

## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOSÍLICES FUNCIONALIZADAS INJERTADAS CON 3-AMINOPROPIL TRIETOXISILANO PARA SER UTILIZADAS EN ADHESIVOS DE POLIURETANO

*José Vega-Baudrit<sup>1</sup>, María Sibaja-Ballesteró<sup>1</sup>, José Miguel Martín-Martínez<sup>2</sup>,  
Patricia Vázquez<sup>3</sup>*

1) Laboratorio de Polímeros-POLIUNA, Escuela de Química, Universidad Nacional, Apartado 86-3000 Heredia, Costa Rica. Correo electrónico: [jvbaudrit@yahoo.es](mailto:jvbaudrit@yahoo.es)

2) Laboratorio de Adhesión y Adhesivos, Departamento de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, 03080, Alicante, España.

3) Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas "Dr. Jorge J. Ronco" (CINDECA), CONICET-UNLP, 47 n 257 (B1900AJK) La Plata, Buenos Aires, Argentina

*Recibido: Octubre de 2006; Aceptado: Diciembre de 2006*

### RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos al modificar superficialmente una sílice pirogénica hidrófila comercial, con una superficie específica de 200 m<sup>2</sup>/g, a la que se le injertó 3-aminopropiltriétoxosilano. La nanosílice modificada se añadió a adhesivos de poliuretano termoplástico en metiletilcetona. El material obtenido se caracterizó mediante sus propiedades mecánicas, térmicas, reológicas y adhesivas. Los resultados obtenidos se compararon con los de adhesivos de poliuretano sin sílice y con sílice sin modificar, preparados bajo las mismas condiciones experimentales.

**Palabras clave:** nanosílice, adhesivo, adhesión, 3-aminopropiltriétoxosilano, poliuretano, injerto ("grafting").

### 1. INTRODUCCIÓN

La sílice pirogénica se adiciona a los adhesivos debido a sus propiedades como agente antiapelmazante, reforzante, carga y modificador reológico. En este último caso, la sílice pirogénica dispersada en un adhesivo actúa como agente reológico, incrementando la viscosidad, impartiendo tixotropía y actuando como agente de control de sedimentación [1].

La gran variedad de aplicaciones de la sílice pirogénica se debe a la naturaleza hidrófila e hidrófoba de su superficie. En el primer caso, las interacciones en la sílice se deben a los enlaces de hidrógeno formados entre los grupos silanol de su superficie y grupos polares del sustrato al que se incorpora [2].

Los grupos silanol de la superficie pueden ser modificados químicamente empleando halosilanos como el octadeciltriclorosilano (OTS) o el diclorodimetilsilano (DCDMS), entre otros. Así, la química de la silanización es bien conocida y permite depositar una monocapa mediante reacciones entre organosilanos y los grupos silanol de la superficie de la sílice. Esta monocapa posee en su superficie grupos funcionales como amino ( $\text{NH}_2$ ), mercapto ( $\text{SH}$ ) o isocianato ( $\text{NCO}$ ), entre otros.

Yeun Choi y colaboradores [3], utilizando 3-aminopropiltriétoxissilano (APS) y zeolitas vía injerto han preparado novedosos materiales semiconductores. En la Figura 1 se observa un ejemplo de la inserción de grupos fullereno vía adición, a la superficie de una zeolita previamente tratada con 3-aminopropiltriétoxissilano. El producto final es conocido como alambre molecular.

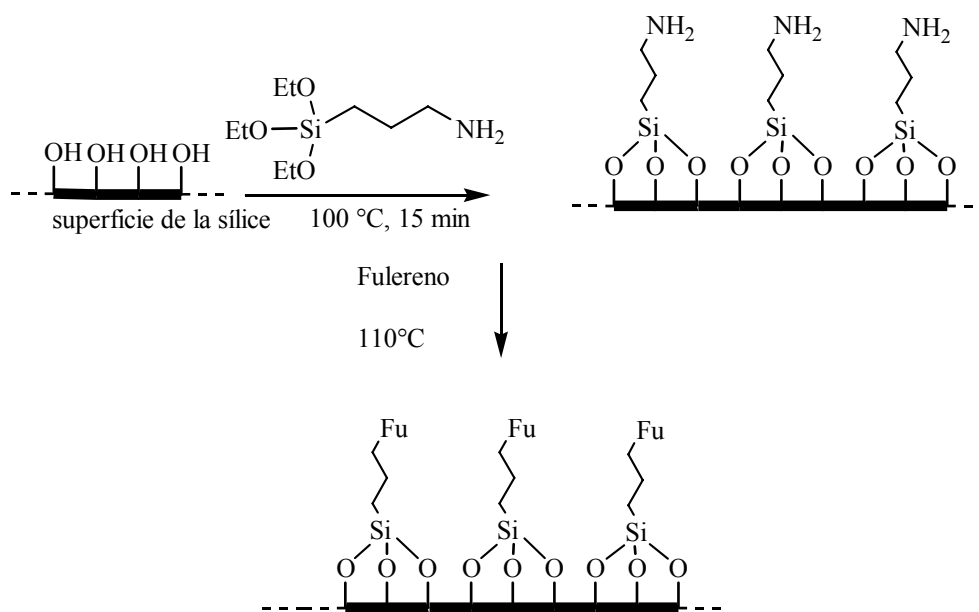


Figura 1. Inserción de grupos fullereno a la superficie de una zeolita previamente tratada con 3-aminopropiltriétoxissilano [3].

Así, la modificación de la superficie de materiales como la sílice o las zeolitas, mediante enlaces covalentes es de especial importancia para la obtención de materiales híbridos con múltiples aplicaciones tecnológicas. La inmovilización de macromoléculas en la superficie de la sílice o del vidrio, junto con el 3-aminopropiltriétoxissilano y glutaraldialdehído, han sido ampliamente utilizadas en el campo de la enzimología, así como en la preparación de columnas de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) [4,5].

Asimismo, se han encontrado aplicaciones en el campo de la medicina [6,7] y en el diseño de materiales híbridos avanzados [8]. Diversos grupos de investigación [9-11] han funcionalizado sílices mesoporosas con organosilanos por síntesis directa; mostrando que se formaba una monocapa unida covalentemente a la superficie de la sílice.

Feng y col. [12], estudiaron la adición de tris(metoxi)mercaptopropilsilano durante la síntesis de sílice mediante el método sol-gel. Asimismo, se ha determinado que la adición de cadenas de 3-mercaptopropilsilano como grupos tensioactivos (surfactantes) aumenta las propiedades hidrófobas de la superficie silícea [13,14].

En esta investigación, se utiliza una sílice pirogénica hidrófila, cuya superficie se ha modificado mediante injerto con 3-aminopropiltriétosisilano. Posteriormente, esta nanosílice modificada se ha incorporado a un adhesivo de poliuretano termoplástico, que poseen una relación de NCO/OH de 1,15, disuelto en metiletilcetona. El material resultante se caracterizó mediante sus propiedades mecánicas, térmicas, reológicas y adhesivas y los resultados obtenidos se compararon con poliuretanos que no contienen sílice y con sílice sin modificar.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

**2.1. Síntesis de los poliuretanos.** En la Tabla 1 se presentan algunas características de los materiales utilizados para la síntesis de los adhesivos de poliuretano.

Tabla 1. Algunas características de los reactivos utilizados para la síntesis de los adhesivos de poliuretano.

Reactivo	Proveedor	Características generales
Isocianato: MDI	Aldrich Cat. 25.643-9	4,4'-metilen-bis-fenilisocianato (98% pureza)
Poliol: HOOPOL F-530	Hoocker S.A. Código: 8053005	Poliadipato de 1,4-butanodiol (Calidad industrial)
Extendedor de la cadena: BDO	Aldrich Cat. B8,480-7	1,4-butanodiol (99% pureza)
Nitrógeno gaseoso	Linde	Alta pureza (99,999%)
MEK	Jaber S.A. Industrias Químicas	Metiletilcetona (2-butanona) (Calidad industrial)

En la Tabla 2 se incluyen las propiedades de la sílice pirogénica HDK N20 (Wacker-Chemie, Burghausen, Alemania) que se ha modificado con 3-aminopropiltriétosisilano.

Tabla 2. Algunas características de la sílice pirogénica HDK N20.

Característica <sup>1</sup>	Valor
Superficie específica nominal (m <sup>2</sup> /g)	200
Radio primario de la partícula (nm)	7
mmol SiOH/g sílice	0,60

<sup>1</sup>) Datos suministrados por Wacker-Chemie.

En la Figura 2 se muestra estructura molecular del 3-aminopropiltriethoxisilano y en la Tabla 3 se presentan las características del mismo.

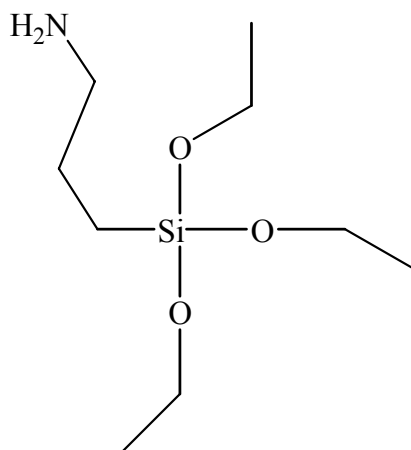


Figura 2. Fórmula molecular del 3-aminopropiltriethoxisilano.

Tabla 3. Características de los reactivos utilizados para la modificación de la sílice.

Reactivo	Proveedor	Características generales
3-aminopropiltriethoxisilano	Aldrich Cat. 44,014-0	cc. APS (98% pureza)
Tolueno	Prolabo, Código: 28 676.322 Lote M346	Calidad reactivo

**2.2. Modificación de la sílice pirogénica.** En un sistema de reflujo con condensador, ambos conectados a un matraz de tres bocas de 1 L de capacidad, se colocaron 20 g de la sílice pirogénica HDK N20 con 200 mL de tolueno, y se calentó a 50°C con agitación (1.100 rpm), agregándose gota a gota el 3-aminopropiltriethoxisilano (40 g). Se aumentó la

temperatura para establecer el reflujo y se agregó gota a gota el resto del 3-aminopropiltrietoxisilano (40 g). El reflujo se mantuvo durante 6 horas. Finalizado el proceso se dejó en reposo durante 24 horas en una campana extractora para eliminar el tolueno por evaporación. La sílice modificada se lavó con éter etílico y se dejó secar durante 24 horas.

Para la caracterización de las nanosílice pirogénica modificada y sin modificar, se utilizaron las técnicas de espectroscopia FTIR, isotermas de adsorción de N<sub>2</sub> a 77 K, microscopía electrónica de transmisión (TEM) y polaridad mediante medidas de mojabilidad.

**2.3. Síntesis de los poliuretanos.** La reacción de síntesis se llevó a cabo en dos etapas. La primera consistió en la obtención del prepolímero con grupos isocianato terminales. Se colocó 35,4 g de MDI en un reactor con camisa, agitando a 80 rpm. Una vez que el isocianato funde, se agregó lentamente 300 g de poliadipato de 1,4-butanodiol.

La reacción de polimerización se detuvo en el instante en que el porcentaje de grupos isocianato libres en el prepolímero coincide con el teórico, lo que se determina mediante valoración con dibutilamina (DBA).

Tras adicionar la cantidad necesaria de 1,4-butanodiol (1,66 g), la mezcla se agitó durante 5 minutos. Posteriormente, el contenido del reactor se colocó en un molde de polietileno y se introdujo en la estufa a 80°C durante 12 horas para completar la reacción (proceso de “*annealing*”).

Para la caracterización de los poliuretanos se utilizaron las técnicas de espectroscopia IR, reometría de platos paralelos y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

**2.4. Obtención de los adhesivos de poliuretano.** Se adicionó un 20% en peso de poliuretano y un 2% en peso de sílice pirogénica, utilizando 2-butanona (MEK) como disolvente. Las disoluciones de adhesivo fueron preparadas utilizando un agitador mecánico Cowles. Se mezcló la sílice con 1/3 del volumen final del disolvente (MEK) a una velocidad de agitación de 2.500 rpm, durante 15 minutos. Finalmente, se adicionó el poliuretano y los 2/3 restantes del MEK, agitándose a 2000 rpm durante 2 horas. Se prepararon películas de adhesivo exentas de disolvente colocando una cierta cantidad de la disolución en moldes de teflón (120x120 mm). El disolvente se dejó evaporar en un recipiente cerrado con atmósfera saturada de MEK. El grosor de las películas obtenidas fue de aproximadamente 1 mm. En la Tabla 4 se muestra la nomenclatura utilizada para los adhesivos de poliuretano.

Tabla 4. Nomenclatura utilizada para los adhesivos de poliuretano.

Sílice	Nomenclatura
Sin sílice	PU0
HDK N20 sin modificar	PU100
HDK N20 modificada con APS	PU100M

## 2.5. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

**2.5.1. Densidad aparente.** Se utilizaron muestras de poliuretano cilíndricas con un diámetro promedio de 5,5 mm y una altura promedio de 1 mm. La densidad aparente se determinó mediante pesada de las muestras y el volumen se calculó geoméricamente.

**2.5.2. Espectroscopia Infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).** Se utilizó un espectrofotómetro *Bruker* Tensor 27, en modo de transmisión y ATR (prisma de ZnSe), empleando 60 barridos con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>.

**2.5.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).** Se utilizó un equipo TA Instrument DSC Q100 V6.2. Se realizaron barridos de temperatura de -80 a 80°C, empleando una velocidad de calentamiento de 5 grados/minutos.

**2.5.4. Reología de platos paralelos.** Se utilizó un equipo *Bohlin* CS50 de esfuerzo controlado de platos paralelos de 20 mm de diámetro. Se realizó un barrido de temperatura desde 200 a 30°C con una velocidad de enfriamiento de 5 grados/minutos. Se usó una frecuencia de oscilación de 1 Hz.

**2.5.5. Propiedades mecánicas.** Se midieron tanto la tensión como el porcentaje de deformación en la carga máxima mediante ensayos esfuerzo-deformación. Se utilizó un equipo INSTRON 4411 con una velocidad de deformación de 100 mm/minuto y una carga aplicada de 5 kN.

**2.5.6. Ensayos de dureza.** Se utilizó un equipo de análisis de dureza Shore D.

**2.5.7. Ensayos de pelado en T.** Se realizaron uniones PVC flexible/adhesivo de poliuretano. Las probetas de PVC tenían una geometría rectangular de dimensiones 150x30x3 mm, y antes de ser utilizadas fueron limpiadas con MEK. Se aplicó alrededor de 1 mL de

adhesivo a cada pieza de PVC y se dejó evaporar el disolvente durante 30 minutos. El adhesivo sobre la superficie de las probetas fue reactivado utilizando radiación infrarroja a 80°C, se pusieron en contacto las dos probetas reactivadas e inmediatamente se las sometió a una presión de 2 kg/cm<sup>2</sup> durante 10 segundos. Las fuerzas de pelado de T fueron medidas en función del tiempo transcurrido desde la realización de la unión adhesiva y se empleó una velocidad de separación de las mordazas de 100 mm/minutos. Para realizar estas determinaciones se utilizó un equipo Instron modelo 4411.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**3.1. Caracterización de la sílice funcionalizada.** Para la modificación superficial de la sílice pirogénica HDK N20 mediante injerto, se utilizó 3-aminopropiltrietoxisilano. El proceso de injerto se produce según se muestra en la ecuación (1):

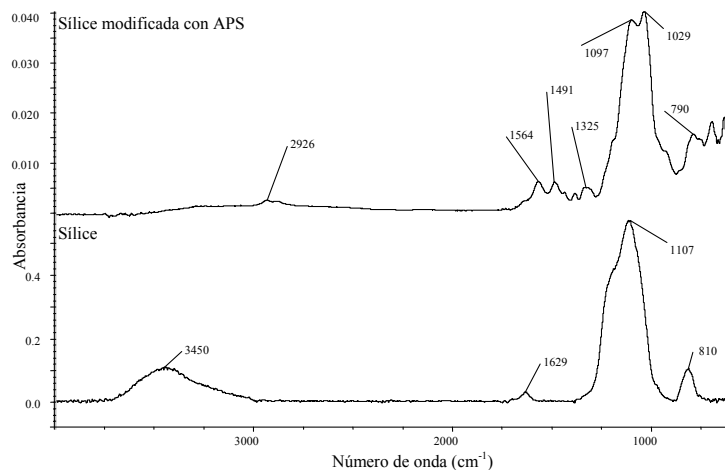
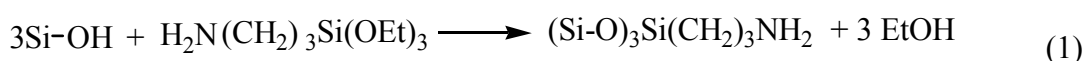


Figura 3. Espectros IR de las sílices pirogénicas.

En la Figura 3 se muestran los espectros IR de las sílices. Para la sílice sin modificar, se observa una banda ancha de absorción situada a 3450 cm<sup>-1</sup>, debida a los enlaces OH de los grupos silanol. Asimismo, las bandas correspondientes a las vibraciones simétricas y asimétricas del Si-O-Si están situadas a 810 y 1107 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. El pequeño hombro que se observa cerca de 960 cm<sup>-1</sup>, se asigna a los grupos Si-OH. La banda que aparece a 1629 cm<sup>-1</sup> se atribuye a la flexión del grupo SiO-H.

La sílice funcionalizada muestra un espectro IR diferente, ya que desaparece la banda a  $3450\text{ cm}^{-1}$  y aparece una banda ancha de poca intensidad, cercana a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , 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 del etoxi, 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 Figura 4 se incluyen las isotermas de adsorción de  $\text{N}_2/77\text{K}$  para las sílice modificada y sin modificar con 3-aminopropiltriétoxisilano. Ambas isotermas corresponden al tipo II de la clasificación BDDT, típico de materiales no porosos. La región de la monocapa está bien definida y la condensación capilar se inicia a una presión relativa cercana a 0,85.

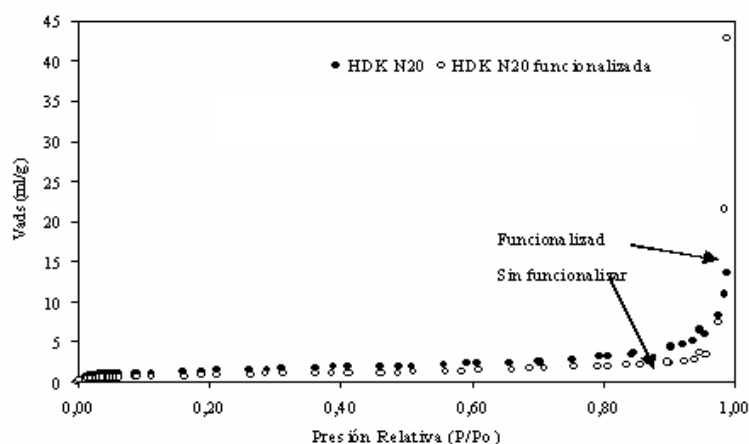


Figure 4. Isotermas de adsorción de  $\text{N}_2/77\text{K}$  de sílice pirogénica sin tratar y tratada con 3-aminopropiltriétoxisilano.

Se calculó el volumen de la monocapa ( $V_m$ ) utilizando la ecuación de BET (Tabla 5). La superficie específica de la sílice sin tratar es mayor que la de la sílice tratada, así como el parámetro C. Por tanto, durante el proceso de funcionalización se debe producir una aglomeración de las partículas de sílice.

En la Figura 5 se observan las micrografías de microscopía electrónica de transmisión (TEM) para las sílices pirogénicas. En la sílice tratada con 3-aminopropiltriétoxisilano se observa un aumento del grado de aglomeración de la sílice y del tamaño de las partículas y variaciones de la forma esférica con respecto a la sílice no tratada.



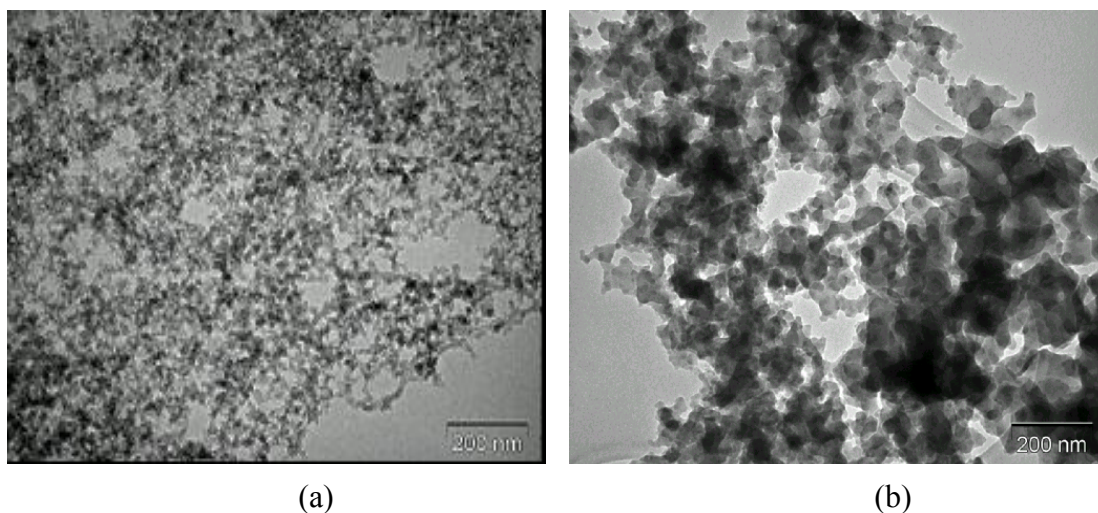


Figura 5. Micrografías TEM para la sílice: (a) sin modificar y (b) modificada con 3-aminopropiltriethoxisilano.

Tabla 5. Resultados obtenidos de la aplicación del método BET a las isotermas de adsorción de  $N_2$  /77K de las nanosílices.

Sílice	Superficie específica $m^2/g$	Parámetro $C_{BET}$	Volumen monocapa $mL/g$
Sin funcionalizar	179	114	$5 \times 10^{-2}$
Funcionalizada con APS	38	41	$8 \times 10^{-3}$

La polaridad obtenida mediante medidas de mojabilidad (véase Tabla 6) disminuye cuando la sílice es tratada con 3-aminopropiltriethoxisilano, debido probablemente a la disminución de la proporción de grupos capaces de fomentar la formación de enlaces de hidrógeno con los disolventes y al aumento de la hidrofóbia de la sílice tras el tratamiento con 3-aminopropiltriethoxisilano.

Tabla 6. Mojabilidad de las sílices pirogénicas.

Sílice	Disolventes		
	$H_2O$ $mL/g$	$H_2O - EtOH$ $mL/g$	$EtOH$ $mL/g$
Sin funcionalizar	9,3	11,2	15,8
Funcionalizada con APS	4,3	2,6	2,6

Sutra y colaboradores [15], mediante espectroscopia NMR-<sup>13</sup>C, han demostrado la presencia de grupos alcoxi residuales en sílices modificadas con 3-aminopropiltrietoxisilano. Los dos mecanismos propuestos para explicar el proceso de funcionalización de las sílices son el procedimiento sol-gel y la sustitución núcleo fila. Para que se produzca el mecanismo sol-gel es necesario que 3 grupos silanol se condensen durante el injerto (véase la Figura 6a) por lo cual la reacción de funcionalización no dejaría zonas hidrófilas en la superficie de la sílice, generando una sílice completamente hidrófoba, lo cual no concuerda con los resultados obtenidos en los análisis de mojabilidad (véase la Tabla 6).

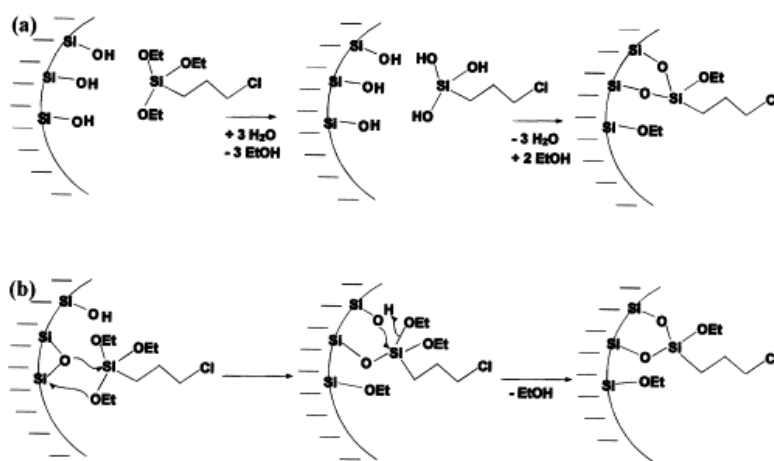


Figura 6. Diferentes mecanismos del proceso de injerto del 3-cloropropil-trietoxisilano en la superficie de una sílice: a) procedimiento sol-gel, y b) sustitución nucleofila [15].

En el mecanismo de sustitución nucleofila (Figura 6b), el grupo Si-O-Si en la superficie, induce 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 silanol superficiales completamente, lo que confiere un cierto grado de hidrofília a la sílice, el cual se explica por el efecto estérico del agente funcionalizante, el cual actuaría como una *sombrilla*, protegiendo a los grupos silanol superficiales del ataque de las moléculas del disolvente polar y por lo tanto disminuye la mojabilidad de la sílice. Esto concuerda con la aparición de la banda de Si-O-C a  $1097\text{ cm}^{-1}$  de los espectros IR (véase Figura 3).

**3.2. Caracterización del poliuretano.** En la Figura 7 se incluye el espectro IR del poliuretano sintetizado. El espectro IR no muestra la banda característica de los grupos isocianato (-NCO) cercana a  $2250\text{ cm}^{-1}$ , por lo que la reacción de formación del poliuretano

fue completa. Se observa la banda a  $3340\text{ cm}^{-1}$ , procedente del estiramiento N-H del grupo uretano. A  $1728\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda característica perteneciente a la tensión y estiramiento del grupo carbonilo del grupo uretano, y a  $1380\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda COC del poliéster.

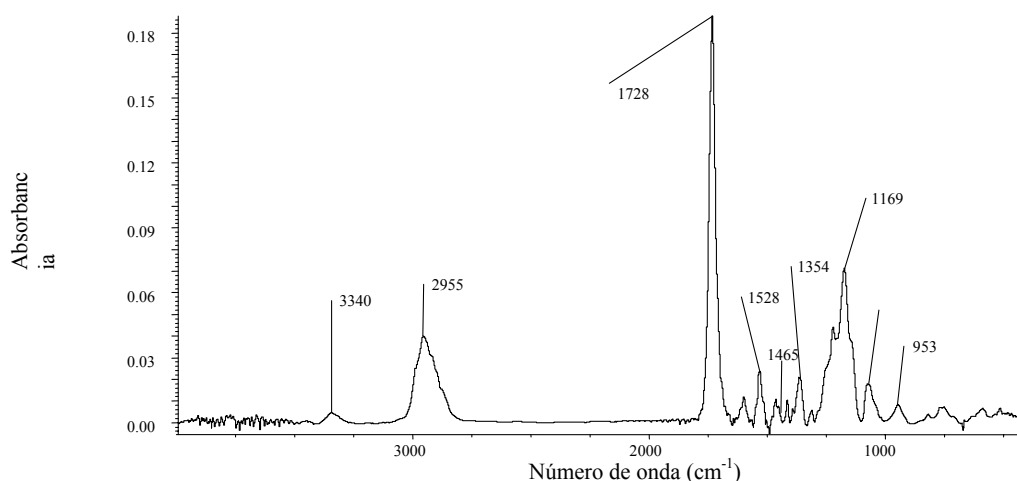


Figura 7. Espectro IR del poliuretano (NCO/OH: 1.15) sintetizado para la preparación de los adhesivos.

En la Figura 8 se muestra la curva calorimétrica correspondiente al segundo barrido de calentamiento del poliuretano. La primera temperatura de transición vítrea ( $T_{g1}$ ) se sitúa a  $-49,3^{\circ}\text{C}$  y está asociada a los segmentos blandos del poliuretano. A  $-13^{\circ}\text{C}$  se observa la cristalización fría de los segmentos blandos y a  $43^{\circ}\text{C}$  se produce la fusión de los segmentos blandos. La segunda temperatura de transición vítrea ( $T_{g2}$ ) se observó a  $246^{\circ}\text{C}$ , la cual corresponde a los segmentos duros del poliuretano.

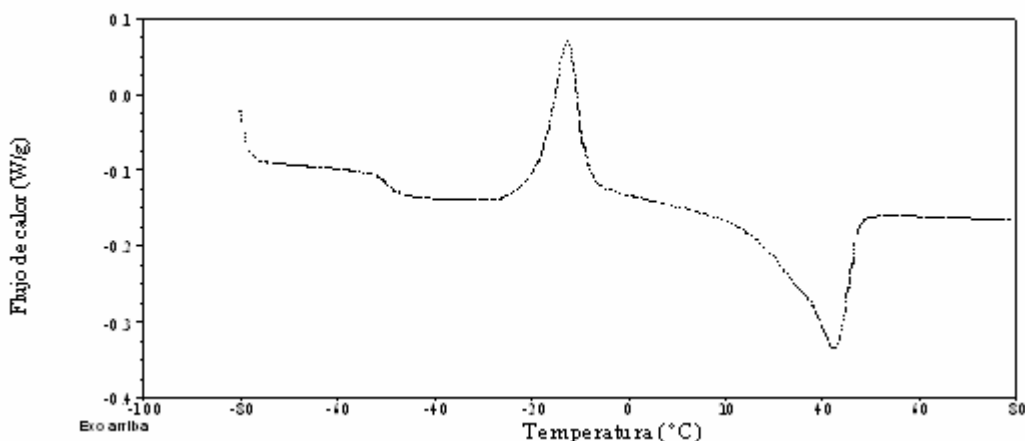


Figura 8. Curva calorimétrica del poliuretano utilizado para la preparación de los adhesivos. Segundo barrido de temperatura desde  $-80$  hasta  $80^{\circ}\text{C}$ .

La reología de platos paralelos (Figura 9) muestran una disminución tanto en el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) como de pérdida ( $G''$ ) en función del aumento de la temperatura. La temperatura de reblandecimiento aparece a  $101^{\circ}\text{C}$ , es decir el punto de cruce entre el módulo viscoso y elástico. Por encima de esa temperatura, el comportamiento del material es predominantemente viscoso y por debajo prevalece el comportamiento elástico del poliuretano.

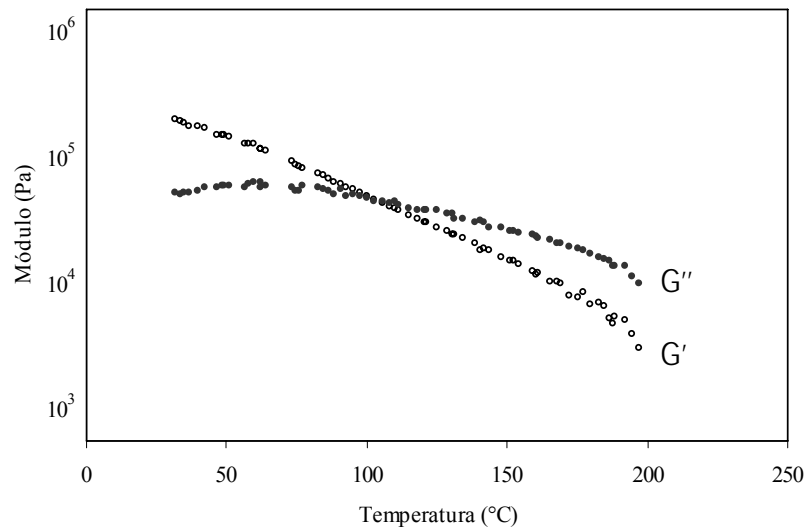


Figura 9. Variación de los módulos elástico y viscoso del poliuretano en función de la temperatura.

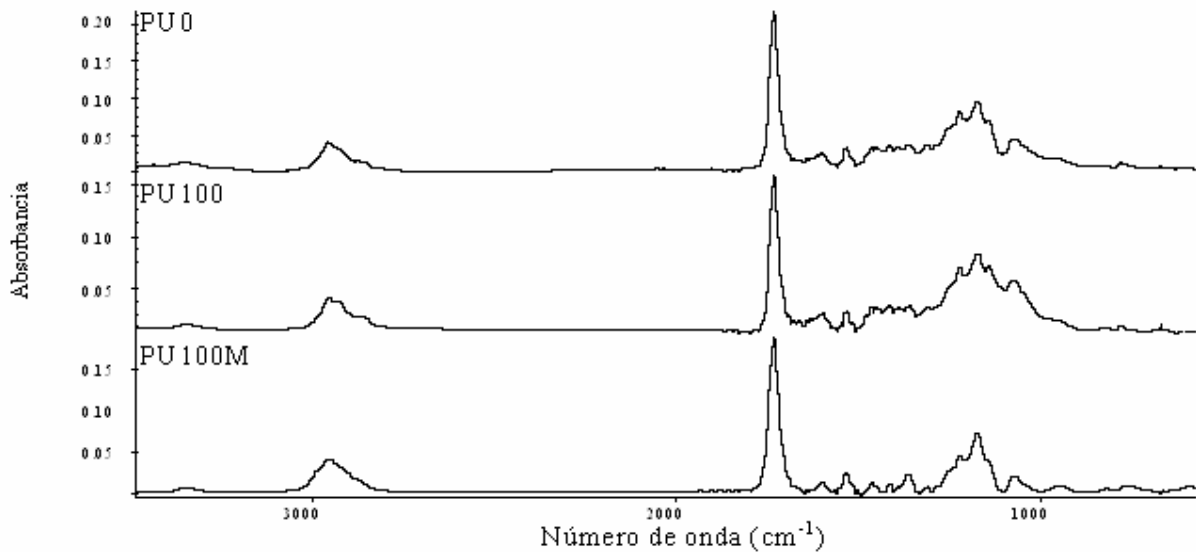


Figura 10. Espectros IR-ATR de los adhesivos de poliuretano con sílice pirrogénica sin modificar y modificada con 3-aminopropiltriétoxisilano.

**3.3. Caracterización de los adhesivos de poliuretano con sílice.** En la Figura 10 se incluyen los espectros IR de las disoluciones de los adhesivos de poliuretano. La adición de sílice pirogénica no altera la estructura química del poliuretano y, en términos generales, los espectros infrarrojo de los poliuretanos son similares entre sí, con excepción de las bandas localizadas a  $1100$  y  $810\text{ cm}^{-1}$  características de la sílice pirogénica adicionada al poliuretano. La adición de sílice pirogénica puede afectar a la separación o segregación de fases del poliuretano. La segregación de fases depende de la afinidad entre los segmentos duros entre sí, 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.

Mediante espectroscopia infrarroja se puede determinar el grado de segregación de fases (DPS) y el grado de mezcla de fases (DPM). El grado de segregación de fases se define como la fracción de grupos amino enlazados ( $h_1$ ) mediante enlace de hidrógeno del tipo inter uretano respecto al total de grupos amino ( $h_1+h_2$ ), mientras que el grado de mezcla de fases se define como la unidad menos el valor del grado de segregación de fases. Como se observa en la Figura 11, 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  $3348\text{ cm}^{-1}$  [16,17].

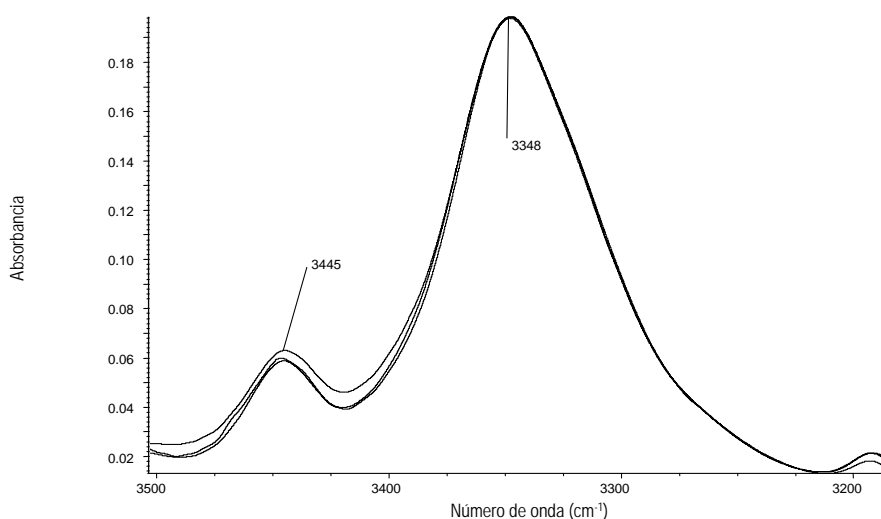


Figura 11. Zona N-H del espectro IR-ATR de los adhesivos de poliuretano.

En la Figura 12 se muestran los valores obtenidos de DPS y DPM para los adhesivos de poliuretano que contienen o no sílice. La presencia de los grupos silanol de la sílice favorece el equilibrio de asociación–disociación de enlace de hidrógeno hacia la formación de

nuevos enlaces de hidrógeno. Como los enlaces inter uretano están energéticamente favorecidos respecto a los éster uretano, las cadenas de los segmentos blandos están más libres para interactuar entre ellas, por lo que la sílice origina una menor interacción entre los segmentos blandos y duros del poliuretano, generando una mayor segregación de fases. Los valores de DPS son mayores para el poliuretano PU100 respecto a PU0. Por lo tanto, la adición de sílice pirogénica hidrófila aumenta la segregación de las fases del poliuretano. Sin embargo, la adición de sílice modificada con 3-aminopropiltriethoxisilano favorece el mezclado de las fases del poliuretano, lo que se debe al efecto sombrilla que producen los grupos etoxi y el agente silanzante injertado sobre la superficie de la sílice.

Por lo tanto, en el PU100M las partículas de la sílice modificada con 3-aminopropiltriethoxisilano están dispersas en la matriz polimérica e incrementan la heterogeneidad estructural, evitando que se logre la máxima organización estructural [18,19].

En la Figura 13 se incluyen las curvas calorimétricas de los poliuretanos. En el intervalo de temperatura  $-45$  a  $-55^{\circ}\text{C}$ , se observa la primera temperatura de transición vítrea ( $T_{g1}$ ) asociada a los segmentos blandos del poliuretano. El primer pico, de carácter exotérmico, corresponde a la entalpía de cristalización ( $\Delta H_c$ ). El pico endotérmico es la entalpía de fusión ( $\Delta H_f$ ), relacionado también con los segmentos blandos, cuyo valor máximo es el punto de fusión ( $T_f$ ). No existen e observan diferencias significativas entre los valores de la  $T_{g1}$  obtenidos para los poliuretanos con y sin sílice.

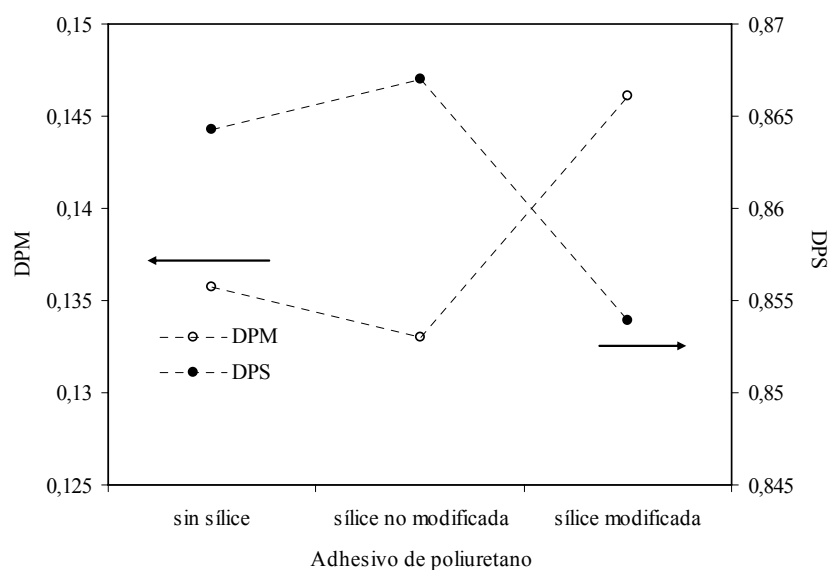


Figura 12. Valores de DPS y DPM para los poliuretanos.

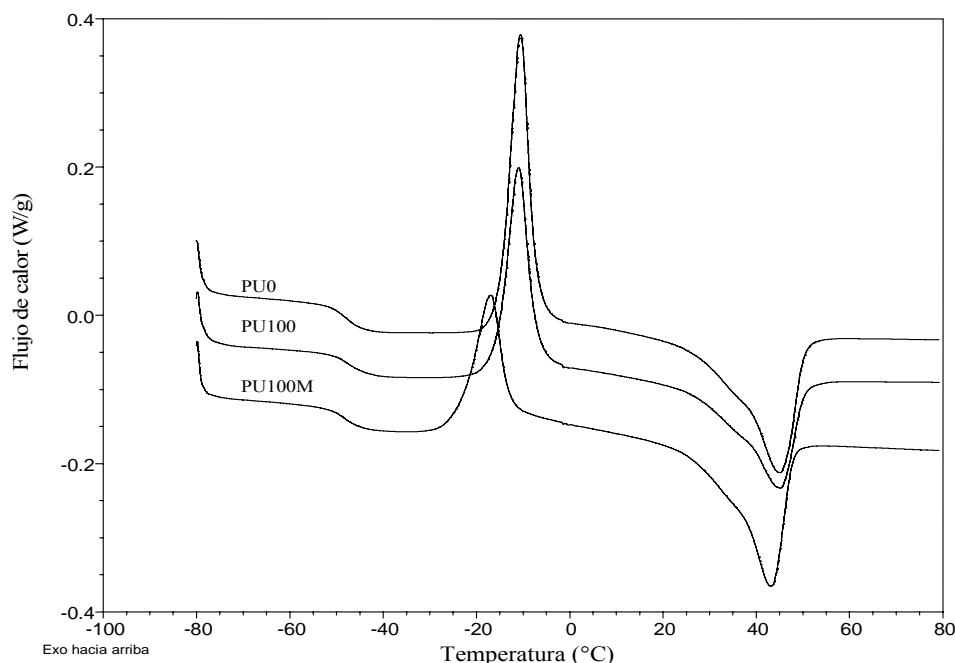


Figura 13. Curvas calorimétricas de los poliuretanos. Segundo barrido.

En la Figura 14 se incluyen los valores de la temperatura y entalpía de cristalización de los segmentos blandos en los poliuretanos. En PU0, el proceso de cristalización es más exotérmico que para PU100 y PU100M, debido a que las interacciones entre los segmentos duros y blandos son más fuertes en ausencia de sílice. En el poliuretano PU100M, la sílice modificada disminuye el contenido de segmentos duros del polímero, es decir que interfiere en los enlaces inter-uretano. Esta interferencia no genera nuevas interacciones entre la sílice modificada y los grupos uretano, sino que sólo actúa sobre algunos de ellos como una barrera que los separa. Esto se debe a la poca afinidad entre la sílice modificada muy poco polar y los grupos uretano.

La Figura 15 muestra la entalpía y la temperatura de fusión de los poliuretanos con y sin sílice. Tanto la entalpía como la temperatura de fusión o reblandecimiento involucran sólo a los segmentos blandos del poliuretano. En el poliuretano sin sílice (PU0), debido a que las interacciones entre los segmentos duros y blandos son más fuertes que las que se producen entre los segmentos blandos de los poliuretanos con sílice modificada, PU0 funde a una mayor temperatura que PU100M. No se observa una diferencia significativa con PU100. Esto mismo explica porque es necesario aplicar más energía (entalpía de fusión) en PU0 para que el sistema reblandezca. En PU100M, al no fomentarse la segregación de fases, las

interacciones que se establecen son probablemente menos energéticas que las de PU0, por lo que funde a temperaturas menores.

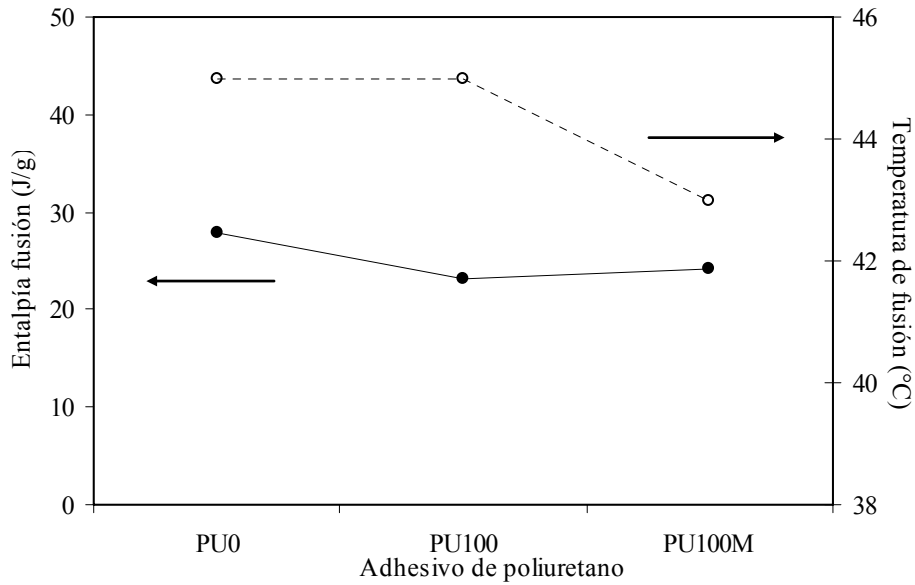


Figura 14. Entalpía y temperatura de cristalización de los poliuretanos PU100M, PU100, y PU0. Segundo barrido DSC.

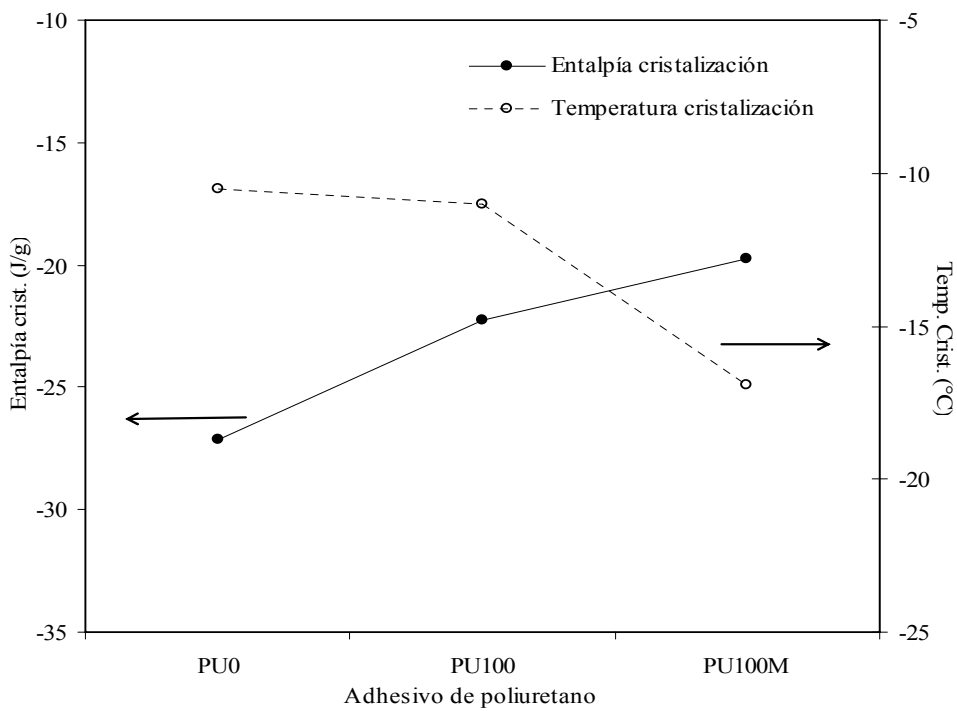


Figura 15. Entalpía y temperatura de fusión para los poliuretanos PU100M, PU100, y PU0. Segundo barrido DSC.



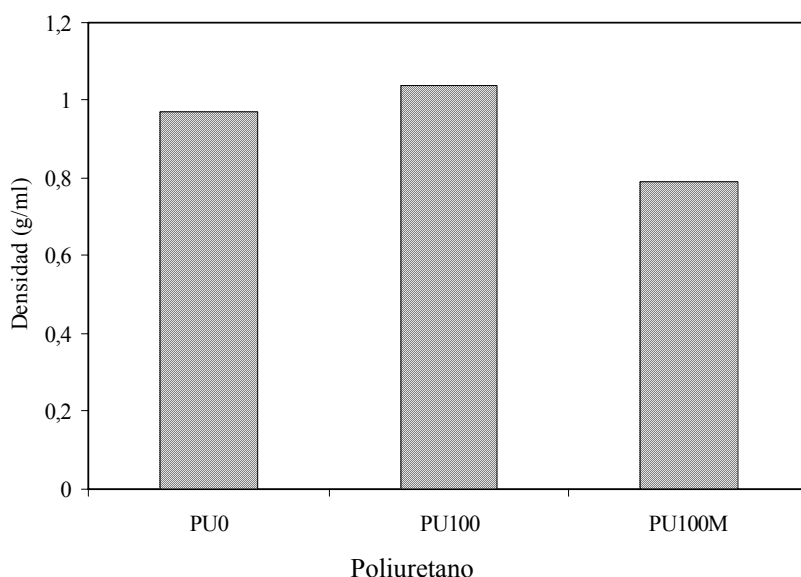


Figura 16. Densidad aparente de las películas de poliuretano.

Una propiedad que está relacionada directamente con la cristalinidad de los poliuretanos es su densidad aparente. En la Figura 16 se incluyen las densidades aparentes obtenidas para las películas de poliuretano exentas de disolvente. La muestra que no posee sílice pirogénica PU0, presenta una densidad aparente menor que la muestra con la sílice pirogénica sin modificar (PU100), debido probablemente a su menor grado de separación de fases. Asimismo, la muestra con sílice pirogénica modificada (PU100M), tiene la densidad aparente menor, posiblemente como reflejo de su heterogeneidad debida a una mezcla de fases poco eficiente.

Para la determinación de las propiedades viscoelásticas de los poliuretanos, se utilizó la reometría de platos paralelos. Se determinaron los módulos de pérdida y almacenamiento de los poliuretanos, en función de la temperatura. Los resultados obtenidos se incluyen en las Figuras 17a y 17b.

Para los poliuretanos que contienen sílice pirogénica, se observó un incremento tanto en el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) como en el de pérdida ( $G''$ ) en función del aumento de la temperatura (Figura 17a). A altas temperaturas la diferencia entre los módulos de pérdida disminuyó hasta ser prácticamente la misma. Asimismo, la muestra sin sílice (PU0) presenta el menor módulo de almacenamiento en todo el ámbito de temperaturas.

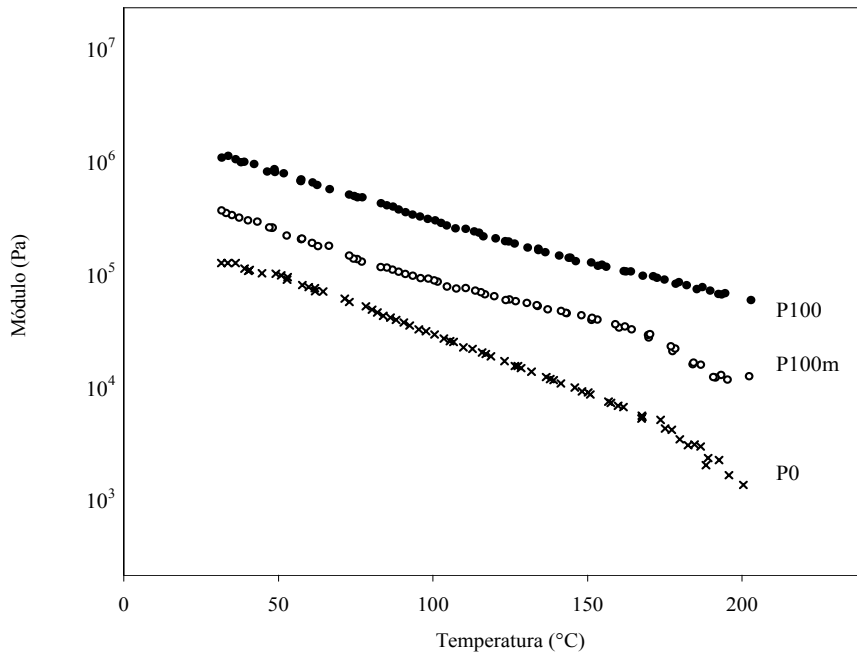


Figura 17a.

Variación del módulo elástico ( $G'$ ) con la temperatura para los poliuretanos.

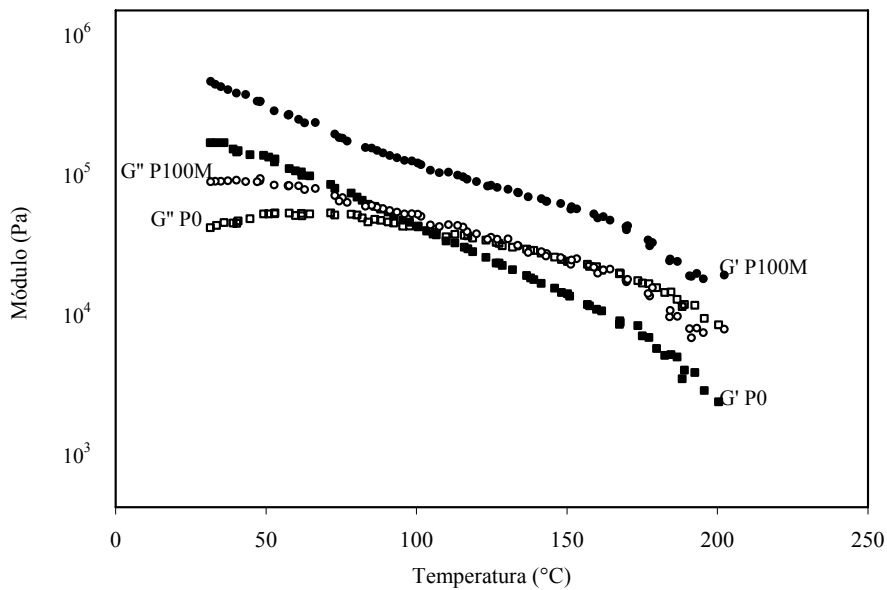


Figura 17b. Curvas reológicas obtenidas para PU100M y PU0.

Por otra parte, las curvas reológicas del poliuretano sin sílice muestra un punto de cruce entre el módulo viscoso y elástico (Figura 17b) cercano a  $100^{\circ}\text{C}$ , lo que implica que a temperaturas inferiores a  $100^{\circ}\text{C}$ , el poliuretano tiende a comportarse predominantemente elástico pues  $G'$  prevalece sobre  $G''$ . A mayores temperaturas, su comportamiento va a ser más bien viscoso, y el módulo de pérdida prevalece sobre el de almacenamiento. La adición

de sílice pirogénica elimina el cruce de módulos, es decir, en todo el intervalo de temperaturas, prepondera el comportamiento elástico del material, especialmente en la sílice sin funcionalizar.

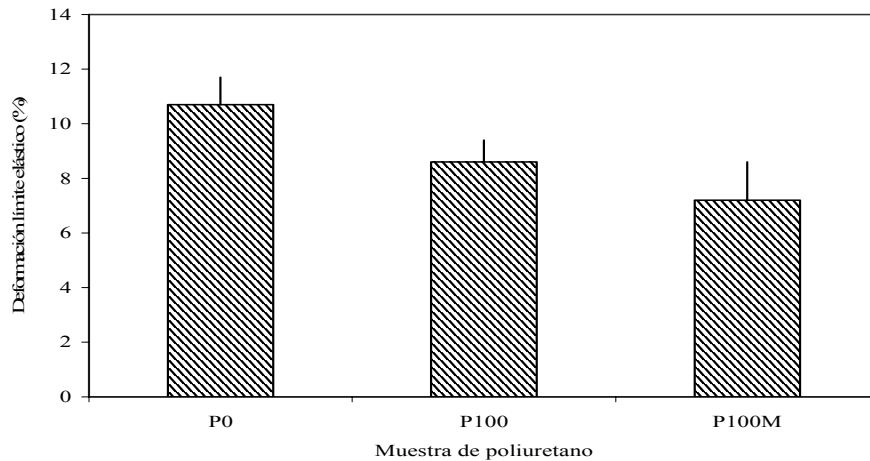


Figura 18a. Porcentaje máximo de deformación en el límite elástico para los poliuretanos PU100M y PU100 y PU0.

Las propiedades mecánicas de los poliuretanos se obtuvieron mediante medidas de dureza Shore D, así como mediante ensayos de esfuerzo-deformación, obteniéndose la deformación y la tensión en las zonas del límite elástico y en la carga máxima (punto de ruptura). En las Figuras 18a y 18b se incluyen los porcentajes de deformación obtenidos en el límite elástico y en el punto de ruptura. En las Figuras 19a y 19b se incluyen las tensiones en el límite elástico y en el punto de ruptura.

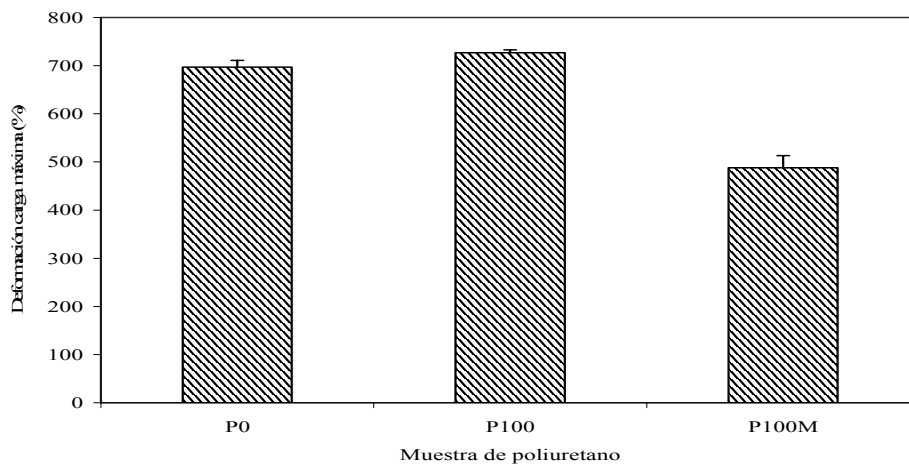


Figura 18b. Porcentaje máximo de deformación en la carga máxima para los poliuretanos PU100M, PU100 y PU0.

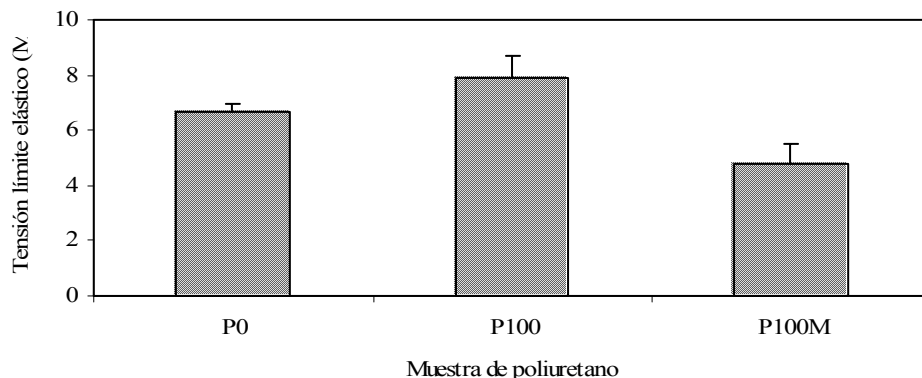


Figura 19a. Tensión en el límite elástico para los poliuretanos con sílice pirogénica modificada (PU100M), sin modificar (PU100) y sin sílice (PU0).

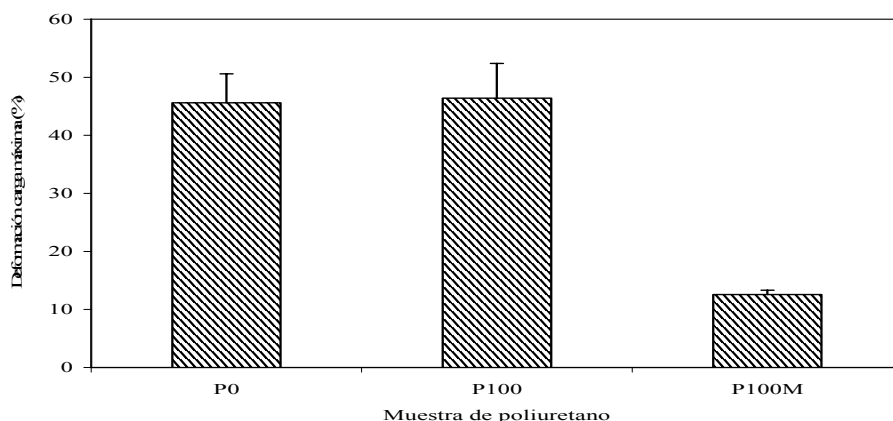


Figura 19b. Tensión en la carga máxima para los poliuretanos con sílice pirogénica modificada (PU100M) y sin modificar (PU100), y sin sílice (PU0).

Para el poliuretano PU100M se observa un menor porcentaje de deformación y a la vez soporta una menor carga en el límite elástico y de ruptura, como consecuencia de la disminución de segmentos duros debido a la incorporación de la sílice pirogénica modificada, que no permite que el sistema alcance una adecuada organización estructural.

Por otro lado, si se comparan PU100 y PU0 en el límite elástico, PU100 se deforma menos que PU0 y soporta mayor carga, lo cual podría estar relacionado con las interacciones que se establecen entre los segmentos blandos del poliuretano, como consecuencia del aumento de segregación de fases que ocasiona la presencia de la sílice pirogénica.

Considerando la máxima deformación en el punto de ruptura del poliuretano, PU0 se deforma menos y soporta peor la carga antes de romperse que PU100. Así, a pesar de que las

interacciones entre los segmentos blandos del poliuretano conllevan que estos se deformen más en el límite elástico, soportan una menor tensión en ese punto y en el de ruptura.

En la Figura 20 se muestran los valores de la dureza *Shore D* para los poliuretanos con sílice pirogénica modificada (PU100M) y sin modificar (PU100), y sin sílice (PU0). Tanto para PU100 como para PU0, se obtiene un mayor valor de la dureza *Shore D* que en PU100M. El incremento de dureza en PU100 se debe a la cristalinidad del poliuretano, producto de la presencia de grupos silanol de las sílices y el efecto que este genera en el equilibrio asociación—disociación entre las cadenas del poliuretano. Para PU0, el valor de dureza *Shore D* se debe a una menor segregación de fases [20]. En PU100M, debido a la disminución de los segmentos duros y al efecto que ocasiona sobre la organización de la estructura del polímero, la dureza *Shore D* es menor.

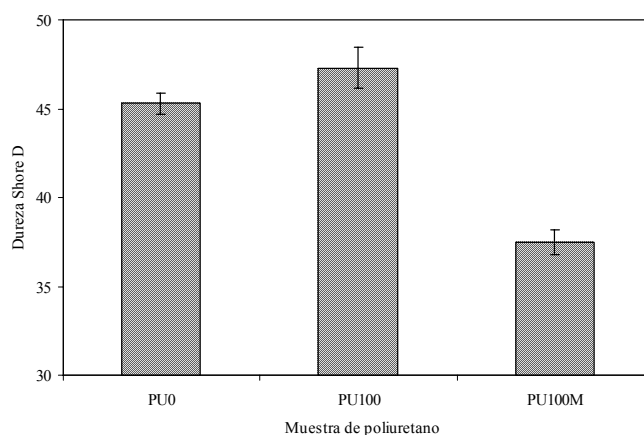


Figura 20. Dureza *Shore D* para los poliuretanos con sílice pirogénica modificada (PU100M) y sin modificar (PU100), y sin sílice (PU0).

Se realizaron ensayos de pelado en T para evaluar las propiedades de adhesión de los adhesivos de poliuretano con sílice pirogénica modificada (PU100M) y sin modificar (PU100), y sin sílice (PU0). Dichos ensayos se efectuaron a diferentes tiempos desde la preparación de las uniones adhesivas con objeto de evaluar el progreso de la cristalización del poliuretano en la unión adhesiva. Se realizaron uniones PVC/adhesivo/PVC. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 21.

Debido a la incorporación de la sílice pirogénica modificada con 3-aminopropiltrietoxisilano, las fuerzas de pelado obtenidas con PU100M son bastante menores en todo el intervalo de tiempos, en comparación con PU0 y PU100. Se observa un incremento en las propiedades de adhesión inicial en las uniones con PU100 en comparación con PU0.

Para tiempos mayores, se observa un incremento de la fuerza de pelado y posteriormente ésta se mantiene constante.

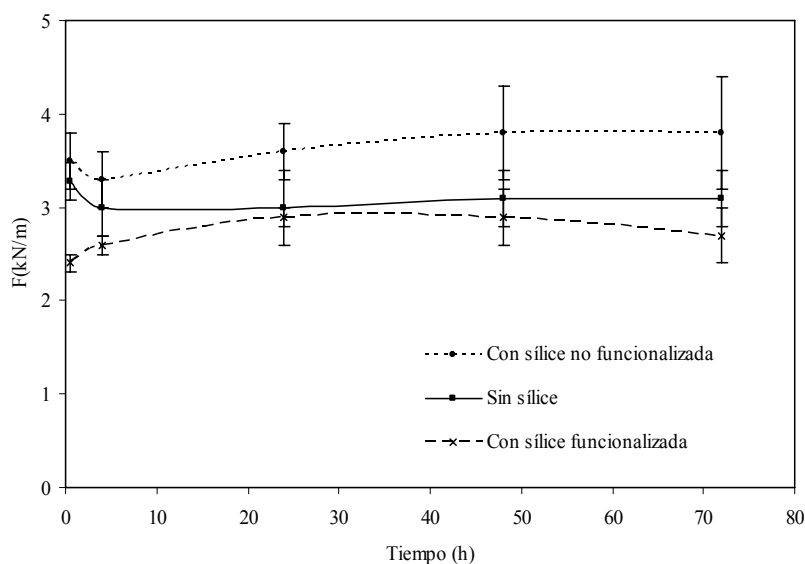


Figura 21. Fuerzas de pelado en T de uniones PVC/adhesivo de poliuretano con sílice pirogénica funcionalizada (PU100M) y sin funcionalizar (PU100), y sin sílice (PU0).

En términos generales, la incorporación de sílices no modificadas a los adhesivos de poliuretano mejora sus propiedades como adhesivo, en contraste con el adhesivo que contiene la sílice modificada, lo cual probablemente esté relacionado con la inapropiada funcionalización superficial.

## CONCLUSIONES

Se ha mostrado que el mecanismo de injerto del 3-aminopropiltriétoxilano en la sílice fue de sustitución por la aparición de bandas Si-O-C en los espectros IR. La funcionalización con 3-aminopropiltriétoxilano disminuye la superficie específica de la sílice, debido al incremento del grado de aglomeración de las partículas primarias. Por otra parte, la polaridad de la sílice tratada con 3-aminopropiltriétoxilano es menor debido al efecto sombrilla causado por los grupos etoxi formados y el grupo injertado sobre la superficie de la sílice, respecto a los grupos silanol que no reaccionaron.

La separación de fases en el poliuretano es mayor al adicionar sílice pirogénica no tratada. Esto se debe a que al añadir la sílice pirogénica hidrófila, los grupos silanol fomentan

la formación de enlaces de hidrógeno. Como los enlaces de hidrógeno entre los segmentos duros están favorecidos sobre los éster uretano, los primeros se forman más fácilmente, otorgando más movilidad a las cadenas de los segmentos blandos, las cuales interactúan más entre sí.

Para el poliuretano con sílice modificada, se observó una disminución de los segmentos duros del poliuretano debido a la presencia del 3-aminopropiltrietoxisilano, así como un mayor grado de miscibilidad de las fases. Como consecuencia PU100M muestra un mayor tiempo de cristalización y una densidad aparente menor. Además, en el poliuretano que contiene la sílice modificada se observó una menor resistencia al esfuerzo, un menor porcentaje de deformación y tensión, y una menor carga en el límite elástico y ruptura, debido a la disminución de los segmentos duros producto de la incorporación del 3-aminopropiltrietoxisilano sobre la superficie de la sílice y a una pobre segregación de fases.

Finalmente en la evaluación de la adhesión, se concluyó que la incorporación de la sílice pirogénica modificada con 3-aminopropiltrietoxisilano al adhesivo de poliuretano empeora sus propiedades adhesivas.

## **BIBLIOGRAFÍA**

1. Sánchez-Adsuar, M.S., Martín-Martínez, J.M. “*Influence of the length of the chain extender on the properties of thermoplastic polyurethanes*”, *J. Adhesion Sci. & Technology*, **11** (8), 1077 (1997)
2. Sepulcre-Guilabert, J. “*Sustitución Parcial de Sílice Pirogénica por Carbonato de Calcio como Carga de Adhesivos de Poliuretano*”, Tesis de Licenciatura, Universidad de Alicante, 4-20, 113 (1999)
3. Yeun Choi, S., Lee, Y., Soo Park, Y., Ha, K., Byung Yoon, K. “*Monolayer assembly of zeolite crystals on glass with fullerene as the covalent linker*”, *JACS*, **122**, 5201 (2000)
4. Kollist-Siigur, K., Nielsen, T., Grøn, C., Hansen, P., Helweg, C., Jonassen, K., Jørgensen, O., Kirso, U. “*Sorption of polycyclic aromatic compounds to humic and fulvic acid HPLC column materials*”, *J. Environmental Quality*, **30**, 526 (2001)
5. Chong, A.S.M., Zhao, X.S. “*Functionalization of SBA-15 with APTES and characterization of functionalized materials*”, *J. Phys. Chem., B*, **107**, 12650 (2003)

6. Shioji, S., Hanada, M., Hayashi, Y., Tokami, K., Yamamoto, H. “*Continuous surface modification of silica particles for enzyme immobilization*”, *Advanced Powder Technology*, **14** (2), 231 (2003)
7. Ginalska, G., Osinska, M., Uryniak, A. “*A covalent method of gentamicina bonding to silica supports*”, *J. Biomaterials Applications*, **18**, 279 (2004)
8. Brunel, D., Blanc, A., Galarneau, A., Fajula, F. “*New trends in the design of supported catalysts on mesoporous silicas and their applications in fine chemicals*”, *Catalysis Today*, **73**, 139 (2002)
9. Musante, L., Turallas, A.C., Romanelli, G., Vázquez, P. “*Síntesis y caracterización de sílices modificadas para su uso como aditivos en sistemas poliméricos*”, IX Simposio Latinoamericano de Polímeros, VII Congreso Iberoamericano de Polímeros–SLAP 2004, c-2-25 (2004)
10. Chong, A.S.M., Zhao, X.S., Kustedjo, A.T., Qiao, S.Z. “*Functionalization of large-pore mesoporous silicas with organosilanes by direct synthesis*”, *Microporous & Mesoporous Materials*, **72**, 33 (2004)
11. Cauvel, A., Brunel, D., Direnzo, F., Garrone, E., Fubini, B. “*Hydrophobic and hydrophilic behavior of micelle-templated mesoporous silica*”, *Langmuir*, **13** (10), 2773 (1997).
12. Feng, X., Fryxell, G., Wang, L., Kim, A., Liu, J., Kemmer, K. “*Functionalized monolayers on ordered mesoporous supports*”, *Science*, **276**, 923 (1997)
13. Diaz, I., Marquez, F., Mohino, F., Perez Pariente, J., Sastre, E. “*Combined alkyl and sulfonic acid functionalization of MCM-41-type silica: Part I. Synthesis and characterization*”, *J. Catalysis*, **193**, 283 (2000)
14. Martin, T., Galarneau, A., Brunel, D., Izard, V., Hulea, V., Blanc, A., Abramson, S., Direnzo, F., Fajula, F. “*Dissipative water intrusion in hydrophobic MCM-41 type materials*”, *Chem. Communications*, **135**, 24 (2001)
15. Sutra, P., Fajula, F., Brunel, D., Lentz, P., Daelen, G., Nagy, J. “*<sup>9</sup>Si and <sup>13</sup>C MAS-NMR characterization of surface modification of micelle-templated silicas during the grafting of organic moieties and end-capping*”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **158**(1-2), 21 (1999)
16. Tien, Y., Wei, K. “*Hydrogen bonding and mechanical properties in segmented montmorillonite/polyurethane nanocomposites of different hard segment ratios*”, *Polymer*, **42**(7), 3213 (2001)



17. Yilgor, E., Yilgor, I., Yurtsever, E. “*Hydrogen bonding and polyurethane morphology. I. Quantum mechanical calculations of hydrogen bond energies and vibrational spectroscopy of model compounds*”, *Polymer*, **43**(24), 6551 (2002)
18. Nunes, R.C.R., Fonseca, J.L.C., Pereira, M.R. “*Polymer–filler interactions and mechanical properties of a polyurethane elastomer*”, *Polymer Testing*, **19**(1), 93 (2000)
19. Nunes, R.C.R., Pereira, R.A., Fonseca, J.L.C., Pereira, M.R. “*X-ray studies on compositions of polyurethane and silica*”, *Polymer Testing*, **20**(6), 707 (2001)
20. Oertel, G. “*Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Materials, Processing, Application, Properties*”, Hanser, Munich, 2<sup>a</sup> edición, 1993