

## **Estudio por resonancia magnética nuclear de sólidos del reforzamiento del caucho estireno-butadieno con sílices mesoporosas**

*Ligia Sierra\**, *Betty López\**, *Bibiana Peña\*\**, *Juan Esteban Ríos\*\**, *Nelson Castaño\*\*\**

(Recibido el 27 de julio de 2001)

### **Resumen**

En los cauchos reforzados con una carga como negro de humo o sílice, el conocimiento de las interacciones caucho/carga es importante para entender las propiedades físicas que determinan su reforzamiento. Este artículo presenta un estudio comparativo de las interacciones entre el caucho estireno butadieno (CEB) y la sílice, para una sílice precipitada tipo Ultrasil y sílices mesoporosas tipo MCM-41 preparadas por diferentes procedimientos, basado en resonancia magnética nuclear de sólidos:  $^1\text{H}$  MAS NMR,  $^{13}\text{C}$  MAS NMR,  $^{13}\text{C}$  CP/MAS,  $^{29}\text{Si}$  MAS y  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR.

Una sílice mesoporosa, sintetizada bajo ciertas condiciones específicas mostró interacciones más fuertes con el caucho que la sílice Ultrasil VN3 comúnmente utilizada como carga reforzante del caucho. Pruebas mecánicas para el CEB vulcanizado con esta sílice indican un aumento importante en el valor del alargamiento y en la resistencia al rasgado, a expensas de un aumento en el tiempo de vulcanización, cuando se compara con el CEB vulcanizado con Ultrasil.

----- *Palabras clave:* interacciones caucho/sílice, sílice mesoporosa, caucho estireno/butadieno, estudio de resonancia magnética nuclear de sólidos.

## **Study of the reinforcement of rubber styrene-butadiene with mesoporous sílices by solid state nuclear magnetic resonance**

### **Abstract**

The knowledge about the interaction rubber/filler for the rubber reinforced with carbon black or sílice is important to understand the physical properties, which determine the reinforcement. This paper presents a comparative study of the

---

\* Departamento de Química. Universidad de Antioquia. A.A. 1226. Medellín, Colombia.

lsierra@carios.udea.edu.co. Fax 233 01 20.

\*\* Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Antioquia. A.A. 1226. Medellín, Colombia.

\*\*\* Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho, A.A. 2629, Medellín, Colombia.

interactions between styrene butadiene rubber (SBR) and sílice for a sílice Ultrasil type and mesoporous sílices MCM-41 type prepared by different procedures, based on solid state nuclear magnetic resonance:  $^1\text{H}$  MAS NMR;  $^{13}\text{C}$  MAS NMR,  $^{13}\text{C}$  CP/MAS,  $^{29}\text{Si}$  MAS and  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR.

A mesoporous sílice synthesized under certain specific conditions showed better interaction with the rubber than the Ultrasil VN3 sílice, commonly used as a reinforcement load. Mechanical tests for the SBR vulcanized with this sílice indicate an important increase for values of elongation and tearing resistance, but an increase in the vulcanization time in it is compared with the SBR vulcanize with Ultrasil.

----- *Key words:* Rubber/sílice interactions, mesoporous sílices, styrene/butadiene rubber, Solid state NMR studies.

## Introducción

Las cargas más usadas para mejorar las propiedades mecánicas del caucho son el negro de humo y las sílices amorfas precipitadas, las cuales se usan como polvos donde el área superficial, el tamaño de partícula y su grado de dispersión influyen marcadamente en el reforzamiento obtenido [1].

La fuerza de la interacción caucho/carga puede ser medida por la cantidad de "caucho unido", definido como el caucho insoluble después de extraer la mezcla caucho/carga con un solvente fuerte.

Estudios por resonancia magnética nuclear protónica de sólidos ( $^1\text{H}$  NMR) de baja resolución, usando datos de relajación espín-espín ( $T_2$ ) y espín-red ( $T_1$  y  $T_{1\rho}$ ) muestran muchas de las características de los elastómeros reforzados. Algunos estudios han contribuido al mejor conocimiento acerca de la naturaleza de los enlaces entre las cadenas elastoméricas y el negro de humo o la sílice [2-5].

El carácter de los diferentes protones o carbonos en un polímero reforzado ha sido estudiado por resonancia magnética nuclear de sólidos de alta resolución  $^1\text{H}$  MAS NMR y  $^{13}\text{C}$  MAS NMR. Dutta *et al.* [6], mediante medidas de tiempos de relajación espín-espín ( $T_2$ ) determinaron el grado de inmovilización de los diferentes protones del caucho estireno butadieno (CEB) reforzado con negro de humo, proporcionando información acerca de la naturaleza de la interacción de los diferentes segmentos elastoméricos con la superficie del negro de humo. Azizi *et al.* [7] estudiaron el grado de movilidad en la interfase óxido de polietileno/sílice mediante medidas de tiempos de relajación espín-látex ( $T_1$ ) y amplitud de línea de resonancia (relajación espín-espín) bajo el efecto de estrechamiento de línea producido por rotación de la muestra a altas velocidades. Espectros de NMR de  $^{13}\text{C}$  de alta resolución con polarización cruzada  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR y medidas de tasas de polarización cruzada suministran información sobre la movilidad de las cade-

nas elastoméricas [8]. En el caso de los elastómeros reforzados con sílice, medidas de desfasamiento dipolar por  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR constituye una técnica complementaria para estudios de movilidad [9].

El objetivo de este trabajo fue estudiar el CEB reforzado con sílices mesoporosas. Estas sílices preparadas por un mecanismo en el cual un surfactante participa como un modelador de poros, poseen altas áreas superficiales BET ( $> 600 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y estructuras porosas organizadas con poros mayores de  $15 \text{ \AA}$  [10, 11], lo cual puede establecer una diferencia importante en cuanto a su comportamiento como cargas reforzantes del caucho cuando se comparan con una sílice precipitada como la Ultrasil con áreas superficiales mucho menores ( $\sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y una estructura porosa desorganizada. Las sílices mesoporosas sintetizadas fueron caracterizadas por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), adsorción con nitrógeno y  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR. El grado de interacción del caucho con las sílices fue estudiado mediante cuatro tipos de experimentos de resonancia magnética nuclear de sólidos:  $^1\text{H}$  MAS NMR,  $^{13}\text{C}$  MAS NMR, medidas de tasas de polarización cruzada en  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR y medidas de desfasamiento dipolar en  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS NMR.

## Parte experimental

### Preparación de las sílices mesoporosas

#### Reactivos

Solución de siliceto de sodio (grado técnico, % peso  $\text{SiO}_2$ : 27,  $\text{Na}_2\text{O}$ : 11,9). Tetraetoxisilano (TEOS, de Across). Surfactante bromuro de cetiltrimetilamonio (CTMABr, de Across). Hidróxido de sodio (grado analítico, de Aldrich). Ácido clorhídrico (grado analítico, de Aldrich).

#### Procedimiento de síntesis

Con el fin de obtener sílice mesoporosa de tamaño de partícula muy fino, se modifica el procedimiento descrito en la literatura para la preparación de sílice mesoporosa con surfactante

catiónico en medio básico [10]. Se agrega una cantidad considerable de NaOH a la solución de surfactante, con el fin de evitar precipitación de la sílice durante el tiempo de mezcla de esta solución y la solución de siliceto. En esta forma, sólo después de la interacción entre especies de surfactante y de sílice se da la polimerización de ésta, rápidamente, mediante la adición de una cantidad medida de HCl.

*Procedimiento general.* Una solución (a) se prepara por disolución de CTMABr y NaOH en agua a 37 °C. Una solución (b) de siliceto de sodio se prepara diluyendo el siliceto de sodio con agua a 37 °C. La solución (b) se agrega a la solución (a), lentamente y con buena agitación. La mezcla transparente tiene un pH mayor que 13 y relaciones molares:  $CTMA^+/SiO_2 \sim 0,27$ ;  $H_2O/SiO_2 \sim 85-100$ . Después de agitar por algunos minutos, se añade rápidamente y con buena agitación, para tener una tasa de nucleación alta, un volumen (c) de HCl variable, dependiendo del pH de polimerización deseado. En algunos casos se agrega a la solución de HCl una cantidad extra de CTMABr (10-15% de la cantidad inicial). El gel resultante se deja bajo agitación magnética a temperatura ambiente durante 15 horas. El sólido se recupera por filtración con un lavado mínimo y se seca durante 24 horas a 65 °C.

*Preparación de la muestra de sílice Mesosil-A1.* Se utilizaron las siguientes cantidades: (a) 48 g de CTMABr, 708 ml de  $H_2O$  y 24 g de NaOH. (b) 120 g de siliceto de sodio y 300 ml de  $H_2O$ . (c) 540 ml de HCL 2M. pH del gel: 1,4.

*Preparación de la muestra de sílice Mesosil-A2.* Esta síntesis difiere de la síntesis de Mesosil-A1 solamente en la cantidad de HCL 2M agregado, la cual fue en este caso 455 ml con 6 g de CTMABr adicionales pH del gel: 9,3.

*Preparación de la muestra de sílice Mesosil-A3.* Esta muestra se preparó en forma similar a la muestra Mesosil-A2, con un pH de polimerización de 9,5 y con un lavado más extenso durante la recuperación del sólido por filtración.

### ***Incorporación de la sílice mesoporosa en el CEB***

Se utilizó el CEB comercial (17% de estireno y 83% de butadieno).

Antes de la preparación de las mezclas caucho/sílice, los sólidos mesoporosos se trituraron ligeramente y se pasaron a través de una malla Taylor #400 con el fin de eliminar aglomerados mayores de 40  $\mu m$  y luego fueron calcinados en atmósfera de aire para eliminar el surfactante. La calcinación se hizo utilizando una tasa de calentamiento de 1,5 °C/min de 25 °C hasta 540 °C, sosteniendo esta temperatura final durante 3 horas.

Las mezclas de sílice mesoporosa y CEB se prepararon con 20 partes de sílice por 100 partes de caucho. Ya que algo de sílice se pierde durante el proceso de mezcla, el porcentaje de sílice en las mezclas es más bajo que el valor estimado para la preparación. La sílice y el caucho se muelen primero a temperatura ambiente y luego se procesan en un reómetro a 150 °C.

Una mezcla de Ultrasil VN3 (sílice precipitada, comúnmente utilizada como carga reforzante del caucho) y CEB se prepara en la misma forma y se utiliza como referencia para comparación de los resultados obtenidos con las sílices mesoporosas. La sílice Ultrasil VN3 tiene una superficie específica BET alrededor de 250  $m^2/g$ .

### ***Determinación del "caucho unido"***

La extracción de las mezclas sílice/caucho con tolueno se hizo de la siguiente manera: los materiales se cortaron en pequeños cuadros de 3-5 mm de longitud y se colocaron sobre una malla de acero inoxidable de 40  $\mu m$ , la cual se sumergió en tolueno. El tolueno se cambió por tolueno fresco tres veces durante 4 días. Para eliminar el tolueno, los sólidos se extrajeron tres veces, por períodos de un día, con acetona y finalmente se secaron a 85 °C durante cuarenta y ocho horas.

### ***Caracterización de los materiales***

Las sílices mesoporosas se caracterizaron antes de la preparación de las mezclas sílices mesoporosas/caucho por:

### *Microscopía*

Todas las muestras se examinaron con un microscopio óptico y con un microscopio electrónico de barrido (Philips XL30) con el fin de determinar la morfología y tamaño de partícula y su estado de agregación.

### *Difracción de rayos X (DRX)*

Los patrones de difracción de rayos X fueron obtenidos de 1 a 10° (2θ) con un difractómetro PW1130 (radiación CuKα).

### *Adsorción y desorción con nitrógeno*

Las isotermas fueron medidas con un aparato ASAP2010 (Micromeritis) para las muestras calcinadas después de activación a 300 °C bajo vacío a 300 °C durante 6 horas. El cálculo de las superficies específicas (BET), volumen de poro y distribución de tamaño de poro (Método BJH) fueron realizadas con el software del aparato.

### *Espectrometría NMR*

Los espectros <sup>29</sup>Si MAS NMR se obtuvieron en un espectrómetro Bruker MSL300 (MAS con desacoplamiento a 56 kHz; longitud de pulso 2 μs (ángulo de vuelo de 45°), tiempo entre pulsos: 6 s, número de pulsos 150, frecuencia de rotación: 4 kHz, referencia para cambios químicos: TMS.

### **Caracterización de las mezclas sílice/caucho**

#### *Espectrometría NMR*

Cuatro clases de experimentos de NMR se realizaron en un espectrómetro Bruker MSL300, con el fin de determinar el grado de interacción entre la sílice y el caucho:

- <sup>1</sup>H MAS NMR, usando: pulso  $\pi/2$  de 3,5 ms; frecuencia de rotación de 4 kHz y tiempo entre pulsos de 6 s.
- <sup>13</sup>C MAS NMR, usando pulsos  $\pi/4$  de 3 μs; frecuencia de rotación de 4 kHz y tiempo entre pulsos de 20 s.

- Medidas de tasa de polarización cruzada en <sup>13</sup>C CP/MAS NMR [8]. El experimento se realizó usando: CP <sup>1</sup>H- <sup>13</sup>C; pulsos  $\pi/2$  de 4,1 μs; frecuencia de rotación de 4 kHz y tiempo de contacto entre 50 μs y 2 ms.
- Desfasamiento dipolar (o desacoplamiento retardado) en <sup>29</sup>Si CP/MAS NMR [9]. El experimento se realizó usando: CP/<sup>1</sup>H- <sup>29</sup>Si; pulsos  $\pi/2$  de 4 μs; frecuencia de rotación de 4 kHz; tiempo de contacto de 6 ms y variando el desacoplamiento de retardo entre 65 y 600 μs.

### **Pruebas mecánicas para las muestras de CEB reforzado y vulcanizado**

Para la vulcanización de las mezclas sílice mesoporosa/CEB se empleó una prensa de vulcanización marca Wickert y un reómetro de vulcanización MDR 2000E de la firma Monsanto. Se usó la norma ASTM D 5289-93A para determinar la curva reométrica.

Con las muestras vulcanizadas se elaboraron probetas estándar para los ensayos de resistencia a la tracción siguiendo la norma estándar NTC 444, la resistencia al desgarre siguiendo la norma estándar NTC 445, la dureza shore A siguiendo la norma estándar NTC 467, la abrasión por la norma DIN 53516. Se utilizaron una máquina Universal de Ensayos marca Zwick, modelo 1455, un durómetro electrónico IRDH de la firma Bareiss y un abrasímetro Zwick modelo 6102.

## **Resultados y discusión**

### **Caracterización de las sílices mesoporosas**

La tabla 1 muestra los resultados de la caracterización de las sílices mesoporosas por DRX, SEM e isotermas de adsorción con nitrógeno.

Las muestras exhiben en el patrón DRX picos correspondientes a la reflexión  $d_{100}$  a ángulo 2θ pequeño, lo cual es característico de materiales mesoporosos. Estos picos son amplios, lo cual indica baja organización de la estructura porosa.

**Tabla 1** Características de las sílices mesoporosas determinadas por SEM, DRX y adsorción con N<sub>2</sub>

Muestra PH de síntesis	DRX (calc.) <sup>a</sup> d <sub>100</sub> (amplitud)	Morfología y tamaño partícula (µm)	Características porosas <sup>b</sup>		
			S	V	D
Mesosil-A1 PH: 1,4	30,60 (media)	Partículas isométricas 0,05-0,30, agregados sueltos	1.024,00	0,59	1,90
Mesosil-A2 PH: 9,3	33,60 (alta)	Partículas isométricas 0,05-0,20, agregados sueltos	610,00	0,48	2,00
Mesosil-A3 PH: 9,5	36,00 (media)	Partículas isométricas 0,05-0,20, agregados sueltos	1.290,00	0,90	2,30

a. d<sub>100</sub>, distancia interplanar en nm; amplitud del pico; b. S: superficie específica en m<sup>2</sup>/g, V: volumen total de poro en cm<sup>3</sup>/g y D: diámetro de poro en nm, calculado de acuerdo con el método BJH.

Se conoce que las sílices mesoporosas preparadas con el surfactante catiónico CTAMBr muestran una estructura porosa organizada, presentan picos de reflexión d<sub>100</sub> relativamente estrechos y otras reflexiones a valores mayores de 2θ. Probablemente el alto contenido salino presente durante la síntesis de los materiales Mesosil-A, que no es el usual pero que fue escogido con el fin de obtener partículas de tamaño muy fino, afectó la organización de la estructura porosa.

La caracterización por SEM indica que los materiales presentan partículas individuales de tamaños muy pequeños (0,05-0,3 µm) y poco aglomeradas.

El mayor valor de superficie específica, volumen de poro y diámetro de poro es para la muestra Mesosil-A3. Las características porosas de los materiales mesoporosos parecen estar relacionadas no solo con el procedimiento de síntesis sino con el contenido de sodio que permanece en el material después de calcinación, el cual puede estar representado como Na formando enlaces Si-O<sup>-</sup> Na<sup>+</sup> o como sodio en forma de NaCl atrapado dentro de los poros. La muestra Mesosil-A3 fue lavada más intensamente que las muestras Mesosil-A1 y Mesosil-A2, antes de calcinación y mostró un contenido de sodio de 10%, expresado como % de NaCl comparado con 30% para la muestra Mesosil-A1.

### Determinación del contenido de "polímero unido" (CPU) en las mezclas sílice/caucho

Esta determinación se basa en la suposición de que la fracción de polímero, que no interacciona o no se une a la sílice, es soluble en tolueno. EL CPU se calcula a partir del peso del residuo después de la extracción (b), del peso de la mezcla inicial (m) y de la cantidad de sílice presente en la mezcla inicial (a). Esta última determinada por calcinación a 600 °C. El CPU puede ser calculado con relación a la cantidad de caucho o de sílice en la mezcla caucho/sílice antes de la extracción, mediante las siguientes expresiones:

$$\% \text{ CPU (vs. caucho)} = [(b-a) / (m-a)]100 \text{ y } \% \text{ CPU (vs. sílice)} = (b-a) / a)100.$$

De los resultados mostrados en la tabla 2 puede concluirse que la mezcla CEB/sílice preparada con

**Tabla 2** %SiO<sub>2</sub> y % CPU en las mezclas sílice/CEB

Mezclas	%SiO <sub>2</sub>	%CPU (vs. caucho)	%CPU (vs. sílice)
Ultrasil VN3/CEB	14,7	17,7	102,5
Mesosil-A1/CEB	13,6	10,0	58,9
Mesosil-A2/CEB	13,9	22,8	141,6
Mesosil-A3/CEB	17,8	16,2	73,3

Mesosil-A2 presenta el porcentaje más alto de “caucho unido”. El CPU para esta mezcla es mayor que para la mezcla preparada con Ultrasil-VN3, el porcentaje de sílice para las dos mezclas aproximadamente el mismo. Por otra parte, las sílices mesoporosas con cualidades morfológicas similares, presentan diferentes valores CPU. Esto indica que además del papel que desempeña el tamaño y estado de agregación de las partículas en el grado de interacción con el caucho, las características intrínsecas de las sílices mesoporosas como su estructura porosa y su naturaleza química deben tener alguna influencia o efecto en los valores de CPU.

**Resultados de NMR para las sílices mesoporosas**

Con el fin de tener alguna información acerca de la naturaleza química de las sílices mesoporosas y de la sílice Ultrasil-VN3, se realizaron medidas del contenido de grupos silanol por resonancia magnética nuclear de <sup>29</sup>Si de alta resolución (MAS NMR).

Para las sílices, antes de calcinación, la desagregación de los espectros presenta tres señales correspondientes a tres ambientes del silicio: Q<sup>4</sup> (-110 ppm), Q<sup>3</sup> (-101 ppm) y Q<sup>2</sup> (-92 ppm) [12]. La calcinación prácticamente no tiene efecto en el desplazamiento químico pero sí un efecto muy importante en las intensidades relati-

vas, la señal Q<sup>4</sup> es ahora la más intensa ya que hay disminución en los grupos silanol debido a la condensación de ellos durante el calentamiento.

La tabla 3 muestra las intensidades de estos picos antes y después de calcinación (las muestras se empacaron en el tubo de muestra, para hacer la medida, bajo atmósfera de argón seco para evitar re-hidratación después de calcinación).

El número de grupos silanol por 100 átomos de silicio puede calcularse como: (% de intensidad de Q<sup>3</sup> + 2% de intensidad de Q<sup>2</sup>). Los grupos polares SiO<sup>-</sup> eventualmente presentes se cuentan con los grupos silanol.

Las muestras Mesosil-A1 y Mesosil-A2, con valores CPU muy diferentes, exhiben sin embargo contenidos de silanol similares tanto antes como después de calcinación. Pero como el contenido de grupos silanol cambia después de la calcinación con la exposición al aire húmedo y el grado de hidratación de estos materiales depende de sus características estructurales y fisicoquímicas, las cuales a su vez son definidas por las condiciones de síntesis, el contenido de grupos silanol de las muestras Mesosil-A1 y Mesosil-A2 podría ser diferente en el momento de su procesamiento con el caucho. Por cierto, la muestra Mesosil-A1 no podría deberse a un anclaje de las cadenas en los mesoporos de la sílice.

**Tabla 3** Intensidades de pico en <sup>29</sup>Si MAS NMR y relaciones molares OH/Si (x100) para las muestras de sílice antes y después de calcinación

Muestra	I(Q <sup>4</sup> ) δ = -110 ppm	I(Q <sup>3</sup> ) δ = -101 ppm	I(Q <sup>2</sup> ) δ = -92 ppm	OH/Si (x100)
Mesosil-A1 a. calc.	44,6	43,2	12,2	67,6
Mesosil-A1 calc.	80,5	13,2	6,3	25,8
Mesosil-A2 a. calc.	47,0	41,6	11,4	64,4
Mesosil-A2 calc.	82,8	13,9	3,3	25,9
Mesosil-A3 a. calc.	44,5	45,0	10,5	66,0
Mesosil-A3 calc.	74,3	21,9	3,8	29,5
Ultrasil-VN3	78,8	21,2	/	21,2
Ultrasil-VN3 calc	86,0	10,1	3,9	17,9

a. calc.: antes de calcinación; calc. después de calcinación

fue incorporada inmediatamente después de calcinación en el caucho, luego su contenido de grupos silanol debió ser diferente al encontrado por  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR después de calcinación, como también diferente al que exhibió la muestra Mesosil-A2 cuando fue procesada con el caucho, ya que en este caso la incorporación se hizo inmediatamente después de su calcinación. Probablemente el contenido de grupos silanol de las sílices en el momento de su procesamiento constituye un factor importante para definir el grado de interacción de la sílice con el caucho y por tanto el valor CPU. Mesosil-A3 con un mismo procedimiento de síntesis que Mesosil-A2, excepto que fue lavada intensamente después de su síntesis durante la filtración, presenta un contenido de grupos silanol ligeramente mayor pero un valor CPU significativamente menor que la muestra Mesosil-A2. Un contenido menor de  $\text{SiO}^-$  en la muestra Mesosil-A3 (menos cantidad de  $\text{Na}^+$  después del lavado) podría dar cuenta de este comportamiento.

### Resultados de NMR para las mezclas sílice/caucho extraídas

#### Estudios de $^1\text{H}$ MAS NMR, $^{13}\text{C}$ MAS NMR y $^{13}\text{C}$ CP/MAS NMR

La figura 1 presenta los espectros  $^1\text{H}$  MAS NMR y  $^{13}\text{C}$  MAS NMR para las mezclas Ultrasil-VN3/CEB y Mesosil-A2/CEB extraídas con tolueno.

Los espectros para la mezcla extraída Ultrasil-VN3/CEB exhiben señales estrechas que pueden prácticamente superponerse a aquellas para el caucho solo. Por otra parte los espectros para la mezcla extraída Mesosil-A2/CEB muestran señales con pérdida de resolución y considerablemente amplias, indicando mayor inmovilización de las cadenas de caucho unidas a la sílice lo cual podría deberse a un anclaje de las cadenas en los mesoporos de la sílice.

La comparación de los espectros  $^{13}\text{C}$  MAS NMR y  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR conduce a las mismas conclusiones. En la figura 2 puede verse que los dos espectros son muy similares para la mezcla Ultrasil-VN3/CEB, pero muy diferentes en el caso de la mezcla.

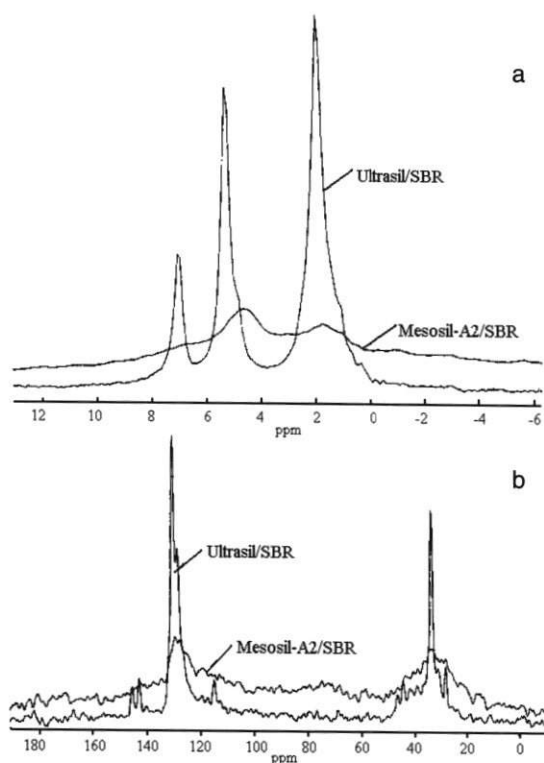


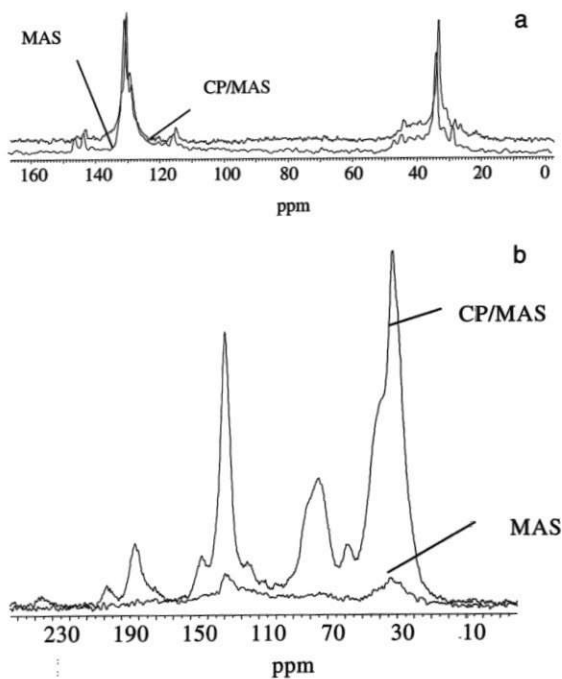
Figura 1 Espectros  $^1\text{H}$  MAS NMR (a) y  $^{13}\text{C}$  MAS NMR (b) para las mezclas Ultrasil-VN3/CEB y Mesosil-A2/CEB extraídas con tolueno (SBR: CEB, caucho estireno-butadieno)

Mesosil-A2/CEB. El aumento en la intensidad y la mejor resolución de los picos del espectro CP/MAS NMR para la mezcla Mesosil-A2/CEB se debe a la mayor inmovilización de las cadenas de caucho, facilitando la transferencia de polarización del hidrógeno al  $^{13}\text{C}$ .

#### Medidas de tasas de polarización cruzada en $^{13}\text{C}$ NMR [8]

En estos experimentos los tiempos  $T(\text{CH})$  necesarios para conseguir la máxima magnetización de  $^{13}\text{C}$  se determinaron para dos señales alrededor de 132 y 34 ppm en las mezclas Ultrasil-VN3/CEB y Mesosil-A2/CEB, extraídas con tolueno (tabla 4). Estos tiempos están relacionados con las constantes de polarización cruzada. Ellos son en promedio 3,4 veces más cortos para Mesosil-A2/CEB que para Ultrasil-VN3/CEB, lo cual indica una rigidez mayor de las cadenas en el caso de la mezcla Mesosil-A2/CEB.





**Figura 2** Espectros  $^{13}\text{C}$  MAS NMR y  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR para la mezcla Ultrasil-VN3/CEB (a) y la mezcla Mesosil-A2/CEB (b)

**Tabla 4** Tiempos (CH) para señales en  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR de las mezclas extraídas Ultrasil-VN3/CEB y Mesosil-A2/CEB

Mezcla extraída	Posición de la señal (ppm)	T(CH) (ms)
Ultrasil-VN3/CEB	131,9600	0,8631
	34,8000	0,6130
Mesosil-A2/CEB	131,5600	0,2716
	34,0100	0,1723

**Tabla 5** Resultados de las medidas de desfaseamiento dipolar (o desacoplamiento retardado) en  $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR)

$t_e$ ( $\mu\text{s}$ )	Mesosil-A2/CEB extraída				Ultrasil-VN3/CEB extraída			
	$Q^4$		$Q^3$		$Q^4$		$Q^3$	
	$I_t$	%DIt	$I_t$	%DIt	$I_t$	%DIt	$I_t$	%DIt
0	339	0,0	300	0,0	314	0,0	343	0,0
250	280	17,4	237	21,0	300	4,7	285	16,9
500	192	43,4	160	46,7	220	30,0	198	42,3

**Medidas de desfaseamiento dipolar (o desacoplamiento retardado) en  $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR [9]**

Para las mezclas Ultrasil-VN3/CEB y Mesosil-A2/CEB, extraídas con tolueno, se realizaron medidas de la señal FID en función de un aumento en el tiempo de espera. De esta manera puede seguirse la disminución de las señales  $Q^4$  y  $Q^3$  para  $^{29}\text{Si}$  en función del tiempo de espera. Una disminución rápida significa que la transferencia de polarización  $^1\text{H} \leftrightarrow ^{29}\text{Si}$  es eficiente y por tanto que los dos núcleos están cercanos entre sí e interaccionando. La tabla 5 muestra la variación en intensidad  $I_t$  para las señales  $Q^4$  y  $Q^3$  con tiempo de espera  $t_e$  y el porcentaje de disminución en intensidad (%DI<sub>t</sub>) para cada señal expresado como:  $(I_0 - I_t) \times 100/I_0$ .

La tasa de disminución de  $Q^4$  es más lenta para la mezcla Ultrasil-VN3/CEB que para la mezcla Mesosil-A2/CEB, lo cual muestra que la sílice mesoporosa Mesosil-A2. Con relación a la señal  $Q_3$ , correspondiente a los  $^{29}\text{Si}$  con un grupo OH, la presencia de protones cercanos al silicio no permite establecer una diferencia importante en cuanto a la interacción de la sílice con el caucho, basada en la tasa de disminución de esta señal, ya que se obtienen tasas de disminución de la señal  $Q^3$  similares para las dos sílices.

**Resultados de las pruebas mecánicas para las muestras de CEB reforzado y vulcanizado**

Estos resultados se muestran en las tablas 6 y 7. Comparando los resultados de los ensayos reali-

zados a la sílice mesoporosa con la sílice convencional empleada en la industria del caucho, se puede observar que, si bien se presenta un aumento en el tiempo de vulcanización, se requiere un menor torque (tabla 6), y aunque el valor de la resistencia a la tensión disminuye levemente se logra un gran aumento en el valor de la elongación y en la resistencia al rasgado (véase tabla 7). Esta mejora en las propiedades mecánicas se puede relacionar con la mayor interacción que presenta la sílice mesoporosa.

## Conclusiones

Las sílices mesoporosas preparadas con el surfactante CTMABr con ciertas propiedades específicas como tamaño de partícula fino y buena dispersión, además de alta área superficial y porosidad, pueden dar lugar a fuertes interacciones con el caucho estireno butadieno si el grado de hidratación de la sílice antes de su procesamiento es bajo. El análisis de las mezclas sílice/caucho por NMR de sólidos permitió observar una disminución más importante en la

**Tabla 6** Tiempos y torques necesarios para la vulcanización de las mezclas Ultrasil-VN3/CEB y Mesosil-A2/CEB vulcanizadas

Nombre de la muestra	T. máx (min)	Reometría de vulcanización a 150 °C						T <sub>90</sub> (min)	S (dNm)
		S (dNm)	T. fin (min)	S (dNm)	T <sub>Scorch</sub> (min)	S (dNm)			
Ultrasil-VN3/CEB	15,50	12,69	30,00	12,63	4,01	2,60	8,56	11,57	
Mesosil-A2/CEB	29,48	7,43	30,00	7,42	5,28	2,72	17,24	6,85	

T. máx = Tiempo máximo.

T. fin. = Tiempo final.

T<sub>90</sub> = Tiempo para lograr el 90% de vulcanización.

S = Torque

**Tabla 7** Resultados de los ensayos de resistencia a la tracción, resistencia al desgarre, abrasión y dureza de las mezclas Ultrasil-VN3/CEB y Mesosil-A2/CEB vulcanizadas

Nombre de la muestra	Dureza Shore A Promedio	Abrasión mm <sup>2</sup>	Tensión		Desgarre	
			E. máx (N/mm)	D en E. máx (%)	F <sub>m</sub> N/mm	E <sub>Fmáx</sub> mm
Ultrasil-VN3/CEB	52,50	196,48	8,33	699,78	20,08	2,34
Mesosil-A2/CEB	47,70	277,74	7,16	947,61	24,86	2,25

E. máx = Esfuerzo al 100%.

D en E. máx = Deformación en el esfuerzo máximo.

F<sub>m</sub> = Fuerza máxima/L.

E<sub>Fmáx</sub> = Alargamiento en la fuerza máxima

movilidad de las cadenas del caucho cuando este se carga con tal sílice mesoporosa que cuando se hace con la sílice precipitada UltrasilVN3, comúnmente utilizada como carga reforzante del caucho.

Es necesario evaluar las ventajas que presenta el reforzamiento del CEB con la sílice mesoporosa como el menor torque requerido para la vulcanización y la mejora en las propiedades mecánicas mencionadas anteriormente, contra la desventaja de requerir mayor tiempo para su vulcanización.

Sería de interés en futuros trabajos hacer una evaluación de la influencia del grado de hidrofiliidad y contenido de grupos silanol de una sílice mesoporosa en el reforzamiento del caucho estireno butadieno.

### Agradecimientos

El proyecto se realizó gracias al apoyo financiero del Comité para el Desarrollo de la Investigación de la Universidad de Antioquia, (CODI).

### Referencias bibliográficas

1. Payne, A. R. y Krauss, G. Reinforcement of Elastomers. Interscience: New York, 1965.
2. Mc Brierty, V. J. y Packer, K. J. Nuclear Magnetic Resonance in Solid State Polymers. Cambridge University Press: Cambridge, 1993. p. 272.
3. Cohen Addad, J. P. et al. "Gel-like behaviour of polybutadiene/carbon black mixtures: NMR and swelling properties". En: Polymer. Vol. 37. No. 19. p. 4.235. 1996.
4. Sotta, P. et al. "Effect of residual dipolar interactions on the NMR relaxation in cross-linked elastomers". En: Macromolecules. Vol. 29. No 19. p. 6.222. 1996.
5. Leisen, J. et al. "1H NMR relaxation studies of cured natural rubbers with different carbon black fillers". En: Rubber Chemistry Technology. Vol. 72. p. 1. 1999.
6. Dutta, N.K. et al. "High resolution solid state NMR investigation of the filler-rubber interaction". En: Polymer. Vol. 35. p. 4.293. 1994.
7. Azizi, S. et al. "Study by 1H NMR of motion time correlation of monomer units on polymer/solid interface: Application to PEO grafted on sílice". En: Polymer. Vol. 41. No. 15. p. 5.921. 2000.
8. Axelson, D.E. "Carbon-13 Solid State NMR of semicrystalline polymers". En: High resolution NMR spectroscopy of synthetic polymers in bulk. Cap. 5. p. 157-225. Edited by Komoroski, R. A. VCH Publishers. 1986.
9. Komoroski, R. A. "Principles and General Aspects of High Resolution NMR of Bulk Polymers". En: High resolution NMR spectroscopy of synthetic polymers in bulk. Cap. 2. pp. 19-61. Edited by Komoroski, R. A. VCH Publishers. 1986.
10. Beck, J. S. et al. "A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates". En: J. Am. Chem Soc. Vol. 114. p. 10.834. 1992.
11. Monnier, A. et al. "Cooperative formation of inorganic-organic interfaces in the synthesis of sílicete mesostructures". En: Science. Vol. 261. p. 1.299. 1993.
12. Landmesser, H. et al. "Interior surface hydroxyl groups in ordered mesoporous sílicetes". En: Solid State Ionics. Vol. 101. p. 272. 1997.