

**UNIVERSIDAD DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS**



TESIS DOCTORAL

**Modificación de cargas inorgánicas para aumentar su  
afinidad por los elastómeros diénicos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Fernando Sánchez Montero**

Madrid, 2015



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5326700141

T1  
660  
SAN

MODIFICACION DE CARGAS INORGANICAS PARA AUMENTAR SU

AFINIDAD POR LOS ELASTOMEROS DIENICOS

MEMORIA

que presenta

D. FERNANDO SANCHEZ MONTERO

para optar al Grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS

b25136100

i37651894

MADRID, 1.974

..... A mis padres.

Este trabajo se ha llevado a cabo en el Instituto de Plásticos y Caucho del Patronato de Investigación Científica y Técnica "Juan de la Cierva", bajo la dirección del Dr. LUIS GONZALEZ HERNANDEZ, Investigador Científico del Departamento de Caucho, al que expreso mi agradecimiento.

Asimismo quiero agradecer al Profesor Dr. J. Royo Martínez su colaboración y al Profesor Dr. Angel Vian sus sugerencias y consejos.

## INDICE GENERAL

	<u>Páginas</u>
INTRODUCCION . . . . .	5
CAPITULO I.	
ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DEL ULTRASIL VN3 . . . . .	9
CAPITULO II.	
POLIMERIZACION DE BUTADIENO SOBRE SUPERFICIES MODIFICADAS DEL ULTRASIL VN3 . . . . .	54
CAPITULO III.	
ESTUDIO TECNOLÓGICO . . . . .	87
CAPITULO IV.	
ESTUDIO DE LA INTERACCION CAUCHO-CARGA . . . . .	127
CONCLUSIONES . . . . .	182
BIBLIOGRAFIA . . . . .	184

I N T R O D U C C I O N

Las cargas inorgánicas, muy utilizadas en la industria del caucho cuando razones estéticas o de otra índole excluyen el empleo de negros de humo, como en la industria del calzado, no alcanzan el efecto reforzante de éstos, pese a haberse logrado dimensiones de partícula inferiores. La explicación más admitida de este hecho es la menor afinidad entre las cadenas hidrocarbonadas y las partículas de naturaleza inorgánica, que excluye la formación de uniones como las que se producen en el caso de los negros de humo, cuyo mecanismo no está totalmente aclarado pero que se suponen debidas a fuerzas de Van der Waals y a verdaderos enlaces químicos a través de los grupos activos existentes en la superficie de los negros de humo.

Se han descrito diferentes tratamientos de las cargas inorgánicas, siendo uno de los más eficaces el realizado con alcohol-siloxanos, en los que los grupos oxhidrilos presentan afinidad por la carga inorgánica, mientras que el grupo alcohol lo tiene por la cadena hidrocarbonada del elastómero.

Este método, si bien ha confirmado cualitativamente la interpretación antes mencionada, no ha tenido una gran difusión debido al costo elevado de los alcohol-siloxanos.

Es bien conocido el gran poder de adsorción de estos materiales inorgánicos finamente divididos; en 1966 K. Nollen demostró que el proceso de adsorción no es totalmente reversible, sino que

parte de los productos de bajo peso molecular adsorbidos son rete-nidos fuertemente en la superficie, aún después de someterlos a condiciones enérgicas de desorción.

Más recientemente (1969), el mismo investigador ha demostrado que en el caso de que el producto adsorbido sea un monómero vinílico, conserva su capacidad de polimerización, pudiendo servir - de núcleo de iniciación de cadenas poliméricas que quedan así firmemente unidas a la partícula de carga.

Teniendo ésto presente, se pensó que una forma de modificar la superficie de las cargas inorgánicas, en nuestro caso la sílice, sería por adsorción de monómeros vinílicos y a través de ellos - crear cadenas poliméricas, que en lugar de ser totalmente saturadas, como en el caso descrito por K. Nollen, fuesen insaturadas, obtenidas a partir de butadieno, proporcionando así dobles enlaces de la misma naturaleza que los existentes sobre las moléculas del caucho, por lo que intervendrán igualmente en la reacción de vulcanización y servirán de puente de unión entre la carga y el elastómero.

Por otra parte, es sabido que en la superficie de la sílice, existen grupos silanoles que gozan de cierta reactividad debido a su carácter ácido. Dichos grupos son capaces de reaccionar con gran variedad de reactivos, compuestos halogenados, álcalis, alcoholes, etc. Pues bien, aprovechando esta reactividad de los grupos silanoles, se pensó que otra posibilidad de modificar la superficie de

la sílice sería haciendo reaccionar monómeros vinílicos con los - grupos silanoles. De esta forma, se crea una insaturación superficial en la carga inorgánica que hace de puente de unión entre la carga y el elastómero.

Si los monómeros vinílicos unidos químicamente a la carga no pierden su capacidad de polimerización, es posible copolimerizarlos con butadieno con el fin de "injertar" cadenas insaturadas sobre ellos, de forma que el material resultante entre a formar parte de la reacción de vulcanización, con lo cual la unión entre la carga y el caucho será más firme que por el método de adsorción.

En conjunto, tendremos unas cargas modificadas por adsorción y otras por reacción química que nos darán cierta información sobre el complejo problema del reforzamiento de los elastómeros por cargas, a la vez que, en función de la mayor afinidad, se conseguirán mejores propiedades mecánicas en los vulcanizados.

C A P I T U L O I

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DEL ULTRASIL VN3

## I N D I C E

### INTRODUCCION

- I-1. Métodos de preparación
- I-2. Estudio de la superficie química
- I-3. Estudio por espectroscopía IR
- I-4. Modificación física superficial del Ultrasil VN3
  - Adsorción-desorción de Acrilonitrilo
  - Adsorción-desorción de 4-Vinilpiridina
- I-5. Modificación química del Ultrasil VN3
  - Reacción con Alcohol Alílico
  - Reacción con Acroleína

### PARTE EXPERIMENTAL

### RESUMEN Y CONCLUSIONES

## INTRODUCCION

De todas las cargas inorgánicas que se vienen utilizando en las mezclas de caucho, las sílices finamente divididas y los silicatos son las que confieren mejores propiedades reforzantes. Como en todos los ejemplos de reforzamiento, el estado de subdivisión - de las partículas es de primera importancia, por lo que a veces se utiliza para definir el fenómeno del reforzamiento (1). Este estado de subdivisión no es, sin embargo, el único factor determinante de las propiedades reforzantes de una carga; bastaría comparar las propiedades que comunica un negro de humo a un determinado tipo de caucho, con las de una carga inorgánica de tamaño de partícula y superficie específica similares, para comprobar que con el primero se logran propiedades más reforzantes que con las cargas inorgánicas. Esta distinta manera de comportarse debe residir en la propia naturaleza del pigmento y más aún, en la afinidad de su superficie para con los elastómeros diénicos. Esta afinidad, más o menos acusada, es debida a la existencia en mayor o menor grado de centros reactivos en la superficie de la partícula.

En el caso de los negros de humo se ha encontrado una gran cantidad de centros activos, constituídos fundamentalmente por grupos  $-OH$ ,  $-OOH$ ,  $-COOH$ ,  $=C=O$ , así como grupos etilénicos  $(-CH=CH-)$  (2) (3). Estos grupos activos, durante el proceso de vulcanización reaccionan con las cadenas elastoméricas, bien a través de puentes

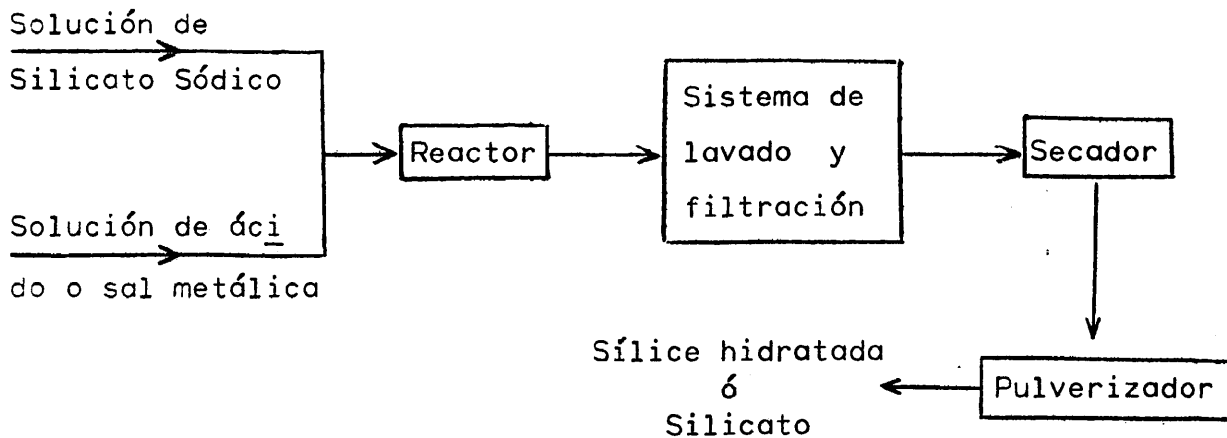
de azufre o bien con los radicales que se originen, produciéndose una reacción química entre el caucho y la carga, que lleva implícita una mejora de las propiedades mecánicas de los vulcanizados.

Con la sílice no tiene lugar esta afinidad debido a la existencia precaria de grupos activos. Los pocos existentes son grupos silanoles de carácter ácido.

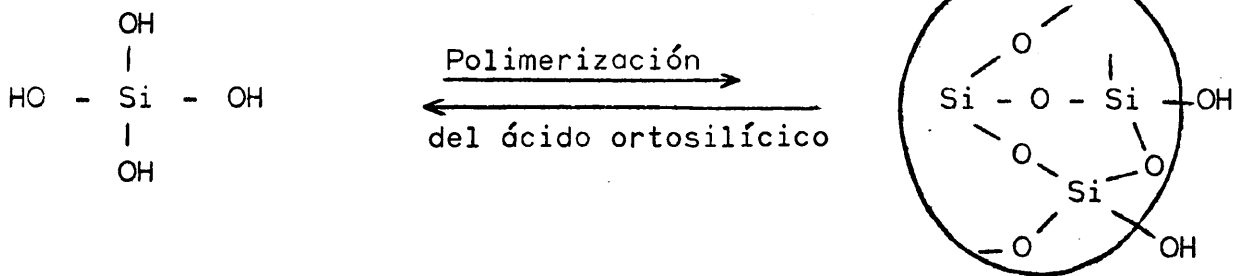
El objetivo de éste Capítulo es pasar revista a las propiedades físico-químicas más importantes de la sílice para después aprovechar algunas de ellas con el fin de crear nuevos centros activos en su superficie y aumentar su afinidad por las cadenas hidrocarbonadas de los elastómeros.

## I-1. Métodos de Preparación

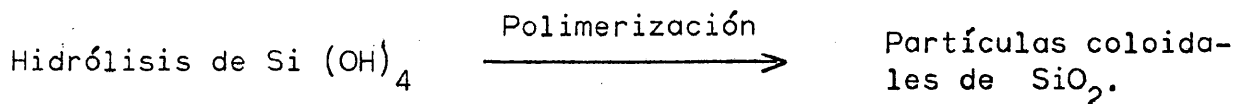
Las sílices hidratadas y los silicatos empleados en la industria del caucho, son elaborados por el proceso comúnmente denominado "humedo" (wet), que supone la precipitación de soluciones acuosas de silicatos metálicos, especialmente silicato sódico. En la figura siguiente se muestra el diagrama de flujo para la preparación de sílices hidratadas y silicatos.



La formación de sílice por hidrólisis en fase líquida ha sido resumida por Carman (4) e Iler (5) en el siguiente esquema de reacción:



1ª Etapa:



2ª Etapa:

a) Disolución diluída  $\xrightarrow{\text{Agregación}}$  débil gel o precipitado

b) Disolución concentrada  $\xrightarrow{\text{Agregación}}$  fuerte gel

Los materiales así obtenidos tendrán propiedades superficiales comparables según su estado final de agregación. Su característica más importante es la completa hidroxilación de su superficie.

Los "aerosiles" son compuestos preparados por hidrólisis en fa se vapor de compuestos de silicio, generalmente tratracloruro de si licio (6) (7) (8) (9). Sus propiedades, en muchos aspectos, son si milares a las de las sílices preparadas por el método "húmedo", des crito anteriormente. En general, la superficie de los aerosiles no está completamente hidroxilada y el grado de hidroxilación depende de las condiciones en las que se realice la hidrólisis (10).

El Ultrasil VN3, material base de esta investigación, pertenece al grupo de productos obtenidos por el proceso "húmedo", descrito anteriormente.

Las propiedades físicas más importantes de esta carga, así como su análisis químico vienen detallados en la Tabla I.

T A B L A I

Propiedades Químicas del			Propiedades Físicas del		
Ultrasil VN3			Ultrasil VN3		
Análisis, % en peso	SiO <sub>2</sub>	87	Superficie específica	234 m <sup>2</sup> /g	
	Pérdida total de peso de	105°C	6	Diámetro medio de partículas	16
		Ignición	12	Peso específico	1.95 g/cm <sup>3</sup>
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.3	Índice de refracción	1.55	
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04			
	Na <sub>2</sub> O	0.3			
	SO <sub>4</sub>	0.4			
	MnO y CuO	0.0001			
	pH	6			

## I-2. Estudio de la Superficie química.

Está totalmente admitido que la superficie de la sílice está formada por grupos hidroxilos unidos a los átomos de silicio (silanoles), variando su número según el método seguido en la elaboración de la sílice. Así, las obtenidas por precipitación, como es el caso del Ultrasil VN3, se encuentran totalmente hidroxiladas, mientras - que las preparadas en fase vapor, como los Aerosiles, lo están sólo parcialmente, poseyendo además grupos siloxanos ( $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ ).

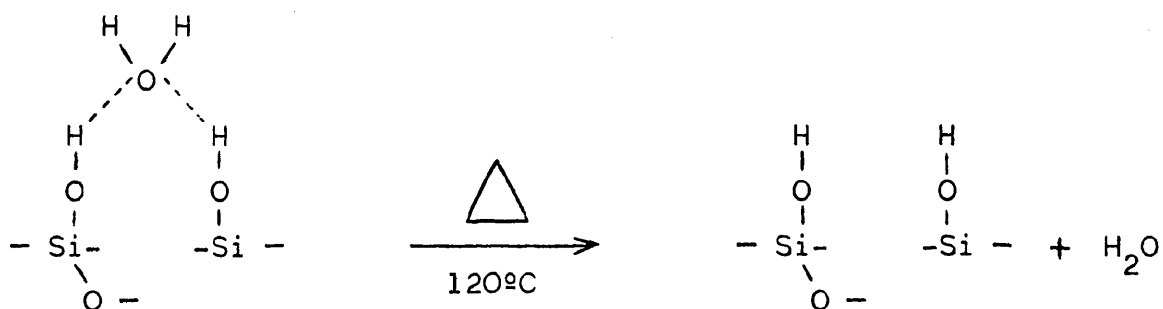
En las sílices puras se ha comprobado que el número de  $-\text{OH}$  - presentes es aproximadamente de 6 por cada  $100 \text{ \AA}^2$ . En las sílices con impurezas de óxidos metálicos (8) (9), el número de  $-\text{OH}$  presentes es mucho mayor ( $14 \text{ ó } 15 \text{ OH}/100 \text{ \AA}^2$ ), ya que estos óxidos aumentan la afinidad del sólido para adsorber agua física y químicamente. Este efecto es aún mayor si las impurezas antes mencionadas se encuentran en la superficie (5).

Los grupos silanoles, de carácter ácido superior al de los carbinoles, adsorben físicamente agua, desorbible en aire a  $120^\circ\text{C}$ , o por vacío a temperatura ambiente.

Numerosas investigaciones se han realizado para estudiar la influencia de la temperatura sobre los grupos silanoles superficiales. Uno de los trabajos más completos al respecto ha sido el efectuado por Boer y col. (11) (12) (13) (14). Más adelante exponemos los resultados obtenidos con el Ultrasil VN3.

Está perfectamente confirmado que los compuestos donadores de electrones, como es el caso del agua, se unen con los grupos silanoles superficiales a través de puentes de hidrógeno, quedando fuertemente unidos a la superficie del sólido.

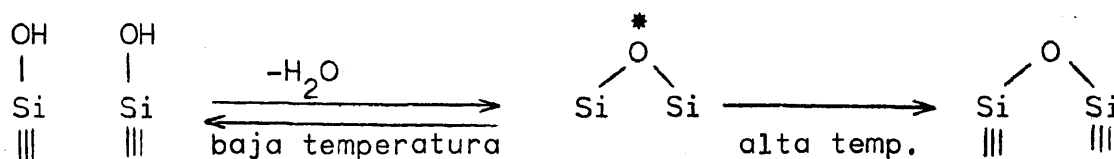
Cuando la sílice se calienta a 120°C el agua de adsorción se elimina, dejando libres los grupos silanoles:



Si el calentamiento se realiza a temperaturas superiores a 180°C, los grupos silanoles comienzan a condensarse para formar grupos siloxanos y agua. En el intervalo de temperaturas comprendido entre 180 y 450°C los silanoles deshidratados pueden volver a ser reversiblemente hidratados (15) regenerándose el estado de la superficie inicial. Sin embargo, a temperaturas más altas de deshidratación el proceso se hace irreversible y el vapor de agua ya no puede ser quimioadsorbido (15). Estos hechos sugieren que la superficie resultante de la deshidratación de los grupos silanoles a baja temperatura difiere sustancialmente de la formada a altas temperaturas.

La condensación de dos grupos silanoles adyacentes da como re

sultado un grupo siloxano, que estará sometido a considerables tensiones, si los dos átomos de silicio no se encuentran a la distan -  
cia apropiada. Mills y Weyl (16) (17) sugieren que los grupos siloxianos que pueden readsorber agua, se encuentran en un estado de tensión capaz de permitir su apertura para adsorber de nuevo moléculas de agua.



El enlace siloxano marcado con asterisco, representa al enlace en estado de tensión capaz de adsorber agua. A temperaturas más altas, la movilidad de la superficie puede ser tal que se logre -  
anular el estado de tensión, quizás por formación de un tipo de enlace distinto no susceptible ya a rehidratarse.

A temperaturas de 900°C los grupos -OH superficiales han desaparecido.

### I-3. Estudio por espectroscopía infrarroja del Ultrasil VN3.

La aplicación de las técnicas de espectroscopía infrarroja al estudio de la superficie química, revela la presencia de silanoles que adsorben en tres regiones del espectro bien delimitadas: 3.650  $\text{cm}^{-1}$ , 3.500  $\text{cm}^{-1}$  y 1.640  $\text{cm}^{-1}$ . El agua adsorbida aparece como una

banda ancha a  $3.390 \text{ cm}^{-1}$  con el consiguiente aumento de la banda a  $1.640 \text{ cm}^{-1}$ .

En la Fig. 1 se expone el espectro infrarrojo del Ultrasil - VN3 en la región de  $3.700 - 3.000 \text{ cm}^{-1}$ .

En ella pueden distinguirse un hombro a  $3.620 \text{ cm}^{-1}$  atribuido a los grupos silanoles libres, y una banda a  $3.450 \text{ cm}^{-1}$  asignada a enlaces de hidrógeno intramolecular entre grupos silanoles contiguos, que se manifiesta como una banda de asociación. Toda esta región viene, sin embargo, influida y superpuesta por las bandas del agua adsorbida físicamente.

Al someter el material a temperaturas más elevadas, se va definiendo la banda atribuida a los grupos silanoles libres por disminución del agua adsorbida. En la Fig. 1 se puede apreciar cómo al calentar el Ultrasil VN3 a  $400^\circ\text{C}$  durante 2 horas, el agua adsorbida desaparece prácticamente, destacándose la banda atribuida al grupo silanol a  $3.620 \text{ cm}^{-1}$  que al principio sólo se manifiesta como un hombro. Si el tratamiento a  $400^\circ\text{C}$  se continúa durante 20 horas se observa cómo se produce una deshidratación de los grupos silanoles contiguos, por disminución de la banda a  $3.620 \text{ cm}^{-1}$ .

La desorción se ve favorecida por la temperatura y tiempo de calentamiento. Si comparamos la desorción realizada a  $70^\circ\text{C}$  y  $10^{-5}$  mm. de presión con la efectuada a  $115^\circ\text{C}$  y presión normal, se observa que la disminución del agua adsorbida es mayor cuando está some

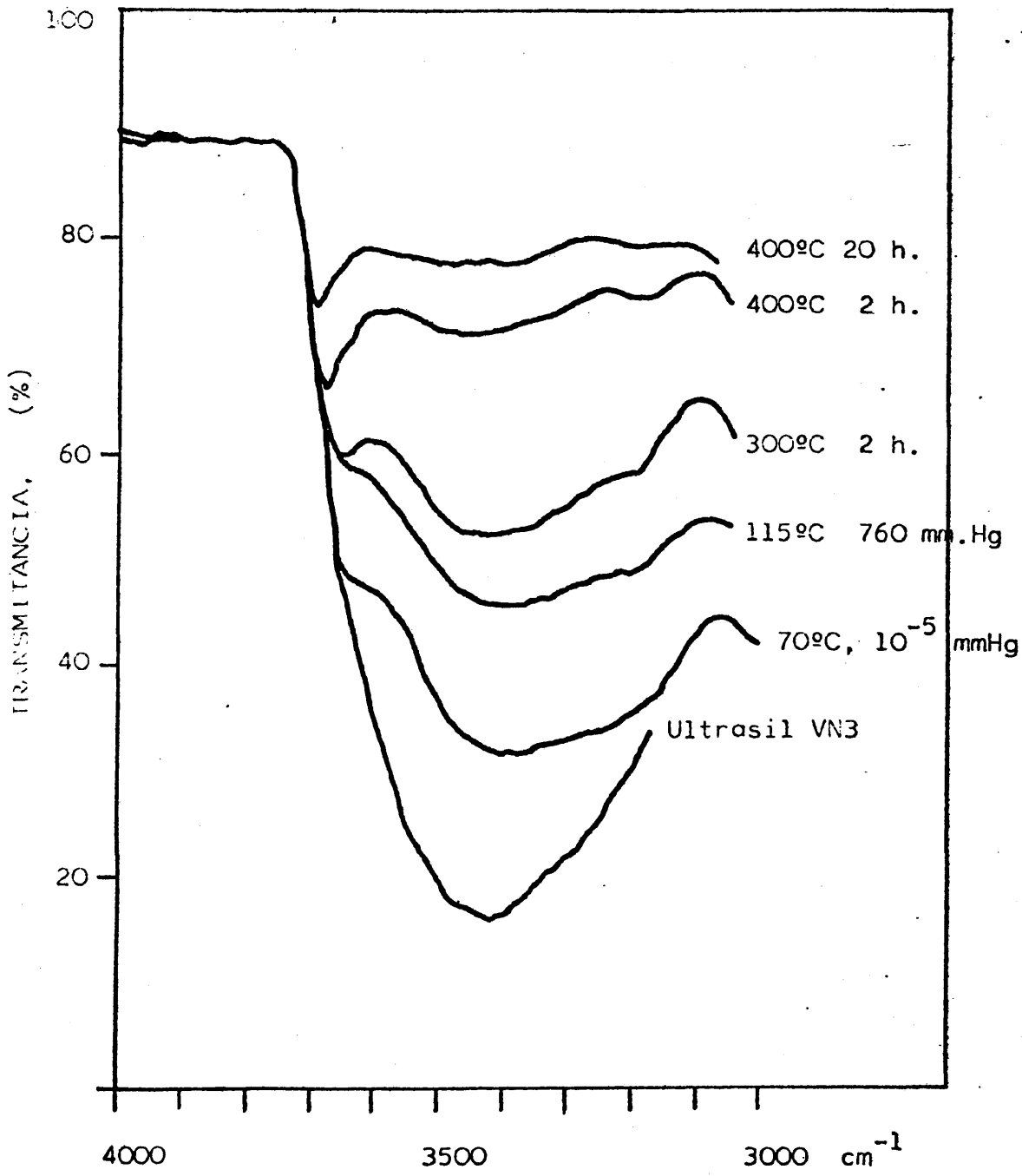


Fig. 1. Espectro IR del Ultrasil VN3 en la región de 3700-3000  $\text{cm}^{-1}$  para distintas condiciones de deshidratación.

tida a vacío, sin producirse deshidratación de grupos silanoles, - puesto que este fenómeno viene determinado fundamentalmente por la temperatura.

La banda a  $3.620 \text{ cm}^{-1}$  de los grupos silanoles libres presenta un corrimiento a frecuencias más altas al disminuir el agua adsorbida, llegando en las muestras de mayor grado de desorción a frecuencias de  $3.695 \text{ cm}^{-1}$ .

#### I-4. Modificación física superficial del Ultrasil VN3.

Es bien conocido el poder que tienen los polvos finamente divididos de retener en su superficie moléculas de gases o de solutos de una disolución al estar en contacto con ella.

Diversas variables intervienen en la capacidad de adsorción - de una sílice, figurando entre las más importantes, la superficie - específica, microporosidad, superficie química e impurezas.

La superficie específica interviene como un medio para siministrar una interfase de superficie grande en la cual se pueda acumular un soluto capaz de rebajar la tensión superficial.

En general, la presencia de microporos de dimensiones moleculares en los polvos de sílice o en los geles, incrementa la capacidad y calor de adsorción, de moléculas lo suficientemente pequeñas para entrar en ellas a presiones de vapor relativamente bajas.(18).

La presencia de impurezas de óxidos alcalinos, alcalinotérreos y de metales trivalentes, especialmente de aluminio, en la sílice conduce a la formación de centros fuertemente ácidos en la superficie, con el consiguiente incremento en la capacidad de adsorción de moléculas donadoras de electrones.

La superficie química de la sílice con sus centros activos, contribuye en gran medida a la capacidad de adsorción. Los silanos superficiales son capaces de unirse por puentes de hidrógeno a compuestos donadores de electrones. Así, los compuestos orgánicos insaturados y aromáticos se adsorben más fuertemente en las sílices hidratadas que las correspondientes moléculas saturadas. Esta mayor afinidad se ha atribuido a la interacción de los electrones  $\pi$  del adsorbato y los silanos superficiales (6) (19) (20) (21). Al aumentar el grado de deshidratación de la sílice disminuye el poder de adsorción de moléculas insaturadas como consecuencia de la disminución de centros aceptores de electrones.

La adsorción de agua y alcoholes se puede considerar como un ejemplo en que la desorción física y la quimioadsorción son dependientes del grado de hidroxilación del sólido.

Aprovechando la gran capacidad de adsorción que ofrecen los materiales silíceos se pensó que una forma de modificar su superficie sería por la adsorción de monómeros vinílicos, con el fin de incrementar su afinidad con los elastómeros diénicos.

K. Nollen (22), ha demostrado que la capa de moléculas polares adsorbidas sobre cargas inorgánicas no es totalmente desorbibles. De esta forma, si fijamos sobre la superficie un monómero -vinílico capaz luego de copolimerizarse con un monómero diénico resultará un número de cadenas cortas de hidrocarburos insaturados unidos sobre las partículas de carga a través del monómero -vinílico.

La realización de nuestro objetivo de modificación física - del Ultrasil VN3, transcurre en dos etapas:

- 1) Adsorción de monómeros vinílicos en Ultrasil VN3.
- 2) Copolimerización de la capa de monómero adsorbida con butadieno.

Los monómeros vinílicos que se han empleado como adsorbatos han sido acrilonitrilo y 4-vinilpiridina.

- Adsorción - desorción de acrilonitrilo

La adsorción de acrilonitrilo en la superficie del Ultrasil VN3 se llevó a cabo poniendo el sólido en contacto con disoluciones del monómero en tolueno a 25°C en baño termostático.

Para calcular la concentración de equilibrio de los puntos - de la isoterma de adsorción-desorción, se utilizó la cromatografía en fase gaseosa. En primer lugar fué necesario calcular el factor de corrección utilizando un patrón interno como referencia. Se pre-

pararon distintas disoluciones de acrilonitrilo y n-heptano en tolueno de concentraciones conocidas. La relación de éstas y las áreas de los picos del cromatograma nos permite calcular el factor de corrección del acrilonitrilo respecto al n-heptano. Así en cualquier momento se puede conocer la concentración de una disolución de acrilonitrilo en tolueno, añadiendo una cantidad conocida de patrón interno y aplicando el factor de corrección y la relación de áreas medida.

El cálculo de factor de corrección será:

$$f = (C_m/C_p) (A_p/A_m)$$

donde:

$C_m$  = Concentración de la disolución de monómero en moles/l.

$A_m$  = Area encerrada bajo el pico del monómero.

$C_p$  = Concentración de la disolución de patrón interno en moles/l.

$A_p$  = Area encerrada bajo el pico del patrón interno.

A la hora de elegir la concentración de la disolución de patrón interno, ha de hacerse de forma que sea del orden de la concentración de la disolución de la muestra problema, con el fin de que los picos que se obtengan no sean muy dispares y su medida sea de mayor consistencia.

- Obtención de la isoterma de adsorción-desorción a 25°C.

Se prepararon una serie de disoluciones de acrilonitrilo en

tolueno de concentraciones conocidas, a las que se agregó Ultrasil VN3 previamente secado a vacío. En la Tabla siguiente se indican los pesos de Ultrasil y las concentraciones empleadas:

Peso de Ultrasil VN3 (gramos)	Concentración de la Disolución (moles/litro)
9,8250	0,1948
10,2855	0,1475
10,0058	0,1013
10,0011	0,0759
9,5763	0,0607
9,4444	0,0506
9,9249	0,0354
10,0030	0,0253
10,1600	0,0151
10,1950	0,0101

Las disoluciones se agitaron convenientemente y se dejaron en reposo durante 24 horas, tiempo suficiente para alcanzar el equilibrio. Posteriormente, se procedió a sacar muestras del líquido claro que se inyectaron en el cromatógrafo para efectuar las medidas de las concentraciones de equilibrio de las distintas soluciones, - que por diferencia con la inicial nos dá la cantidad de acrilonitrilo adsorbida por el Ultrasil VN3.

Para calcular la cantidad de monómero no desorbible, el método operatorio fué el siguiente: una disolución de concentración - 0,0506 moles/l. puesta en contacto con 9,4444 g. de Ultrasil VN3 - hasta alcanzarse el equilibrio de adsorción, se filtró en placa porosa, lavándose sucesivamente con tolueno. Por cromatografía de gases se determinó, igualmente, la cantidad de monómero arrastrada por el disolvente, que por diferencia con el valor inicial nos dá la cantidad de acrilonitrilo irreversiblemente unido al Ultrasil - VN3. El resultado obtenido fué de  $11,17 \times 10^{-5}$  moles g/. de Ultrasil VN3.

En la Fig. 2 se recoge la isoterma de adsorción-desorción del acrilonitrilo sobre Ultrasil VN3, a 25°C.

- Adsorción-desorción de 4-vinilpiridina.

La adsorción de 4-vinilpiridina en la superficie del Ultrasil VN3 se efectuó poniendo en contacto el sólido con disoluciones del monómero en cloroformo, a 25°C y baño termostático.

En éste caso, el análisis de las concentraciones de equilibrio de la isoterma de adsorción-desorción se realizó por espectroscopía infrarroja. A tal efecto, se emplearon varias células de cloruro sódico de espesores que variaron entre 0,1 y 4 mm. La medida de los espesores de las células se realizó por las franjas de interferencia en placas plano paralelas, registrando el espectro acanalado de las células vacías. Con cada célula fué necesario obtener la línea de -

Moles acrilonitrilo adsorbidos/gr Ultrasil VN3 .  $10^{-5}$

10

80

60

40

20

120

100

80

60

40

20

Concentración de la disolución en equilibrio, moles/litro .  $10^{-3}$

Fig. 2.- Isoterma de adsorción-desorción del acrilonitrilo sobre Ultrasil VN3, en tolueno a 25°C

calibrado con distintas disoluciones conocidas de 4-vinilpiridina - en cloroformo y midiendo la densidad óptica de la banda de frecuencia a  $1.600 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al doble enlace vinílico.

Con ayuda de estas líneas de calibrado se puede calcular la concentración de la disolución problema midiendo la densidad óptica de la banda antes mencionada.

Las ecuaciones que relacionan la densidad óptica con la concentración para cada célula son las siguientes:

Célula de 0,1 mm.  $Y = 3,0133 X - 0,0108$

Célula de 0,5 mm.  $Y = 16,4265 X - 0,0045$

Célula de 1,0 mm.  $Y = 37,1417 X - 0,0022$

Célula de 1,57 mm.  $Y = 50,6860 X - 0,0114$

Célula de 4,0 mm.  $Y = 89,5676 X - 0,0511$

donde:  $Y$  = concentración de la disolución en moles/l.

$X$  = densidad óptica de la banda a  $1.600 \text{ cm}^{-1}$ .

- Obtención de la isoterma de adsorción-desorción a  $25^{\circ}\text{C}$ .

Para la obtención de los puntos de la isoterma de adsorción - se dispuso de una serie de disoluciones de 4-vinilpiridina en cloroformo, de concentraciones conocidas, a las que se añadió Ultrasil VN3 previamente secado a vacío.

En la Tabla siguiente se indican los pesos de Ultrasil VN3 y las concentraciones de las disoluciones empleadas:

Peso de Ultrasil VN3 (gramos)	Concentración de la disolución (moles/l.)
10,6036	0,03759
10,5053	0,02819
9,6427	0,01879
9,6897	0,07755
9,9666	0,06216
9,7248	0,04671
10,4538	0,03120

Las disoluciones en contacto con el sólido se mantuvieron - 24 horas a 25°C. en un baño termostático. . . Al finalizar este intervalo de tiempo, suficientemente largo para alcanzarse el equilibrio de adsorción, se registró el espectro infrarrojo del líquido claro y con la ayuda de las rectas de calibrado se calcularon las concentraciones de la disolución en equilibrio, que por diferencia con - la concentración inicial nos dió la cantidad de 4-vinilpiridina adsorbida por el Ultrasil VN3.

Para el cálculo de la isoterma de desorción el procedimiento empleado ha sido el siguiente:

Se eligió una disolución de forma que su concentración de equilibrio con el adsorbente se encontrase en el "plateau" de la isoterma de adsorción ( $28,19 \times 10^{-3}$  moles/l.) y se sometió a dilución con volúmenes conocidos de disolvente. La medida de la concentración de

las distintas disoluciones va definiendo los puntos de la isoterma de desorción llegándose, a diluciones muy elevadas. La cantidad de 4-vinilpiridina adsorbida irreversiblemente fué de  $1.11 \times 10^{-5}$  moles/g. de Ultrasil VN3.

En la Fig. 3 se representa la isoterma de adsorción-desorción de la 4-vinilpiridina sobre el Ultrasil VN3.

A la vista de las curvas de adsorción y siguiendo el razonamiento de Brunauer y col. (23), la forma de las mismas se puede interpretar como la formación de una capa de monómero sobre la superficie de la sílice que se completa en la parte de la curva en que se mantiene constante la adsorción. Al aumentar la concentración de la disolución en equilibrio, la elevación de la curva supone la formación de otra u otras capas de monómero adsorbidas sobre la primera.

#### I-5. Modificación química superficial del Ultrasil VN3.

La reactividad de la sílice viene determinada por los grupos silanoles y siloxanos de su superficie (24). Se ha comprobado por espectroscopía IR que los silanoles superficiales de la sílice son más ácidos que los correspondientes silanoles alifáticos y por tanto que los correspondientes carbinoles. Este incremento en acidez conduce a interesantes fenómenos de adsorción física, así como a un alto grado de reactividad química.

En función de este carácter ácido, se puede hacer reaccionar -

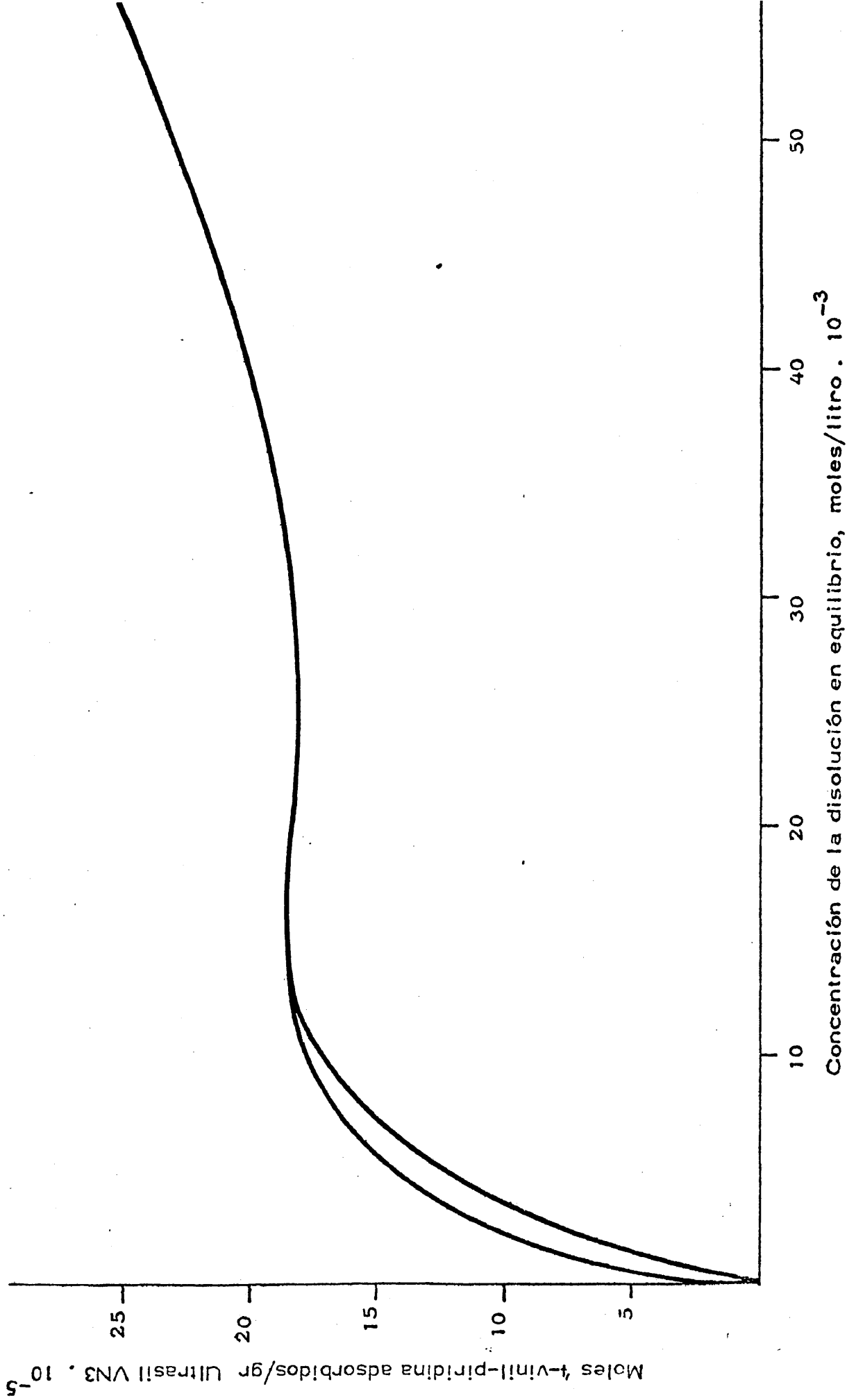


Fig. 3. - Isotherma de adsorción-desorción de la 4 vinil-piridina sobre Ultrasil VN3, en cloroformo a :

los grupos silanoles o siloxanos con gran diversidad de reactivos: compuestos halogenados, álcalis, alcoholes, etc. Basándonos en esta capacidad de reacción de los grupos silanoles, se pensó en unir químicamente a éstos con monómeros vinílicos, de forma tal que el producto final conserve su insaturación, aumentando así la afinidad por las cadenas elastoméricas. Así mismo, existe la posibilidad de usar esta insaturación para copolimerizarlo con un monómero diénico, creando cadenas de polímero unidas químicamente a la superficie y capaces de covulcanizar posteriormente con el caucho.

Los monómeros vinílicos empleados fueron alcohol alílico y -acroleína. El tratamiento de la carga se realizó en dos etapas:

- a) Unión del monómero vinílico, por reacción química, a la superficie de la sílice.
- b) Copolimerización de las unidades injertadas con butadieno.

- Reacción con alcohol alílico.

A pesar de que la asociación física de alcoholes con sílice, tanto en forma de polvo como de gel, ha sido estudiada por numerosos investigadores, la posibilidad de hacerlos reaccionar con la superficie de la misma, sólo se ha tenido en cuenta en los últimos - años (5) (25) (26) (27). La esterificación de la superficie de la sílice es una reacción topoquímica que conduce a productos organofílicos e hidrófobos. Su estabilidad a la hidrólisis viene determinada por el carácter apolar de su superficie orgánica y por el impedi

mento estérico que ofrecen los grupos alcoholos a que sea atacada la unión éster. En general, en los trabajos publicados en relación con la esterificación de la sílice, se han empleado alcoholes de naturaleza saturada.

- Métodos de Esterificación.

Dos han sido los métodos de esterificación de la superficie del Ultrasil VN3 con alcohol alílico.

a) Por destilación azeotrópica.

Para realizar la esterificación de la sílice es conveniente deshidratarla previamente, bien por calentamiento a vacío o por destilación azeotrópica con benceno. Una vez deshidratada la sílice, se añade el alcohol alílico disuelto en benceno y se procede a calentar a reflujo la mezcla. Con el fin de desplazar el equilibrio de reacción, el agua de reacción se retira del medio a medida que se va formando, recurriéndose para ello a un separador de fases colocado en la caída del reflujo, donde el agua es adsorbida por un agente desecante.

Una vez finalizada la esterificación, se filtra el contenido del reactor y el estersil se lava sucesivas veces con acetona, para eliminar el alcohol que pudiera haber quedado ocluido. Finalmente, se seca en estufa de vacío a 70°C. hasta peso constante.

b) En autoclave o en tubo cerrado a la llama.

Es un método más simple y con el cual se logran unos resultados excelentes. Consiste en introducir la sílice y el alcohol en atmósfera de nitrógeno, en un autoclave o ampolla de vidrio cerrada a la llama, calentando a la temperatura deseada y durante un tiempo determinado. Una vez abierto el reactor se filtra el contenido y se procede de igual manera que en el método anterior.

Con este sistema, no es necesaria la deshidratación previa de la sílice, pues el aumento de presión será lo que desplace el equilibrio de esterificación.

Con el fin de determinar si el producto resultante de la esterificación era de naturaleza organofílica e hidrofóbica, se realizó un ensayo muy simple pero que prueba satisfactoriamente ésta propiedad. Este ensayo consiste en agregar una pequeña cantidad de ester sil (unos 0,5 g.) sobre una mezcla de volúmenes iguales de n-heptano y agua destilada en un tubo de ensayo, agitar el conjunto fuertemente durante unos segundos y dejarlo reposar durante 15 mín. Si el producto ensayado es hidrofílico, se observa que todo se deposita en el fondo de la capa acuosa. Si por el contrario es hidrófobo u organofílico, al cabo de los 15 mín. permanece en el fondo de la capa orgánica, es decir, en la interfase de los dos disolventes. - En todos los estersiles ensayados se comprobó su naturaleza organofílica al permanecer en la interfase de disolventes.

Por espectroscopía IR se estudiaron los estersiles obtenidos

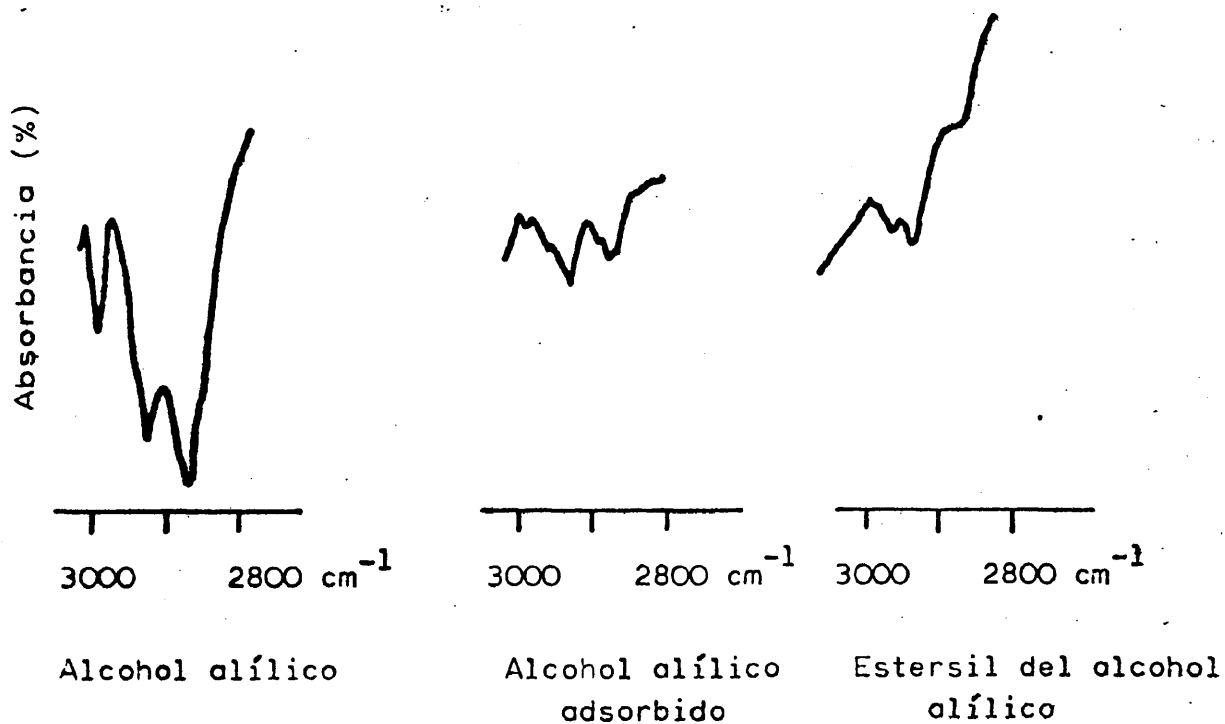
comparándolos con los espectros del Ultrasil VN3. Se eligió la región entre 3.000-2.800  $\text{cm}^{-1}$  por ser la de menor interferencia de la sílice, y en la que presenta absorción el alcohol alílico.

Las bandas de frecuencias 2.925 y 2.870  $\text{cm}^{-1}$ , de tensión C-H del  $\text{CH}_2$  asimétrica y simétrica respectivamente del alcohol alílico, varían cuando se encuentra adsorbido físicamente a la sílice. La relación de intensidades entre ellas se invierte, aumentando la de la banda asimétrica, a la vez que se desplaza a frecuencias ligeramente más altas, 2.930  $\text{cm}^{-1}$ . Este fenómeno puede ser atribuido a la interacción entre los electrones  $\pi$  del adsorbato y los silanos superficiales. Por otra parte en el espectro IR del estersil se producen modificaciones, pues si bien se mantiene la banda a 2.930  $\text{cm}^{-1}$ , aparece una nueva a 2.965  $\text{cm}^{-1}$ , y disminuye la de 2.870  $\text{cm}^{-1}$ , conservándose sólo como un hombro.

La presencia del doble enlace del estersil no se puede confirmar por IR debido a la fuerte intensidad de las bandas de la sílice por encima de 3.000  $\text{cm}^{-1}$ . Sin embargo, se comprobó por decoloración del agua de bromo.

- Grado de esterificación de la superficie del Ultrasil VN3.

Para determinar el grado de esterificación así como el número total de grupos silanoles existentes en la superficie de la sílice, se recurrió al análisis químico elemental de carbono e hidrógeno y al análisis termogravimétrico.



El grado de esterificación (GE) se define como el número de grupos aliloxi unidos a la sílice por cada  $100 \text{ \AA}^2$  de superficie - y se calcula fácilmente haciendo uso de la fórmula siguiente:

$$GE = \frac{6,02 \times 10^{23} \times C}{12 n \times S \times 10^{20}}$$

En donde:

- C = % de carbono en la muestra analizada
- n = 3; número de átomos de carbono del grupos aliloxi
- S =  $234 \text{ m}^2/\text{g}$ .; superficie específica del Ultrasil VN3.

El grado de esterificación vendrá determinado por diversos factores, entre ellos la temperatura y el tiempo de reacción.

Para estudiar la influencia de estos factores se efectuaron varias series de reacciones a distintas temperaturas y tiempos, que vienen reflejados en la Tabla siguiente. En todos estos casos la reacción se realizó en ampolla de vidrio cerrada a la llama.

Temp. Reacción °C	Tiempo Reacción (mín.)	Análisis Químico del estersil %C	GE
150	24	2,51	1,79
150	60	2,62	1,87
150	100	3,87	2,76
150	180	3,42	2,44
180	20	2,91	2,07
180	60	3,79	2,70
180	100	3,72	2,65
180	180	3,90	2,78
200	60	3,48	2,48
200	100	3,59	2,56
200	180	4,48	3,20

Como puede deducirse de la Tabla anterior, existe una diferencia apreciable entre la esterificación realizada a 150°C. con las de 180 y 200°C; entre éstas dos últimas temperaturas la diferencia es mínima a tiempos cortos de reacción y únicamente se aprecian di-

ferencias a tiempos más altos.

El grado de esterificación aumenta conforme lo hacen la temperatura y tiempos de reacción, hasta alcanzar un valor prácticamente estacionario, después de una hora de reacción.

El grado de esterificación máximo para 150 y 180°C es de aproximadamente 2,70, lo que está de acuerdo con los datos aportados por Ballard y col. (28) y que supone un empaquetamiento denso, con los grupos alcoxi en posición normal a la superficie y centrados sobre los átomos de silicio.

Este valor de 2,70 no es sin embargo, el máximo valor que se puede conseguir en el grado de esterificación de la sílice. Así, los autores citados dan para el caso del 1-butanol y 1-propanol, grados de esterificación de 3,80. Este grado tan denso puede explicarse por deformaciones en los ángulos de enlace y por un desplazamiento simultáneo de tres grupos alcoxi adyacentes, permitiendo la entrada de otro entre los que se han desplazado. Las condiciones de esterificación para estos casos deben ser extremadamente enérgicas, necesitándose presiones y temperaturas elevadas. En nuestro caso se obtuvo un valor máximo de 3,20 después de 3 h. a 200°C. En condiciones más enérgicas de presión o temperatura, el alcohol alílico se craquea, no pudiendo, por consiguiente, superar éste valor.

- Cálculo del número de grupos -OH de la superficie del Ultra sil VN3.

Como ya se indicó anteriormente, las propiedades químicas de la sílice proceden de los grupos silanoles existentes en su superficie, por lo cual es interesante conocer el número de ellos presentes por unidad de superficie. Dos han sido los métodos empleados para realizar éste cálculo:

a) Análisis termogravimétrico.

Por análisis termogravimétrico (TGA) se observa que a 115°C y a presión normal el Ultrasil VN3 pierde el agua de adsorción (aproximadamente 6% en peso). Esta temperatura viene definida por análisis térmico diferencial (DTA), ya que en este punto el proceso se transforma de endotérmico, correspondiente a la eliminación del agua adsorbida, en exotérmico, correspondiente a la posterior condensación de grupos silanoles.

Si se continúa el proceso de calentamiento se observa que la curva termogravimétrica va decreciendo hasta una temperatura de 800°C en que se hace constante, y que corresponde a la completa deshidratación de los grupos silanoles, transformándose en grupos siloxanos.

Los datos de pérdida de peso en función de la temperatura de calentamiento en el intervalo entre 115°C y 800°C vienen expresados en la Tabla siguiente:

<u>T °C</u>	<u>Pérdida de Peso en %</u>
115	5,5
150	6,0
180	6,1
200	6,3
250	6,4
300	6,5
350	7,0
400	7,1
450	7,5
500	9,0
600	10,0
800	11,0

Con éstos datos se pueden calcular el número de grupos OH existentes en la superficie del Ultrasil VN3, en función de la temperatura haciendo uso de la fórmula siguiente:

$$\text{n}^\circ \text{ de OH/100 A}^{\circ 2} = \frac{2 \frac{\Delta_{800^\circ\text{C}} - \Delta_T}{18} \times 6,02 \times 10^{23}}{(100 - \Delta_{115^\circ\text{C}}) \times 234 \cdot 10^{20}}$$

En donde :

$\Delta_{800^{\circ}\text{C}}$  = pérdida de peso a  $800^{\circ}\text{C}$

$\Delta_T$  = pérdida de peso a la temperatura T

$\Delta_{115^{\circ}\text{C}}$  = pérdida de peso a  $115^{\circ}\text{C}$

$234 \text{ m}^2/\text{g}$  = superficie específica de la sílice =  $234 \cdot 10^{20} \text{ \AA}^2/\text{g}$

En la Fíg. 4 se puede observar la variación del número de OH superficiales en función de la temperatura de calentamiento.

Esta variación en el grado de hidroxilación de la sílice está en concordancia con la obtenida por otros investigadores (29). Iler, Boer's, Fripiat, etc., sugieren un número menor de los hidroxilos superficiales si bien trabajaron con sílices puras. Cuando las sílices presentan impurezas de óxidos de aluminio y hierro entre otros, como es nuestro caso, el sistema queda alterado aumentando el número de hidroxilos superficiales.

b) Análisis químico elemental de estersiles del alcohol alílico.

Por análisis químico de los estersiles, se puede obtener el número total de hidroxilos existentes en la superficie del Ultrasil VN3. El cálculo de dicho número de hidroxilos es el siguiente:

Sea una muestra de estersil M con el siguiente análisis elemental: % de C = c ; % de H = h

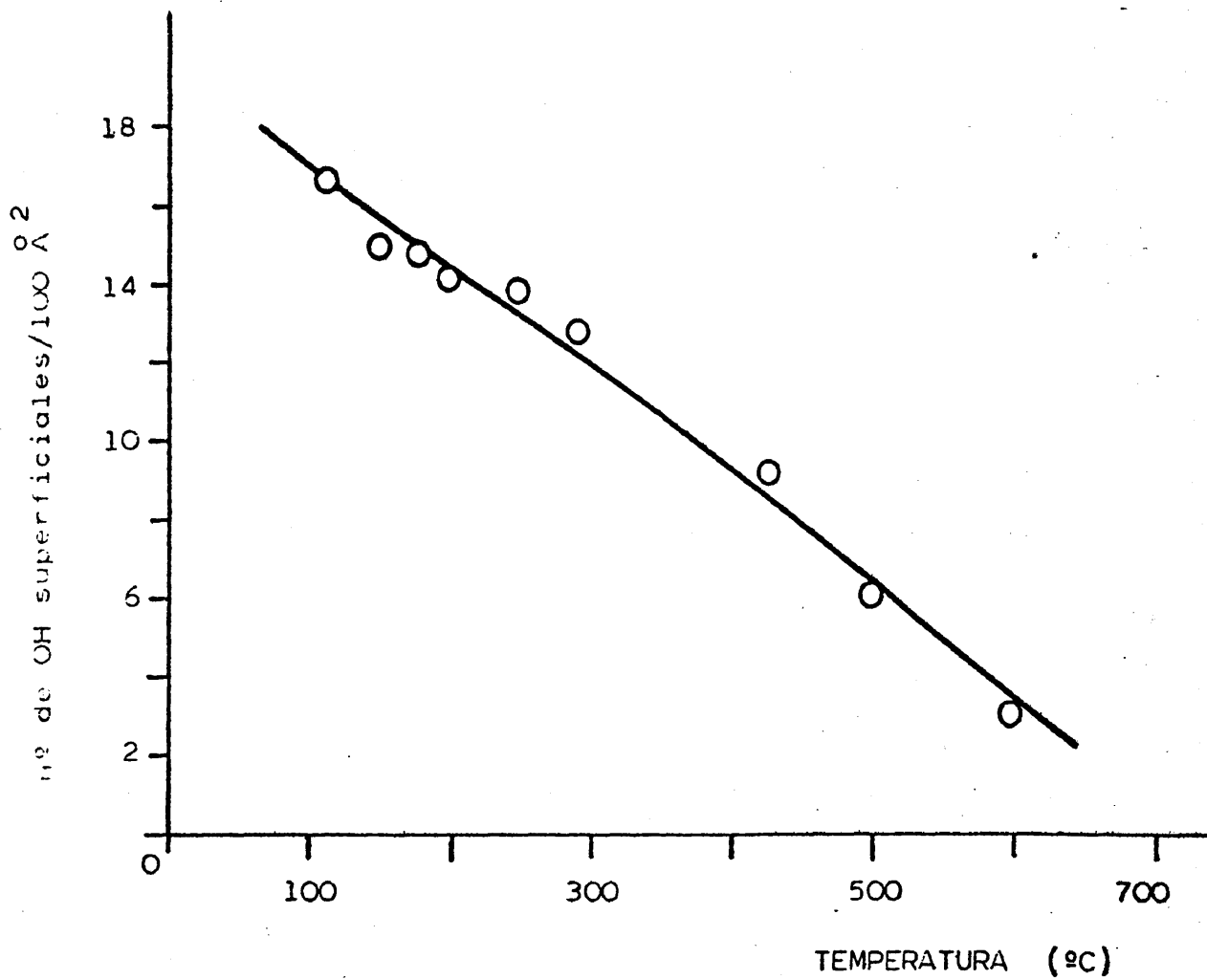


Fig. 4. Variación del número de -OH superficiales con la temperatura de calentamiento, determinada por análisis termogravimétrico.

Gramos de hidrógeno de la sílice que han reaccionado =  $c \cdot 1/36$

= moles de OH de la sílice que han reaccionado.

Peso de sílice en la muestra analizada =  $100-c \cdot 41/36 + c \cdot 1/36$

=  $100-c \cdot 40/36$ .

Moles de OH no reaccionados =  $h-c \cdot 5/36$

Número total de moles de OH =  $(h-c \cdot 5/36) + c \cdot 1/36 = (h-c \cdot 4/36)$ .

Expresando este resultado como número de OH por cada  $100 \text{ \AA}^2$  de superficie de la sílice y teniendo en cuenta que el Ultrasil VN3 tiene una superficie específica de  $234 \text{ m}^2/\text{g}$  :

$$\text{n}^\circ \text{ OH} / 100 \text{ \AA}^2 = \frac{(h-c \cdot 4/36) \cdot 6,02 \cdot 10^5}{(100-c \cdot 40/36) \cdot 234}$$

Realizadas distintas reacciones de esterificación, sometiendo previamente el Ultrasil VN3 a distintas temperaturas de calentamiento, los resultados en el cálculo del número total de OH en función de la temperatura de calentamiento de la sílice, vienen reflejados en la Fig. 5.

Si se compara esta gráfica con la obtenida por análisis termogravimétrico, se llega a resultados muy similares con ligeras diferencias, atribuibles a errores experimentales.

Ambos métodos de cálculo del número de grupos silanoles dan una idea bastante aproximada de la población de éstos en la superficie del Ultrasil VN3.

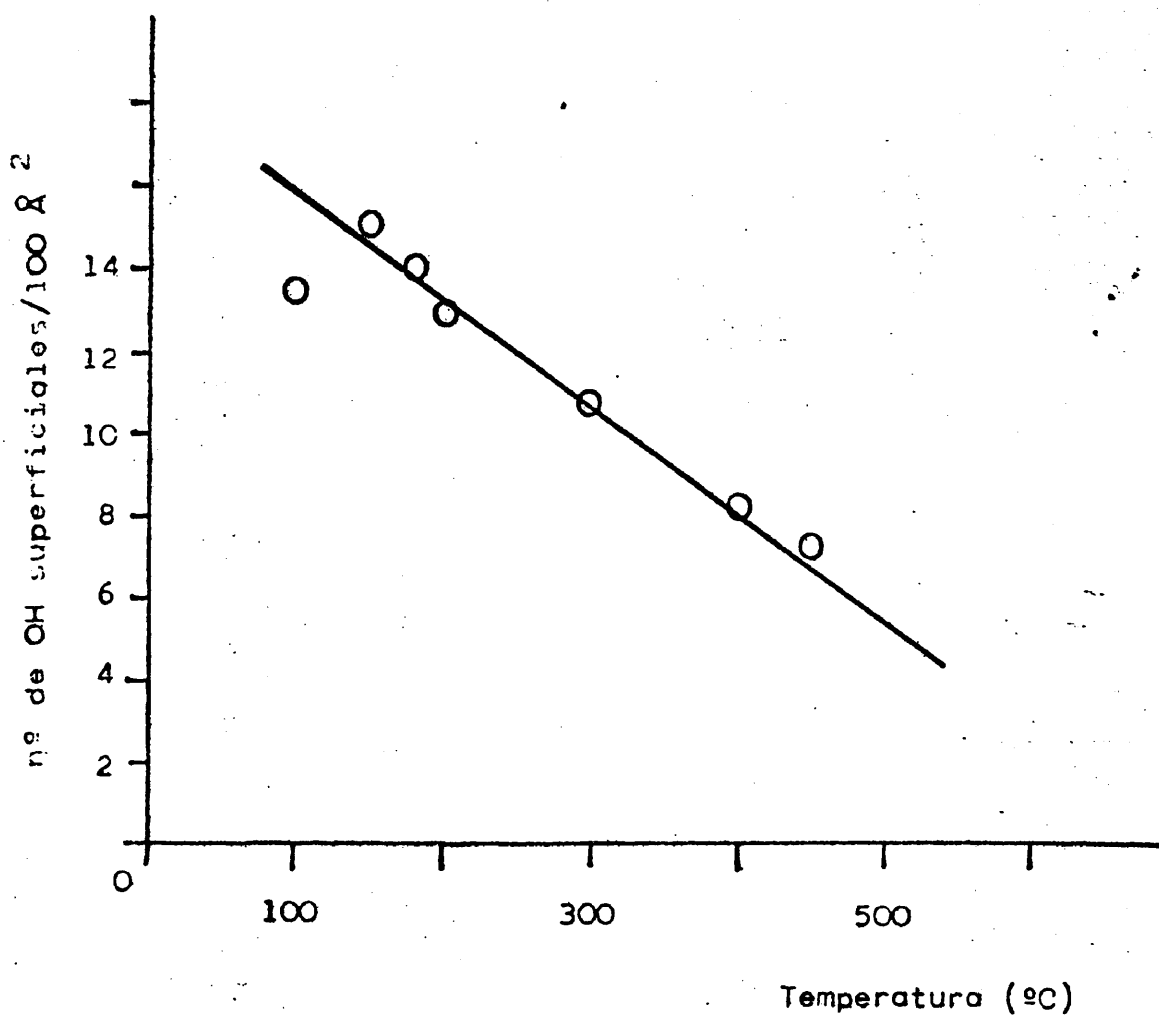


Fig. 5. Variación de los CH superficiales calculada por análisis químico de los estersiles.

Variación del grado de esterificación del Ultrasil VN3 en función del número de grupos silanoles superficiales.

Como ya se ha indicado, al someter la sílice a la acción del calor se produce una deshidratación de los grupos silanoles para transformarse en grupos siloxanos.

Es interesante observar como varía el grado de esterificación del Ultrasil VN3 en función del grado de hidroxilación de su superficie. A tal fin, la sílice se calentó a distintas temperaturas para obtener diferentes grados de hidroxilación y acto seguido proceder a la esterificación con el alcohol alílico en benceno.

El resultado del gran número de experiencias realizadas viene reflejado en la Fig. 6, que representa el grado de esterificación (número de aliloxi por  $100 \text{ \AA}^2$ ) en función del número de -OH iniciales de la sílice por  $100 \text{ \AA}^2$ .

Como puede deducirse, conforme aumenta el número de OH que pueblan la superficie de la sílice, mayor es el grado de esterificación que se consigue, hasta alcanzar un valor estacionario aproximadamente igual a 2,70 grupos aliloxi por  $100 \text{ \AA}^2$  de superficie.

Este resultado encontrado, está en desacuerdo con el hallado por Ballard e Iler (28) en su estudio de la esterificación de diferentes tipos de sílices similares al Ultrasil VN3, con alcoholes de naturaleza saturada como 1-butanol y 1-propanol entre otros. Estos

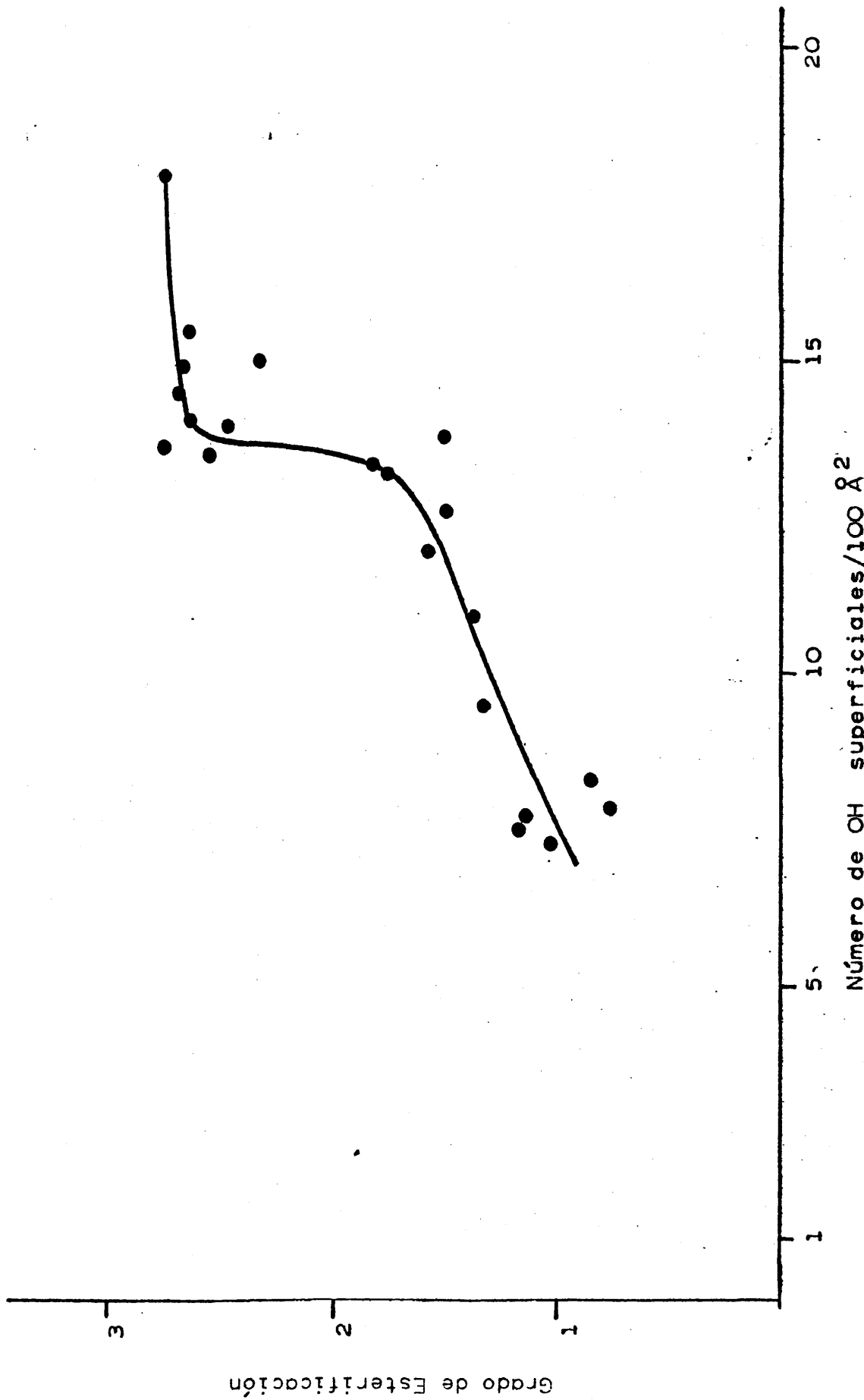


Fig. 6. Grado de esterificación del Ultrasil VN3 en función del grado de hidroxilación de su superficie.

autores encontraron que el grado de esterificación aumenta conforme más deshidratada está la superficie de la sílice. La explicación a este hecho viene dada porque los alcoholes saturados reaccionan con los grupos siloxanos, que se comportan como anhídridos de ácido.

La diferencia de resultados obtenidos en las esterificaciones con alcohol alílico, en que no se produce la reacción de éste con los grupos siloxanos, con respecto a los alcoholes saturados, debe residir en su menor carácter ácido.

- Reacción con Acroleína.

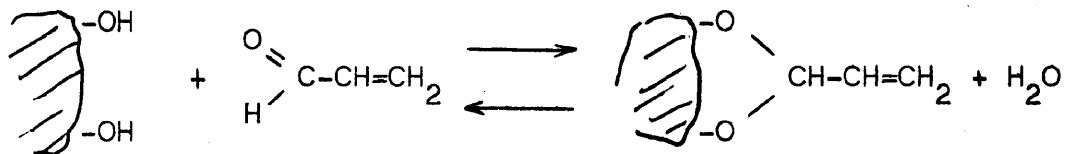
El otro monómero que se eligió para unirlo químicamente a la superficie del Ultrasil VN3 fué la acroleína.

La acroleína es una sustancia altamente reactiva, como se desprende de su configuración, que presenta dos dobles enlaces en posición conjugada, pudiendo considerarse por tanto como un dieno 1,3, si bien de diferente carácter y reaccionabilidad. En principio, la acroleína debe presentar las reacciones características del grupo aldehído, del doble enlace olefínico y algunas de enlaces conjugados, por lo que el número y posibilidades de reacción para esta molécula es realmente considerable. En algunos casos existe, sin embargo, la dificultad de dirigir la reacción selectivamente a través de uno de sus grupos funcionales.

Para unir químicamente la molécula de acroleína por la función

aldehído a los grupos silanoles y obtener el acetal correspondiente, el medio de reacción ha de ser ácido, ya que en medio básico el pro ducto obtenido será un alcoxi-propionaldehído.

La reacción que se produce será la siguiente:



Este producto de naturaleza organofílica que a partir de ahora designaremos con el nombre de "Acetalsil", servirá para emplearlo primero, como carga de los elastómeros, y segundo, como superficie activa en donde injertar cadenas poliméricas al copolimerizarlo con butadieno.

#### - Obtención del Acetalsil.

Para la preparación de los acetalsiles, el método seguido es semejante al empleado con el alcohol alílico. Es necesario deshidratar previamente la sílice por calentamiento en vacío o por desti lación a reflujo con benceno, de forma que del azeótropo benceno-agua que destila se puede eliminar el agua con un agente desecante colocado en un separador de fases. Una vez deshidratada la sílice se pro cede a añadir la acroleína disuelta en benceno, proporción volumétri

ca 2:1, junto con ácido p-toluensulfónico como catalizador de la reacción. El conjunto se calienta a reflujo y se mantiene el tiempo necesario hasta que termine de recogerse el agua de reacción en el separador de fases. A continuación se filtra el acetalsil, se lava con acetona y se seca en estufa de vacío a 70°C hasta peso constante.

- Grado de acetalación de la superficie del Ultrasil VN3.

El grado de acetalación (GA), número de unidades acetálicas unidas a la sílice por cada  $100 \text{ \AA}^2$  de superficie, se calcula haciendo uso de la misma fórmula que se utiliza en el caso de los estersiles (pág. 34).

En la Tabla II se recogen una serie de reacciones preparadas según los métodos expuestos anteriormente, así como el grado de acetalación obtenido.

Como puede observarse de los resultados de estas experiencias, el grado de acetalación viene influenciado por diferentes factores:

a) Forma de eliminar el agua de adsorción. Cuando se realiza por arrastre con benceno, el grado de acetalación que se consigue es inferior al alcanzado cuando la eliminación del agua de adsorción se efectúa por tratamiento térmico.

b) Grado de deshidratación del Ultrasil VN3. A medida que aumenta éste, disminuye el grado de acetalación.

T A B L A    I I

<u>Tratamiento previo dado al Ultrasil VN3</u>	<u>Disolvente de Reacción</u>	<u>Tiempo Reflujo (horas)</u>	<u>Acetalsil % C</u>	<u>G. A.</u>	
Eliminación del agua de adsorción, con - benceno.	Benceno	4	1,50	1,07	
	benceno	5	1,61	1,15	
Calentada a 200°C., durante 3 h.	benceno	4	2,16	1,54	
	benceno	6	2,59	1,85	
	"	benceno	8	3,42	2,44
	"	Tolueno	4	4,25	3,03
Calentada a 500°C., durante 3 h.	Benceno	10	2,90	2,07	

c) Disolvente empleado. En la reacción efectuada en tolueno se obtiene el GA máximo, posiblemente porque la temperatura de reflujo es superior, y se desplaza el equilibrio de reacción. No se excluye tampoco que la naturaleza del disolvente afecte al equilibrio de reacción.

## I-6. Parte Experimental

El análisis cromatográfico se realizó con un aparato Carlo - Erba Fractivap CL.

### Columna

Material	Acero inoxidable
Diámetro	1/8 pulgada
Longitud	2 m
Fase líquida	Escualeno
Soporte	Cromosorb G-AW-DMCS
Tamaño de grano	80-100 mallas
Gas portador	Nitrógeno
Detector	De llama de hidrógeno
Temperatura de la columna	100°C
Temperatura del inyector	250°C
Flujo de Nitrógeno	20 ml/mín.
Flujo de Hidrógeno	25 ml/mín.
Flujo de aire	500 ml/mín.

Para la obtención de los espectros infrarrojos se ha utilizado un espectrofotómetro de red Perkin-Elmer mod 457, que permite - trabajar en la región comprendida entre 4.000 y 250  $\text{cm}^{-1}$ .

Los análisis elementales de carbono e hidrógeno se realizaron con un "Elemental Analyzer" de Perkin-Elmer, mod. 240 que trabaja de manera automática con muestras de uno o dos miligramos con una exactitud de  $\pm 0,03\%$ .

Los análisis termogravimétricos se llevaron a cabo con el 950 Thermogravimetric Analyzer (Dupont) con programador de temperatura.

La calorimetría diferencial se realizó con un calorímetro diferencial Perkin-Elmer, mod. DSC-1B con programador lineal de temperaturas.

## RESUMEN Y CONCLUSIONES

1) Por espectroscopía IR se estudió la deshidratación del Ultrasil VN3 sometido a distintas temperaturas. La banda de los silanoles libres a  $3.620 \text{ cm}^{-1}$ , que en principio está enmascarada por el agua, se va definiendo a medida que aumenta la temperatura de calentamiento y vacío. Por encima de  $400^\circ\text{C}$  disminuye su absorbancia por efecto de la deshidratación de los mismos.

2) Se ha comprobado la irreversibilidad de la desorción de monómeros vinílicos sobre la superficie del Ultrasil VN3. Para el caso del acrilonitrilo, a  $25^\circ\text{C}$ , la cantidad irreversiblemente unida fué de  $11.17 \times 10^{-5}$  moles por gramo de Ultrasil VN3. Cuando el monómero adsorbido fué la 4-vinil-piridina el valor de la cantidad irreversible fué de  $1.11 \times 10^{-5}$  moles por gramo de Ultrasil VN3.

3) Se ha comprobado que los grupos silanoles existentes en la superficie de la sílice son capaces de reaccionar químicamente con monómeros vinílicos, como el alcohol alílico y la acroleína, con los cuales los silanoles superficiales del Ultrasil VN3, de carácter ácido, forman "estersiles" y "acetalsiles" respectivamente.

4) El grado de esterificación aumenta con la temperatura y tiempo de reacción, y el valor máximo alcanzado fué de 3,20, que

supone un empaquetamiento muy denso de los grupos alcoxi en posición normal a la superficie y centrada sobre los átomos de silicio.

5) De los distintos métodos, el que dió más altos grados de esterificación fué el realizado en ampolla de vidrio cerrada a la llama, a 180°C y 2 horas de reacción.

6) Se determinó el número de OH superficiales en el Ultrasil VN3 por análisis termogravimétrico. El valor medio fué de 15 OH por 100 Å<sup>2</sup>.

7) Se estudió el grado de esterificación en función del grado de deshidratación de la sílice. Los resultados encontrados están en desacuerdo con los hallados por Ballard e Iler, pues al aumentar la deshidratación disminuye la esterificación. La razón debe estribar en el menor carácter ácido del alcohol alílico que de los alcoholes saturados, que no reaccionan con los grupos siloxanos.

8) La reacción entre la acroleína y los grupos silanoles de la sílice se hizo en disolución de benceno o tolueno, catalizada con ácido p-toluensulfónico. Con el segundo disolvente el grado de acetalación es más elevado (3.03).

C A P I T U L O   I I

POLIMERIZACION DE BUTADIENO SOBRE SUPERFICIES MODIFICADAS

DE SILICE

## I N D I C E

### INTRODUCCION

II-1. La polimerización desde un punto de vista general.

II-2. Polimerización de butadieno sobre Ultrasil VN3 con acrilonitrilo adsorbido.

- Método de realizar la polimerización.
- Estudio de la concentración de iniciador.
- Obtención de la curva integral de polimerización.
- Caracterización y análisis del producto de reacción.

II-3. Polimerización de butadieno sobre Ultrasil VN3 con 4-vinilpiridina adsorbida.

II-4. Polimerización de butadieno sobre estersiles de Ultrasil VN3 y alcohol alílico.

- Obtención de las curvas integrales de polimerización.

II-5. Polimerización de butadieno sobre acetalsiles de Ultrasil VN3 y acroleína.

- Obtención de las curvas integrales de polimerización.

### PARTE EXPERIMENTAL

### CONCLUSIONES

## INTRODUCCION

La formación de polímeros sobre las superficies sólidas ha sido objeto, en los últimos años, de gran interés por parte de numerosos investigadores, siendo acometido el problema por distintos caminos. Los primeros trabajos llevados a cabo al respecto fueron los realizados por Vlasov (30), Blyshkosh (31) y Nollen (22); más recientemente, Donnet (32) describe diferentes métodos de injerto de macromoléculas sobre superficies sólidas, efectuando la polimerización térmica de estireno en presencia de negros de humo. Papirer y col. (33) (34) realizan la unión de poliisopreno y poliestireno sobre la superficie de los negros de humo, por desactivación de polímeros "vivos" sobre grupos éster introducidos previamente en el negro. Estos mismos autores también injertan cadenas poliméricas sobre la superficie de sílices de forma similar a como lo efectúan con los negros de humo.

Un caso especial de polimerización interfacial, es el realizado con los complejos de arcillas naturales y compuestos orgánicos. Blumstein (35) (36) (37), polimeriza monómeros vinílicos como acrilonitrilo, estireno, metilacrilato de metilo, etc., adsorbidos entre las capas de montmorillonita sódica, iniciando la reacción por rayos gamma o por radicales libres (peróxido de benzoílo y azobisisobutironitrilo).

En general, el interés despertado por el estudio de polimerizaciones sobre superficies sólidas es muy grande y las posibilidades que ofrecen comienzan ya a desarrollarse.

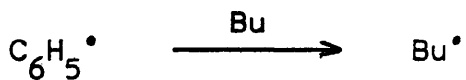
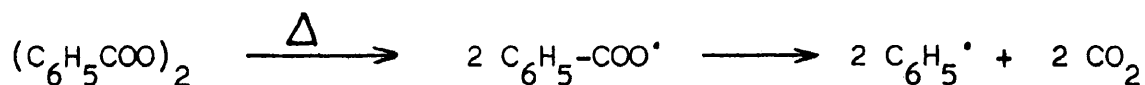
El método que se va a seguir en este trabajo, consiste en adsorber física o químicamente monómeros vinílicos sobre el Ultrasil VN3 y copolimerizar sobre ellos butadieno. El resultado será la formación de cadenas cortas insaturadas de polímero unidas a la sílice. Cuando se incorporen estas cargas así modificadas a un caucho, se producirá, durante el proceso de vulcanización, una covulcanización entre las cadenas injertadas y el elastómero, con el consiguiente aumento de las propiedades tecnológicas.

## II-1. Aspectos generales de la Polimerización.

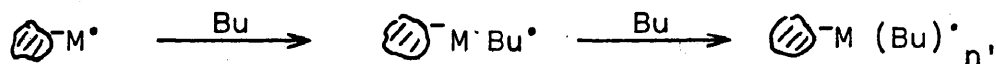
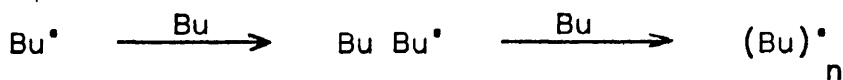
La polimerización sobre un sustrato debe incluirse en el tipo de polimerizaciones en fase heterogénea y dentro de éstas, en aquellas en que el sustrato en que se realiza posee una superficie finamente dividida. El sistema de iniciación que se emplea es por vía radical, y los componentes que intervienen en la polimerización son monómero diénico, disolventes de reacción, peróxido de benzoílo como iniciador y el sólido finamente dividido, sobre cuya superficie se lleva a cabo la polimerización.

El mecanismo de la reacción es sumamente complejo y por ello solamente nos limitamos a dar un esquema en forma general y que puede resumirse como sigue:

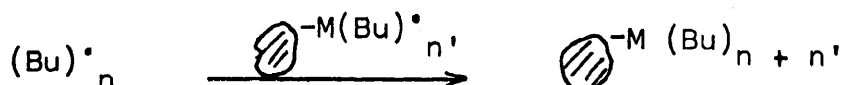
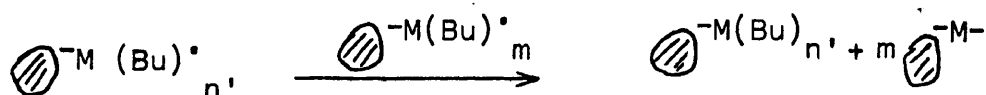
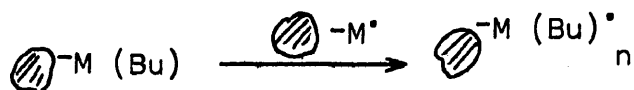
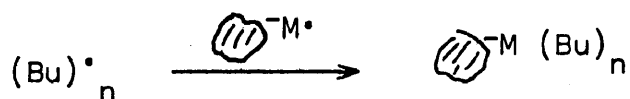
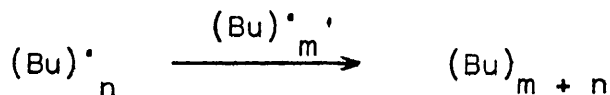
Iniciación:




Propagación:



Terminación:



en donde Bu representa las moléculas de butadieno y <sup>-M</sup> las partículas de carga con monómero vinílico unido a su superficie, - bien por adsorción física o por reacción química.

Este sencillo esquema de reacción, en el que se han omitido - las reacciones de transferencia que se deben producir, debido a la elevada constante de transferencia que posee el disolvente usado, tolueno, resalta lo complejo que resultaría el obtener las ecuaciones cinéticas que rigen el proceso, por lo que desde un primer momento se desistió de realizar un estudio cinético completo, que por sí sólo constituiría un tema muy amplio de investigación, y se optó tan sólo por obtener las curvas integrales de polimerización correspondientes.

Una particularidad especial de la polimerización superficial es que el rendimiento de polímero injertado está en íntima relación con la superficie externa del sólido (34). Por esta razón, en las polimerizaciones llevadas a cabo por nosotros se obtuvieron siempre rendimientos muy similares.

Una variable importante del proceso de polimerización sobre superficies, es la concentración de sílice empleada. En las experiencias realizadas se observa que al aumentar ésta, el rendimiento global del polímero disminuye, siempre que se mantenga constante la concentración de monómero, iniciador y temperatura de reacción.

Las otras variables del proceso, como son la temperatura de reacción y concentración de iniciador, influyen de la misma forma que lo hacen en cualquier polimerización por vía radical.

## II-2. Polimerización de butadieno sobre Ultrasil VN3 con acrilonitrilo adsorbido.

Los primeros ensayos que se realizaron para copolimerizar butadieno con el monómero vinílico adsorbido sobre la superficie del Ultrasil VN3, se llevaron a cabo haciendo borbotear butadieno a través de una disolución de peróxido de benzoílo en tolueno, con la sílice en dispersión y sometida a agitación. Tras varias pruebas se comprobó que no era el método más idóneo por lo que se cambió de sistema, realizando la reacción en ampolla de vidrio en la cual se introducen todos los productos reaccionantes. Con el fin de eliminar el oxígeno y mantener una atmósfera inerte, se pasó, a través de la ampolla, nitrógeno seco hasta el momento de cerrarla a la llama.

La ampolla se mantuvo a 70°C en un baño termostático durante el tiempo de reacción y en constante agitación mediante un agitador magnético.

Una vez finalizada la reacción, se filtró a vacío con crisol de placa filtrante y se lavó el depósito repetidas veces con tolueno, para eliminar la fracción de homopolímero que pudiera adsorberse a la sílice y que no esté unido a ella irreversiblemente. El depósito se secó en estufa de vacío a 50°C hasta peso constante. El polímero formado en la disolución se precipitó con metanol.

Después de realizar distintos experimentos y pensando en la -  
utilización óptima del autoclave de 2 litros de que se disponía,  
la receta elegida de polimerización fué la siguiente:

- 100 gramos de Ultrasil VN3 con acrilonitrilo  
adsorbido irreversiblemente
- 1000 ml de tolueno
- 200 ml de butadieno
- peróxido de benzoílo como iniciador

- Estudio de la influencia de la concentración de iniciador.

A tal fin, se realizaron distintas reacciones en las que sola-  
mente se varió la concentración de iniciador, peróxido de benzoílo.  
Los resultados de las experimentos llevadas a cabo se representan  
en la Fíg. 7.

La conversión total, como puede observarse; aumenta conforme -  
lo hace la concentración de iniciador, hasta alcanzar un valor prác-  
ticamente estacionario.

La reacción de polimerización transcurre en mayor proporción -  
en el seno de la disolución que en la superficie del Ultrasil VN3,  
en la que se alcanza un valor estacionario en el grado de conversión,  
aproximadamente de un 10%, que como ya se apuntó anteriormente vie-  
ne restringido por la superficie externa del sólido.

Conversión (% en peso de butadieno polimerizado)

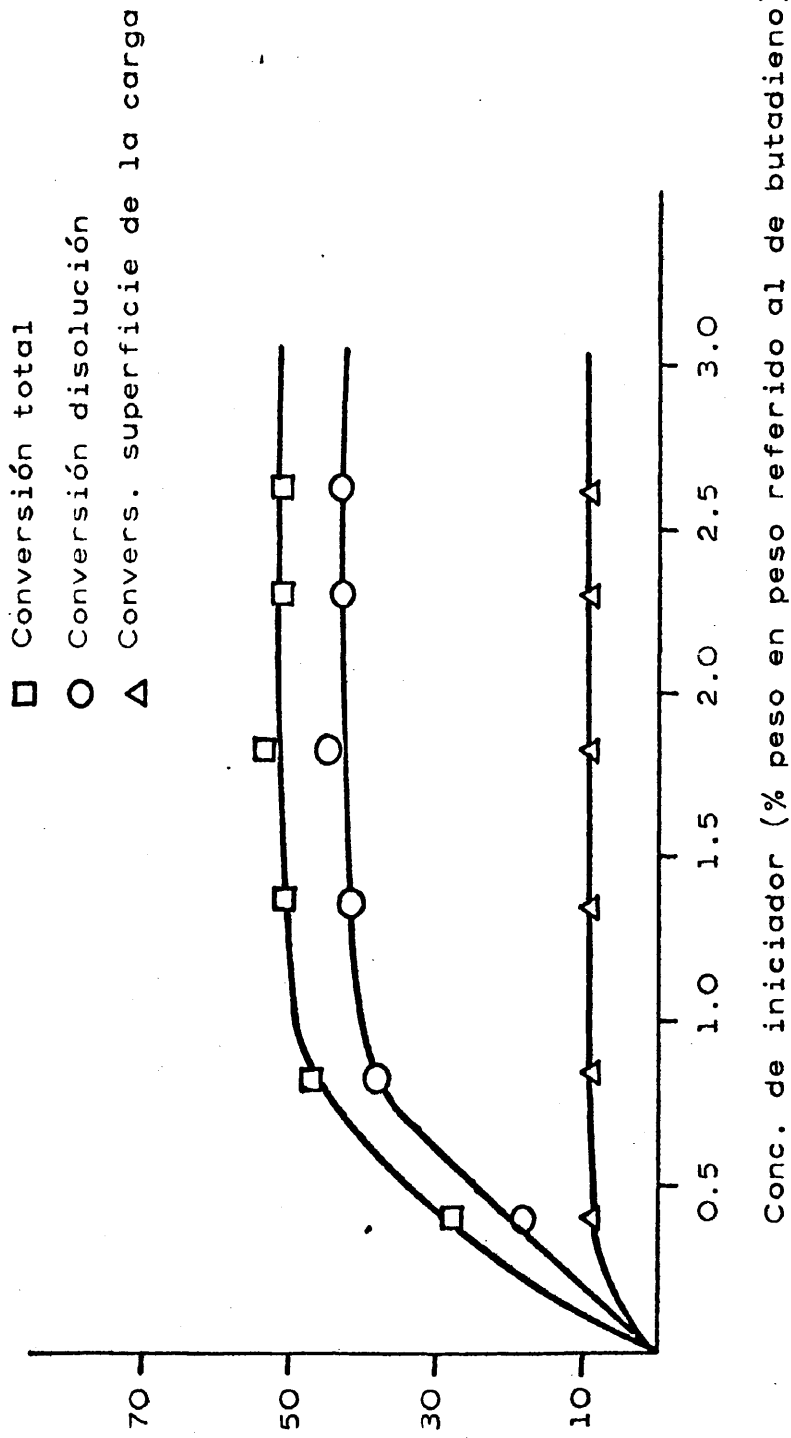


Fig. 7. Grado de conversión en función de la concentración de iniciador. Tiempo de reacción, 35 h. Temp. reac., 70°C.

En la Fíg. 8 se recogen los resultados de una serie de experimentos realizadas a temperatura y tiempo de reacción distintos a la anterior, a 130°C y 3 horas de reacción.

En comparación con la Fig. 7, los resultados que se obtienen son muy similares en lo que respecta al grado de conversión en la superficie de la carga, si bien puede notarse pequeñas diferencias en lo que respecta a la conversión en la disolución.

De estos experimentos se eligió la concentración óptima de peróxido de benzoílo, que fué de 1,83% en peso de butadieno, y que corresponde a la zona media del "plateau" de la curva.

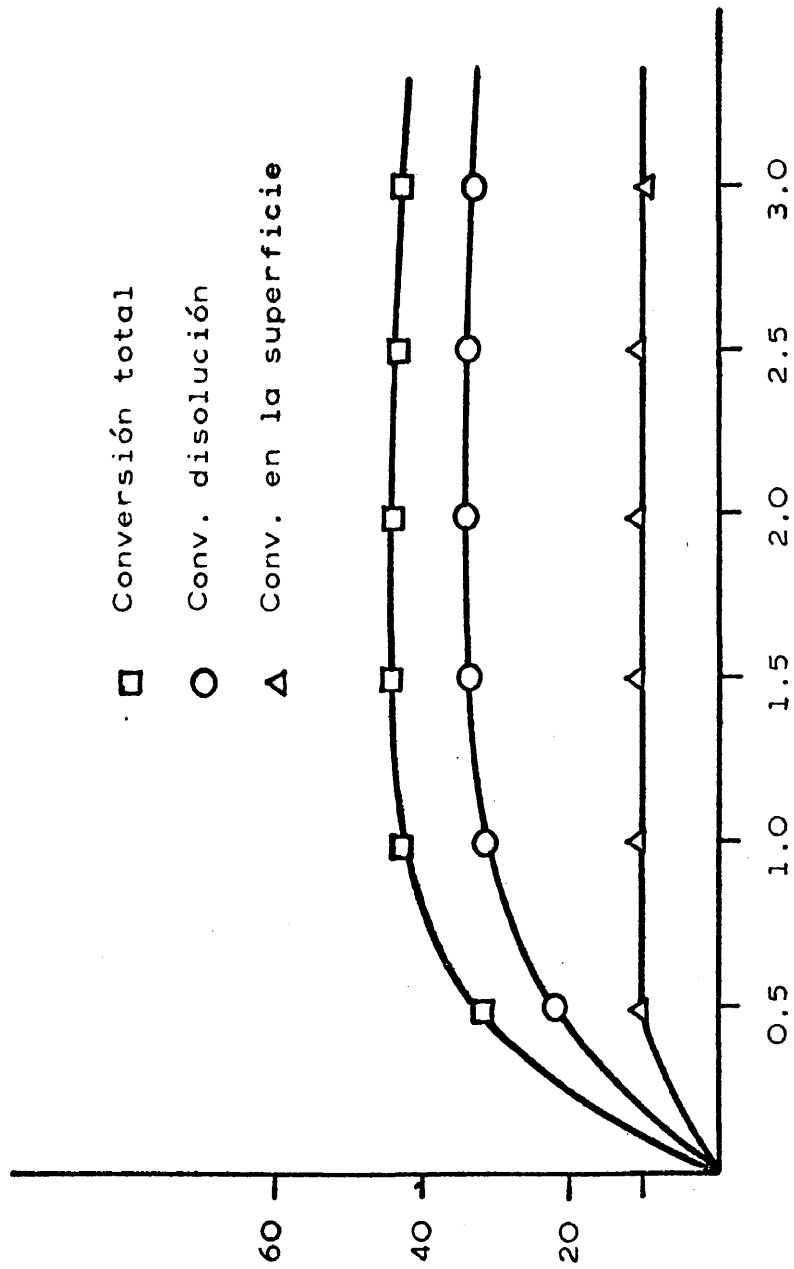
La temperatura de reacción que se eligió para realizar las distintas polimerizaciones fué de 70°C, pues a temperaturas más elevadas se favorecen las reacciones secundarias, como transferencia y ramificación.

- Obtención de la curva integral de polimerización.

Una vez elegida la concentración de peróxido de benzoílo, se procedió a la obtención de la curva integral de polimerización. Para ello, se prepararon distintos reactores, todos de igual volumen con el contenido siguiente:

- 12 g de Ultrasil VN3 con acrilonitrilo adsorbido
- 120 ml de tolueno
- 24 ml de butadieno
- 0,304 g de peróxido de benzoílo (1,83% en peso de butadieno)

Convers. (% en peso de butadieno polimerizado)



□ Conversión total  
○ Conv. disolución  
△ Conv. en la superficie

Conc. de iniciador (% en peso referido al de butadieno)

Fig. 8. Grado de conversión en función de la concentración de iniciador. Tiempo y temperatura de reacción, 3 h. y 130°C.

Los resultados obtenidos se muestran en la Fíg. 9.

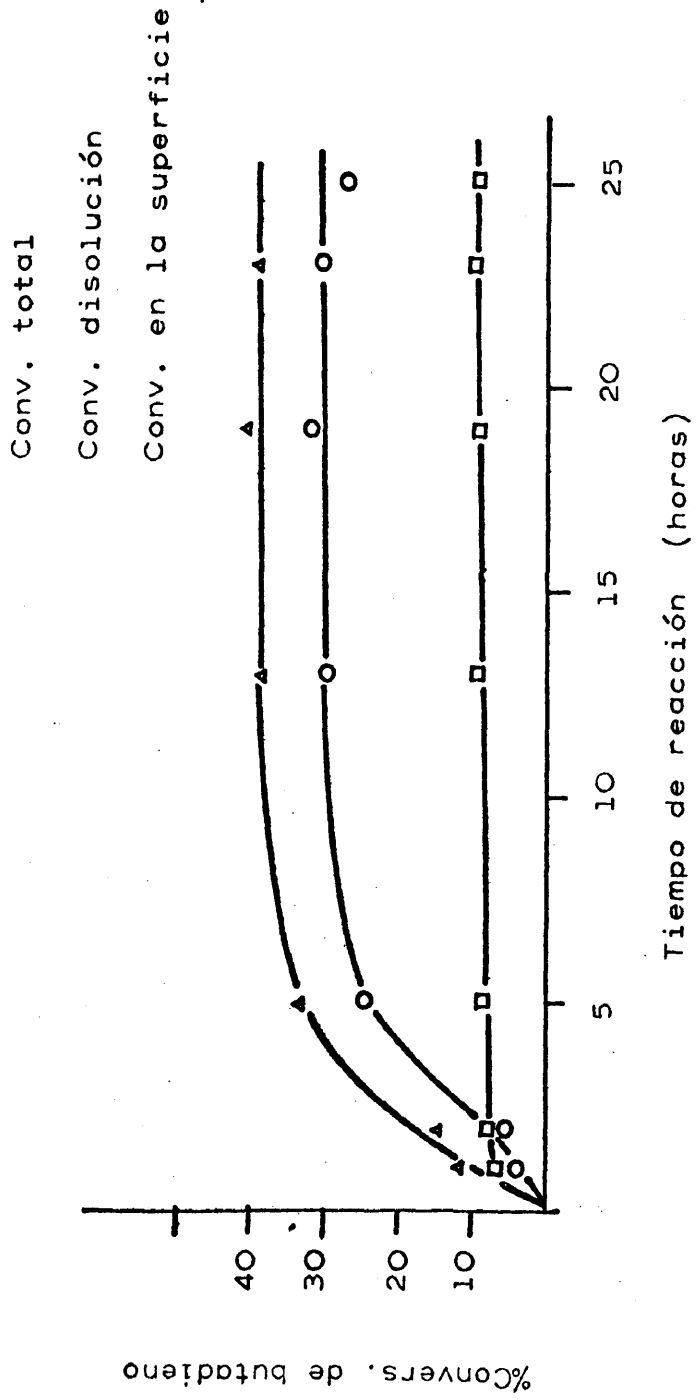


Fig. 9. Grado de conversión en función del tiempo de reacción. Temperatura de reacción, 70°C.

- Caracterización y análisis del producto de reacción.

Como productos resultantes de la reacción de polimerización se encuentran el Ultrasil VN3 con polímero unido a su superficie, y el homopolímero que se origina en el seno de la disolución y que no está unido a la carga.

La presencia de polímero en la superficie de la sílice se puso de manifiesto por medio de la cromatografía de gases y por espectroscopía IR. En el caso de la cromatografía de gases tanto la sílice modificada como un polibutadieno patrón, fueron pirolizados previamente y registrados sus resultados; ambos fueron idénticos. Con respecto a la espectroscopía infrarroja se pueden observar las bandas características del polibutadieno. En la Fig. 10 se dá el espectro IR del Ultrasil VN3 con polímero unido a su superficie.

El cálculo de la cantidad de polímero unido a la superficie de la carga se realizó por análisis termogravimétrico, calentándose lentamente la muestra hasta 550°C en atmósfera de oxígeno.

El peso molecular de las cadenas injertadas en la superficie del Ultrasil VN3 no se puede medir de una forma directa, por la imposibilidad de extraer el polímero unido a la carga. Sin embargo, se efectuó una estimación media basándonos en la cantidad de acrilonitrilo irreversiblemente adsorbido y el tanto por ciento medio de polímero unido, suponiendo que todas las moléculas de acrilonitrilo adsorbido se copolimericen.

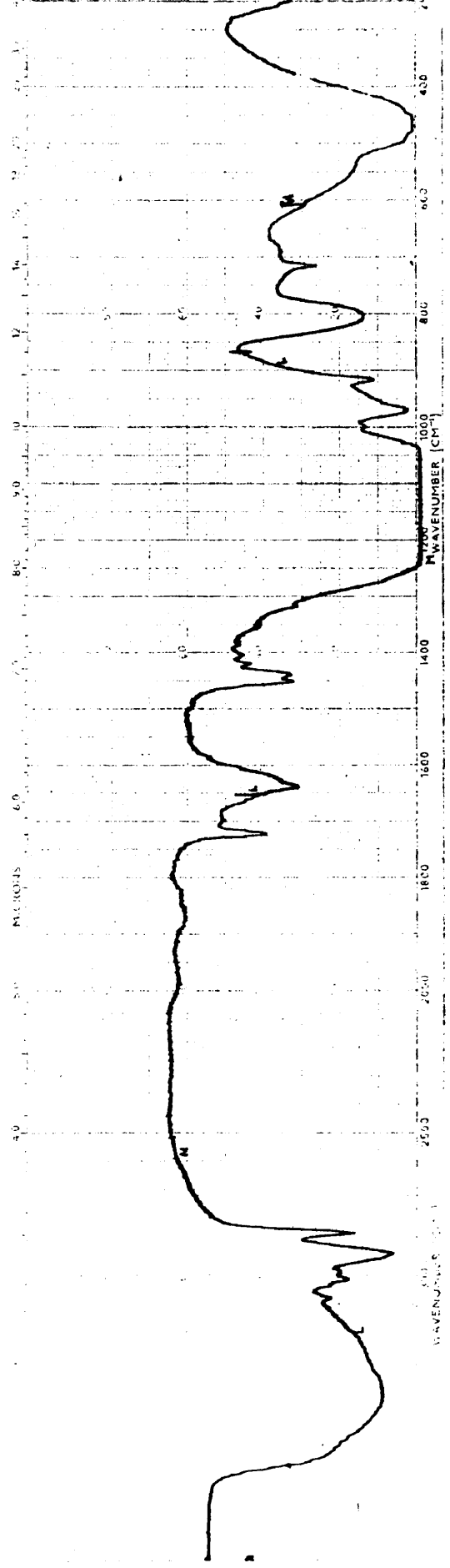


Fig. 10. Espectro IR del Ultrasil VN3 con polímero unido a su superficie.

El peso molecular medio se puede determinar haciendo uso de la fórmula siguiente:

$$\bar{P}_m = (\% \text{ polímero unido} / 11,17) \times 10^3$$

Los valores medios encontrados fueron aproximadamente de - 1.000.

El homopolímero formado en el seno de la disolución fué caracterizado por espectroscopía IR (Fíg. 11), como un polibutadieno con los dobles enlaces en las formas isoméricas trans y vinil fundamentalmente y sólo una pequeña proporción en la forma cis.

En la Tabla III se dan las frecuencias de las bandas más importantes, así como la designación de éstas.

El peso molecular medio del polímero obtenido en la disolución se determinó por medidas de presión de vapor. De las experiencias efectuadas los valores que se obtuvieron oscilaron entre 2.500 y 4.500, dependiendo de las condiciones de reacción.

T A B L A    III

<u>Frecuencia (cm<sup>-1</sup>)</u>	<u>Intensidad</u>	<u>Origen</u>
3.075	m	Vinil
3.005	mD	C-H cis y vinil
2.980	mD	C-H vinil
2.910	mF	CH <sub>2</sub> trans
2.845	mF	CH <sub>2</sub> trans y cis
1.735	m	Oxidación C=O
1.660	L	C=C trans
1.635	D	C=C vinil
1.445	m	CH <sub>2</sub> trans y cis
1.435	m	CH <sub>2</sub> cis y vinil
1.425	L	C-H vinil
1.400	D	C-H cis
1.350	D	C-H trans
1.310	D	C-H cis
1.268	mD	CH <sub>2</sub> cis
995	D	C-H cis y vinil
965	mF	C-H trans
912	F	CH <sub>2</sub> vinil
730	D	C-H cis

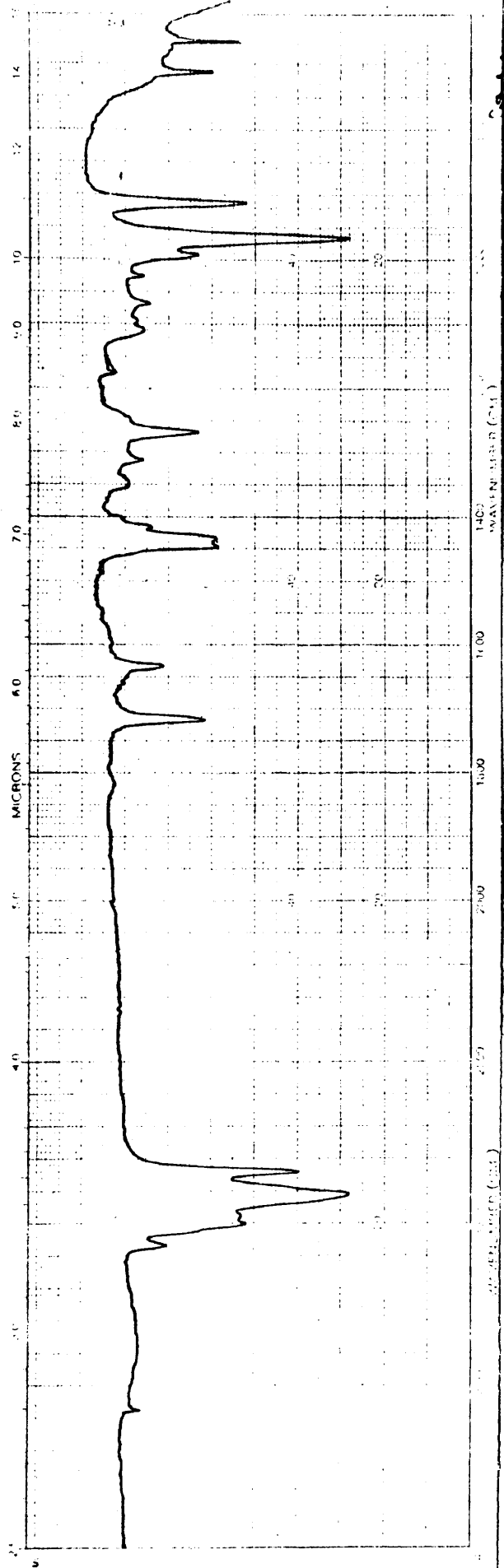
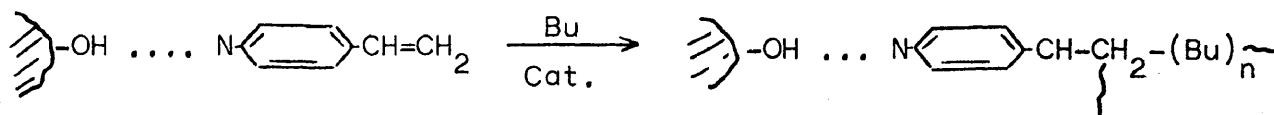


Fig. 11. Espectro IR del polibutadieno formado en el seno de la disolución.

II-3. Polimerización de butadieno sobre Ultrasil VN3 con 4-vinil piridina adsorbida.

Al igual que en el apartado anterior, se polimerizó butadieno en presencia de ultrasil VN3 con monómero vinílico adsorbido, - en este caso 4-vinilpiridina, para obtener cadenas de polibutadieno unidas a la superficie de la carga a través de las moléculas vinílicas.



Las condiciones y proporciones de los reactivos en la reacción de polimerización se conservaron igual que en el apartado II-2. - El proceso de polimerización es muy similar al anterior, habiéndose observado las mismas peculiaridades.

El tanto por ciento de conversión máximo de butadieno alcanzado sobre la superficie del Ultrasil VN3 fué igualmente de un 10% aproximadamente.

Se hizo una estimación indirecta del peso molecular medio de las cadenas unidas a la superficie de la carga, basándonos en la cantidad de 4-vinilpiridina irreversiblemente adsorbida, haciendo la suposición de que todas las moléculas de monómero vinílico se -

copolimericen con butadieno de igual forma. Así, el peso molecular medio de estas cadenas, puede ser determinado haciendo uso de la fórmula siguiente:

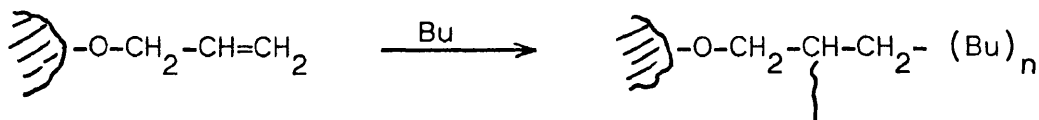
$$\bar{P}_m = (\% \text{ polímero unido/1,11}) \times 10^3$$

Los valores encontrados para  $\bar{P}_m$  en las experiencias realizadas oscilan entre 8.500 y 10.000.

El peso molecular medio del polímero obtenido en la disolución se calculó por medidas de presión de vapor. De las experiencias efectuadas, los valores que se obtuvieron oscilaron entre 3.000 y 4.000, según las condiciones de reacción.

#### II-4. Polimerización de butadieno sobre estersiles de Ultrasil VN3 y Alcohol alílico.

Si bien los estersiles obtenidos por reacción entre los grupos silanoles de la superficie de la sílice y el alcohol alílico constituyen por sí sólo una carga modificada, se pensó en la posibilidad de copolimerizar butadieno con el estersil a través de los dobles enlaces superficiales. De esta forma se consigue unir químicamente cadenas de polibutadieno a la superficie del Ultrasil VN3.



El método seguido para copolimerizar el estersil con butadieno no fué el mismo que en los casos anteriores, es decir, en ampolla de vidrio o en autoclave según la cantidad de estersil a tratar.

- Obtención de las curvas integrales de polimerización.

Con el fin de estudiar la influencia del grado de esterificación sobre el proceso de polimerización, se procedió a la obtención de las curvas integrales de polimerización a 70°C para distintos estersiles. A tal fin, se dispusieron una serie de reactores, todos de igual volúmen, en los que se introdujeron la misma cantidad de reactivos, de acuerdo con la siguiente receta:

12 g de estersil

120 ml de tolueno

24 ml de butadieno

0, 304 g de peróxido de benzoílo

En las Figs. 12, 13 y 14 se pueden observar las curvas integrales de polimerización para distintos estersiles con grados diferentes de esterificación.

Como puede observarse, el grado de conversión aumenta con el grado de esterificación, si bien es de destacar que el rendimiento en polímero es inferior al encontrado en los casos en que el monómero vinílico se encontraba adsorbido físicamente a la carga.

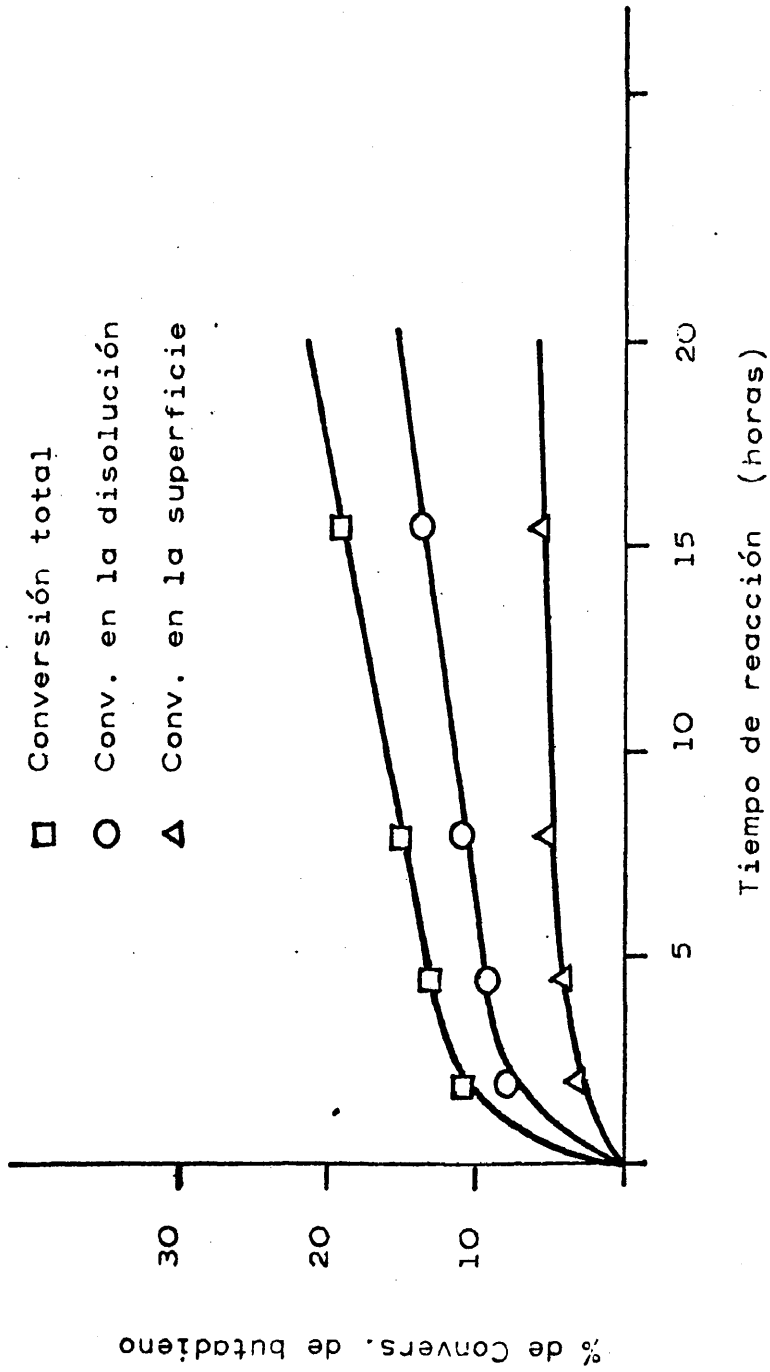


Fig. 12. Curva integral de polimerización de un esteril con butadieno, con un  $GE = 1,71$

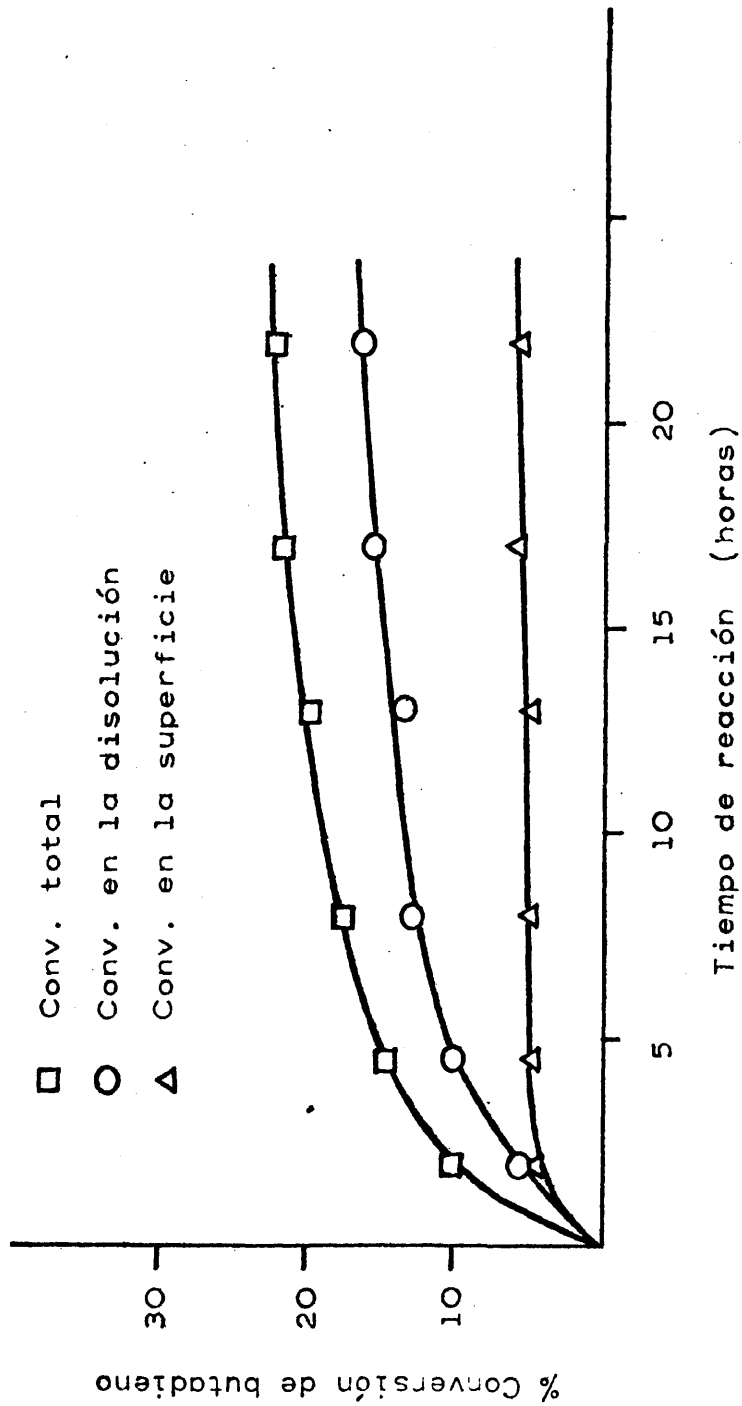


Fig. 13. Curva integral de polimerización de un estersil con butadieno, con un GE = 2.21

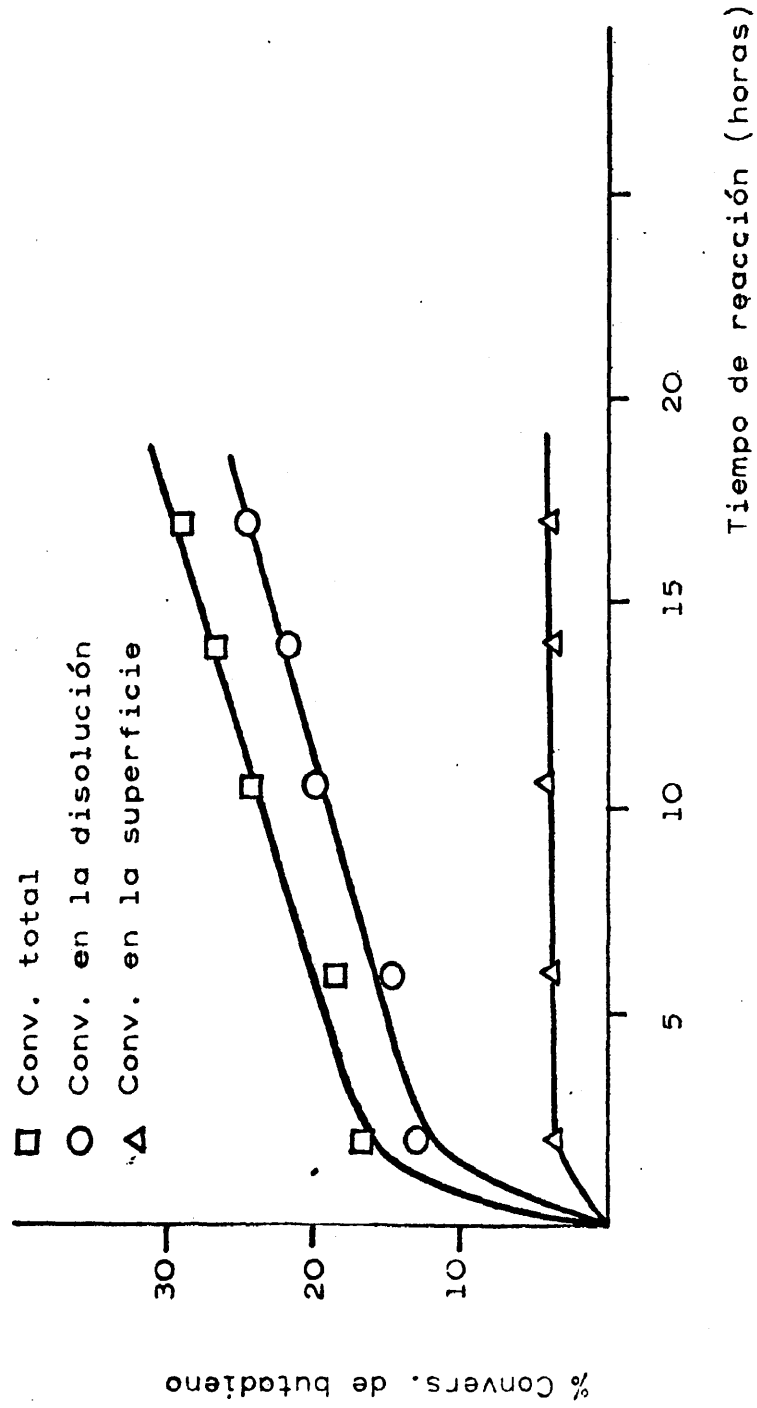


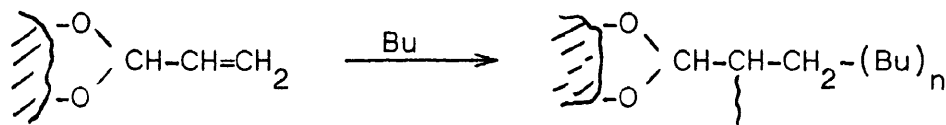
Fig. 14. Curva integral de polimerización de un estersil con butadieno, con un GE = 2.65

Para la caracterización y el análisis de los productos de reacción se siguió el mismo procedimiento descrito en los apartados anteriores. Los espectros infrarrojos de la carga con el polímero unido a su superficie y del homopolímero formado en el seno de la disolución, corresponden también con los obtenidos con anterioridad.

Las medidas del peso molecular medio del polímero obtenido en la disolución, se realizaron por medidas de presión de vapor, y los valores que se obtuvieron oscilaron entre 3.000 y 4.000 según el tiempo de reacción.

#### II-5. Polimerización de butadieno sobre acetalsiles de Ultrasil VN3 y acroleína.

Aunque los acetalsiles constituyen también por sí sólo una nueva carga modificada, se pensó, al igual que en el caso de los estersiles, en la posibilidad de copolimerizarlos con un monómero diénico (butadieno) a través de los dobles enlaces superficiales.



- Obtención de las curvas integrales de polimerización.

Con el fin de tener una idea de cómo transcurre la reacción -

de copolimerización entre los acetalsiles y el butadieno, se procedió a la obtención de las curvas integrales de polimerización a 70°C. La receta empleada es idéntica a la utilizada en los casos anteriores.

En las Figs. 15, 16 y 17 se pueden observar las curvas integrales de polimerización para acetalsiles con grados diferentes de acetalación.

El grado de acetalación influye poco en el proceso global. Las tres gráficas son prácticamente iguales y las ligeras diferencias existentes pueden ser atribuidas a errores experimentales. El contenido en polímero aumenta conforme lo hace el grado de acetalación del acetalsil.

Haciendo un análisis comparativo de las curvas integrales de polimerización a 70°C, obtenidas para cada una de las distintas cargas modificadas estudiadas, se puede observar que, en el caso de los acetalsiles, la velocidad inicial total de polimerización es mayor que en los otros casos, lo cual hace suponer que los acetalsiles se comportan como acelerantes de la reacción de polimerización.

Como es sabido, las reacciones de polimerización llevadas a cabo por vía radical son aceleradas cuando se incrementa la concentración de radicales libres generados en el sistema, y en el caso de los acetalsiles podría pensarse en una descomposición radical; teniendo en cuenta su estructura, es posible admitir que el hidró

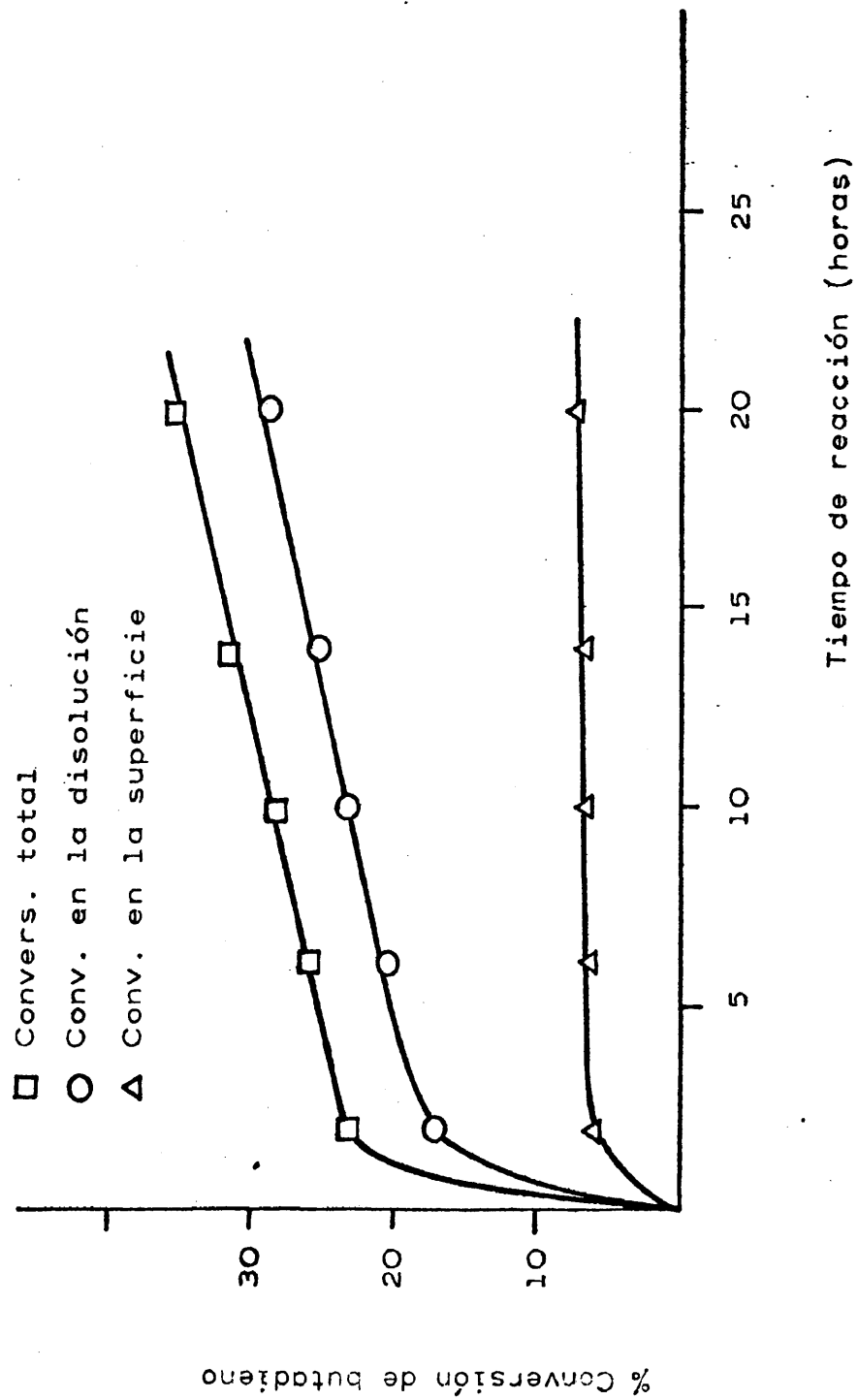


Fig. 15. Curva integral de polimerización de un acetalsil, con un  $\bar{G}_A = 2.07$ , con butadieno a  $70^\circ\text{C}$ .

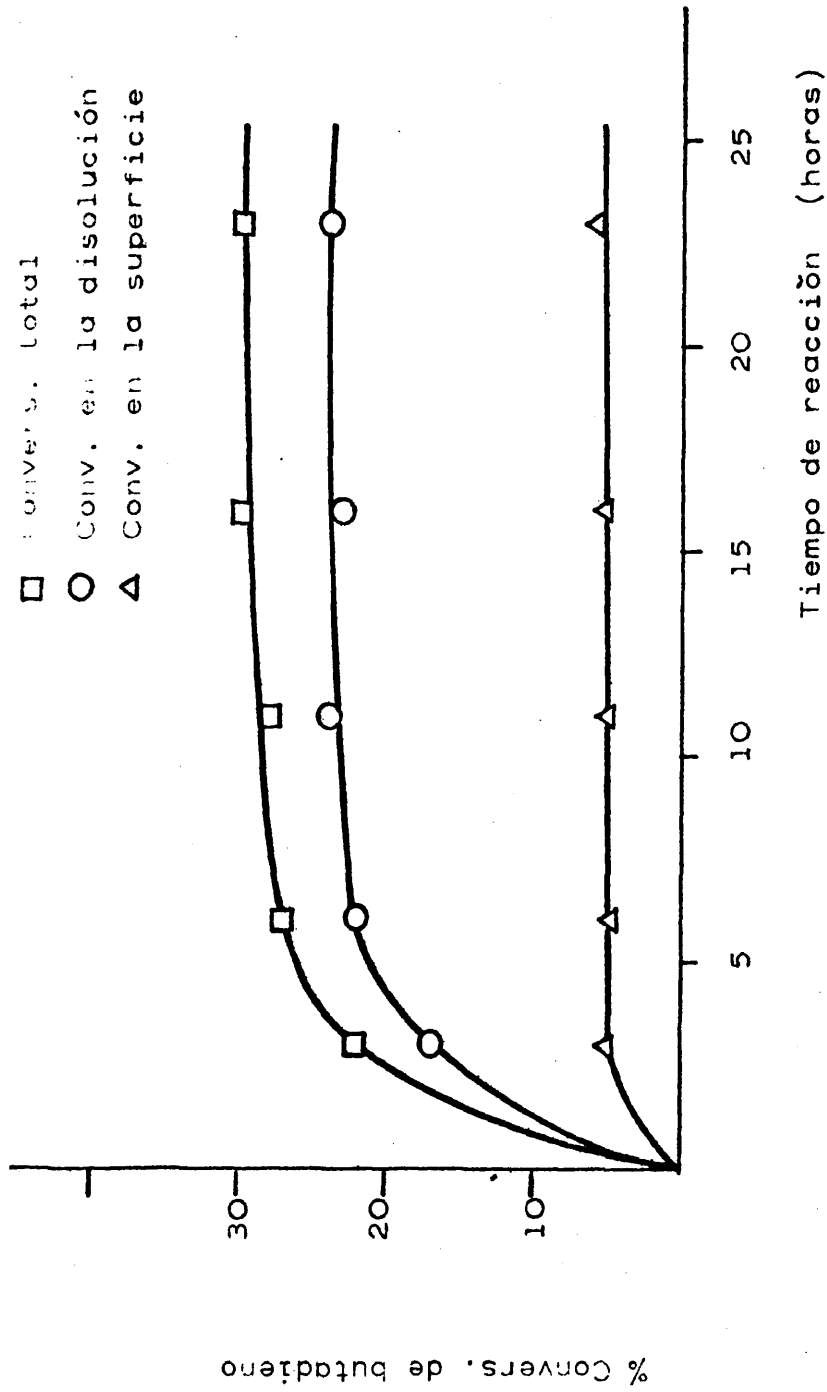


Fig. 16. Curva integral de polimerización a 70°C, de un acetalsil con un GA = 2.85, con butadieno.

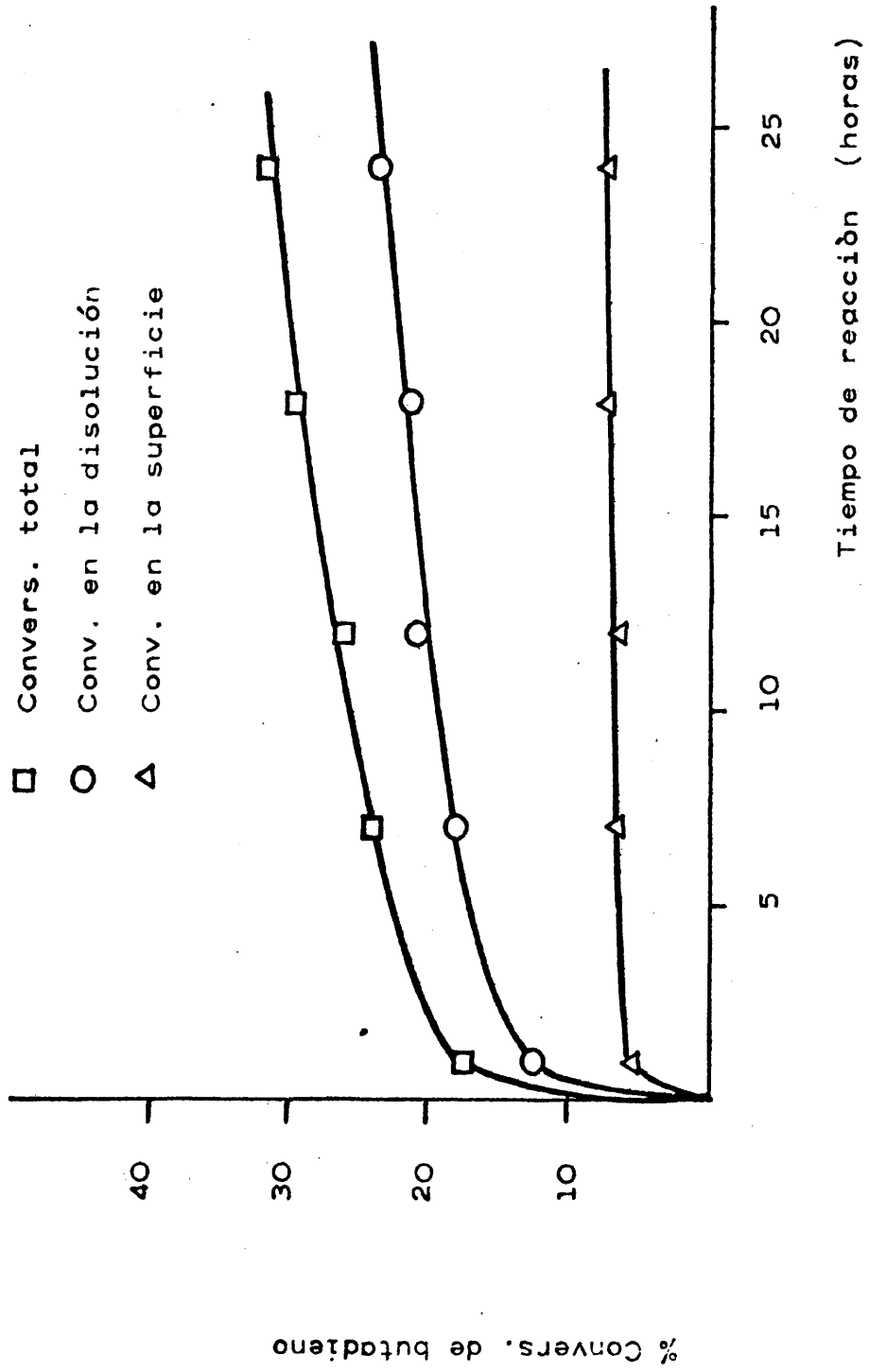
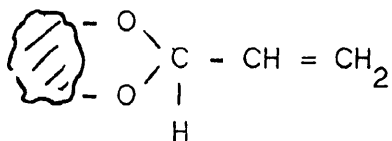


Fig. 17. Curva integral de polimerización a 70°C de un acetalsil con un GA = 3.02, con butadieno.

geno situado en posición alílica, que goza de una gran labilidad,



salte como radical. Si ésto ocurre, pudiera ser la explicación del efecto acelerante de los acetalsiles, pues si se descomponen en radicales por efecto de la temperatura, éstos se sumarían a los generados por el peróxido de benzoílo, con lo que la concentración de radicales libres del sistema aumentaría, y por lo tanto, la velocidad inicial de polimerización.

La prueba más concluyente de que los acetalsiles se descomponen térmicamente, produciendo radicales capaces de iniciar la reacción de polimerización, se obtuvo cuando se calentó butadieno en presencia de un acetalsil y en ausencia de otros iniciadores, pues se producía polímero en la disolución y en la superficie de la carga. La misma reacción pero sin acetalsil y sin peróxido de benzoílo no conduce a polímero alguno.

Los espectros infrarrojos de la carga con el polímero unido a su superficie y del homopolímero generado en el seno de la disolución, son similares a los obtenidos con anterioridad.

La estimación del peso molecular medio del polímero obtenido en la disolución, se realizó por medidas de presión de vapor. De las experiencias realizadas, los valores que se obtuvieron oscilaron en-

tre 3.000 y 4.000, según el tiempo de reacción.

## PARTE EXPERIMENTAL

La determinación cuantitativa del polímero unido a la superficie del ULTRASIL VN3, se realizó por análisis termogravimétrico, haciendo uso de una Termobalanza Du Pont mod. 950 con programador de temperatura o de un horno de pirólisis.

Los espectros infrarrojos se realizaron en un espectrofotómetro PERKIN-ELMER mod. 457, que permite trabajar en la región comprendida entre 4.000 y 250  $\text{cm}^{-1}$ .

El peso molecular del polímero formado en la disolución se efectuó por medidas de presión de vapor de sus disoluciones en cloroformo y benceno a 30°C en un Hitachi Perkin-Elmer mod. 115.

## RESUMEN Y CONCLUSIONES

1) Se ha comprobado que los monómeros vinílicos adsorbidos al Ultrasil VN3, acrilonitrilo y 4-vinil-piridina, no pierden su capacidad de copolimerización con butadieno, como postula K.Nollen (22).

2) Los "estersiles" y "acetalsiles" resultantes de la reacción entre los grupos silanoles del Ultrasil VN3 y los grupos alcohol y aldehído del alcohol alílico y la acroleína respectivamente, gozan igualmente de capacidad de copolimerizarse con butadieno.

3) El sistema de iniciación usado en la reacción de polimerización fué por vía radical, descomposición térmica del peróxido de benzoílo. La concentración óptima de iniciador fué de 1,83% en peso de butadieno, y la temperatura de polimerización de 70°C.

4) Se obtuvieron las curvas integrales de polimerización; el grado de conversión en la superficie fué, en general, para las distintas sílices modificadas, de un 10%.

5) La extensión de la reacción de copolimerización entre las distintas cargas modificadas y el butadieno viene restringida por la superficie externa del sólido.

6) El peso molecular del polímero formado en la disolución oscila entre 2.500 y 4,000, según el tiempo de reacción.

7) En el caso de la copolimerización de los acetalsiles con butadieno, se observa que la velocidad inicial es mayor que en los otros casos estudiados. El acetalsil debe comportarse como catalizador de polimerización. La explicación la hemos atribuido al hidrógeno alílico, muy lábil, del "acetalsil" que puede saltar como radical y aumentar así la velocidad de polimerización.

CAPITULO III

ESTUDIO TECNOLOGICO

## I N D I C E

- III-1. Estudio de las mezclas de caucho SBR 1.500 con Ultrasil - VN3 sin modificar.
- III-2. Estudio de las mezclas de caucho SBR 1.500 con Ultrasil VN3 con acrilonitrilo adsorbido y copolimerizado con butadieno.
- III-3. Estudio de las mezclas de SBR 1.500 con Ultrasil VN3 con - 4-vinilpiridina adsorbida y copolimerizada con butadieno.
- III-4. Estudio de las mezclas de caucho SBR 1.500 con estersiles - del alcohol alílico y estersiles copolimerizados con butadieno.
- III-5. Estudio de las mezclas de caucho SBR 1.500 con acetalsiles de acroleína y acetalsiles copolimerizados con butadieno.
- III-6. Estudio de mezclas de caucho SBR 1.500 y Ultrasil VN3 con - butadieno polimerizado en su superficie.
- III-7. Estudio de las mezclas de caucho SBR 1.500 con un estersil de un polímero telequérico.

PARTE EXPERIMENTAL

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Dado que el objetivo fundamental en este trabajo es la modificación de las cargas inorgánicas para aumentar su afinidad por los elastómeros diénicos, vamos a realizar en esta parte un estudio comparativo de las propiedades mecánicas obtenidas con la carga inorgánica comercial Ultrasil VN3, y las cargas resultantes de su organofilización, según los distintos métodos reseñados en los Capítulos anteriores.

Se eligió un elastómero diénico, como es el caucho de butadieno-estireno (SBR 1.500), por ser de los de más amplio uso en la industria del caucho.

El sistema de vulcanización empleado ha sido el tradicional de azufre y acelerantes. Las mezclas fueron vulcanizadas en prensa a 150°C de acuerdo con sus tiempos óptimos de vulcanización, obtenidos con un curómetro Wallace.

III-1. Estudio de las mezclas de caucho SBR 1.500 con Ultrasil -  
VN3 sin modificar.

La fórmula tipo seleccionada para éste estudio fué la siguien  
te:

	<u>Partes por 100 de caucho</u>
Caucho SBR 1.500	100
Oxido de Zinc	4
Acido esteárico	2,5
Aceite mineral parafínico	5
Dietilenglicol	3
Disulfuro de benzotiacilo	1,5
Disulfuro de tetrametiltiuram	0,75
Ultrasil VN3	30
Azufre	2

Primeramente, se llevó a cabo el estudio de la variación de las propiedades mecánicas en función de la proporción de Ultrasil VN3, empleándose proporciones de 30, 45, 60 y 75 partes de carga por 100 de caucho. La mezcla con 30 pcc se realizó según la fórmula anteriormente citada. En las otras mezclas se varió la canti-

dad de aceite mineral parafínico y dietilenglicol, en la misma proporción en que lo hizo el Ultrasil VN3.

Los resultados que se obtuvieron vienen expresados en la Tabla IV.

T A B L A    IV

	Ultrasil VN3 (ppcc)			
	<u>30</u>	<u>45</u>	<u>60</u>	<u>75</u>
Tiempo de vulcanización a 150°C. (mín.)	20	10	10	10
Módulo al 100% (Kg/cm <sup>2</sup> )	10,6	12,5	15,0	19,0
Módulo al 300% (Kg/cm <sup>2</sup> )	22,0	28,0	41,5	47,0
Módulo al 500% (Kg/cm <sup>2</sup> )	66,0	73,5	93,0	98,0
Carga de rotura (Kg/cm <sup>2</sup> )	173	180	194	178
Alargamiento a rotura (%)	620	660	660	670
Dureza IRHD	62	73	80	86

Como puede verse, las propiedades mecánicas van aumentando conforme lo hace la proporción de carga.

Para realizar el estudio de las cargas obtenidas por modificación del Ultrasil VN3, lo haremos sobre la fórmula antes mencionada es decir, sobre la base de 30 ppcc.

III-2. Estudio de las mezclas de caucho SBR 1.500 con Ultrasil VN3 con acrilonitrilo adsorbido y copolimerizado con butadieno.

En la Tabla V se recogen los valores de las propiedades mecánicas de los vulcanizados, utilizando como cargas Ultrasil VN3 sin modificar, y Ultrasil VN3 con acrilonitrilo adsorbido, para 30 partes de carga por 100 de caucho, según la fórmula anteriormente citada.

T A B L A    V

	<u>Testigo</u>	<u>Sil/AN</u>
Tiempo de vulcanización a 150°C (Mín.)	20	20
Módulo al 300% (Kg/cm <sup>2</sup> )	22,0	23,4
Módulo al 500% (Kg/cm <sup>2</sup> )	66,0	74,5
Carga de rotura (Kg/cm <sup>2</sup> )	173,0	184,0
Alargamiento a rotura (%)	620	620
Dureza IRHD	62	62,5

Sil/AN = Ultrasil VN3 con acrilonitrilo adsorbido.

Como puede observarse, las propiedades impartidas por la carga con acrilonitrilo adsorbido son ligeramente superiores pero las diferencias no son muy significativas, lo cual hace pensar que este tratamiento de adsorción de acrilonitrilo, es poco eficaz para conseguir mayor afinidad con los elastómeros diénicos. Por esta razón se sometió la carga a una copolimerización con butadieno con el fin de que, al incrementarse el carácter insaturado de su superficie, lo hiciera igualmente su afinidad por el caucho.

En la Tabla VI se recogen los valores obtenidos con las cargas modificadas con distintas proporciones de polímero unido a la superficie.

Hay que indicar que en la preparación de mezclas en las cuales la sílice lleva consigo polímero unido, se ha realizado una corrección previa para mantener la fórmula de vulcanización invariable. Así, la cantidad de carga modificada que se empleó, fué la necesaria para obtener 30 partes de material inorgánico, deduciéndose la cantidad de polímero unido de las 100 partes de caucho.

Como se desprende de estos valores, las diferencias alcanzadas con respecto a la carga sin tratar son mucho más notables que cuando el acrilonitrilo adsorbido no fué copolimerizado.

El polímero que recubre la carga debe entrar a formar parte de la reacción de vulcanización, uniéndose con las cadenas elastoméricas del caucho a través de puentes polisulfínicos. De ésta forma

T A B L A VI

	<u>Testigo</u>	Polímero Unido (%)					
		<u>8,6</u>	<u>9,0</u>	<u>10,7</u>	<u>11,0</u>	<u>11,6</u>	<u>12,1</u>
Tiempo de Vulc. a 150°C (mín.)	20	25	30	25	10	10	30
Módulo al 300% (Kg/cm <sup>2</sup> )	22,0	37,3	34,0	41,0	32,7	33,7	35,0
Módulo al 500% (Kg/cm <sup>2</sup> )	66,0	90,5	107,0	127,0	103,5	100,0	101,0
Carga de rotura (Kg/cm <sup>2</sup> )	173,0	175,0	152,0	146,0	200,0	193,0	166,0
Alargamiento a rotura (%)	620	610	550	520	590	600	575
Dureza IRHD	62	62	67	65,5	65	65	66

Si1/AN/PB = Ultrasil VN3 con acrilonitrilo adsorbido y copo-  
limerizado con butadieno

el número de anclajes entre el caucho y la carga aumenta, y por -  
consiguiente, sus propiedades mecánicas.

El mayor incremento de propiedades, con respecto a la mezcla  
testigo, se consigue en los módulos, que en algunos casos llegan a  
duplicarse. En la carga de rotura las diferencias son menores, sien

do incluso más bajas que la testigo. El alargamiento a rotura disminuye, lo cual se atribuye a una mayor restricción del retículo.

III-3. Estudio de las mezclas de SBR 1.500 con Ultrasil VN3 con 4-vinilpiridina adsorbida y copolimerizada con butadieno.

En la Tabla VII se puede observar los valores de las propiedades mecánicas utilizando Ultrasil VN3 con 4-vinilpiridina adsorbida, para 30 ppcc.

T A B L A    VII

	<u>Testigo</u>	<u>Sil/VP</u>
Tiempo de vulcanización a 150°C (mín.)	20.0	15.0
Módulo a 300% (Kg/cm <sup>2</sup> )	22.0	30.0
Módulo a 500% (Kg/cm <sup>2</sup> )	66.0	101.0
Carga de rotura (Kg/cm <sup>2</sup> )	173.0	170.0
Alargamiento a rotura (%)	620	560
Dureza IRHD	62	62.5

Sil/VP = Ultrasil VN3 con 4-vinil-piridina adsorbida.

El tratamiento de adsorber 4-vinilpiridina sobre la superficie de la sílice mejora sustancialmente las propiedades de ésta.

Comparando estos resultados con los obtenidos con la carga modificada por adsorción de acrilonitrilo, se puede observar que la diferencia es notable.

La explicación de este hecho, estriba quizás, en una mayor energía de adsorción de la 4-vinilpiridina. Sin embargo, comparando la con los valores de la carga con acrilonitrilo adsorbido y copolimerizado con butadieno, las propiedades son inferiores por la razón que ya se apuntó anteriormente.

Vemos ahora el comportamiento de las cargas obtenidas por copolimerización de la 4-vinilpiridina adsorbida, con butadieno. En la Tabla VIII se recogen los valores, en comparación con la mezcla testigo, para distintos porcentajes de polímero unido a la superficie del Ultrasil VN3.

El tratamiento de copolimerización posterior del monómero vinílico es eficaz para conseguir un mayor poder reforzante de la carga comercial, pues las diferencias que se manifiestan con la testigo son sustanciales. Los módulos se duplican en todos los casos, la carga de rotura se incrementa en un 20% aproximadamente, y la dureza aumenta ligeramente pero en menor grado.

El mayor reforzamiento alcanzado con respecto a la carga con 4-vinilpiridina adsorbida solamente, puede ser atribuido, igual que

T A B L A    V I I I

Propiedades de los vulcanizados Sil/VP/PB con distintas proporciones de polímero unido.

	<u>Testigo</u>	<u>Polímero unido (%)</u>		
	-	9.6	10.2	11.1
Tiempo de vulcanización a 150°C (min.)	20	25	25	12.5
Módulo 300% (Kg/cm <sup>2</sup> )	22.0	40.5	40.0	39.0
Módulo 500% (Kg/cm <sup>2</sup> )	66.0	126.0	126.0	150.0
Carga de rotura (Kg/cm <sup>2</sup> )	173.0	202.0	174.0	202.0
Alargamiento a rotura (%)	620	570	535	570
Dureza IRHD	62	67	66.5	67

Sil/VP/PB = Ultrasil VN3 con 4-vinilpiridina adsorbida y  
copolimerizada con butadieno.

en el caso del acrilonitrilo, a la covulcanización entre la capa -  
polimérica que envuelve a las partículas de sílice y el caucho.

III-4. Estudio de las mezclas de caucho SBR 1.500 con estersiles del alcohol alílico y estersiles copolimerizados con butadieno.

Hasta ahora, tan sólo hemos pasado revista a las cargas modificadas por adsorción de monómeros vinílicos y posterior copolimerización de éstos con butadieno, y en las que la unión entre el monómero vinílico y la sílice es fundamentalmente de carácter físico. Veamos ahora otras cargas modificadas por injerto químico, como son los estersiles obtenidos por reacción entre los grupos silanoles superficiales de la sílice y el alcohol alílico, así como estos estersiles copolimerizados con butadieno.

En la Tabla IX se exponen las propiedades mecánicas de estersiles con diferentes grados de esterificación.

T A B L A IX

	<u>Testigo</u>	<u>Grado de Esterificación</u>			
	-	<u>1.49</u>	<u>1.58</u>	<u>2.21</u>	<u>2.65</u>
Tiempo de vulcanización a 150°C (min.)	20	15	15	25	20
Módulo al 300% (Kg/cm <sup>2</sup> )	22.0	22.0	24.5	33.0	36.0
Módulo al 500% (Kg/cm <sup>2</sup> )	66.0	52.0	70.0	88.5	120.0
Carga de rotura (Kg/cm <sup>2</sup> )	173.0	178.0	153.5	245.0	205.0

T A B L A IX

(Continuación)

	<u>Testigo</u>	<u>Grado de esterificación</u>			
Alargamiento a rotura (%)	620	680	610	640	575
Dureza IRHD	62	62	62.5	62	64.5

Como puede apreciarse, las diferencias con la mezcla testigo son notables. En líneas generales, se observa un incremento de propiedades con el grado de esterificación. El orden de magnitud es semejante al que se obtiene cuando se emplean cargas modificadas - por adsorción física de monómeros vinílicos y posterior copolimerización con butadieno.

En la Tabla X se comparan las propiedades de la mezcla testigo con las de un estersil obtenido por deshidratación parcial de los grupos silanoles de la sílice y posterior reacción con el alcohol alílico.

Como puede apreciarse, la combinación de grupos siloxanos y aliloxis conduce a mayores grados de reforzamiento. La explicación pudiera ser que los grupos siloxanos creados se encuentran activa -

T A B L A X

	<u>Testigo</u>	<u>Estersil GE= 1.71</u>
Tiempo de vulcanización a 150°C (min.)	20	20
Módulo al 300% (Kg/cm <sup>2</sup> )	22.0	45.0
Módulo al 500% (Kg/cm <sup>2</sup> )	66.0	148.0
Carga de rotura (Kg/cm <sup>2</sup> )	173.0	177.0
Alargamiento a rotura (%)	620	590
Dureza IRHD	62	62.5

dos, bien por la proximidad de los grupos aliloxi o por el estado de tensión en que se encuentran sus enlaces al no haberse realizado la deshidratación en condiciones más enérgicas.

Estos grupos siloxanos deben entrar a formar parte de la reacción de vulcanización, al igual que los grupos aliloxis, como aceptores de los radicales poliméricos que se producen, lográndose un mayor grado de entrecruzamiento, como queda reflejado en los elevados módulos que se alcanzan. Este fenómeno tendremos ocasión de verlo de nuevo cuando tratemos los estersiles copolimerizados con butadieno.

En la Tabla XI se recogen los valores de las propiedades -

T A B L A      XI

	<u>Polímero unido (%)</u>	<u>Tiempo vulc. (min./150°C)</u>	<u>M 300% (Kg/cm<sup>2</sup>)</u>	<u>M 500% (Kg/cm<sup>2</sup>)</u>	<u>C.R. (Kg/cm<sup>2</sup>)</u>	<u>A.R. (%)</u>	<u>Dureza IRHD</u>
Testigo	-	20	22.0	66.0	173.0	620	62
Estersil	-	15	22.0	52.0	178.0	680	62
GE = 1.49	11.5	15	26.5	75.5	210.0	850	65
	-	25	33.0	88.5	245.0	640	62
Estersil	9.2	25	32.0	100.0	238.0	620	64
GE = 2.21	9.5	25	37.0	123.0	213.0	580	65
	11.7	25	53.0	154.0	216.0	550	65.5
	-	20	36.0	120.0	205.0	575	64.5
Estersil	9.5	25	37.6	119.0	218.0	590	65
GE = 2.65	9.8	25	34.0	100.0	223.0	610	66
	10.0	30	38.0	106.0	220.0	610	65

mecánicas de algunos estersiles copolimerizados con butadieno, en comparación con la mezcla testigo y con los estersiles de que proceden, en función del grado de polimerización expresado como porcentaje de polímero unido a la carga.

La copolimerización de los estersiles con butadieno supone un incremento del poder reforzante, si bien para bajos grados de esterificación no es muy acusado. En general, las propiedades aumentan con el grado de polimerización de su superficie. La carga de rotura es considerablemente más alta que las obtenidas por el sistema de adsorción física y posterior polimerización. Este hecho parece poner de manifiesto que el injerto químico de cadenas poliméricas (estersiles copolimerizados con butadieno) es más eficaz que el injerto físico (monómero vinílico adsorbido y copolimerizado con butadieno).

Todo esto parece corroborar la hipótesis que se viene postulando sobre el fenómeno de reforzamiento con estas cargas modificadas. En el caso de los estersiles copolimerizados, la capa de polímero está unida a la superficie del Ultrasil VN3 por fuerzas de mayor energía que las de simple adsorción, puesto que son uniones éster, que a la hora de la deformación ofrecen mayor resistencia.

Veamos ahora la respuesta que presenta un estersil parcialmente deshidratado y copolimerizado con butadieno, en mezcla con caucho SBR 1.500.

En la Tabla XII se recogen los valores de las propiedades - mecánicas obtenidas con un estersil (GE = 1.71), habiendo deshidratado previamente los grupos silanoles antes de esterificarlos con alcohol alílico, y copolimerizado luego con butadieno, en función del grado de polimerización.

T A B L A    XII

	<u>Testigo</u>	<u>(%) Polímero unido</u>			
	-	0	6.5	7.5	9.5
Tiempo de vulcanización a 150°C. (mín.)	20	20	15	15	15
Módulo al 300% (Kg/cm <sup>2</sup> )	22.0	45.0	46.7	49.2	50.0
Módulo al 500% (Kg/cm <sup>2</sup> )	66	148	157	161	157
Carga de rotura (Kg/cm <sup>2</sup> )	173	167	190	177	176
Alargamiento a rotura (%)	620	590	530	515	515
Dureza IRHD	62	62.5	64.7	64.5	65

En estos casos, en que la sílice se somete a una deshidratación antes del tratamiento de esterificación y copolimerización, - los valores que se obtienen de los módulos al 300 y 500% son muy superiores a los hasta ahora conseguidos.

III-5. Estudio de las mezclas de caucho SBR 1.500 con acetalsiles de acroleína y acetalsiles copolimerizados con butadieno.

Otro método empleado para realizar la modificación química de la superficie del Ultrasil VN3, ha sido el de la formación de acetales entre los grupos silanoles de la sílice y la acroleína.

En la Tabla XIII se comparan las propiedades mecánicas impartidas a los vulcanizados por distintos acetalsiles con diferentes grados de acetalación.

T A B L A    XIII

	<u>Testigo</u>	<u>Grado de acetalación</u>		
	-	1.15	2.85	4.25
Tiempo de vulcanización a 150°C (min.)	20	15	10	10
Módulo al 300% (Kg/cm <sup>2</sup> )	22.0	27.0	30.5	40.5
Módulo al 500% (Kg/cm <sup>2</sup> )	66.0	74.0	85.0	130.5
Carga de rotura (Kg/cm <sup>2</sup> )	173	187	230	240
Alargamiento a rotura (%)	620	630	660	600
Dureza IRHD	62	62	65	64.5

Como puede verse, las mejoras introducidas con respecto a la carga sin tratar son sustanciales, aumentando el reforzamiento según lo hace el grado de acetilación.

Igual que en los casos anteriores, el mayor reforzamiento se manifiesta fundamentalmente en los módulos, aunque la carga de rotura también aumenta en gran proporción.

En la Tabla XIV se comparan los resultados obtenidos con la mezcla testigo y un acetalsil obtenido por deshidratación parcial de los grupos silanoles y posterior reacción con acroleína.

T A B L A    XIV

	<u>Testigo</u>	<u>Acetalsil GA = 2.07</u>
Tiempo de vulcanización a 150°C (minutos)	20	10
Módulo al 300% (Kg/cm <sup>2</sup> )	22	48
Módulo al 500% (Kg/cm <sup>2</sup> )	66	146
Carga de rotura (Kg/cm <sup>2</sup> )	173	225
Alargamiento a rotura (%)	620	560
Dureza IRHD	62	64

Al igual que en el caso de los estersiles, se puede apreciar que la combinación de grupos siloxanos con unidades acetálicas, es

altamente beneficiosa para el logro de un mayor grado de reforzamiento, ya que ambos deben entrar a formar parte de la reacción de entrecruzamiento, los primeros como aceptores de radicales poliméricos y los segundos a través de su insaturación.

Veamos ahora el comportamiento de los acetalsiles copolimerizados con butadieno. En la Tabla XV se recogen los valores de las propiedades mecánicas de algunos acetalsiles copolimerizados, con distintos grados de copolimerización, comparándolos con el acetalsil del que se derivan.

La copolimerización de acetalsiles con butadieno incrementa sólo ligeramente el poder reforzante de éstos, a bajos grados de acetilación. A niveles más altos el efecto de la copolimerización en el poder reforzante es prácticamente nulo.

Los valores obtenidos en la carga de rotura son los más altos que se han alcanzado de todos los tratamientos seguidos con el Ultrasil VN3 y tan sólo los estersiles y estersiles copolimerizados, han dado valores semejantes, lo que pone de manifiesto la importancia de realizar el injerto del monómero vinílico por vía química sobre la superficie del Ultrasil VN3.

Veamos ahora el comportamiento de un acetalsil con un GA = 2.07, obtenido deshidratando los grupos silanoles de la sílice antes de llevar a cabo la reacción con acroleína y butadieno. En la Tabla XVI se recogen los valores de las propiedades mecánicas obtenidas con este acetalsil.

T A B L A    XV

Polímero unido (%)	Tiempo vulc. (min./150°C)	M 300%	M 500% (Kg/cm <sup>2</sup> )	C.R.	A.R. (%)	Durez IRHD
-	20	22.0	66.0	173.0	620	62
-	15	27.0	74.0	184.0	630	62
11.5	10	33.0	97.5	230.0	630	65
-	10	30.5	85.0	230.0	660	65
11.9	10	33.0	100.0	249.0	635	67
12.5	15	40.0	116.5	237.0	615	68
14.0	15	38.0	120.5	210.0	585	67
-	10	40.5	130.5	240.0	600	64.
11.3	20	34.0	95.0	225.0	610	67
13.5	15	35.0	93.0	232.0	635	65
15.0	15	45.0	130.0	232.0	575	66.

T A B L A    XVI

	<u>Testigo</u>	<u>Polímero unido (%)</u>			
		-	0	7.9	8.9
Tiempo de vulcanización a 150°C (minutos)	20	10	10	10	10
Módulo al 300% (Kg/cm <sup>2</sup> )	22	48	50	51	52
Módulo al 500% (Kg/cm <sup>2</sup> )	66	146	166	166	166
Carga de rotura (Kg/cm <sup>2</sup> )	173	225	248	226	227
Alargamiento a rotura (%)	620	560	570	550	545
Dureza IRHD	62	64	66	66	66.5

En este caso, el efecto de la copolimerización del acetalsil - favorece ligeramente a los módulos, pero la carga de rotura permanece prácticamente invariable.

- Influencia de los acetalsiles en la velocidad de vulcanización.

Con las distintas cargas modificadas obtenidas a partir del Ul trasil VN3, se observa que, en algunos casos, las mezclas de cau - cho SBR 1.500 presentan tiempos de vulcanización más bajos que la mezcla testigo, siendo las mezclas de acetalsiles en las que más se deja sentir esta diferencia.

Se pensó, por tanto, que sería interesante realizar un estudio cinético simple de la vulcanización de las mezclas de acetalsiles con SBR 1.500 en comparación con la mezcla testigo.

La mayoría de los investigadores admiten que la reacción de combinación del azufre es de primer orden, dependiendo de la concentración de una de las especies reaccionantes, por ejemplo las moléculas  $S_x$  activadas, mientras que el otro reaccionante, el caucho, tiene un gran exceso de centros de vulcanización que se reducen muy ligeramente en su concentración, aún cuando se logre un elevado grado de vulcanización. Craig (38) sugiere, sin embargo, que esta reacción podría ser de segundo orden debido a que la etapa de entrecruzamiento requiere un centro activado en las moléculas de caucho y la concentración de tales centros es importante en el proceso.

La ecuación general de la cinética de una reacción química es la siguiente:

$$dx/dt = k (a-x)^n$$

en donde:

k = constante de velocidad de reacción

a = concentración inicial

x = cantidad reaccionada a tiempo t

n = orden de reacción.

Para una reacción de primer orden, la integración de la ecuación

ción cinética conduce a la siguiente expresión:

$$\ln (a-x) = kt + \ln a$$

Si una propiedad física, como por ejemplo un módulo, es medido en el curso de la reacción en lugar de la concentración de un reaccionante, la ecuación anterior se puede modificar de la siguiente forma:

$$\ln (F_{\infty} - F) = -kt + \ln (F_{\infty} - F_0)$$

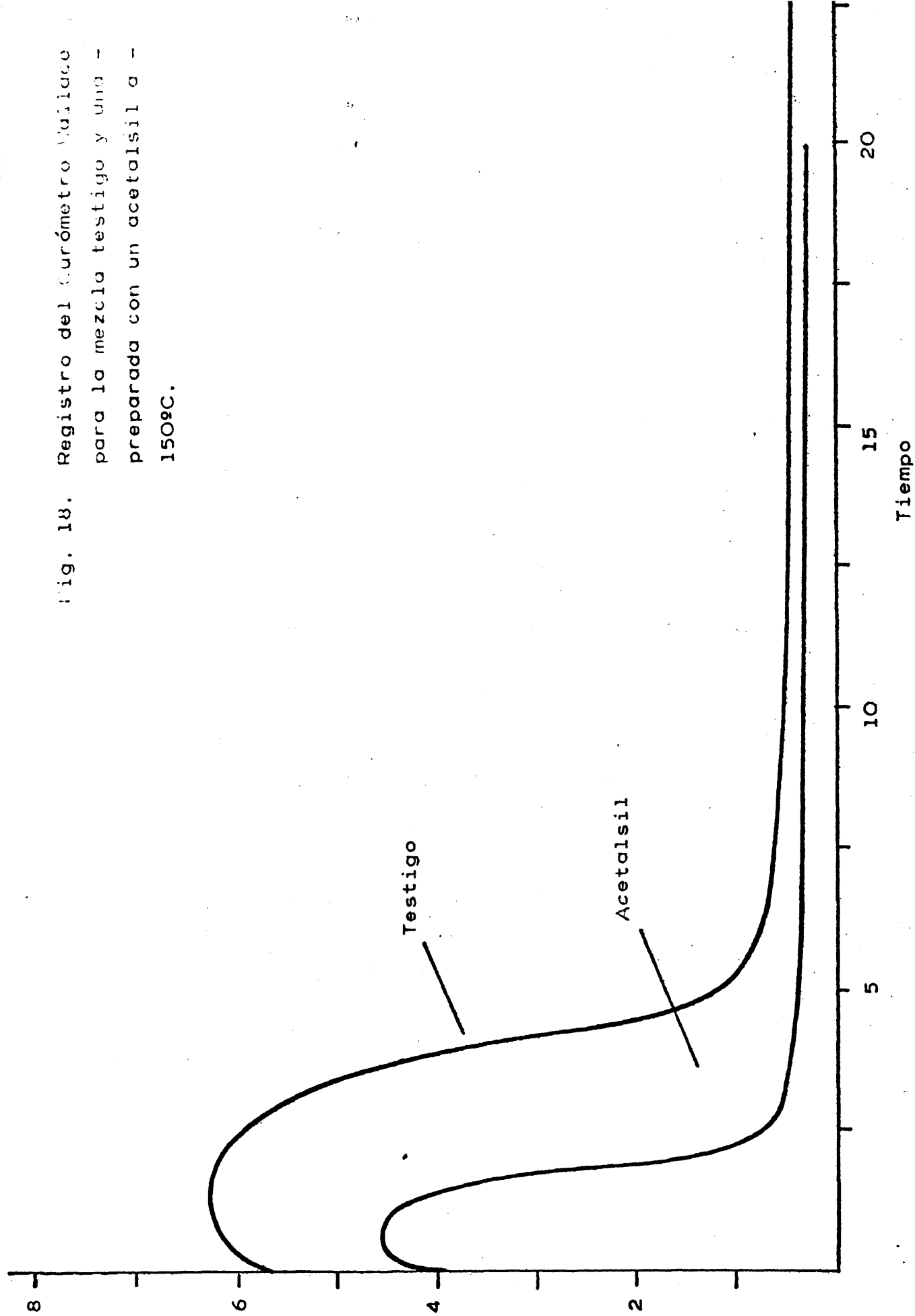
donde  $F_{\infty}$  es el valor máximo de la propiedad física que se mide y que corresponde a la concentración final alcanzada por uno de los reaccionantes,  $F$  es el valor de la propiedad física que se mide al tiempo  $t$ , y  $F_0$  es el valor inicial de la propiedad medida.

Si se representa  $\ln (F_{\infty} - F)$  frente a  $t$ , la pendiente de la recta obtenida da directamente el valor de la constante de velocidad de reacción  $k$ .

Con el fin de determinar los valores de  $k$  para las mezclas con acetalsiles, en comparación con la testigo, se hizo uso del curómetro Wallace, que permite seguir el curso de la vulcanización, registrando en cada instante el valor de la magnitud  $F$ , representada como la longitud recorrida por una varilla dispuesta entre dos trozos de mezcla situados en sendos platos calentados eléctricamente y que oscila a una frecuencia sinusoidal de amplitud constante.

En la Fig. 18 se recogen dos diagramas típicos registrados con

Fig. 18. Registro del Curómetro Wallace para la mezcla testigo y una preparada con un acetalsil a 150°C.



el curómetro Wallace.

La variación de  $\log (F - F_0)$  frente al tiempo de vulcanización a 150°C para la mezcla testigo y para los distintos acetalsiles viene representada en la Fig. 19. Como puede observarse la variación de  $\log (F - F_0)$  con el tiempo, es lineal en su mayor parte, lo cual hace suponer que la reacción de vulcanización es de primer orden.

En la Tabla XVII se recogen los valores de k obtenidos para la mezcla testigo y para los distintos acetalsiles, a 150°C.

T A B L A    XVII

	<u>Grado de Acetalación</u>	<u><math>K_{150^{\circ}\text{C}} \cdot 10^{-4} (\text{seg}^{-1})</math></u>
Testigo	-	44'5
	1.15	50'3
	2.85	92'2
Acetalsiles	3.02	90'6
	3.10	93'3

La constante K crece con el grado de acetalación hasta hacerse prácticamente constante, llegando a duplicar el valor de la mezcla testigo. Esto supone que el acetalsil actúa como un acelerante de la reacción de vulcanización.

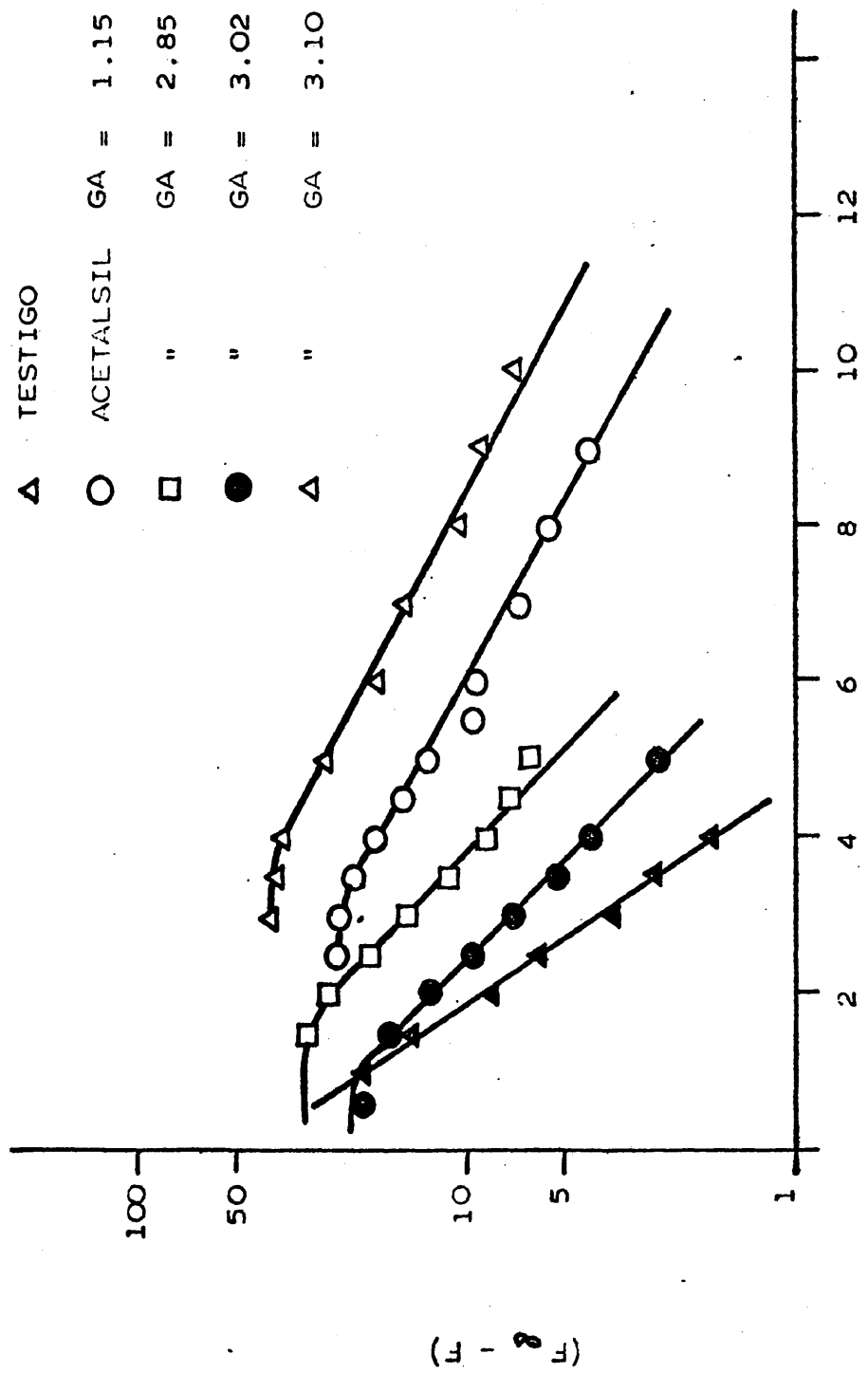


Fig. 19. Cálculo de la constante de velocidad de reacción a 150°C

Para ver de forma más clara la acción del acetalsil, se midieron los valores de  $k$  a distintas temperaturas y a medida que se agregaban los diferentes productos que componen el sistema de vulcanización empleado (azufre, MBTS, TMTD).

Se prepararon dos mezclas, una con Ultrasil VN3 sin tratar y otra con un acetalsil de  $GA = 3.02$ , agregándose todos los componentes en la forma usual, excepto el sistema de vulcanización. A éstas mezclas se les añadió en primer lugar el azufre y se midieron los siguientes valores de  $k$ :

CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCION (seg<sup>-1</sup>) . 10<sup>-4</sup>

Temperatura de Vulcanización (°C)	<u>130</u>	<u>140</u>	<u>150</u>	<u>160</u>
Testigo	6.25	5.62	6.36	7.10
Acetalsil	7.69	7.42	8.70	7.47

Como puede apreciarse la variación de  $k$  con la temperatura es mínima, siendo las diferencias entre ambas mezclas también pequeñas.

A las mezclas anteriores se añadió la parte correspondiente de acelerante, disulfuro de mercaptobenzotiacilo (MBTS) dando los valores siguientes de  $k$ .

CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCION x 10<sup>-4</sup> (seg.<sup>-1</sup>)

Temperatura de Vulcanización (°C)	<u>130</u>	<u>140</u>	<u>150</u>	<u>160</u>
Testigo	14.8	18.0	23.3	38.7
Acetalsil	18.0	26.5	46.2	72.5

Las diferencias entre las dos mezclas se van haciendo mayores apareciendo ya de forma más clara la influencia del acetalsil.

Finalmente, se agregó la dosis correspondiente de acelerante secundario, disulfuro de tetrametiltiuran (TMTD). Los valores encontrados de k fueron:

CONSTANTES DE VELOCIDAD DE REACCION x 10<sup>-4</sup> (seg.<sup>-1</sup>)

Temperatura de vulcanización (°C)	<u>130</u>	<u>140</u>	<u>150</u>	<u>160</u>
Testigo	17.5	25.5	44.5	83.8
Acetalsil	38.3	62.1	90.6	138.0

Las diferencias son ahora sustanciales, llegándose a duplicar la constante de velocidad de reacción de una mezcla a otra.

En la Fig. 20, se puede ver la variación de log k frente a 1/T, en donde T es la temperatura absoluta.

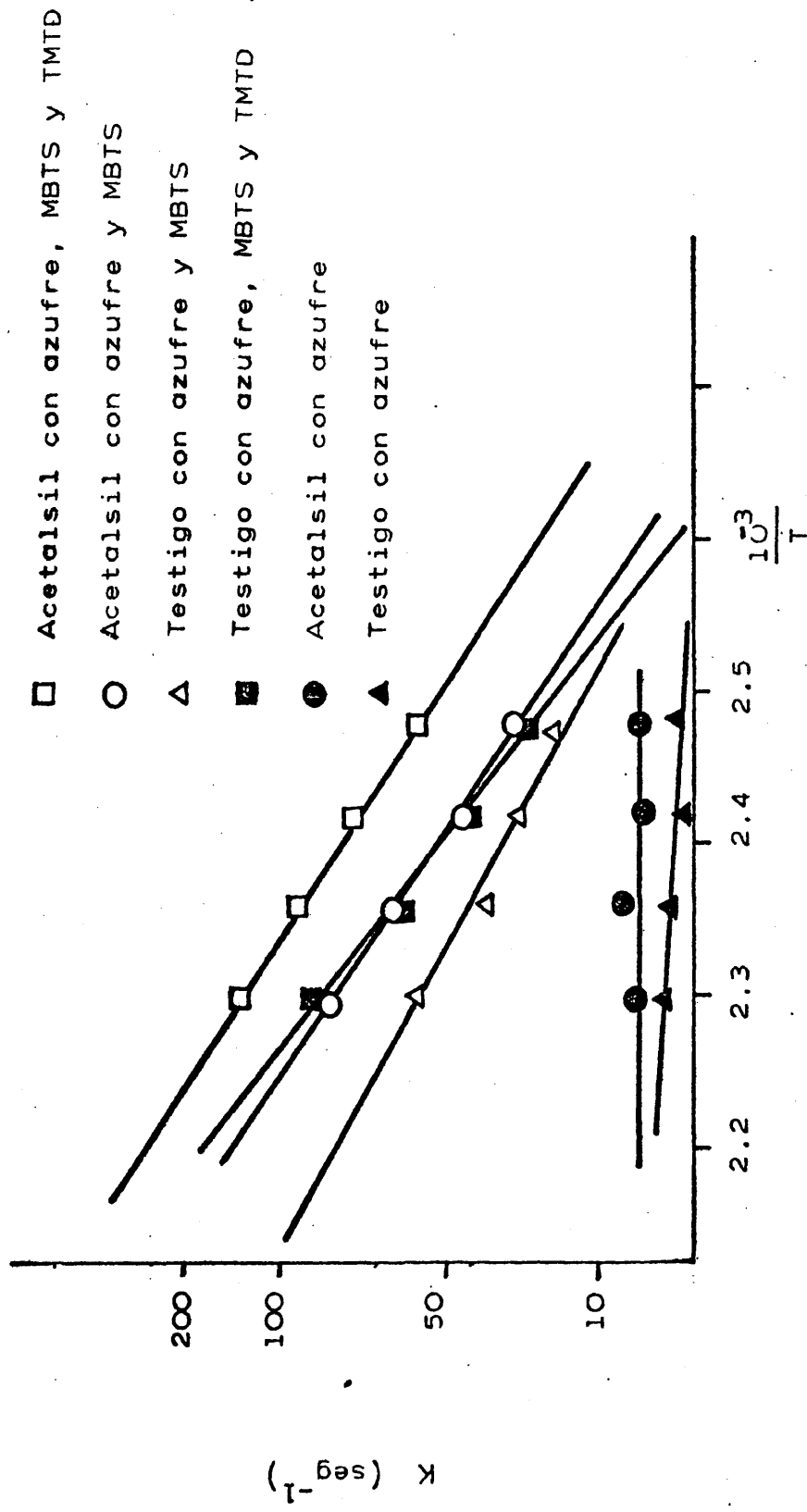


Fig. 20. Variación de la constante de velocidad de reacción con la temperatura.

Por otra parte, las reacciones que envuelve el proceso de vulcanización se dan a una velocidad que es función del recíproco de la temperatura absoluta, cumpliéndose la ecuación de Arrhenius:

$$k = S e^{-E/RT}$$

$$\log k = -E/2,303 RT + C$$

en donde:

k = constante de velocidad de reacción

E = energía de activación

R = constante de los gases

T = temperatura absoluta

C = una constante del proceso = log S

De la pendiente de las rectas de la figura anterior, se pueden calcular las energías de activación aparentes del proceso de vulcanización, que para las dos mezclas completas estudiadas da el siguiente resultado:

	<u>E (Kcal/mol)</u>
Testigo	15,8
Acetalsil	14,7

Como se desprende de los valores encontrados, los acetalsiles ejercen un efecto catalizador en la reacción de vulcanización, al

aumentar su velocidad. En la Fig. 19 la mezcla con acetalsil, azufre y MBTS, tiene la misma velocidad de vulcanización que la mezcla testigo con todos sus ingredientes de vulcanización, es decir, azufre, MBTS y TMTD. Por tanto, el efecto principal del acetalsil en la mezcla es similar al que ejerce el TMTD, en la mezcla testigo.

Los acetalsiles copolimerizados con butadieno presentan una constante de velocidad de vulcanización inferior a la de los acetalsiles de que provienen, como puede observarse en la prueba en la Tabla XVIII.

T A B L A    XVIII

<u>Grado de Acetalación</u>	<u>% Polímero Unido</u>	<u>K x 10<sup>-4</sup> (seg.<sup>-1</sup>)</u>
2.85	-	92.2
2.85	11.9	75.3
2.85	14.0	72.1
3.02	-	90.6
3.02	13.5	49.3

III-6. Estudio de las mezclas de SBR 1.500 con Ultrasil VN3 con butadieno polimerizado en su superficie.

Según ha podido comprobarse en los apartados anteriores, los diferentes tratamientos a que se ha sometido la carga se basan en la unión de monómeros vinílicos a los grupos silanoles de la sílice, bien por adsorción o reacción química, capaces de copolimerizar, posteriormente, con butadieno. Este recubrimiento polimérico de la carga debe entrar a formar parte de la reacción de vulcanización de una forma eficaz como lo demuestran las propiedades mecánicas obtenidas.

Con el fin de poner de manifiesto la importancia que tiene la creación de puentes de unión entre la carga y las cadenas de polibutadieno que recubren la superficie de la sílice, se procedió a preparar una mezcla con Ultrasil VN3 que contenía polibutadieno en su superficie sin fijación con monómero vinílico alguno, y que se obtuvo polimerizando butadieno en presencia de sílice tan sólo.

La carga presentaba un 8,75% en peso de polímero en su superficie y las propiedades mecánicas obtenidas vienen reflejadas en la Tabla XIX.

Como puede observarse, se manifiesta una ligera mejora de propiedades en la carga modificada por polimerización de butadieno, con respecto a la testigo, que puede ser atribuido a una mejor disper -

T A B L A    XIX

	<u>Testigo</u>	<u>Sil/PB</u>
Tiempo de vulcanización a 150°C (mín.)	20	20
Módulo al 300% (Kg/cm <sup>2</sup> )	22.0	28.7
Módulo al 500% (Kg/cm <sup>2</sup> )	66.0	77.0
Carga de rotura (Kg/cm <sup>2</sup> )	173.0	180.0
Alargamiento a rotura (%)	620	620
Dureza IRHD	62	65

Sil/PB = Ultrasil VN3 con butadieno polimerizado en su superficie.

sión de la carga en el seno del caucho como consecuencia del recubrimiento orgánico de su superficie.

Si se comparan estos valores con los obtenidos con aquellas cargas en las que previamente a la polimerización se unió un monómero vinílico, bien por adsorción o reacción química, las diferencias son notables, poniéndose de manifiesto la eficacia que supone intercalar dicho monómero.

Los resultados parecen indicar que la película de polímero que envuelve a las partículas de sílice está unida a la superficie por fuerzas débiles de adsorción, de tal forma que al someterla a una deformación, las uniones caucho-carga no ofrecen una respuesta importante.

III-7. Estudio de las mezclas de caucho SBR 1.500 con un estersil de un polímero telequérico.

Los métodos hasta ahora empleados para la modificación superficial del Ultrasil VN3 hacen uso, en una u otra forma, del injerto de cadenas insaturadas.

Con el fin de poner de manifiesto la importancia de la covulcanización de éstas cadenas insaturadas con el caucho, una muestra de Ultrasil VN3 fué modificada por esterificación con un poliisobutileno de bajo peso molecular (4.000) con grupos hidroxilos en sus extremos. El estersil presentaba un 10,25% en peso de polímero unido a su superficie.

La mezcla con el caucho de SBR 1.500 se realizó en la forma - convencional, empleando la cantidad necesaria de carga modificada - para obtener 30 partes de Ultrasil VN3, descontándose la cantidad de polímero unido a las 100 partes de caucho para que la fórmula tipo permanezca invariable. Se vulcanizó en prensa a 150°C, a su tiempo óptimo de vulcanización, dado por el curómetro Wallace.

Los resultados que se obtuvieron vienen expresados en la Tabla XX.

Exceptuando el valor de la carga de rotura, se observa que - las propiedades mecánicas son inferiores a las de la testigo. La ex explicación de este comportamiento puede residir en que quedan bloquea dos los grupos medianamente activos de la sílice (silanoles), impi-

T A B L A    XX

	<u>Testigo</u>	<u>Estersil de Polím. telequérico</u>
Tiempo de vulc. 150°C (min.)	20	20
Módulo al 300% (Kg/cm <sup>2</sup> )	22.0	16.6
Módulo al 500% (Kg/cm <sup>2</sup> )	66.0	50.0
Carga de rotura (Kg/cm <sup>2</sup> )	173.0	173.0
Alargamiento a rotura (%)	620	710
Dureza IRHD	62	62.5

diendo que entren a formar parte de la reacción de entrecruzamiento y que, al ser de naturaleza saturada la modificación que se ha producido en la carga, imposibilita la covulcanización con las cadenas de elastómeros. Esto pone de relieve la importancia de la naturaleza insaturada de las cadenas injertadas para modificar las cargas inorgánicas.

## PARTE EXPERIMENTAL

Las diferentes mezclas se prepararon en un plastógrafo Brabender, a 30 r.p.m. y a una temperatura de 60°C según el siguiente programa:

<u>minutos</u>	<u>ingrediente añadido</u>
0	Caucho
5-6	Oxido de Zinc y acelerantes
7	Carga y plastificantes
9	Acido esteárico
10	Azufre
18	Descarga

A continuación se dan a la mezcla seis pases en punta y se lamina en un mezclador de cilindros de 140 x 300 mm que giran a 24 y 28 rpm (relación de fricción 1:1,17).

Los tiempos óptimos de vulcanización se midieron en un curómetro Wallace.

La vulcanización de las distintas mezclas se hizo a 150°C y según norma UNE 53522.

Los ensayos de tracción se llevaron a cabo según la norma UNE 53510. 1ª revisión, con probetas normalizadas, halterios tipo II,

calculándose el valor promedio entre diez probetas ensayadas.

La dureza, en grados internacionales, se midió según proyecto de norma UNE 53.549.

## RESUMEN Y CONCLUSIONES

1) Se ha comprobado la efectividad del injerto "físico" de cadenas insaturadas sobre la superficie del Ultrašil VN3, a través de monómeros vinílicos adsorbidos. El reforzamiento alcanzado con estas cargas modificadas se manifiesta fundamentalmente en los módulos que llegan a duplicarse en casi todos los casos, mientras que la dureza y la carga de rotura quedan prácticamente inafectadas. Con 30 ppcc de estas cargas modificadas, se obtienen propiedades superiores a las alcanzadas con 75 ppcc de la carga sin tratar.

2) Los estersiles obtenidos al reaccionar el alcohol alílico y los grupos silanoles del Ultrašil VN3, constituyen por sí solos una excelente carga, cuyo poder reforzante aumenta cuando el monómero injertado químicamente se copolimeriza con butadieno, pues los módulos y carga de rotura aumentan en gran proporción.

3) Los acetalsiles, obtenidos por reacción entre acroleína y los grupos silanoles del Ultrašil VN3, constituyen igualmente una excelente carga, con la que se alcanza el mayor grado de reforzamiento. La copolimerización de los acetalsiles con butadieno, aumenta las propiedades mecánicas, aunque en menor grado que en los estersiles.

4) Se ha observado un efecto acelerante en la reacción de - vulcanización cuando se emplean "acetalsiles". La constante de velocidad de reacción es mayor que la testigo, la energía de activación del proceso de vulcanización es, por el contrario, menor.

5) Se ha puesto de manifiesto la importancia que tiene el hecho de injertar cadenas insaturadas sobre la superficie del Ultra - sil VN3, si se comparan las propiedades mecánicas obtenidas cuando el injerto se realiza con cadenas saturadas.

CAPITULO IV

INTERACCION CAUCHO - CARGA

INTRODUCCION

IV-1. Grado de Entrecruzamiento

- Introducción
- Cálculo del factor de forma del Ultrasil VN3
- Obtención de las curvas normalizadas
- Método de obtención del valor de la constante  $2C_1$
- Densidad de entrecruzamiento para vulcanizados de SBR 1500 con Ultrasil VN3 sin tratar.
- Densidad de entrecruzamiento para vulcanizados de SBR 1.500 con Ultrasil VN3 con acrilonitrilo adsorbido y copolimerizado con butadieno.
- Densidad de entrecruzamiento para vulcanizados de SBR 1.500 con Ultrasil VN3 con 4-vinilpiridina adsorbida y copolimerizada con butadieno.
- Densidad de entrecruzamiento para vulcanizados de SBR 1.500 con estersiles de alcohol alílico y Ultrasil VN3 y con estersiles copolimerizados con butadieno.
- Grado de entrecruzamiento para vulcanizados de SBR 1.500 con acetalsiles de acroleína y acetalsiles copolimerizados con butadieno.
- Valores de la constante  $2C_1$  para los vulcanizados de SBR

1.500 con un estersil de un polímero telequético.

IV-2. Análisis del trabajo de retracción para los distintos vulcanizados.

IV-3. Cálculo de la temperatura de transición vítrea para distintos vulcanizados de caucho SBR 1.500 .

- Por análisis térmico diferencial (DTA)
- Por medida de los parámetros dinámicos de los vulcanizados.

IV-4. Estudio microfotográfico de vulcanizados de SBR 1.500 .

PARTE EXPERIMENTAL

CONCLUSIONES

## INTRODUCCION

En esta parte del trabajo se va a tratar de la determinación de la interacción caucho-carga en los vulcanizados de SBR 1.500 con los distintos tipos de cargas obtenidas por modificación del Ultra-sil VN3, desde distintos puntos de vista: grado de entrecruzamiento, análisis del trabajo de retracción, variaciones de la temperatura de transición vítrea de los vulcanizados y un estudio microfotográfico de los mismos.

### IV-1. Grado de Entrecruzamiento.

#### - Introducción

Uno de los problemas más intrigantes en la física del caucho es el origen del aumento de dureza y resistencia a la deformación - que se produce en un vulcanizado por la adición de cargas finamente divididas. A este respecto se han realizado distintos estudios basados en la analogía existente con el problema del incremento de viscosidad ocasionado por la suspensión de partículas sólidas en el seno de un líquido.

En esta aproximación, al caucho vulcanizado que rodea a las partículas de carga, se le considera isotrópicamente elástico, te-

niendo las mismas propiedades elásticas que el caucho sin carga. Si se admite también que el caucho se adhiere a la superficie de la carga, se considera la existencia de tensiones en las proximidades de la misma, y se pueden obtener expresiones que relacionen el módulo elástico  $E$  del caucho con carga, con el módulo elástico  $E_0$  del caucho sin carga (41)(42)(43). Así, para partículas esféricas a bajas concentraciones, Smallwood encuentra que:

$$E = E_0 (1 + 2,5 C)$$

en donde  $C$  representa la concentración en volúmen de carga.

En la obtención de esta ecuación, no se tuvo en cuenta la interacción entre partículas próximas. Guth y Gold (44)(45) considerando la interacción entre pares de partículas, llegan a la expresión siguiente:

$$E = E_0 (1 + 2,5 C + 14,1 C^2)$$

Estas dos expresiones son idénticas a las obtenidas por Einstein y Guth para calcular la viscosidad de un líquido con partículas esféricas en suspensión.

Smallwood (43) encuentra que para bajas concentraciones ( $C < 0,1$ ) la primera ecuación es válida para cargas no reforzantes o poco reforzantes. La segunda ecuación se cumple según Guth, para

los negros de humo térmicos, que son esencialmente esféricos, y para concentraciones en volúmen no superiores a 0,3. Con negros de humo más reforzantes, sin embargo, no se puede aplicar debido a su tendencia a aglomerarse en forma de racimos y propone la ecuación:

$$E = E_0 (1 + 0,67 fC + 1,62 f^2 C^2)$$

en donde  $f$  es el factor de forma de la partícula, que describe la naturaleza asimétrica de los agregados de partículas, y viene definido por la relación entre su longitud y diámetro.

A la hora de aplicar estas expresiones teóricas, aparecen dos problemas: primero, no hay un valor único de  $E$ , ya que el alargamiento crece con el tiempo después de aplicar la tensión siendo necesario escoger un valor de pseudoequilibrio del alargamiento a un tiempo arbitrario, y segundo, la rigidez puede decrecer considerablemente como resultado del alargamiento; así, valores del módulo elástico obtenidos durante la extensión inicial, pueden ser marcadamente distintos a los obtenidos después de varias extensiones consecutivas (efecto Mullins).

La relajación de cauchos cargados que resulta de someterlos a tracciones previas, no sólo conduce a una difícil definición del módulo elástico de equilibrio, sino que supone, también, grandes cambios en el factor de forma. Blanchard y Parkinson consideran improbables estos cambios y sugieren que el incremento de rigidez im-

partido por las cargas que puede ser descrito de forma más real en términos de uniones caucho-carga que conducen a restricciones en la red entrecruzada y que la relajación de tensiones resulta de la rotura de alguna de estas tensiones (46).

Continuando esta hipótesis, Bueche obtuvo expresiones basadas en la teoría estadística de la elasticidad del caucho para el módulo elástico y el equilibrio de hinchamiento de cauchos vulcanizados en agentes apropiados (40) (47). Aquí, el efecto de las uniones caucho-carga, fué tomado como un incremento en el número efectivo de entrecruzamientos. Considera que el incremento en los módulos y decrecimiento en el grado de hinchamiento producido por las cargas, eran debidos a uniones caucho-carga. Sin embargo, la disminución del hinchamiento fué menor que el incremento de los módulos, explicándolo porque se produce rotura de las uniones entre el caucho y la carga, debido al agente de hinchamiento.

La aplicación de la teoría estadística de la elasticidad del caucho para determinar el comportamiento elástico de la red entrecruzada, en que parte de los entrecruzamientos son introducidos por la vulcanización y parte por las uniones caucho-carga, envuelve la admisión implícita de que las uniones con la carga, así como los entrecruzamientos de la vulcanización, se mueven de forma afín durante la deformación, lo cual no es del todo muy real.

Se ha demostrado que el comportamiento tensión-deformación de vulcanizados tipo goma pura, a grandes deformaciones puede ser con-

venientemente descrito por la ecuación de Mooney y Rivlin (48), que en simple extensión viene dada por:

$$F = 2 A_0 (\lambda - \lambda^{-2}) (C_1 + C_2 \lambda^{-1})$$

en donde:

F = Fuerza aplicada a la probeta

$A_0$  = Sección inicial de la probeta

$\lambda$  = Relación de extensión de la probeta

$C_1$  y  $C_2$  = Parámetros característicos del vulcanizado

El término  $C_2$  describe el comportamiento predicho por la teoría estadística de la elasticidad del caucho y  $C_1$  es directamente proporcional al número de entrecruzamientos por unidad de volumen.

Esta ecuación no es aplicable por tanto a cauchos con carga. Mullins y Tobin (49) han demostrado que el comportamiento tensión-deformación de cauchos con carga, puede ser descrito en términos de comportamiento tensión-deformación de vulcanizados tipo goma pura, si se admite que el alargamiento medio en la fase caucho se incrementa por la presencia de cargas, por un determinado factor X. Este factor de amplificación del alargamiento, describe la relación entre el alargamiento medio en la fase caucho con el total medido.

Este factor de Mullins y Tobin para el caso de partículas si métricas toma la forma:

$$X = 1 + 2,5C + 14,1 C^2$$

y para partículas asimétricas:

$$X = 1 + 0,67 fC + 1,62 f^2 C^2$$

Con este factor de amplificación de alargamiento o "factor de Mullins" ya es posible aplicar la ecuación de Mooney y Rivlin para vulcanizados de caucho con carga (50).

La teoría cinética de la elasticidad predice que un caucho en trecruzado se deforma al aplicarle una tensión, de acuerdo con la - relación siguiente:

$$\sigma = \nu kt (\lambda - \lambda^{-2})$$

en donde  $\sigma$  es la tensión aplicada,  $\lambda$  es la relación de extensión de la probeta deformada,  $\nu$  es el número de entrecruzamientos efec tivos por unidad de volumen y  $kt$  es el producto de la constante de Boltzman por la temperatura absoluta. Si se compara esta ecua - ción con la de Mooney-Revlin nos encontramos con que  $2 C_1$  es igual a  $\nu kt$ , es decir, que la constante  $C_1$  es proporcional al número - efectivo de entrecruzamientos, siendo, por tanto, una medida indi - recta de la densidad de entrecruzamiento.

La idea fundamental de este trabajo, como ya se indicó con an - terioridad, fué la de fijar sobre la superficie del Ultrasil VN3 -

unos centros activos, bien en forma de monómeros o polímeros de cadena corta que posteriormente entraran a formar parte de la reacción de vulcanización, covulcanizando con las cadenas elastoméricas. De ocurrir ésto, nos encontraríamos con que al medir el valor de la constante  $C_1$  en los vulcanizados que contengan cargas modificadas, se alcanzarán valores superiores que con la carga sin modificar, como consecuencia de haberse aumentado el número de entrecruzamientos efectivos.

- Cálculo del factor de forma del Ultrasil VN3.

Como se indicó anteriormente, para aplicar la ecuación Mooney-Revlin a vulcanizados con carga, es preciso conocer previamente el factor de amplificación de alargamiento o "factor de Mullins" que es una función del factor de forma  $f$  de la partícula de carga.

Para el cálculo de  $f$  se prepararon varias mezclas de caucho SBR 1.500 con distintas proporciones volumétricas de carga, empleando la fórmula de vulcanización ya descrita en el Capítulo III. Los tiempos óptimos de vulcanización se calcularon en el curómetro Wallace.

Los módulos de Young fueron medidos en el quinto ciclo de extensión al 100% de alargamiento, de forma análoga al método seguido por Vanderberg, Ralston y Kocher (51).

El factor de amplificación del alargamiento es la relación -  
entre los módulos de Young del vulcanizado con carga y sin ella.

$$X = E_{\text{carga}} / E_{\text{sin carga}}$$

Para partículas asimétricas el factor de Mullins responde a la  
fórmula:

$$X = 1 + 0,67 fC + 1,62 f^2 C^2$$

Para calcular el valor de  $f$  basta sustituir los valores de  
 $X$  y  $C$  en la ecuación anterior. El valor promedio que se obtuvo -  
fué de  $f \approx 5$ .

Para comprobar éste resultado se representó gráficamente el -  
factor de amplificación  $X$  con respecto a la concentración  $C$ , pa-  
ra un valor de  $f = 5$ . En la curva teórica que se obtiene se ajus-  
tan bastante bien los valores experimentales hallados, como puede -  
observarse en la Fig. 21.

Como puede verse, el Ultrasil VN3 responde a la ecuación para  
partículas asimétricas.

El factor de forma obtenido concuerda con el dado por otros in  
vestigadores para estos tipos de cargas (51) (52).

Una vez calculado el valor de  $f$ , se puede determinar el factor  
de amplificación de alargamiento  $X$  y mediante él, el alargamiento

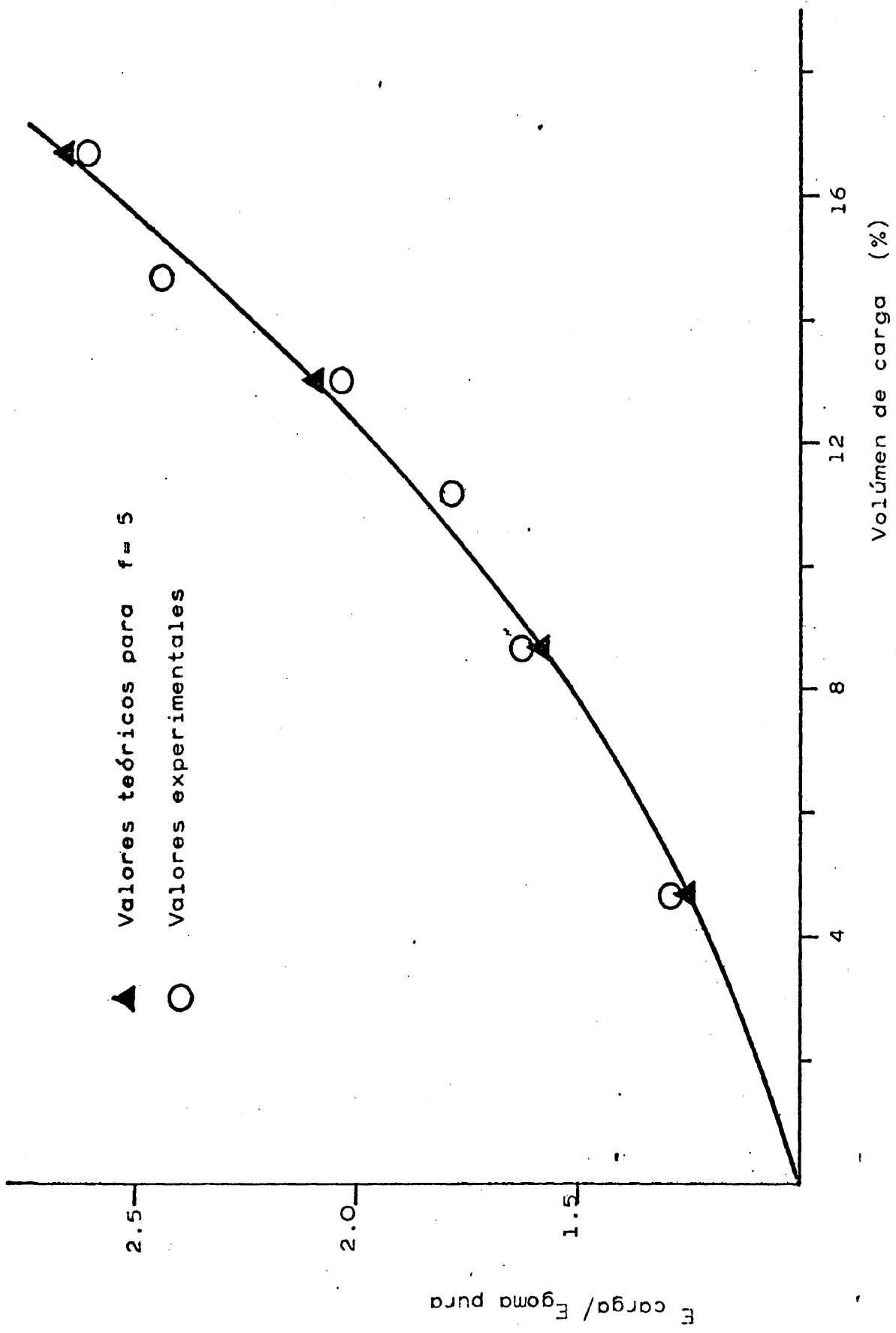


Fig. 21. Representación gráfica de la ecuación  $X = 1 + 0.67fc + 1.62 f^2 c^2$ , teórico y experimentalmente para  $f = 5$ .

efectivo  $\alpha$  en la fase caucho, según la fórmula siguiente:

$$\alpha = 1 + X \epsilon$$

en donde  $\epsilon$  es la elongación medida.

Con el alargamiento corregido, ya si es posible aplicar la ecuación de Mooney-Rivlin para vulcanizados con carga:

$$F/A_0 (\alpha - \alpha^{-2}) = 2 C_1 + 2 C_2 \alpha^{-1}$$

en donde  $F$  es igual a la fuerza aplicada,  $A_0$  es la sección original de la probeta,  $\alpha$  es el alargamiento corregido por el factor  $X$ ,  $2C_1$  y  $2C_2$  son parámetros característicos del vulcanizado.

- Obtención de las curvas normalizadas.

Harwood, Mullins y Payne (50) han demostrado que la validez del concepto del factor de amplificación del alargamiento puede ser verificado para un sistema dado de caucho tipo goma pura y con carga, obteniendo los datos de tensión-deformación a la misma tensión inicial máxima, normalizando las tensiones al representarlas frente a la relación  $\epsilon / \epsilon_{\text{máx.}}$ , donde  $\epsilon$  es la elongación medida y  $\epsilon_{\text{máx.}}$  es la elongación máxima que le corresponde a la tensión inicial máxima.

De ser cierta la hipótesis de Mullins sobre el factor de amplificación del alargamiento, que implica que el vulcanizado con carga y sin ella se comportan de la misma forma, al representar las curvas normalizadas deben dar la misma línea.

Para comprobar este aspecto, se sometieron las probetas de los distintos vulcanizados a una tensión máxima inicial de  $12,5 \text{ Kg/cm}^2$ . En el segundo y siguientes ciclos de histéresis, las probetas fueron llevadas hasta el alargamiento inicial máximo alcanzado en el primer ciclo. Entre ciclo y ciclo se deja un tiempo muerto de un minuto con el fin de que el material se recupere.

Los datos correspondientes al quinto ciclo de extensión de los distintos vulcanizados, empleando las diferentes cargas modificadas, así como también la testigo y el vulcanizado sin carga, vienen reflejados en la fig. 22.

Las gráficas obtenidas, como puede comprobarse, responden aproximadamente a la misma curva, estando el conjunto representado por el hueco rayado.

Este hecho corrobora la hipótesis de Mullins sobre la aplicabilidad del factor de amplificación del alargamiento, así como el poder utilizar la ecuación de Mooney-Revlin para cauchos con carga, empleando el alargamiento corregido por el factor de amplificación  $X$ .

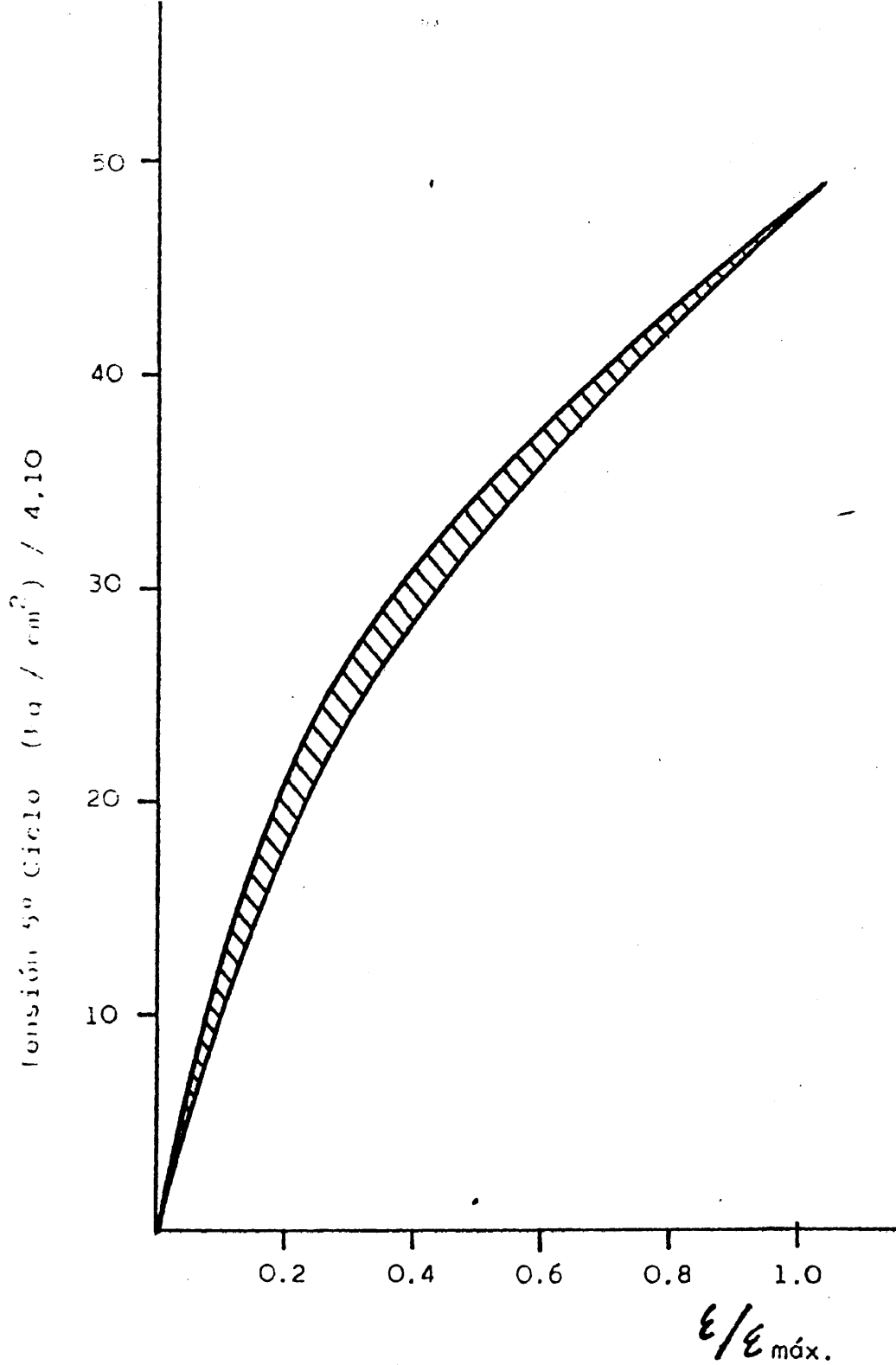


Fig. 22. Valores normalizados de tensión-deformación para mezclas de SBR 1500 con Ultrasil VN3 - normal y modificado.

- Método de obtención del valor de la constante  $2C_1$ .

Si en la ecuación de Mooney-Revlin, corregido el alargamiento  $\alpha$  por el factor de Mullins, se representa gráficamente  $\sigma/(\alpha - \alpha^{-2})$  frente a  $1/\alpha$  se obtiene una curva que muestra una parte lineal entre moderadas y bajas extensiones. La ordenada en el origen corresponde al valor de  $2C_1$  y la pendiente a  $2C_2$ .

Cada curva de este tipo atraviesa por un mínimo, observándose un rápido incremento en el valor de  $\sigma/(\alpha - \alpha^{-2})$  al aumentar el alargamiento. Salidas similares de la linealidad se presentan igualmente en vulcanizados exentos de cargas, que se atribuyen a la extensibilidad finita de la red de cadenas del caucho entrecruzado (53).

Las medidas de  $2C_1$  se realizaron en función de la elongación máxima alcanzada en las experiencias de histéresis.

- Densidad de entrecruzamiento para vulcanizados de SBR 1.500 con Ultrasil VN3 sin tratar.

En la Fig. 23 se representa la ecuación de Mooney-Rivlin para distintos alargamientos, tomados en el quinto ciclo de extensión, así como la variación de  $2C_1$  en función de la deformación. Esta variación de  $2C_1$  es una línea recta perfectamente definida, por lo que el valor que se va a considerar de ahora en adelante es el correspondiente al de la extrapolación a alargamiento cero ( $2C_1$  para  $\alpha \rightarrow 0$ ).

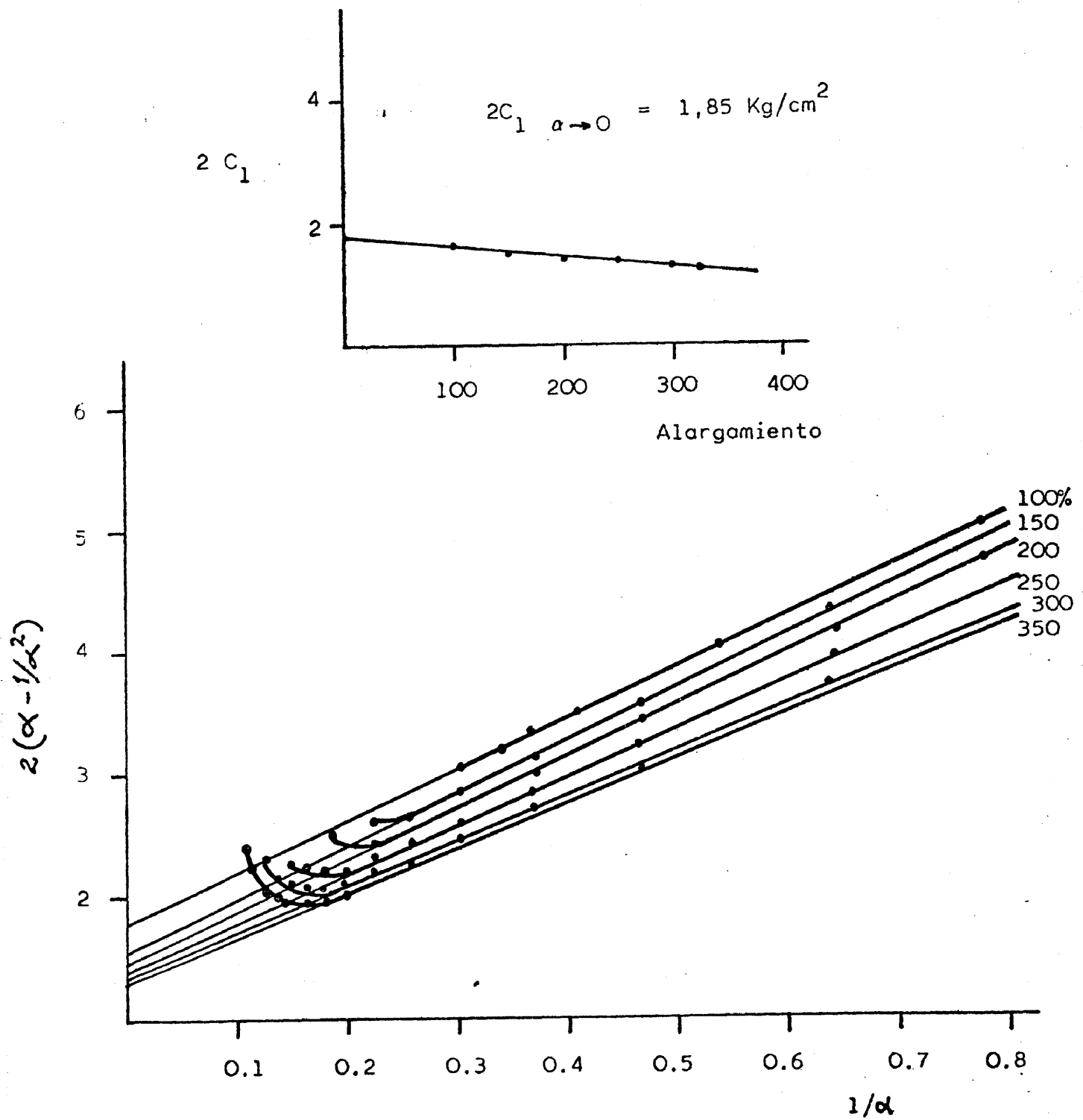


Fig. 23. Representación de la ecuación de Mooney-Rivlin para distintos alargamientos, tomados en el 5º ciclo de deformación. Variación de  $2C_1$  con el grado de extensión.

Los valores de  $2C_1$  en cada alargamiento, vienen expresados -  
en la Tabla XXI.

T A B L A     XXI

<u>Alargamiento</u> (%)	<u><math>2 C_1</math></u> (Kg /cm <sup>2</sup> )
100	1.65
150	1.50
200	1.40
250	1.35
300	1.30
350	1.25

El valor de  $2C_1$  extrapolado a cero % de alargamiento correspon-  
de a  $1,85 \text{ kg/cm}^2$ .

La variación de  $2C_1$  con el alargamiento, no está aún aclarada,  
pero todo parece indicar que es debido a la rotura en las uniones -  
caucho carga, con la deformación.

Con estos datos del grado de entrecruzamiento, expresados en -  
unidades  $2C_1$ , haremos el estudio comparativo para las distintas car-  
gas obtenidas para la modificación del Ultrasil VN3.

- Densidad de entrecruzamiento para vulcanizados de SBR 1.500 con Ultrasil VN3 con acrilonitrilo adsorbido y copolimerizado con butadieno.

En la Tabla XXII vienen indicados los valores de  $2C_1$  a distintos alargamiento, así como el valor extrapolado a deformación nula - en función de la cantidad unida a la carga.

T A B L A    XXII

Alargamiento máximo (%)	$2 C_1$ (Kg/cm <sup>2</sup> )					$2C_1$ $\alpha \rightarrow 0$	% Pol. unido
	100	200	250	300	400		
Sil/AN	2.15	1.80	1.70	1.60	-	2.40	-
Sil/AN/PB	3.02	2.40	2.07	1.90	1.53	3.50	9.0
Sil/AN/PB	3.42	2.50	2.20	2.07	1.70	3.70	10.7
Sil/AN/PB	3.06	2.30	2.05	1.74	1.55	3.70	12.1

En donde Sil/AN = Ultrasil VN3 con acrilonitrilo adsorbido

Sil/AN/PB = Ultrasil VN3 con acrilonitrilo adsorbido y copolimerizado con butadieno.

Si se comparan estos resultados con los obtenidos con la carga sin tratar, se puede deducir lo siguiente:

a) El simple hecho de adsorber acrilonitrilo sobre la sílice, supone un incremento en  $2C_1$  para  $\alpha \rightarrow 0$  de un 30%, valor no muy significativo como se desprende de la escasa diferencia en las propiedades mecánicas (Capítulo III).

b) La copolimerización del monómero adsorbido con butadieno supone que, conforme aumenta el % de polímero unido a la carga, lo hace el grado de entrecruzamiento, hasta alcanzar un valor máximo de  $2C_1 = 3,70 \text{ Kg/cm}^2$ , que supone un incremento con respecto a la carga sin tratar de un 100%. Este valor es mucho más significativo que el anterior, lo que concuerda con los valores encontrados en las propiedades mecánicas, en las que puede comprobarse que los módulos llegan casi a duplicarse con respecto a la carga sin modificar.

- Densidad de entrecruzamiento para vulcanizados de SBR 1.500 con Ultrasil VN3 con 4-vinilpiridina adsorbida y copolimerizada con butadieno.

Los valores de la constante  $2C_1$  a distintos alargamientos, junto con el valor extrapolado a deformación nula, en función de la cantidad de polímero unido a la carga, vienen expresados en la Tabla XXIII.

T A B L A    X X I I I .

Alargamiento máximo (%)	$2C_1$ (Kg/cm <sup>2</sup> )					$2C_1$ $\alpha \rightarrow 0$	% Polím. unido
	100	200	250	300	400		
Sil/VP	2.35	1.85	1.75	1.55	-	2.70	-
Sil/VP/PB	3.60	2.70	2.32	1.95	1.70	4.10	9.6
Sil/VP/PB	3.05	2.42	2.17	2.02	1.65	3.50	10.2
Sil/VP/PB	2.85	2.30	2.15	1.85	-	3.30	11.1

Sil/VP = Ultrasil VN3 con 4-vinilpiridina adsorbida

Sil/VP/PB = Ultrasil VN3 con 4-vinilpiridina adsorbida y copolimerizada con butadieno.

Comparando estos valores con los obtenidos con la carga sin tratar podemos apreciar lo siguiente:

a) La adsorción de 4-vinilpiridina sobre sílice supone un incremento de  $2C_1$ , referido a la carga sin tratar, de un 45%, valor superior al logrado con acrilonitrilo y que se puede atribuir a una mayor energía de interacción entre la 4-vinilpiridina y la sílice.

b) Si se copolimeriza el monómero con butadieno, para aumentar el grado de insaturación superficial, la densidad de entrecruzamiento es aún mayor,  $2C_1 = 4,10 \text{ kg/cm}^2$ , y superior al máximo alcanzado

con acrilonitrilo adsorbido y copolimerizado. Con respecto a la carga sin tratar es de un 120% más elevado.

- Densidad de entrecruzamiento para vulcanizados de SBR 1500 con estersiles de alcohol alílico y Ultrasil VN3 y con estersiles copolimerizados con butadieno.

Los valores de  $2C_1$  para distintos estersiles, en función del alargamiento, así como el valor extrapolado a deformación nula se expresan a continuación:

T A B L A    XXIV

Alargamiento máximo (%)	$2C_1$ (Kg/cm <sup>2</sup> )					$2C_1$ $\alpha \rightarrow 0$
	100	200	250	300	400	
Estersil GE = 1.49	2.15	1.75	1.65	1.45	-	2.45
Estersil GE = 1.50	2.30	1.90	1.67	1.60	1.30	2.60
Estersil GE = 2.65	2.87	2.60	2.15	1.90	1.65	3.30
Estersil GE = 1.71	2.80	2.25	2.02	1.82	-	3.40

Si estos resultados se comparan con los de la carga sin tratar, el incremento de  $2C_1$  que se observa es notable, en especial en -

los dos últimos casos. Asimismo, la densidad de entrecruzamiento ( $2C_1$ ) aumenta con el grado de esterificación del estersil.

Los valores de  $2C_1$  encontrados para los estersiles, son superiores a los obtenidos para cargas en que el monómero vinílico está fijado en la superficie sólo por adsorción física, pero inferiores a éstos copolimerizados con butadieno.

En la Tabla XXIV es de destacar el estersil con un grado de esterificación de 1,71, con el que se alcanza el valor más alto de entrecruzamiento, mientras que posee un grado de esterificación intermedio. La explicación de este hecho reside en que para la obtención de este estersil, el Ultrasil VN3 fué en parte deshidratado térmicamente antes de reaccionar con el alcohol alílico, con lo cual en la superficie coexisten grupos siloxanos y aliloxi. Ambos grupos pueden entrar a formar parte de la reacción de vulcanización, ya que si solo lo hicieran los grupos aliloxi se alcanzaría un valor más bajo, el correspondiente a su grado de esterificación.

En la Tabla XXV se recogen los valores de  $2C_1$  para los estersiles copolimerizados con butadieno.

Como puede observarse el hecho de copolimerizar los estersiles con butadieno, conduce a valores más altos en el grado de entrecruzamiento. En cada serie de estersiles copolimerizados el valor de  $2C_1$ , cuando  $\alpha \rightarrow 0$ , aumenta conforme lo hace el grado de polimerización del estersil.

T A B L A    XXV

Alargamiento máximo (%)	$2 C_1$ (Kg/cm <sup>2</sup> )					$2C_1$ $\alpha \rightarrow 0$	% Polím. unido
	100	200	250	300	400		
Estersil							
GE = 1.71	2.80	2.25	2.02	1.82	-	3.40	-
"	3.15	2.47	2.15	2.02	1.70	3.60	6.5
"	3.12	2.60	2.10	2.02	1.75	3.70	7.5
"	3.20	2.55	2.32	2.10	1.65	3.70	9.5
Estersil							
GE = 1.50	2.30	1.90	1.67	1.60	1.30	2.60	-
"	2.40	1.90	1.80	1.72	1.50	2.70	9.3
"	2.57	2.17	1.87	-	1.55	2.90	9.6
"	3.05	2.45	2.32	2.20	1.75	3.40	11.8
Estersil							
GE = 2.65	2.87	2.60	2.15	1.90	1.65	3.30	-
"	2.67	2.00	1.82	1.67	1.47	3.10	9.5
"	2.45	1.92	1.80	1.60	1.42	3.10	9.8
"	2.65	2.07	1.75	1.65	1.42	3.20	10.0

Comparando estos resultados con los obtenidos con la carga - sin tratar, las diferencias que se encuentran son altamente significativas.

- Grado de entrecruzamiento para vulcanizados de SBR 1.500 con acetalsiles de acroleína y acetalsiles copolimerizados con butadieno.

Los valores de  $2C_1$  para distintos acetalsiles en función del alargamiento máximo alcanzado, así como el valor extrapolado a deformación nula, vienen reflejados en la Tabla XXVI.

T A B L A XXVI

<u>Alargamiento máximo (%)</u>	$2C_1$ (Kg/cm <sup>2</sup> )					$2C_1$ $\alpha \rightarrow 0$
	<u>100</u>	<u>200</u>	<u>250</u>	<u>300</u>	<u>400</u>	
Acetalsil GA=2.30	2.55	1.80	1.60	1.50	-	3.10
Acetalsil GA=2.85	3.10	2.25	2.05	1.95	1.55	3.60
Acetalsil GA=3.03	3.90	3.00	2.57	2.35	2.05	4.60
Acetalsil GA=2.07	3.35	2.60	2.25	2.07	1.75	3.70

De estos resultados se deduce, igual que en el caso anterior, que conforme aumenta el número de unidades acetálicas unidas a la carga, lo hace el grado de entrecruzamiento.

Si se comparan estos resultados con los de la carga sin tratar, se observan unas diferencias sustanciales, ya que sin necesidad de copolimerizar los acetalsiles obtenidos se logra un grado de entrecruzamiento mayor que con los estersiles copolimerizados, y mayor que con las cargas que tenían el monómero vinílico adsorbido y copolimerizado con butadieno. La explicación de ésto debe residir en el mayor número de unidades injertadas en la carga, así como también en la mayor actividad de estas unidades frente a la reacción de vulcanización.

Hay que destacar el caso del acetalsil con un grado de acetalación de 2,07, con el que se alcanza un valor de  $2C_1$  mayor al de otros acetalsiles con grados de acetalación más elevados. La explicación de este hecho reside en que para la obtención de esta acetalsil, el Ultrasil VN3 fué deshidratado parcialmente antes de reaccionar con la acroleína, con lo cual en la superficie del acetalsil coexisten grupos siloxanos y acetálicos. Ambos grupos deben entrar a formar parte en la reacción de vulcanización, ya que si tan sólo lo hicieran los grupos acetálicos se alcanzaría un valor más bajo en el grado de entrecruzamiento.

En el caso de copolimerización con butadieno en las unidades acetálicas, los valores que se obtienen en el grado de entrecruza -

miento vienen reflejados en la Tabla XXVII.

T A B L A    XXVII

Alargamiento máximo (%)	$2 C_1$ (Kg/cm <sup>2</sup> )					$2C_1$ $\alpha \rightarrow 0$	% Polím. unido
	<u>100</u>	<u>200</u>	<u>250</u>	<u>300</u>	<u>400</u>		
	3.35	2.60	2.25	2.07	1.75	3.70	-
Acetalsil GA= 2.07	3.70	2.90	-	2.40	1.90	4.30	7.9
	3.75	2.90	2.65	2.30	2.05	4.40	8.9
	3.75	2.73	2.65	2.25	1.80	4.40	10.3
	3.10	2.25	2.05	1.95	1.55	3.60	-
Acetalsil GA= 2.85	3.20	2.35	2.10	1.90	1.55	3.60	11.9
	3.47	2.77	2.22	2.05	1.65	4.20	12.5
	3.45	2.50	2.30	2.05	1.77	4.20	14.0
	3.90	3.00	2.57	2.35	2.05	4.60	-
Acetalsil GA= 3.03	3.10	2.35	2.17	1.90	1.62	3.65	11.3
	3.05	2.42	2.07	1.85	1.50	3.60	13.5
	3.30	2.55	2.40	2.05	1.60	3.90	15.0

Como puede comprobarse de estos valores, el hecho de injertar cadenas de polibutadieno sobre las unidades acetálicas hace aumentar el grado de entrecruzamiento en todos los casos, salvo en aquéllos -

en que la densidad de unidades acetálicas es muy grande, último valor de la Tabla XXVII.

En este caso ocurre lo contrario, ya que al aumentar el grado de polimerización disminuye el de entrecruzamiento, lo cual parece indicar que el crecimiento de las cadenas resta eficacia a los centros activos, debido, quizás, a un impedimento estérico como consecuencia de haber crecido unas más que otras, ya que al ser más densa la distribución de unidades acetálicas en la superficie es muy probable que no todas se polimericen.

Al comparar estos valores con los de la carga sin tratar, las diferencias logradas en el grado de entrecruzamiento son ostensibles, suponiendo el incremento logrado en algunos casos el 150% con respecto a la testigo.

Como puede observarse, estos valores son los más altos de los distintos tratamientos a que fué sometida la carga que se trató de modificar con el fin de aumentar su poder reforzante. Esto también queda de manifiesto en las propiedades mecánicas impartidas y que vienen reflejadas en el Capítulo III.

El valor más alto de  $2C_1$  alcanzado con los estersiles copolimerizados, corresponde al mínimo valor obtenido con los acetalsiles copolimerizados, lo que da una idea de la actividad de estas cargas.

- Valores de la constante  $2C_1$  para los vulcanizados de SBR 1.500 con un estersil de un polímero telequérico.

Ya que todos los tratamientos seguidos con la carga se basan en el injerto de cadenas insaturadas sobre su superficie, sería interesante observar el efecto producido por el injerto de cadenas saturadas.

A tal efecto, se obtuvo un poliisobutileno de bajo peso molecular (4.000) con grupos hidroxilos en sus extremos, que por esterificación fué unido a la superficie del Ultrasil VN3.

En la Tabla XXVIII se recogen los valores obtenidos de  $2C_1$  en función del alargamiento máximo alcanzado.

T A B L A    XXVIII

<u><math>2C_1</math> (kg/cm<sup>2</sup>)</u>	<u>Alargamiento máximo (%)</u>
1.90	100
1.50	200
1.45	250
1.40	300
<u><math>2C_1 \rightarrow 0</math></u>	<u>1.60 Kg/cm<sup>2</sup></u>

Comparando estos valores con los obtenidos con la carga sin - tratar se puede observar un decrecimiento en el grado de entrecruzamiento, como consecuencia del injerto de cadenas saturadas en la superficie del Ultrasil VN3.

Este injerto perturba de dos formas distintas; primero, por bloqueo de los centros medianamente activos de la sílice (silanoles) y, segundo, por la imposibilidad de covulcanización con las cadenas elastoméricas del caucho, lo que se manifiesta en el notable decrecimiento de propiedades mecánicas.

#### IV-2. Análisis del trabajo de retracción para los distintos vulcanizados.

Siguiendo el análisis realizado por Gee (54), para vulcanizados de caucho de butadieno-estireno con carga, se admite que:

$$W_R = \Delta F = - T \Delta S_d = \int f dl$$

en donde  $W_R$  es el trabajo de retracción de equilibrio,  $\Delta S_d$  es el cambio en la entropía configuracional que acompaña a la deformación de la matriz, debido a la orientación de los segmentos de polímero.

Según Gee se comete muy poco error al considerar que el área - bajo la curva de tensión-deformación de retracción de equilibrio es

equivalente a  $T \Delta S_d$ .

El método seguido para la obtención de la curva de retracción de equilibrio ha sido el de someter las probetas a consecutivos ciclos de histéresis hasta el mismo alargamiento inicial. Del primer al segundo ciclos se notan diferencias apreciables, como consecuencia de la rotura de los enlaces más débiles, pero a partir del tercer ciclo las diferencias son mínimas, pudiéndose considerar la curva de retracción del quinto ciclo como la de equilibrio.

Si se realiza la medida del área bajo la curva de retracción del quinto ciclo se obtiene un valor bastante aproximado del trabajo de retracción, y haciendo uso de la aproximación de Gee se puede obtener la variación de la entropía configuracional del vulcanizado a cada alargamiento.

Por otra parte, el trabajo de retracción es muy sensible a los cambios experimentados en la naturaleza química de la superficie de la carga, y los resultados pueden ser interpretados en términos de la teoría cinética de la elasticidad (55). Por esta razón se realizó el análisis del trabajo de retracción con las distintas cargas - modificadas.

La variación del trabajo de retracción en función del alargamiento, para distintos vulcanizados de SBR 1.500 con diferentes cargas modificadas, y en comparación con la testigo, vienen indicadas en las Figs. 24, 25, 26 y 27.

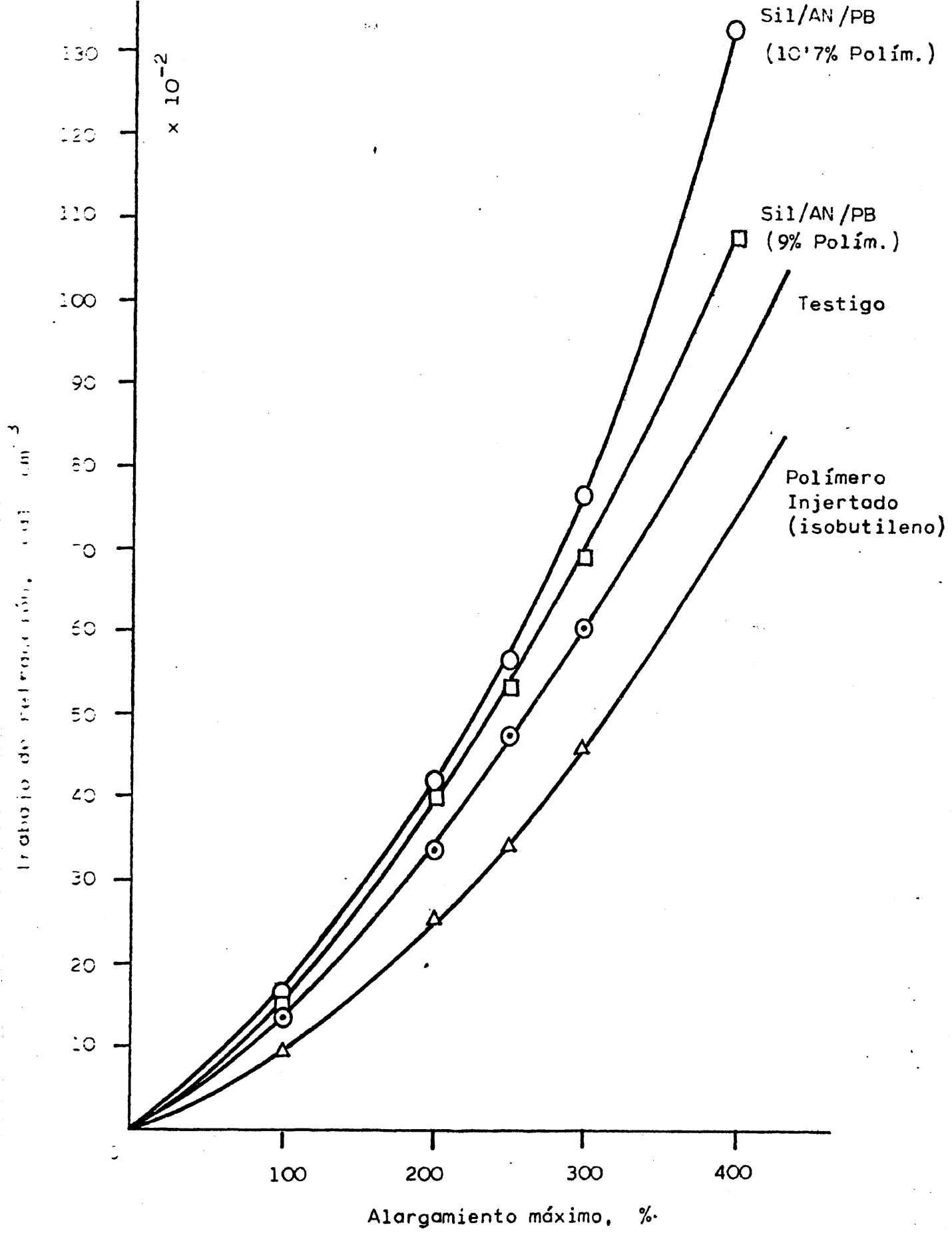


Figura 24. Variación del trabajo de retracción en función del alargamiento, para distintos vulcanizados.

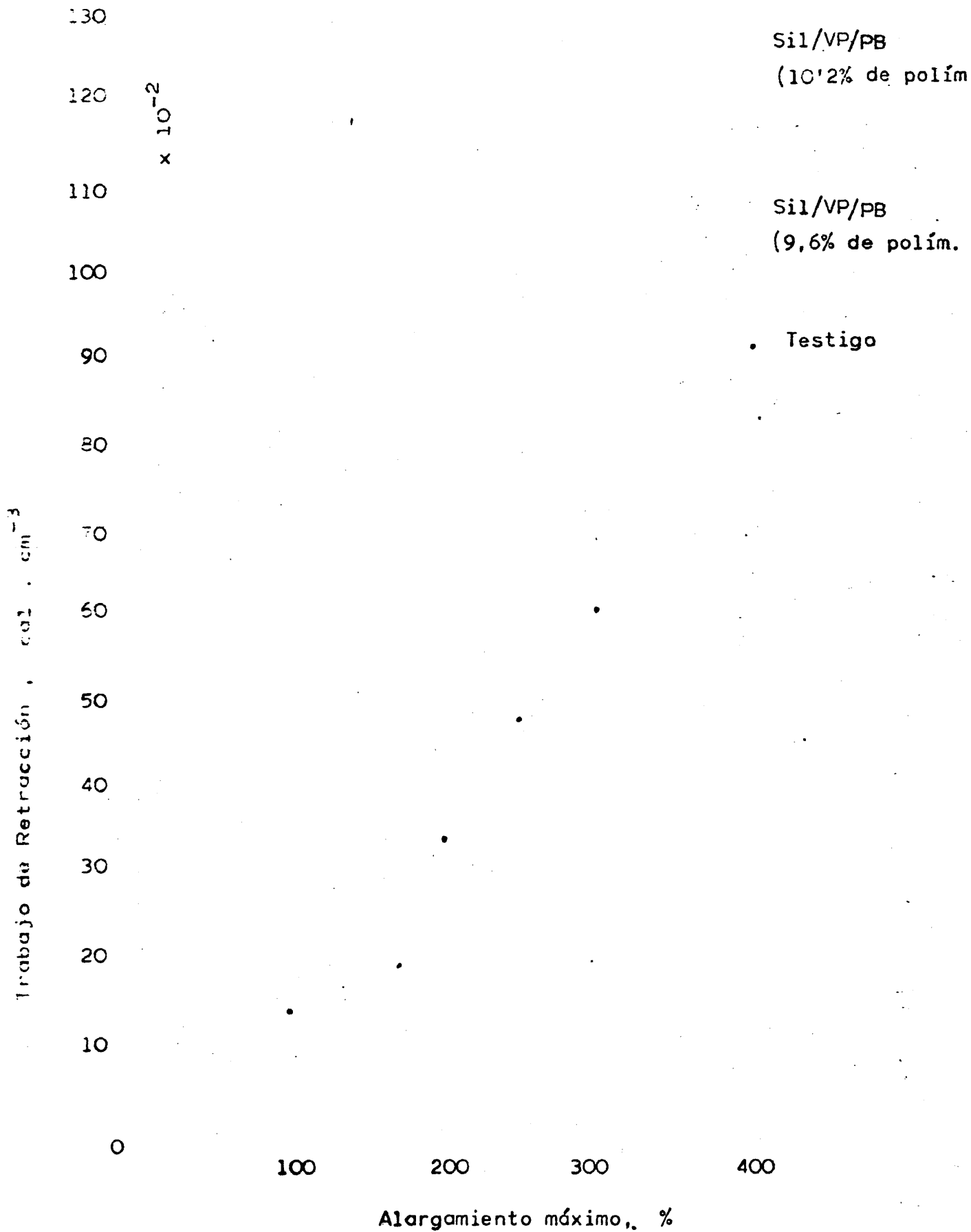


Figura 25. Variación del trabajo de retracción en función del alargamiento, para distintos vulcanizados.

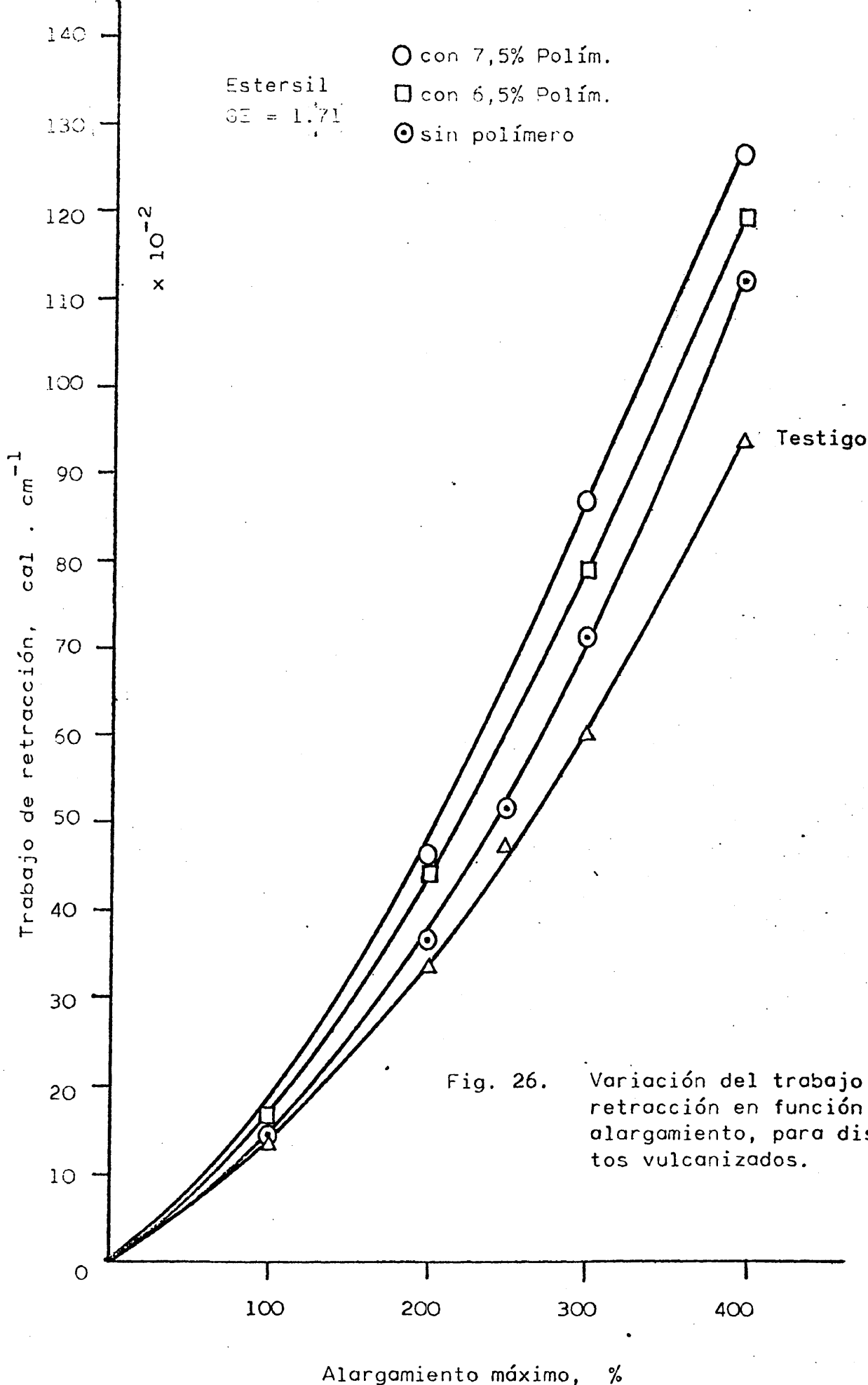


Fig. 26. Variación del trabajo de retracción en función del alargamiento, para distintos vulcanizados.

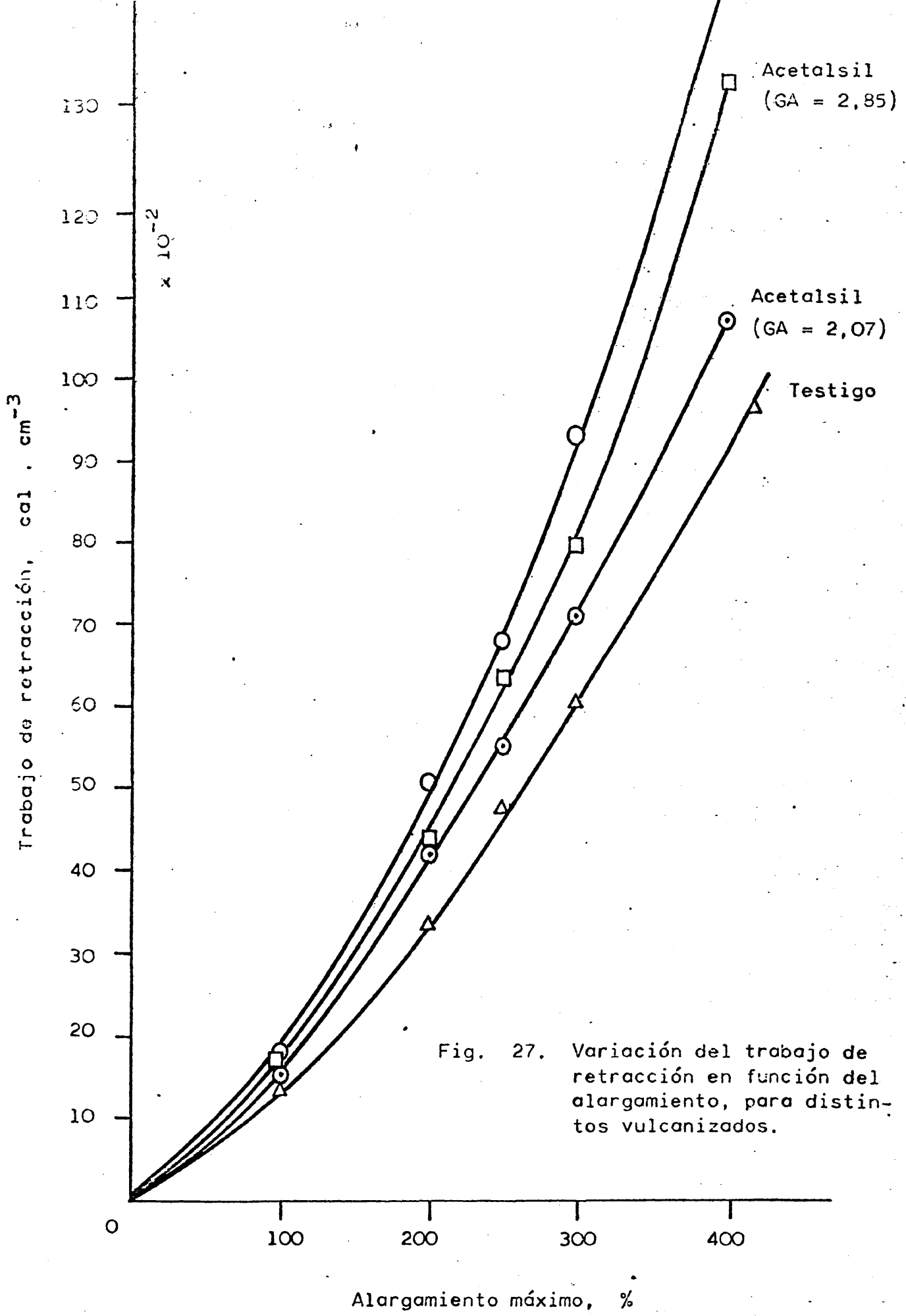


Fig. 27. Variación del trabajo de retracción en función del alargamiento, para distintos vulcanizados.

Como puede observarse de las gráficas anteriores, en todos los casos el trabajo de retracción es superior al de la testigo, salvo cuando se injertan cadenas saturadas en la superficie del Ultra-sil VN3, lo que pone de manifiesto, una vez más, la importancia de la covulcanización entre las cadenas injertadas y las del caucho.

La disminución del trabajo de retracción con respecto a la testigo, indica que la entropía configuracional se hace mayor, correspondiendo a una menor ordenación de la matriz como consecuencia de no producirse uniones entre las cadenas elastoméricas y la superficie de la carga. Por el contrario, el incremento del trabajo de retracción indica que la entropía configuracional se hace menor por aumento del orden en la matriz, como consecuencia de la inmovilización de las cadenas elastoméricas en la superficie de la carga y que supone un mayor número de uniones entre el caucho y la carga.

Las observaciones realizadas con los distintos vulcanizados en el estudio de la constante  $2C_1$ , son extensivas a las obtenidas al medir el trabajo de retracción.

#### IV-3. Cálculo de la temperatura de transición vítrea para distintos vulcanizados de caucho SBR 1.500 .

Cuando un polímero se mezcla con una carga inorgánica, éste debe "mojar" la superficie de la carga en orden a establecer una -

interfase continúa. La presencia de esta segunda fase modifica la estructura y morfología de la matriz polimérica en las proximidades de la interfase. Estos cambios no sólo tienen un efecto adicional en el comportamiento mecánico, tensión-deformación, sino que pueden ser una medida de la efectividad de la interacción entre las dos fases.

En un vulcanizado, la temperatura de transición vítrea es aquélla en la cual la matriz cambia sus propiedades termodinámicas. Si la adición de cargas modifica la estructura y morfología de la matriz polimérica, la temperatura de transición vítrea vendrá afectada por la carga, y con mayor intensidad cuando la interacción caucho-carga sea más fuerte.

Puesto que en éste Capítulo se ha tratado de diferenciar las distintas cargas modificadas entre sí y con la testigo, bajo el punto de vista de afinidad y grado de interacción caucho-carga, la medida de la temperatura de transición vítrea puede ser un método apropiado en orden a dicha diferenciación.

Dos fueron los métodos empleados para la determinación de la temperatura de transición vítrea en los vulcanizados de SBR 1.500 con las distintas cargas modificadas y la testigo:

- Por análisis térmico diferencial (DTA).

Por este método se observa la temperatura a la cual el calor específico del vulcanizado presenta una discontinuidad, determinado por un cambio en la línea base del termograma.

Las temperaturas de transición de 2º orden para distintas muestras fueron las siguientes:

<u>Muestra</u>	<u>Tg (DTA)</u>
Testigo	-55,0
Sil/AN/PB	-51,5
Sil/VP/PB	-51,0
Sil/AA	-51,0
Sil/AA/PB	-48,5

- Por medida de los parámetros dinámicos de los vulcanizados.

Los parámetros más importantes que afectan a la respuesta dinámica de un caucho son la temperatura, frecuencia y amplitud de la oscilación impuesta. Otros parámetros intrínsecos en la mezcla de caucho son el grado y clase de entrecruzamientos, y cantidad de carga usada en la mezcla.

La aplicación a un vulcanizado de una tensión que varía sinu-

soidalmente, produce una resultante también sinusoidal de la deformación, desplazada en la dirección positiva de la escala de tiempo. Es conveniente considerar las propiedades dinámicas de los cauchos como un complejo de dos propiedades, elástica y viscosa. La componente elástica que varía en fase con la deformación, y la viscosa desplazada 90° con la misma. Una expresión matemática de las propiedades dinámicas viene dada por:

$$G^* = G' + iG''$$

donde  $G^*$  es el módulo complejo, compuesto de la componente elástica o en fase,  $G'$ , y la viscosa o desfasada,  $G''$ .

El ángulo de la fase viene dado por:

$$\operatorname{tg} \delta = G'' / G'$$

Las propiedades dinámicas para cauchos con carga en la región elástica del material, depende principalmente de tres factores:

- a) estructura de la carga
- b) efecto hidrodinámico de la carga en el medio viscoelástico
- c) grado de interacción entre la carga y el caucho.

La temperatura de transición vítrea se puede calcular teniendo en cuenta que su valor coincide con el valor máximo de histéresis; así pues, en función del módulo viscoso  $G''$  ó del ángulo de

fase  $\text{tg } \delta$  se puede determinar aquélla. El aparato que se utilizó fué un Rheovibrón y la frecuencia a que se sometió la probeta fué de 110 ciclos/s.

Primeramente se estudió una sílice adsorbida con acrilonitrilo y copolimerizada con butadieno. Los valores del módulo complejo, - módulo elástico y viscoso, así como la tangente del ángulo de fase o factor de pérdidas en función de la temperatura, vienen dados a continuación:

Temperatura °C	$G^* \cdot 10^{-8}$	$G' \cdot 10^{-8}$	$G'' \cdot 10^{-8}$	$t_g \delta$
6	1.35	1.33	0.258	0.195
2	1.47	1.43	0.317	0.221
-3	1.69	1.63	0.430	0.263
-9	2.05	1.94	0.611	0.340
-15	2.67	2.44	1.07	0.440
-20	3.64	3.23	1.68	0.520
-22	4.49	3.84	2.34	0.610
-26	6.48	5.38	3.61	0.572
-28	8.14	6.82	4.43	0.650
-30	10.6	8.94	5.72	0.640
-34	16.3	14.9	6.55	0.440
-39	24.4	23.8	5.25	0.220
-47	28.2	27.8	4.23	0.152

Para una mezcla preparada con 4-vinilpiridina adsorbida y copolimerizada con butadieno, los valores de los parámetros dinámicos, en función de la temperatura, fueron los siguientes:

Temperatura °C	$G^* \cdot 10^{-8}$	$G' \cdot 10^{-8}$	$G'' \cdot 10^{-8}$	$t_g \delta$
22	1.04	1.03	0.140	0.153
14	1.16	1.15	0.176	0.153
7	1.26	1.24	0.225	0.181
0	1.45	1.41	0.334	0.236
-7	1.74	1.66	0.507	0.305
-11	2.04	1.91	0.707	0.370
-18	2.71	2.42	1.232	0.51
-22	4.00	3.36	2.181	0.65
-26	5.97	4.84	3.486	0.72
-29	8.15	6.55	4.85	0.74
-32	13.14	11.21	6.841	0.61
-36	18.96	17.54	7.194	0.41
-41	25.86	25.43	4.704	0.185
-46	29.36	29.36	1.644	0.056

Para una mezcla preparada con Ultrasil VN3 esterificada - con alcohol alílico, con un grado de esterificación de 1.59, - los parámetros dinámicos en función de la temperatura, fueron los siguientes:

Temperatura °C	$G^* \cdot 10^{-8}$	$G' \cdot 10^{-8}$	$G'' \cdot 10^{-8}$	$t_g \delta$
18	0.889	0.878	0.137	0.156
10	0.984	0.968	0.176	0.182
2	1.11	1.08	0.243	0.224
-9	1.53	1.43	0.529	0.37
-18	2.48	2.16	1.23	0.57
-22	3.71	3.04	2.13	0.70
-28	6.56	5.15	4.07	0.79
-31	10.1	8.25	5.86	0.71
-34	17.1	15.0	8.23	0.55
-38	21.6	20.4	7.12	0.35
-45	28.3	28.1	2.92	0.104

Para la muestra testigo, con Ultrasil VN3 sin modificar, -  
 los valores que se obtienen son los siguientes:

Temperatura °C	$G^* \cdot 10^{-8}$	$G' \cdot 10^{-8}$	$G'' \cdot 10^{-8}$	$t_g \delta$
18	0.864	0.855	0.121	0.142
8	1.03	1.01	0.190	0.187
0	1.19	1.16	0.296	0.256
-9	1.58	1.48	0.561	0.38
-16	2.26	1.98	1.09	0.55
-23	4.01	3.25	2.34	0.72
-32	11.5	9.64	6.26	0.65
-40	26.1	25.5	5.88	0.231
-48	33.1	33.1	2.81	0.085
-55	34.4	34.4	2.72	0.079
-68	35.8	35.8	2.76	0.077

Si se representa la variación del factor de pérdidas con la temperatura, el máximo de las curvas corresponden a la temperatura de transición vítrea y, como ya se indicó, viene relacionada con el aumento de interacción entre las partículas de carga y el caucho. Los valores obtenidos fueron los siguientes:

<u>Muestra</u>	<u><math>T_g</math> (tg <math>\delta</math>)</u>
Testigo	-29,0
Sil/AN/PB	-27,0
Sil/VP/PB	-26,5
Sil/AA	-27

- en donde:
- Sil/AN/PB es igual a Ultrasil VN3 con acrilonitrilo adsorbido y copolimerizado con butadieno.
  - Sil/VP/PB es igual a Ultrasil VN3 con 4-vinilpiridina adsorbida y copolimerizada con butadieno.
  - Sil/AA es igual a estersil de alcohol alílico con un  $GE = 1,59$ .
  - Sil/AA/PB es igual a estersil del alcohol alílico con un  $GE = 2,49$ , copolimerizado con butadieno.

Como puede observarse, la  $T_g$  de los vulcanizados con cargas modificadas, es superior a la testigo, lo cual manifiesta la mayor interacción entre las cadenas elastoméricas y la carga, puesto que

se restringe la movilidad y flexibilidad de las cadenas al ser mayor el número de centros activos existentes en la superficie de la carga. El orden en que se encuentran entre sí es el mismo que el de sus propiedades mecánicas. La diferencia que se observa en los valores de la  $T_g$ , según un método u otro, se atribuye a la frecuencia del ensayo, que en el método dinámico (Rheovibrón, 110Hz) es mucho más elevada que en el DTA (39).

#### IV-4. Estudio microfotográfico de vulcanizados de SBR 1.500

La aplicación de las técnicas de microscopía en el campo de los polímeros y, concretamente, al estudio del reforzamiento de cauchos por adición de cargas, ofrece grandes posibilidades e interés. Con ellos, es posible la determinación del tamaño y forma de las partículas, su distribución y dispersión en el caucho, fenómenos de interacción caucho-carga, así como la adhesión física o química de las partículas al polímero.

La microscopía óptica o electrónica son los medios requeridos principalmente para tales estudios. En este trabajo se ha utilizado un microscopio óptico con un poder de amplificación de 1000 X.

En la Fig. 28 se pueden observar las diferencias existentes entre la carga sin tratar y una modificada por esterificación de los grupos silanoles con alcohol alílico y posterior copolimeriza-

ción con butadieno. La fotografía superior corresponde al Ultrasil VN3 sin tratar y la inferior a la carga tratada. En esta última, se aprecia un halo que rodea a los aglomerados de carga, atribuible al polímero unido a la superficie. Un fenómeno, que parece también manifestarse en estas cargas modificadas, es el de la formación de estructuras de cadena como consecuencia de la naturaleza orgánica que rodea a las partículas y que favorece su formación. Este fenómeno podría suponerse como un aumento del índice de estructura de la sílice modificada con respecto a la testigo, y que puede explicar, en parte, el incremento de propiedades comunicadas por una y otra.

Puesto que los estersiles copolimerizados con butadieno son productos de naturaleza insaturada, se ha de esperar la unión química directa con el caucho en el proceso de vulcanización. Este fenómeno se puede poner de manifiesto en la observación con el microscopio, cuando secciones muy finas de vulcanizado, se someten a deformación.

Cuando un filme de caucho vulcanizado con carga se somete a deformación, se observa, en algunos casos, la formación de vacuolas cuando no hay buen contacto entre el caucho y las partículas de carga, o por aglomerados de carga mal dispersados que se rompen al someterlo a deformación. Si se tiene en cuenta este aspecto, cuando se utilicen cargas modificadas, la formación de vacuolas ha de venir restringida o al menos disminuida si se compara con la sílice sin

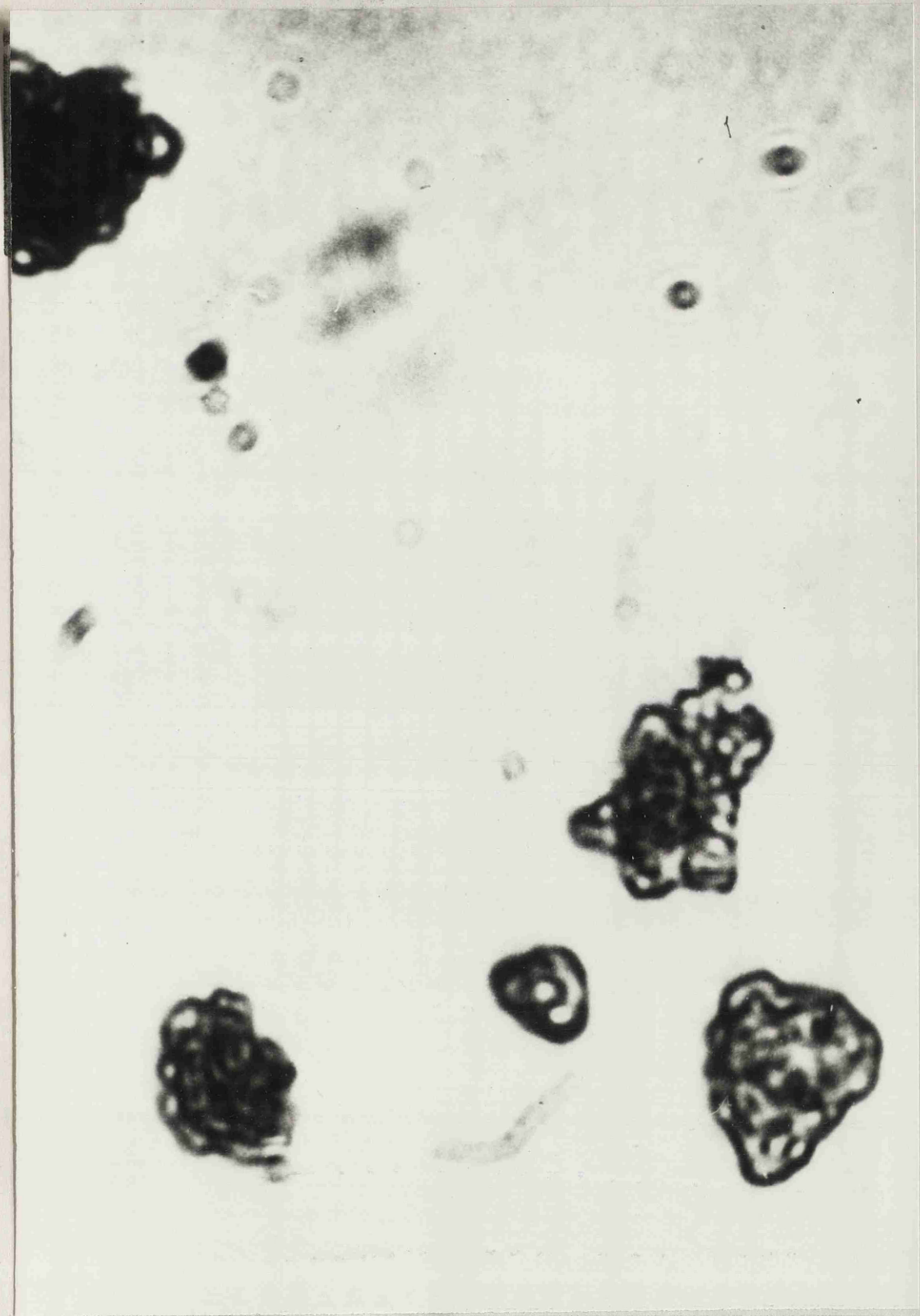


Fig. 28. Microfotografía - 1000 x aumentos. Ultrasil  
VN3 sin modificar.

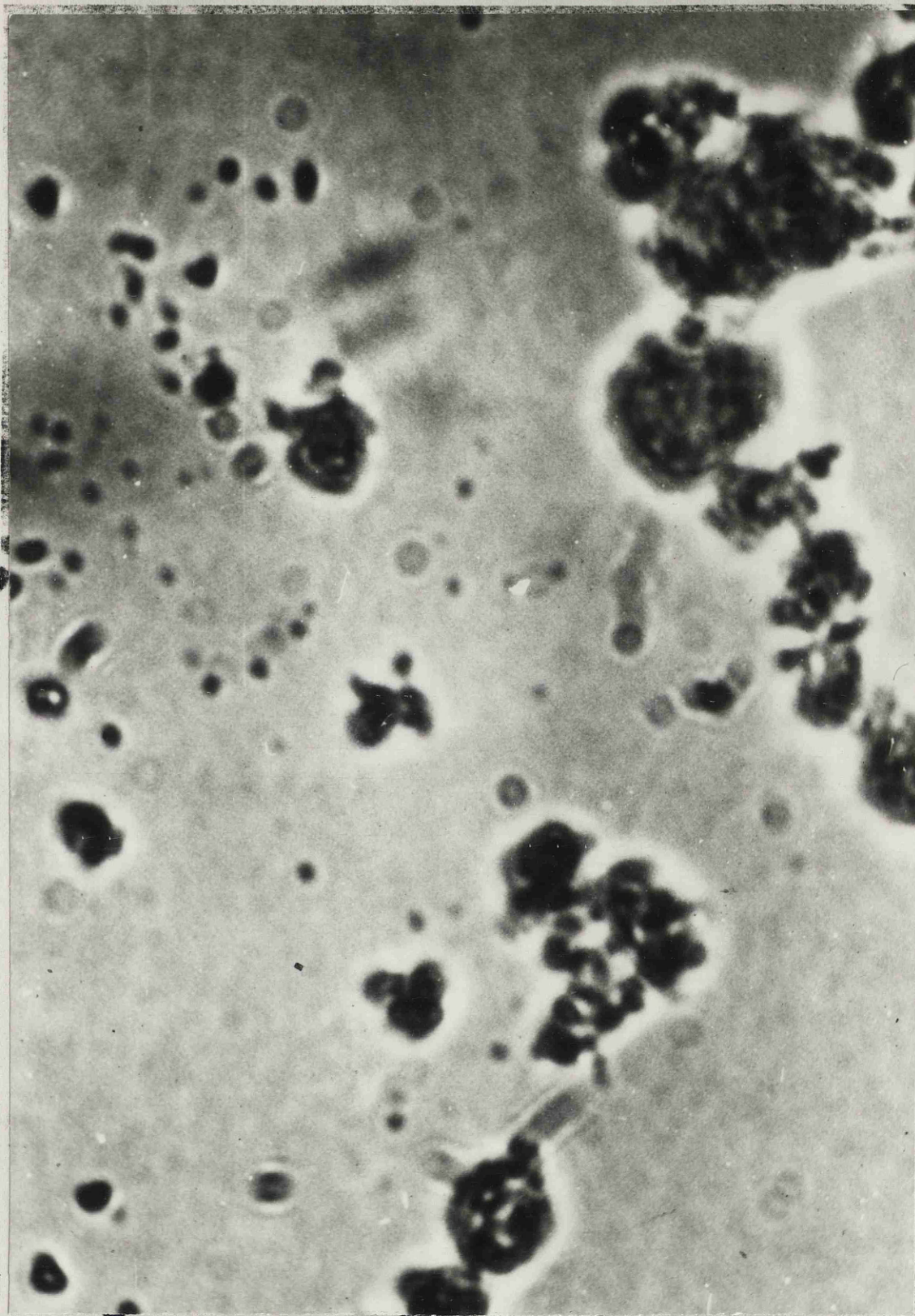


Fig. 28. Microfotografía - 1000 x aumentos. Ultrasil VN3 modificada por esterificación de los grupos silanoles con alcohol alílico y posterior copolimerización con butadieno.

tratar, que por su naturaleza inorgánica presentará menor afinidad por el caucho.

Con el fin de poner de manifiesto las posibles diferencias entre los vulcanizados con sílice normal y modificada, utilizando la técnica de microscopía óptica, se prepararon filmes de ambos tipos de muestra y se sometieron a distintos alargamientos, a la vez que se fueron registrando fotográficamente las diferencias producidas por la deformación.

Para el caso del vulcanizado con Ultrasil VN3 sin tratar, se registró, primeramente, una placa sin deformar la muestra, a continuación se inicia la deformación apareciendo las primeras vacuolas a una deformación aproximada a un 200% (Fig. 29). Para una deformación del 250% el número de vacuolas son ya muy numerosas (Fig. 30). En la Fig. 31, se origina la rotura del filme iniciada en una vacuola.

Para las muestras preparadas con Ultrasil VN3 modificado, que en este caso se realizó con un estersil copolimerizado con butadieno, la formación de vacuolas aparece sólo a deformaciones superiores, aproximadamente a un 400% (Fig. 32). Esta diferencia de deformación, con respecto a la testigo, en el comienzo de la formación de vacuolas, pone de manifiesto el mayor contacto entre la carga y el polímero; presupuesto razonable teniendo en cuenta la naturaleza orgánica e insaturada de la capa unida químicamente a la carga, capaz de entrecruzarse con el caucho en el proceso de vulcanización.

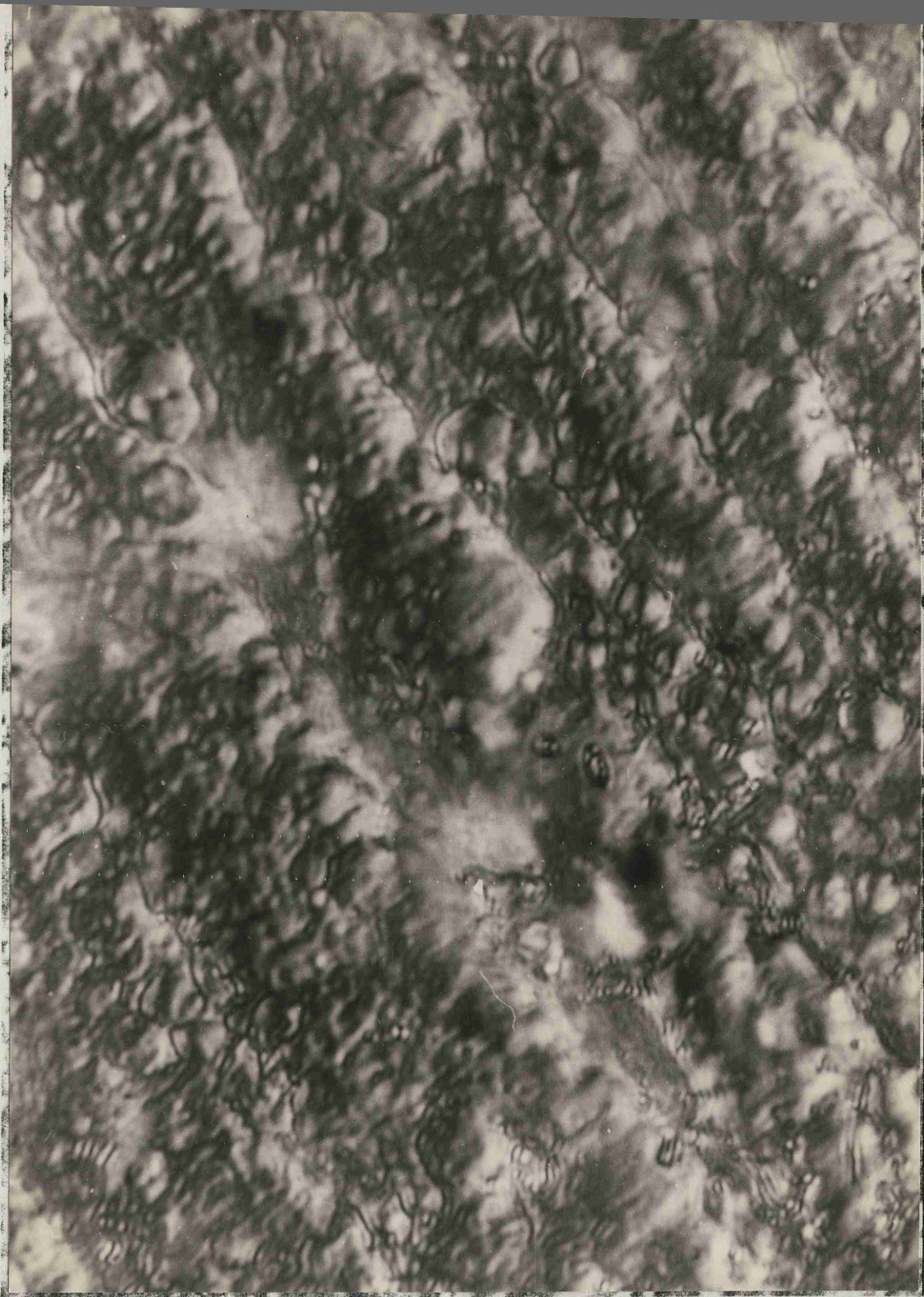


Fig. 29. Microfotografía, 1000 x, filme de SBR con 30 pcc de Ultrasil VN3, sin someter a deformación.

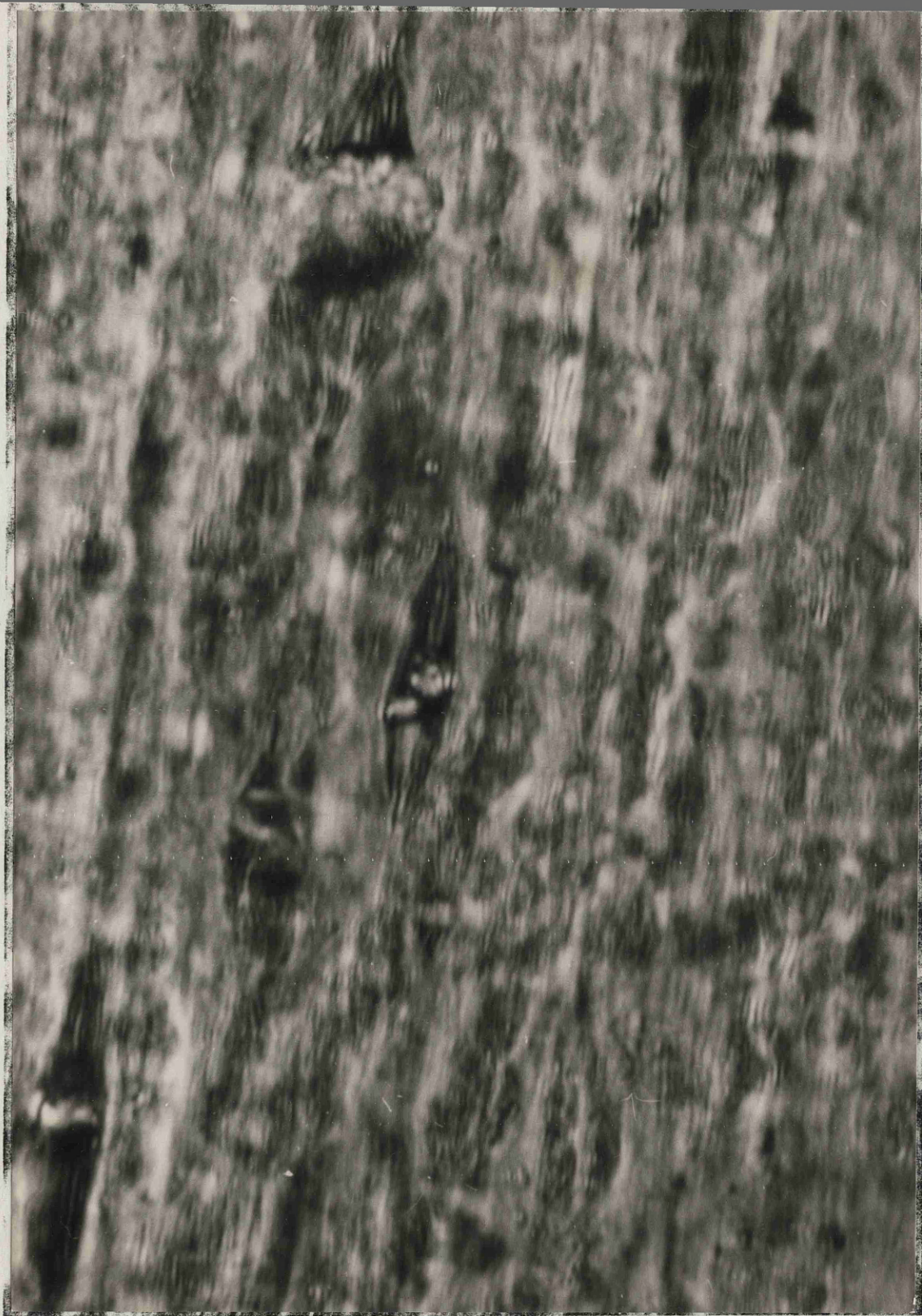


Fig. 29. Microfotografía, 1000 x, filme de SBR con 30 pcc de Ultrasil VN3, deformado  $\sim$  200%; se observa la formación de vacuolas.



Fig. 30. Microfotografía, 1000 x, filme de SBR con 30 pcc de Ultrasil VN3, deformada  $\approx$  400%; el número de vacuolas es muy grande.

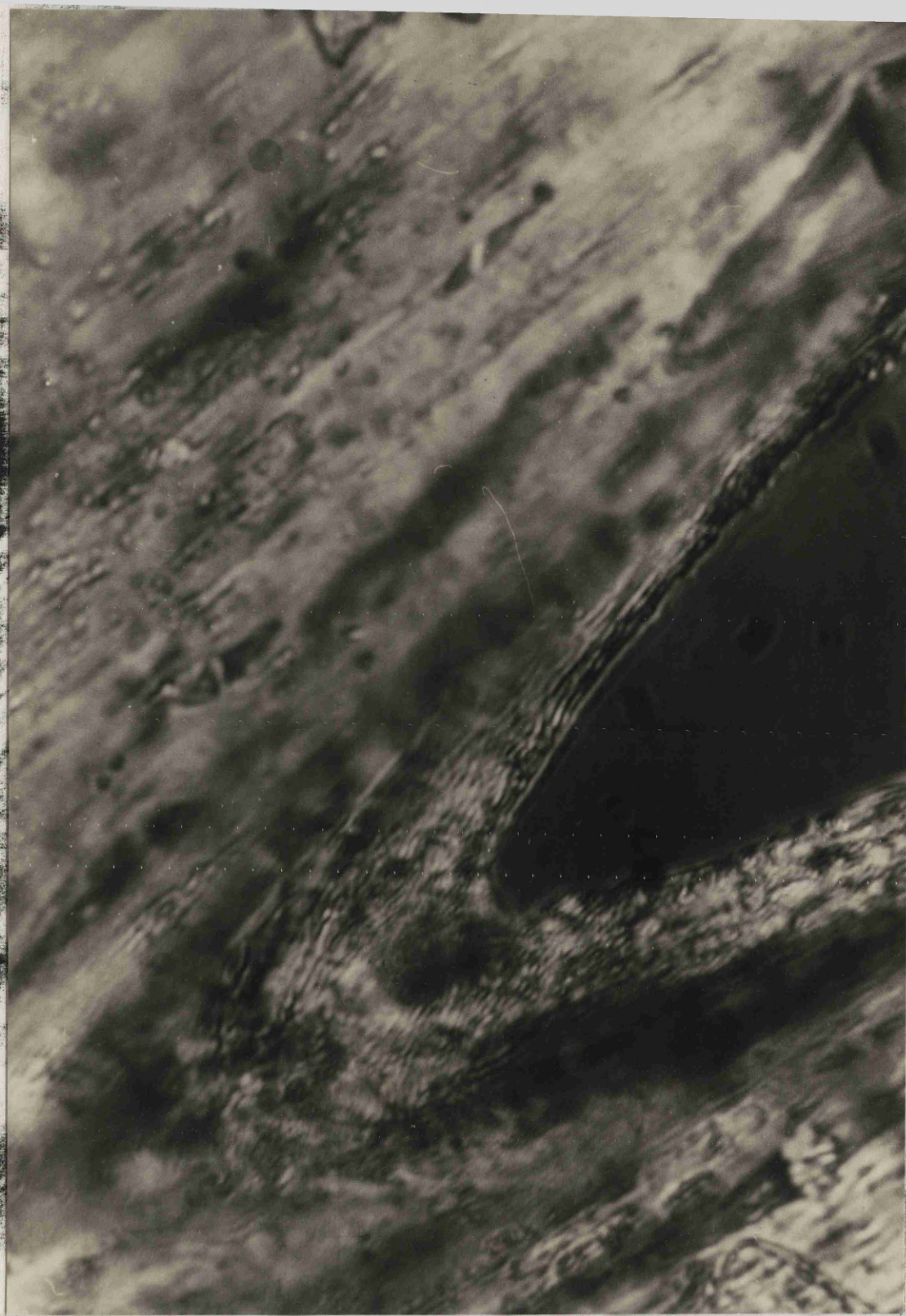


Fig. 31. Microfotografía, 1000 x. La muestra de la figura anterior iniciándose en una vacuola la rotura del filme.



Fig. 32. Microfotografía, 1000 x, filmes de SBR con 30 pcc de Ultrasil VN3 modificado por esterificación con alcohol alílico y copolimerizado con butadieno. La formación de vacuolas aparece sólo a deformaciones superiores  $\sim$  400%.

## PARTE EXPERIMENTAL

Los ensayos de histéresis que conducen a la determinación de los valores de la constante  $2C_1$  de la ecuación de Mooney-Revlin y del trabajo de retracción, se llevaron a cabo en un dinamómetro Instron mod. TT-CM, registrándose las gráficas correspondientes de forma automática. Este aparato permite aplicar fuerzas que varían desde 2 g hasta 5.000 Kg., a unas velocidades de deformación que oscilan entre 0,05 y 50 cm/min. La velocidad del papel registrador se puede variar entre 0,2 u 500 cm/min. Al realizar repetidos ciclos de histéresis, se puede programar el aparato para que realice el ensayo automáticamente a los ciclos deseados.

Las condiciones en que se realizaron estos ensayos fueron las siguientes:

Temperatura de ensayo	25°C
Velocidad de deformación	20 cm/min.
Escala de fuerzas empleadas	1,2 y 5 Kg.
Velocidad del papel de registro	20 cm/mín.
Tipo de probeta	T-50 (ASTM-D599)
Tipo de mordazas	Neumáticas
Tiempo muerto entre ciclos	1 minuto

El aparato fué programado para realizar automáticamente 5 ci-

culos de histéresis a distintos alargamiento máximos (100, 200, 250, 300 y 400%).

Los datos para la obtención de  $2C_1$  se tomaron en el 5º ciclo de extensión, y en el 5º ciclo de retracción, para los correspondientes al trabajo de retracción,

Los ensayos correspondientes a la determinación de la temperatura de transición vítrea de distintos vulcanizados de SBR 1.500 se efectuaron haciendo uso de un aparato de análisis térmico diferencial Dupont mod. 950 , a una velocidad de calentamiento de 8°C/min. en atmósfera de nitrógeno, y con un viscoelastómetro Rheovibrán mod. DDV-II, que permite la lectura inmediata de tangente de  $\delta$  , pudiéndose calcular con este dato el módulo elástico  $G'$  y el módulo complejo  $G''$  . Este aparato permite trabajar a altas y bajas temperaturas, haciendo uso de un horno, o bien desde la temperatura ambiente hasta -140°C, utilizando una cámara para bajas temperaturas. Se puede variar la frecuencia de oscilación entre 1,5 y 110 Hz. Las medidas realizadas con los vulcanizados de SBR 1.500 se efectuaron sobre probetas de sección  $4,2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ , a una frecuencia de oscilación de 110 Hz, en el intervalo de temperaturas desde la temperatura ambiente a -70°C.

Para observar la formación de vacuolas con la deformación de distintos vulcanizados de SBR 1.500 se empleó un microscopio óptico Reichert.

## RESUMEN Y CONCLUSIONES

1) Se ha comprobado que es posible aplicar la ecuación de Mooney y Rivlin para vulcanizados con carga, introduciendo el factor de amplificación de alargamiento o "factor de Mullins", y concretamente para las cargas modificadas obtenidas a partir del Ultrasil VN3.

2) La densidad de entrecruzamiento de los diferentes vulcanizados de SBR 1.500 con las distintas cargas modificadas, determinada por la constante  $2C_1$ , permite explicar satisfactoriamente el comportamiento de las mismas en los módulos impartidos a los vulcanizados.

3) Se ha puesto de manifiesto la importancia que tiene el injerto de cadenas insaturadas a la superficie del Ultrasil VN3, con el fin de que covulcanicen con las cadenas elastoméricas del caucho.

4) El análisis del trabajo de retracción, pone de manifiesto una disminución de la entropía configuracional en los vulcanizados con cargas modificadas, consecuencia de la inmovilización de las cadenas elastoméricas en la superficie de la carga, como resultado de la covulcanización entre el polímero que modifica a éstas y el elastómero.

Este aumento de uniones caucho-carga, se puso también de manifiesto por medida de las temperaturas de transición vítreas, calculadas por métodos dinámicos y por análisis térmico diferencial, y por la aparición de "vacuolas" en filmes de vulcanizados sometidos a diferentes deformaciones.

## CONCLUSIONES

- 1º) Se ha comprobado el caracter parcialmente irreversible de la adsorción de monómeros vinílicos sobre sílice precipitada - ultrafina. La cantidad no desorbible es de  $11.17 \times 10^{-5}$  moles por gramo de sílice, en el caso del acrilonitrilo, y de  $1.11 \times 10^{-5}$  moles por gramo de sílice en el de la 4-vinil-piridina.
- 2º) Los monómeros vinílicos adsorbidos o combinados químicamente (por esterificación o acetalación) en la superficie de la sílice conservan su capacidad de copolimerizarse con butadieno. - En el caso del acetal de acroleína, éste funciona incluso como catalizador de la copolimerización.
- 3º) La fijación de un monómero vinílico sobre la superficie de la sílice produce un aumento del poder reforzante de ésta, siendo este efecto menos acusado en el caso en que la fijación se realiza por simple adsorción física y máximo en el caso de los acetales de acroleína. El aumento del poder reforzante se manifiesta por un marcado incremento de los módulos y de la constante  $C_1$  de la ecuación de Mooney-Rivlin.
- 4º) El injerto de las cadenas poliméricas no saturadas a través de

los monómeros vinílicos fijados superficialmente, produce un nuevo aumento del poder reforzante de la sílice, siendo en este caso el orden de efectividad el inverso al señalado en la conclusión 3ª. El aumento del poder reforzante se manifiesta igualmente por un nuevo incremento de los módulos y de las constantes  $C_1$ , así como por una disminución de la entropía configuracional, por una elevación de las  $T_g$  y por un aumento del alargamiento necesario para la aparición de vacuolas.

- 5ª) Se ha comprobado que los efectos encontrados se deben a una co-vulcanización del caucho con las cadenas injertadas.

## B I B L I O G R A F I A

- 1) J.H. Bachmann, J.W. Sellers, M.P. Wagner y R.F. Wolf.,  
Rub. Chem. Technol. 32 (1.959) 1.286
- 2) D.S. Villers, J. Am. Chem. Soc. 70 (1.948) 3.655
- 3) W.R. Smith, W.D. Schaeffer, T.R. Dawson "Proceeding of the  
Second Rubber Technology Conference" p. 403. London, Heffer  
1.948.
- 4) P.C. Carman, Trans. Faraday Soc. 36 (1940) 964
- 5) R.K. Iler "The Colloid chemistry of Silica and Silicates",  
1.955, New York: Cornell University Press.
- 6) A.V. Kiselev, "The Structure and properties of porous mate-  
rials" 1.958, p. 195, London. Butterworths Scientific Publi-  
cations.
- 7) H.P. Boehn, M. Schneider, Z. Anorg. Chem. (1959), 301-326
- 8) J.A. Hockey, B.A. Pethica, Trans. Faraday Soc. 57 (1961) 2.247
- 9) J.A. Hockey, "The Nature of Silica Surface" 1.960 Ph D. The-  
sis. Manchester University.
- 10) H. P. Boehn, M. Schneider, Z. anorg. Chem. (1959) 301-306
- 11) J.H. Boer, M.E.A. Hermans, J.M. Vleeskens, Proc. Kon. Ned.  
Akad. Van Wetens B. 60 (1957) 45.

- 12) Idem. B. 60 (1957) 54.
- 13) Idem. B. 60 (1957) 234.
- 14) Idem. B. 61 (1958) 1.
- 15) G.J. Young, J. Colloid Sci. 13 (1958) 67.
- 16) G.A. Mills, S.G. Hinden, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 5.549.
- 17) W.A. Weyl, Trans. N.Y. Acad. Sci., 12 (1950) 245.
- 18) J.A. Hockey, B.A. Pethica, Trans. Faraday Soc. 58 (1962) 2.017.
- 19) A.V. Kiselev, Zhur. Fiz. Khim. 35 (1961) 111.
- 20) A.V. Kiselev, D.P. Poshkus, Akad. Nauk. SSSR, 120 (1958) 834.
- 21) A.V. Kiselev, Y.A. Koutetski, I. Clizkek, Dokl, Akad. Nauk. SSR. 137 (1961) 638.
- 22) K. Nollen, V. Kaden, K. Hamann, Makromol. Chem. 6 (1969) 1.
- 23) Brunauer y col. J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 309; idem. 62, (1940) 1.723.
- 24) M.R. Basila, J. Chem. Phys. 35 (1961) 1.151.
- 25) R.K. Iler, U.S. Patent 2657149.
- 26) G.C. Meyer, R.O. Braendle, "A New Class of Siliceous Thickening Agents", National Lubricating Grease Institute, San Francisco, Cal., October 25-27 (1954).
- 27) A.C. Stevenson, "Effects of Surface Modification on Silica Fillers", "Elastomer and Plastics Group., Northeastern Section, Amer. Chem. Soc., Cambridge, Mass., Nov. 16, 1954.

- 28) C.C. Ballard, E.C. Broge, R.K. Iler, D.S. St. John, J.R. McWorter, J. Phys. Chem., 65 (1961) 20.
- 29) J.A. Hockey, Chem. and Industry, January 9 (1965).
- 30) A.V. Vlasov, P. Ya Glazonov, Yu. L. Morozov, I.I. Patalakii, L.S. Polak, S.R. Rafikof, B.L. Tsetlin, Dkl. Akad. Nauk, - SSSR, 158 (1964) 1.141.
- 31) G.S. Blyshkosh, L.P. Yanova, A.B. Taubman, G.G. Ryabchikova, Polymer Sci. (USSR) 11 (1970) 1.017.
- 32) J.B. Donnet, E. Papirer, Peintures-Pigments-Vernis, 48 n° 6 pag. 382, Junio 1972.
- 33) E. Papirer, V.T. Nguyen, J.P. Donnet, G. Riess, Polymer Letters, 9, (1971) 195.
- 34) E. Papirer, V.T. Nguyen, Polymer Letters 10 (1972) 167.
- 35) A. Blumstein, Bull. Soc. Chim. France 899 (1961)
- 36) A. Blumstein, F.W. Billmeyer, J. Polymer Sci. Part. A2, 4 (1966) 465.
- 37) A. Blumstein, S.L. Malhotra, A.C. Watterson, J. Polymer Sci., Part A2, 8 (1970) 1.599.
- 38) D. Craig, Rubber Chem. Technol. 30 (1957) 1291.
- 39) R.E. Welton, G. Allen, Polymer 7 (1966) 331.
- 40) F. Bueche, J. Appl. Polymer Sci., 5 (1961) 271.
- 41) R. Simha, J. Phys. Chem. 44 (1940) 25.

- 42) J. Rehner, J. Appl. Phys. 14 (1943) 638.
- 43) H.M. Smallwood, J. Appl. Phys. 15 (1944) 758.
- 44) E. Guth, R. Simha, Kolloid-Z., 74 (1936) 266.
- 45) O. Gold. Thesis. Vienna (1937).
- 46) A.F. Blanchard, D. Parkinson, Ind. Eng. Chem. 44 (1952) 799.
- 47) F. Bueche, J. Appl. Polymer Sci., 4 (1960) 107
- 48) R.S. Rivlin, D.W. Saunders, Phil. Trans. Roy. Soc. A 243 (1951) 251.
- 49) L. Mullins, N. Tobin, J. Appl. Polymer Sci., 9 (1965) 2993.
- 50) J.A.C. Harwood, L. Mullins, A.R. Payne, J. Appl. Polymer Sci., 9, (1965) 3.011.
- 51) E.S. Vanderberg, R.H. Ralston y B.J. Kocher, Rubber Age. Mayo (1970) 45.
- 52) G. Flemmert, "Light Reinforcing Fillers", presented before the Swedish. Institute of Rubber Technology, Marstrand, May 1957.
- 53) L. Mullins., J. Appl. Polymer Sci., 2 (1959) 257.
- 54) G. Gee, Trans. Faraday, Soc. 42 (1946) 585.
- 55) Stearns y Johnson, Rubb. Chem. Technol. 29-4 (1956) 1309.