

LA CROMATOGRAFÍA DE EXCLUSIÓN: ANÁLISIS DE LA DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES EN SILICONAS POR GPC

M.C. Gutiérrez-Bouzán^I, A. Burdó^{II}, J. Cegarra^{III}

0.1. Resumen

En el presente trabajo se explican los fundamentos de la cromatografía de exclusión o permeación en gel (GPC) y se aplica dicha técnica a la determinación de la distribución pesos moleculares de 4 polímeros de aminodimetil-siloxano con distintos grados de polimerización y diferente contenido del grupo funcional etilendiamino.

A partir de los cromatogramas GPC obtenidos y de los correspondientes datos cromatográficos, se calculan los pesos moleculares promedio (M_N y M_W) de las 4 siliconas analizadas y la polidispersidad de las mismas, comparándose los resultados obtenidos frente al peso molecular teórico.

Palabras clave: siliconas, polisiloxanos, aminosiloxanos, GPC, cromatografía de exclusión, peso molecular.

0.2. Summary: EXCLUSION CHROMATOGRAPHY: ANALYSIS OF THE SILICONES MOLECULAR WEIGHT DISTRIBUTION BY GPC

In this paper, the basis of the exclusion chromatography technique or gel permeation chromatography (GPC) are exposed and this technique is applied to the molecular weight distribution analysis of 4 polymers constituted by aminodimethylpolysiloxane with different polymerization degree and ethylenediamino functional group content. Their average molecular weights (M_W and M_N) were calculated. From the GPC chromatograms and the corresponding chromatographic results, the polydispersity of these

samples was also calculated. Results were compared with the theoretical molecular weight.

Key words: silicones, polysiloxanes, aminosiloxanes, GPC, chromatography by exclusion, molecular weight.

0.3. Résumé: CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION: ANALYSE DE LA DISTRIBUTION DES POIDS MOLÉCULAIRES DANS LES SILICONES PAR GPC

Dans ce travail, les bases de la technique de chromatographie d'exclusion ou chromatographie de perméation en gel (GPC) sont exposées et cette technique a été appliquée à l'analyse de la distribution des poids moléculaires de 4 polymères constitués par aminodiméthyl-polysiloxane avec des différents degrés de polymérisation et différente teneur de groupes fonctionnels ethylenediamino.

Pour les 4 polymères sélectionnés, leurs poids moléculaires moyens (M_W et M_N) ont été calculés. La polydispersité des échantillons a aussi été calculée à partir des correspondants chromatogrammes et de leurs données chromatographiques. Les résultats ont été comparés avec le poids moléculaire théorique.

Mots clés: silicones, polysiloxanes, aminosiloxanes, GPC, chromatographie d'exclusion, poids moléculaire.

1. INTRODUCCIÓN

Con el nombre de siliconas se describe a un grupo de polímeros, los polidialquilsiloxanos, cuya fórmula general es $-(SiR_2-O)_n-$. Generalmente, se refiere a polímeros lineales donde R es un grupo metilo, denominándose polidimetilsiloxanos y abreviados como PDMS. La terminación más común de los PDMS son el grupo trimetilsililoxi, dando lugar a la fórmula general $CH_3SiO(SiCH_2O)_nSiCH_3$ donde $n=0,1,2,\dots$

Estos compuestos son líquidos incluso a valores elevados de n y presentan una gran estabilidad química.

En algunas siliconas se sustituyen parte de los grupos R por grupos amino o cadenas alquílicas que contienen un grupo amino. En este caso, se obtienen las denominadas aminosiliconas, que presentan una cierta reactividad¹⁾.

I Dra. en Ciencias Químicas, M^a Carmen Gutiérrez Bouzán. Directora de investigación de la Universitat Politècnica de Catalunya, en el Laboratorio de Control de Contaminación Ambiental, Intexter (U.P.C.)

II Anna Burdó Expósito, Ingeniera Técnica Industrial, especialidad Electrónica Industrial, EUITIT (U.P.C.)

III Dr. Ing. José Cegarra Sánchez, Profesor Emérito de la Universitat Politècnica de Catalunya, Terrassa

Las siliconas tienen propiedades únicas debido a la presencia simultánea de grupos "orgánicos" (R) ligados a un "esqueleto inorgánico" (-Si-O-). A causa de estas propiedades, han encontrado un amplio rango de aplicaciones como productos selladores, antiespumantes y adhesivos en campos tan diferentes como el aeronáutico, electrónico, médico, construcción,... así como en la modificación permanente de superficies de varias resinas orgánicas poliméricas. Existen también muchas aplicaciones de las siliconas en el campo textil, principalmente como suavizantes. Los tejidos tratados con siliconas son altamente hidrófugos, presentan un tacto suave y una superficie lisa. El alto grado de suavidad que proporcionan a los tejidos puede atribuirse a fenómenos de orientación en la superficie de la fibra. Además de la repelencia al agua y la mejora del tacto, las siliconas presentan también otras diversas aplicaciones en la industria textil, entre las que se pueden destacar la mejora del cuerpo y brillo, de la costura, de la resistencia al rasgado, etc.

Las propiedades más interesantes de las siliconas son:

- La poca variación de su coeficiente de viscosidad con la temperatura.
- Su resistencia a la descomposición por el calor.
- Su inercia química frente a los metales y a la mayoría de los reactivos químicos.

Precisamente, la estabilidad química de estos compuestos, que por sí misma constituye una ventaja, presenta en cambio el inconveniente de dificultar notablemente su análisis, por lo que los métodos analíticos para la determinación de siliconas resultan generalmente complejos².

En este trabajo, se describe el empleo de la cromatografía de exclusión para el análisis de siliconas y se aplica un método analítico basado en dicha técnica con el fin de determinar la distribución de pesos moleculares de los aceites de siliconas.

2. CROMATOGRAFÍA DE EXCLUSIÓN

Las técnicas cromatográficas están basadas en la separación de los componentes de una mezcla, aprovechando la distribución de dichos componentes entre dos fases: la fase móvil y la fase estacionaria. Generalmente, mediante el empleo de una columna que contiene la fase estacionaria, los compuestos a separar son arrastrados por la fase móvil y son analizados a su paso por el detector. Si la fase móvil es un gas, da lugar a la cromatografía de gases, mientras que si es un líquido, se denomina cromatografía líquida.

La cromatografía de exclusión es un tipo de cromatografía líquida en la cual la fase estacionaria es sólida y la fase móvil es líquida. Se utiliza el término de "Cromatografía de exclusión por

tamaño". También se denomina "cromatografía de permeabilidad sobre gel" (GPC) o de permeación en gel. Su principal aplicación es la separación de las moléculas en función de su tamaño con la finalidad de estudiar el peso molecular y distribución de los polímeros³.

El inicio de esta técnica se estableció a partir de la preparación de microesferas de geles de compuestos orgánicos y biológicos solubles en agua, los cuales se aplicaron a la separación de polímeros disueltos en disolventes orgánicos utilizando un relleno de poliestireno. En consecuencia, la técnica se denominó permeabilidad en gel (GPC). Actualmente esta tecnología es rápida y permite trabajar a presiones elevadas mediante el empleo de nuevos rellenos con una distribución de poros muy precisa y una resistencia mecánica apropiada para altas presiones.

Las principales características de esta técnica cromatográfica son:

- Fase estacionaria es inerte, por lo que la columna no se desactiva.
- La muestra no interacciona químicamente con la fase estacionaria, ni con la fase móvil.
- Los solutos son generalmente sustancias de peso molecular elevado (mayores de 2000). Dependiendo de su medida y estructura, éstos se retienen o se eluyen a través de la columna.

No se pueden emplear gradientes de elución en la fase móvil. En la figura 1 se muestra el esquema típico de un equipo GPC.

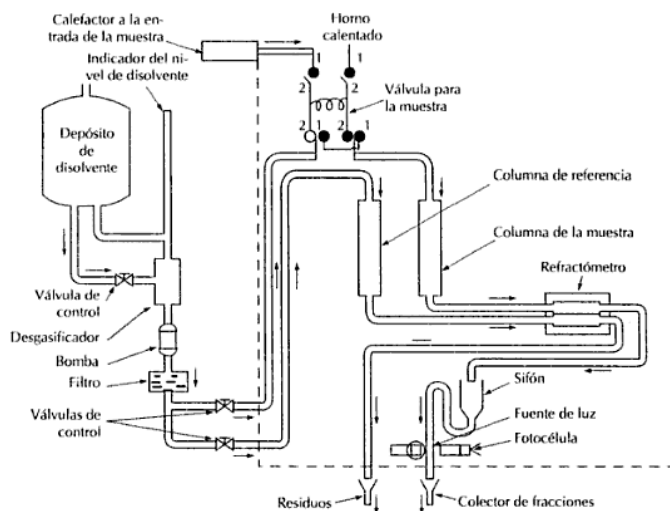


FIGURA 1: Esquema de un equipo GPC (fuente: Raimond B. Seymour y Charles E. Carraher, Jr.)

El relleno de columna se comporta como un tamiz o filtro dónde se distinguen tres tipos de moléculas:

- Moléculas permeables: moléculas pequeñas que entran el interior del relleno poroso, pasan lentamente y quedan retenidas en el poro.
- Moléculas fraccionables: moléculas intermedias que entran de manera parcial en el relleno poroso.
- Moléculas excluidas: moléculas de medida superior al poro del relleno que no entran en el relleno y pasan rápidamente por él.

La figura 2 muestra el esquema correspondiente al relleno de la columna.

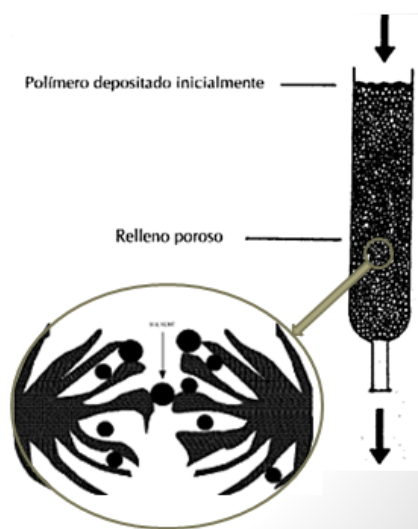


FIGURA 2: Esquema de la columna de GPC y su relleno poroso (fuentes: columna: Raimond B. Seymour y Charles E. Carraher, Jr. y J.M. Casas, J. Garcia, J.M. Guadayol, J. Olivé)

En lo que respecta a la fase estacionaria, se utiliza un material poroso con las siguientes características: uniformidad en la granulometría de las esferas y en la medida de los poros; estabilidad química (sobre todo al pH y a la temperatura); máxima inercia frente a los compuestos a separar; preparación rápida y sencilla; y resistencia mecánica a las altas presiones.

Estos materiales pueden clasificarse según su constitución química (inorgánicos u orgánicos), flexibilidad de su estructura (hinchables o rígidos), microestructura (aerosoles, xerosoles o mixtos) y origen (natural, sintéticos o combinados).

Para seleccionar la fase estacionaria hay que tener en cuenta el tipo de separación a efectuar (resolución total o separación en dos fracciones), la selectividad del gel respecto a los productos que se quieren separar y la distribución de pesos moleculares de los componentes de la muestra. La característica principal del eluyente empleado como fase móvil es que debe arrastrar

los diferentes componentes, sin interactuar ni con la muestra ni con la fase estacionaria. Por tanto, la muestra debe ser soluble en la fase móvil para evitar interferencias en los resultados.

Además de la estabilidad química, hay otros parámetros a tener en cuenta:

- A mayor viscosidad, menos reproducibles son los resultados.
- El aumento de la temperatura favorece la resolución de la muestra, ya que la difusión se produce con mayor facilidad.
- Los valores bajos de fuerza iónica favorecen las interacciones iónicas soluto-fase estacionaria, mientras los valores altos favorecen las interacciones hidrofóbicas.
- El pH influye en la ionización de los solutos y grupos activos de la fase estacionaria.
- Al aumentar el flujo del eluyente se produce una disminución de la eficacia de la columna.

Las columnas pueden ser de vidrio borosilicato o de material plástico transparente. No se utilizan columnas metálicas para evitar fenómenos de catálisis, que pueden provocar degradaciones del gel o de la muestra.

Las columnas (figura 3) deben ser fáciles de limpiar e instalar y deben tener un diámetro de partículas uniforme. No tienen que disponer de volúmenes muertos que puedan producir fenómenos de disolución o de difusión de la muestra (se recomienda que el volumen muerto no supere el 0,1% del volumen del gel).

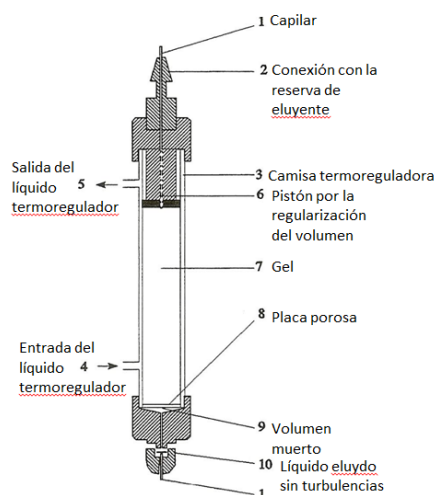


FIGURA 3: Columna GPC de borosilicato (fuente: J.M. Casas, J. Garcia, J.M. Guadayol, J. Olivé)

La placa porosa que soporta la fase estacionaria tiene que ser de material plástico (teflón o nylon). Las dimensiones de la columna tienen que estar bien definidas para conseguir una buena selectividad, resolución y eficiencia. La

relación longitud/diámetro es función del tipo de muestra: una columna corta y con volumen pequeño puede dar lugar a separaciones incompletas, mientras que una columna larga y con un volumen grande provoca diluciones innecesarias.

A mayor grado de compactación, mayor será el volumen que ocupan las partículas de la fase estacionaria y por tanto, menor el volumen muerto. La geometría de la columna también juega un papel importante⁴. En la figura 4, se aprecian los posibles problemas asociados a la compactación y dimensión de las columnas:

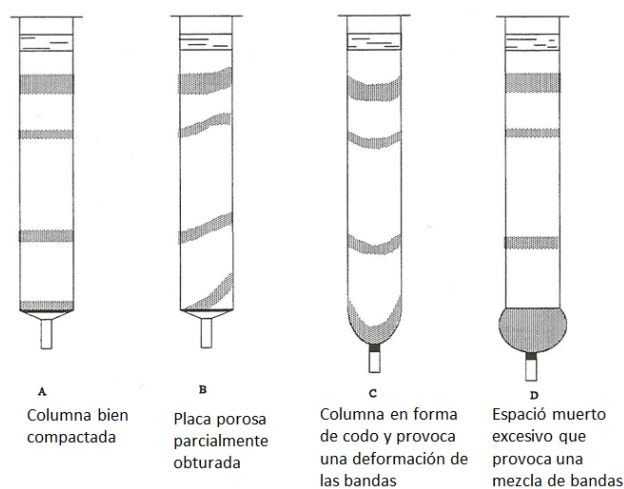


FIGURA 4: Problemas asociados a las columnas (fuente: J.M. Casas, J. García, J.M. Guadayol, J. Olivé)

En lo que respecta a los detectores, se utiliza tradicionalmente el detector de índice de refracción, ya que la mayor parte de polímeros presentan variación de este parámetro en función de su peso molecular. También es corriente utilizar el detector espectrofotométrico de longitud de onda variable, principalmente en la zona de 200 nm.

El sistema de elución más asequible inicialmente empleado fue la elución por gravedad. Actualmente se utilizan equipos de GPC dotados de bombas de alta presión para hacer pasar el eluyente (y la muestra) a través de la columna.

En los cromatogramas de exclusión, las moléculas de tamaños más grandes dan lugar a los

picos iniciales y los más pequeños se eluyen al final, tal como se muestra en la figura 5:

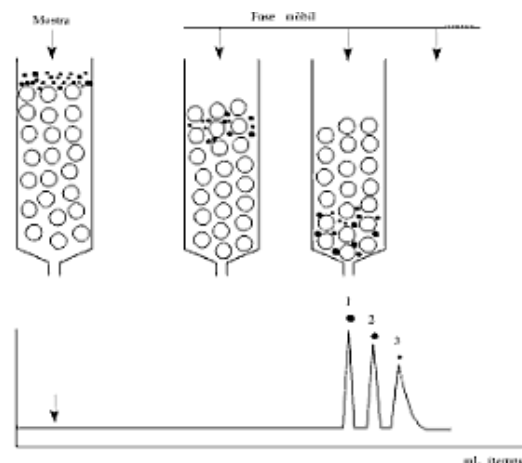


FIGURA 5: Cromatograma de exclusión (fuente: J.M. Casas, J. García, J.M. Guadayol, J. Olivé)

El tamaño de las moléculas está relacionado con su peso molecular, por lo que el tiempo de elución (o el volumen de elución) de un determinado pico proporciona una idea aproximada de su peso molecular, aunque deben tenerse en cuenta otros factores tales como la forma o linealidad de la molécula.

La cuantificación se realiza a partir de curvas de calibrado. Mediante mezclas de patrones de pesos moleculares conocidos, se evalúan los pesos moleculares que corresponden a cada tiempo (o volumen) de retención.

Para ello, se representa el tiempo (o volumen) de retención en función del logaritmo de los pesos moleculares correspondientes. (figura 6)

El primer pico que sale de la columna corresponde al componente de la muestra cuyas moléculas no encajan en ninguno de los poros por ser demasiado grandes (exclusión total), mientras que el último pico corresponde a la molécula más pequeña que penetra en todos los poros disponibles del gel (permeación total). Entre estos dos casos extremos, se sitúa la gama de moléculas intermedias⁴.

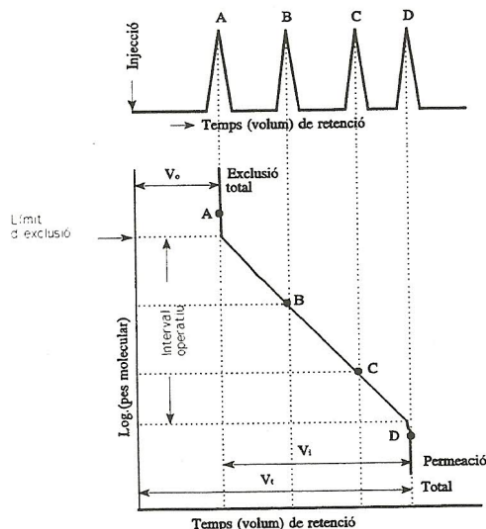


FIGURA 6: Curvas de calibrado (fuente: J.M. Casas, J. Garcia, J.M. Guadayol, J. Olivé)

La cromatografía de permeación en gel (GPC) permite estudiar los pesos moleculares de los polímeros y su distribución⁴. Los pesos moleculares relativos, o estrictamente hablando, los volúmenes moleculares, pueden calcularse a partir de los datos de concentración de polímero como función del tiempo. Se construye una curva de calibración en escala semilogarítmica usando patrones previamente caracterizados y se obtiene la siguiente relación:

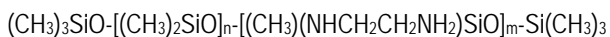
$$\log M = A_0 + A_1V + A_2V^2 + A_3V^3$$

donde M es el peso molecular, V es el volumen de elución y A_0, A_1, \dots son constantes.

Para obtener el peso molecular exacto, debe trazarse una curva de calibración para cada polímero, disolvente, eluyente y configuración de columna.

3. EXPERIMENTAL

Se seleccionaron 4 muestras de polidimetilsiloxanos aminofuncionalizados, suministradas por Dow Corning, con fórmula general:



El grado de polimerización (DP) de cada muestra corresponde a la suma de grupos etilendiamino (m) y dimetilsiloxano (n), siendo su composición la siguiente:

- Muestra 50-1, que tiene DP=50 y m=1 mol% de $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.
- Muestras 500-1 y 500-6, con DP=500 y m=1 ó m=6 mol% de $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, respectivamente.

- Muestra 1000-1, con DP=1000 y m=1 mol% de $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$.

Se prepararon disoluciones en cloroformo de cada muestra (10 mg muestra/mL cloroformo).

La separación se llevó a cabo en un equipo GPC Waters Maxima 820 Dynamic mediante inyección manual en columnas de polidimetilsiloxano, tal como se detalla en la tabla 1.

TABLA 1

Características de las columnas utilizadas en el estudio.

Tipo de columna	Longitud (mm)	Diámetro (mm)	Tamaño de partícula (µm)	Relleno
Pre columna	50	7	5	PL GEL 5 (100A)
Columna 1	300	10	5	PL GEL 5 (10000A)
Columna 2	300	10	5	PL GEL 5 (1000A)

Las columnas se conectan en serie: primero la pre-columna, seguida de la columna 1 y finalmente, la columna 2.

Se utilizó un detector de índice de refracción Waters 410.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis GPC de siliconas se llevó a cabo según el método indicado en el apartado previo. Los cromatogramas obtenidos se recogen en las figuras 7, 8, 9 y 10).

Existen dos definiciones de pesos moleculares de principal interés: la media aritmética simple o peso molecular promedio en número (M_N) y el peso molecular promedio en peso (M_W) que se obtiene teniendo en cuenta las contribuciones de cada peso molecular.

Teóricamente, los pesos moleculares en peso y en número pueden calcularse usando las siguientes definiciones⁵:

$$M_N = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

$$M_W = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

donde N_i es el número de moléculas de la fracción i y M_i es el peso molecular de las moléculas de la fracción i.

Los pesos moleculares en número son generalmente de mayor utilidad, mientras que los pesos moleculares en peso son más útiles para analizar la amplitud de la distribución o polidispersidad.

La polidispersidad de la muestra refleja la amplitud del intervalo de pesos en la muestra. Así, en polímeros muy homogéneos, el intervalo de pesos moleculares será bajo y obtendremos una polidispersidad con valores entre 1,05 y 1,20 mientras que en polímeros comerciales con mucha variación de pesos moleculares, la polidispersidad puede alcanzar valores de 10.

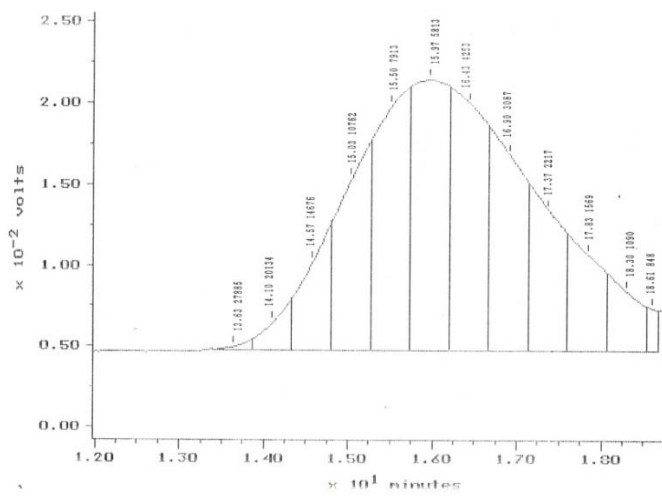


FIGURA 7: Cromatograma correspondiente a la silica 50-1

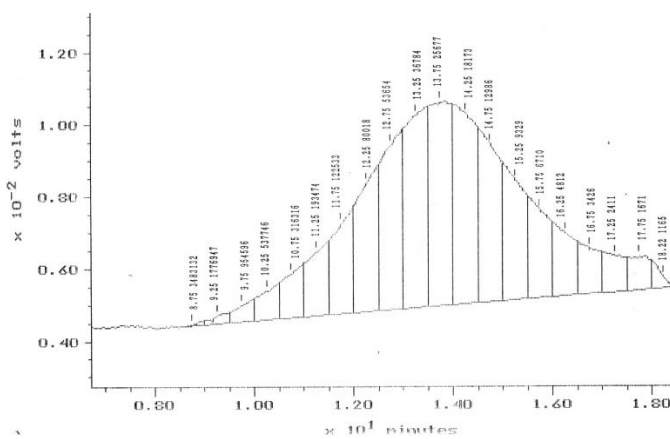


FIGURA 8: Cromatograma correspondiente a la silica 500-1

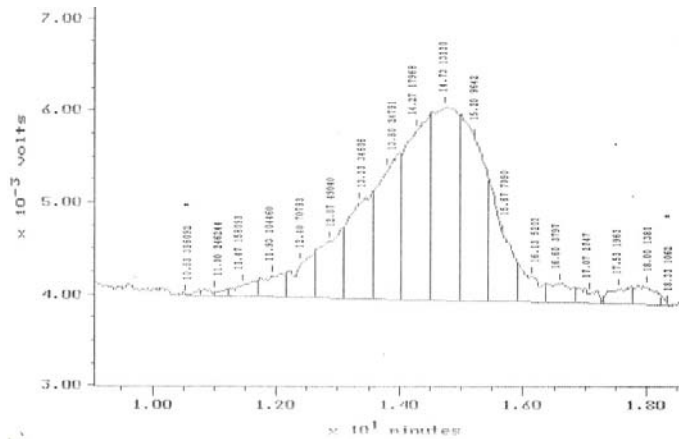


FIGURA 9: Cromatograma correspondiente a la silica 500-6

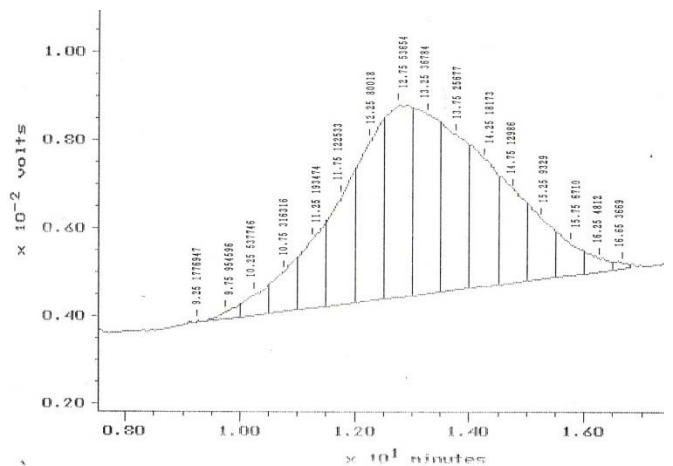


FIGURA 10: Cromatograma correspondiente a la silica 1000-1

Al comparar los cromatogramas, se observa que todos ellos presentan una curva gaussiana más o menos simétrica. En el caso de las siliconas con el mismo grado de polimerización y distinto contenido de grupo amino, se puede apreciar que la simetría es mayor cuanto menor es el contenido de grupo amino (figura 11). Es decir, al aumentar la polaridad de la muestra, disminuye la simetría del cromatograma.

Por otra parte, en la figura 12 se puede comparar la distribución de pesos moleculares de las muestras con diferente grado de polimerización y el mismo contenido de amina.

Se puede observar que el cromatograma correspondiente a la muestra con mayor grado de polimerización (DP=1000) también presenta una simetría menor que los de grado de polimerización más bajo.

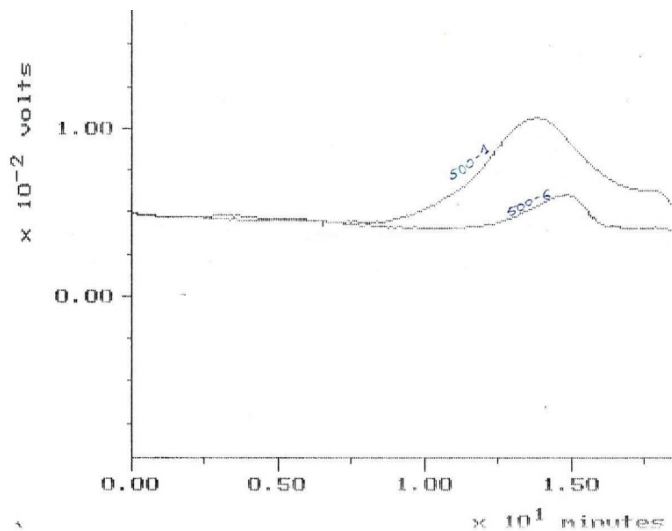


FIGURA 11: Superposición de los cromatogramas correspondientes a las muestras con DP=500 y distinto contenido de grupo amino (1 y 6%).

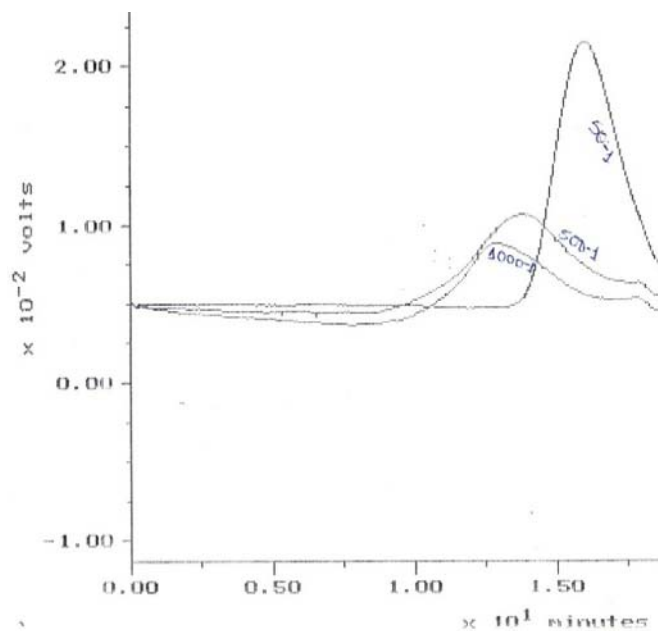


FIGURA 12: Superposición de los cromatogramas correspondientes a las muestras con distinto DP (50, 500y 1000) y 1% de grupo amino..

A partir de los 4 cromatogramas obtenidos, se calculan los pesos moleculares relativos de los polímeros, los cuales se indican en la tabla 2. Debe tenerse en cuenta que los pesos moleculares obtenidos son relativos porque no se dispone de patrones de aminopolisiloxano de peso molecular conocido y por tanto, se comparan frente al patrón de calibración del equipo.

En la tabla 2 se incluye también el peso molecular teórico de las muestras estudiadas, calculado a partir de los datos proporcionados por el suministrador (grado de polimerización y contenido del grupo funcional amino de los distintos polímeros).

TABLA 2

Distribución de pesos moleculares obtenida a partir de los datos cromatográficos

Muestra	M teór.	M _N	M _W	M _{máx}	Polidisp.
50-1	3884	3738	6130	5813	1,640
500-1	37382	12275	37101	25667	5,955
500-6	38482	11136	23790	13130	2,136
1000-1	74602	26669	76207	53654	2,857

Al comparar los valores de M_N y M_W obtenidos para la misma muestra, se puede observar que existe una notable diferencia entre ellos, la cual es más acusada cuanto mayor es la polidispersidad.

Por otra parte, si se comparan los pesos moleculares experimentales frente a los teóricos (calculados a partir de la información suministrada por el fabricante), se observa que M_N se aproxima mucho al peso teórico en la silicona de bajo peso molecular (50-1), mientras que para el resto de las muestras el valor de M_N es mucho más bajo que teórico.

Respecto a los valores de M_W, son muy concordantes con al peso molecular teórico en las siliconas de peso molecular alto y medio, cuando el contenido de grupo amino es del 1% (1000-1 y 500-1). En el polímero con más alto contenido de grupo amino (500-6), el valor de M_W obtenido es significativamente más bajo que el teórico.

4.2. CONCLUSIONES

La cromatografía GPC es una técnica muy adecuada para conocer la distribución de pesos moleculares de los polímeros y en especial, de los aminosiloxanos, permitiendo calcular la polidispersidad las muestras estudiadas y su peso molecular relativo en número (M_N) y en peso (M_W).

En las aminosiliconas seleccionadas, los resultados obtenidos ponen de manifiesto que:

- La distribución es más simétrica en los polímeros con menor contenido de grupos amino.
- La diferencia entre M_N y M_W es mayor al aumentar la polidispersidad.
- Para la silicona con alto contenido de grupos amino, los valores de M_N y M_W difieren notablemente del peso molecular teórico, por lo que deberían seleccionarse otros patrones.
- Para las siliconas con bajo contenido de grupos amino, M_N proporciona resultados

similares al peso molecular teórico en polímeros de cadena corta. Para grados de polimerización medios y altos, M_w permite obtener resultados muy concordantes con el peso molecular teórico.

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Gutiérrez, M.C.; López-Mesas, M.; Lacorte, M.T., Cegarra, J. Infrared Analysis of the Amino Group Content in Functional Aminopolydimethylsiloxanes. *Fibers and Polymers*, 2009, 10 (4), 437-441.
2. Gutiérrez, M.C., Cegarra, J. Analysis of Amino Polysiloxanes Employed as Softeners, in Proceedings of the 19th IFATCC Meeting, Paris (France), CH-19, 2002.
3. Raimond B. Seymour y Charles E. Carraher, Jr. *Introducción a la química de los polímeros*. Reverté, pag 98 (1995)
4. J.M. Casas, J. Garcia, J.M. Guadayol, J. Olivé. *Anàlisi instrumental 2: Cromatografia i electroforesi*. Edicions UPC, Barcelona, pag 85 (1994)
5. J.M. Casas, J. Garcia, J.M. Guadayol, J. Olivé. *Anàlisi instrumental 2: Cromatografia i electroforesi*. Edicions UPC, Barcelona, pag 217 (1994)
6. A. Lee Smith. *Analysis of Silicones*. Robert E. Krieger publishing company Malabar, florida, pag 232 (1983)
7. . Gutiérrez, M.C., Cegarra, J. Relationship between the Molecular weight and the Intrinsic Viscosity of Aminopolydimethylsiloxanes, *Chemical Engineering Technology, ECCE-4*. Abstracts on line, P-10, 1-027, 2004.