 0.17 y 1.00 cm<sup>3</sup>/cm<sup>3</sup> a 25° C y 1 atm, respectivamente. La solubilidad de oxígeno en un fluido de viscosidad de 26,000 mm<sup>2</sup>/s a 1 atm es 0.2 mg/g, y la del hidrógeno en D<sub>4</sub> es 0.07 mg/g. Cerca de 250-300 ppm de agua se disuelven en fluidos de silicón a 25° C. Los fluidos son miscibles en benceno, éter dimetílico, metiletilcetona, tetracloruro de carbono o queroseno. Son ligeramente solubles en acetona, dioxano, etanol y butanol e insolubles en metanol, etilenglicol y 2-etoxietanol.

Los dimetilsilicones se entrecruzan cuando se sujetan a rayos gamma o radiaciones. Las pequeñas dosis de radiaciones incrementan la viscosidad con la formación de ramificaciones. Incrementando la dosis de radiación da como resultado

una gelación. Los fluidos que contienen  $(CH_3)(C_6H_5)SiO$  o  $(C_6H_5)_2SiO$  son más estables a la radiación; el fluido metílico es atacado 35 veces más rápido que el fluido fenílico.

La oxidación de dimetilsilicones en una atmósfera pobre en oxígeno produce formaldehído y ácido fórmico, la oxidación completa da dióxido de silicio, dióxido de carbono y agua. Cada molécula formada que contenga carbono representa un carbono separado del silicio y resulta un encadenamiento de siloxano. Estas unidades difuncionales son inicialmente convertidas a unidades trifuncionales y algunas veces tetrafuncionales y los polímeros se convierten en ramificaciones o reticulaciones. Eventualmente, todos los silicones se convierten a sílica amorfa.

El calentamiento prolongado de fluidos de silicón puede resultar en la volatilización y rompimiento y, en consecuencia, en pérdida de peso y cambio en la viscosidad. El calentamiento con nitrógeno a  $300^\circ C$  redujo la viscosidad de un fluido de dimetilsilicio de  $100 \text{ mm}^2/\text{s}$  en 47% en 480 horas. Un calentamiento en aire produce pérdida de peso y la gelación ocurre en cerca de 200 horas a  $250^\circ C$ . La estabilidad se mejora con antioxidantes como  $\alpha$ -naftilamina, así como también por compuestos de titanio, hierro y cerio.

Con la temperatura y la presión la estabilidad oxidativa disminuye, la compatibilidad con compuestos orgánicos aumenta y la lubricidad mejora. A elevadas temperaturas los fluidos de dimetilsilicio son menos estables que los fluidos dimetílicos, pero pueden estabilizarse por medio de quelatos inhibidores, como el etilacetato de cobre. Los fluidos de metilalquilsilicio son menos estables que los fluidos dimetílicos. Los grupos metilo confieren una estabilidad única. Los alquillos más largos son más o menos equivalentes en estabilidad a la oxidación. Aún cuando el ozono y la descarga de arco eléctrico degradan a los polímeros orgánicos, no atacan a los fluidos de silicio, gomas o elastómeros derivados con grupos metilo o fenilo.

Los grupos fenilclorados como tetraclorofenilsiloxanos copolimerizados con fluidos de dimetilsilicio, incrementan la lubricidad, dependiendo del número promedio de átomos de cloro por grupos fenilo y la proporción de tales grupos en los copolímeros.

Los fluidos de metiltrifluoropropilsilicio, cambian la viscosidad rápidamente con la presión y por consiguiente muestran buenas propiedades lubricantes, lo mismo que los fluidos metilalquilo, donde el alquilo es octilo o tetradecilo.

La incorporación de unidades siloxano con  $Si-OH$ , particularmente  $(CH_3)(H)SiO$  afectan las propiedades físicas de los fluidos. Lo más importante es el incremento

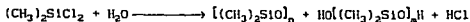
en la reactividad química y la buena repelencia a los residuos de agua. La capacidad de entrecruzamiento rápidamente incrementa la utilidad de polímeros que contienen hidruros de silicio en tratamientos de papel, textiles y en la cura por hidrosilación de elastómeros.

Los poliéteres se han introducido como sustituyentes por varios métodos. Los copolímeros son solubles en agua y tienen altos coeficientes de viscosidad-temperatura y mejor capacidad de transporte de carga como lubricantes que los polímeros  $(CH_3)_2SiO$ . Estos son de interés práctico a causa de sus propiedades surfactantes.

Otros polímeros modificados se han preparado e incluyen silicones amino, mercapto, carboxi, hidroxil, glicoxil y metacriloxialquilsustituidos. Tales organofunciones son incorporadas para obtener propiedades físicas y químicas específicas. Los fluidos aminoalquilsustituidos, por ejemplo, incrementan la solubilidad en agua. Son usados como ceras automotrices para aumentar la durabilidad y dar resistencia detergente a través de los enlaces con la película de pintura. Otros fluidos modificados funcionan como lubricantes textiles, suavizadores, antiestáticos e imparten resistencia a las manchas.

Los silicones organofuncionales se pueden usar como aditivos para mejorar la procesabilidad y desarrollo de ciertos termoplásticos orgánicos, resinas termoestables y elastómeros.

La manufactura de fluidos de silicón requiere el suministro de varios clorosilanos difuncionales purificados por destilación fraccionada. En algunos casos la purificación se dificulta por la presencia de coproductos de ebullición. Por ejemplo, el dimetildiclorosilano se obtiene altamente puro (99.9%) usando más de 100 platos en la columna de destilación para eliminar el metiltriclorosilano, el cual hierve sólo 4° C más abajo. Un control menos riguroso de las impurezas da como resultado una variedad indeseable de las características de viscosidad de los fluidos finales, específicamente, la trifuncionalidad conduce a ramificaciones y comportamiento newtoniano. Los procedimientos de hidrólisis más simples y versátiles en el proceso por lotes, son aquellos en los cuales una mezcla de clorosilanos se adiciona al agua con agitación. La hidrólisis genera cloruro de hidrógeno, el cual se disuelve exotérmicamente con un exceso de agua.



Si sólo están presentes cantidades estequiométricas de agua, el HCl gaseoso se

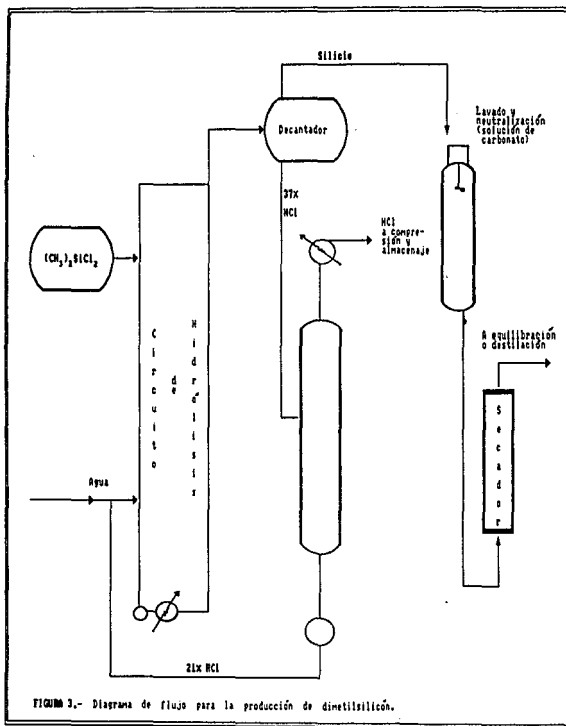
desprende y la reacción general es endotérmica. Los aceptores de ácido, tales como el bicarbonato de sodio pueden usarse para neutralizar al HCl y proveer un medio neutro conducente a la formación y estabilización de grupos silanol terminales. El HCl concentrado facilita la separación del siloxano y la fase acuosa ya que la gravedad específica de la fase siloxano es muy cercana a la del agua.

El hidrosilato, después de la separación, se lava con agua o una solución de bicarbonato neutralizante y se seca pasándolo a través de un medio adsorbente como la tierra de batán. Este se toma para posteriores procesos, tales como equilibración con grupos terminadores de cadena.

En el esquema de proceso mostrado en la figura 3, el HCl circula continuamente a través de un circuito de tubos resistentes a la corrosión, mientras que el dimetildiclorosilano se adiciona en uno de los puntos. A contracorriente de la entrada de clorosilano, una parte de la mezcla circulante es retirada en una cámara de precipitación y separadas las fases ácida y de siloxano. Sistemas de centrifugación o membranas hidrofílicas-hidrofóbicas mejoran la separación. Los siloxanos se neutralizan pasándolos a través de una solución de carbonato y son almacenados para posteriores procesos. Si el ácido clorhídrico efluente es más concentrado que la composición azeotrópica (21%), éste puede destilarse para producir HCl gaseoso, el cual puede secarse y convertirse a triclorosilano por la reacción con silicio o usarse en la manufactura de cloruro de metilo, cerrando el ciclo del cloro. El agua producida, o la solución azeotrópica resultante de la destilación del HCl, se adiciona al circuito de la hidrólisis, para mantener la proporción necesaria de reactivos en el sistema. Debido a que el medio es muy corrosivo, el equipo para la hidrólisis es generalmente vidriado o de plástico, química y térmicamente resistentes.

La segunda etapa en la preparación de fluidos finales es una equilibración de unidades triorganosiloxi con oligómeros difuncionales lineales y cíclicos para producir moléculas lineales terminadoras de cadena, las cuales son estables en posteriores transposiciones<sup>4</sup>

Muchos tipos de grasas se obtienen de mezclas de fluidos de silicón y cargas para grasas aislantes y repelentes al agua por medio de sílica. El fluido puede ser dimetilsilicio solo o copolimerizado con metilfenilo, metiltrifluoropropilo o metilalquilsilicio. Para grasas lubricantes la carga es generalmente jabón de litio y los fluidos preferidos son silicones de metilfenilo, fenilmetilclorados o metiltrifluoropropilos, siendo muy buenas las propiedades eléctricas de las grasas con carga de sílica. Tales compuestos dieléctricos son maniobrables a bajas





temperaturas y no tienen un punto de vertido parecido a las grasas con cargas de jabón. Las grasas lubricantes varían en propiedades dependiendo del fluido y del espesante. Tienen amplio rango de temperatura de servicio (-70 a 230° C); puntos de vertido de 200 a 250° C dependiendo del jabón; baja velocidad de evaporación, derrame y pérdida de peso al vacío. Las grasas basadas en fluidos con buenas propiedades lubricantes son capaces de prolongar el funcionamiento arriba de los 200° C.

Emulsiones de fluidos de silicón en agua son vehículos para la aplicación de pequeñas cantidades de silicón a textiles, papel y otras superficies. Las concentraciones van de 20 a 60% en peso de silicio, excepto para agentes controladores de espuma, los cuales pueden contener pequeños porcentajes en peso como el 10% y usan varios emulsificadores. Las propiedades de los fluidos de silicón comerciales se dan en la tabla 7.

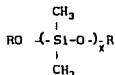
TABLA 7.- Propiedades de fluidos de silicón

$(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ x Mol	Copolímero de silicón	Viscosidad a 25°C $\text{mm}^2/\text{s}$	Densidad $\text{gr}/\text{cm}^3$	punto de escurri- miento °C	Temp. de inflamación °C	Conductivi- dad térmica $Q/(\text{m}\cdot\text{s})$	Resistencia eléctrica $\text{KV}/\text{cm}$
100	ninguno	10	0.940	-73	210	1.3	1.4
100	ninguno	100	0.960	-55	202	1.5	1.4
100	ninguno	1000	0.974	-50	215	1.6	1.4
100	ninguno	10000	0.975	-47	215	1.5	1.4
100	ninguno	100000	0.978	-40	215	1.5	1.4
50	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)\text{SiO}$	125	1.07	-45	202	1.4	1.3
91.2	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$	50	0.99	-73	202	1.4	1.3
91.2	$\text{CH}_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$	100	0.99	-73	203	1.5	1.3
95.6	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$	100	1.00	-73	202	--	1.4
100	Tetracloro- fenil- siloxano.	70	1.045	-73	200	1.5	--
0	$\text{CH}_3(\text{NO})\text{SiO}$	25	0.98	--	--	--	--
0-10	$\text{CF}_3(\text{CH}_2)_3\text{SiO}$	300	1.25	-48	--	--	--
52	$(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{1.5}$	50	0.972	-64	215	--	1.4

## VI. ELASTOMEROS DE SILICON

Los polímeros de silicón entrecruzados de peso molecular apropiado proveen propiedades elastoméricas. Las cargas incrementan la resistencia a través de reforzamientos, las cargas extendidas y los aditivos, como antioxidantes, promotores de adhesión y pigmentos, proporcionan propiedades específicas.

Muchos sistemas de curado (entrecruzamiento) se han desarrollado comercialmente para elastómeros de silicón. Los diferentes elastómeros se distinguen convenientemente por sus sistemas químicos de curado y pueden clasificarse por las condiciones de temperatura necesarias para una cura apropiada. La mayoría de las composiciones se basan en los polidimetilsiloxanos:

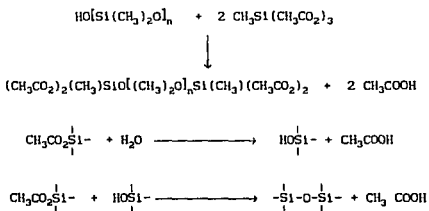


R está determinado por la química del sistema de curado, puede ser hidrógeno, un radical orgánico o un radical alilo. El radical sililo puede contener grupos reactivos simples o múltiples como grupos vinilo o alcoxilo. Pequeñas cantidades de reactivo funcional se presentan algunas veces en la cadena en unidades tales como  $(\text{CH}_2\text{CH})(\text{CH}_3)\text{SiO}$ . El valor de x varía principalmente con el tipo de producto. Para los productos RTV, x está entre 200 y 1,500; para productos curados por calor x está entre 3,000 y 11,000.

Los elastómeros de silicón RTV (ROOM TEMPERATURE VULCANIZING), se suministran

como hules no curados de consistencia líquida o pastosa. Se basan en polímeros de peso molecular promedio y viscosidades de entre 100 y 1,000,000 mm<sup>2</sup>/s a 25° C. El curado se basa en reacciones químicas que incrementan el peso molecular y proporcionan entrecruzamientos; los catalizadores aseguran el control del curado. Los hules de silicón RTV están disponibles en dos modificaciones. Las reacciones de curado de productos de un componente son provocadas por la exposición a la humedad atmosférica. Los productos con dos componentes se obtienen con la mezcla de los dos componentes, uno de los cuales contiene al catalizador agregándose por separado cada uno de los componentes.

Los fluidos con grupos terminales silanol se emplean para productos de más de un componente. Los productos más ampliamente usados son curados por reacciones que incluyen acetoxisilanos:



El curado es acelerado y controlado por catalizadores, especialmente jabones de estaño. Los procedimientos de curado se desarrollan por rompimiento hidrolítico del grupo aciloxi del silicio, seguidos por la condensación del grupo silanol formado con otro silicón aciloxi y así sucesivamente. La evaporación del subproducto ácido conduce la reacción hacia su terminación.

Otros sistemas de curado se desarrollan similarmente, pero emplean diferentes agentes silano para el curado?<sup>o</sup>

Los hules RTV de un componente se fabrican mezclando los polímeros, cargas, aditivos, agentes de curado y catalizadores. La mezcla es empacada para protegerla de la humedad, la cual puede provocar la cura. El tiempo requerido para el curado depende del sistema de cura, de la temperatura, humedad y espesor de la capa de silicón. Bajo condiciones normales de temperatura la superficie adquiere

consistencia en 15-30 min.; una capa de 0.3 cm de espesor se cura en menos de un día. A medida que el curado progresa, la resistencia se desarrolla lentamente en cerca de tres semanas.

La viscosidad original de estos materiales RTV depende principalmente de los componentes del polímero y de la carga. La carga, las propiedades originales del polímero y la densidad de entrecruzamiento afectan la resistencia final del elastómero totalmente curado; la mayoría de los productos comerciales se basan en polidimetilsiloxanos. Los polímeros con sustituyentes diferentes al metilo modifican y mejoran ciertas propiedades, por ejemplo, los grupos trifluoropropilo mejoran la resistencia a los solventes. Algunos productos se componen con rellenos y aditivos para ser vertidos y otros para ser tixotrópicos. Los sistemas de polidimetilsiloxano rellenos de sílica, carentes de pigmentos y otros aditivos se curan para formar gomas translúcidas.

Los hules de silicón RTV de un componente se usan principalmente en adhesivos y aislantes. Otros usos incluyen sellados, recubrimientos protectores y encapsulantes. Muchas formulaciones suministran autoenlaces con la mayoría de los metales, vidrio, cerámica, concreto y plásticos. Las propiedades se muestran en las tablas 8 y 9.

TABLA 8. PROPIEDADES DE CURADO DE HULES DE SILICON RTV TÍPICOS<sup>78</sup>

Propiedad	Un componente		Dos componentes	
	Multiuso	Selladores de construcción	Adhesivos selladores	Compuestos de moldeo
Dureza, orilla A	30	22	50	60
Esfuerzo de tensión, Mpa	2.4	1.0	3.4	5.5
Elongación, %	400	850	200	220
Esfuerzo al desgarre, J/cm <sup>2</sup>	0.80	0.35	0.52	1.75

Se han reportado enlaces con aluminio con un esfuerzo cortante de 200 lb/pulg<sup>2</sup> y esfuerzo de desgarre de 20 lb/pulg<sup>2</sup>; se forman buenos enlaces con cobre y resinas acrílicas. Los enlaces pueden mejorarse aplicando un *primer* al sustrato. Estos *primers* son soluciones de silanol reactivos que secan sobre el sustrato, permitiendo que un silicón modificado se enlace a la superficie. La resistencia del enlace se desarrolla a medida que la cura RTV progresa y puede requerir de 2 a 3

semanas.

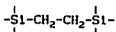
Los hules de silicón RTV de dos componentes están disponibles en un amplio rango de viscosidades iniciales, desde las más bajas y fácilmente escurribles de 100 mm<sup>2</sup>/s hasta las más altas de consistencia pastosa de arriba de 1,000,000 mm<sup>2</sup>/s a 25° C.

TABLA 9. PROPIEDADES TERMICAS Y ELECTRICAS DE ELASTOMEROS DE SILICON CURADOS<sup>79</sup>

Propiedad	Rango típico
Rango útil de temperatura	-60 a 200 ° C
-Con estabilizadores térmicos	-110 a 250 ° C
Conductividad térmica	1.7 a 3.4 W/(mK)
Coefficiente de expansión térmica por	3.5 x 10 <sup>-5</sup> ° C
Resistencia dieléctrica	20 V/μm
Constante dieléctrica a 100 Hz	3.5 a 4.5
Factor de disipación a 100 Hz	0.01 a 0.02
Resistividad de volumen	10 <sup>14</sup> a 10 <sup>15</sup> W cm

A pesar de la importancia comercial de los productos basados en estos sistemas de curado RTV, han sido pocas las publicaciones relacionadas con su química.

Aunque en los otros sistemas de curado para hules RTV los entrecruzamientos se establecen por la formación de nuevos enlaces siloxano por medio de reacciones de condensación, las reacciones de hidrosilación crean puentes de etileno entre las cadenas del polímero



A temperatura ambiente, la cura requiere varios días, pero se efectúa generalmente a elevadas temperaturas (50-100° C). El control de la contaminación es importante debido a que el catalizador puede ser envenenado; el agua y los alcoholes reaccionan con Si-H en presencia de este catalizador



Esta reacción también se puede usar para producir hule espuma. Tales materiales formulados como retardadores de flama, se emplean en la construcción de muros para impedir la propagación del fuego.

Los hules de silicón RTV son extensamente usados en aplicaciones de encapsulado y moldeo, así como para la unión, sellado, cubrimientos de protección y aislantes

eléctricos.

Equipos de proceso por lotes para compuestos RTV incluyen mezcladores verticales de paletas sobrepuestas con cuerpos o láminas intercambiables, las cuales pueden reducirse para la transferencia de productos o limpieza. Se les conoce como mezcladores de cambio de hoja. Los ciclos de mezclado pueden ser tan grandes como en los mezcladores de masa debido a que la baja viscosidad de los polímeros empleados ofrece menor resistencia y retrasa el elevado corte necesario para la desaglomerización de las cargas agregadas y logran buena dispersión del polímero.

Aunque las formulaciones varían ampliamente, una formulación de acetoxisilano curado de un componente puede tener la composición aproximada dada en la tabla 10.

Como ejemplo, el polímero de silicón puede ser un polimetilsiloxanosilanol-terminado con una viscosidad de 10,000 mm<sup>2</sup>/s, el relleno de reforzamiento es la sílica evaporada y el catalizador el dilaurato de dibutilestaño. Como aditivos, se pueden usar fluidos silanolfuncionales de bajo peso molecular. Tales fluidos tienen valores de viscosidad de menos de 200 mm<sup>2</sup>/s y pueden contener algunas ramificaciones; el grupo hidroxil está presente entre un 0.1 y un 8%. Para formulaciones de dos componentes, cada parte puede contener varias proporciones de carga y de polímero. La segunda parte contiene al catalizador de curado y posiblemente al agente de entrecruzamiento y los pigmentos. Para un diseño adecuado del compuesto, las proporciones de la primera y segunda partes que se usan pueden ajustarse para un correcto manejo y medición (de una a 20 partes de la primera por cada parte de la segunda). La molienda en un molino de tres rodillos puede ser necesaria para romper los últimos rellenos aglomerados, especialmente cuando se usan óxidos sintéticos u otras cargas duras.

TABLA 10. FORMULACION DE CURADO DE ACETOXISILANO<sup>57</sup>

Componente	Partes por peso
Base	
Polímero de silicón	100
Carga de refuerzo	20
Aditivos	15
Pigmentos	1
Agentes de curado	
Metiltriacetoxisilano de entrecruzamiento	5
Catalizador	0.1

En procesos continuos se puede usar un extrusor desvolatilizador para materiales RTV. Los ingredientes se incorporan en puntos precisos en la corriente de producción para obtener el grado de dispersión deseado y la reacción química deseada. Los compuestos base y la adición posterior del catalizador para formulaciones de un componente pueden combinarse en un solo proceso. Los procesos continuos permiten un mejor control de las variables. Un proceso de ciclo cerrado se ilustra en la figura 4<sup>56</sup>

Los productos RTV de un componente se empaican en rollos con forros y sellos bloqueadores de la humedad. Muchos de estos productos se empaican con equipo automático dentro de tubos o cartuchos para distribuirlos a líneas de ensamble o de inyección, en construcción o para uso doméstico.

Muchos elastómeros RTV de dos componentes pueden curarse ventajosamente a 50-150° C. dependiendo del futuro uso del producto, pero siempre el RTV es característico. Las composiciones de RTV curadas por hidrosilación pueden modificarse con inhibidores para favorecer el sistema de curado por calor. Algunos inhibidores son compuestos volátiles de vinilo o acetilénicos que son expelidos a elevadas temperaturas. Estos inhibidores volátiles pueden formar una bolsa de vapor que rompe la integridad de la goma curada y estropea su superficie. Ejemplos incluyen nitrilos olefínicos, los cuales forman complejos con el catalizador de platino que son rotos por el calor. Los inhibidores tales como trialilsocianurato libera el catalizador a elevadas temperaturas, pero no son volátiles y son rápidamente incorporados dentro del elastómero curado. Tales productos inhibidos se usan en aplicaciones con grandes tiempos de residencia (10-100 h), son necesarios después mezclar los dos paquetes y donde la opción de curado por calor está disponible para realizar la cura en menos de una hora y en ocasiones en minutos o segundos. Sus aplicaciones son: moldeo por inyección líquida, hornos electrónicos y operaciones de recubrimiento.

Los hules de silicón se encuentran disponibles comercialmente como gomas, gomas de rellenos reforzadoras, dispersiones y compuestos catalizados y no catalizados; los últimos ya están listos para su uso. Las dispersiones o pastas son agitadas con solventes tales como xileno. Las siguientes gomas están disponibles comercialmente: de uso general (metil y vinil), de alta y baja temperatura (fenil, metil y vinil), baja concentración (desvolatilizada) y resistentes a los solventes (fluorosilicónes).

La consistencia de las gomas no curadas varían desde una masilla dura hasta un

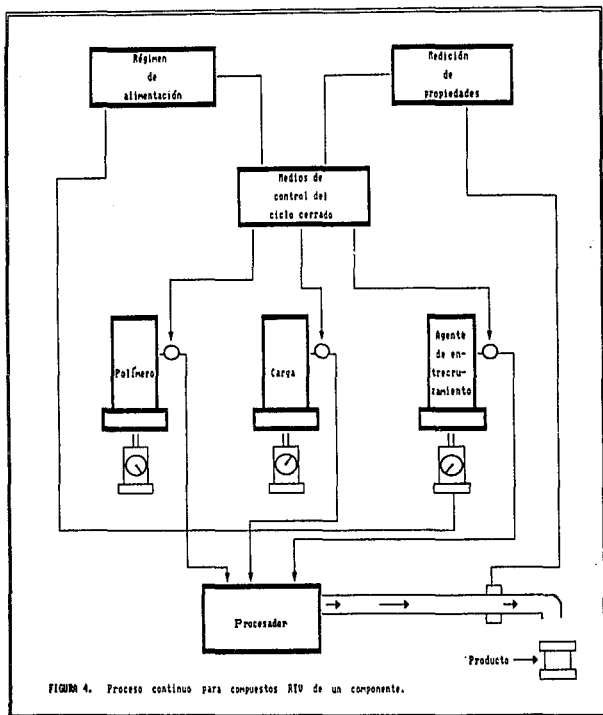


FIGURA 4. Proceso continuo para compuestos RIV de un componente.



plástico duro y deformable. Estos contienen cargas reforzantes que tienden a espesarse y desarrollar la estructura durante su almacenaje. Aditivos tales como el agua, difenilsilanolol, dimetilpinacilsilano o fluidos de silicón inhiben el espesamiento.

Las propiedades de los hules fabricados dependen de la goma, la carga, el catalizador, los aditivos, el solvente y sus proporciones. Un alto contenido de carga incrementa la dureza, la resistencia a los solventes y reduce la elongación.

Las propiedades también dependen de la minuciosidad del mezclado y del grado de remojo de la carga por la goma. Las propiedades cambian a medida que progresa la cura y se estabiliza por volatilización.

Antes de ser usadas, las mezclas de gomas son refrencadas. Se agrega el catalizador y la mezcla se muele primeramente en un molino para gomas hasta que los componentes se unan en láminas lisas y continuas que son fácilmente maniobrables. Actualmente se han compuesto cientos de formulaciones. Una fórmula se diseña para obtener algunos requerimientos u operaciones especiales, las formulaciones se clasifican de acuerdo con la tabla 11.

TABLA 11. Propiedades de las diferentes clases de hules de silicón.

Clase	Esfuerzo	Elon-	Compresión	Rango útil de		Esfuerzo de razgado
	de tensión	gación	a 150 °C	temperatura °		
	Kpa.	X	Para 22 h	Mínimo	Máximo	J/cm <sup>2</sup>
Multiuso	4.8-7.8	100-400	15-50	-60	260	0.9
A baja compresión.	4.8-7.8	80-400	10-15	-60	260	0.9
Baja temperatura.	5.5-10.3	150-600	20-50	-100	260	3.1
Alta temperatura.	4.8-7.3	200-500	10-40	-60	315	---
Cables y alambres	4.1-10.3	100-500	20-50	-100	260	---
Resistencia a los solventes	5.8-7.8	170-225	20-30	-60	232	1.3
Retardadores de flama.	9.6-11.8	500-700	-- --	---	---	2.8-3.8

La goma de silicón generalmente se cura calentando el polímero de reforzamiento con un generador de radicales libres como el peróxido de benzolío. El mecanismo predominante para elastómeros de polidimetilsiloxano parece ser uno en el cual el hidrógeno se elimina de los grupos metilo y los radicales libres resultantes se acoplan para formar puentes  $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$ .

El curado también se afecta por radiaciones gamma o radiación de electrones de alta energía, la cual causa rompimiento de todos los tipos de enlaces, incluyendo  $\text{Si-O}$ , las reacciones de cura importantes son aquellas que incluyen  $\text{Si-C}$  y  $\text{Si-H}$ , el desprendimiento de hidrógeno, metano, etano y los puentes entre las cadenas se forman por la recombinación de los radicales generados. Estos puentes incluyen  $\text{Si-CH}_2\text{-Si}$ ,  $\text{Si-Si}$  y tal vez  $\text{Si-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$ . Una dosis absorbida de  $3 \times 10^6 - 5 \times 10^6$  Roentgen se requiere para una cura efectiva, resultando fragmentos no acidificados en el polímero. La cura por radiación puede usarse para secciones delgadas, pero los electrones de alta energía penetran a una profundidad de sólo unos pocos milímetros.

Los componentes frescos de los hules de silicón mezclados, generalmente se moldean a  $100\text{-}180^\circ\text{C}$  y  $800\text{-}1,500$  Psi. Bajo estas condiciones, la cura térmica puede completarse en minutos. Los moldes usualmente se lubrican con una solución acuosa de 1 a 2% en peso de detergente común. En la manufactura de cables aislados, varillas, ductos, tubos y productos similares, los compuestos son sometidos a extrusión en un equipo estándar. El hule extrusado se calienta brevemente para adquirir sus propiedades, la vulcanización en aire caliente a  $450^\circ\text{C}$  o vapor de agua a  $40\text{-}100$  Psi por algunos minutos es suficiente. Las propiedades finales pueden desarrollarse por curado en horno o por vulcanización continua con vapor. Los ductos y mangueras pueden construirse a partir de fibras recubiertas por inmersión o por calandreado, estructuras complejas se pueden formar en mandriles, seguidos por una extrusión o por un forrado y posteriormente curándolas para producir grandes ductos. Las esponjas de hules de silicón se hacen con la ayuda de agentes sopladores de nitrógeno, los cuales producen una estructura de celda cerrada; la densidad de la espuma o de la esponja está entre  $0.4$  y  $1.0$   $\text{g/cm}^3$ .

Para el enlace de hules de silicón con otros materiales como metales, cerámica o plásticos, se usan *primers* como ésteres de silicato, pastas de silicón o silanos reactivos. Después de la evaporación del solvente y del montaje o curado de la primera superficie, los compuestos del hule se aplican y se curan bajo presión. Los hules de silicón autoenlazantes no requieren de *primers*.

Los hules de silicón se componen en mezcladores de pastas, mezcladores Banbury o molinos para hule de rodillos.

La secuencia de proceso es similar en todos los casos: adición de gomas, cargas, aditivos, pigmentos y catalizadores en el orden descrito; el rompimiento de aglomeraciones en las cargas, dispersión uniforme del relleno en la goma; el control de la temperatura y, en algunos casos la presión para la retención o eliminación de ingredientes volátiles y la prevención de la cura prematura.

Las formulaciones de hules curados por calor varían ampliamente, un compuesto común puede tener la composición dada en la tabla 12.

TABLA 12. FORMULACION DE HULES DE SILICON CURADOS POR CALOR<sup>56</sup>

Componente	Partes por peso
Polímero de silicón	100
Carga de refuerzo	30
Relleno no reforzante	70
Aditivos	10
Pigmentos	1

Las operaciones finales generalmente incluyen extrusión de compuestos curados por calor a través de una malla fina de 100-270  $\mu\text{m}$  para remover los rellenos aglomerados o las partículas extrañas. Esto requiere un extrusor tipo pistón o tipo tornillo capaz de generar presiones de 1,450-4,350 Psi.

Esta operación debe realizarse antes de agregar el catalizador y antes de que la temperatura y presión generadas en el extrusor puedan causar chamuscamientos o curas prematuras. Las planchas o láminas del hule final se empacan en tiras o carretes para permitir alimentaciones continuas al equipo de extrusión del consumidor.

Después de que se catalizó el hule curado por calor, se extrusa, se moldea y se le da forma.

Los rellenos de refuerzo para elastómeros de silicón son sílicas finamente divididas hechas por procesos en fase vapor o vía húmeda. Los procesos gaseosos proporcionan un alto grado de reforzamiento; el tamaño de partícula debe ser pequeño. El diámetro de partícula será cercano a la longitud de una cadena de polímero totalmente extendida; esto es, 1  $\mu\text{m}$  para la semireforzada y de 0.01-0.05  $\mu\text{m}$  para la fuertemente reforzada. Un tamaño fino de partícula no necesariamente

proporciona buen reforzamiento porque las cargas finamente divididas tienden a aglomerarse y son difíciles de dispersar.

Esta tendencia puede ser eliminada tratando la carga para darle un recubrimiento orgánico de sílica antes de mezclarlo con el polímero.

La hexametildisilazona  $[(CH_3)_2Si]_2NH$ , se usa como agente acoplante. El tratamiento de las partículas de sílica con vapores calientes de siloxanos cíclicos de bajo peso molecular tales como D<sub>3</sub>, D<sub>4</sub> o D<sub>5</sub>, reducen la aglomeración y previenen el prematuro endurecimiento crepé.

Los rellenos no reforzantes, tales como óxido de hierro o dióxido de titanio, pueden estabilizar y colorear el producto o bajar el costo por unidad de volumen. El negro de humo o las fibras de carbono proporcionan conductividad eléctrica.

Las gomas de sílicón comunes no rellenas, cuando se entrecruzan, son débiles y suaves con esfuerzos de tensión del orden de 50 Psi. La composición con la carga adecuada puede incrementar el esfuerzo de tensión tanto como 50 veces. La selección de la carga es por lo tanto extremadamente importante para aplicaciones donde se requiere resistencia.

El tipo de carga preferida para compuestos de sílicón incluyen sílica finamente dividida preparada por hidrólisis en fase vapor u oxidación de clorosilanos, sílica gel deshidratada, sílicas precipitadas, sílicas diatomáceas y sílicas naturales finamente divididas; titanía evaporada, alúmina y zirconio. Óxidos en grado pigmento, especialmente óxidos férricos, son extensamente usados como cargas para compuestos que están en atmósferas oxidantes. El óxido de hierro estabiliza al polímero contra la oxidación atmosférica y preserva las características elastoméricas, especialmente la elasticidad y deformabilidad, después de la exposición a temperaturas arriba de 300° C. El negro de humo ha tenido aplicaciones limitadas debido a su alto contenido de volátiles absorbidos, los cuales pueden conducir a nulas formaciones durante el curado. Algunos negros de mallas conductivas, reducen la resistividad del compuesto; se pueden usar cuando se desea una baja resistividad eléctrica menor que la del polímero. La conductividad puede incrementarse con altas concentraciones de rellenos conductores tales como grafito y polvos metálicos. Otros tipos de cargas incluyen carbonato de calcio, arcillas de silicatos y aluminatos. Los cargas y sus efectos sobre las propiedades de las gomas curadas por calor se muestran en la tabla 13.

TABLA 13. CARGAS APROPIADAS PARA POLIMEROS DE SILICON<sup>78</sup>

Carga	Tamaño de partícula		Reforzamiento producido en gomas de silicón	
	Diámetro medio $\mu\text{m}$	Área de superficie $\text{m}^2/\text{g}$	Esfuerzo de tensión Mpa	Elongación %
<b>Reforzante</b>				
Sílica aerogel	0.03	110-150	4.1- 6.9	200-350
Sílica evap.	0.018	175-200	4.1-12.4	200-600
Negro de acetileno	0.045	78-85	4.1- 6.2	200-350
<b>Semreforzantes y no reforzantes</b>				
Sílica diatomácea flux calcinada	1-5	< 5	2.7-5.5	75-200
Sílica diatomácea calcinada	1-5	< 5	2.7-5.5	75-200
Caolín calcinado	1-5	< 5	2.7-5.5	75-200
Carbonato de calcio precipitado	0.4	32	2.7-4.1	100-300
Sílica en grano	5-10		0.7-2.8	200-300
Oxido de zinc	0.3	3.0	1.4-3.5	100-300
Oxido de hierro	< 1		1.4-3.5	100-300
Silicato de zirconio			2.8-4.1	100-300
Dióxido de titanio	0.3		1.4-3.5	300-400

Las sílicas de superficie extremadamente grande usadas como cargas presentan los mismos problemas de manejo y almacenaje del negro de humo esponjado. Por lo general, las densidades de las sílicas evaporadas como se obtienen de la operación de evaporación son de 30-80 Kg/m<sup>3</sup>. Pueden incrementarse a 160-240 Kg/m<sup>3</sup> con compactación mecánica y de aereación, pero esta densidad requiere mayor área de almacenaje para un suministro aceptable. Actualmente se tratan de mejorar las técnicas de transportación.

Las propiedades de los elastómeros de silicón curados dependen de la temperatura, las películas de hules de silicón son permeables a los gases (tabla 14). El relleno y los entrecruzamientos reducen la permeabilidad.

La difusión de solventes dentro de los hules de silicón los hinchan, ablandan y los debilitan. El grado de hinchamiento depende del solvente y se ha relacionado con los parámetros del solvente y el hule.

Los elastómeros de silicón se muestran completamente hidrofóbicos al agua

líquida. Las soluciones acuosas interactúan con los hules de silicón con efectos variados. El agua por sí sola tiene pequeños efectos, no obstante, a elevadas temperaturas causa reblandecimiento y debilitamiento. Si el hule se calienta con agua en un tubo sellado, se convierte en un polímero pegajoso. Este es más fuertemente atacado por soluciones concentradas de ácidos o bases.

TABLA 14. PERMEABILIDAD DE ELASTOMEROS DE SILICON<sup>78</sup>

Tipo	Gas	Permeabilidad $\mu\text{mol}\backslash(\text{m. s. Gpa})$
Dimetilsilicón	CO <sub>2</sub>	1,090
	O <sub>2</sub>	200
	N <sub>2</sub>	93
	H <sub>2</sub> O	12,040
	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	3,010
Difenilsilicón	CO <sub>2</sub>	241
	O <sub>2</sub>	42
	N <sub>2</sub>	16
Fluorosilicón	O <sub>2</sub>	38
	N <sub>2</sub>	16
Nitrilosilicón	CO <sub>2</sub>	224
	O <sub>2</sub>	28
	N <sub>2</sub>	11

El calor sólo causa despolimerización y volatilización. Las velocidades con que ocurren estos dos fenómenos se incrementan apreciablemente arriba de 315°. El envejecimiento con calor causa varios cambios en el hule de silicón curado, los cuales se advierten en las propiedades a elevadas temperaturas o después de un descenso de temperatura. Calentando en aire a 125° C se reduce la elongación y se incrementa la dureza, pero no se afecta el esfuerzo a la tensión.

Las temperaturas de degradación del polisiloxano se dan en la tabla 15.

La vida de servicio estimada para los elastómeros de dimetilsilicón a elevadas temperaturas se muestra en la tabla 16.

Los compuestos de elastómeros de silicón contienen una variedad de ingredientes y pueden ser más estables a la degradación que los polímeros sin cargas y aditivos. La estabilidad a la oxidación depende de los grupos orgánicos suspendidos. El orden decreciente de estabilidad es: C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> > CH<sub>3</sub> > C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> > C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> > C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>(vinilo). Los hules de

silicón pueden quemarse, pero los residuos son silíceos más que carbonaceos, tienen alguna integridad estructural y no conducen la electricidad.

La radiación de electrones o la radiación gamma daña a los hules de silicón curados. La elongación se reduce, pero el esfuerzo a la tensión no se afecta considerablemente. Los hules de metilsilicón no son resistentes a la radiación gamma, la resistencia aumenta con el grado de fenilación.

TABLA 15 TEMPERATURAS DE DEGRADACION DE POLISILOXANOS<sup>7B</sup>

Silicón	Temperatura de oxidación en aire seco, °C	Temperatura de transposición en helio, °C
Etilmetilsilicón	240	345
Dimetilsilicón	290	435
Metilfenilsilicón	375	410
Copolímero dimetil- metilfenil		
74:26	300	420
44.5:55.5	350	415

Los elastómeros de silicón mantienen sus características a bajas temperaturas. En algunas formulaciones las propiedades físicas no se deterioran a -100° C. La sustitución de fenilo por algunos grupos metilo reducen la temperatura de endurecimiento medida al equilibrio térmico. Un copolímero de dimetilsiloxano con 7.5% mol de dimetilfenilsiloxano exhibe una temperatura de equilibrio o de endurecimiento de -113° C, comparada con -39° C para el dimetilsiloxano puro.

TABLA 16. VIDA DE SERVICIO ESTIMADA DE HULES DE SILICON<sup>7B</sup>

Temperatura °C	Años
90	40
121	10-20
150	5-10
200	2-5
250	0.25
315	0.04

La deformación permanente ocurre cuando el hule se comprime a elevadas temperaturas. Esto se debe en gran medida a la relajación de tensión causada por la transposición de enlaces químicos, esto es, el enlace Si-O-Si se rompe y se reforma. La velocidad a la cual esto ocurre depende de la temperatura, del catalizador y del agua. Las propiedades de los elastómeros de silicón, así como su importancia para varias aplicaciones se dan en la tabla 17.

Los polidimetilsiloxanos se han usado como modelos para estudiar las dependencias de las propiedades elásticas sobre las características estructurales. El objetivo, por supuesto, es un mejor entendimiento de la elasticidad de los hules afines.

TABLA 17.- Propiedades de los elastómeros de silicón relativas a sus aplicaciones

APLICACION	ESTABILIDAD TERMICA	COMPRESION	FLAMABILIDAD	FLEXIBILIDAD a BAJA TEMPERATURA	INACTIVIDAD QUIMICA	INACTIVIDAD BIOLÓGICA	BAJO TEMPERATURA DE CURADO	RESISTENCIA a LOS SOLCUMIENTOS	ADHESION AL VIDRIO Y METALES	DURABILIDAD a LA INTERPERIE y AL TIEMPO
Aislantes eléctricos	x	x	x	x			x			x
Sellos de aeronáutica	x	x	x	x				x	x	x
Aislantes electrónicos		x			x	x			x	x
Encapsulantes	x		x		x		x		x	x
Componentes mecánicos	x	x		x				x	x	x
Materiales de construcción			x	x		x	x		x	x
Protección térmica	x		x	x	x		x		x	x
De consumo y uso personal					x	x	x		x	x

NOTA: La "x" dentro del cuadro significa que el material presenta la propiedad indicada arriba.



Los cuatro principales fabricantes de silicones en los Estados Unidos incluyen a la Dow Corning, la General Electric, Union Carbide y Wacker Silicones (propietario de Stauffer-Wacker Silicones); grandes productores se encuentran en Gran Bretaña, Francia, Alemania, Japón, la CEI, y pequeñas manufactureras en Bélgica, Italia y Checoslovaquia.

La producción mundial de silicones fue estimada en  $4.5 \times 10^6$  toneladas anuales en 1986 aportando Estados Unidos aproximadamente la mitad del total. El precio promedio para estos productos en Estados Unidos (1984-1988) fue de \$ 3-6/Kg para fluidos y resinas y de \$ 6-9/Kg para elastómeros, esto implica que el total de ventas mundiales fue de aproximadamente tres billones de dólares anuales.

La producción de silicones se ha incrementado notablemente a través de los años. La producción mundial en 1950, estimada en 1,000 toneladas, creció a cerca de 100,000 toneladas en la mitad de los años setentas; el crecimiento sigue siendo fuerte. El crecimiento anual esperado a través de los años noventa es de alrededor del 10% en los Estados Unidos y Japón y mayor en Europa Occidental. Los precios típicos para los fluidos de silicón básicos (aceites de dimetilsilicones) fueron de \$ 11/Kg en 1950 y arriba de \$ 5/Kg en 1970 y actualmente son del orden de \$ 3/Kg a granel. Esta historia de los precios, en un medio de inflación, refleja un impresionante aumento en la productividad, la cual ha abierto nuevas áreas de mercado a través de costos más competitivos, incluso inferiores, con respecto a otros materiales orgánicos. Muy importante ha sido durante este tiempo, un constante flujo de innovaciones tecnológicas y de nuevos productos.

Los productos de silicón incluyen como básicos a los fluidos (50-55% en peso), a las resinas (5-10% en peso) y a los elastómeros (40-45% en peso). Otros productos como emulsiones, grasas, adhesivos sensibles a la presión y las dispersiones se obtienen a partir de estos tres básicos; los organosilanos, de creciente importancia, se cotizan como fluidos, químicos o silanos por la mayoría de los productores.

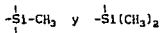
Arriba de 1,000 productos diferentes de silicón se encuentran disponibles comercialmente con un gran número de grados equivalentes. Es muy común nombrar a los productos con un nombre genérico, como fluidos de silicón, hules de silicón, etc. El nombre de algunas marcas de la General Electric son: lubricantes Versilube y sellos de construcción Silglaze. De la Dow Corning se pueden mencionar los tratamientos de concreto y de albañilería Dri-Sil, el lubricante especial Molykote y los recubrimientos finales Syl.

## VII. ANALISIS<sup>90</sup>

El análisis químico de silanos, oligómeros de silicón y polímeros refleja las propiedades características del silicio y su influencia en estas estructuras.

La espectrometría de masas y la cromatografía se usan ampliamente para identificar y medir los silicónes volátiles y los silanos intermediarios. Un estudio reciente usó un análisis cromatográfico capilar de alta resolución con un índice de retención tan bueno como el que se obtiene en espectrometría de masas e identificó aproximadamente 40 componentes de oligómeros en la mezcla de copolímeros de siloxanos. La cromatografía de permeación líquida y géllica se ha usado para determinar la distribución de los pesos moleculares en los polímeros de silicón y como técnicas de preparación para fracciones de bajo peso molecular. Los pesos moleculares se pueden determinar midiendo la viscosidad intrínseca o, en el caso de polímeros lineales, a partir del aumento de viscosidad.

La espectroscopia IR y la UV son útiles para establecer la composición química. Las bandas de absorción IR de siloxanos pueden usarse para determinar el silicio o los silicatos de una mezcla. El espectro UV es útil para los recubrimientos de fenil y vinilsiloxanos; algunos grupos, tales como silanoles, se observan más rápidamente en la cercanía de la región IR. Los silicónes se determinan e identifican interpretando su espectro IR o UV; los grupos



absorben a 1,259 y 800  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente y el Si-O-Si a 1,010-1,110  $\text{cm}^{-1}$ . La relación de grupos fenilo o metilo se determina midiendo la intensidad de las bandas

del  $-\overset{|}{\text{Si}}\text{CH}_3$  y del  $-\overset{|}{\text{Si}}\text{C}_6\text{H}_5$  a 1,263 y 1,435  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente.

Los fenilsilicones también absorben a 260 y 272 nm en el UV, el Si-H se determina por absorción IR a 2,100-2,250  $\text{cm}^{-1}$ . La concentración de metiltriacetoxisilano en selladores RTV se monitorea en línea por espectroscopía láser IR.

La espectroscopía de resonancia magnética nuclear del  $\text{H}^1$ ,  $\text{C}^{13}$  y  $\text{Si}^{29}$  es una importante herramienta para el análisis de composiciones de organosilicio. Los avances en la espectroscopía del  $\text{Si}^{29}$ , por ejemplo, han proporcionado nuevas maneras de mostrar los elementos estructurales de sistemas de siloxano complejos.

Los grupos especiales se determinan por reacciones químicas específicas. Por ejemplo, los clorosilanos se hidrolizan y el halógeno se determina por titulación con un álcali o nitrato de plata. Otros tipos de sustitución de halógenos pueden requerir métodos más drásticos de descomposición. El hidruro de silicio (Si-H) se determina de acuerdo al hidrógeno desprendido en una hidrólisis o alcoholisis catalizada por bases. El silanol se puede determinar midiendo el metano que se desprende al hacerlo reaccionar con un halogenuro de metilmagnesio; el agua es corregida por la reacción con hidruro de calcio, el cual si no se prepara especialmente no reacciona con el silanol. El agua y el silanol se determinan también separadamente por técnicas IR.

En papel, textiles o formulaciones, los silicones se determinan cuantitativamente calcinándolos y analizándolos como sílica por métodos de absorción atómica, por extracción con solventes o midiendo su absorción IR.

La estabilidad térmica, muy importante en la evaluación de los silicones, se monitorea por análisis termogravimétrico.

En los primeros días de la producción comercial, la composición de los clorosilanos se determinó por destilación analítica y por la determinación del peso de fracciones suplementado por análisis húmedo de cloro hidrolizable y medidas de la gravedad específica. Estos métodos fueron prontamente sustituidos por espectrometría de masas, la cual fue desplazada por la cromatografía de gases, técnica que comúnmente se prefiere.

Las pruebas de control de calidad de silicones emplean una combinación de medidas físicas y químicas que aseguran el funcionamiento satisfactorio del producto y su procesabilidad. Por ejemplo, además de las propiedades físicas comunes de los elastómeros curados, son importantes para el consumidor, la plasticidad de los hules curados por calor y la velocidad de extrusión de los elastómeros RTV bajo

condiciones estándar. Donde la aplicación del silicón incluye superficies activas, frecuentemente el único indicador confiable de su funcionamiento es la prueba de uso. De este modo, para agentes antiespumantes, se puede usar la medición de la reducción de espuma a la adición de una emulsión de silicón a la solución agitada de detergente común. Existen para su consulta, una gran cantidad de boletines, revistas, artículos de técnicas y procedimientos para silicones comerciales.<sup>1</sup>

## VIII. ASPECTOS AMBIENTALES Y DE SEGURIDAD<sup>2,9,17,90</sup>

Generalmente los silicónes no se consideran riesgosos. Muchas de las materias primas y los intermediarios, no obstante, son sustancias peligrosas con la posibilidad de un impacto adverso sobre el medio ambiente si no se los maneja adecuadamente. Las principales materias primas para la manufactura de organosilanos son el silicio metálico, el cobre (catalizador), el cloruro de metilo, el alcohol metílico y el ácido clorhídrico. También se usan cantidades considerables de clorobenceno, cloruro de vinilo y ácido acético anhidro. Se requieren también solventes orgánicos tales como tolueno, xileno, acetona, alcohol isopropílico e hidrocarburos alifáticos. La manufactura de un producto comercial requiere la integración de sistemas continuos en gran volumen y al final, operaciones de empaclado.

La manufactura de silicónes, por lo tanto, produce una colección de desechos que incluyen residuos y subproductos; la corriente de agua de desecho requiere, de esta manera, un tratamiento previo a la descarga.

La mayoría de los desechos líquidos y sólidos así como los gases de proceso se pueden incinerar. La combustión de silicónes da productos inofensivos, principalmente agua, dióxido de carbono y partículas de sílica; la combustión de clorosilanos produce HCl. Los gases producidos en la incineración necesitan purificarse con agua antes de expulsarlos a la atmósfera.

Otras corrientes de proceso de aguas de desecho, como las que provienen de los decantadores, lavadores y purificadores de gases, son a menudo altamente ácidas. El ácido clorhídrico, el principal subproducto de la manufactura de silicónes, se produce en grandes cantidades. La neutralización de este ácido da una gran cantidad

de cloruros disueltos. Estas aguas también contienen varios compuestos orgánicos y silicatos.

El cobre se elimina de las aguas de desecho por precipitación alcalina. Según parece, la eliminación completa se dificulta por la alta concentración de sólidos disueltos.

Como puede comprenderse, el tratamiento de aguas de desecho involucra una combinación de etapas que incluyen neutralización, precipitación, clarificación y algunos medios para eliminar materiales orgánicos. La purificación del aire con la incineración de los gases finales es una posibilidad. El tratamiento biológico se aplica en algunas circunstancias. Los silicatos residuales (aceites) se eliminan por un desnatamiento. Los sólidos recobrados por la clarificación son en su mayoría silicatos.

Los productores de silicatos en Estados Unidos han reducido sustancialmente las descargas contaminantes desde 1976, al mismo tiempo que la producción de silicatos se incrementa más del 200%. Las descargas generales a aguas superficiales ha disminuido 99% en cloruro de metilo, 84% en cobre, 55% en biológicos oxigenados y 12% en sólidos disueltos. Este logro está de acuerdo con las legislaciones referentes al agua.

Algunos sólidos de desecho provenientes de la industria de los silicatos no son peligrosos, incluyendo fragmentos de elastómeros y resinas. Los polvos del lecho de reacción producidos en procesos directos se pueden desactivar antes de desecharlos. Los clorosilanos residuales, incluyendo los residuos del proceso directo y las suspensiones, forman fácilmente un gel que se puede desechar después de la hidrólisis.

Los aceites de silicón no son significativamente biodegradables y no se les encuentra bioacumulados, no obstante, su persistencia es limitada. En el medio ambiente natural, los líquidos de metilsilicatos se pueden degradar en agua, dióxido de carbono, sílica u otros silicatos orgánicos.

La degradación ocurre en la superficie y la formación de una película delgada representa un requisito necesario. Las áreas superficiales tienden a maximizarse tan pronto como se dispersan en el medio ambiente. Como generalmente existe agua disponible, los enlaces siloxano se unen hidrolíticamente para formar pequeñas moléculas cíclicas o moléculas silanolfuncionales. Las arcillas presentes en muchos terrenos sirven como catalizador a medida que las moléculas comienzan a ser más solubles en agua y las especies cíclicas más volátiles. Eventualmente, los productos silanol son completamente miscibles en agua; también pueden formar sales y ser

sometidos a otras reacciones.

Otra ruta degradativa incluye la eliminación oxidativa de grupos metilo. Los radicales hidroxilo se forman en medio acuoso por la reacción del agua con el oxígeno atómico. El ión nitrato y el ozono son fuentes potenciales de este oxígeno atómico. Los radicales hidroxilo pueden estar presentes también en la humedad atmosférica. Se pueden unir a los enlaces Si-C, formando enlaces Si-O y liberando compuestos de carbono de la serie oxidativa del metano.

La degradación hidrolítica es mucho más rápida que la degradación oxidativa ambiental. Una película delgada de aceite de silicón en agua podría desaparecer en días. Los dimetilsilicones volátiles tienden a poseer una considerable estabilidad con la autooxidación en la atmósfera.

Los polidimetilsiloxanos generalmente no están vinculados a efectos fisiológicos dañinos. Los polímeros de alto peso molecular parecen ser biológicamente inertes y no son metabolizables. No son tóxicos, no causan coagulación ni se adhieren a los tejidos del cuerpo. Inclusive, los estudios no han encontrado evidencias de carcinogénesis o efectos reproductivos adversos en la sangre. Estas propiedades resultan del peso molecular, la incompatibilidad y estabilidad de los polímeros? Los materiales de bajo peso molecular pueden ser absorbidos biológicamente y tienen un bajo orden de toxicidad. Los polidimetilsiloxanos causan ocasionalmente irritaciones temporales en los ojos.

La mayoría de los compuestos de hules de silicón tampoco se consideran riesgosos y son resistentes a los cultivos de bacterias y hongos. El crecimiento bacterial se ha notado en pocos casos, probablemente lo causan compuestos no silíceos en la composición, tales como ácidos grasos.

El caracter inofensivo de los metilpolímeros es compartido por los polímeros alquil-, fluoroalquil- y fenilsustituidos. Ciertos oligómeros de bajo peso molecular de este grupo se sabe que son biológicamente activos. El compuesto cis-2,6-difenilhexametilciclotetrasiloxano, es un estrógeno activo y se ha usado como un agente antifertilizante y para el tratamiento del cáncer de próstata. Los trímeros y tetrámeros metilfenilo y metiltrifluoropropilo son biológicamente activos?7

Los silicones formulados pueden contener ingredientes tóxicos o irritantes. Algunos de los catalizadores metálicos u organometálicos presentes en resinas o hules RTV son tóxicos o irritantes en pequeñas cantidades, los subproductos de la cura de elastómeros sí son irritantes. Los emulsificantes o bactericidas usados para estabilizar a los elastómeros de silicón son potencialmente peligrosos, la mayoría de tales productos, no obstante, se formularon para satisfacer estándares de

seguridad. Los solventes empleados para soluciones de resinas de silicón son irritantes o flamables.

Los compuestos reactivos de organosilicio usados en la formulación de productos son ligeramente tóxicos. Por ejemplo, el metiltriacetoxisilano y el etilortosilicato se usan en pequeñas cantidades en elastómeros RTV y se consumen en la cura. La degradación térmica oxidativa puede conducir a la formación de formaldehído y fenol. Los trifluoropropilsilicones forman materiales tóxicos arriba de 280° C. De este modo, aunque los polímeros de silicón generalmente no tienen efectos fisiológicos adversos, no se puede considerar lo mismo para todos los productos de silicio bajo todas las condiciones.

Algunos compuestos simples de organosilicio muestran varios grados de actividad biológica, por ejemplo, el hexametildisiloxano tiene propiedades tóxicas similares a las de muchos solventes; el trimetilsilanol es un depresor del sistema nervioso central y el trimetoxisilano afecta a los ojos. Los llamados silatranos también son de interés a este respecto. Estos compuestos son complejos ciclo-triápticos pentacoordinados, formados por la reacción de trialcóxisilanos y trialcalconaminas.

Los silatranos aromáticos son altamente tóxicos. Los derivados menos tóxicos se han comenzado a evaluar como agentes cicatrizantes?

Los clorosilanos son compuestos peligrosos y deben tratarse como ácidos fuertes por el HCl liberado en la hidrólisis. El tetracloruro de silicio no es flamable, pero los organoclorosilanos sí lo son. Los puntos de inflamación en copa cerrada son -28° C para  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$  y de -9° C para el  $\text{CH}_3\text{SiCl}_2$ . Los siloxanos oligoméricos volátiles, formados por descomposición de los polímeros, son ligeramente flamables. En la hidrólisis o alcoholisis de compuestos que contienen Si-H se libera hidrógeno, el cual es peligroso tanto en flamabilidad como en generación de presión. Todos estos materiales pueden acumular cargas eléctricas estáticas.



## IX. APLICACIONES Y USOS

Los compuestos de los silanos son usados como agentes de siliación en química analítica y sintética. Varios de los reactivos desarrollados por la preparación de alcohol y ariloxisilanos por siliación de alcoholes y fenoles se pueden usar para siliatoaminas y otros compuestos que contienen hidrógeno reactivo. Frecuentemente la trimetilsiliación provee un método conveniente para la purificación de fenoles, polioles, azúcares, aminoalcoholes, esteroides, péptidos y otros compuestos que son difíciles de separar o purificar por otros medios; al igual que el trimetilclorosilano, en presencia de amoníaco o una amina como aceptor ácido; el metildisiloxano, una muestra de trimetilclorosilano y hexametiltrisiloxano, alquiltrimetilsilaminas, las N-arilmetilsilamidas y las bis(trimetilsilil)-acetamidas.

La siliación también se usa en la manufactura de drogas. La técnica enzimática para hacer ácido 6-aminopenicilánico a partir de la penicilina G o V puede reemplazarse por un proceso que utiliza metilclorosilanos como agentes bloqueantes, este proceso es ahora el más usado?

Otras aplicaciones incluyen el uso de mezclas reactivas de silanos como agentes de deshidratación<sup>52</sup> y los compuestos Si-H como agentes reductores<sup>53</sup> Ciertos organosilanos como el clorometiltrimetilsilano, son muy usados para transformaciones sintéticas en química orgánica; el clorometiltrimetilsilano se hace por la fotocloración de tetrametilsilano.

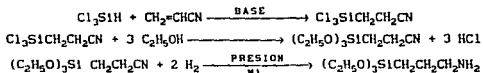
La copolimerización de monómeros de silano con monómeros orgánicos apropiados da copolímeros silicoorgánicos, tales como silicopoliamidas; estas se pueden formular para combinar las características deseables de los silicones con las de los

polímeros orgánicos. Además de proveer películas flexibles y fuertes que se adhieren a muchos sustratos, estas composiciones tienen excelentes propiedades de desprendimiento, resisten deformaciones a elevada temperatura, tienen buena resistencia al arco eléctrico y protegen a los sustratos de la corrosión.

Las poliolefinas pueden hacerse de la mezcla de reticulaciones por un injerto en ebullición con organosilanos hidrolizables tales como trialciloxisilanos, el injerto es fácilmente hecho en un extrusor con un peróxido como iniciador. La poliolefina injertada se coloca dentro del molde del artículo deseado y la reticulación se efectúa arriba de 80° C en presencia de agua. Este proceso se usa para aislar alambres y cables<sup>54</sup>

La aplicación más importante de los silanos reactivos es la formación de películas de silicón. Los silanos se pueden aplicar directamente depositándolos desde la solución o en forma de vapor. En la formación *in situ* de la película, algunos silanos reactivos quedan atados a la superficie, tal revestimiento de silicón se puede utilizar como impermeabilizante, protector de partes eléctricas, preventivo de formación de polvo silíceo o aglomeraciones y como mejorador de la capacidad de unión de las superficies.

Los agentes acoplantes de silanos, cuando son debidamente aplicados a las superficies de materiales inorgánicos, realzan notoriamente su compatibilidad con polímeros orgánicos. El 3-aminopropiltrietoxisilano se usa ampliamente como agente acoplante con plásticos epóxicos, fenólicos, amidas y demás relacionados. Estos se preparan comercialmente por las siguientes reacciones



Los silicones se usan ampliamente en la industria y en productos de consumo. Sus aplicaciones se basan en la efectividad de sus propiedades y en el costo. Ahorros en el ensamble, instalación y costos de mano de obra, combinados con la gran vida de servicio compensan cualquier interés cargado al precio. Algunas aplicaciones requieren de las propiedades únicas de los silicones, las cuales no se ofrecen en otros productos. Las propiedades notables de los silicones incluyen la estabilidad térmica y oxidativa, poca dependencia de las propiedades físicas sobre la temperatura; resistencia al medio ambiente, al ozono y a la radiación; baja tensión superficial; gran actividad superficial; buen poder de esparcimiento e inactividad química y biológica.

La química de los silicónes permite desarrollar un amplio rango de productos. Variando la estructura molecular o la formulación de los ingredientes, a menudo resultan diferencias en el funcionamiento de los productos. Algunas composiciones de dimetilsilicónes son adhesivas, mientras que otras actúan como agentes de desprendimiento. Las propiedades de los dimetilsilicónes se modifican sustituyendo al fenilo, vinilo o a las grandes cadenas alquilo por el metilo. Algunos fluidos de metilsilicio funcionan como antiespumantes, mientras que los fluidos similares que contienen grupos poliéter se usan como surfactantes para regular la estructura porosa de la espuma.

Los silicónes se usan como materiales de ingeniería y se incorporan como componentes o aditivos en otras composiciones. Los artículos fabricados a partir de hules de silicón curados por calor conservan sus propiedades físicas y eléctricas sobre un amplio rango de temperatura, desde -100 a 250° C. Los silicónes mejoran el flujo, la estructura de superficie y la resistencia al impacto de las resinas termofijas y termoplásticas y previenen la separación de pigmentos en las pinturas.

La ASTM (American Society for Testing and Materials) ha establecido estándares y métodos de prueba para fluidos de silicón (ASTM D2425), para geles de silicón (ASTM F881), para elastómeros de silicón (ASTM D2934), para polímeros de silicón (ASTM D3733) y para silicónes alquídicos modificados (ASTM D3733).

En aplicaciones médicas y quirúrgicas, los fluidos de silicón se usan contra los desordenes gástricos como antilflatulantes. El tratamiento de los vendajes para las heridas con fluidos de silicón evitan que se pegue a las llagas. Los fluidos de silicón mejoran la estabilidad y el saneamiento de los frascos de medicinas. Los frascos para plasma son tratados para evitar la coagulación de la sangre y protegerla de la humedad, facilitando su drenaje evitando el contacto con el frasco. Las partes de hule se usan para tubos quirúrgicos, los hules RTV se emplean para prótesis dentales. Los elastómeros de grado médico se usan para válvulas del corazón, partes para prótesis y lentes de contacto. Los materiales RTV se usan en los marcapasos y para cubrir sondas. El Dow Corning Center para la ayuda a la investigación médica, fundado en 1959 en Midland, Mich., es una valiosa fuente de información sobre usos médicos y quirúrgicos de los silicónes.

El rango de aplicación de los silicónes es extremadamente amplio, esto se ilustra en la tabla 17.

Muchos productos de silicón están protegidos por especificaciones militares y del gobierno federal de los Estados Unidos, tal como se muestra en la tabla 18.

TABLA 17. APLICACIONES DE LOS PRODUCTOS A BASE DE SILICON<sup>2</sup>

Fluidos	
Aditivos plásticos	Grasas
Fluidos hidráulicos	Coagulantes
Amortiguadores de vibración	Tratamientos para fibras
Agentes de separación	Aditivos para cosméticos
Antiespumantes	Productos de enfermería
Medios dieléctricos	Refrigerantes
Repelentes al agua	Abrillantadores
Surfactantes	Lubricantes
Resinas	
Barnices	Aislantes eléctricos
Pinturas	Adhesivos
Compuestos de moldeo	Adhesivos a presión
Recubrimientos protectores	Juntas de unión
Encapsulantes	Laminados
Hules RTV	
Selladores	Encapsulantes
Adhesivos	Aislantes eléctricos
Recubrimientos de moldeo	Vidriados
Empaques	Auxiliares quirúrgicos
Espumas	Partes de moldeo
Hules curados por calor	
Tubos y mangueras	Cables para bujías
Bandas	Extrusiones
Aislantes de cables	Implantes médicos
Auxiliares quirúrgicos	Laminados
Hules resistentes a combustibles	Gomas conductoras
Sellos de penetración	Recubrimientos
Partes moldeables	Espumas

TABLA 18. ESPECIFICACIONES MILITARES Y DEL GOBIERNO DE EE. UU. PARA SILICONES<sup>2</sup>

Producto	Especificación
Compuestos de hule	MIL-S-8660
Encapsulantes	MIL-S-83384
Fluidos	
Dimetil	AMS-2329*
Fenil clorados	MIL-S-8187
Resinas de cubrimiento	
Hules	
RTV	AMS-3362
	AMS-3364
	AMS-3365
	AMS-3366
	AMS-3367
	AMS-3332
Baja temperatura	AMS-3315D
Hojas	AMS-3320E
Resistentes al calor	AMS-3556C
Resistentes al aceite	AMS-3192
Espumas	AMS-3194A
	AMS-3195C
	AMS-3196C

\* Aeronautical Materials Specification

Los oligómeros de siloxano y los fluidos se usan en aplicaciones cosméticas. Las formulaciones de los antitranspirantes y desodorantes contienen oligómeros volátiles para formar una barrera contra la humedad. Tales productos no se sienten pegajosos o aceitosos. Los silicones en cremas o lociones para la piel proporcionan suavidad y protegen del jabón u otros ingredientes. Los productos para el cabello hechos con fluidos de silicón facilitan el manejo y proporcionan esplendor sin dejar una sensación aceitosa.

En la industria eléctrica y electrónica, los fluidos de silicón se usan como medios dieléctricos en transformadores, resinas para compuestos moldeables, los hules curados por calor en recubrimientos de cables o alambres y los silicones RTV como encapsulantes para proteger los circuitos delicados.

Las aplicaciones en la industria automotriz incluyen fluidos de silicón como líquidos de trabajo en sistemas de frenos hidráulicos, geles amortiguadores y selladores para instalación de parabrisas; los silicones RTV se usan también para fabricar empaques para operaciones automáticas, en las cuales un lecho de silicón se distribuye directamente sobre las partes, por ejemplo cubiertas de ejes, sellos de ventanas, ensambles finales y cárter del motor.

En la construcción, los silicones RTV sellantes se usan en las vidrieras en aplicaciones de sellado y para rellenar. Los sistemas de rociado sobre techos incluyen recubrimientos de hules de silicón sobre poliuretano o cualquier otro material base. En la construcción, los silicones mejoran la repelencia al agua y la protección contra el medio ambiente.

## X. CONCLUSIONES

Los avances tecnológicos y la problemática que implica utilizar recursos naturales no renovables en la manufactura de artículos de consumo y materiales diversos ha conducido al hombre moderno a buscar materiales que sustituyan, en gran parte, el uso exclusivo de petróleo, madera, resinas naturales y otros productos de origen natural como materias primas. Por esta razón, se concluye que el profesional de la química debe estar enterado de los avances que se logran a este respecto e integrarlos a su formación académica.

Las excepcionales propiedades físicas y químicas de los productos derivados del silicio han dado la pauta a un amplio campo de aplicación ya que su estabilidad térmica y oxidativa, así como su resistencia al medio ambiente, permeabilidad, flexibilidad y moldeabilidad hacen que se consideren como materiales física y químicamente resistentes, bastante útiles y durables en muchos medios.

La gran versatilidad de los procesos de moldeo y extrusión permiten obtener productos finales que se adaptan a las más diversas necesidades del usuario o fabricante final.

Muchas materias primas y sus intermediarios son sustancias peligrosas con la posibilidad de un impacto adverso sobre el medio ambiente si no se les maneja adecuadamente. Sin embargo, se concluye que los silicónes no son productos riesgosos o peligrosos.

Los silicónes no están vinculados a efectos fisiológicos dañinos, ya que son biológicamente inertes y no son metabolizables ni tóxicos, no causan coagulación ni se adhieren a los tejidos del cuerpo. Incluso, algunas formulaciones se han aplicado con éxito a la medicina.

Los silicónes se usan ampliamente en la industria y en productos de uso general. Sus aplicaciones se basan en la efectividad de sus propiedades y en el costo, ahorros en el ensamble, instalación y costos de mano de obra, combinados con la gran vida de servicio y su inactividad química y biológica.

Se usan también como materiales de ingeniería y se incorporan como componentes o aditivos en otros productos como fluidos, resinas y hules.

Todo el amplio rango de utilidad y aplicaciones de estos productos invitan al profesional de la química a conocer e investigar más al respecto, ya que su importancia ha revolucionado muchos campos de los materiales tradicionales.

#### REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Quezada Olguín Enrique; *Tesis F.E.S.C. U.N.A.M. "Silicones, su química y aplicaciones en la industria"* 025/86 (1986)
2. B.B. Hardman and A. Torkelson; *Encycl. Polym. Sci. Eng.* 15, 204-308, (1989)
3. F.S. Kipping and L.L. Loyd; *J. Chem. Soc.* 79, 449 (1901)
4. C.A. Burkhard and H.S. Booth; *Chem. Eng. News* 30, 4517 (1952)
5. J.E. Mark; *Macromolecules* 11, 627 (1978)
6. P.J. Flory, V. Crescenzi and J.E. Mark; *J. Am. Chem. Soc.* 86, 146 (1964)
7. A.C. Brook, F. Abdesaken, G. Gutokunst and K. Kallury; *Chem. Eng. News* 59, 18 (1981)
8. R. West, J.J. Flnk and J. Michl; *Chem. Eng. News* 59, 89 (1981)
9. E.G. Rochow and W.F. Gilliam; *J. Am. Chem. Soc.* 67, 963 (1945)
10. V. Bazant; *Pure Appl. Chem.* 13, 313 (1966)
11. B.B. Hardman and A. Torkelson Kirk-Othmer; *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed., Vol. 20, 85-93 John Wiley Sons, Inc. N.Y., (1982)
12. D.T. Hurd and E.G. Rochow; *J. Am. Chem. Soc.* 67, 1057 (1945)
13. W.J. Ward, and J.W. Flock; *Catalysis* 100, 240 (1987)
14. R. Calas; *J. Organomet. Chem.* 225, 117 (1982)
15. R.N. Meals; *Pure Appl. Chem.* 13, 141 (1966)
16. J.L. Speier, J.A. Webster and G.H. Barnes; *J. Am. Chem. Soc.* 79, 1974 (1954)
17. J.F. Hyde and A.L. Smith; *J. Am. Chem. Soc.* 82, 5854 (1960)
18. C.A. Burkhard; *J. Am. Chem. Soc.* 67, 2173 (1945)
19. L.H. Shaffer and E.M. Flanigen; *J. Phys. Chem.* 61, 1951, (1957)
20. H.J. Fletcher and M.J. Hunter; *J. Am. Chem. Soc.* 71, 2918, 2922 (1949)
21. S.A. Kipping and R. Robinson; *J. Chem. Soc.* 484 (1914)
22. C. Tamborski and H.W. Post; *J. Org. Chem.* 17, 1400 (1952)
23. M.M. Sprung and F.O. Guenther; *J. Polymer Sci.* 28, 17 (1958)
24. M.M. Sprung and F. Guenther; *J. Am. Chem. Soc.* 77, 4173 (1955)
25. A.J. Barry, W.H. Daudt and J.J. Domicone; *J. Am. Chem. Soc.* 77, 4248 (1955)
26. C.L. Frye and W.T. Collins; *J. Am. Chem. Soc.* 92, 5586 (1970)



27. J.F. Brown, Jr. and L.H. Vogt Jr.; *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4313 (1965)
28. L.H. Vogt, Jr. and J.F. Brown Jr.; *Inorg. Chem.* **2**, 189 (1963)
29. J.F. Brown Jr.; *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 4317 (1965)
30. J.F. Brown Jr.; *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 6194 (1960)
31. C.L. Frye and J.M. Klosowski; *J. A. Chem. Soc.* **93**, 4599 (1971)
32. J.F. Hyde; *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2166 (1953)
33. S.W. Kantor; *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2712 (1953)
34. W.T. Grubb and R.C. Osthoff; *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2330 (1953)
35. R. West and R.H. Baney; *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 6145 (1959)
36. L.J. Tyler; *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 771 (1955)
37. J.F. Brown and G.M.J. Slusarczuk; *J. Org. Chem.* **29**, 2809 (1964)
38. M.M. Sprung and F.O. Guenther; *J. Org. Chem.* **26**, 552 (1961)
39. C.W. Lentz; *Inorg. Chem.* **3**, 574 (1964)
40. R.L. Merker and M. J. Scott; *J. Polym. Sci. A 2*, **15**, 31 (1964)
41. E.W. Abel and A. Singh; *J. Chem. Soc.* 690 (1959)
42. K.A. Andrianov and A.A. Zhdanov; *J. Polym. Sci.* **30**, 513 (1958)
43. R.L. Vale; *J. Chem. Soc.* 2252 (1960)
44. R. Okawara and H. Sato; *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 1342 (1961)
45. W.D. English and L.H. Sommer; *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 170 (1955)
46. V.A. Zettler and C.A. Brown; *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 4616 (1957)
47. L.W. Breed and W.J. Haggert; *J. Org. Chem.* **27**, 257 (1962)
48. I.M.T. Davidson and C. Eaborn; *J. Organomet. Chem.* **10**, 401 (1967)
49. M.M. Sprung and L.W. Nelson; *J. Org. Chem.* **20**, 1750 (1955)
50. C.C. Sweeley and W. W. Wells; *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 2497 (1963)
51. J.F. Klebe and D. M. White; *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3390 (1966)
52. J.F. Klebe; *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5246 (1968)
53. M.P. Doyle and D.A. Koolstra; *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 3659 (1973)
54. D. Manteanu; *Polym. Mater. Sci. Eng.* **49**, 283 (1983)
55. P.J. DeJong and P.L. Kumler; *J. Chem. Educ.* **51**, 201 (1974)
56. O.W. Webster and D.A. Sogah; *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 5706 (1983)
57. D.A. Sogah and O.W. Webster; *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **21**, 927 (1983)
58. S.W. Kantor and R.C. Osthoff; *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5190 (1954)
59. A.M. Bueche; *J. Polym. Sci.* **15**, 105 (1955)
60. A.M. Bueche; *J. Polym. Sci.* **15**, 105 (1955)
61. W.I. Patnode and D.F. Wilcox; *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 358 (1946)
62. M.J. Hunter and J.F. Hyde; *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 667 (1946)
63. J.E. Brown; *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 931 (1965)
64. D.W. Scott; *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 2294 (1946)
65. R.C. Ostoff and A.M. Bueche; *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 4659 (1954)
66. D.T. Hurd and M.L. Corrin; *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 249 (1954)
67. W.T. Grubb; *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3408 (1954)
68. J.B. Carmichael; *J. Macromol. Chem.* **1**, 207 (1966)
69. A.R. Gilbert and S.W. Kantor; *J. Polym. Sci.* **40**, 35 (1959)
70. K. Kawazumi, H. Maruyama and K. Hashi; *J. Chem. Soc. Jpn. Ind. Chem. Sect.*, **66**, 628 (1963). *Chem. Abstr.* **59**:15391h (1963)
71. M. Morton, M.A. Delsz and E.E. Bostick; *J. Polym. Sci. Part A 2*, **21**, 513 (1964)
72. J.R. Elliott and G.D. Cooper; *J. Polym. Sci. Part A 4*, 603 (1966)
73. W.I. Patnode and D.F. Wilcox; *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 358 (1946)
74. R. West and L.S. Whatley; *J. Am. Chem. Soc.* **83**, 761 (1961)
75. J.R. Elliot and E.M. Boldebeck; *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1853 (1952)

76. T.C. Kendrick; *J. Chem. Soc.*, 2027 (1965)  
77. R.L. Merker and M.J. Scott; *J. Polym. Sci. Part A 2*, 51, 31 (1964)  
78. Y. Nagase and K.I. Keda; *Polymer* 24, 457 (1983)  
79. R.L. Merker and M.J. Scott; *J. Polym. Sci.* 43, 297 (1960)  
80. J.S. Riffle and R.G. Freelin; *J. Macromol. Sci. Chem. A* 15, 967 (1981)  
81. P.J. Flory and J.A. Semlya; *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3209 (1966)  
82. P.J. Flory and W.B. Shultz; *J. Am. Chem. Soc.* 74, 3364 (1952)  
83. D.F. Helm and E. Mark; *J. Am. Chem. Soc.* 59, 60 (1937)  
84. W. Worthy; *Chem. Eng. News* 64, 32 (1986)  
85. A.A. Miller; *J. Am. Chem. Soc.* 82, 3519 (1960)  
86. A. Weissler; *J. Am. Chem. Soc.* 71, 93 (1949)  
87. P. Cannon and A.A. Miller; *J. Chem Eng. Data* 5, 236 (1960)  
88. A.M. Wrobel and J. Deb; *J. Macromol Sci. A* 14, 321 (1980)  
89. C.B. Hurd; *J. Am. Chem. Soc.* 68, 364 (1946)  
90. D.F. Wilcock; *J. Am. Chem. Soc.* 69, 477 (1947)  
91. C.E. Creamer; *Pharm. Technol.* 6, 79 (1982)

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

## XII. GLOSARIO DE SIMBOLOS Y ABREVIATURAS

Atm. atmósferas	mm. milímetros
°C. grados centígrados	μ. micro
Cal. calorías	Mpa. mega pascal
cSt. centiStockes	n <sub>D</sub> . índice de refracción
cm. centímetros	pa. pascal
D punto de referencia en el espectro de la luz del sodio	p. eb. punto de ebullición
g. gramo	p.f. punto de fusión
G. Giga	p. inf. punto de inflamación
h. horas	ppb. partes por billón
Hz. Hertz ciclos/seg	ppm. partes por millón
J. Joule	Psi. libras/pulg <sup>2</sup>
K. kilo	s. segundos
°K. grados Kelvin	V. volt
m. metros	visc. viscosidad
	W. watts