

**UNIVERSIDAD:** , Universidad Nacional de La Plata. Facultad de Ingeniería. Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (CINDECA) – CONICET, 47 N° 257 (B1900AJK) La Plata - Argentina.

**NÚCLEO DISCIPLINARIO:** Ciencia e Ingeniería de Materiales

**TÍTULO DEL TRABAJO:** Estudio comparativo de sílices funcionalizadas orgánicamente para su uso como carga en adhesivos de poliuretano

**AUTOR/ES:** Musante Leonardo, Vega Baudrit José, Vázquez Patricia.

**EMAILS DE LOS AUTORES:** Leonardo Musante: [leomusante@hotmail.com](mailto:leomusante@hotmail.com)

José Vega Baudrit: [jvegab@gmail.com](mailto:jvegab@gmail.com)

Patricia Vázquez: [vazquez@quimica.unlp.edu.ar](mailto:vazquez@quimica.unlp.edu.ar)

**PALABRAS CLAVES:** APS-HDMS sílice, PU.

**PALAVRAS-CHAVES:** APS-HDMS sílice, PU.

## INTRODUCCIÓN

Los adhesivos comerciales incluyen componentes adicionales al polímero base que les imparten propiedades específicas. Aunque el polímero base proporciona el nombre al adhesivo, en muchas ocasiones dicho polímero no posee por sí mismo propiedades adhesivas. El polímero constituye el esqueleto de las formulaciones de los adhesivos y los diferentes aditivos proporcionan propiedades específicas. Un adhesivo suele presentar diversos ingredientes en su formulación, los más comunes son los siguientes: polímero base; cargas; resinas tackificantes; endurecedor; disolvente/diluyente; aditivos como pigmentos, colorantes y plastificantes, entre otros.

Nuestro estudio está centrado en las cargas, materiales sólidos o de estructura fibrosa, en general, químicamente inertes que se incorporan en la formulación de plásticos y adhesivos para modificar sus propiedades mecánicas y/o reducir el costo de fabricación. Las cargas inorgánicas minerales son generalmente usadas para modificar las propiedades reológicas y el comportamiento en la adhesión tanto como para disminuir el costo de cubrimientos y adhesivos, cumpliendo un rol activo. Específicamente, sílices obtenidas mediante pirólisis son usadas como un componente en la formulación de adhesivos en base epoxy y poliuretanos, entre otros. No obstante, su precio relativamente elevado hace que se busquen alternativas a las mismas.

La modificación de la superficie de materiales silíceos mediante la unión covalente con especies orgánicas, especialmente organosilanos, está siendo estudiada para el diseño de materiales híbridos con propiedades dirigidas hacia aplicaciones tecnológicas avanzadas. La modificación orgánica de materiales micro y mesoporosos, denominada funcionalización, permite la obtención de materiales con grados variables de hidrofobicidad. La funcionalización presenta dos ventajas: se facilita la dispersión de la carga en el polímero y se mejora el contacto interfacial entre la carga y el polímero con lo que se consiguen mayores fuerzas de adhesión y una resistencia mejorada a la humedad de las uniones adhesivas. La síntesis de estos materiales puede llevarse a cabo mediante cuatro vías principales: Silanización, Recubrimiento de la superficie de nano y micropartículas de sílice con grupos alquil-trialcoxisilanos, Preparación mediante la técnica sol-gel incorporando funcionalidades orgánicas a la superficie de la sílice y Unión de bases orgánicas a la superficie de la sílice. Los grupos silanoles de la superficie de la sílice pueden ser modificados químicamente empleando halosilanos como el octadeciltriclorosilano (OTS) o el diclorodimetilsilano (DCDMS), entre otros. Así, la química de la silanización es una técnica establecida que permite depositar una monocapa mediante reacciones entre organosilanos y los grupos silanol de la superficie de la sílice.

## OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo es la comparación de sílice, obtenida mediante el método de sol-gel, con distintos grados de hidrofobicidad usando dos modificadores para tal fin: el 3-aminopropiltriétoxosilano (APS) y el 1,1,1,3,3,3-hexametildisilano (HMDS), en forma separada y conjuntamente. En forma paralela, se funcionalizó una sílice pirogénica comercial, con fines comparativos, ya que este tipo de sílice se adiciona en sistemas poliméricos debido a sus propiedades como agente antiapelmazante, reforzante, carga y modificador reológico. La caracterización de estas sílices fue realizada por diferentes técnicas: FT-IR (ATR); DRX; BET; DTA/TGA; TEM; EDX; SEM y mojabilidad de las mismas.

Posteriormente, estas sílices modificadas se dispersaron en un adhesivo de poliuretano y el material compuesto obtenido se caracterizó mediante medida de sus propiedades mecánicas, térmicas, reológicas y adhesivas.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Las sílices modificadas precipitadas fueron sintetizadas a través del método de sol-gel, bajo atmósfera de N<sub>2</sub>. Como reactivo se utilizó tetraetilortosilicato (TEOS), como solvente se usó etanol absoluto (99-99.9%) y como catalizador se puede utilizar tanto un ácido como una base, en este caso se usó ácido acético glacial. Como modificadores se utilizaron los reactivos antes mencionados APS y HMDS. La cantidad de funcionalizante se fue variando para obtener distintas superficies y distintas estructuras de gel silíceo. Las mismas se presentan en la Tabla 1.

Muestra	Funcionalizante (ml)	PU + Sílice
SiO <sub>2</sub>	-----	PU#003
SH1,5	HMDS (1,5)	PU#02
SH3	HMDS (3)	PU#03
SH4,5	HMDS (4,5)	PU#04
SHA1	APS (3)/HMDS (1,5)	PU#05
SHA2	APS (3)/HMDS (3)	PU#06
SHA3	APS (3)/HMDS (4,5)	PU#07

**Tabla 1.** Identificación de las muestras de sílice y de PU obtenidos

La caracterización de estas sílices fue realizada mediante las siguientes técnicas: FT-IR (ATR); RX; BET; DTA; TGA; TEM; EDX; SEM; Mojado.

Los materiales utilizados en la síntesis de poliuretano (PU) se presentan en la Tabla 2. Para la preparación se utilizó un reactor de vidrio encamisado, con una tapa de 4 entradas para agitación, medida de temperatura, adición de reactivos y entrada de N<sub>2</sub> seco. El reactor estaba termostatzado a 80 °C. La reacción de síntesis consistió en la obtención del prepolímero, con grupos isocianatos terminales, posteriormente se colocó el MDI y el poliadipto. El agregado del BDO dependió del desarrollo de la reacción (porcentaje de NCO libres).

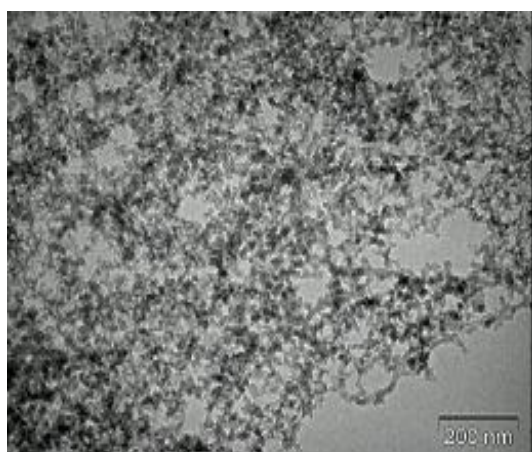
Reactivo	Características Generales
Isocianato: MDI	4-4'-metilen-bis-fenilisocianato (98% pureza)
Poliol	Poliadipato de 1,4-butanodiol
Extendedor de cadena: BDO	1,4-butanodiol (99% pureza)
Nitrógeno gaseoso	Alta pureza (99,999%)
Solvente	Metiletilcetona (MEK)

**Tabla 2:** Reactivos para la síntesis del PU

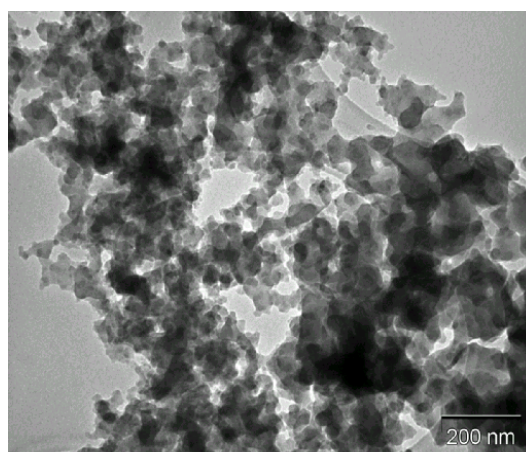
Por último, una suspensión de la sílice correspondiente en MEK (con una pequeña cantidad de BDO) se incorporó al PU (Tabla 1). Se dejó agitando por 4 h a temperatura ambiente, obteniéndose películas del adhesivo de poliuretano. La caracterización de las mismas se llevó a cabo mediante las siguientes técnicas: FT-IR (ATR); RX; BET; DTA; TGA; TEM; EDX; SEM, DSC, Reología de platos paralelos y determinación de propiedades mecánicas.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se observan las micrografías de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para la sílice comercial pirogénica modificada y sin modificar. En la muestra tratada con APS se observa un aumento del grado de aglomeración de la sílice, un aumento del tamaño de las partículas y variaciones de la forma esférica de la sílice no tratada. En la Figura 2 se presentan las micrografías de la sílice preparada por sol-gel, sin modificar (a), y las denominadas SH 1.5 y SHA 1(b, c y d), cuyos contenidos de APS y HMDS se muestran en detalle en la Tabla 1 (Parte Experimental).



a.



b.

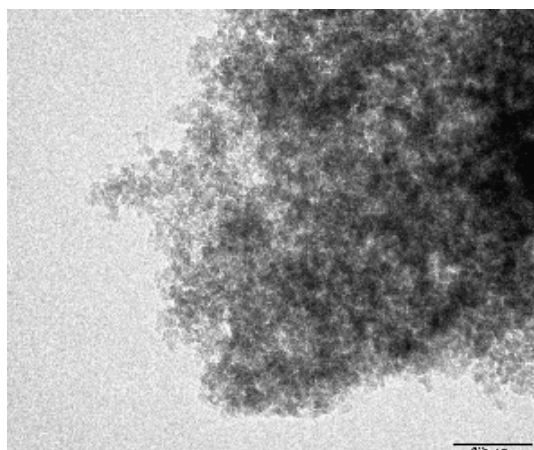
**Figura 1.** Micrografías TEM de la sílice comercial: a) sin modificar y b) modificada con APS.

En la Tabla 3 se presenta el análisis mediante EDX de las muestras SH 1.5 y SHA 1, identificando con diferentes números el análisis puntual de Si y O, sobre cada una de las micrografías presentadas en la Figura 2, que corresponden a sílice pura y a los compuestos funcionalizantes usados (APS y HMDS).

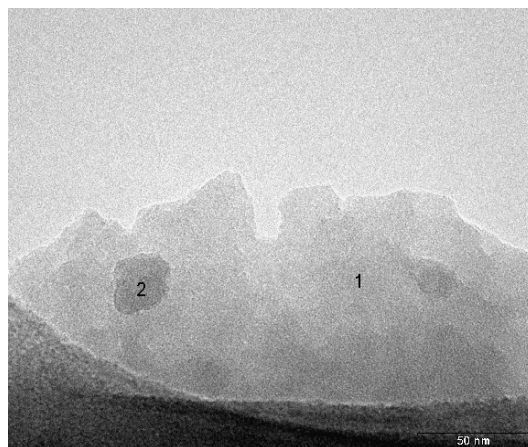
Muestra	Referencia sobre Micrografía	Elemento	Atomic%	Weight%
SH 1.5	1 SiO <sub>2</sub>	Si	33.14	47.39
		O	57.69	47.00
	2 HMDS	Si	42.65	57.06
		O	53.31	40.63
SHA 1	3 APS	Si	43.45	58.17
		O	49.77	37.95
	4 HMDS	Si	43.93	58.90
		O	47.00	35.90
	5 SiO <sub>2</sub>	Si	42.45	28.32
		O	42.45	54.51

**Tabla 3.** Determinación de contenidos de Si y O mediante EDX

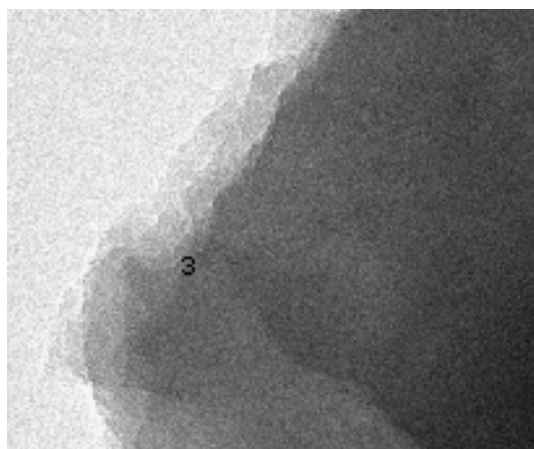
En la Figura 3 se muestran las principales bandas características de absorción de FT-IR de la sílice pura (espectro de abajo) y de la muestra SHA 1 (espectro de arriba). Para la sílice sin modificar, se observa la banda ancha de absorción a  $3450\text{ cm}^{-1}$ , debida a los enlaces OH de los grupos silanoles.



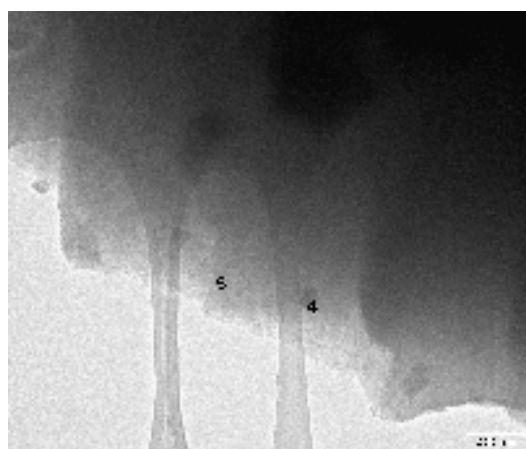
a)



b)

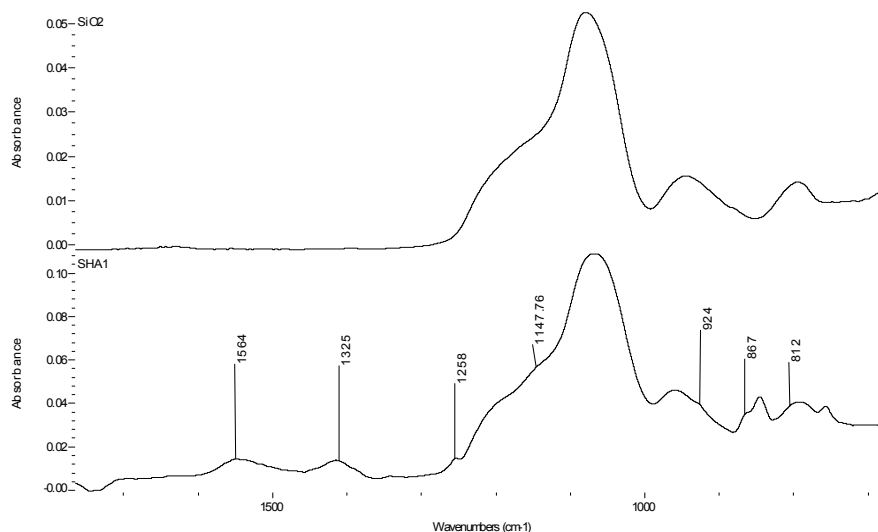


c)



d)

**Figura 2.** Micrografías TEM de la sílice preparada por sol-gel: a) SiO<sub>2</sub> (sin modificar); b) SH 1.5; c) y d) SHA 1.



**Figura 3.** FT-IR de la sílice preparada por sol-gel (arriba) y de la muestra SHA 1 (abajo).

Asimismo, las bandas correspondientes a las vibraciones simétricas y asimétricas del Si-O-Si están situadas a 810 y 1107  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. El pequeño hombro que se observa cerca de 960  $\text{cm}^{-1}$ , se asigna a los grupos Si-OH. La banda a 1629  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a la flexión del grupo SiO-H de los grupos silanoles de la sílice.

La sílice funcionalizada muestra un espectro FTIR bastante diferente al anterior. Se observa la desaparición de la banda a 3450  $\text{cm}^{-1}$  y una banda ancha de poca intensidad, cercana a los 3400  $\text{cm}^{-1}$ , la cual está relacionada con la tensión del grupo amino primario. Asimismo, aparecen las bandas a 2926 y 1097  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la vibración de tensión de los grupos C-H y Si-O-C, respectivamente. Se observa la banda a 1564  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la deformación fuera del plano del NH y a 1325  $\text{cm}^{-1}$  aparece la banda de la flexión C-N.

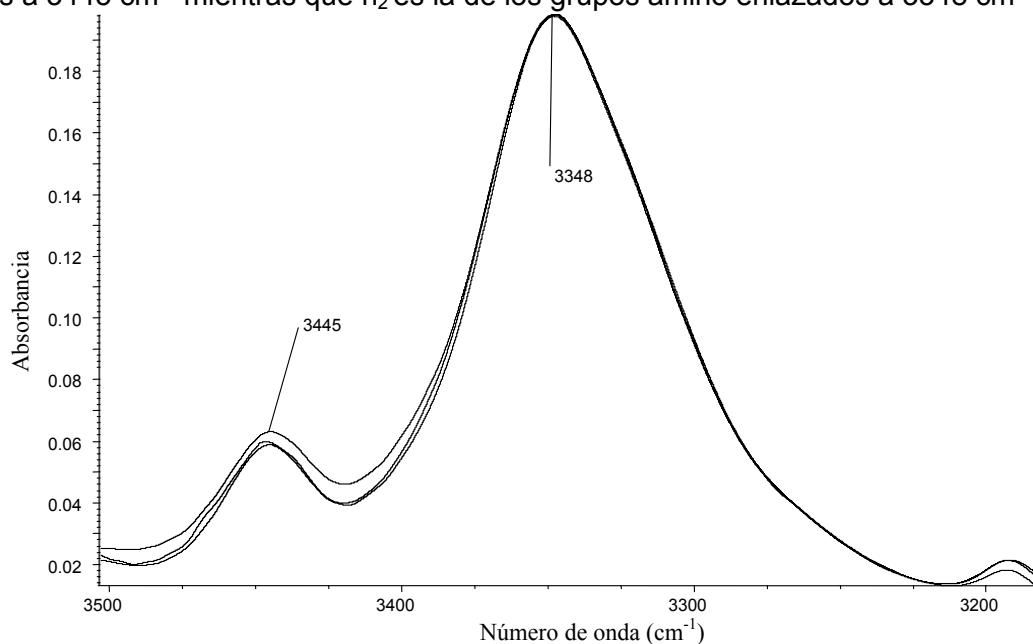
En la Tabla 4 se resumen las principales bandas de características de la sílice modificada y sin modificar. Puede suponerse un mecanismo de sustitución nucleofílica para el proceso de modificación de la sílice donde el grupo Si-O-Si formado en la superficie induce a una interacción entre los grupos silanoles con el compuesto funcionalizante y conlleva la formación de dos grupos etoxi residuales. Asimismo, la funcionalización no elimina los grupos silanoles superficiales completamente, lo que confiere un cierto grado de hidrofiliidad a la sílice, el cual se explica por el efecto estérico del agente funcionalizante, el cual actuaría como una *sombrilla*, protegiendo a los grupos silanoles superficiales del ataque de las moléculas del disolvente polar y por lo tanto disminuye la mojabilidad de la sílice. Lo anterior está de acuerdo con los resultados obtenidos mediante FTIR (Figura 3) a través de la banda a 1097  $\text{cm}^{-1}$  asignada a grupos Si-O-C.

Frecuencia (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Tipo de vibración
3450	SiO-H	Tensión
3400	N-H amina primaria	Tensión
2926	C-H	Tensión
1629	SiO-H	Flexión
1564	N-H	Deformación fuera del plano
1325	C-N	Flexión
1258	Si-O, Si-H	Tensión y Flexión
1110-1000	Si-O-C, Si-O-Si	Tensión
812	Si-O-Si	Tensión

**Tabla 4.** Bandas de absorción FTIR características de las sílices funcionalizadas y sin funcionalizar.

Las consecuencias de la adición de sílice pirogénica en los adhesivos de PU pueden ser evaluadas midiendo el efecto en la separación o segregación de fases del poliuretano termoplástico. Para tal efecto se utiliza FTIR, mediante la cual se puede determinar las relaciones de enlace de hidrógeno que se establecen entre los distintos grupos de las cadenas del polímero, particularmente el interuretano y los grupos silanol de la sílice. La segregación de fases depende de la afinidad entre los segmentos duros entre si, y con los segmentos blandos, la longitud de la cadena, la capacidad de cristalizar de estos segmentos, la presencia de cargas, y el peso molecular, entre otros.

Por lo tanto, mediante FTIR se determina el grado de segregación de fases (DPS) y el grado de mezcla de fases (DPM). DPS se define como la fracción de grupos amino enlazados ( $h_1$ ) mediante enlace de hidrógeno del tipo interuretano respecto al total de grupos amino ( $h_1+h_2$ ), y DPM como la unidad menos el valor de DPS. Como se observa en la Figura 4, el valor de  $h_1$  corresponde a la altura del pico asignado a los grupos amino no enlazados a  $3445\text{ cm}^{-1}$  mientras que  $h_2$  es la de los grupos amino enlazados a  $3348\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 4.** Zona N-H del espectro FTIR de los adhesivos de PU entre  $3200$  y  $3500\text{ cm}^{-1}$ .

Para el PU con la sílice modificada, se observó una disminución de los segmentos duros del poliuretano debido a la presencia del APS, así como un mayor grado de miscibilidad de las fases. También fue observado un mayor tiempo de cristalización, debido al efecto sombrilla, por lo que necesita un mayor tiempo de reorganización de las cadenas del PU. Esto es debido a una mayor dispersión de la sílice modificada en la matriz del PU pero como las interacciones entre dicha sílice con el PU es pobre, no permite que las fases del poliuretano se segreguen adecuadamente. La muestra con sílice modificada presenta una densidad aparente menor probablemente como reflejo de su menor grado de ordenamiento en algunos sectores de la matriz polimérica. Además, en la muestra con sílice modificada se observó una menor resistencia al esfuerzo aplicado, debido a la disminución de los segmentos duros del polímero.

## **CONCLUSIONES**

Se estudió el efecto de la incorporación de sílice modificada con APS y HDMS en adhesivos de poliuretano. Las muestras de sílice fueron dispersadas en poliuretanos termoplásticos, que poseían una relación NCO/OH de 1.15. FTIR mostró que el grupo APS fue injertado en la superficie de la sílice. Asimismo, se comprobó que el mecanismo de injerto fue de sustitución, por la aparición de bandas Si-O-C. En el material tratado con APS se da una menor interacción con el adsorbato y se presenta una menor superficie específica, debido al incremento del grado de aglomeración de la sílice y del tamaño de las partículas, así como variaciones de la forma esférica que presentaba el material antes del tratamiento. Los PU con sílice modificada presentan una densidad aparente menor probablemente como reflejo de su menor grado de ordenamiento en algunos sectores de la matriz polimérica. Además, se observó una menor resistencia al esfuerzo aplicado, debido a la disminución de los segmentos duros del polímero.

**AGRADECIMIENTOS.** A la Fundación Antorchas por el soporte financiero otorgado para la estadía de L. Musante en el Laboratorio de Adhesión y Adhesivos, Universidad de Alicante (España).