

# SÍNTESIS DE SILANOS DE CADENA LARGA PARA LA MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE SÍLICA AEROSIL.

V. L. Mucci, C.I.Vallo.

*Instituto de Investigación en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA),  
Universidad Nacional de Mar del Plata-CONICET, Av. Juan B. Justo 4302, (7600) Mar  
del Plata, Argentina.*

## Introducción.

En la elaboración de materiales dentales, las cargas utilizadas significan aproximadamente el 70% en peso o el 50% en volumen de la formulación, por lo que la elección de las mismas es sumamente importante<sup>1</sup>.

Las partículas de tamaño pequeño proporcionan una mayor superficie y aumentan la fracción volumétrica de matriz polimérica que interactúa con la superficie de las partículas en comparación con las partículas más grandes. De este modo, las partículas más pequeñas pueden tener efectos significativos sobre las propiedades de los compuestos, aún a bajo contenido de carga. Sin embargo, con el fin de optimizar estos efectos, las nanopartículas deben estar bien dispersas en la matriz del polímero, lo que depende de la química en la interfaz de la nanopartículas y el polímero. Se ha demostrado que se pueden preparar nanocompuestos bien dispersos de polímero modificando orgánicamente la superficie de nanopartículas inorgánicas<sup>2</sup>. Moléculas tales como silanos organofuncionales pueden ser utilizados para promover la adhesión entre los polímeros orgánicos y sustratos minerales bajo una variedad de circunstancias<sup>3</sup>.

El objetivo de este trabajo fue sintetizar silanos de cadena orgánica larga, para ser utilizados en la modificación superficial de sílica.

## Materiales y métodos.

Se sintetizaron dos silanos de cadena larga, con la misma estrategia de síntesis<sup>4</sup>: La evolución de la reacción se siguió mediante espectroscopia FTIR (Mattson Génesis II). En la Figura 1 se muestra un esquema de las reacciones de obtención.

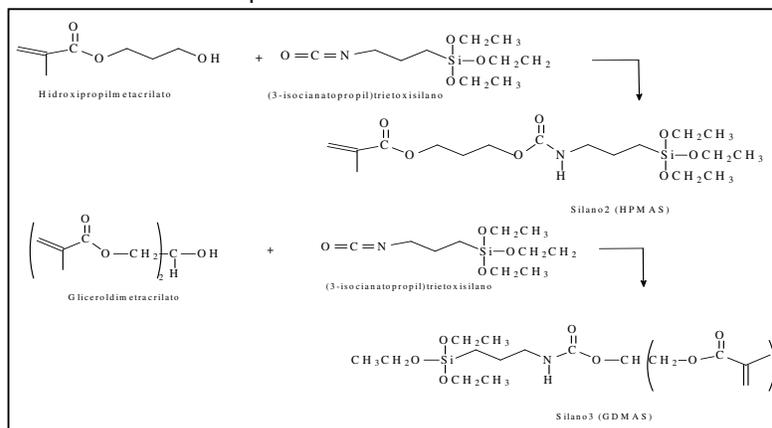


Figura 1. Reacciones de obtención de silanos de cadena orgánica larga.

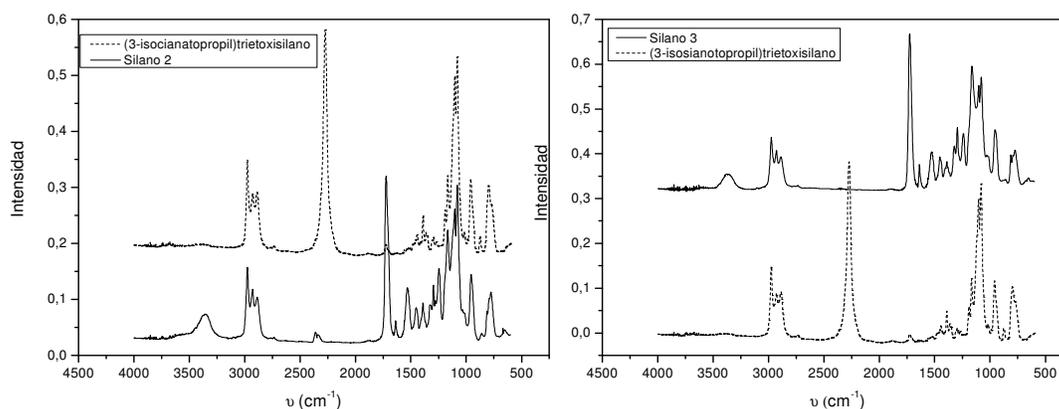
La superficie de las nanopartículas de sílica fumante Aerosil OX 50, Degusta, diámetro promedio de partícula de 50 nm, área superficial de 50 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, y densidad de silanoles de 6-8 μmol/m<sup>2</sup><sup>5</sup>; fue modificada químicamente mediante el uso de tres agentes de acoplamiento, dos previamente sintetizados y uno comercial, Silano 1 (MPS), Silano 2

(HPMAS) y Silano 3 (GDMAS)<sup>6</sup>. Los polvos obtenidos se caracterizaron mediante espectroscopia utilizando la técnica DRIFT y TGA (Shimadzu TGA-50).

## Resultados y Discusión.

La síntesis de estos silanos se basó en la necesidad de tener silanos de cadena orgánica larga, a pesar de ser polifuncionales. Los silanos polifuncionales son más problemáticos a la hora de controlar la reproducibilidad del sistema pero la posibilidad de estos de reaccionar con la matriz hace que se obtenga una interfase por demás eficiente<sup>7</sup>.

En la Figura 2 se muestran los espectros del reactivo y el producto. Ambas figuras muestran la desaparición del pico del reactivo en  $2270\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al estiramiento del grupo isocianato lo que confirma la evolución de la reacción para formar el silano. Además, en ambos casos, en el espectro del producto se ve la aparición de un pico en  $1730\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al carbono carbonílico del grupo metacrilato. También se observa, en los productos la aparición de una banda ancha en  $3370\text{ cm}^{-1}$ , la cual correspondería al estiramiento N-H del grupo uretano formado<sup>8</sup>.



**Figura 2.** Espectros FTIR del reactivo y los productos de las síntesis a) Silano 2 (HPMAS), b) Silano 3 (GDMAS).

Una vez tratadas las partículas de Aerosil con los diferentes silanos, los polvos obtenidos se caracterizaron mediante la técnica DRIFT, con la cual se determinó la eficiencia de la modificación, debido a que se apreció la desaparición del pico  $3746\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a los Si-OH libres de la sílice, lo cual es indicativo de la modificación de la superficie debido a la unión del agente de acoplamiento por medio de la formación de un enlace covalente con los grupos hidroxilos.

Se realizaron ensayos termogravimétricos para analizar la modificación superficial y los resultados obtenidos se resumen en la tabla 1

| Muestra          | $\delta_{\text{grafeado}}$<br>( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ) | %<br>Grafeado | *Silano/ $\text{nm}^2$ | Moles**<br>OH finales | Atmósfera      |
|------------------|--|---------------|------------------------|-----------------------|----------------|
| Silano 1 (MPS)   | 0.30   | 1.66          | 0.80-0.97              | $2.68 \cdot 10^{-4}$  | Aire           |
| Silano 2 (HPMAS) | 0.62   | 4.04          | 1.24-1.58              | $2.42 \cdot 10^{-4}$  | Aire           |
| Silano 3 (GDMAS) | 0.29   | 2.48          | 0.63-0.76              | $2.96 \cdot 10^{-4}$  | Aire           |
| Silano 1 (MPS)   | 0.24   | 1.6           | 0.77-0.93              | $2.85 \cdot 10^{-4}$  | N <sub>2</sub> |
| Silano 2 (HPMAS) | 0.46   | 3.72          | 1.15-1.46              | $2.51 \cdot 10^{-4}$  | N <sub>2</sub> |
| Silano 3 (GDMAS) | 0.24   | 2.43          | 0.62-.75               | $2.98 \cdot 10^{-4}$  | N <sub>2</sub> |

**Tabla 1.** Silanos como modificadores superficiales de sílica Aerosil. \*número de moléculas de silano, por  $\text{nm}^2$  de sílica. \*\* Moles de OH no reaccionados por gramo de sílica.

Con respecto a la densidad o al porcentaje de grafitado, se observa que el mayor porcentaje de grafitado fue con el Silano 2. Sin embargo, es importante tener en cuenta que para el cálculo de estos valores no se considera el peso molecular. Se encuentra en bibliografía que la densidad de grafitado es controlada por las interacciones estéricas entre las moléculas y la superficie de la sílica<sup>7</sup>, por lo que estos parámetros deberían considerarse, ya que se usa en la modificación superficial silanos de cadena larga y voluminosos. Se calculó del número de moléculas de silano/nm<sup>2</sup> sílica. Con estos resultados se pone en evidencia que el tamaño de la molécula está afectando el porcentaje de grafitado, ya que se encuentran menor número de moléculas del Silano 3, el más voluminoso, por nm<sup>2</sup> de sílica. Por último, para tener una mejor idea de la eficiencia de la modificación, se realizó el cálculo de los moles de hidroxilos que quedan sin reaccionar. En todos los casos los resultados muestran que por el método de modificación utilizado reaccionan el mismo número de hidroxilos superficiales, y entonces la diferencia en la modificación radica en la naturaleza del silano.

### **Conclusiones.**

1. Se sintetizaron con éxito silanos multifuncionales de cadena larga.
2. Se logró modificar exitosamente la superficie de la sílica Aerosil, y se pudo determinar la influencia de los modificadores y su tamaño en la modificación.

### **Referencias.**

1. M. Braden; Operative Dentistry, 1978, Vol 3, pp 97-102.
2. Y. Gao, et. al; Journal of Applied Polymer Science; 2008, Vol 110, pp 2063-2070.
3. E. Plueddemann, Silane Coupling Agents; 1982, Plenum Press, New York.
4. N. Moszner, et. al, Macromol Mater Eng; 2002, Vol 287, pp 339-347.
5. V. Dugas, et al, Journal of Colloid and Interface Science; 2003, Vol 264, pp 354-361.
6. S. Wilson, et. al, Biomaterials; 2005, Vol 26, pp 5095-5103.
7. R. Luo, R., et al, Materials, Science and Engineering, 1997, Vol 5, pp 15-22.
8. G. Sócrates; Infrared Characteristic Group Frequencies; Second Edition, 1998, J. Wiley and Sons.