

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



TESIS

**NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE PIROGÉNICA MODIFICADA CON POSS PARA REFUERZO
DE UN CO-POLÍMERO SBS**

Que para obtener el título de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Presenta:
Ing. Josué Alejandro Sánchez Ojeda
G06070751

Director de Tesis:
Dr. José Luis Rivera Armenta

Cd. Madero, Tamaulipas

Noviembre 2018



Cd. Madero, Tams., a 27 de Noviembre de 2018

OFICIO No.: U1.259/18

ÁREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN
DE TESIS

ING. JOSUÉ ALEJANDRO SÁNCHEZ OJEDA
No. DE CONTROL G06070751
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE PIROGÉNICA MODIFICADA CON POSS PARA REFUERZO DE UN CO-POLÍMERO SBS "

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DR.	JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
SECRETARIO:	DRA.	BEATRIZ ADRIANA SALAZAR CRUZ
VOCAL:	DR.	HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR
SUPLENTE:	DRA.	NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
DIRECTOR DE TESIS :	DR.	JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
CO-DIRECTORA:	DRA.	BEATRIZ ADRIANA SALAZAR CRUZ

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE
EXCELENCIA EN EDUCACIÓN TECNOLÓGICA*
"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

DR. JOSE AARON MELO BANDA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo
Minuta

JAMB*MIAQ*mdcoa*



Av. 1° de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz Col. Los Mangos
C.P. 89440, Cd. Madero, Tam. Tels. (833) 357 48 20, e-mail: itcm@itcm.edu.mx,
www.itcm.edu.mx

El éxito depende de la preparación previa, y sin ella seguro que llega el fracaso (Confusio). Esta frase resume lo conseguido en este proyecto de tesis gracias al apoyo y esfuerzo de todo un equipo de personas para que esto se llevara a cabo. Sería injusto no darles el crédito que les corresponde, a los responsables de que este trayecto pudiera culminar de tan grata manera.

Primeramente un agradecimiento especial con Dios por ponerme en el camino con las personas adecuadas, y que me hiciera aprender de ello para ser un mejor ser humano del que ya era.

Posteriormente a los seres que les debo lo que soy, mi más sincero gracias a mis padres. Ustedes saben todo lo que significan para mí. Papá gracias por enseñarme el buen camino, aprender de ti a cumplir mis metas, a reconocer mis errores y el siempre ver por los demás, apoyarme siempre que lo necesite en toda mi carrera sin tener un reproche tuyo y enseñarme que no hay otro rumbo más que el del esfuerzo constante. Mamá gracias por tus cuidados hacia mi persona en todo momento, por hacerme alguien de bien, por mostrarme a amar a Dios, por estar conmigo cuando estaba enfermo o triste, por apoyarme al igual que mi padre en momentos difíciles de mi vida, gracias por derrotarte nunca y ser la mujer fuerte que siempre he admirado. El logro de este objetivo más en mi vida es fruto de la formación y el amor que los dos me dieron siempre, no podría estar más satisfecho que lo que soy gracias a ustedes.

A mis compañeros de maestría por su apoyo, dedicación que juntos pusimos para lograr este objetivo, siempre aprendemos algo de las personas que pasan por nuestra vida.

A mis queridos formadores educativos en este nivel académico, Maestra Yolanda gracias por sus sabios consejos siempre.

Mi gran reconocimiento al apoyo incondicional del Dr. José Luis Rivera Armenta, gracias por su asesoría, su consejo, por ser parte fundamental de este logro. Admiro mucho el trabajo que realiza como Profesor, Investigador pero aún más como persona.

AGRADECIMIENTOS

Muchas gracias a mis revisores de tesis: Dra. Beatriz Salazar su apoyo como Co-Directora para este proyecto, Dr. Hugo de Alva por sus enseñanzas en el aula y Dra. Nancy Díaz por amabilidad y profesionalismo. Gracias por su tiempo y labor para la corrección técnica de esta tesis, sin ustedes no sería posible todo esto.

Gracias a todas las demás personas que hacen posible que haya llegado hasta aquí, y permitirme ser parte de sus vidas como ustedes de la mía.

Resumen

Uno de los mayores problemas para el reforzamiento de elastómeros, es la utilización del negro de humo como principal componente de sus rellenos, sin embargo, a pesar de sus notables resultados como reforzador, cuenta con una gran cantidad de contaminantes para el medio ambiente, principalmente en el campo de la industria neumática. Por lo que surge la necesidad de encontrar un tipo de refuerzo más amigable al ambiente sin restar con esto la mejora en las propiedades termomecánicas de este tipo de polímeros.

En base a lo anterior se optó por utilizar de relleno a la Sílice pirogénica, un compuesto que está teniendo un alto repunte a nivel global, por su implementación en diferentes campos y como matriz polimérica se eligieron dos tipos de SBS por sus propiedades similares al hule natural. Para poder desarrollar un buen material se necesitaba un agente acoplante entre el relleno y el polímero, para este punto era recomendable utilizar un componente con propiedades híbridas, con una parte inorgánica para ser a fin a la sílice pirogénica y otra orgánica para las cadenas del copolímero, un Oligosilsesquioxanos Poliédricos (POSS) con tres radicales fenil.

Para la unión de estos materiales se utilizó una cámara de mezclado, en la cual la composición del POSS permaneció constante a 5 phr, se variaron las concentraciones de sílice entre 1, 3 y 5 phr, cada una con distintas velocidades de mezclado de 50 y 70 revoluciones por minuto (rpm).

Posteriormente a la obtención de los materiales se realizó la caracterización de cada uno de ellos mediante diferentes pruebas, Análisis Dinámico Mecánico, Análisis Termogravimétrico, Difracción de Rayos X, Calorimetría Diferencial de Barrido y Pruebas Tensiles (Mecánicas). Continuando con la comparación de cada uno de los materiales en las distintas pruebas para cada tipo de copolímero.

Las comparaciones realizadas para cada uno de los materiales revelaron resultados interesantes, como que las propiedades del SBS sí mejoraron para algunas

condiciones de concentración y de mezclado, además que después de terminado este proyecto se encontraron diversas áreas de oportunidades para el desarrollo futuro de un buen reforzador para este tipo de elastómeros, partiendo de que es una forma poco costosa, considerando el proceso que se lleva a cabo para obtener los compositos, mostrando mejores resultados en los copolímeros, por lo que puede esperarse que sea aplicado en la industria neumática a largo plazo.

Abstract

One of the biggest problems for the reinforcement of elastomers, is the use of carbon black as the main component of their fillers, however, despite its remarkable results as a reinforcer, it has a large amount of pollutants for the environment, mainly in the field of pneumatic industry. So, the need arises to find a type of reinforcement friendlier to the environment without subtracting this improvement in the thermo-mechanical properties of this type of polymers.

Based on the above, the best choice was to use pyrogenic silica, a compound that is having a high global recovery, for its implementation in different fields and as a polymeric matrix two types of SBS were chosen because their properties are like natural rubber. To be able to develop a good material, a coupling agent was needed between the filler and the polymer, for this point it was advisable to use a component with hybrid properties, with an inorganic part to be compatible to the pyrogenic silica and an organic part for the copolymer chains, a Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS) with three phenyl radicals.

For the union of these materials, a mixing chamber was used, in which the composition of the POSS remained constant at 5 phr, the silica concentrations were varied between 1, 3 and 5 phr, each one with different mixing speeds of 50 and 70 revolutions per minute (rpm).

After obtaining the materials, the characterization of each one was by different tests, Dynamic Mechanical Analysis, Thermogravimetric Analysis, X-Ray Diffraction, Differential Scanning Calorimetry and Tensile (Mechanical) Tests. Continuing with the comparison of each of the materials in the different tests for each type of copolymer.

The comparisons made for each of the materials revealed interesting results, such as that the SBS properties did improve for some concentration and mixing conditions, and that after finishing this project, different areas of opportunities were found for the future development of a good reinforcer for this type of elastomers, since it is a very

inexpensive way, considering the process that is carried out to obtain the composites, showing better results in the copolymers, so it can be expected to be applied in the pneumatic industry in the long term .

Índice de Contenido

INTRODUCCIÓN	17
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO	19
1.1 Antecedentes	20
1.2 Copolímero SBS, composición y estructura química	25
1.2.1 Síntesis química del SBS	27
1.2.2 Propiedades	29
1.2.3 Aplicaciones	31
1.2.3.1 Membranas impermeables	31
1.2.3.2 Calzado	31
1.2.3.3 Adhesivos	31
1.3 Reforzamiento de Elastómeros	31
1.3.1 Tipos de Relleno	32
1.3.2 Mezclado y Dispersión	34
1.4 Sílice Pirogénica	35
1.4.1 Aplicaciones	36
1.4.2 Método de Preparación	36
1.5 POSS (Oligosilsesquioxanos Poliédricos)	38
1.5.1 Nanocompuestos POSS-Base polimérica	39
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA	43
2.1 Materiales	44
2.1.1 Copolímero SBS Solprene® 416	44
2.1.2 Copolímero SBS Calprene® 501	45
2.1.3 Sílice pirogénica Sigma Aldrich®	46
2.1.4 Trisilanol-isobutil-POSS Hybrid Plastics®	47

2.1.5 Trisilanol-fenil-POSS Hybrid Plastics®	49
2.2 Procedimiento de preparación de los materiales	50
2.2.1 Preparación de nanocompuestos de SBS 416 y SBS 501 con Sílice pirogénica modificada con POSS	50
2.3 Técnicas de Caracterización	52
2.3.1 Análisis Mecánico Dinámico (DMA)	52
2.3.1.1 Aplicaciones	54
2.3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)	56
2.3.2.1 Aplicaciones	57
2.3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	59
2.3.4 Pruebas Tensiles	60
2.3.4.1 Prueba de Tensión Uniaxial	60
2.3.4.2 Relación tensión y esfuerzo	62
2.3.4.3 Módulo de Young E	64
2.3.5 Difracción de Rayos X (DRX)	64
2.3.5.1 Principios fundamentales de DRX	64
2.3.5.2 Funcionamiento de un Difractómetro de Rayos X	65
2.3.5.3 Aplicaciones	66
2.3.5.4 Fortalezas y limitaciones del DRX	66
2.4 Diseño de experimentos	66
CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	68
3.1 Preparación del composito SBS/Sílice-POSS en la cámara de mezclado	69
3.2 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)	81
3.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)	97

3.4 Difracción de Rayos X de los materiales SBS/POSS-Sílice	96
3.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	106
3.6 Pruebas Tensiles (Mecánicas)	110
CONCLUSIONES	114
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120

Índice de Figuras

Figura	Página
1.1 Estructuras telebloque radial y lineal de los copolímeros SBS	25
1.2 Reacción de Polimerización	27
1.3 Formación de copolímero activo	28
1.4 Cadena aniónica	28
1.5 Obtención del SBS	29
1.6 Preparación de Sílice Pirogénica	37
1.7 Estructuras de moléculas de silsesquioxano. (b)-(i) T8, (b)-(ii) T10, (b)-(iii) T12	38
1.8 Esquema de la incorporación del Relleno con POSS a la matriz polimérica	41
1.9 Estructura química de nanocompuestos de POSS-Base polimérica. (a) Norbornil-POSS copolímeros; (b) Siloxano-POSS copolímeros; (c) Metacrilato-POSS copolímeros y (d) Estireno-POSS copolímeros	42
2.1 Estructura química del Trisilanol-isobutil, POSS	48
2.2 Estructura química del Trisilanol-fenil, POSS	50
2.3 Cámara de mezclado Plasti-Corder	51
2.4 Comportamiento Senoidal para materiales 100% elásticos o viscosos	53
2.5 Comportamiento Senoidal para materiales viscoelásticos.	53
2.6 Relación entre esfuerzo/tensión y $\tan \delta$.	54
2.7 Gráfica del barrido realizado a un adhesivo.	55
2.8 Efecto de la frecuencia en el Módulo y Tg del Poli-Etilen-Tereftalato (PET)	55
2.9 Medición de transiciones secundarias en Vinil Ester.	56
2.10 Representación de los ejes para un Análisis Termogravimétrico	57

2.11 Curva TGA del Carbonato de Calcio de 100 a 900°C.	58
2.12 Curva de TGA del Carbonato de Sodio en un Q600.	58
2.13 La relación de la Tg con el grado de polimerización muestra la Tg crítica donde el material desarrolla propiedades poliméricas.	60
2.14 Muestras estándares para pruebas de tensión.	61
2.15 Esquema que muestra a) Equipo de apriete mecánico y b) De sistema hidráulico.	62
2.16 Relación Esfuerzo-Tensión bajo una carga de tensión uniaxial.	63
3.1 SBS 411 a 230°C, 100rpm y 5phr de Sílice y POSS respectivamente.	72
3.2 SBS 411 a 210°C, 100rpm y 5 phr de Sílice y POSS respectivamente.	73
3.3 SBS 411 a 190°C, 100rpm y 5phr de Sílice y POSS respectivamente.	73
3.4 SBS 416 con 5phr Sílice, 5phr POSS, 190°C y 100rpm	74
3.5 SBS 416 con 3phr Sílice, 5phr POSS, 190°C, 100rpm	74
3.6 SBS 416 con 1phr Sílice, 5phr POSS, 190°C, 100rpm	75
3.7 SBS 416 con relleno de Sílice 5phr y POSS 5phr, prensado	75
3.8 Copolímero SBS 416 después de ser compactado en la Prensa.	77
3.9 Material SBS 416 con 5 phr de POSS y relleno de 3 phr de Sílice	78
3.10 Material SBS 416 con 5 phr de POSS y relleno de 1 phr de Sílice	78
3.11 Materiales obtenidos del SBS 416, con POSS y Sílice.	79
3.12 Grafica de torque (Nm) con respecto al tiempo (min) Material compuesto de SBS 416-POSS(5phr)-Sílice(3phr), 50 rpm, 65°C y 20min	80
3.13 Grafica de torque (Nm) con respecto al tiempo (min) Material compuesto de SBS 501-POSS(5phr)-Sílice(3phr), 50 rpm, 130°C y 20min	81
3.14 DMA TA Instruments Q800 empleado para realizar la técnica.	82

3.15 DMA de SBS 416 sin relleno mostrando su módulo de almacenamiento y Tan Delta, respecto a la temperatura.	83
3.16 DMA comparativo del módulo de pérdida, para las diferentes concentraciones de Sílice y velocidades de mezclado en un SBS 416.	85
3.17 DMA comparativo del módulo de almacenamiento, para las diferentes concentraciones de Sílice y velocidades de mezclado en un SBS 416.	86
3.18 DMA comparativo de la Tan Delta, para las diferentes concentraciones de Sílice y velocidades de mezclado en un SBS 416.	88
3.19 DMA de SBS 501 sin relleno mostrando su módulo de almacenamiento y Tan Delta, respecto a la temperatura.	91
3.20 DMA comparativo del módulo de pérdida, para las diferentes concentraciones de Sílice y velocidades de mezclado en un SBS 501.	92
3.21 DMA comparativo del módulo de almacenamiento, para las diferentes concentraciones de Sílice y velocidades de mezclado en un SBS 501.	93
3.22 DMA comparativo de la Tan Delta, para las diferentes concentraciones de Sílice y velocidades de mezclado en un SBS 416.	95
3.23 TGA TA Instruments Model Q600	98
3.24 Curva TGA del %Peso respecto a la temperatura y la derivada(%Peso/°C) respecto a la temperatura del POSS utilizado.	99
3.25 TGA comparativo de los materiales obtenidos de SBS 416-POSS-Sílice y SBS 416 puro, graficando el %peso con respecto a la temperatura.	100
3.26 TGA comparativo de los materiales obtenidos de SBS 416-POSS-Sílice y SBS 416 puro, graficando la derivada(%peso/temp) con respecto a la temperatura.	101
3.27 TGA comparativo de los materiales obtenidos de SBS 501-POSS-Sílice y SBS 501 puro, graficando el %peso con respecto a la temperatura.	103
3.28 TGA comparativo de los materiales obtenidos de SBS 501-POSS-Sílice y SBS 501 puro, graficando la derivada(%peso/temp) con respecto a la temperatura.	104

3.29 Difractograma comparativo de los materiales con relleno obtenidos del SBS 416 y SBS 501 con POSS y Sílice pirogénica con concentraciones de 5phr y 1phr a 50 rpm y 70 rpm respectivamente.	106
3.30 Equipo utilizado para el análisis de Calorimetría Perkin Elmer DSC 80000.	107
3.31 Curvas de DSC del SBS 416 puro y con las diferentes concentraciones de relleno.	109
3.32 Curvas de DSC del SBS 501 puro y con las diferentes concentraciones de relleno.	110

Índice de Tablas

Tabla	Página
1.1 Valores típicos del SBS (VECTOR 8508 de Dexco Polymers LP, de la empresa Dow-ExxonMobil)	30
1.2 Principales grados de Negro de humo	32
1.3 Especificaciones Físicas de la Sílice pirogénica	35
2.1 Propiedades técnicas del Solprene 416	44
2.2 Propiedades técnicas del Calprene 501	46
2.3 Propiedades técnicas de la sílice pirogénica	46
2.4 Propiedades del Trisilanol-isobutil POSS	48
2.5 Propiedades del Trisilanol-fenil POSS	49
2.6 Relaciones dimensionales de las muestras para pruebas de tensión usadas en diferentes países	61
2.7 Diseño de experimentos	67
3.1 Resultados de los cálculos para los diferentes compositos SBS/POSS-SiO ₂	70
3.2 Resultados de Temperaturas observadas en los DMA de cada uno de los materiales del SBS 416 y los módulos de almacenamiento y pérdida a 25°C	89

3.3 Tan Delta del SBS 416 y los demás materiales elaborados a 0°C y 60°C	90
3.4 Resultados de Temperaturas observadas en los DMA de cada uno de los materiales del SBS 501 y los módulos de almacenamiento y perdida a 25°C	96
3.5 Tan Delta del SBS 501 y los demás materiales elaborados a 0°C y 60°C	97
3.6 Datos de los termogramas para los compositos del SBS 416	102
3.7 Datos de los termogramas para los compositos del SBS 501	104
3.8 Tensiles del SBS 416 puro y con las diferentes concentraciones de sílice y 5phr de POSS	110

Índice de Ecuaciones

Ecuación	Página
2.1 Ecuación del esfuerzo de ingeniería	63
2.2 Ecuación de la tensión de ingeniería	63
2.3 Ecuación de la Ley de Hook	64
3.1 Masa en gramos del POSS a 5 phr	69
3.2 Masa en gramos de la Sílice pirogénica a 5phr	69
3.3 Volumen en cm ³ del SBS utilizado	69
3.4 Volumen en cm ³ del POSS utilizado	70
3.5 Volumen en cm ³ de la Sílice pirogénica utilizada	70
3.6 Porcentaje de llenado en la cámara	70
3.7 Masa en gramos de la Sílice pirogénica a 3 phr	70
3.8 Masa en gramos de la Sílice pirogénica a 1 phr	70
3.9 Razón de cambio del diferencial de torque respecto el tiempo	80
3.10 Obtención de la Tan Delta	87

Introducción

Los elastómeros son polímeros capaces de sufrir grandes deformaciones cuando se les somete a esfuerzos relativamente bajos. Se pueden dividir a los elastómeros o hules en dos categorías: 1) hule natural, derivado de ciertas plantas y 2) polímeros sintéticos producidos por procesos químicos.

Para que un polímero exhiba propiedades elastoméricas debe de ser amorfo y su temperatura de procesamiento debe de estar arriba de la de transición vítrea. Si se encuentra debajo de esta temperatura, el material es duro y quebradizo. Arriba de esta temperatura, el polímero está en un estado “ahulado”. (Stephen L. Harp, 2016) Durante la Segunda Guerra Mundial, los japoneses cortaron el suministro de hule natural, que iba del sudeste de Asia a Estados Unidos. El hule sintético Buna-S se empezó a producir a gran escala en América. El gobierno federal prefirió usar el nombre GR-S (hule-estireno de gobierno) en lugar de Buna-S (nombre alemán). Hacia 1944, Estados Unidos sobrepasó a Alemania en la producción de SBR (hule estireno-butadieno) en proporción de 10 a 1 y desde la década de los sesenta, la producción mundial de hule sintético excedió a la de los hules naturales.

El SBR (Hule Estireno-Butadieno) cuando es reforzado por negro de humo y se le vulcaniza, sus características y aplicaciones son muy similares a las del hule natural. Su costo también es parecido. Una comparación cercana de sus propiedades revela que la mayoría de sus propiedades mecánicas, excepto la resistencia al desgaste, son inferiores a las del hule natural, pero su resistencia al envejecimiento por calor, al ozono, al clima y a los aceites es superior. Sus aplicaciones incluyen llantas, calzado y aislamientos de alambres y de cables. El objetivo primordial de este proyecto es reemplazar el negro de humo por nanopartículas de sílice pirogénica que consisten en esferas de dióxido de silicio obtenidas a partir de tetra-cloruro de silicio. (Revista DYNA, 2018) La producción anual supera los 12 millones de T, esperándose alcanzar los 15 millones de T en 2025. El mayor porcentaje de esa producción (70%) se destina a cubiertas para neumáticos de vehículos que alcanzan un número 2.500 millones. El resto va a

distintos productos de goma, plásticos, tintas o revestimientos. Se calcula que son necesarios 2,5 Kg de hidrocarburo quemado para producir 1 Kg de negro de humo.

El reforzamiento del copolímero SBS con la sílice pirogénica por sí sola no es posible llevarse a cabo, por lo que es necesario utilizar un agente acoplante que sea afín con la materia orgánica en este caso, el elastómero y la materia inorgánica, la sílice pirogénica. El agente acoplante a utilizar para este proyecto será un oligosilsesquioxano poliédrico (POSS Siglas en inglés), en el cual inicialmente se utilizó con radicales isobutil y posteriormente se cambió por radicales feniles, por cuestiones del proveedor.

Existe evidencia documentada de resultados positivos de la combinación de la sílice pirogénica y POSS (debido a su afinidad con la materia orgánica e inorgánica), en el reforzamiento de hules de silicón con alta temperatura de vulcanizado, es viable utilizar esta misma combinación ahora para hules SBS y tener un registro de su comportamiento térmico, mecánico y estructural. Por lo que el objetivo general de este proyecto es preparar un material compuesto por un copolímero SBS (lineal o radial) con POSS y sílice pirogénica, y su posterior caracterización y análisis de los resultados.

CAPÍTULO I.

MARCO TEÓRICO

1.1 Antecedentes

Mohapatra y col. (2015) del Indian Institute of Technology Kharagpur, estudiaron al cardanol (Fenol, principal componente de la cáscara de la india) como injerto del hule natural para potenciar la dispersión del relleno de sílice en la matriz polimérica. Las propiedades físico-mecánicas del hule natural con cardanol (CGNR) vulcanizado fueron mejor que las del hule natural (NR) vulcanizado. La fuerza de tensión, la resistencia al desgarre, la resistencia a la abrasión y compresión fueron mejores para el CGNR vulcanizado. El análisis de fractura a través de su estudio por FESEM (microscopio electrónico de barrido de emisión de campo), concluye que el CGNR vulcanizado tiene mejores propiedades de tensión y una menor pérdida de abrasión comparado con el NR vulcanizado con rellenos similares de sílice. El estudio de la dispersión por HRTEM demuestra un mejor esparcimiento del relleno de sílice en un CGNR en comparación con el NR. En conclusión, el cardanol actúa como un potenciador de la dispersión del relleno de sílice en la matriz polimérica.

La Empresa CABOT (2014) utilizó como refuerzo a la sílice pirogénica en los hules de silicón, dando como resultado un mejor rendimiento en sus propiedades mecánicas, como la fuerza de tensión, la elongación, su módulo y dureza. Una innovación patentada por la empresa CABOT en el 2014. Su artículo muestra que cuando existe mayor porcentaje de sílice pirogénica, mejor fue su rendimiento. Se probó hasta un 25% con respecto al hule de silicón. A la sílice se le colocó de agente de acoplamiento el hexa-metil-di-siloxano (HMDZ siglas en inglés). Se obtuvieron resultados ópticos, mecánicos y tensiles favorables para la prueba. Se utilizó una composición del HMDZ de 8.5, 12 y 20 gramos para velocidades 50 y 150 RPM de mezclado, obteniendo resultados distintos para las pruebas ópticas, dando como óptimos una cantidad mediana de HMDZ y una velocidad alta de mezclado. Para las pruebas mecánicas se tuvieron resultados favorecedores dependiendo la propiedad que se estuviera evaluando. Para la dureza es mejor manejar bajas concentraciones del agente y baja velocidad de mezclado. Para la elongación sin embargo es preferible una composición intermedia y una velocidad alta de

mezclado. Por último, para la fuerza de tensión es mejor utilizar una composición alta del agente y una velocidad baja de mezclado.

Kapgate y col. (2014), estudiaron el efecto del silano integrado a la sílice derivado por Sol-Gel in situ sobre las propiedades del hule de nitrilo (NBR). La sílice fue creciendo por Sol-Gel en el hule de nitrilo en presencia de variadas cantidades de silano acoplado al agente γ -mercaptopropil-trimetoxi, silano antes del proceso de vulcanización. Estudios morfológicos revelaron una dispersión más uniforme de la sílice cuando es generada in situ por el método Sol-Gel, comparada con sílice adherida de manera externa. También se confirmó la mejora en las propiedades físico-mecánicas, estabilidad térmica y mejor procesabilidad en el hule con relleno de sílice in situ.

Chuayjuljit y col. (2012), estudiaron un relleno rico en sílice (Piedra de cerámica) para el reforzamiento de hule natural. El objetivo de esta investigación fue verificar la posibilidad de usar la piedra de cerámica como un relleno alternativo para hules naturales vulcanizados. La piedra de cerámica ha sido considerada aquí como un relleno útil por su alto contenido de sílice, bajo costo y su disponibilidad inmediata. Cuatro diferentes preparaciones de piedra de cerámica que difieren en el tamaño de partícula fueron evaluadas. Las propiedades mecánicas del hule natural vulcanizado fueron mejoradas por la adición del experimento con el tamaño de partícula más pequeño de piedra de cerámica, en un óptimo nivel de composición de 30% para todas las propiedades a excepción de la dureza. En cuanto a los demás tamaños de partículas utilizados, no mejoraron las propiedades mecánicas, su incorporación no deterioró significativamente la fuerza del hule, y pueden ser usados como rellenos inactivos en formulaciones del hule.

Chen y col. (2011), conjuntamente estudiaron el efecto sinérgico entre oligosilsesquioxanos poliédricos (POSS) y sílice pirogénica en la estabilidad térmica y propiedades mecánicas para hules de silicón vulcanizables a temperatura ambiente. En esta prueba se utilizó la misma sílice pirogénica, ahora con un

oligómero de silsesquioxanos poliédricos con di-vinil-hexa[(tri-metoxi-silil) étil] (DVPS). Como resultado se obtuvo un nuevo hule de silicón vulcanizado reforzado, al cual se le realizaron pruebas de espectrometría de infrarrojo, estabilidad térmica, microscopía por SEM. Dando como resultado mejores propiedades mecánicas y de estabilidad térmica, además de una mejor dispersión de la sílice pirogénica. Haciendo hincapié que los resultados dieron positivos, se obtuvieron de manera sinérgica por parte del agente acoplante, POSS y la sílice pirogénica.

Illescas y col. (2010), formaron nanocompuestos híbridos utilizando como base polimérica el Copolímero Polioximetileno (POM) y 4 diferentes tipos de nanopartículas de POSS, se estudiaron contenidos de 2.5% y 5% en masa. El POSS fue incorporado directamente sobre el mezclado en punto de fusión. La copolimerización ha sido tradicionalmente el enfoque preferido utilizado para formar nanocompuestos de polímeros-POSS, debido a que se reduce la posibilidad de inmiscibilidad con la matriz polimérica. Sin embargo, nanopartículas de POSS mezcladas en la fusión del polímero pueden mejorar también las propiedades termomecánicas de algunos polímeros. Se obtuvieron diferentes morfologías dependiendo del tipo de POSS que se utilizó. Glicidilisobutil-POSS (GI-POSS) y Octaisobutil-POSS (O-POSS), ambos exhibieron sub-micro y micro inclusiones, las cuales incrementaron su tamaño al incrementar el porcentaje de POSS adicionado. Por otro lado, el Glicidil-POSS (G-POSS) y el Trisilanol, fenil-POSS (T-POSS) aparentan estar dispersos uniformemente en la matriz de POM, probablemente a nivel molecular. Esta es una indicación clara de la miscibilidad entre estos sistemas y también que la solubilidad del POSS en POM es mejor cuando tiene un 5% en masa. G-POSS mejoró la estabilidad térmica de los sistemas. Sin embargo, la temperatura de fusión y el módulo de elasticidad tendieron a decrecer ligeramente. En cuanto al O-POSS, este produjo un efecto opuesto en la matriz. Finalmente, los sistemas con T-POSS como relleno no produjeron variaciones importantes respecto a las propiedades del Polioximetileno, aun así, se detectó la interacción entre el T-POSS y la matriz polimérica.

J. Tarrío y col. (2010), investigaron el efecto de la sílice pirogénica sobre el curado de una resina epóxica el trimetilol-propano por métodos de análisis térmico como la Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) y el Análisis Dinámico Mecánico (DMA). La sílice pirogénica utilizada en ese proyecto consistía en micro y nano partículas. La reacción de polimerización y las propiedades de los compuestos obtenidos fueron afectados por el contenido del relleno. Se observaron diferentes tendencias por los contenidos de relleno arriba y debajo del 30% en masa. El estudio de morfología confirmó que las partículas tienden a aglomerarse cuando su contenido es menos que el 30% en masa. Contenidos con un mayor porcentaje producen compuestos con buena dispersión.

Joshi y col. (2007), observaron la isoterma de cristalización de nanocompuestos de HDPE (Polietileno de Alta Densidad) /POSS (Variando la composición de POSS de 0.25 a 10% en masa) a través de la técnica de Colorimetría de Barrido Diferencial (DSC). El modelo de Avrami pudo describir satisfactoriamente el comportamiento de la isoterma de cristalización. El valor del exponente de Avrami (n) varía entre 2 y 2.5 para todos los compuestos estudiados. Para una composición dada, los valores varía con la temperatura de cristalización y se incrementaron de manera general con el contenido de POSS, arriba del 1% en masa de POSS y decrecieron después de eso. Se encontró que la presencia de POSS incrementa la velocidad de cristalización, la cual se manifestó en la incrementación del valor de la constante de velocidad de Avrami y redujo el valor de la vida media ($t_{1/2}$) de cristalización. La velocidad de cristalización obtuvo un pico con un contenido de 1% en masa de POSS y fue casi constante en porcentajes mayores de POSS. Los estudios de Difracción de Rayos-X revelaron que el POSS existe como nanocristales en la matriz de HDPE, mientras ciertas cantidades de POSS también se encuentran dispersas a nivel molecular. Se observó que solo el POSS disperso a nivel molecular actúa como agente nucleante, mientras que los nanocristales de POSS no afectan el proceso de cristalización.

Rattanasom y col. (2006), estudiaron el reforzamiento de hule natural con relleno híbrido de sílice/negro de humo. El trabajo concluyó que el contenido de sílice de 20 y 30 partes por ciento, en el relleno híbrido, mejoró sus propiedades mecánicas. La explicación es dada debido a una mejor dispersión como resultado del menor desarrollo de relleno enredado en estos hules vulcanizados. Sin embargo, la mezcla del relleno que contenía 20% de sílice es más práctica que la de 30%. Esto es debido a que a mayor cantidad de negro de humo es incorporado al hule natural más fácilmente que la sílice en la etapa inicial de mezclado.

Philips y col. (2004), en el artículo Desarrollos en nanociencia: Oligosilsesquioxanos Poliédricos (POSS)-polímeros, describieron los avances acerca de este nanocompuesto, como reforzador de materiales poliméricos. Durante los últimos 13 años prueban que su incorporación a una matriz polimérica puede resultar en mejoras significantes en una variedad de propiedades físicas y mecánicas, debido al reforzamiento a nivel molecular y a su naturaleza inorgánica con propiedades cerámicas. Un trabajo reciente ha mostrado que la forma de enlaces cruzados del POSS, puede retardar significativamente los movimientos térmicos, y al mismo tiempo ayudar a fluir al polímero a temperaturas elevadas.

Yimin Zhang y col. (2001), investigaron el efecto del negro de humo y rellenos de sílice pirogénica en mezclas de elastómeros. Los polímeros utilizados fueron el polibutadieno (PB) y el poli (isobutileno-co-p-metil, estireno)-bromado (BIMS). Los resultados muestran que el comportamiento interfacial del PB/BIMS es más sensitivo al negro de humo que a la sílice. La ampliación interfacial es significativamente más lenta, con la adición simplemente de 0.01 (fracción volumen) de relleno de negro de humo. La sílice pirogénica tiene un efecto menos pronunciado en las características interfaciales. Cuando la sílice pirogénica y el negro de humo son incorporados dentro de la capa de PB, el efecto del negro de humo es compensado por los rellenos de sílice.

1.2 Copolímero SBS, composición y estructura química

El origen de este material está en el intento de mejorar las propiedades del poliestireno (PS): El carácter frágil de este material dio lugar a la preparación de formulaciones en las que se introducen otros polímeros con el fin de mejorar sus propiedades.

La modificación del PS con un caucho (PB) tiene por objeto la mejora de su resistencia al impacto y, por lo tanto, la disminución de su fragilidad. Se comprobó que la mezcla física de los dos polímeros no producía resultados tan satisfactorios como la modificación química, por lo que se recurrió a la co-polimerización del estireno y el butadieno (J. Royo, 1985).

Dependiendo del procedimiento de polimerización, la ordenación de los monómeros en la cadena polimérica será diferente, pudiéndose obtener disposiciones al azar, alternantes o en bloque. Los copolímeros en bloque de estireno-butadieno[2-6] se obtienen cuando la polimerización se realiza en solución, y suelen presentar una estructura telebloque, formada por un bloque central de polibutadieno, a cada uno de cuyos extremos se une un bloque de poliestireno. Por eso se le denomina a este tipo de material SBS, aunque también puede presentar estructura de dibloque (SB). En la figura 1.1 se muestran las estructuras que puede tomar este copolímero, las cuales pueden ser lineales o radiales.

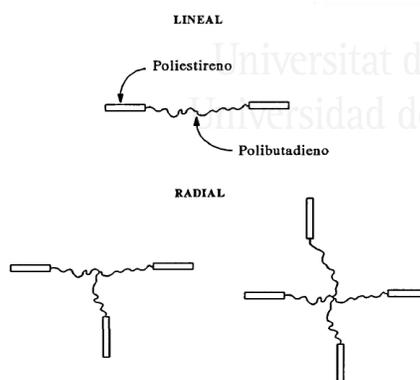


Figura 1.1. Estructuras telebloque radial y lineal de los copolímeros SBS

Debido al carácter inmiscible de los bloques de polibutadieno y de poliestireno, los copolímeros de SBS son sistemas difásicos cuya morfología está determinada, entre otros factores, por el contenido en cada monómero. En el caso de contenidos de estireno bajos, los bloques de polibutadieno forman una fase continua elastomérica, mientras que los bloques de poliestireno se asocian en dominios formando la fase discreta en forma de esferulitas (A. Bhowmick, 1988).

Los copolímeros de SBS más utilizados en la industria son aquellos que presentan una fase continua de polibutadieno en la que se encuentran inmersos los dominios de poliestireno. El efecto de esta estructura es que estos sistemas se comportan como cauchos vulcanizados, a pesar de no estarlo, pues los bloques de poliestireno asociados actúan como puntos de reticulación. Pero al mismo tiempo mantienen su carácter termoplástico, ya que cuando se supera la temperatura de transición vítrea (temperatura a la que las cadenas de polímero comienzan a tener movilidad) del poliestireno, sus bloques dejan de permanecer asociados, de manera que el material puede fluir. Es por esto que este tipo de materiales reciben el nombre de elastómeros termoplásticos.

Debido a la existencia de dos fases separadas, estos materiales presentan dos transiciones vítreas, una correspondiente al bloque de poliestireno y otra asociada al de polibutadieno. El límite de utilización a alta temperatura viene impuesto por la temperatura de transición vítrea (T_g) de las cadenas poliestirénicas, que aumenta con el peso molecular. Por otra parte, estos materiales serán flexibles y no tendrán carácter frágil siempre que la temperatura de trabajo sea superior a la T_g del polibutadieno.

Las propiedades del copolímero dependen de la proporción butadieno/estireno, del peso molecular y de la estructura.

La relación butadieno/estireno influye en la dureza, módulo de elasticidad, resistencia al desgarre y a la tracción, que mejoran al aumentar el contenido de

estireno. También influye la longitud de los bloques: si los bloques de PS tienen peso molecular excesivamente bajo, el polímero correspondiente presenta mala resistencia a la tracción. Cuando los bloques de polibutadieno tienen alto peso molecular, el material presenta mala procesabilidad. Por otra parte, la naturaleza insaturada del polibutadieno hace susceptible al polímero del ataque por ozono (V. Nostrand, 1979).

1.2.1 Síntesis química del SBS

El SBS se obtiene por medio de una polimerización aniónica viviente. Una polimerización viviente es una que tiene lugar sin reacciones de terminación, es decir, que una vez que el monómero en el reactor ha sido agotado y se ha transformado en polímero, las cadenas poliméricas aún se encuentran activas. Si se colocara más monómero dentro del reactor, se adicionaría al polímero, haciéndolo más grande.

Para obtener una cadena de poliestireno viviente se polimeriza el monómero estireno con un iniciador aniónico como el butil-litio como se muestra en la figura 1.2.

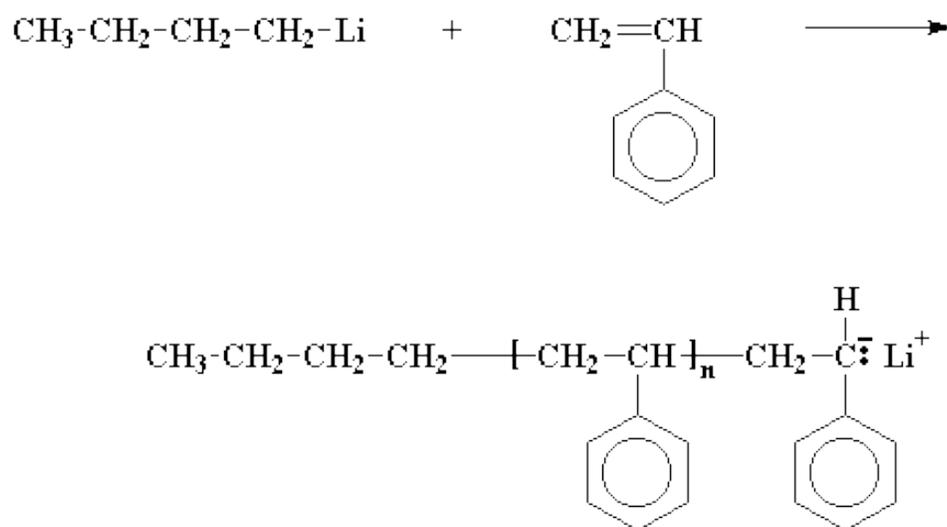


Figura 1.2 Reacción de Polimerización

En la figura 1.3 se observa como al agregar el segundo monómero (butadieno), éste se adicionará al polímero.

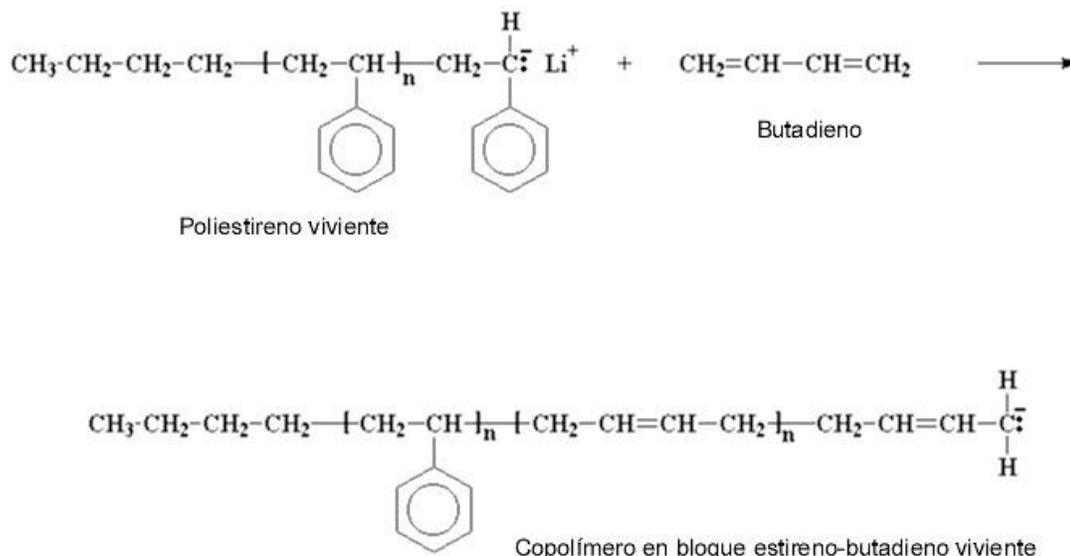


Figura 1.3 Formación de copolímero activo

Esto da un copolímero en bloque estireno-butadieno vivo. Posteriormente se le hace reaccionar con un compuesto llamado diclorodimetilsilano como la reacción en la figura 1.4.

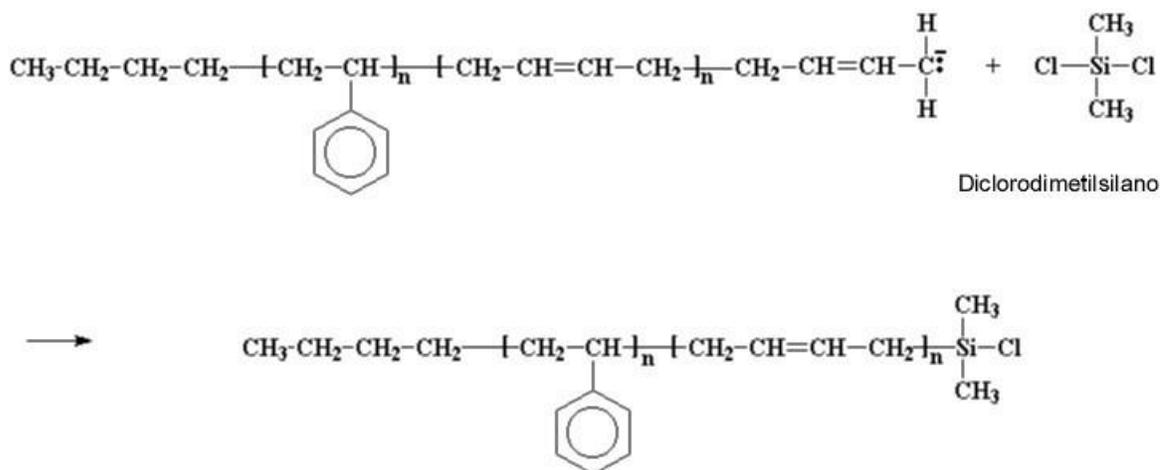


Figura 1.4 Cadena aniónica

La cadena aniónica viviente expulsa un átomo de cloro del silano y se obtiene un polímero que termina en un clorosilano para que el polímero ya no sea más viviente. Con esto se consigue que el homopolímero poliestireno viviente reaccione con el polímero terminado en clorosilano, de igual forma en que lo hizo el copolímero estireno-butadieno con el diclorodimetilsilano. Esto da el copolímero en tribloque de la forma SBS mostrado en la figura 1.5 (Universidad del Sur de Mississippi, 1995).

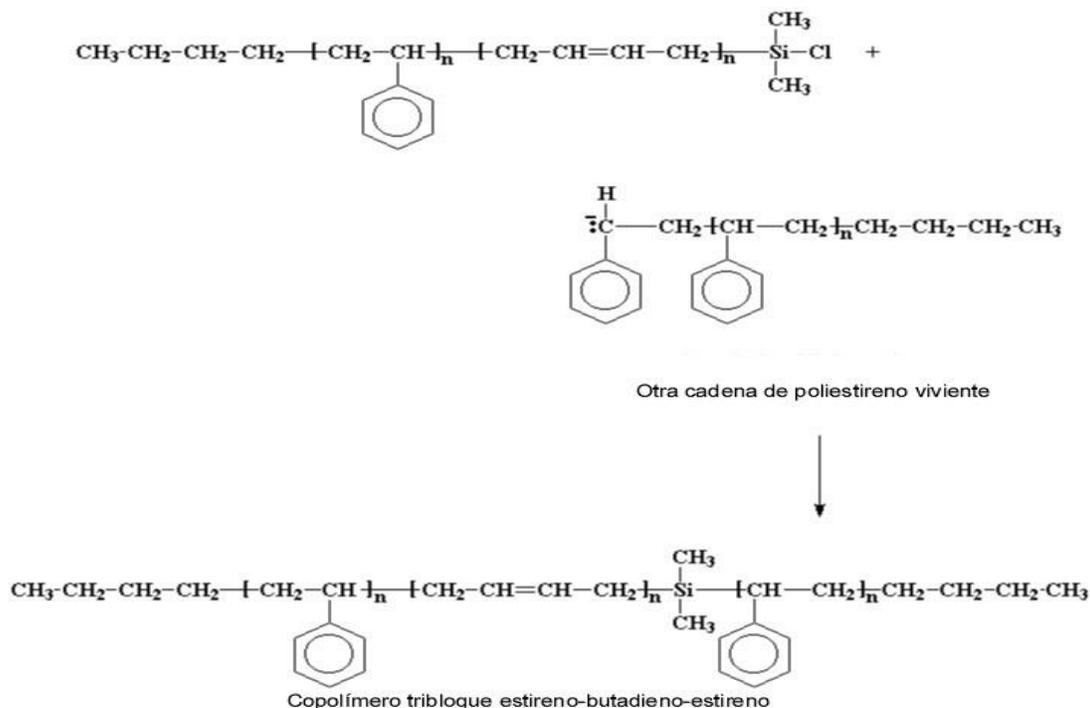


Figura 1.5 Obtención del SBS

1.2.2 Propiedades

El SBS pertenece a la clase de elastómeros termoplásticos que poseen las propiedades mecánicas del caucho a temperatura ambiente y las capacidades de procesamiento de termoplásticos en la tabla 1.1 se observan algunos valores característicos. La mayor parte de los cauchos son difíciles de procesar, porque están entrecruzados. El SBS y otros elastómeros termoplásticos son similares al caucho sin ser entrecruzados, por lo que resulta sencillo procesarlos para lograr formas útiles. Su punto de fusión varía entre los 160 y 200°C.

El SBS ofrece un excelente coeficiente de fricción superficial, poca deformación permanente, una gran resistencia a la tracción, excelente comportamiento a bajas temperaturas, procesabilidad y buenas propiedades eléctricas (Hueleva Brink, 2011).

Tabla 1.1. Valores típicos del SBS (VECTOR 8508 de Dexco Polymers LP, de la empresa Dow-ExxonMobil)

Propiedades del Polímero	Método de prueba	Unidad	Valores típicos (2)
Estireno	Método Dexco	% en peso.	29
Contenido Dibloque	Método Dexco	% en peso.	<1
Índice de fluidez (3)	ASTM D 1238	dg / min	12
Viscosidad en solución (4)	ASTM D 2196	cps	400
Volátiles	Método Dexco	% en peso.	0,4
Ceniza	ASTM D 1416	% en peso.	0,8
Propiedades físicas			
Resistencia a la tracción	ASTM D 412	PSI (MPa)	4800 (33.1)
Módulo	ASTM D 412	PSI (MPa)	530 (3.7)
Alargamiento a la rotura	ASTM D 412	%	1100
Dureza (5)	ASTM D 2240	Shore A	65
Peso específico	ASTM D 792		0.94

1.2.3 Aplicaciones

El SBS es muy adecuado para ser utilizado como material de sellado y un adhesivo en el proceso de fusión en caliente. También se utiliza ampliamente en aplicaciones como la fabricación de calzado, modificación de asfalto y lámina asfáltica, modificación de polímeros, materiales líquidos de sellado, capas o recubrimientos impermeables, cables eléctricos, componentes de automóviles, aparatos médicos, artículos de oficina y adhesivos.

1.2.3.1 Membranas impermeables

Debido a su buena resistencia a la intemperie y luz UV el SBS se utiliza para modificar asfalto, solo o en combinación de polipropileno atáctico (APP), para la fabricación de membranas impermeables para techos y azoteas. El SBS proporciona al asfalto mayor flexibilidad y resistencia al envejecimiento, a los rayos ultravioleta y al contacto con el agua (Imper Crest, 2010).

1.2.3.2 Calzado

La ventaja de constituir un elastómero termoplástico es aprovechada en la inyección de piezas complejas tales como las suelas de zapatos y zapatillas reduciendo los tiempos de curado que presentan los elastómeros que necesitan de vulcanización.

1.2.3.2 Adhesivos

Si bien puede ser utilizado solo, el SBS se puede combinar con estireno-isopreno-estireno (SIS) para elaboración del adhesivo de algunas cintas adhesivas para embalaje, mejorando notablemente sus propiedades (Universidad del Sur de Mississippi, 1995).

1.3 Reforzamiento de Elastómeros

La mayoría de las aplicaciones de hules, en especial aquellas que involucren propiedades mecánicas, requieren reforzamiento, con negro de humo o sílica precipitada como rellenos dominantes. Los rellenos que actúan como reforzamiento incrementan la viscosidad y módulo debido a un efecto hidrodinámico, aumentado por el hule ocluido con el relleno. A baja amplitud de tensión, puede haber una contribución adicional de una red entre partículas; la descompostura y reformación de esta red durante un esfuerzo cíclico, contribuye a la histéresis de los componentes del hule. Las últimas propiedades (Fuerza tensiles, desgaste, uso abrasivo, etc.) son un aspecto importante del reforzamiento, aunque la magnitud de las mejoras y los mecanismos relevantes no son entendidos siempre.

Los rellenos nanométricos muestran una gran promesa en el campo, y su potencial comercial es significativo. Sin embargo, el problema de la dispersión, encontrado en el uso de todos los rellenos reforzadores, siguen siendo un gran obstáculo para la utilización de nanopartículas en la industria del hule.

1.3.1 Tipos de Relleno

Empleado como un pigmento en la alfarería egipcia en los 4000 A.C., el negro de humo es el principal relleno de reforzamiento, capaz de impartir un amplio espectro en las propiedades de los componentes del hule. Existen más de 40 tipos de negro de humo, los más característicos se describen en la Tabla 1.2 (Hess and McDonald, 1983). El negro de humo consiste en agregados coloidales y sólidos (<math><1\mu\text{m}</math>). Cada agregado consta de muchas partículas fusionadas juntas en un grupo con arreglo aleatorio, teniendo una morfología parecida a un manojo de uvas.

Tabla 1.2. Principales grados de Negro de humo.

ASTM	Nombre genérico	Tamaño de partícula (nm)	Tamaño de agregado (nm)	Área superficial (m^2g^{-1})
N110	SAF	17±7	54±26	143

N220	ISAF	21±9	65±30	117
N330	HAF	31±13	86±44	80
N339	-	26±11	75±34	90
N351	-	31±14	89±47	75
N550	FEF	53±28	139±71	41
N660	GPF	63±36	145±74	34
N762	SRF	110±53	188±102	21
N990	MT	246±118	376±152	9

El tamaño del agregado y el área específica superficial son sumamente importantes para el reforzamiento de hules o elastómeros, como también lo es el número y arreglo de las partículas dentro de los agregados. Este último domina la estructura del negro de humo, la cual es una medida del radio del volumen efectivo del agregado más la suma de los volúmenes de las partículas primarias. El área superficial puede medirse por adsorción de un gas o una solución acuosa de surfactante (Donnet y col. 2006).

El negro de humo o negro carbón es uno de los principales 50 químicos industriales manufacturados globalmente, basado en su tonelaje anual. En el mundo su producción es de aproximadamente 18 billones de libras por años (8.1 millones de toneladas). Alrededor del 90% del negro de humo es utilizado para aplicaciones en hule, 9% es para pigmento y el restante 1% como un ingrediente esencial en cientos de diversas aplicaciones.

La sílice coloidal es una alternativa al negro de humo, sin embargo, comúnmente la diferencia de polaridad entre la sílice y los hules comunes resultan en propiedades con reforzamiento deficientes a menos que se empleen agentes acoplantes.

Potenciales ventajas de la sílice sobre el negro de humo incluyen menor resistencia al procesamiento y reduce el desgaste abrasivo (International Carbon Black Association, 2016).

1.3.2 Mezclado y Dispersión

El reforzamiento de elastómeros requiere una buena dispersión del relleno, el cual es consumido en una escala industrial mezclando en un mezclador interno o un molino de dos flechas. Este mezclado es una energía intensiva y tiene el potencial para degradar los componentes por cadena o por curado prematuro.

Durante el mezclado el relleno que se agrega debe llegar a estar uniformemente distribuido (en la escala de diez a cientos de micrómetros), el polímero es incorporado dentro de los espacios vacíos de los pellets aglomerados, y por último (el paso más difícil) los aglomerados del relleno se rompen formando distintos agregados.

A las concentraciones típicas de relleno (10-20% de fracción volumen), los agregados dispersados tienen contacto los unos con los otros, incluso si están bien distribuidos. Estos contactos pueden incrementarse después del mezclado, guiados por las interacciones de partículas entálpicas; esto es entendible debido a que se incrementa la histéresis mecánica (tendencia de un material a conservar una de sus propiedades, en ausencia del estímulo que la ha generado) del elastómero.

Los contactos suficientes de interagregación aumentarán la malla del relleno, la cual se manifiesta en un elevado módulo dinámico a bajas tensiones y, por lo menos para el negro de humo, alta conductividad eléctrica. La re-aglomeración y formación de mallas puede tener un problema particularmente con la sílice, causando dureza en el hule antes del curado.

La dispersión del relleno es importante para minimizar la histéresis y, ya que las partículas más grandes que el tamaño del defecto intrínseco, el cual puede estar entre 10-30 μm (Choi and Roland, 1996), pueden actuar como defectos, una muy pobre dispersión puede afectar de manera importante en sus propiedades.

La complejidad de la estructura del negro de humo, sílice, etc., implica que tienen diferentes grados de dispersión. El término dispersión se refiere al rompimiento de aglomerados o pellets, llevándolos a la separación y una distribución uniforme del agregado con el polímero.

1.4 Sílice Pirogénica

La sílice pirogénica es una partícula extremadamente pequeña con una enorme área superficial, alta pureza y una tendencia a formar cadenas en procesos de manufactura química. Sus especificaciones se muestran en la tabla 1.3.

Tabla 1.3. Especificaciones Físicas de la Sílice pirogénica.

Peso Molecular (g/mol.)	60.08
Densidad (g/cm ³)	0.04
Olor	Ninguno
Punto de congelación (°C)	1700
Punto de Ebullición (°C)	2230
Color	Blanco
pH (aproximadamente 4% Sílice en agua)	4.0
Dureza Knoop (Kg/mm ²)	1200
Estado Físico	Sólido
Tamaño de Partícula (micrómetro)	0.007-0.014

Área Superficial (m ² /g)	390/40-200/25
Solubilidad en Agua	Insoluble

1.4.1 Aplicaciones

La sílice pirogénica es usada en laminación y recubrimientos, y provee propiedades de control reológico, mientras mejora óptimamente sus propiedades durante el corte y mejora las aplicaciones de procesamiento.

La sílice pirogénica tiene 2 funciones principales: Reforzamiento que incrementa la fuerza de diversos materiales, permitiéndoles ser utilizados en un amplio número de aplicaciones concordando con los requerimientos exactos de los clientes. El control reológico permite a los clientes reducir la viscosidad del sistema a sus propios requerimientos.

Además, funciona como un agente espesor universal, un espesante en batidos y un agente anti-apelmazamiento en alimentos en polvo, como sílica gel, sirve como secador. También es utilizado en cosméticos por su propiedad para difundir la luz. Otros usos incluyen relleno de elastómero de silicón y ajustador de viscosidad en pinturas, recubrimiento, tintas, adhesivos, selladores y en resinas insaturadas de poliésteres (Service Disabled Veteran Owned Small Business, 2016).

1.4.2. Método de Preparación

El tetracloruro de silicio es quemado en una flama de hidrógeno y oxígeno (aproximadamente a 1800°C) para producir esferas de dióxido de silicio (y Ac. Clorhídrico). Dependiendo de los parámetros del proceso, el tamaño de las esferas de la sílice puede variar y dentro de un lote determinado, muestra excelente uniformidad (por micrografía electrónica). Las esferas fundidas chocan y se fusionan unas con otras para formar ramificaciones, hasta formar cadenas tridimensionales como agregados, en la figura 1.6 se muestra gráficamente la obtención de la sílice.

Muchos de los agregados tienen cadenas de 10 a 30 esferas de longitud, o de 0.1 a 0.2 micrómetros de longitud. Como los agregados se enfrían por debajo de la temperatura de fusión del Silicio (aproximadamente 1710°C), otras colisiones resultan en algunos enredos mecánicos reversibles o aglomeración. Otra aglomeración ocurre durante el proceso de recolección; esta puede revertirse por una dispersión adecuada en un medio apropiado.

Durante la formación del producto, grupos hidroxilo pueden atacar a los átomos de silicio en la superficie de las partículas de sílice, haciendo al área hidrofílica y capaz de formar enlaces de hidrógeno con moléculas que lo propicien. Hay (aproximadamente) 3.5-4.5 grupos hidroxilo por milimicrómetro cuadrado de área de sílice, comparada a un tetraedro máximo de 7.85. La estructura de la sílice pirogénica es amorfa (como lo indica la ausencia de líneas en su patrón de difracción de rayos X). El área superficial fue determinada calculando la cantidad de nitrógeno adsorbida por el método de Brunauer, y el valor obtenido para calcular el diámetro de partícula (Sigma Product Information, 2007).

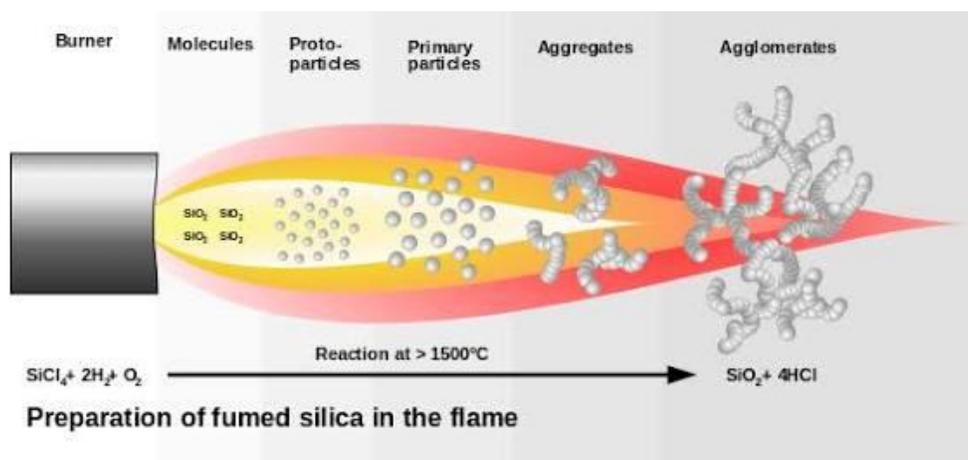


Figura 1.6. Preparación de Sílice Pirogénica

1.5 POSS (Oligosilsesquioxanos Poliédricos)

Oligosilsesquioxanos poliédricos (POSS) es uno de muchos tipos de moléculas de silsesquioxano. El término silsesquioxano se refiere a las moléculas, donde su estructura química sigue la composición básica de $R_nSi_nO_{1.5n}$, por ejemplo, $Me_8Si_8O_{12}$. Aquí, el grupo R, también conocido como grupo vértice para las moléculas poliédricas, puede ser hidrógeno, alquil, alquileo, aril, y una gran variedad de grupos. La estructura molecular de los silsesquioxanos puede ser clasificada dentro de dos categorías: (a) estructura no enjaulada y (b) estructura de jaula, cada una mostrada en la figura 1.7. Como se muestra en el (a), las moléculas de silsesquioxano no enjaulada pueden clasificarse posteriormente como: (i) estructura aleatoria; (ii) estructura de escalera y (iii) estructura de jaula parcial.

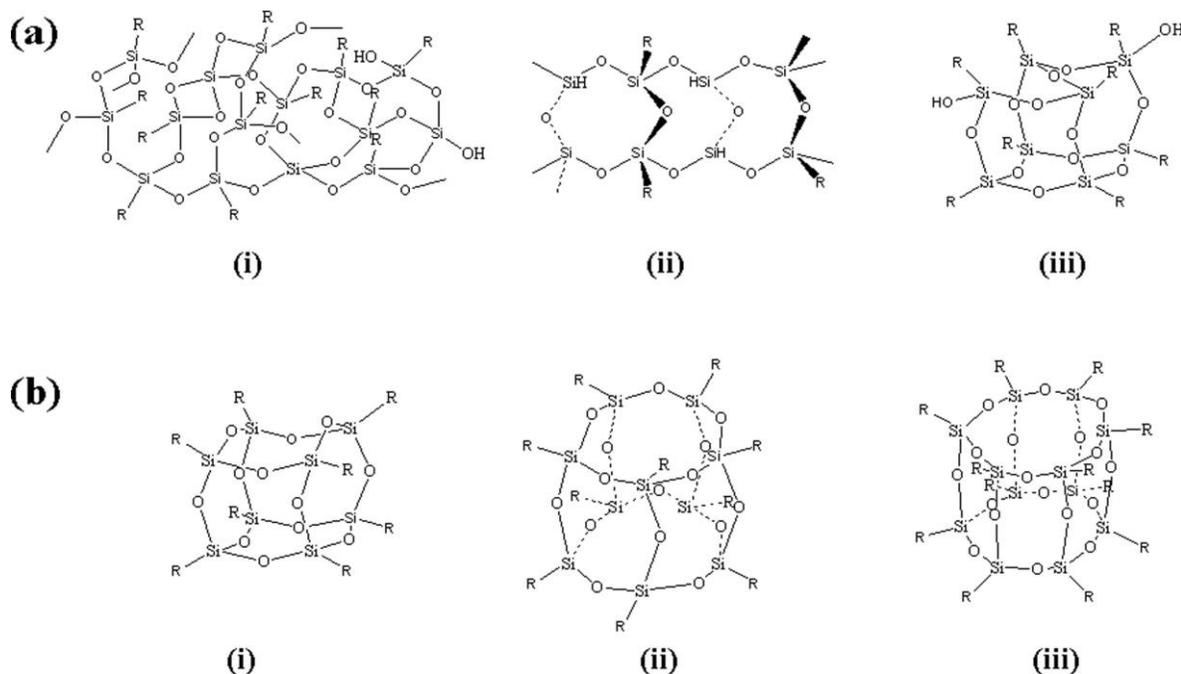


Figura 1.7. Estructuras de moléculas de silsesquioxano. (b)-(i) T₈, (b)-(ii) T₁₀, (b)-(iii) T₁₂.

Los silsesquioxanos en jaula son usualmente llamados oligosilsesquioxanos poliédricos, abreviándose como POSS. Esta clase es bien definida, moléculas altamente simétricas por lo regular con características de tamaño nanoscópico,

aproximadamente de 1.5 nm de diámetro cuando los grupos vértice (R) son incluidos.

Estas moléculas pueden ser vagamente consideradas como las partículas más pequeñas de sílice. Las moléculas de POSS con una forma inorgánica T_8 cúbica de silicio-oxígeno ($R_8Si_8O_{12}$ o $R'_1R_7Si_8O_{12}$) son los sistemas más estudiados, aunque también la estructura Q_8 ($R_8Si_8O_{20}$) ha obtenido una atención significativa. “T” y “Q” refiere a la nomenclatura convencional para la resonancia magnética nuclear del silicio (NMR) en la literatura, con T y Q refiriéndose a los átomos de silicio enlazados a tres (3) o cuatro (4) átomos de oxígeno respectivamente.

1.5.1. POSS-Base polimérica Nanocompuestos

Desde el punto de vista microscópico, la característica de tamaño nanoscópico de la molécula de POSS (1.5nm) es comparable a las dimensiones de segmentos poliméricos en la fase condensada. Indudablemente la incorporación de POSS en cadenas de polímeros lineales y/o mallas de polímero modificarán las interacciones moleculares internas, topología molecular y la cadena de polímero resultante y su movilidad.

Estas modificaciones microscópicas se manifiestan en las propiedades físicas macroscópicas y su desempeño, tal como su módulo, fuerza, temperatura de transición vítrea, estabilidad térmica y estabilidad dimensional. Considerándolo dimensionalmente, nano-rellenos pueden ser clasificados como uni, bi o tri-dimensional (1D, 2D o 3D), dependiendo de su simetría geométrica.

POSS es como cualquiera otra molécula altamente simétrica, incluyendo dendrímeros (estructura química precisa), por ser prácticamente esférica e interactuar con el polímero base en las tres dimensiones alrededor del espacio (r , θ , y φ de las coordenadas esféricas).

De acuerdo con estudios se sabe que, la mitad de POSS puede agregarse o cristalizar dentro de objetos supramoleculares o bajar su simetría y entonces

interactuar con la matriz polimérica en una manera geoméricamente distinta. Mientras que el POSS no reactivo es pocas veces estudiado como un relleno capaz de permitir la dispersión a nivel molecular debido a su tamaño nanoscópico, es probable estimar que la mejor implementación del POSS en nanocompuestos es a través de la copolimerización con el monómero de POSS. En este bottom-up (de micro a macro) promedio, la buena dispersión está asegurada a través de enlaces covalentes con la matriz polimérica, mientras el reforzamiento del nanocompuesto ocurre por ensamblaje(self-assembly)-agregación o cristalización- puede mejorar su estructura y composición. Este último impacta en el resultado de las propiedades físicas macroscópicas dependiendo de la cantidad.

A diferencia de la sílice o silicio, cada molécula de POSS es atraída a 8 grupos orgánicos alrededor de su jaula molecular y enlazada a los vértices del silicio, estos grupos variando en composición pueden incluir metil, isobutil, ciclopentil, ciclohexil, fenil, anil, y otros más. Posicionados en el vértice de la jaula, todos excepto los más pequeños de los grupos, colectivamente forman una coraza voluminosa (un máximo del 80% del volumen del POSS) alrededor del núcleo de Si_8O_{12} , que modera las interacciones entre las mitades del POSS y la matriz polimérica. Así, las moléculas de POSS se convierten verdaderamente híbridas con un núcleo inorgánico/ estructura de coraza orgánica, que es naturalmente compatible con bases orgánicas, como polímeros o biomateriales.

Estos grupos funcionales versátiles, como el metacrilato, acrilato, estireno, amino, epoxi, alcohol y fenol, proveen la posibilidad de incorporar POSS dentro de una cadena polimérica o malla a través de la polimerización o injerto. De esta manera, una gran diversidad de estructuras POSS-polímero es posible.

Como se indicó anteriormente, la metodología más predominante para incorporar grupos de POSS en un sistema polimérico es copolimerizar el macrómero de POSS, soportando uno o dos grupos polimerizables y el resto de los grupos inertes de los

vértices, con un adecuado monómero base para obtener los nanocompuestos poliméricos deseados, un híbrido orgánico-inorgánico.

Se ha observado que la reactividad de polimerización para monómeros de POSS es alta y puede incluso homopolimerizar, por esto es preferible utilizar un grupo que separe ampliamente las moléculas de POSS. Hasta ahora, copolímeros que se han logrado y estudiado por esta metodología incluyen al poliestireno, polimetilacrilato, epoxis, poliuretano, poliamida, poliolefinas, polisiloxano y policarbonato.

Cuando se compara al método top-down (macro a micro) de relleno basado en compuestos que requieren dispersión, como el Sílice, los copolímeros de POSS se ha observado que ofrecen nanocompuestos con excelentes propiedades, tal como una alta temperatura de transición vítrea y un amplio rango de temperatura útil para el polímero, incrementa la estabilidad térmica y da permeabilidad de oxígeno, mejora las propiedades mecánicas y disminuye la constante dieléctrica (define el grado de polarización eléctrica de la sustancia cuando ésta se somete a un campo eléctrico exterior), mientras aumenta su procesamiento (Jian y col. 2009)

En la figura 1.8 se muestra un esquema de la incorporación del POSS a la matriz polimérica y en la figura 1.9 se muestran algunos nanocompuestos de POSS-base polimérica (Lichtenhan y col. 2006).

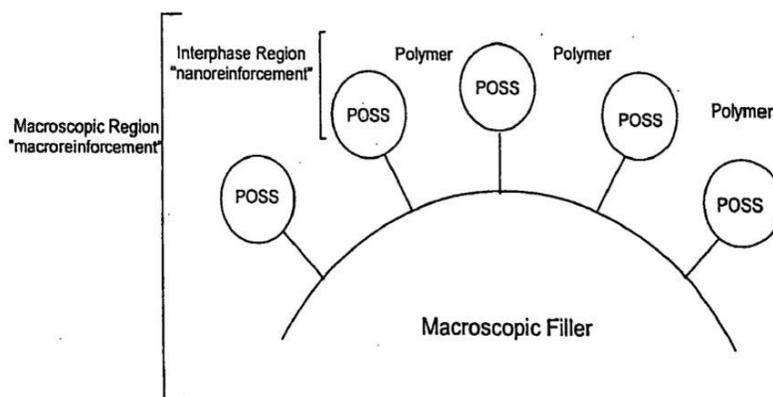


Figura 1.8. Esquema de la incorporación del Relleno con POSS a la matriz polimérica.

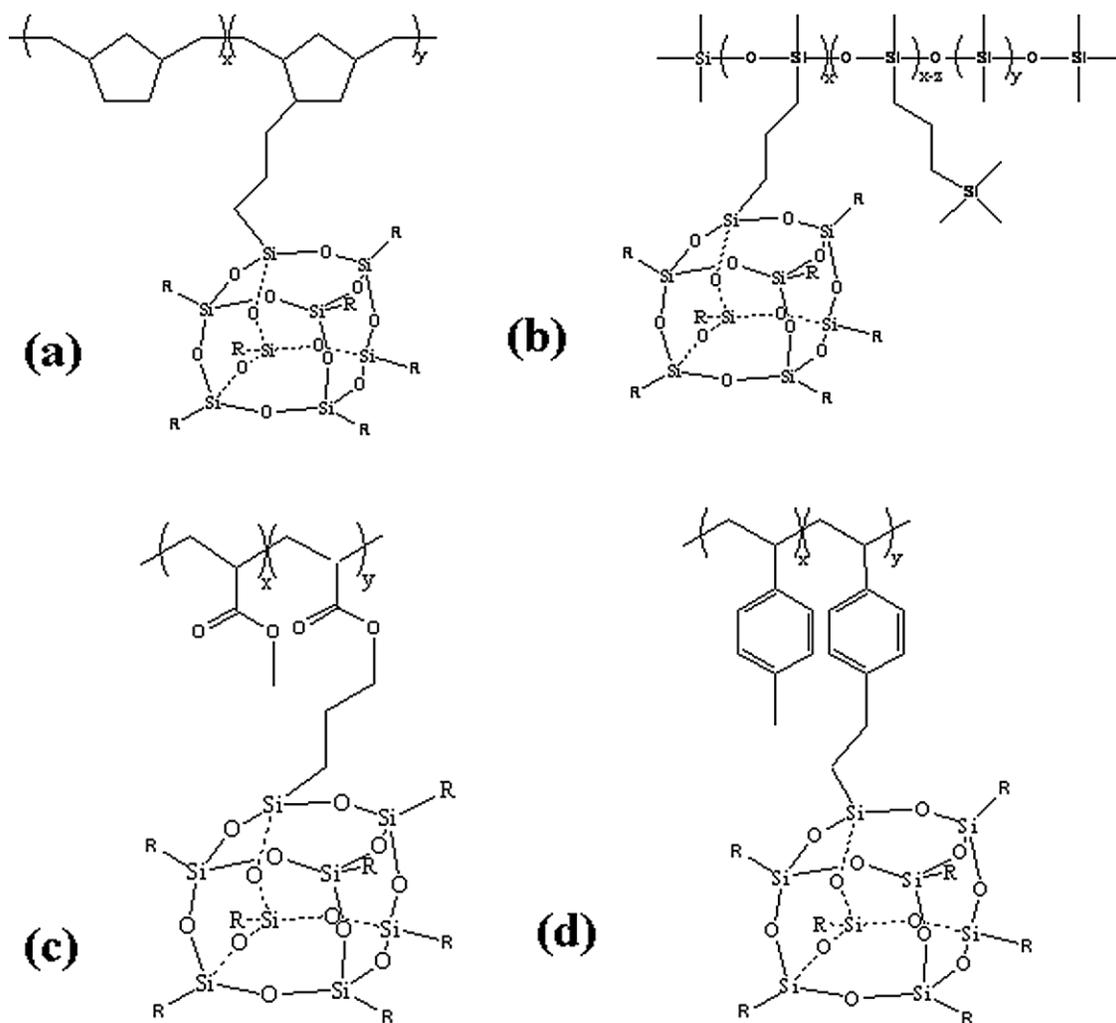


Figura 1.9. Estructura química de nanocompuestos de POSS-Base polimérica. (a) POSS-Norbornil, copolímeros; (b) POSS-Siloxano, copolímeros; (c) POSS-Metacrilato, copolímeros y (d) POSS-Estireno, copolímeros.

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

2.1 Materiales

Materiales utilizados

- Copolímero SBS Solprene® 416 Formulación de Dynasol®
- Copolímero SBS Calprene® 501 Formulación de Dynasol®
- Sílice pirogénica Sigma Aldrich®
- Trisilanol-isobutil-POSS de Hybrid Plastics®
- Trisilanol-fenil-POSS de Hybrid Plastics®

2.1.1 Copolímero SBS Solprene® 416

Es un copolímero termoplástico con bloques de estireno-butadieno, radial, con 30% de estireno total, la mayor parte de él formando un bloque poliestireno que proporciona al polímero un comportamiento termoplástico. Este grado desarrolla propiedades de caucho vulcanizado sin requerir proceso de vulcanización.

Está protegido con un sistema de antioxidantes no manchantes, aprobados por FDA, disponible para aplicaciones de contacto con alimentos, esencialmente libre de gel y con un color muy claro

Se utiliza como modificador elastomérico para asfalto y plásticos, así como ingrediente en formulaciones de suelas y como base para adhesivos sensibles a la presión.

Este producto se presenta en forma de grumo poroso y ligero de fácil manejo y disolución. Se empaqueta en sacos de papel estándar, supersacos y cajas de cartón. Sus propiedades se muestran en la tabla 2.1 (Dynasol®, 2014).

Tabla 2.1. Propiedades técnicas del Solprene 416

Propiedades del Polímero	Valor típico	Método de ensayo
Materia volátil, % max	0.75	ASTM D-5668

Estireno total (sobre polímero), %	30	ASTM D-5775
Estireno bloque, % min	28	NM 202-07
Índice de fluidez, g/10' (200°C, 5kg)	<0.5	ASTM D-1238
Viscosidad en tolueno 5.23% a 25°C, cSt	11	NM 300-11
Dureza, °Shore A	78	ASTM D-2240
Carga rotura, MPa	17	ASTM D-412
Módulo 300%, MPa	2.7	ASTM D-412
Alargamiento, %	800	ASTM D-412
Gravedad específica	0.94	DIN-53479
Densidad, g/cm ³	0.94	NA

2.1.2 Copolímero SBS Calprene® 501

El Calprene® 501 es un copolímero termoplástico con una composición de 69/31 butadieno/estireno respectivamente, polimerizado en solución y con una estructura lineal, sus propiedades se muestran en la tabla 2.2. Este producto está disponible en las siguientes presentaciones (Dynasol®, 2014):

- C501 miga porosa
- C501C pellet poroso
- C501M polvo combinado con sílice amorfa

Tabla 2.2. Propiedades técnicas del Calprene® 501

Propiedades del Polímero	Valor típico	Método de ensayo
Viscosidad en tolueno, 25% Pa.s	5	MA 04-3-064
Viscosidad en tolueno, 5.23% cSt	13	MA 04-3-003
Materia volátil	0.4	ASTM D-5668
Índice amarillamiento	2	ASTM D-1925-70
Estireno total (sobre polímero), %	31	ASTM D-5775
Dureza, °Shore A	76	ASTM D-2240
Insolubles en tolueno, malla 325, %	<0.1	MA 04-3-018
Cenizas, %	<0.35	ASTM D-5667
Densidad, g/cm ³	0.93	NA

Este material puede ser aplicado en suelas para zapatos, productos de caucho, modificaciones plásticas, adhesivos, etc.

2.1.3 Sílice pirogénica Sigma Aldrich®

Material base del relleno para reforzar el copolímero del proyecto, proporcionada por Sigma-Aldrich®, con la fórmula química SiO₂, sus propiedades se describen en la tabla 2.3 (SIGMA-ALDRICH®, 2016).

Tabla 2.3. Propiedades técnicas de la sílice pirogénica

Propiedades de la sílice pirogénica	Valor típico
Tamaño de partícula, nm	10-20
PM, g/mol	60.08
Apariencia, color	Blanco

Estado	Polvo
Pureza	99.5%
Punto de fusión, °C	>1600
Densidad relativa, g/ml a 25°C	0.04
Solubilidad en agua	No

El proveedor brinda una breve descripción del producto, así como las aplicaciones de las nanopartículas de Sílice pirogénica:

- Se han utilizado para estudiar las propiedades ópticas no lineales de nanocompuestos de SiO₂ en campos ópticos débiles.
- Como nanoaditivo en nanocompuestos de fibras de alginato de calcio.
- Como dispersante en Polimetilsiloxano líquido para exhibir una no linealidad óptica única en campos con baja radiación de intensidad visible.

El índice de refracción de las nanopartículas de Sílice es similar a los recubrimientos poliméricos, por lo cual existen diversas aplicaciones para la preparación de nanocompuestos. Propiedades como, resistencia térmica, eléctrica y mecánica son mejoradas. Las nanopartículas de Sílice tienen usos en diferentes campos de catálisis, estabilización de pigmentos, electrónicos y sensores.

2.1.4 Trisilanol-isobutil-POSS de Hybrid Plastics®

Agente acoplante, nanopartículas de oligosilsesquioxanos poliédricos (POSS), modificado con tri-silanol-isobutil proporcionado por Hybrid Plastics®, con el nombre químico 1,3,5,7,9,11,14-Heptaisobutiltríciclo[7.3.3.1(5,11)]heptasiloxano-endo-3,7,14-triol. Con la fórmula química C₂₈H₆₆O₁₂Si₇. Su estructura se muestra en la figura 2.1 y sus propiedades se describen en la tabla 2.4 (Hybrid Plastics®, 2009).

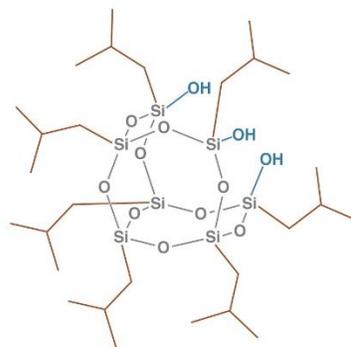


Figura 2.1. Estructura química del Trisilanol-isobutil, POSS

Tabla 2.4. Propiedades del Trisilanol-isobutil, POSS

Propiedades del POSS	Valor típico
Inflamable	No
Apariencia	Polvo
Color	Blanco
PM, g/mol	791.42
Estabilidad química	Si
Peligro de polimerización	No
Reactividad en agua	No
Estado	Sólido
Solubilidad en agua	No

El Trisilanol-isobutil, POSS es una molécula híbrida con un Silsesquioxano inorgánico en el centro, grupos orgánicos isobutilo incrustados en las esquinas de la molécula y 3 grupos funcionales activos de silanol.

El Trisilanol-isobutil, POSS puede ser usado para modificación de la superficie de rellenos, como óxidos metálicos y otros materiales. También muestra efectividad

como un aditivo para polímeros termoplásticos o termoestables, mejorando su resistencia a la humedad y su procesabilidad.

2.1.5 Trisilanol-fenil-POSS de Hybrid Plastics®

Agente acoplante, nanopartículas de oligosilsesquioxanos poliédricos (POSS), modificado con tri-silanol-fenil, proporcionado por Hybrid Plastics®. Con la fórmula química $C_{42}H_{38}O_{12}Si_7$. Su estructura se muestra en la figura 2.2 y sus propiedades se describen en la tabla 2.5 (Hybrid Plastics®, 2009).

Tabla 2.5. Propiedades del Trisilanol-fenil, POSS

Propiedades del POSS	Valor típico
Inflamable	No
Apariencia	Polvo
Color	Blanco
PM, g/mol	931
Estabilidad química	Si
Estabilidad térmica (5% pérdida de masa)	366°C
Índice de refracción	1.65
Estado	Sólido
Solubilidad en hexano	No
Solubilidad en solventes	Etanol, THF, Cloroformo
Solubilidad en agua	No
Densidad (g/ml)	1.42

Este POSS Trisilanol-fenil fue el compuesto que finalmente quedo para este proyecto de tesis, debido a escasez de la primera elección y a observarse que podría existir una mejor compatibilidad con las cadenas de estireno del SBS debido a los grupos fenilo presentes en el POSS.

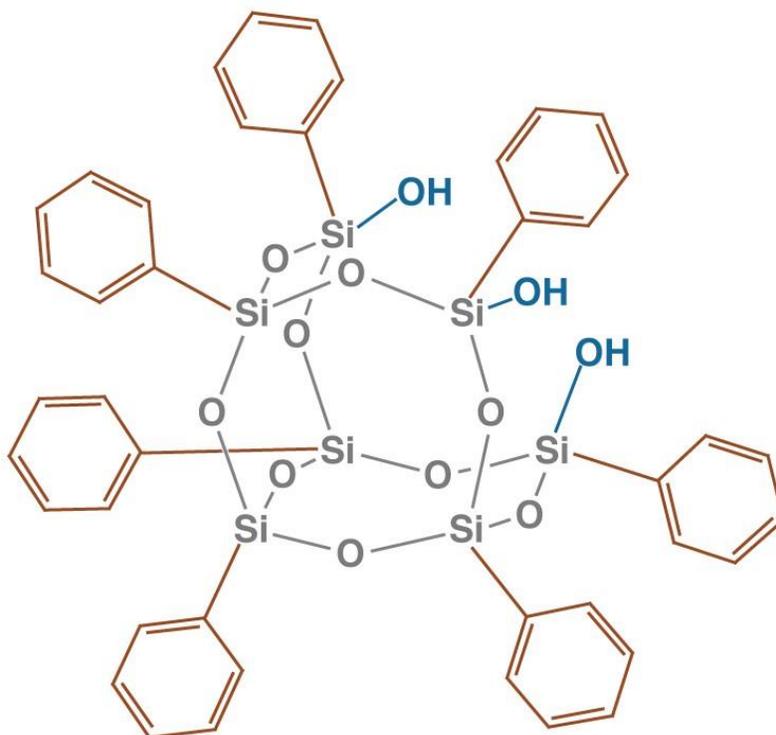


Figura 2.2. Estructura química del Trisilanol-fenil, POSS

2.2 Procedimiento de preparación de materiales

2.2.1 Preparación de nanocompuestos de SBS 416 y SBS 501 con Sílice pirogénica modificada con POSS

La preparación del copolímero SBS con refuerzo de sílice pirogénica modificada con nanopartículas de POSS Trisilanol-isobutil y posteriormente cambiado por el POSS Trisilanol-fenil, se llevó a cabo a nivel laboratorio en una cámara de mezclado *Intelli-Torque Plasti-Corder* marca *C.W. Brabender Instruments, Inc.* (Mostrada en la figura 2.3). El orden de agregado a la cámara se determinó de acuerdo con proyectos ya realizados previamente pero con SEBS (Estireno-Etileno-Butadieno-Estireno) y otros aditivos, adicionando primeramente el copolímero SBS, esperando que llegue a una temperatura, de acuerdo con estas experimentaciones previas y a referencias bibliográficas (CABOT 2014 y M. Joshi y col. 2007) con métodos de este tipo, de 190° a 230°C, para posteriormente agregar las nanopartículas del

POSS y después la sílice pirogénica. Esta temperatura se varió a 65°C ya que no se obtuvieron resultados satisfactorios durante el mezclado.



Figura 2.3. Cámara de Mezclado

Se realizaron pruebas con diferentes tiempos de mezclado en la cámara, después de observarse una mezcla homogénea representada con la gráfica de torque mostrada por el software de la *Plasti-Corder*, se realizaron pruebas con una temperatura inicial de 190°C sin resultados favorables para la mezcla, se encontró en la literatura que es mejor trabajar a temperaturas menores Saowaroj Chuayjuljit 2012, Dongzhi Chen 2011 y S. Illescas 2010), utilizándose 65°C para este proyecto. Las revoluciones de mezclado que se emplearon fueron de 50 y 70 rpm (revoluciones por minuto).

La cantidad que se manejó para las pruebas fue de 60 gramos totales, de los cuales, debido a que el POSS solamente actuaría como agente acoplante entre la Sílice y el polímero, se decidió mantenerlo constante en una relación másica de 100/5 (gramos de SBS/POSS), en cuanto a la Sílice pirogénica, que sería la base

del relleno reforzador de la matriz polimérica, se varió en 100/1, 100/5 y 100/10 (gramos de SBS/Sílice pirogénica), lo cual se cambió a 100/1, 100/3 y 100/5 (gramos de SBS/Sílice pirogénica) de acuerdo con los resultados obtenidos, ya que con la composición 100/10 de sílice pirogénica sobrepasaba el volumen requerido en la cámara de mezclado, debido a esto se optó por utilizar una concentración mediana de 100/3 de este componente. Posteriormente se caracterizó el material compuesto generado.

2.3 Técnicas de Caracterización

2.3.1 Análisis Mecánico Dinámico (DMA)

El Análisis Mecánico Dinámico, mejor conocido como DMA, es una técnica donde se aplica una pequeña deformación a una muestra de manera cíclica. Esto permite a los materiales responder al esfuerzo, temperatura, frecuencia y otros valores que se estén estudiando. DMA es también llamado DMTA para Análisis Dinámico Mecánico Térmico.

El DMA aplica una fuerza oscilatoria a una determinada frecuencia a la muestra y muestra cambios en rigidez y amortiguación. El dato de DMA es usado para obtener información del módulo. El DMA es muy sensible a los movimientos de las cadenas del polímero, detectando con la temperatura de transición vítrea del material (T_g).

Muchos materiales, incluyendo polímeros, los cuales se comportan como un sólido elástico y fluido viscoso, por eso el término de viscoelástico. El DMA difiere de otros instrumentos de pruebas mecánicas de dos maneras importantes. Primeramente, los instrumentos para pruebas tensiles típicas se enfocan solamente en el componente elástico. En diversas aplicaciones, el componente que no es elástico o viscoso es crítico. Es el componente viscoso el que determina propiedades como la resistencia al impacto. En segundo lugar, los instrumentos de pruebas tensiles funcionan primordialmente fuera del rango linear viscoelástico. El DMA funciona primeramente en el rango linear viscoelástico y es por eso más sensitivo a la estructura (PerkinElmer®, 2008).

El DMA mide las propiedades viscoelásticas usando también pruebas oscilatorias transitorias o dinámicas. La prueba más común es la prueba oscilatoria dinámica, donde un esfuerzo senoidal (o tensión) es aplicada al material y una tensión (o esfuerzo) senoidal resultante es medida. El retraso de fase será 0° para materiales puramente elásticos y 90° para materiales puramente viscosos como se muestra en la figura 2.4. Sin embargo, materiales viscoelásticos (como los polímeros) mostrarán una diferencia de fase intermedia como en la figura 2.5.

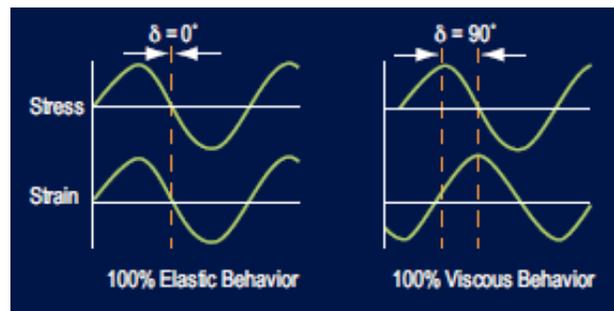


Figura 2.4. Comportamiento Senoidal para materiales 100% elásticos o viscosos.

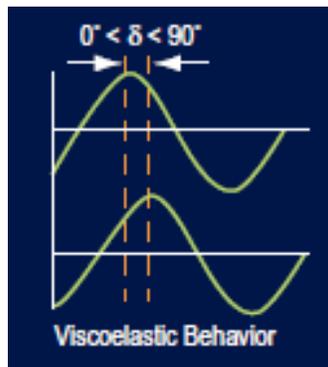


Figura 2.5. Comportamiento Senoidal para materiales viscoelásticos.

Desde las ecuaciones esfuerzo/tensión, el módulo complejo, E^* , puede calcularse. Para E^* y la medición de δ , el módulo de almacenamiento, E' , y módulo de pérdida. E'' , pueden ser calculados como se muestra en la figura 2.6. El módulo de almacenamiento (E') es el componente elástico relacionado a la rigidez de la muestra. El módulo de pérdida (E'') es el componente viscoso y está relacionado a

la habilidad de la muestra para disipar energía mecánica a través de movimiento molecular. La tangente de fase diferencial, o $\tan \delta$, es otro parámetro común que provee información de la relación entre los componentes elásticos e inelásticos (TA Instruments®, 2010).

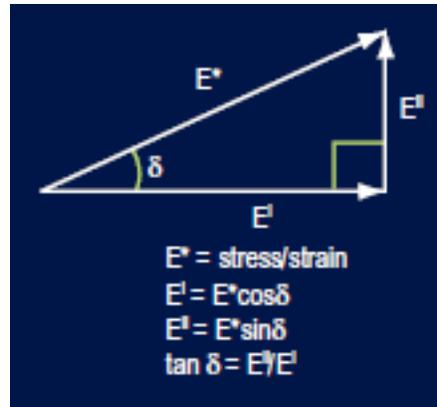


Figura 2.6. Relación entre esfuerzo/tensión y $\tan \delta$.

2.3.1.1 Aplicaciones

Una medición frecuente en polímeros es la temperatura de transición vítrea, T_g . Puede ser medida a través de varias técnicas, pero el DMA es por mucho el más preciso. La figura 2.7 muestra un barrido de un adhesivo sensible a la presión corrido en las abrazaderas de tensión a una frecuencia de 1 Hz. T_g se puede determinar por el E' del punto de inicio, por el pico de E'' , o el pico de $\tan \delta$. En adición a la T_g , el valor absoluto de los diversos parámetros viscoelásticos es útil también.

Debido que la T_g tiene un componente cinético, es altamente influenciado por la frecuencia (velocidad) de deformación. Como la frecuencia de la prueba incrementa, las relajaciones moleculares pueden ocurrir únicamente a temperaturas más altas y, como consecuencia, la T_g se incrementará con los incrementos de frecuencia como se muestra en la figura 2.8. Adicionalmente, la forma e intensidad del pico de la $\tan \delta$ tanto como la pendiente del módulo de almacenamiento en la región de

transición serán afectados. Basado en las condiciones de uso final, es importante entender la dependencia de la temperatura y la frecuencia de transiciones.

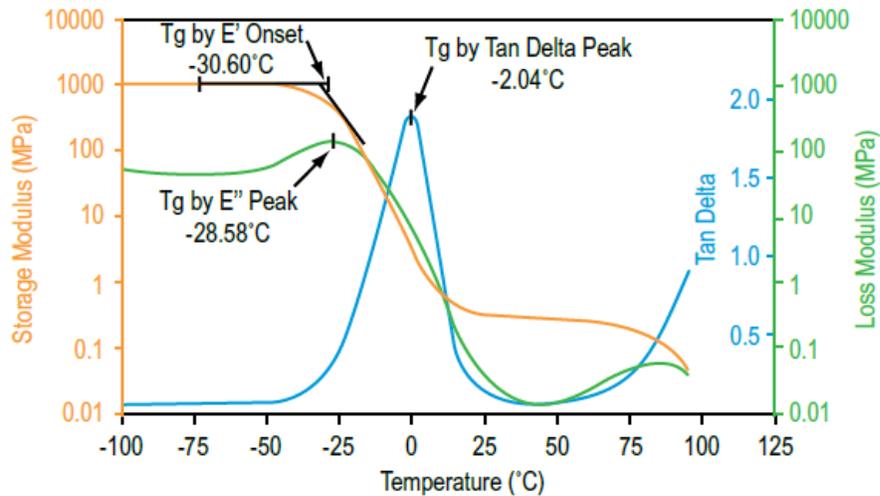


Figura 2.7. Gráfica del barrido realizado a un adhesivo.

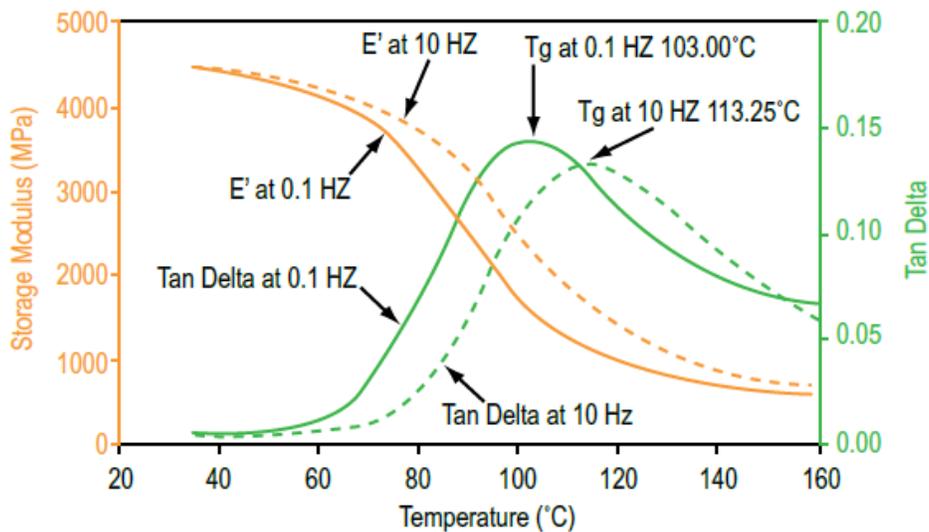


Figura 2.8. Efecto de la frecuencia en el Módulo y Tg del Poli-Etilen-Tereftalato (PET)

El DMA es una de las pocas técnicas en determinar las transiciones secundarias β y γ . Las transiciones secundarias surgen de movimientos de grupos laterales con

algunas vibraciones conjuntas de la cadena principal tanto como la rotación interna dentro de un grupo lateral. Las transiciones secundarias están por debajo de la T_g . Son muy importantes por cómo pueden afectar la resistencia al impacto y otras propiedades como producto terminado. Este dato mostrado en la figura 2.9 fue generado usando 3 puntos de flexión y también se observa la habilidad para correr compuestos rígidos (TA Instruments®, 2010).

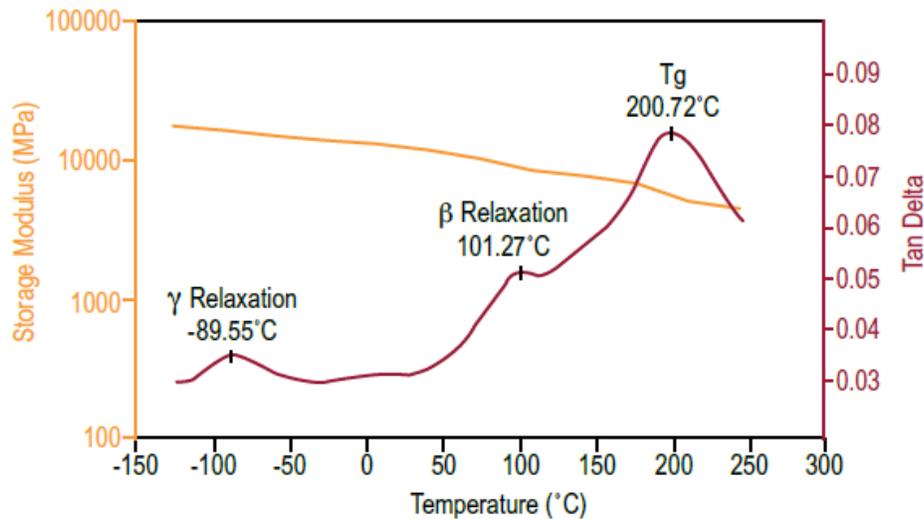


Figura 2.9. Medición de transiciones secundarias en Vinil Éster.

2.3.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El Análisis Termogravimétrico es una técnica en la cual la masa de una sustancia es monitoreada en función de la temperatura o el tiempo donde la muestra está sujeta a un sistema de temperatura y atmósfera controlada. Otra de las definiciones dice que es una técnica en la cual, al calentar a un material, su peso incrementa o decrece.

Un TGA consiste en una bandeja de muestra que es sostenida bajo un balance de precisión. Esta bandeja reside en un horno y es calentada o enfriada durante el experimento. La masa de la muestra es monitoreada durante este proceso. Una

muestra de gas de purga controla la atmósfera de la muestra. Este gas puede ser inerte o reactivo, que fluye sobre la muestra y sale a través de un escape.

Para este proyecto se utilizó un *TGA Q600 de TA Instruments*, el cual caracteriza a una alta precisión con un mecanismo horizontal de balance dual que soporta mediciones de TGA y DSC. Cuenta con una alta sensibilidad, exactitud y precisión en sus mediciones (PerkinElmer®, 2010).

2.3.2.1 Aplicaciones

Una curva térmica de TGA es graficada de izquierda a derecha. El descenso de la curva térmica de TGA indica que ocurre una pérdida de peso. Una muestra de Carbonato de Calcio de 15.013 mg fue analizada. El incremento de temperatura fue iniciando desde los 100°C hasta 900°C de 10°C/minuto en una atmosfera de Nitrógeno con una velocidad de purga de 20 ml/minuto, la curva obtenida se muestra en la figura 2.11.

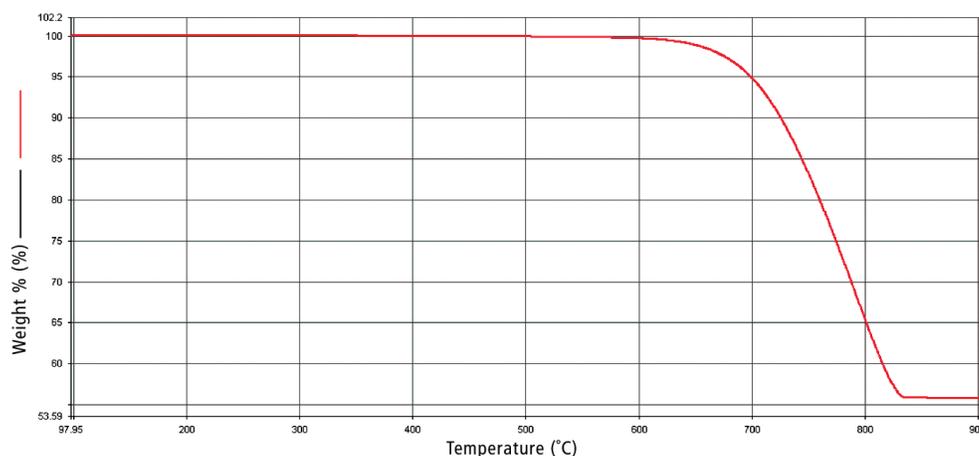


Figura 2.11. Curva TGA del Carbonato de Calcio de 100 a 900°C.

En la figura 2.12 muestra la curva que contiene datos simultáneos de DSC y TGA a 1300°C para una muestra de Carbonato de Sodio. La señal de TGA mide la deshidratación y el comienzo de una descomposición a alta temperatura. La señal del DSC revela transiciones asociadas con la deshidratación, una transición de fase polimórfica y la elevada temperatura de fusión. El recuadro muestra detalles acerca

de la fase de transición. En el Q600, las integraciones del flujo de calor son normalizadas automáticamente usando el peso dinámico en el inicio de cada transición (TA Instruments®, 2012).

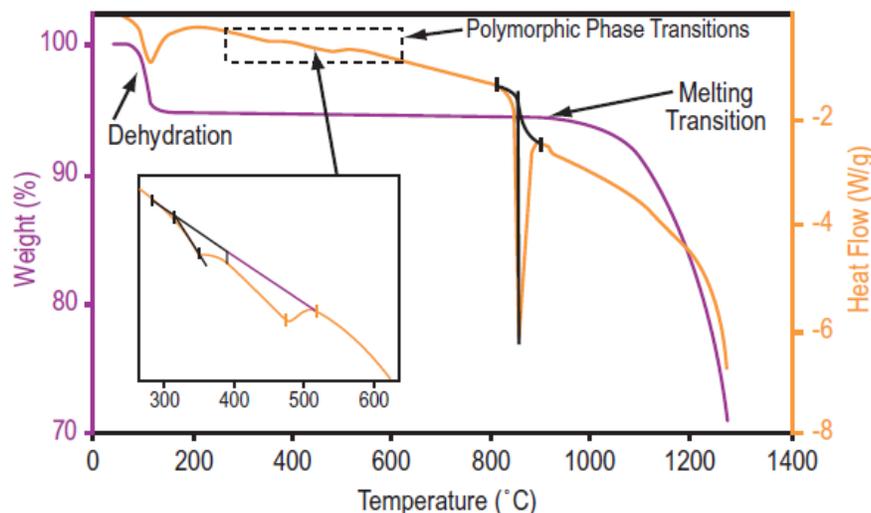


Figura 2.12. Curva de TGA del Carbonato de Sodio en un Q600.

2.3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), es una técnica de análisis térmico que observa el cómo la capacidad calorífica (C_p) de un material cambia en función de la temperatura. Una muestra de masa conocida es calentada o enfriada y los cambios en su capacidad calorífica son rastreados como cambios en el flujo de calor. Esto permite la detección de transiciones tales como la fusión, transición vítrea, cambio de fases y curado. Debido a esta flexibilidad, desde que la mayoría de los materiales exhiben algunas especies de transiciones, DSC es utilizado en diversas industrias, incluyendo farmacéuticas, polímeros, alimenticia, papel, imprenta, manufactura, agricultura, semiconductores y electrónicos.

La gran ventaja del DSC es la facilidad y velocidad con la cual puede ser utilizado para ver las transiciones en los materiales. Entender las transiciones vítreas de diversos materiales poliméricos. En cristales líquidos, metales, farmacéuticos y

orgánicos puros, se pueden observar los cambios de fase o polimorfos y estudiar el grado de pureza en los materiales.

En polímeros no cristalinos o semi cristalinos de cualquier tipo (polímeros altamente sintéticos como Polipropileno o Poliestireno, polímeros naturales como el hule o polímeros biológicos como las proteínas) la transición vítrea es el mejor indicador de las propiedades de un material. Como la transición vítrea cambia debido a diferentes grados de polimerización o modificación por aditivos, las propiedades físicas del material cambian. La relación de la Tg a el grado de polimerización mostrado en la Figura 2.13, cambia con estas alteraciones.

Similarmente, las propiedades de los materiales también cambian dramáticamente arriba de la Tg. Por ejemplo, materiales pierden su rigidez y afluencia, como es el caso en vidrio fundido, incrementando su permeabilidad a los gases radicalmente tendiendo a incrementar el deterioro en productos alimenticios (PerkinElmer®, 2013).

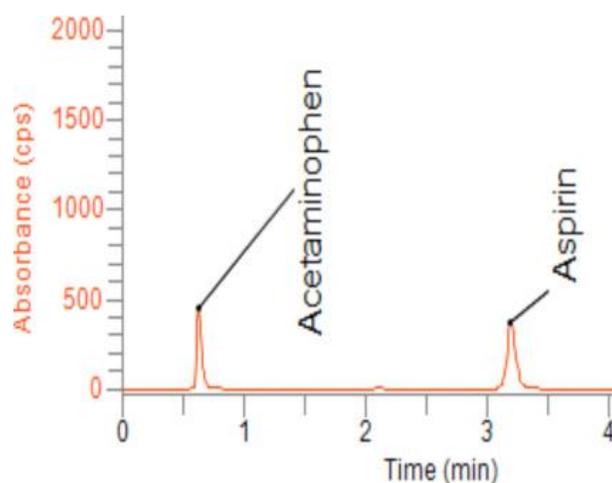


Figure 2.13. La relación de la Tg con el grado de polimerización muestra la Tg crítica donde el material desarrolla propiedades poliméricas.

2.3.4 Pruebas Tensiles

2.3.4.1 Prueba de Tensión Uniaxial

La prueba de tensión uniaxial es conocida como una prueba de ingeniería básica y universal para obtener los parámetros de un material tales como el esfuerzo último, producción de esfuerzo, porcentaje de elongación, porcentaje de área de reducción y el Módulo de Young. Estos importantes parámetros obtenidos de la prueba de tensión son útiles para la selección de materiales ingenieriles para cualquier aplicación que se requiera.

La prueba de tensión es llevada a cabo por la aplicación una carga longitudinal o axial a una velocidad de extensión específica para una muestra de tensión estándar con dimensiones conocidas (longitud de calibre y un área seccionada transversalmente perpendicular a la dirección de la carga) hasta su fractura. La extensión y carga de tensión aplicada son guardadas durante la prueba para el cálculo de tensión y esfuerzo.

Una muestra estándar se prepara en una sección redonda o cuadrada de acuerdo con la longitud de calibración mostrada en la figura 2.14, cualquiera de los dos tipos dependiendo de cuál se requiera. Ambos extremos de la muestra deberán tener suficiente longitud y una condición de la superficie tal que estén sujetos firmemente durante las pruebas. La longitud de calibración inicial L_0 esta estandarizada y varía con el diámetro (D_0) o el área seccional transversal (A_0) de la muestra cómo se enlista en la tabla 2.6. Esto se debe a que, si la longitud patrón es demasiado larga, el porcentaje de elongación pudiese ser subestimado en ese caso. Cualquier tratamiento de calor deberá ser aplicado en la muestra antes de iniciar el mecanismo para trabajar fácilmente la muestra final en la prueba. Esto se ha estado haciendo para prevenir óxido en la superficie a una escala que pudiera actuar como concentración de tensión la cual consecuentemente podría afectar las propiedades finales de tensión debido a una fractura prematura.

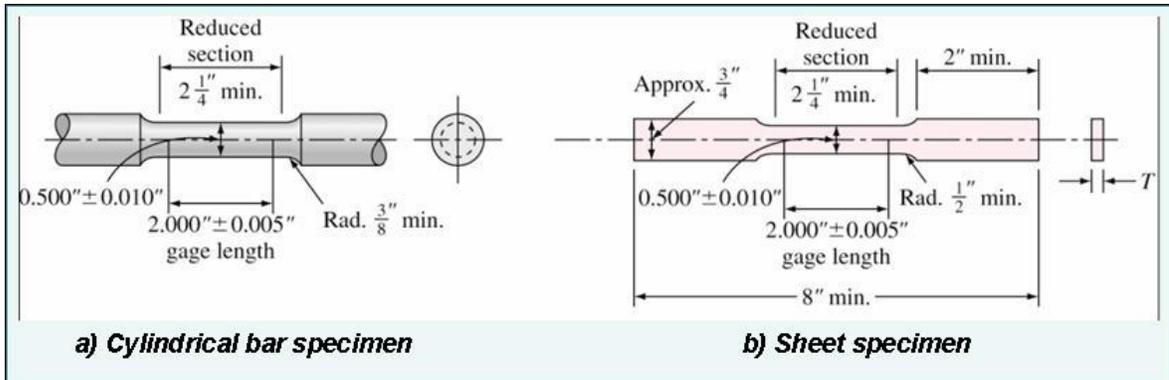


Figura 2.14. Muestras estándares para pruebas de tensión.

Tabla 2.6. Relaciones dimensionales de las muestras para pruebas de tensión usadas en diferentes países.

Tipo de muestra	Estados Unidos (ASTM)	Gran Bretaña	Alemania
Película ($L_0/\sqrt{A_0}$)	4.5	5.65	11.3
Cilindro ($L_0/\sqrt{D_0}$)	4.0	5.0	10.0

El equipamiento utilizado para las pruebas de tensión varía desde simples dispositivos hasta sistemas controlados muy complicados. La tan conocida máquina para prueba universal es usada comúnmente, la cual se emplea de apriete mecánico o de sistemas hidráulicos, como se muestra en la figura 2.15. Este tipo de equipos no solamente pueden ser utilizados para tensión, sino también para pruebas de compresión, flexión o torsión.

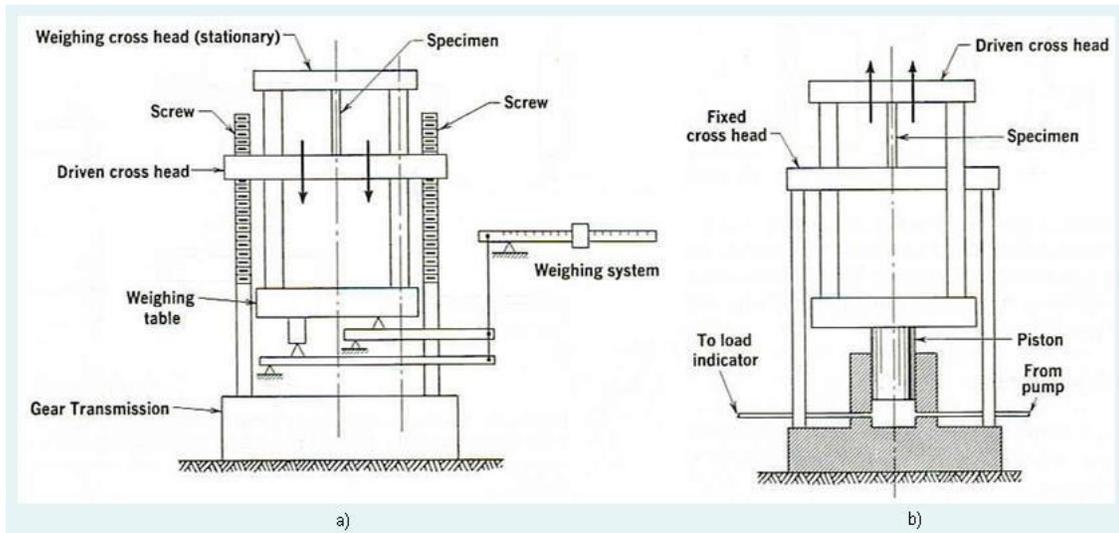


Figura 2.15. Esquema que muestra a) Equipo de apriete mecánico y b) De sistema hidráulico.

En general las técnicas utilizadas para la medición de carga o desplazamientos emplean sensores que mandan señales eléctricas. Las celdas de carga se utilizan para medir la carga aplicada, mientras que los extensómetros son utilizados para la medición de deformación. Un cambio en una dimensión lineal es proporcional al cambio en el voltaje eléctrico del esfuerzo usado agregado en la muestra (Hashemi, 2006).

2.3.4.2 Relación tensión y esfuerzo

Cuando una muestra es sujeta a una carga de tensión externa, el metal se someterá a una deformación elástica y plástica. Inicialmente, el metal se deformará elásticamente obteniendo una relación lineal de carga y extensión. Estos dos parámetros son utilizados para el cálculo de la tensión de ingeniería y esfuerzo de ingeniería para dar una relación como la que se muestra en la figura 2.16, utilizando las ecuaciones 2.1 y 2.2.

$$\sigma = \frac{P}{A_0} \quad \dots (2.1)$$

$$\varepsilon = \frac{L_f - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0} \quad \dots (2.2)$$

σ = es el esfuerzo de ingeniería

ϵ = es la tensión de ingeniería

P = es la carga de tensión axial externa

A_0 = Es el área seccional transversal original de la muestra

L_0 = Es la longitud original de la muestra

L_f = Es la longitud final de la muestra

La unidad de esfuerzo de ingeniería es el Pascal (Pa) o N/m^2 de acuerdo con el Sistema Métrico, aunque también las unidades de psi (libra por pulgada cuadrada) son utilizadas (N. Dowling, 1993).

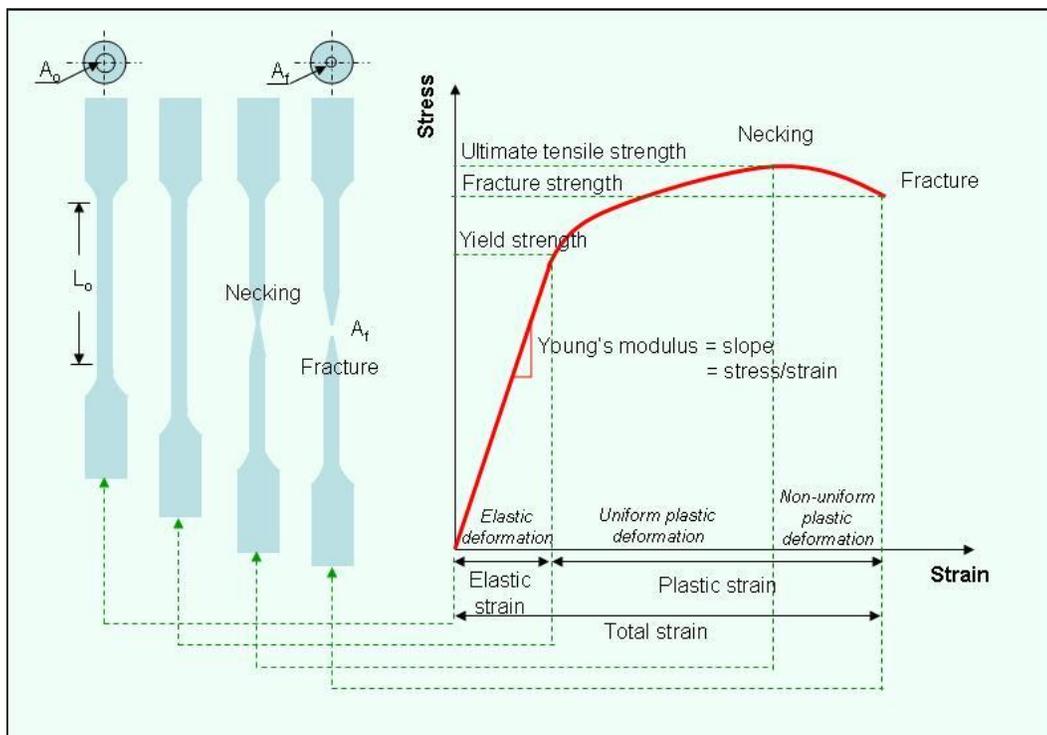


Figura 2.16. Relación Esfuerzo-Tensión bajo una carga de tensión uniaxial.

2.3.4.3 Módulo de Young E

Durante la deformación elástica, la relación de Esfuerzo-tensión de ingeniería sigue la ley de Hook y la pendiente de la curva indica el Módulo de Young como en la fórmula 2.3

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad \dots (2.3)$$

El Módulo de Young es de importancia cuando la deflexión de los materiales es crítica para las aplicaciones de ingeniería que se requieren. Por ejemplo: la deflexión en vigas estructurales es considerada se crucial para el diseño en componentes de ingeniería o estructuras tales como puentes, edificios o barcos (Dieter, 1988).

2.3.5 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica analítica rápida, principalmente usada para la identificación de fase de un material cristalino y puede proveer información en unidades de dimensión celular. El material analizado es finamente triturado, homogenizado y la composición de la masa promedio es determinada.

2.3.5.1 Principios fundamentales de la Difracción de Rayos X

Max von Laue en 1912, descubrió que sustancias cristalinas actúan como rejillas de difracción tridimensional para longitudes de ondas de rayos X, similares al espacio de planos en un enrejado cristalino. El DRX es hoy en día una técnica común para el estudio de estructuras cristalinas y espaciamiento atómico, se basa en la interferencia constructiva de rayos X monocromáticos y una muestra cristalina. Estos rayos X son generados por un tubo de rayos catódicos, filtrados para producir radiación monocromática, colimada para concentrarse y ser dirigida hacia la muestra.

La interacción de los rayos incidentes con la muestra produce interferencia constructiva (y una difracción de rayos) cuando las condiciones satisfacen la Ley de Bragg ($n\lambda=2d \text{ sen } \theta$). Esta ley detalla la longitud de onda de la radiación electromagnética con el ángulo de difracción y el espaciamiento del enrejado en una muestra cristalina. Estos rayos X difractados son por lo tanto detectados,

procesados y contados. Por un barrido a la muestra a través de un rango de 2θ ángulos, todas las direcciones posibles de difracción del enrejado pueden ser obtenidas debido a la orientación aleatoria del material en polvo. La conversión de los picos de difracción a espacios "d", permite la identificación del mineral dado que cada mineral tiene un número único de espacios "d". Normalmente esto es mejorado por la comparación de los espacios "d" con patrones estándar de referencia.

2.3.5.2 Funcionamiento de un Difractómetro de Rayos X (DRX)

Un DRX está compuesto de 3 elementos básicos: un tubo de rayos X, un soporte de muestra y un detector de rayos X. Los rayos X son generados en un tubo de rayos catódicos por el calentamiento de un filamento para producir electrones, acelerando los electrones hacia un objetivo aplicando un voltaje y bombardeando el material objetivo con electrones. Cuando los electrones tienen suficiente energía para desalojar el interior de la coraza de los electrones de la muestra objetivo, un espectro de rayos X es producido. Este espectro se compone de varios componentes, los más comunes son K_{α} y K_{β} . La K_{α} consiste en una parte de $K_{\alpha 1}$ y otra de $K_{\alpha 2}$. La $K_{\alpha 1}$ tiene una longitud de onda ligeramente más corta y dos veces la intensidad que la $K_{\alpha 2}$. Las ondas de longitud específicas son características del material objetivo (Cu, Fe, Mo, Cr).

Para filtrar se requiere producir rayos X monocromáticos necesarios para la difracción. $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ están suficientemente cerca en longitud de onda por lo que un peso promedio de los dos es utilizado. El Cobre es el material objetivo más utilizado por la difracción de un solo cristal, con CuK_{α} radiación=1.5418 Å. Estos rayos X son colimados y dirigidos hacia la muestra. Mientras la muestra y el detector están rotando, la intensidad de los rayos X reflejados es grabada. Cuando la geometría de los rayos X incidentes interactúan con la muestra, satisface la ecuación de Bragg, ocurre una interferencia constructiva y un pico con intensidad se muestra. Un detector graba y procesa esta señal de rayos X y convierte la señal a una velocidad cuantificable la cual se puede proyectar en una computadora o imprimir.

2.3.5.3 Aplicaciones

DRX es más ampliamente utilizado para la identificación de materiales cristalinos desconocidos. La determinación de sólidos desconocidos es crítica en el estudio de la Geología, Ciencia Ambiental, Ciencia de los Materiales, Ingeniería y Biología (Barbara Dutrow, 2018).

2.3.5.4 Fortalezas y Limitaciones del DRX

Fortalezas

- Técnica rápida y poderosa (menos de 20 min) para la identificación de un mineral desconocido.
- En la mayoría de los casos, provee una determinación inequívoca del mineral.
- Se requiere una mínima preparación del material.
- Equipos de DRX están ampliamente disponibles.
- La interpretación de los datos es relativamente fácil de seguir.

Limitaciones

- Material homogéneo y en una sola fase es mejor para la identificación cuando es desconocido.
- Se debe tener acceso a archivos de referencias estándar de compuestos inorgánicos.
- Se requiere decimos de un gramo del material el cual debe estar en polvo.
- Para materiales mezclados, el límite de detección es de alrededor del 2% de la muestra.
- Pueden ocurrir picos cubiertos y errores por ángulos grandes de reflexión.

2.4 Diseño de experimentos

Después de determinar la temperatura adecuada mediante experimentación y a la literatura Saowaroj Chuayjuljit 2012, Dongzhi Chen 2011 y S. Illescas 2010), para llevar a cabo la mezcla del copolímero SBS con Sílice/POSS, la cual fue de 65°C. Las revoluciones de mezclado que se emplearon fueron de 50 y 70 rpm

(revoluciones por minuto), iniciando con el POSS-trisilanol-isobutil para posteriormente cambiarlo por el POSS-trisilanol-fenil por motivos ya descritos.

La cantidad final que se manejó para las pruebas fue de aproximadamente 45 gramos totales de los componentes, manteniendo fija la composición del copolímero SBS 416/501 de 42 gramos, para facilitar los cálculos de la sílice pirogénica y el POSS utilizado, después de observarse que al iniciar con 60 gramos de muestra el mezclado sobrepasaba la capacidad de la cámara debido a la densidad de la sílice. Del total de los componentes, debido a que el POSS solamente actuaría como agente acoplante entre la Sílice y el polímero, se decidió mantenerlo constante en una relación másica de 100/5 (gramos de SBS/POSS), en cuanto a la Sílice pirogénica, que sería la base del relleno reforzador de la matriz polimérica, se varió en 100/1, 100/3 y 100/5 (gramos de SBS/Sílice pirogénica) dado que fue más recomendable utilizar concentraciones menores a 5 phr de sílice pirogénica por el volumen que ocupa en la cámara.

La matriz experimental consiste en el estudio de tres variables que son: el tipo de copolímero SBS (lineal o radial), dos diferentes velocidades en la cámara de mezclado y tres concentraciones distintas de la sílice pirogénica, como se resume en la tabla 2.7.

Tabla 2.7. Diseño de experimentos

Copolímero con 5 phr de POSS	Velocidad de mezclado (rpm)		Concentración en phr de sílice pirogénica		
SBS lineal	50	70	1	3	5
SBS radial	50	70	1	5	5

CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Preparación del composito SBS/Sílice-POSS en la cámara de mezclado

Se realizó la preparación del material en una cámara de mezclado con velocidad máxima de 150 rpm, capacidad de 60 a 120 cm³, dependiendo de los aditamentos que se utilicen para realizar el mezclado del material (para este proyecto se utilizó la máxima capacidad), y una temperatura de operación máxima de 400°C. Sin embargo, de acuerdo con propias recomendaciones del proveedor, se trabajó para este proyecto a una capacidad máxima del 80% de un volumen de 120 cm³ de la cámara (tratando de ocupar solo 96 cm³), promoviendo un mezclado más homogéneo y evitando que se sature. Por lo tanto, de acuerdo con las densidades de los materiales, la cantidad de SBS agregado a la cámara quedó constante en 42 gramos, al igual que el POSS en 2.1 gramos y la sílice pirogénica variando su composición en relación al copolímero SBS 416/501.

Enseguida se muestran las fórmulas utilizadas (ecuaciones 3.1 a la 3.6) para la determinación de las cantidades y proporciones del composito realizado y en la tabla 3.1 se muestran los resultados de dichos cálculos para las diferentes composiciones utilizadas:

- Determinación de la masa real de POSS y Sílice pirogénica en la formulación de 5 phr de esta última, utilizada para $m_{SBS} = 42 \text{ gr}$ de SBS:

$$m_{POSS} = (0.05) * m_{SBS} \dots \dots \dots (3.1)$$

Masa en gramos del POSS a 5 phr.

$$m_{Si} = (0.05) * m_{SBS} \dots \dots \dots (3.2)$$

Masa en gramos de la Sílice pirogénica a 5 phr.

- Cálculo del volumen del SBS, POSS y Sílice pirogénica utilizado en el mezclado y determinación del porcentaje volumen total (Factor) ocupado por el composito en la cámara:

$$V_{SBS} = \frac{m_{SBS}}{\rho_{SBS}} \dots \dots \dots (3.3)$$

Volumen en cm³ del SBS utilizado

$$V_{POSS} = \frac{m_{POSS}}{\rho_{POSS}} \dots \dots \dots (3.4)$$

Volumen en cm³ del POSS utilizado.

$$V_{Si} = \frac{m_{Si}}{\rho_{Si}} \dots \dots \dots (3.5)$$

Volumen en cm³ de la Sílice pirogénica utilizada.

$$F = \frac{V_{SBS} + V_{POSS} + V_{Si}}{V_{cámara}} * 100 \dots \dots \dots (3.6)$$

Porcentaje de llenado en la cámara con $V_{cámara} = 120 \text{ cm}^3$.

- Para obtener los resultados para compositos de 3 phr y 1 phr de Sílice pirogénica, ya que fue la única que varió, se utilizaron las ecuaciones 3.7 y 3.8, utilizando el mismo proceso:

$$m_{Si} = (0.03) * m_{SBS} \dots \dots \dots (3.7)$$

Masa en gramos de la Sílice pirogénica a 3 phr.

$$m_{Si} = (0.01) * m_{SBS} \dots \dots \dots (3.8)$$

Masa en gramos de la Sílice pirogénica a 1 phr.

Tabla 3.1. Resultados de los cálculos para los diferentes compositos SBS/POSS-SiO₂

	Propiedad	SBS	POSS	Sílice	Masa total (g)	Volumen Total (cm ³)	Factor (%)
Relación 5phr de Sílice en SBS 416	Masa (g)	42.00	2.1	2.1	46.2	98.65	82.20
	Densidad (g/cm ³)	0.94	1.42	0.04			
	Volumen (cm ³)	44.68	1.47	52.5			
Relación 3phr de	Masa (g)	42.00	2.1	1.26	45.36	77.65	64.70
	Densidad (g/cm ³)	0.94	1.42	0.04			

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Sílice en SBS 416	Volumen (cm ³)	44.68	1.47	31.5			
Relación 1phr de Sílice en SBS 416	Masa (g)	42.00	2.1	0.42	44.52	56.65	47.21
	Densidad (g/cm ³)	0.94	1.42	0.04			
	Volumen (cm ³)	44.68	1.47	10.5			
Relación 5phr de Sílice en SBS 501	Masa (g)	42.00	2.1	2.1	46.2	99.13	82.61
	Densidad (g/cm ³)	0.93	1.42	0.04			
	Volumen (cm ³)	45.16	1.47	52.5			
Relación 3phr de Sílice en SBS 501	Masa (g)	42.00	2.1	1.26	45.36	78.13	65.11
	Densidad (g/cm ³)	0.93	1.42	0.04			
	Volumen (cm ³)	45.16	1.47	31.5			
Relación 1phr de Sílice en SBS 501	Masa (g)	42.00	2.1	0.42	44.52	57.13	47.61
	Densidad (g/cm ³)	0.93	1.42	0.04			
	Volumen (cm ³)	45.16	1.47	10.5			

Para iniciar la preparación de los materiales, se pesaron las cantidades correspondientes de cada compuesto por separado, iniciando con el copolímero SBS que se deseaba utilizar, seguido del POSS y por último la sílice pirogénica, en una balanza analítica. El proceso fue pensado inicialmente de acuerdo con la literatura (CABOT 2014 y M. Joshi y col. 2007) para temperaturas superiores a los 190°C y tiempos de mezclado cortos, de 10 a 15 minutos, sin embargo, cuando se llevó a la práctica no generó resultados satisfactorios.

Debido a que no había en existencia el SBS 416, se prueba con el SBS 411. Se realiza un primer experimento con la sílice (a 5 phr) y el POSS premezclado en un vaso de precipitado con el copolímero, para observar su comportamiento con temperaturas de 190°C a 230°C (como se había indicaba la literatura) a una

velocidad de mezclado de 100 rpm y un tiempo de 15 minutos, utilizando cerca del 83% de la capacidad de la cámara, aunque la recomendación del proveedor es no utilizar un porcentaje mayor al 80%, esto no afectó el mezclado de los componentes, como se observará más adelante en las gráficas de torque y la homogeneidad de los materiales producidos. Sin embargo, al terminar el tiempo de mezclado, se observa el material con una tonalidad café con partes blancas (Sílica y POSS) y un olor muy fuerte, lo cual indicaba el deterioro del polímero y que no se estaba mezclando correctamente en la cámara, como se muestra en las figuras 3.1, 3.2 y 3.3 y a lo mostrado en el software de la *Plasti-corder*.

En el material resultante se pueden observar partes quemadas y una mezcla muy heterogénea, con diferentes tonalidades.

Para el siguiente experimento ya con SBS 416 se continúa manejando la temperatura de 190°C, velocidad de 100 rpm, tiempo de mezclado de 15 minutos y diferentes concentraciones de 1, 3 y 5 phr de sílice, debido a su gran área superficial; el POSS se mantiene constante a 5 phr. El orden de mezclado se cambia, iniciando con el SBS 416, después el POSS y por último la sílice.



Figura 3.1. SBS 411 a 230°C, 100 rpm y 5 phr de Sílice y POSS respectivamente.



Figura 3.2. SBS 411 a 210°C, 100 rpm y 5 phr de Sílice y POSS respectivamente.



Figura 3.3. SBS 411 a 190°C, 100 rpm y 5 phr de Sílice y POSS respectivamente.

En las figuras 3.5, 3.6 y 3.7 se muestran los resultados para las distintas concentraciones de sílice, conservando las condiciones de preparación, para el SBS 416.



Figura 3.4. SBS 416 con 5 phr Sílice, 5 phr POSS, 190°C, 100 rpm



Figura 3.5. SBS 416 con 3 phr Sílice, 5 phr POSS, 190°C, 100 rpm



Figura 3.6. SBS 416 con 1 phr Sílice, 5 phr POSS, 190°C, 100 rpm

Como se nota en las figuras anteriores, el material se observa más homogéneo, sin embargo, después del mezclado continuaban escapando vapores y olores muy fuertes. El siguiente paso fue utilizar la Prensa hidráulica DAKE, para compactar el material y poder caracterizarlo. Se utilizaron 500°F, se dejó el material 6 minutos sin presión, posteriormente se subió la presión a 5 Toneladas con un tiempo de 9 minutos, después 6 minutos con 10 toneladas de presión y por último se elevó la presión a 15 Toneladas durante 10 minutos, en la figura 3.7 se observa el resultado.



Figura 3.7 SBS 416 con relleno de Sílice 5 phr y POSS 5 phr, prensado

En el material resultante que muestra la figura, hay partes muy quemadas y a pesar de que estuvo a una alta temperatura, no parece haberse fundido, ya que presenta separación en la placa. Se revisa la literatura propuesta (Saowaroj Chuayjuljit 2012, Dongzhi Chen 2011 y S. Illescas 2010), se encuentra que utilizaron temperaturas y velocidades de mezclado más bajas y como funciona mejor el mezclado a un tiempo de mezclado prolongado probando cómo se comporta el torque en el software de la *Plasti-Corder*.

Se manejó la temperatura de 65°C, velocidad de 50 rpm, dado que en la literatura utilizan valores semejantes (Saowaroj Chuayjuljit 2012, Dongzhi Chen 2011 y S. Illescas 2010) y solo se utilizó el SBS 416 para observar cómo se comportaba el material a esas condiciones y no desperdiciar más Sílica y POSS. El material a la salida de la cámara sale transparente, sin tonalidades café o crema, ya no presentó vapores, ni olores fuertes. El siguiente paso fue llevarlo la Prensa hidráulica DAKE, para compactar el material y ver cómo se comportaba en este equipo. Se bajó la temperatura utilizando 350°F (Temperatura a la que fácilmente fundía el polímero en la cámara), se deja el material 20 minutos sin presión, posteriormente se sube la presión a 5 Toneladas con un tiempo de 10 minutos y por último se eleva la presión a 10 Toneladas durante 8 minutos, en la figura 3.8 se observa el resultado.



Figura 3.8. Copolímero SBS 416 después de ser compactado en la Prensa.

El SBS 416 conservó su transparencia después del prensado, con algunas tonalidades oscuras debido a que se ensució un poco. Por lo que el resultado de las condiciones tanto de mezclado como de prensado fueron satisfactorias. Se procede a probar con el relleno.

Se mantuvieron las mismas condiciones de temperatura a 65°C, velocidad de 50 rpm y el SBS 416, con la cámara a capacidades descritas en la tabla 3.1, se utilizaron las 3 diferentes concentraciones de sílice 1, 3 y 5 phr y el POSS-trisilanol-fenil constante a 5 phr. El material a la salida de la cámara a su salida fue totalmente homogéneo, sin tonalidades café o crema, ya no presentó vapores, ni olores fuertes. Cabe mencionar que se continúa colocando los materiales primeramente el SBS 416, después el POSS y por último la sílice, después se pasan a la prensa donde se obtuvieron resultados satisfactorios de igual forma, sin problemas de fundición del material, y una placa uniforme. En las siguientes imágenes se observa el material a la salida de la cámara de mezclado.

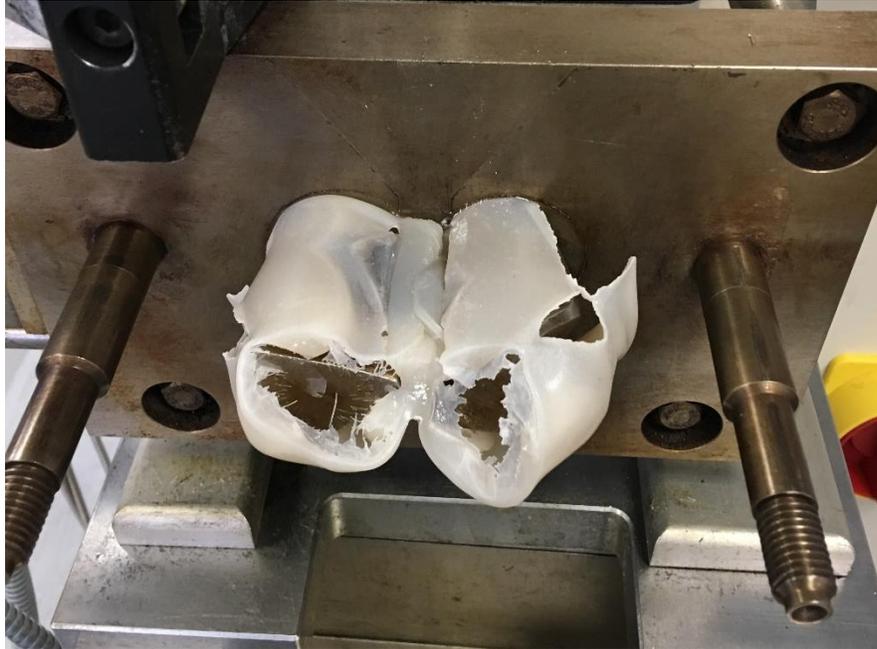


Figura 3.9. Material SBS 416 con 5 phr de POSS y relleno de 3 phr de Sílice



Figura 3.10. Material SBS 416 con 5 phr de POSS y relleno de 1 phr de Sílice

Posteriormente se continuó para la siguiente velocidad de 70 rpm de acuerdo con lo propuesto, en la figura 3.11 se muestran algunos materiales. Para el SBS 501 se mantuvieron las mismas condiciones, exceptuando la temperatura, la cual se aumentó a 130°C.

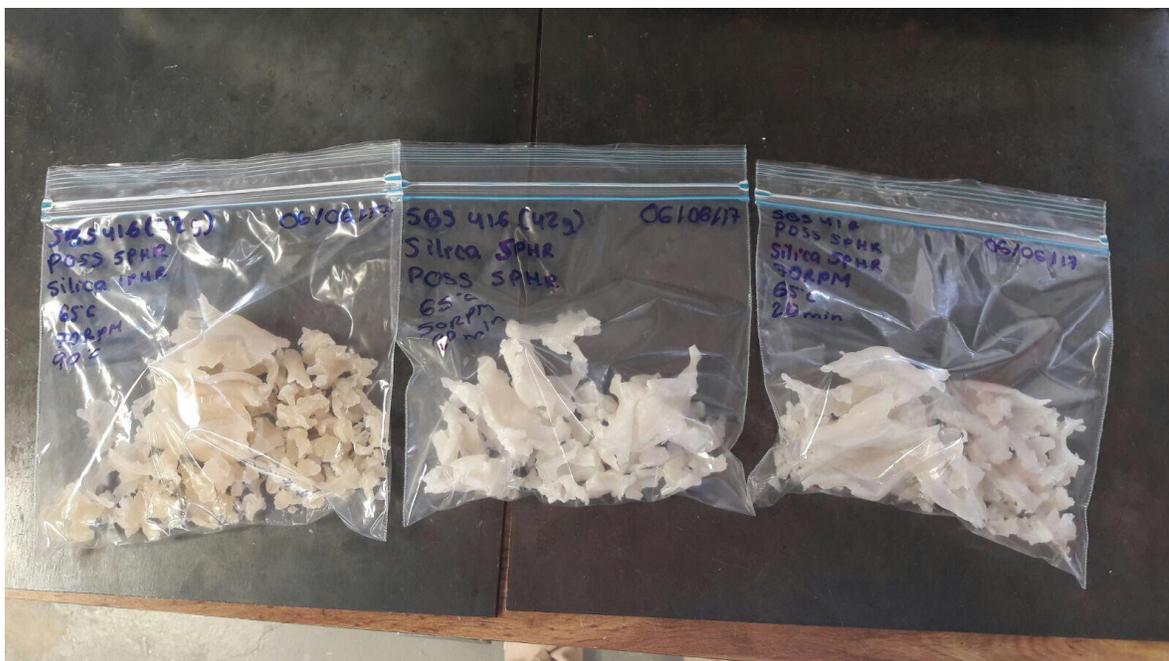


Figura 3.11. Materiales obtenidos del SBS 416, con POSS y Sílice.

Mediante el software de la *Plasti-corder*, es posible apreciar la gráfica del torque con respecto al tiempo en la figura 3.12, la cual describe el mezclado del copolímero SBS 416 con POSS y una composición de sílice de 3 phr. Al inicio del experimento la cámara de mezclado se encuentra en 65°C, al introducir primeramente el copolímero SBS 416, se toma en cuenta que está a temperatura ambiente, dado esto es razonable el incremento del torque, hasta que el calor es transferido al elastómero, posterior al punto máximo, el SBS 416 se observaba blando, el torque comienza a bajar y es posible adherir el POSS y por último la sílice.

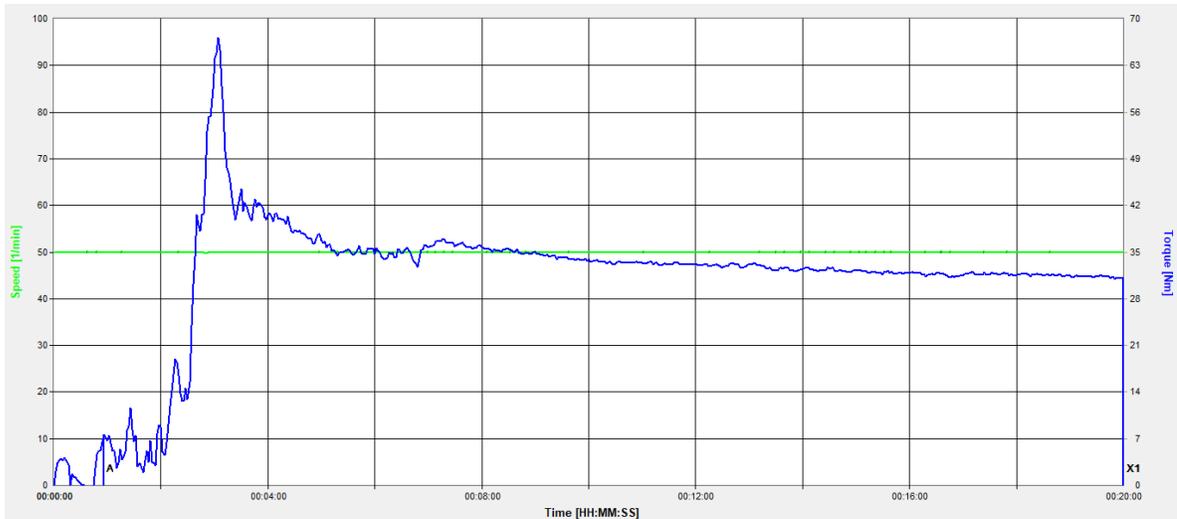


Figura 3.12 Gráfica de torque (Nm) con respecto al tiempo (min) Material compuesto de SBS 416-POSS (5 phr)-sílice (3phr), 50 rpm, 65°C y 20 min

La razón de cambio del diferencial de torque respecto al diferencial del tiempo, dada una posición obtenida de la gráfica, que se explica en la ecuación 3.9, ayuda a comprobar la homogeneidad de la mezcla realizada:

$$\frac{\Delta\tau}{\Delta t} = \frac{\tau_2 - \tau_1}{t_2 - t_1} \dots\dots (3.9) \text{ Razón de cambio del diferencial de torque respecto el tiempo}$$

Se observa claramente la brusquedad del descenso en la curva del torque respecto al tiempo posterior a su punto máximo de 67.1 Nm en un tiempo de 3 min aproximadamente, reblandeciendo el SBS y siendo posible adherir el POSS y la Sílice, decreciendo hasta 35.4 Nm después de 5.5 min, calculando la razón de tiempo, obteniendo un valor de -12.68 Nm/min. Como se nota también en la gráfica, al finalizar el tiempo de mezclado, no existe una gran variación del torque, evaluando la razón de cambio después de 16 min hasta finalizar en los 20 min, esta equivale a -0.175 nm/min. Es destacable también que la presión durante el mezclado se mantuvo constante, como lo demuestra el que no hubiera caídas en el torque durante todo el experimento.

En la gráfica que se muestra en la figura 3.13, describe ahora el comportamiento para un copolímero lineal de SBS 501, para las mismas concentraciones de POSS y sílice, cambiando las condiciones de temperatura y velocidad de mezclado,

aumentándolas respectivamente a 130°C y 70 rpm. El orden de mezclado se continúa manteniendo.

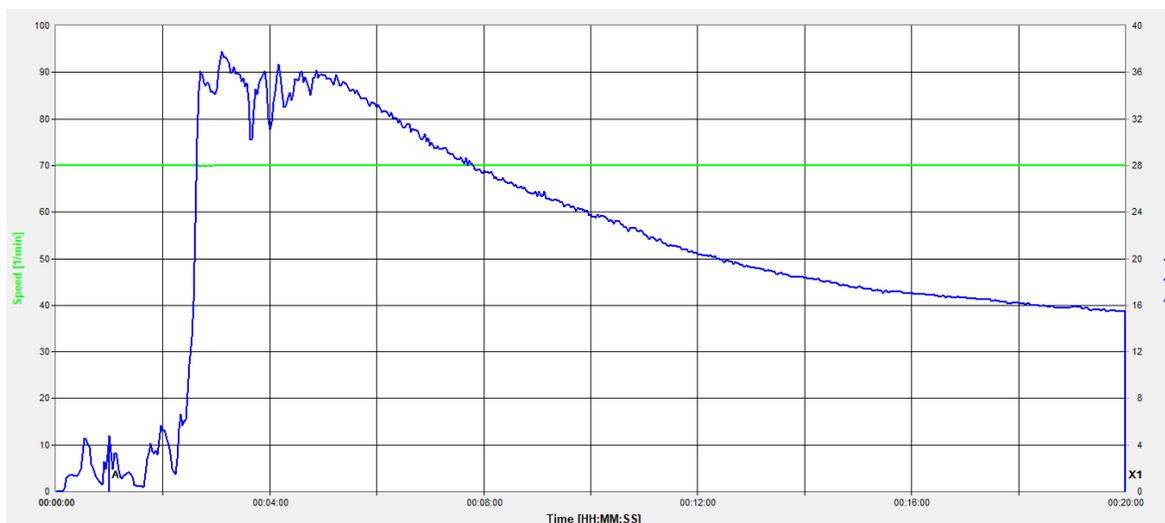


Figura 3.13 Gráfica de torque (Nm) con respecto al tiempo (min) Material compuesto de SBS 501-POSS (5 phr)-sílice (3 phr), 50 rpm, 130°C y 20 min

En lo que respecta a la valoración de la razón del diferencial de torque respecto al tiempo en diferentes posiciones de la gráfica, del inicio al final, se observa un comportamiento muy parecido al anterior material, al terminar de introducir el copolímero, marca un máximo de torque de 37.8 Nm durante los primeros 3 min, para descender hasta los 29.4 Nm en 7 min, después de haber vertido los demás componentes del material, equivalente a una razón de cambio de -2.1 Nm/min. Casi al terminar de finalizar el mezclado tomando de referencia a los 18 min con un torque de 16.2 Nm y 20 min un torque de 15.5 Nm, permite determinar que en el último lapso de 2 min, existe una razón de cambio de -0.35 Nm/min, un cambio que indica que al finalizar el mezclado existe una correcta conectividad entre los materiales.

3.2 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

La técnica de Análisis Dinámico Mecánico empleada consiste en aplicar una pequeña deformación de manera cíclica a la muestra, permitiendo a los materiales responder al esfuerzo, temperatura, frecuencia y otros valores. Para este proyecto se planea determinar los cambios en las propiedades viscoelásticas que arroja esta

técnica, para las diferentes composiciones utilizadas en los experimentos, comparándolas con el copolímero sin aditivos.

Para este proyecto de tesis se realizaron las pruebas en un DMA *TA Instruments Modelo Q800* como el mostrado en la figura 3.14. De las placas obtenidas del material posteriormente de su tratamiento en la prensa, se realizaron cortes rectangulares para poder ser caracterizados en este equipo, cuyas medidas fueron de 20*11.21*3.66 mm, el tipo de deformación utilizado fue el de ménsula o voladizo simple, la cual evalúa generalmente mejor a termoplásticos y elastómeros.

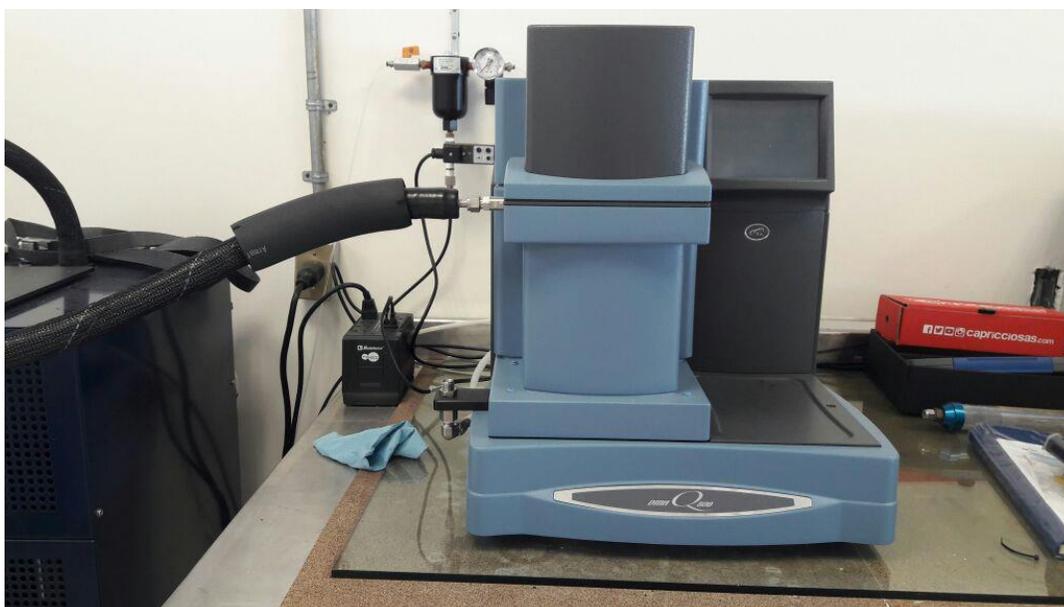


Figura 3.14. DMA TA Instruments Q800 empleado para realizar la técnica.

El tipo de módulo que se eligió fue el de Multi-esfuerzo, con una velocidad de calentamiento de 5°C/min, 1Hz de frecuencia y una amplitud de 2µm, se inició con una temperatura de -94.22°C y se finalizó en 145°C. En la figura 3.15 se muestra el resultado de DMA para el SBS 416 sin ningún tipo de relleno.

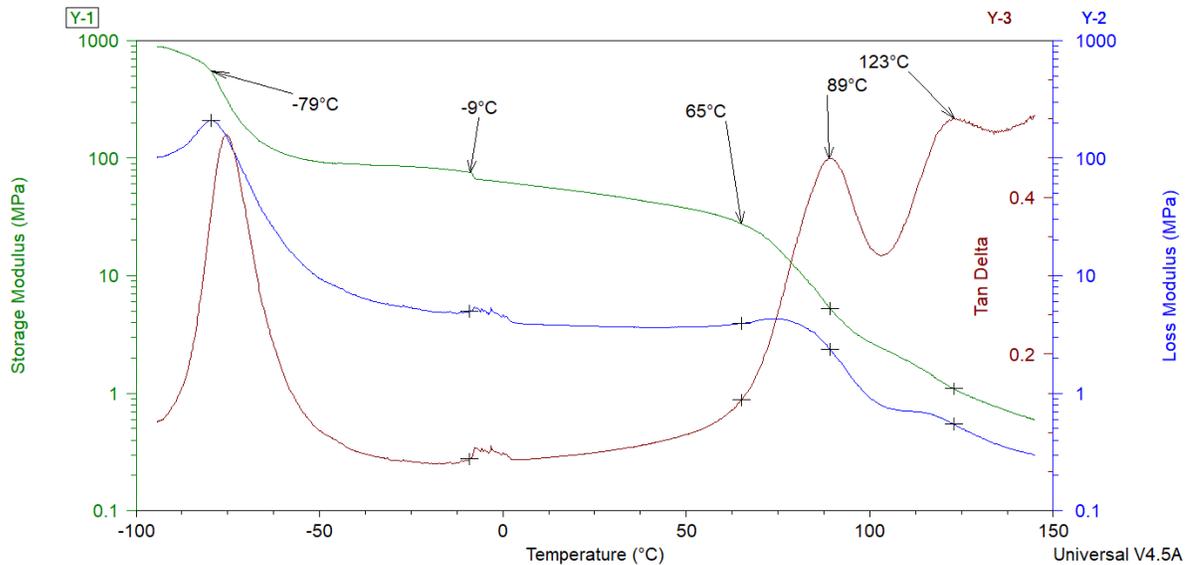


Figura 3.15. DMA de SBS 416 sin relleno mostrando su módulo de almacenamiento y Tan Delta, respecto a la temperatura.

El módulo de almacenamiento, representado por la curva verde, al inicio indica que el material es suave con muy poca rigidez a bajas temperaturas, debido a las propiedades del polibutadieno, y alrededor de los -9°C muestra una protuberancia, es posible que se deba al movimiento de las cadenas y se observa una transición a los 65°C para el poliestireno. En cuanto a la curva azul, que indica el módulo de pérdida, revela la Temperatura de transición vítrea del polibutadieno en -79°C , este módulo es más común para materiales que tengan la habilidad de disipar mejor la energía mecánica a través de movimientos moleculares, tienden a ser más viscosos que elásticos conforme aumenta la temperatura, cerca de los 65°C señala la transición secundaria mostrada en el módulo de almacenamiento. Por último se tiene la curva roja, perteneciente a la Tan Delta, indicando la relación de ambos módulos y gracias a esto otorga una información más completa del material que se está caracterizando, como lo es que esta mantiene un crecimiento, debido que el componente viscoso (módulo de pérdida) predomina en el material, además ayudará a comparar mejor los composites desarrollados para este proyecto de tesis, en esta curva se pueden confirmar los datos obtenidos en la gráfica del módulo de pérdida, la Tg del polibutadieno en -75°C y el movimiento de cadenas o temperatura secundaria (TA Instruments, 2010) cerca de los -9°C , asimismo proporciona datos

más claros del poliestireno, como la temperatura de reblandecimiento a los 65°C, temperatura a la cual se agregaron el POSS y la sílice pirogénica, además muestra otra temperatura de transición α ahora para el poliestireno de 89°C y una temperatura de transición vítrea (T_g) de 123°C.

Posteriormente se procedió a caracterizar los materiales realizados, SBS 416 con POSS con las 3 diferentes concentraciones de sílice pirogénica y diferentes velocidades de mezclado. Los cortes de las muestras fueron igual que para el SBS 416 sin relleno. En la figura 3.16 se muestra el módulo de pérdida con respecto a la temperatura para los diferentes composites, la tendencia descendiente no cambia con respecto al SBS 416, sin embargo, existen cambios relevantes, al inicio de 5 de las 6 gráficas, con sílice 1, 3 y 5 phr a 50 rpm y con 1 y 5 phr a 70 rpm, existe un mayor módulo de pérdida, superior a los 100 MPa, existe un cambio notable para el SBS con 3 phr de sílica, mezclado a 70 rpm en la cámara, donde inicia cerca de los 35 MPa, para la T_g del polibutadieno hubo un cambio considerable de casi 10°C para las concentraciones de 3 phr a 50 rpm y 5 phr a 70 rpm, esto debido a posibles aglomerados de Sílice en la matriz polimérica, creando cierta rigidez en los materiales. Para las otras concentraciones, de 1 y 5 phr a 50 rpm y 1 phr a 70 rpm, hubo cambios de 2°C a 4°C, lo que puede indicar que existe una mejor dispersión de la Sílice pirogénica, ya que fueron concentraciones menores, a excepción de la que tiene 5 phr a 50 rpm no es una concentración menor, se esperarían aglomerados, sin embargo presenta dispersión.

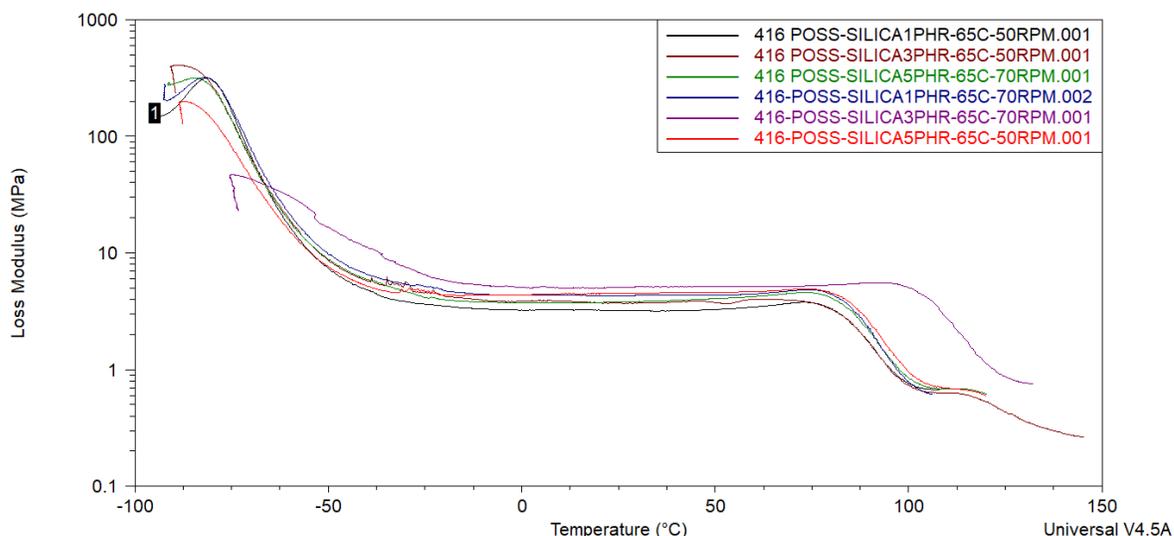


Figura 3.16. DMA comparativo del módulo de pérdida, para las diferentes concentraciones de Sílice y velocidades de mezclado en un SBS 416.

En el siguiente punto observable es el rango de temperatura de trabajo para el SBS 416 con relleno, como se puede notar en el análisis de DMA para las diversas muestras, no existe un cambio considerable ni de temperatura ni de energía perdida, sin embargo, para la muestra que contiene 3 phr de sílice a 70 rpm, se destaca la temperatura a la cual llega la transición secundaria del copolímero en la parte del poliestireno, la cual llega hasta 95 °C, posiblemente a que en temperaturas más altas el relleno se manifiesta mejor en esta concentración, gracias a las condiciones de mezclado previas, es importante mencionar que el módulo de pérdida se mantiene estable durante este proceso.

A continuación, en la figura 3.17 se presenta el DMA comparativo del módulo de almacenamiento para los diferentes composites elaborados. Una clara tendencia para los 6 materiales del SBS 416 con POSS/sílice es que el módulo aumentó con respecto del SBS 416 sin refuerzo, con valores superiores a los 100 MPa en el rango de temperaturas de trabajo y por arriba de los 1000 MPa al inicio para tres muestras al inicio de la prueba, 1 y 5 phr a 70 rpm y 1 phr a 50 rpm.

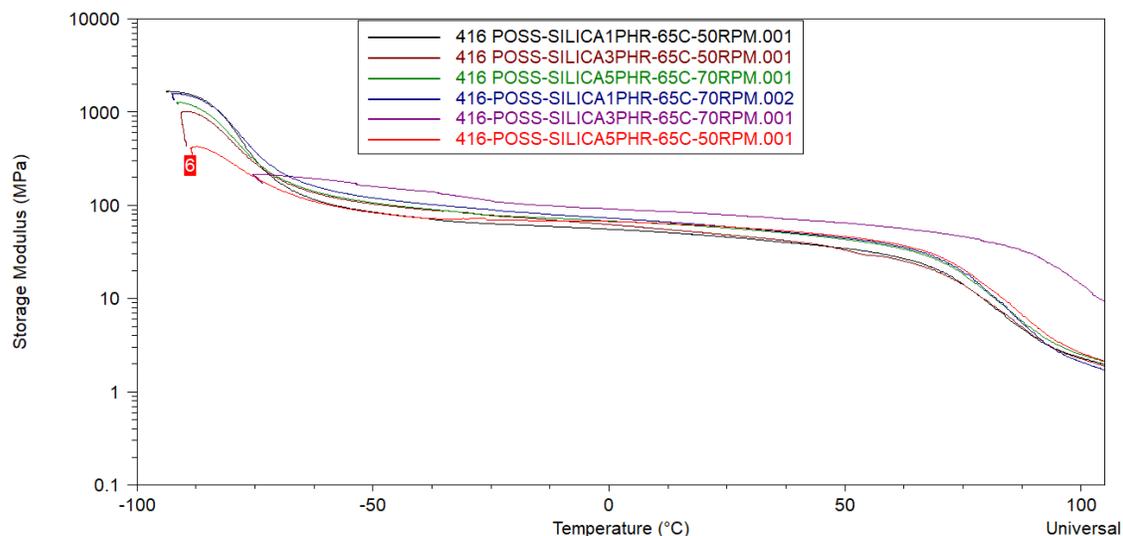


Figura 3.17. DMA comparativo del módulo de almacenamiento, para las diferentes concentraciones de Sílice y velocidades de mezclado en un SBS 416.

Esto se atribuye a la buena dispersión de la Sílice pirogénica y el POSS dentro de la matriz polimérica, donde el POSS afín a las cadenas del copolímero mediante su radical fenilo compatible con los anillos aromáticos presentes en la parte del poliestireno y sus tres grupos OH⁻ colindando con los oxígenos de la sílice (actuando como agente acoplante gracias a su naturaleza híbrida) debido a las fuerzas intermoleculares, tomando en cuenta el tamaño de partícula igualmente nanométrico de la sílice con una gran área superficial, es posible considerar que el POSS/Sílice den al SBS una mayor rigidez generando así un aumento en su módulo de almacenamiento.

La buena dispersión del relleno dentro del copolímero a nivel nanométrico reducirá la movilidad de las cadenas del SBS 416, resultando una coraza para el elastómero generado por la superficie del relleno. La reducción de la movilidad traerá como consecuencia un aumento en su viscosidad debido a la superficie del relleno, obteniendo a su vez mayores valores del módulo de almacenamiento para estos materiales.

Al observar los resultados existe una tendencia clara del módulo de almacenamiento en función de la concentración de la Sílice pirogénica y la velocidad

de mezclado, como se puede notar, para los materiales donde se emplea una concentración de 1 phr, 3 phr y 5 phr con una velocidad de mezclado de 70 rpm, genera materiales más viscosos, obteniendo un módulo de almacenamiento mayor, resaltando el composito con una composición de sílice pirogénica de 3 phr. Los materiales que tuvieron una velocidad de mezclado de 50 rpm tienen un inicio con valores, algunos, superiores a los 1000 MPa al inicio de la prueba, pero cuando se acerca a temperaturas mayores el módulo disminuye, se atribuye a que la dispersión a esta velocidad fue buena con el polibutadieno, no siendo así con las cadenas de poliestireno, se puede considerar que a una velocidad de mezclado mayor de 50 rpm no permite un buena dispersión del relleno con las cadenas de polibutadieno, ya que dificulta que el reacomodo del copolímero durante el mezclado y no permite el paso de este a través de la matriz polimérica.

Es importante resaltar que el relleno para el SBS que fue mezclado a 70 rpm obtuvo mejor dispersión para con las cadenas de poliestireno, teniendo inicios de módulo de almacenamiento con poca notoriedad.

Siguiendo con el análisis de la Tan Delta obtenida por el DMA, que sigue la ecuación 3.10, la cual es un parámetro que indica cuando un material cuenta con mayores propiedades elásticas y cuando es más rígido, relacionando el módulo de almacenamiento y módulo de pérdida que se obtenga del material que está siendo caracterizado.

$$\text{Tan } \delta = \frac{\text{Módulo de pérdida (E'')}}{\text{Módulo de almacenamiento (E')}} \dots\dots\dots (\text{Ec. 3.10}) \text{ Obtención de la Tan Delta}$$

Observando las temperaturas obtenidas mediante la curva de las Tan Delta para cada uno de los materiales elaborados como se muestra en la figura 3.18, en lo que respecta a la temperatura de transición del polibutadieno, no hay cambios muy relevantes ya que la mayoría de los resultados rondan en los -75°C, a excepción de las muestras mezcladas a 50 rpm y concentraciones de sílice pirogénica de 3 phr y 5 phr, donde la diferencia es de entre los 4°C y 6°C respectivamente. Posteriormente para la T_α que corresponde a la parte del poliestireno, 5 muestras no presentan un cambio considerable en su temperatura, solo la muestra mezclada

a 70 rpm y con 3 phr de sílice pirogénica, contó con un cambio remarcable, aumentando esta primera temperatura de transición hasta los 110°C, es decir casi 20°C de diferencial de temperatura. Lo anterior es posible que se deba a la buena dispersión gracias a la relación conjunta de proporción de sílice pirogénica, POSS y la velocidad de mezclado, ocasionando una mejor capa del relleno en la superficie del copolímero, protegiendo de movimiento las cadenas hasta llegar a una temperatura mayor.

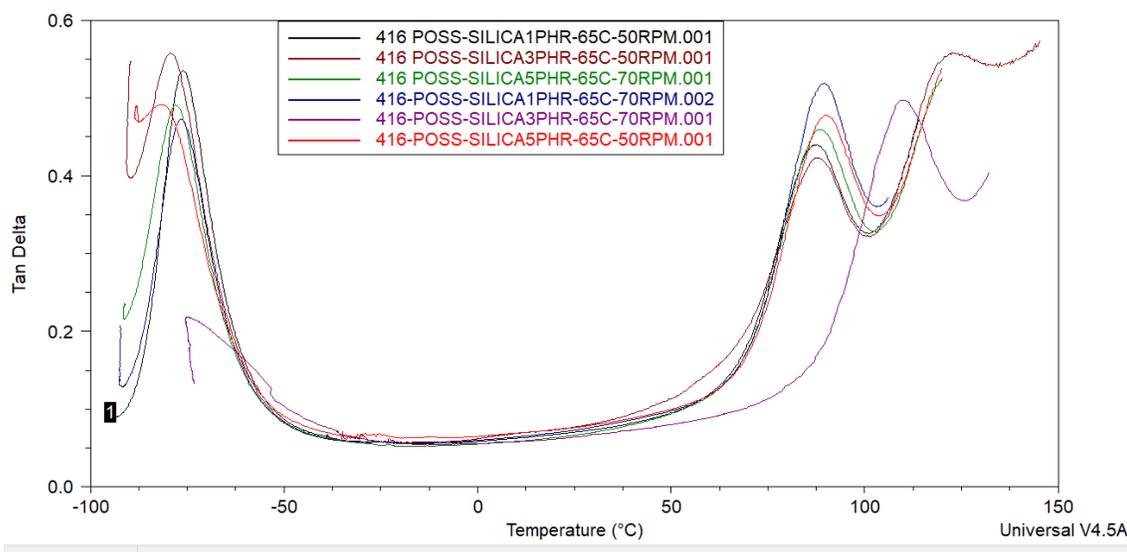


Figura 3.18. DMA comparativo de la Tan Delta, para las diferentes concentraciones de Sílice y velocidades de mezclado en un SBS 416.

En lo que respecta a los valores al inicio de la prueba de DMA, es necesario indicar lo que representa una Tan Delta, con valores altos: menos elástico es el material; y valores bajos el material es más elástico. Solo dos muestras presentan menor elasticidad, mezcladas a 50 rpm y concentraciones de 1 phr y 3 phr de sílice pirogénica, se debe a la relación propia del módulo de pérdida y almacenamiento para cada uno de los materiales, indicando una mayor viscosidad en las cadenas de polibutadieno. Para la muestra de 5 phr de sílice a 50 rpm de mezclado, 1 phr y 5 phr de sílice a 70 rpm, no presentaron grandes cambios en cuanto a propiedades elásticas para la temperatura de transición del polibutadieno. Sin embargo, para la concentración de 3 phr de sílice con una velocidad de 70 rpm, se observa

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

claramente una disminución considerable de la Tan Delta, lo que representa que, para estas condiciones de acuerdo con la curva, mejora las propiedades elásticas del polibutadieno, esto puede deberse a la buena dispersión del relleno a nivel nanométrico. Para la parte de la curva donde representa la primer temperatura de transición o T_{α} del poliestireno, no existen cambios considerables en sus propiedades elásticas, solo existe la cuestión que los que tuvieron mayores valores de la Tan Delta para el polibutadieno, en el poliestireno es la inversa, esto puede deberse que dependiendo de las condiciones y la naturaleza de la estructura de la cadena polimérica, el relleno tendrá mayor afinidad hacia la parte del polibutadieno o la parte del poliestireno del SBS 416, recordando que tiene una forma radial, permitiendo una mayor movilidad en las cadenas.

Se procedió a realizar un comparativo de las temperaturas de importancia observadas en los DMA obtenidos, así como los Módulos a una temperatura de 25°C, lo cual sirve como referente para conocer mejor los materiales obtenidos a temperatura ambiente como se muestra en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Resultados de Temperaturas observadas en los DMA de cada uno de los materiales del SBS 416 y los Módulos de almacenamiento y pérdida a 25°C.

Material	$T_{gPB}(^{\circ}C)$	$T_{secPS}(^{\circ}C)$	$T_{\alpha PS}(^{\circ}C)$	$E'_{25^{\circ}C}(MPa)$	$E''_{25^{\circ}C}(MPa)$
SBS-416	-79	75	88	50	3.71
1phr Sílice-50RPM	-81	72	88	46	3.21
3phr Sílice-50RPM	-89	72	88	48	3.70
5phr Sílice-50RPM	-87	79	89	59	4.48
1phr Sílice-70RPM	-82	77	89	59	4.29
3phr Sílice-70RPM	-75	95	110	79	5.06
5phr Sílice-70RPM	-84	77	89	57	3.79

Lo más remarcable de la tabla, son los números que representan los dos últimos compositos de SBS 416, donde se llevó a cabo el mezclado a una velocidad de 70 rpm con concentraciones de 3 phr y 5 phr. De la primera se puede decir que hubo cambios notables en las temperaturas de transición que corresponden a la parte de

poliestireno del copolímero, de ambos materiales, al calcular su Tan Delta da un valor aproximado de 0.065, el cual es menor todos los demás materiales, incluso el del SBS 416, por lo que se considera que, con estas condiciones a temperatura ambiente, proporciona materiales más flexibles o elásticos.

También se realizó un análisis de las Tan Delta de los compositos a temperaturas de 0°C y 60°C, representado en la tabla 3.3. La Tan Delta a 0°C proporciona un dato importante acerca de la propiedad de agarre mojado (un parámetro de alto valor en la industria de neumáticos), mientras más alto sea el valor, mejor será dicha propiedad. La Tan Delta a 60°C representa la propiedad de resistencia a la rotación, mientras su valor sea menor, mejor será el parámetro, el cual es de vital importancia para economizar combustible (Byeongho y col. 2012). De la primera propiedad, ninguno de los materiales supera al SBS 416, el relleno a esta temperatura proporciona cierta elasticidad al copolímero. Para la segunda propiedad se observa la disminución más marcada en el material con 3 phr de sílice y mezclado a 70 rpm, lo que indica que la elasticidad continúa incluso a esa temperatura.

Tabla 3.3. Tan Delta del SBS 416 y los demás materiales elaborados a 0°C y 60°C.

Tan δ	SBS 416	SBS150	SBS350	SBS550	SBS170	SBS370	SBS570
0°C	0.07374	0.05840	0.06192	0.06494	0.05981	0.05517	0.05496
60°C	0.1194	0.1197	0.1475	0.1187	0.1193	0.08898	0.1171

Análogamente se realizó el Análisis Dinámico Mecánico (DMA) para el SBS 501 puro, en la figura 3.19 se muestran los resultados.

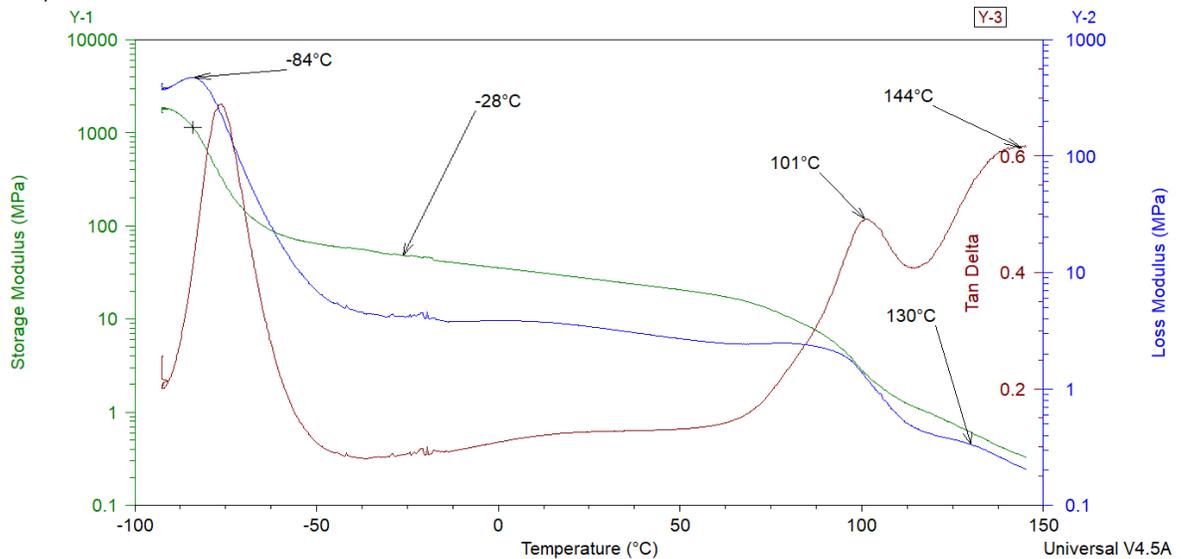


Figura 3.19. DMA de SBS 501 sin relleno mostrando su módulo de almacenamiento y Tan Delta, respecto a la temperatura.

El módulo de almacenamiento, representado por la curva verde, al inicio indica que el material es suave con muy poca rigidez a bajas temperaturas, debido a las propiedades del polibutadieno, y alrededor de los -28°C muestra una protuberancia, es posible que se deba al movimiento de las cadenas y se observa una transición a al superar los 100°C representado ahora por el poliestireno. En cuanto a la curva azul, que indica el módulo de pérdida, revela la Temperatura de transición vítrea del polibutadieno en -84°C , indica además dos puntos relevantes a los 100°C y cerca de los 130°C , temperatura elegida para realizar las operaciones de mezclado. Por último se tiene la Tan Delta que se representa con la curva marrón, mostrando la relación de ambos módulos para el SBS 501, observando que se mantiene en crecimiento, debido que el componente viscoso (módulo de pérdida) predomina en el material, en esta curva se pueden confirmar los datos obtenidos en la gráfica del módulo de pérdida, la Tg del polibutadieno en -76°C y el movimiento de cadenas o temperatura secundaria cerca de los -28°C , asimismo proporciona datos más claros del poliestireno, como la temperatura de reblandecimiento a los 68°C , sin embargo a diferencia del SBS 416 no fue posible utilizar esta temperatura para el proceso, ya que el material visiblemente no alcanzaba homogeneidad comprobándolo en la gráfica de torque, optando por usar una temperatura de 130°C la cual se encuentra

entre sus temperaturas de transición, muestra una temperatura de transición α del poliestireno de 101°C y una temperatura de transición vítrea (T_g) de 144°C, como se observa en la curva de la Tan Delta.

Se procedió a caracterizar los materiales realizados, SBS 501 con POSS y las 3 diferentes concentraciones de sílice pirogénica y diferentes velocidades de mezclado. Los cortes de las muestras fueron igual que para los materiales con base SBS 416. En la figura 3.20 se muestra el módulo de pérdida con respecto a la temperatura para los diferentes compositos, la tendencia descendiente no cambia con respecto al SBS 501 puro, no existen cambios relevantes al inicio del análisis las 6 gráficas representando a los materiales, cuentan con un módulo de pérdida menor a los 1000 MPa al igual que el polímero sin relleno. Sin embargo, si se habla del rango de temperaturas de trabajo, si existe un cambio notable para todos los materiales con relleno y estado puro, ya que la pendiente decreciente es menor en el polímero con POSS y Sílice pirogénica, teniendo un mayor valor en el módulo de pérdida durante la mayoría del análisis, destacan el SBS con 1 phr de sílice, mezclado a 50 rpm y muy cerca de este el SBS con 5 phr de sílice a 70 rpm de mezclado en la cámara, inicia cerca de los 100 MPa, para la T_g del polibutadieno hubo un cambio alrededor de los 5°C para todos los materiales, lo que puede indicar que existe una buena dispersión de la sílice pirogénica, entre las cadenas de polibutadieno.

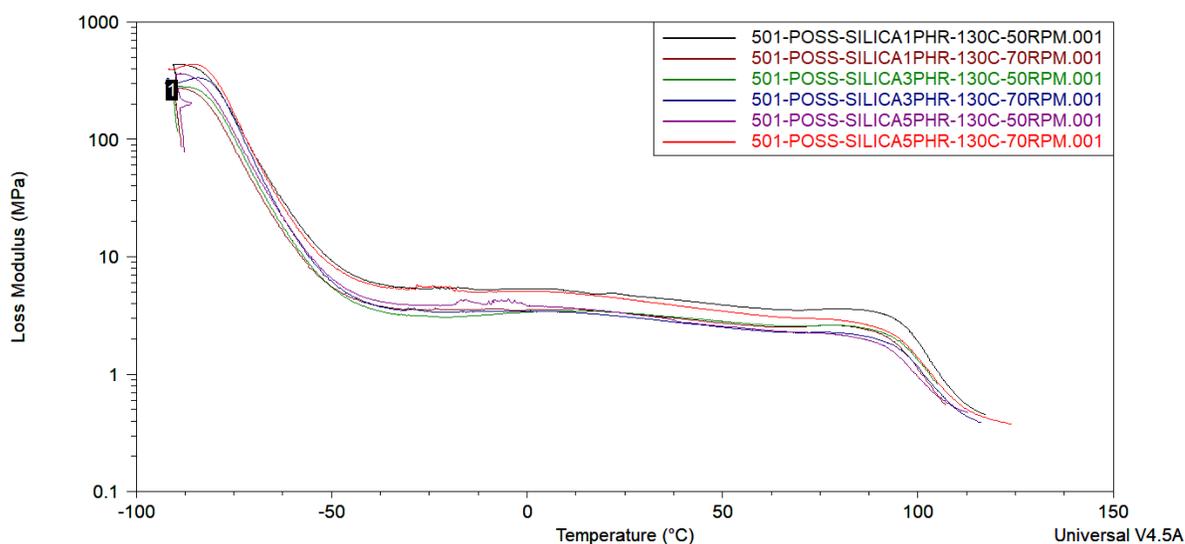


Figura 3.20. DMA comparativo del módulo de pérdida, para las diferentes concentraciones de Sílice y velocidades de mezclado en un SBS 501.

En cuanto al rango de temperatura de trabajo para el SBS 501 con relleno, como se mencionó, la pendiente se ve disminuida en su decremento a través de la variación de la temperatura, puede deberse a que en temperaturas cercanas a la Tg del polibutadieno en adelante el relleno se manifiesta mejor, gracias a las condiciones de mezclado previas, ya que dieron mejores resultados la primera y última de las curvas de los -50°C a los 100°C.

En la siguiente figura 3.21 se presenta el Análisis dinámico mecánico comparativo del módulo de almacenamiento para los diferentes composites elaborados de SBS 501 con POSS y Sílice pirogénica. Una clara tendencia para los 6 materiales del SBS 416 es que el módulo aumentó para todos con respecto del SBS 501 sin refuerzo, con valores cercanos a los 100 MPa en el rango de temperaturas de trabajo y, sin embargo, al inicio de la prueba los valores del módulo de almacenamiento se quedan alrededor de los 1000 MPa, por debajo del SBS 501 puro.

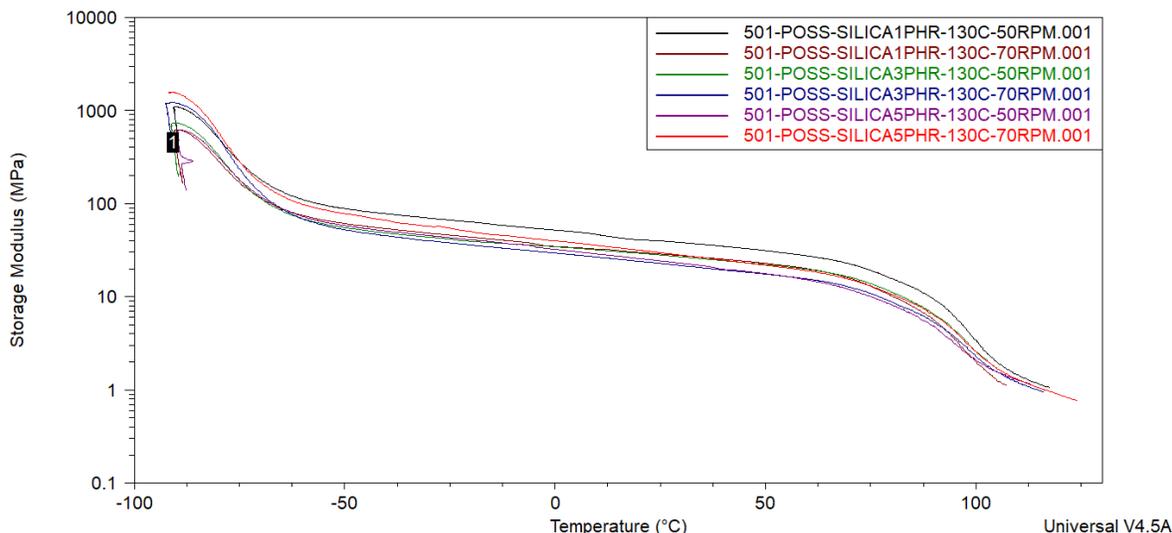


Figura 3.21. DMA comparativo del módulo de almacenamiento, para las diferentes concentraciones de Sílice y velocidades de mezclado en un SBS 501.

Esto se atribuye al igual que con el SBS 416 una buena dispersión de la Sílice pirogénica y el POSS dentro de la matriz polimérica, debido a las fuerzas intermoleculares, tomando en cuenta su tamaño nanométrico del agente acoplante y la gran área superficial de la sílice, aun así, la diferencia es menor al SBS 416 debido a que los espacios en el SBS 501 lineal son menores y el relleno no puede actuar de la misma forma.

Observando los resultados existe una tendencia clara del módulo de almacenamiento en función de la concentración de la Sílice pirogénica y la velocidad de mezclado, como se puede notar, para el material donde se emplea una concentración de 1 phr y una velocidad de mezclado de 50 rpm, genera un composito más viscoso, obteniendo un módulo de almacenamiento mayor. Los materiales que tuvieron una concentración de 1, 3 y 5 phr una velocidad de mezclado de 70 rpm para la primera y última y 50 rpm para la segunda concentración, tienen un inicio con valores, alrededor de los 1000 MPa al inicio de la prueba, pero cuando se acerca a temperaturas mayores el módulo disminuye, se atribuye a que la dispersión a esta velocidad fue buena con el polibutadieno, no siendo así con las cadenas de poliestireno, obteniendo medianos resultados del módulo de almacenamiento. Por último, los materiales de 3 phr a 70 rpm y 5 phr a 50 rpm manifestaron resultados bajos del módulo, debido a posibles aglomerados del relleno en la matriz o a falta de homogenización de la mezcla durante el proceso en la cámara.

Es importante resaltar que el relleno para el SBS 501 que fue mezclado a 70 rpm obtuvo una dispersión menor para con el copolímero, teniendo inicios con poca notoriedad en lo que respecta al módulo y durante todo el análisis, con respecto a los mezclados a 50 rpm.

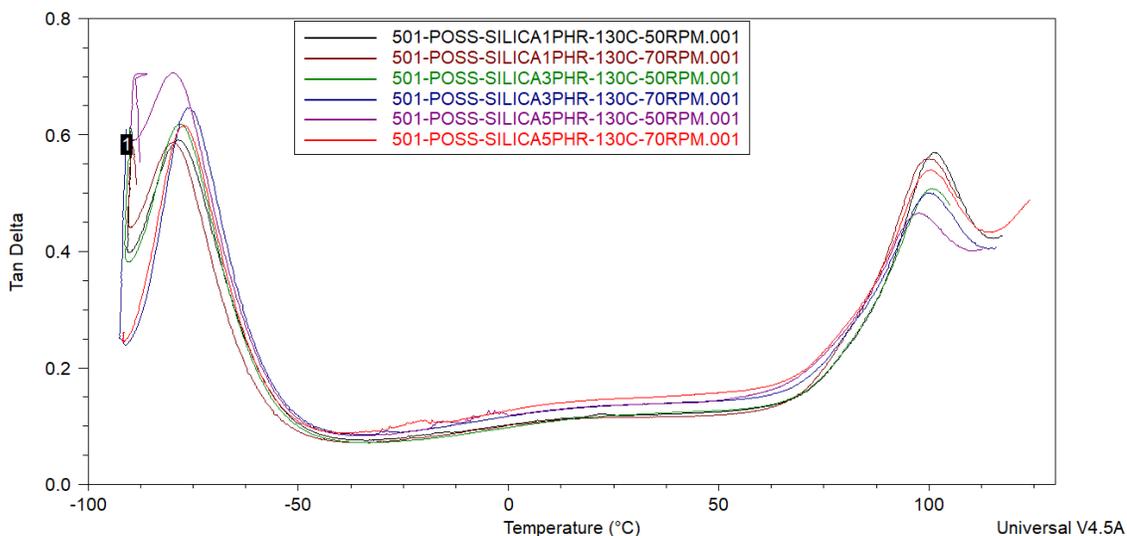


Figura 3.22. DMA comparativo de la Tan Delta, para las diferentes concentraciones de Sílice y velocidades de mezclado en un SBS 501.

Continuando con el análisis de la Tan Delta obtenida por el DMA, observando las temperaturas obtenidas mediante la curva de las Tan Delta para cada uno de los compositos como se muestra en la figura 3.22, en lo que respecta a la temperatura de transición del polibutadieno, no hay cambios muy relevantes ya que la mayoría de los resultados rondan en los -75°C , donde la diferencia es de un máximo de 5°C . Posteriormente para la T_{α} que corresponde a la parte del poliestireno, 5 muestras no presentan un cambio considerable en su temperatura, solo la muestra mezclada a 50 rpm y con 3 phr de sílice pirogénica, contó con un cambio remarcable, disminuyendo esta primera temperatura de transición hasta los 97°C , es decir 3°C de diferencial de temperatura. Lo anterior es consecuencia de una no tan buena dispersión de sílice pirogénica, POSS y la velocidad de mezclado más lenta, ocasionando una menor capa del relleno en la superficie del copolímero, generando aglomerados del refuerzo, ocasionando un excedente de movimiento en las cadenas de la matriz polimérica llegando a hacerlo en una temperatura menor que los demás materiales compuestos.

Solo dos muestras presentan menor elasticidad, mezcladas a 50 rpm y 5 phr de sílice y 70 rpm con 3 phr de sílice pirogénica, se puede deber a aglomerados del

relleno en la matriz polimérica, restando movilidad a las cadenas de polibutadieno. Para el resto de las muestras, no presentaron grandes cambios en cuanto a propiedades elásticas para la temperatura de transición del polibutadieno. Sin embargo, en el material con una concentración de 1 phr de sílice con una velocidad de 70 rpm, se observa disminución comparada con las demás curvas de la Tan Delta, lo que representa que, para estas condiciones de acuerdo con la curva, mejora las propiedades elásticas del polibutadieno, esto puede deberse a la buena dispersión del relleno a nivel nanométrico. Para la parte de la curva donde representa la primera temperatura de transición o T_{α} del poliestireno, no existen cambios considerables en sus propiedades elásticas, solo existe la cuestión que los que tuvieron mayores valores de la Tan Delta para el polibutadieno, en el poliestireno es la inversa, esto puede deberse que, dependiendo de las condiciones, el relleno tendrá mayor afinidad hacia la parte del polibutadieno o la parte del poliestireno del SBS 501, de forma lineal.

Se procedió a realizar un comparativo de las temperaturas de importancia observadas en los DMA obtenidos, así como los Módulos a una temperatura de 25°C, lo cual sirve como referente para conocer mejor los materiales obtenidos a una temperatura ambiente, se muestra en la tabla 3.4.

Como se puede observar en la tabla, en lo que se refiere a las temperaturas de transición del polibutadieno y poliestireno de todos los compositos de SBS 501, no existe un cambio brusco para la matriz polimérica. Para el SBS 501 puro a temperatura ambiente se obtiene una Tan Delta de 0.1266, al calcular su Tan Delta los materiales con 1 y 3 phr a 50 rpm y 1 phr a 70 rpm, resultan menor a todos los demás materiales, incluso al SBS 501, se puede afirmar que con estas condiciones a temperatura ambiente, proporciona materiales más flexibles o elásticos.

Tabla 3.4. Resultados de Temperaturas observadas en los DMA de cada uno de los materiales del SBS 501 y los Módulos de almacenamiento y pérdida a 25°C.

Material	$T_{gPB}(^{\circ}C)$	$T_{secPS}(^{\circ}C)$	$T_{\alpha PS}(^{\circ}C)$	$E'_{25^{\circ}C}(MPa)$	$E''_{25^{\circ}C}(MPa)$
SBS-501	-75	89	101	27	3.42

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1phr Sílice-50RPM	-78	89	101	40	4.74
3phr Sílice-50RPM	-78	89	101	28	3.33
5phr Sílice-50RPM	-80	87	97	24	3.30
1phr Sílice-70RPM	-80	87	100	29	3.32
3phr Sílice-70RPM	-76	88	100	23	3.10
5phr Sílice-70RPM	-77	88	100	30	4.38

También se realizó un análisis de las Tan Delta de los compositos a temperaturas de 0°C y 60°C del SBS 501 al igual que se hizo con el SBS 416, representado en la tabla 3.5. De la primera propiedad (Tan Delta 0°C), solo los materiales cuyas concentraciones de sílice son de 5 phr sin importar la velocidad de mezclado, cuentan con mejores valores que el SBS 416, lo que podría indicar aglomerados en la superficie de la matriz polimérica. Para la segunda propiedad (Tan Delta 60°C), se observa la disminución más marcada en el material con 1 phr de sílice y mezclado a 70 rpm, lo que indica que la elasticidad continua incluso a esa temperatura, además de que confirma una buena dispersión del relleno en el copolímero.

Tabla 3.5. Tan Delta del SBS 501 y los demás materiales elaborados a 0°C y 60°C.

Tan δ	SBS501	SBS150	SBS350	SBS550	SBS170	SBS370	SBS570
0°C	0.1087	0.1026	0.098	0.1189	0.1016	0.1172	0.1268
60°C	0.1384	0.1327	0.1341	0.1578	0.1285	0.1511	0.1663

3.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El Análisis Termogravimétrico como se mencionó en el capítulo anterior, es una técnica en la cual la masa de una sustancia es monitoreada en función de la temperatura en una atmósfera controlada. Para este proyecto ayudará en observar el cambio que tienen los materiales que se elaboraron en su degradación, comprobar si existen cambios notorios en las propiedades del SBS 416 y SBS 501 en su estado puro, y comparar los cambios que halla con respecto a las condiciones de concentración de sílice pirogénica y velocidad de mezclado.

Para las caracterizaciones de estabilidad térmica de los materiales que se realizaron se utilizó un *SDT TA Instruments Model Q600* como se muestra en la figura 3.23. Al igual que para el DMA, el desarrollo de esta técnica se realizó después del proceso de prensado del material, para lo cual se requirió una cantidad de 10 ± 2 miligramos de muestra, la atmósfera empleada fue de nitrógeno con un flujo de 100 ml/min y un rango de temperatura de 30 a 600°C.



Figura 3.23. TGA TA Instruments Model Q600

Primeramente, se realizó la caracterización de estabilidad térmica para el Trisilanol-Fenil-POSS, es de vital importancia ya que este compuesto actúa como agente acoplante entre la matriz polimérica y el relleno utilizado, la sílice pirogénica, tener una curva de pérdida de peso con respecto a la temperatura como se muestra en la figura 3.24, ayudará a entender que es lo que sucede en las respectivas curvas para los compositos elaborados. En la curva del POSS se puede observar una pérdida de peso del 0.249% entre los primeros 50-200°C, lo cual se puede atribuir a ciertas impurezas del mismo material. Pasando los 250°C se observa una caída pronunciada hasta los 400°C, en la cual pierde el 3.645% y posteriormente otra caída de los 400-650°C, donde la pérdida total asciende 27.465% en peso, que puede interpretarse como la degradación de los grupos fenilos (S. Illescas, 2010)

que componen al POSS, después de esta temperatura su comportamiento es mas estable, ya que probablemente solo queden grupos Si-O, materia inorgánica de alta resistencia térmica.

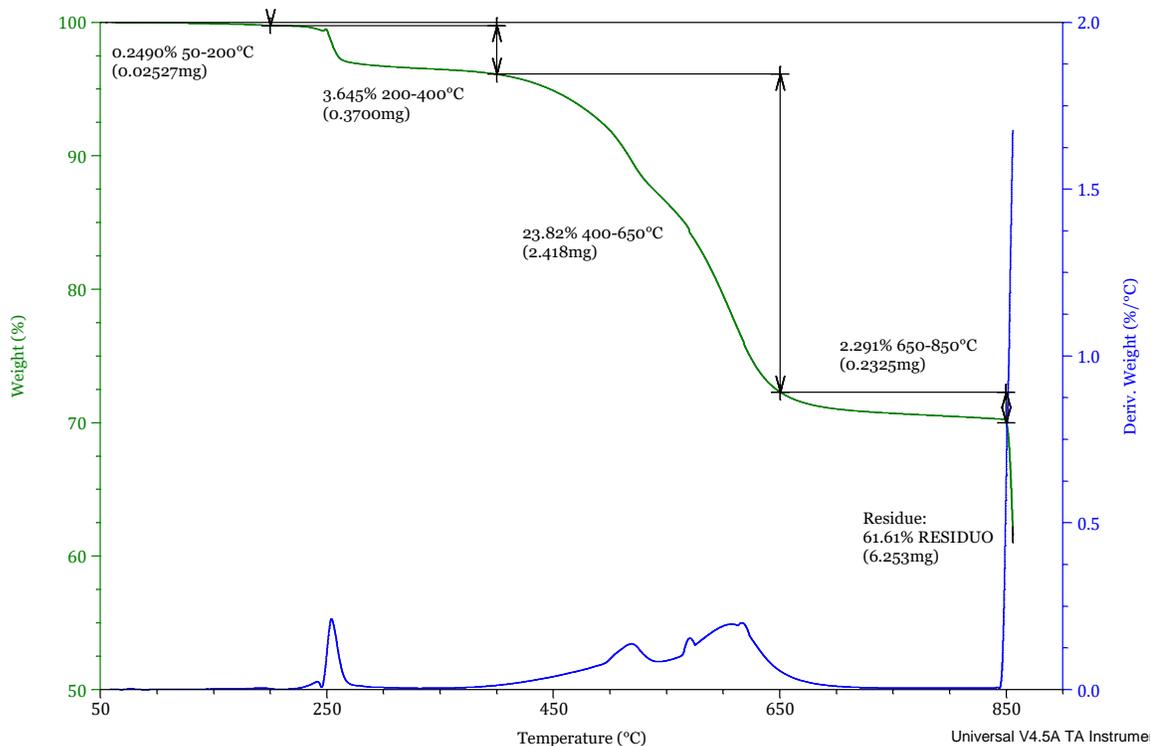


Figura 3.24. Curva TGA del %Peso respecto a la temperatura y la derivada(%Peso/°C) respecto a la temperatura del POSS utilizado.

Siguiendo con el comparativo de los termogramas del SBS 416 en estado puro y los del SBS 416 con POSS y Sílice pirogénica como relleno reforzador que se muestra en la figura 3.25, donde se omitió el resto de la gráfica y se empezó en 200°C ya que su comportamiento es prácticamente constante, donde se representa la pérdida en peso de los materiales respecto a la temperatura. En la caída que se muestra después de los 350°C, donde prácticamente no se observa algún cambio aparente entre el SBS y sus compositos, siguiendo la curva de descenso en la pérdida de peso, realizando un acercamiento para observar si hay alguna relación entre la estabilidad térmica y las condiciones de preparación (concentración de sílice y velocidad de mezclado). Se puede observar que existen pequeñas variaciones donde los compositos que se elaboraron a una velocidad de 70 rpm, su pérdida %

en peso cae ligeramente más precipitosamente que las mezcladas a 50 rpm. También se puede notar que el SBS 416 presenta mejor estabilidad térmica durante la pérdida de 5% en masa, que 5 de los compositos elaborados, no siendo así para el primero de ellos, con una concentración de 1 phr de sílice pirogénica y una velocidad de mezclado de 50 rpm, lo que indica que este material obtuvo mejor índice de dispersión del relleno en la matriz polimérica, además se puede deducir que los demás materiales no obtuvieron una buena dispersión y posiblemente existe la presencia de aglomerados de sílice. Después de los 500°C en el residuo, puede representar aditivos propios del SBS 416 y el relleno utilizado el POSS y la sílice pirogénica debido a la tendencia que sigue el SBS 416 sin refuerzo.

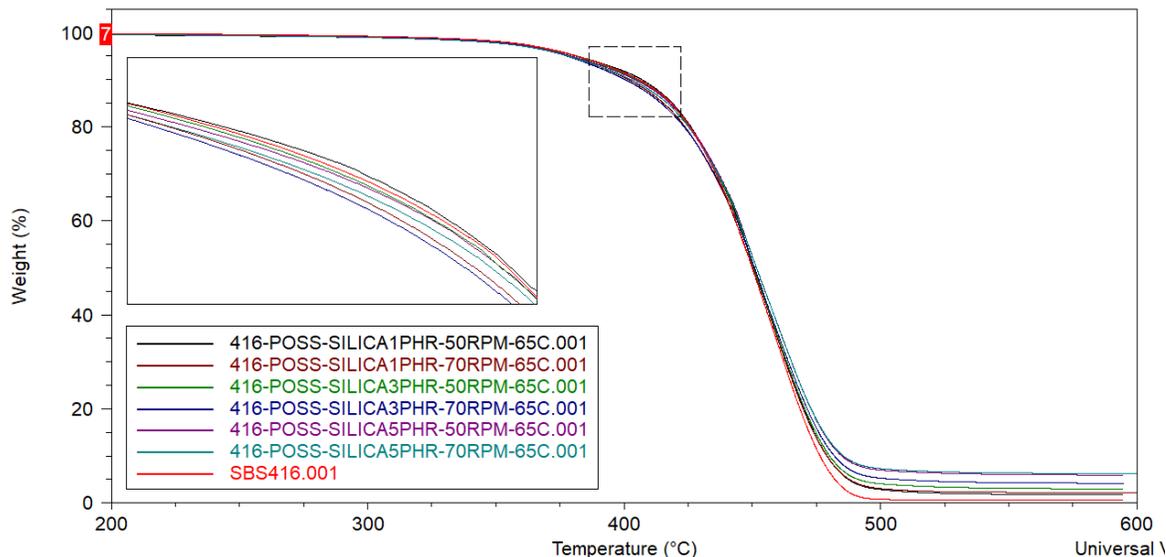


Figura 3.25. TGA comparativo de los materiales obtenidos de SBS 416-POSS-Sílice y SBS 416 puro, graficando el % peso con respecto a la temperatura.

Para obtener datos más completos acerca del comportamiento de la pérdida de peso de los materiales respecto a la temperatura, se realizó la curva de la derivada del % peso en función de la temperatura respecto a la temperatura utilizada en la muestra, como se puede ver en la figura 3.26. Como se observa en la curva, a partir de los 350°C inician los cambios del % peso de los materiales respecto a la temperatura, como en la gráfica anterior se resalta la gran estabilidad térmica del SBS 416 con 1 phr de sílice a 50 rpm, ya que su derivada, es decir la razón de

cambio del diferencial de %peso y temperatura, respecto a la temperatura utilizada es menor a la del SBS 416 puro y los demás compositos. Sin embargo, cerca de los 450°C que es donde se presenta la mayor pérdida en peso de los materiales, el SBS 416 puro y los compositos elaborados a 50 rpm, cuentan con una razón de cambio más alta de pérdida de peso en función de la temperatura, en este punto es posible que el copolímero inicie su proceso de degradación, iniciando la caída de la curva, donde la razón de cambio tiene valores menores al pico máximo, para su aproximación a cero.

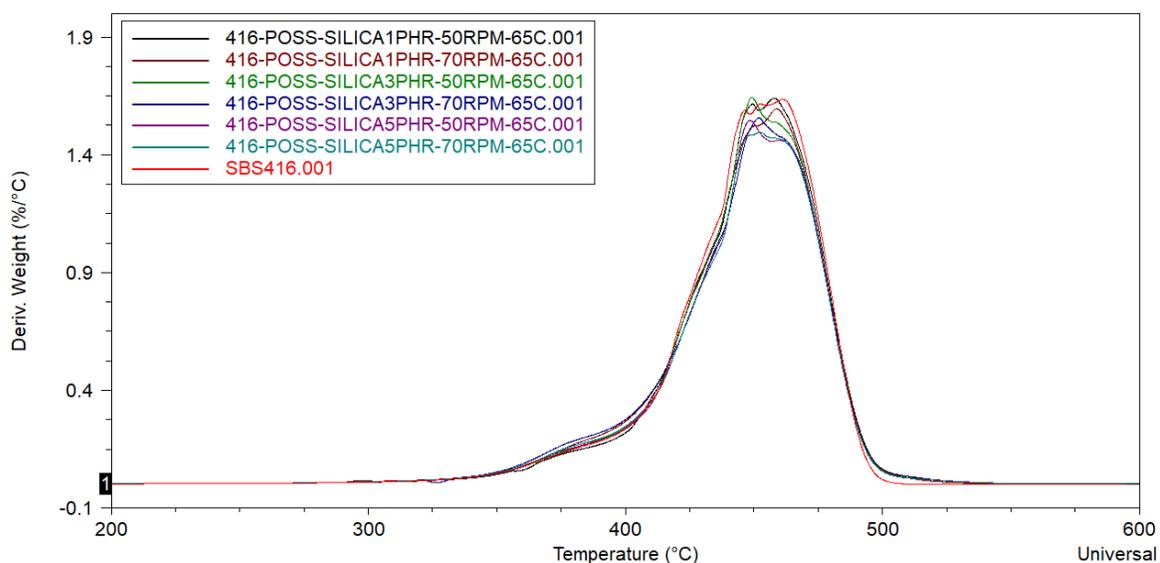


Figura 3.26. TGA comparativo de los materiales obtenidos de SBS 416-POSS-Sílice y SBS 416 puro, graficando la derivada (%peso/temp) con respecto a la temperatura.

Por último se tiene la tabla 3.6, la cual muestra datos de relevancia acerca de las curvas obtenidas por el Análisis Termogravimétrico, entre estos se encuentra la temperatura donde sucede la primer pérdida en %peso de los materiales (*Onset*), la temperatura final a la cual termina la degradación de los materiales (quedando solo el residuo), la pérdida total del material en porcentaje (%) después de 600°C y por último la temperatura a la cual observa una disminución del 5% peso de los materiales. Como se explicó en las curvas anteriores, el composito que obtuvo mejor estabilidad térmica fue el SBS 416 con 1 phr de sílice pirogénica a 50 rpm, con una temperatura *onset* mayor a todos los materiales por más de 3°C, una temperatura

final mayor por más de 5°C y una temperatura cuando la pérdida es del 5% peso igual que el SBS 416 en estado puro.

Tabla 3.6. Datos de los termogramas para los compositos del SBS 416

Muestra	T _{onset} (°C)	T _{final} (°C)	Pérdida total (%)	T _{5%} (°C)
SBS416	420.01	483.18	99.39	381.72
SBS150	423.74	488.16	98.27	381.72
SBS170	419.19	480.04	97.86	378.21
SBS350	418.91	481.10	97.06	381.19
SBS370	419.55	481.48	95.86	377.71
SBS550	419.84	481.42	94.12	379.31
SBS570	418.64	481.45	93.83	377.89

De manera análoga se realizó el comparativo de los termogramas del SBS 501 en estado puro y los del SBS 501 con POSS y Sílice pirogénica como relleno reforzador mostrado en la figura 3.27. En la caída que se muestra después de los 375°C, de igual forma que para el SBS 416 pero a una temperatura mayor, prácticamente no se observa algún cambio aparente entre el SBS y sus compositos, siguiendo la curva de descenso en la pérdida de peso, realizando un acercamiento para observar si hay alguna relación entre la estabilidad térmica y las condiciones de preparación (concentración de sílice y velocidad de mezclado). Se puede observar que existen pequeñas variaciones donde los compositos que se elaboraron a una velocidad de 70 rpm, su pérdida % en peso cae ligeramente más que las mezcladas a 50 rpm, muy parecido el comportamiento al del SBS 416. También se puede notar que el SBS 501 presenta mejor estabilidad térmica durante la pérdida del 5% en masa que los compositos elaborados, sin embargo, sobrepasando el 5% de pérdida, el material con una concentración de 1 phr de sílice pirogénica y una velocidad de mezclado de 50 rpm observa una mejor estabilidad térmica, lo que indica que este material obtuvo mejor índice de dispersión del relleno en la matriz polimérica, además se puede deducir que los demás materiales no

obtuvieron una buena dispersión y posiblemente existe la presencia de aglomerados de sílice como en el SBS 416. Después de los 490°C en el residuo, puede representar aditivos propios del SBS 501 y el relleno utilizado el POSS y la sílice pirogénica dado la tendencia que sigue el SBS 501 sin refuerzo.

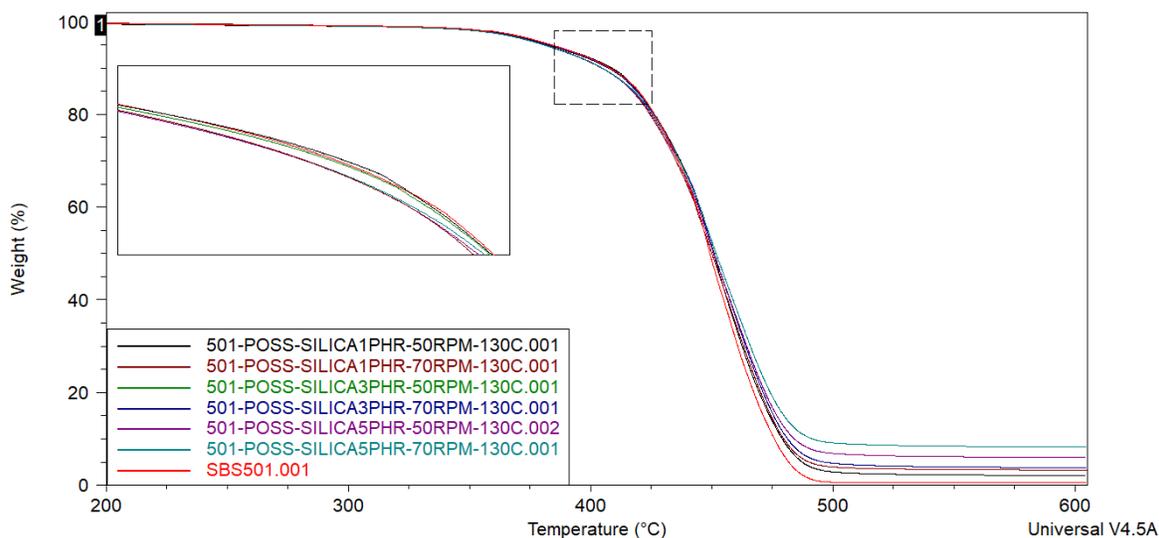


Figura 3.27. TGA comparativo de los materiales obtenidos de SBS 501-POSS-Sílice y SBS 501 puro, graficando el % peso con respecto a la temperatura.

Como para el SBS 416, se procedió a realizar la curva de la derivada del % peso en función de la temperatura respecto a la temperatura utilizada en las muestras del SBS 501 y compositos, como se puede ver en la figura 3.28. Observándose en la curva, que a partir de los 340°C inician los cambios del % peso de los materiales respecto a la temperatura, se puede resalta la gran estabilidad termica del SBS 501 con 1 phr de sílice a 50 rpm, ya que su derivada, respecto a la temperatura utilizada es menor a la del SBS 501 puro y los demas compositos, cuando inicia la pérdida de peso. Sin embargo, cerca de los 450°C que es donde se presenta la mayor pérdida en peso de los materiales, el SBS 501 puro y los compositos con menor cantidad de relleno, cuentan con una razón de cambio mas alta de pérdida de peso en función de la temperatura, en este punto se observa un comportamiento similar de degradación del polímero al visto en el SBS 416, donde la razón de cambio tiene valores menores al pico máximo, para su aproximación a cero.

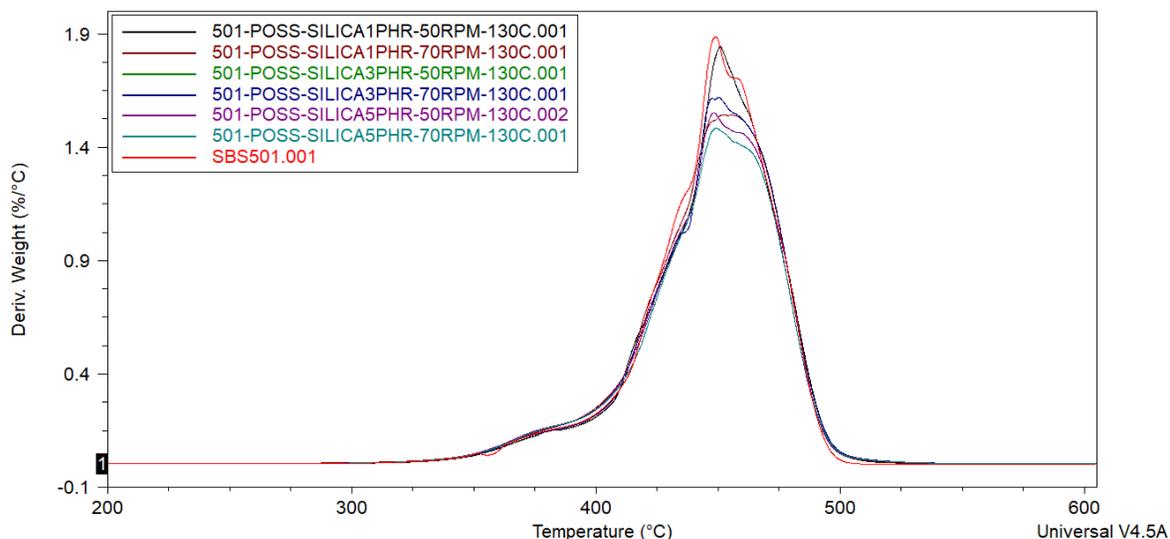


Figura 3.28. TGA comparativo de los materiales obtenidos de SBS 501-POSS-Sílice y SBS 501 puro, graficando la derivada(%peso/temp) con respecto a la temperatura.

Por último, se tiene la tabla 3.7, como para los compositos del SBS 416 muestra datos de relevancia acerca de las curvas obtenidas por el Análisis Termogravimétrico. Como se mencionó en las curvas anteriores, el composito que obtuvo mejor estabilidad térmica fue el SBS 501 con 1phr de sílice pirogénica a 50 rpm, con una temperatura *onset* mayor a todos los materiales por más de 3°C, a excepción del material con 3 phr de sílice a 70 rpm, cuyo valor solo estuvo 1°C por debajo, en cuanto a la temperatura final no existió gran variación en los compositos, la diferencia no excede los 3 grados entre sí, de la pérdida total no hay mucho que agregar ya que los residuos finales se deben a los aditivos propios del copolímero y el relleno utilizado y para finalizar la temperatura cuando la pérdida es del 5% peso el SBS 416 en estado puro obtuvo la mayor temperatura, mostrando con eso que cuenta con una mejor estabilidad térmica a la degradación.

Tabla 3.7. Datos de los termogramas para los compositos del SBS 416

Muestra	T _{onset} (°C)	T _{final} (°C)	Pérdida total (%)	T _{5%} (°C)
---------	-------------------------	-------------------------	-------------------	----------------------

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

SBS501	412	475	99.34	383.80
SBS150	425	479	97.58	382.50
SBS170	418	480	96.43	380.50
SBS350	424	483	95.35	383
SBS370	422	481	95.89	382
SBS550	420	480	93.78	380
SBS570	420	481	91.47	380

3.4 Difracción de Rayos X de los materiales de SBS 416/501 con POSS/Sílice

Como ya se mencionó en el capítulo anterior, la difracción de rayos X se utiliza para determinar si el material en prueba tiene presentes fases cristalinas, que tipos de cristales son y en que cantidad se encuentran. Para este proyecto se utilizó esta técnica para observar que los cristales del POSS y la sílice se mantengan en su estado original y que el polímero no se vea afectado durante el mezclado, de acuerdo con el software utilizado para la realización de las gráficas el *X'pert Highscore* al realizar el análisis de la gráfica y al buscar una coincidencia en su base de datos, se determinó que el pico característico que desarrolla el material elaborado, pertenece al Óxido de Sílice en su forma Hexagonal con un ángulo en el plano de difracción equivalente a $2\theta=20^\circ$, el dato disponible en diversas tablas que describen los patrones para una gran variedad de minerales (entre las referencias esta Kern, A., Eysel, W., Mineralogisch-Petrograph, 1993). La figura 3.29 muestra el difractograma obtenido.

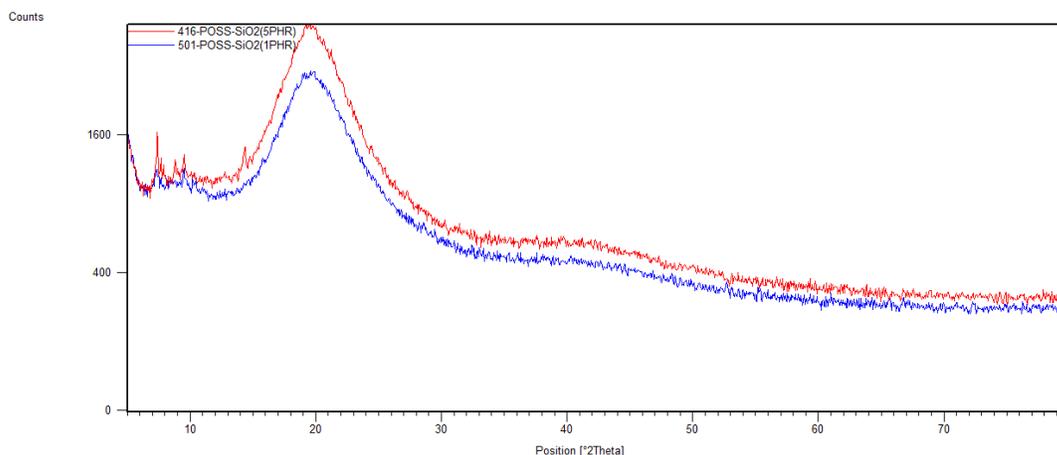


Figura 3.29. Diffractograma comparativo de los materiales con relleno obtenidos del SBS 416 y SBS 501 con POSS y Sílice pirogénica con concentraciones de 5phr y 1phr a 50 rpm y 70 rpm respectivamente.

Es de notar que debido a que se utilizaron temperaturas bajas, los copolímeros no sufrieron deterioro, ni cristalizó, ya que el pico que se observa en el difractograma solo corresponde a la Sílice pirogénica y al POSS utilizados como reforzador y agente acoplante, recordando que las temperaturas usadas fueron de 65°C para el SBS 416 y 130°C para el SBS 501. No es necesario agregar u obtener más información que la cualitativa. Los patrones se observan más amplios que los observados en otros compuestos debido a la concentración de la sílice pirogénica, dado que esta no es totalmente cristalina.

3.5 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

El Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido como se mencionó en el capítulo anterior, es una técnica de análisis térmico que observa el cómo la capacidad calorífica (C_p) de un material cambia en función de la temperatura. Una muestra de masa conocida es calentada o enfriada y los cambios en su capacidad calorífica son rastreados como cambios en el flujo de calor. Para este proyecto ayudará para identificar transiciones tales como la fusión, transición vítrea, cambio de fases y curado del SBS 416 y SBS 501 en su estado puro, y comparar los

cambios que halla con respecto a las condiciones de concentración de sílice pirogénica y velocidad de mezclado.

Para las caracterizaciones de calorimetría diferencial de barrido de los materiales que se realizaron se utilizó el equipo *Perkin Elmer DSC 80000* como se muestra en la figura 3.30. Se hizo un barrido de temperatura de -100°C a 200°C con una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en un ambiente de nitrógeno con un flujo de $20\text{ ml}/\text{min}$.



Figura 3.30. Equipo utilizado para el análisis de Calorimetría Perkin Elmer DSC 80000

Primeramente, se realizó la caracterización del SBS 416 en estado puro y posteriormente los materiales elaborados con POSS, las tres diferentes concentraciones de sílice pirogénica a dos distintas velocidades de mezclado, representado mediante la figura 3.31, la cual muestra las curvas para cada uno de los composites y el copolímero base, como se mencionó anteriormente utilizando para todos los materiales las mismas condiciones en el equipo de Colorimetría Diferencial de Barrido. En la figura es notable un escalón para todas las curvas, la cual puede representar la T_g del polibutadieno, la cual claramente vario con el DMA

dado que esa prueba además de realizarle un barrido de temperatura, también le aplica un esfuerzo constante a la muestra, algo que no sucede en el DSC, el cual solo se lleva a cabo por un calentamiento, un enfriamiento y un segundo calentamiento, para los resultados de este proyecto de tesis se tomara en cuenta el segundo calentamiento de las muestras. Dado lo anterior se puede observar que los compositos que tienen un relleno de sílice de 1 phr (a 50 y 70 rpm), 3 phr (a 70 rpm) y 5 phr (a 50 rpm) obtuvieron la temperatura mínima de Tg menor, por casi 5°C, comparada con el SBS 416 puro y una temperatura máxima casi idéntica de 50°C pero con un flujo de calor menor, siendo el composito con 1 phr a 70 rpm la que menor flujo de calor requiere. Por el otro lado los materiales con 3 phr (a 50 rpm) y 5 phr (a 70 rpm) obtuvieron valores de temperatura mínima de la Tg mayores al SBS 416, el primero por casi 40°C y el segundo por apenas 5°C. Para la temperatura máxima el primer material llegó cerca de los 60°C y el segundo hasta los 50°C, con flujos de calor mayores al copolímero puro.

Lo anterior se puede explicar por la compatibilidad del relleno según las condiciones y concentraciones de mezclado, para los dos compositos que están por arriba de los valores del SBS 416 es posible que se deba a la formación de aglomerados en la matriz polimérica, dado la naturaleza radial de la misma y a su falta de integración del POSS-sílice dentro de ella, creando con esto una barrera para el copolímero que impidiera mover sus cadenas, pero al llegar a determinado flujo de calor, el relleno desistía provocando con esto menor estabilidad térmica en el composito. Para los demás materiales, por el contrario, se puede observar una mayor estabilidad térmica debido a que el relleno POSS-sílice si pudo acceder a las cadenas de la matriz nanométricamente disminuyendo la creación de aglomerados, siendo el composito SBS 416-POSS-Sílice 1 phr a 70 rpm, el que mejor comportamiento obtuvo.

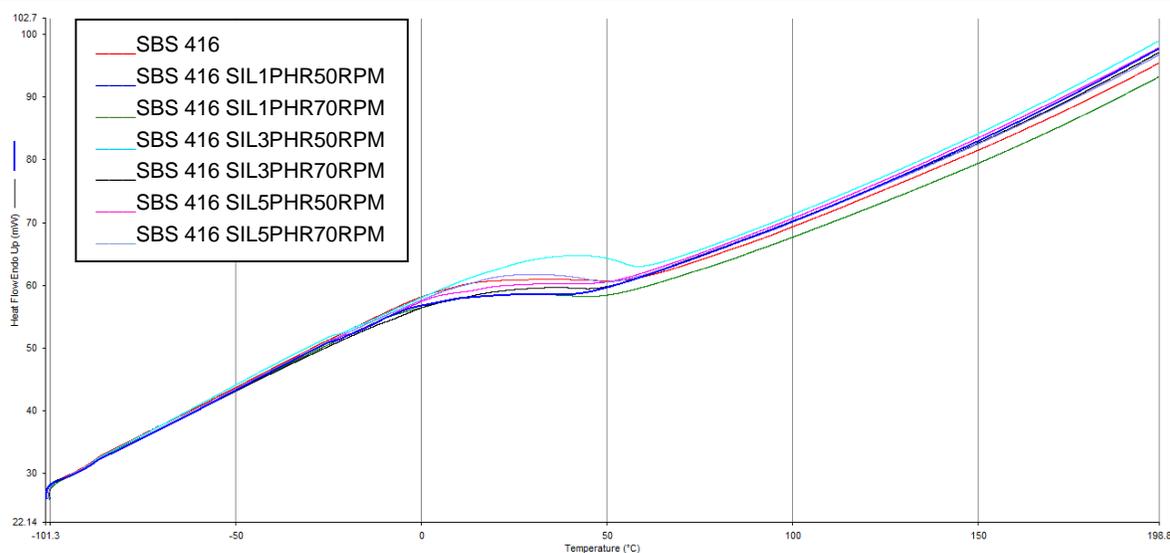


Figura 3.31. Curvas de DSC del SBS 416 puro y con las diferentes concentraciones de relleno.

De manera análoga, ahora para el SBS 501 lineal puro y los materiales compuestos con POSS-sílice, se realizó el análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido, considerando las mismas condiciones para el equipo. Los resultados de las pruebas se pueden observar en la figura 3.32 representada por curvas, cada una representa a cada material como en el caso para el SBS 416 explicado anteriormente. Para el SBS 501 se notan para todas las curvas una pequeña protuberancia entre los 5 y 10°C del segundo calentamiento (el cual como en el SBS 416 también se tomó para los resultados), posterior a esta temperatura las curvas se observan casi lineales, sin picos ni escalones, atribuyéndose a que durante el barrido de temperatura no existe degradación ni temperatura de transición en los materiales. Sin embargo, se puede observar una mejor estabilidad térmica para el material con 1 phr de sílice (a 50 rpm), que tiene valores menores de flujo de calor durante el barrido que el SBS 501 puro, no siendo así para los demás compositos.

Lo anterior se puede atribuir a la naturaleza lineal de la matriz polimérica del SBS 501, dado que cuenta con menos espacios que el SBS 416, la concentración mas baja a una velocidad de mezclado lenta, otorga mejores resultados en la prueba, y comprueba una mejor compatibilidad con el relleno utilizado. Lo anterior se podría

confirmar mediante una Microscopía Electrónica de Transmisión, para observar los espacios ocupados por el relleno.

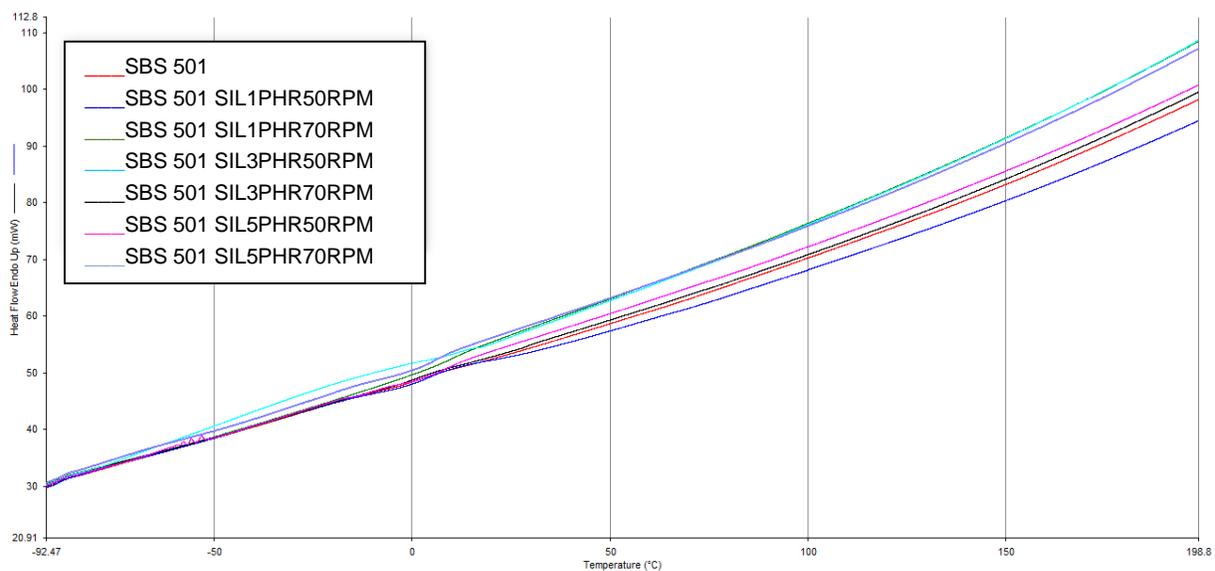


Figura 3.32. Curvas de DSC del SBS 501 puro y con las diferentes concentraciones de relleno.

3.6 Pruebas Mecánicas (Tensiles)

Por último, se realizó la caracterización de los materiales SBS 416 radial y SBS 501 lineal, así como de sus compositos con POSS-Sílice (con sus diferentes concentraciones y velocidad de mezclado), mediante pruebas mecánicas, en específico pruebas tensiles, las cuales ayudarán a este proyecto de tesis a conocer el nivel de elongación de los materiales, sus módulos y esfuerzo de tracción último.

Para la realización de las pruebas se utilizó un Tensiómetro AP2000 de *Alpha Technologies*, se obtuvieron los siguientes resultados para el SBS 416 puro y sus compositos primeramente y se muestran en la tabla 3.8.

Tabla 3.8. Tensiles del SBS 416 puro y con las diferentes concentraciones de sílice y 5phr de POSS.

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Muestra	Módulos al 100% (MPa)	Módulos al 200% (MPa)	Módulos al 300% (MPa)	% Deformación	Esfuerzo de Tracción (MPa)
SBS416	2.68	3.87	5.27	384.48	5.58
SBS150	2.85	4.1	5.28	316.37	5.2
SBS170	2.49	3.92	5.22	356.07	5.36
SBS350	2.42	3.87	4.34	319.80	4.9
SBS370	2.37	3.85	-	255.01	3.83
SBS550	2.13	2.45	3.09	498.19	6.1
SBS570	1.92	2.79	3.83	451.87	5.05

Se puede observar de la comparación de los resultados para el SBS 416 que solo el primer compuesto con 1 phr de sílice (a 50 rpm) obtiene un mejor rendimiento en los tres Módulos encontrados al 100, 200 y 300 % de elongación del material, sin embargo, la deformación máxima disminuye respecto al copolímero puro, así como el esfuerzo de tracción. El segundo material obtiene valores iniciales menores al SBS 416 puro, una elongación mayor y un esfuerzo de tracción menor. Estos dos materiales tienen un mejor rendimiento debido a que las concentraciones pequeñas de Sílice pudieron acoplarse mejor a la matriz, aprovechando los espacios entre cadenas, produciendo una mayor resistencia a la tensión ejercida por el equipo. Para los demás materiales lo más destacable es la gran diferencia de la deformación máxima, el SBS 416 con 3 phr de sílice mezclado a una velocidad de 70 rpm está muy por debajo de los valores del copolímero y los SBS 416 de 5 phr de sílice mezclados a una velocidad de 50 y 70 rpm obtuvieron valores mucho mayores, es posible que se deba a las altas concentraciones de sílice dentro de la matriz, ocasionando que disminuya o incremente la propiedad elástica del material, así

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

mismo el esfuerzo de tracción producido por el equipo, con valores muy diferentes al SBS 416.

De manera similar, en la tabla 3.9 se pueden observar los resultados obtenidos de las pruebas realizadas al SBS 501 lineal puro y con relleno de POSS-Sílice.

Tabla 3.9. Tensiles del SBS 501 puro y con las diferentes concentraciones de sílice y 5 phr de POSS.

Muestra	Módulos al 100% (MPa)	Módulos al 200% (MPa)	Módulos al 300% (MPa)	% Deformación	Esfuerzo de Tracción (MPa)
SBS501	0.93	1.21	2.00	634.21	5.22
SBS150	1.57	1.71	1.97	641.97	3.67
SBS170	1.38	1.50	1.78	757.45	4.84
SBS350	1.17	1.29	1.58	678.14	3.90
SBS370	1.11	1.45	1.95	591.41	3.77
SBS550	1.16	1.24	1.46	771.07	4.07
SBS570	1.04	1.16	1.42	667.2	3.29

Los valores se encuentran distribuidos igual que para el SBS 416, con los Módulos al 100, 200 y 300 %, deformación máxima y el esfuerzo de tracción. Para los compositos estudiados es de destacar que todos obtuvieron un esfuerzo de tracción menor al SBS 501 puro, lo cual puede deberse a los pocos espacios con los que cuenta la matriz polimérica dada su naturaleza lineal, evitando que entre el relleno en sus espacios, se puede observar esto también en la deformación máxima, donde tuvieron valores similares a excepción de dos de estos, puede deberse a que se desarrollaron mejores enlaces intermoleculares entre el agente acoplante

(POSS) y la sílice, generados por los grupos OH- y los oxígenos presentes en la sílice pirogénica, generando una capa en la superficie del copolímero, de los demás valores se nota la variación del módulo respecto a la elongación recibida por el equipo, mientras que para el SBS 501 existe una diferencia de 1.07 MPa, en los demás compositos no rebasa la unidad y en el SBS501 con 5 phr de sílice mezclado a 70 rpm ni siquiera los 0.5 MPa.

CONCLUSIONES

Unas de las ideas principales con las que se inició como protocolo, este proyecto de tesis de Maestría es comprobar lo ya demostrado en dos artículos fundamentales para esta investigación, el de Sílice Pirogénica de CABOT® y el Efecto sinérgico entre POSS y Sílice pirogénica sobre las propiedades mecánicas y estabilidad térmica de hules de silicón vulcanizados a temperatura ambiente presentado por D. Chen y colaboradores. Sin embargo, en los dos casos se utilizó una matriz polimérica con base de silicón, lo cual resultaba muy afín a la sílice, sin embargo, en el caso de CABOT® se utilizó otro agente acoplante y en el D. Chen se usó otro método de preparación. Dado las limitaciones del Proyecto, de tiempo y recursos financieros, era importante desarrollar un método no tan costoso y poder aprovechar las propiedades del POSS y la Sílice pirogénica en dos Copolímeros de Estireno-Butadieno-Estireno de naturaleza radial y lineal para reforzar sus propiedades térmicas y mecánicas. Por lo que se optó a realizar los materiales compuestos de SBS-POSS-Sílice mediante una cámara de mezclado a diferentes temperaturas según la naturaleza del copolímero (lineal o radial).

Revisando la literatura, se encontraron antecedentes donde se utilizaban métodos sencillos para reforzar polímeros, pero solo con POSS, como es el caso de S. Illescas y Colaboradores con el artículo “The Role of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane on the Thermo-Mechanical Properties of Polyoxymethylene Copolymer Based Nanocomposites” (El papel del POSS en las propiedades termo-mecánicas de nanocompositos en una matriz polimérica de Polioxi-metileno) o con distintos radicales en el artículo “Isothermal Crystallization of HDPE/Octamethyl Polyhedral oligomeric Silsesquioxane Nanocomposites: Role of POSS as a Nanofiller” (Cristalización isotérmica de Nanocompositos de HDPE/Octametil con Oligómeros de Silsesquioxanos Poliédricos: el papel del POSS como un nanorelleno). De lo anterior se encontraron con las suficientes bases para dar validez a la hipótesis propuesta en el protocolo.

Al realizar las mezclas de los materiales en la cámara, tanto para el SBS 416 y SBS 501, con las condiciones óptimas encontradas, se obtuvieron resultados satisfactorios, el material para cualquiera de las concentraciones se podía observar

uniforme y homogéneo, sin protuberancias ni burbujas, sin embargo, después de terminadas todas las mezclas y desarrollado todas las técnicas de caracterización propuestas para este proyecto, los materiales ya dentro de bolsas herméticas, tomaban un color amarillento, por lo que se puede concluir que el proceso realizado para la obtención de los materiales es recomendable se realice a temperaturas mas bajas de las propuestas y velocidades de mezclado menores, para evitar dañar los antioxidantes o aditivos que ya vienen con el copolímero, con un mayor tiempo de residencia.

Además, se podría probar la integración del relleno a la cámara de mezclado con el SBS, con fines de observar si los resultados son distintos a los ya obtenidos. Por último, el utilizar concentraciones menores tanto de POSS y Sílice para las cantidades propuestas en este proyecto de tesis, dado que los mejores resultados fueron para los materiales con 1 phr de sílice, en las técnicas de Análisis Mecánico Dinámico y en el Análisis Termogravimétrico, donde el POSS no fue variado en ninguno de los compositos de los dos copolímeros utilizados.

Para el Análisis Dinámico Mecánico del SBS 416 y sus compositos, de las curvas de módulo de pérdida no existe un cambio aparente entre ellos, solo para el material con 3 phr de sílice mezclado a 70 rpm, donde obtuvo valores mayores y una temperatura secundaria cercana a los 95 °C, un diferencial de aproximadamente 12°C, lo que resulta altamente destacable, para el módulo de almacenamiento fue un comportamiento similar, destacando el mismo material con valores altos, sin embargo, los demás compositos también obtuvieron un módulo mayor al copolímero puro, debido a la buena dispersión dentro de las cadenas de la matriz polimérica, en cuanto a las temperaturas de transición obtenidas mediante el análisis de la Tan Delta de las curvas de cada uno de los materiales, existen diferencias de entre 5 y 10°C. Es importante atribuir estos resultados a la naturaleza del copolímero radial, ya que cuenta con mas espacios donde se puede introducir fácilmente el relleno, y a la compatibilidad entre los radicales fenilo del POSS y las cadenas de poliestireno, generando mejores resultados a temperaturas altas, también a la compatibilidad entre el POSS y la sílice y a que esta tiene una gran área superficial. Cabe

mencionar también que sería relevante intentar con concentraciones menores de POSS y de sílice, aprovechando aún más su tamaño nanométrico y evitar aglomerados.

Para el SBS 501 y sus compositos existieron cambios poco relevantes dentro de este análisis, iniciando con módulos debajo de los 1000 MPa, similares al copolímero puro. Para la determinación de las temperaturas de transición a través de la Tan Delta, los cambios son pocos. Los resultados poco favorables para el SBS 501 se debe precisamente a su naturaleza lineal, y los pocos espacios que tiene entre cadenas para que el relleno pueda entrar de manera nanométrica, creando con esto solo capas superficiales. Se podrían obtener mejores resultados si se utilizan concentraciones menores del relleno, tanto POSS como sílice, evitando con esto la creación de aglomerados que puedan perjudicar las propiedades de la matriz polimérica.

Del Análisis Termogravimétrico realizado al SBS 416, el que obtuvo mejor estabilidad, en cuanto a la degradación dependiente de la temperatura respecta, fue el SBS 416 con 1 phr de Sílice a 50 rpm, los demás materiales resultaron con temperaturas menores al inicio de su degradación de acuerdo con los termogramas y una temperatura también menor al final de su degradación, lo que resulta interesante y se puede concluir de lo anterior que una menor concentración de sílice y una velocidad baja genera mejores resultados termogravimétricos. Como se mencionó anteriormente, es recomendable utilizar en un futuro cantidades más bajas de sílice y continuar con poca velocidad de mezclado y un mayor tiempo de residencia dentro de la cámara de mezclado.

Para el SBS 501 por el contrario todos los materiales con relleno obtuvieron inicios de degradación a temperaturas mayores, así como la temperatura final. Sin embargo, en la degradación real del 5%, el copolímero puro tuvo una temperatura mayor, lo que indica que el relleno no penetró de una manera satisfactoria dentro de la matriz dado que los espacios son menores, por lo que el relleno posiblemente se quedo en forma de aglomerados dentro de la superficie y solo pequeñas cantidades lograron adherirse a las cadenas.

En cuanto a la Difracción de Rayos X, realizada a todos los materiales del SBS 416 y SBS 501, solo ayudó a este proyecto de tesis a comprobar que no existe reacción alguna entre la matriz polimérica y el relleno, y en el difractograma solo se presenta el pico característico de la sílice. Muy probablemente a que durante el mezclado se utilizaron temperaturas bajas y no alcanzo a degradar el relleno dentro del copolímero. Se recomienda continuar con temperaturas bajas, velocidades de mezclado lentas y un alto tiempo de residencia dentro de la cámara para no afectar ni al polímero ni al relleno.

En la Calorimetría Diferencial de Barrido, se encontraron datos interesantes para el SBS 416, primeramente, que existe un escalón muy marcado para todas las curvas, la cual posiblemente represente a la temperatura de transición del polibutadieno, distinta a la obtenida en el DMA por casi 10°C. En el comparativo de las curvas, de acuerdo con este análisis se puede continuar concluyendo lo dicho anteriormente, las concentraciones altas de sílice generan aglomerados, ocasionando que el flujo de calor no penetre de manera uniforme dentro del material, muy contrario a los compositos con cantidades menores de relleno dentro del copolímero. Para el SBS 501 no hubo degradación ni temperatura de transición dentro del rango de temperatura utilizado durante el análisis, en cuanto de los materiales, su comportamiento es similar al del SBS 416, obteniendo mejores resultados para aquellos que tienen cantidades menores de relleno.

Por último, se realizaron las pruebas tensiles, las cuales mostraron conclusiones similares a los análisis anteriores para los dos tipos de copolímero utilizados en este proyecto, SBS 416 radial y SBS 501 lineal. Obteniendo mejores resultados aquellos compositos cuya concentración de POSS-Sílice fue menor, en cuanto a sus velocidades los resultados fueron variados.

Como conclusión de este proyecto de tesis podemos dividirla en 3 puntos de relevancia:

1. El SBS radial obtuvo mejores resultados para todas las pruebas realizadas debido a los espacios que existen entre las cadenas de la matriz

polimérica, esto es utilizado como ventaja por el relleno de POSS-Sílice para introducirse entre ellas y aprovechar la compatibilidad de sus moléculas para adherirse de manera intermolecular a una escala nanométrica con el copolímero. Caso contrario lo que sucedió con el SBS lineal, donde los espacios fueron reducidos, y el relleno no pudo penetrar dentro de las cadenas sino de manera más superficial.

2. Las concentraciones pequeñas de Sílice mostraron resultados más satisfactorios para los dos tipos de SBS, dado que la creación de aglomerados fue menor, debido a que el área superficial de la sílice es muy grande. Cuando se utilizaron concentraciones mayores de sílice los resultados en todas las pruebas fueron contraproducentes ocasionando que las propiedades se vean afectadas de manera negativa en algunos puntos.
3. Las velocidades de mezclado también tomaron protagonismo dentro de los resultados para ambos copolímeros. Las velocidades bajas generaron mejores resultados que las velocidades altas a pesar de que el tiempo de residencia fue igual para todos los materiales. Lo anterior puede deberse a que a velocidades lentas el relleno puede introducirse más fácilmente dentro de las cadenas y generar con esto mejoras en sus propiedades termo-mecánicas.

Es recomendable que en el futuro se trabaje con cantidades menores de 1 phr de sílice y variar la concentración del POSS, continuar utilizando velocidades menores de 50 rpm y aumentar el tiempo de residencia dentro de la cámara. Optar por utilizar varios tipos de copolímero radiales, ya que fue el que mejor compatibilidad tuvo con el relleno y complementar los análisis con una microscopía electrónica de transmisión (TEM).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BIBLIOGRAFÍA

S. Harp “*A World History of Rubber: Empire, Industry, and the Everyday*” 1st Edition, 2016

Revista DYNA “*Reducir las emisiones de la producción de negro de humo reciclando neumáticos*” <https://www.dynapubli.com/noticias-de-ingenieria/reducir-emisiones-de-produccion-de-negro-de-humo-reciclando-neumaticos>, noviembre 2018

S. Mohapatra y Colaboradores “*Cardanol grafted natural rubber: A green substitute to natural rubber for enhancing silica filler dispersion*” noviembre 2015

CABOT® “*COB-O-SIL Fumed Silica for Silicone rubber*” 2014

B. Kapgate y Colaboradores “*Effect of Silane Integrated Sol-Gel Derived In Situ Silica on the Properties of Nitrile Rubber*” agosto 2014

S. Chuayjuljit y Colaboradores “*Silica-rich filler for the reinforcement in natural rubber*” marzo 2012

D. Chen y Colaboradores “*Synergistic effect between POSS and fumed silica on thermal stabilities and mechanical properties of room temperature vulcanized (RTV) silicone rubbers*” diciembre 2011

S. Illescas y Colaboradores “*The Role of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane on the Thermo-Mechanical Properties of Polyoxymethylene Copolymer Based Nanocomposites*” 2010

J. Tarrío-Saavedra y Colaboradores “*Controversial effects of fumed sílica on the curing and thermomechanical properties of epoxy composites*” febrero 2010

M. Joshi y Colaboradores “*Isothermal Crystallization of HDPE/Octamethyl Polyhedral oligomeric Silsesquioxane Nanocomposites: Role of POSS as a Nanofiller*” noviembre 2007

N. Rattanasom y Colaboradores “*Reinforcement of natural rubber with silica/carbon black hybrid filler*” octubre 2006

- S. Philips y Colaboradores *“Developments in nanoscience: polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-polymers”* marzo 2004
- Y. Zhang y Colaboradores *“Effect of Carbon Black and Silica Fillers in Elastomer Blends”* enero 2001
- J. Royo, *“Manual de tecnología del caucho”*, Consorcio Nacional de Industriales del caucho, 1985
- A. Bhowmick y Colaborador *“Handbook of Elastomers, New developments and Technology”* 1988
- Van Nostrand Reinhold Company *“Handbook of Thermoplastic Elastomers”* Ed. Walker, 1979
- Universidad del Sur de Mississippi *“Anionic Vinyl Polymerization”*
<http://pslc.ws/spanish/anionic.htm>, Departamento de Ciencias de Polímeros, 1995
- Hueleva Brink *“SBS 8508 DEXCO DataSheet”*
<http://hulevabrink.com/fichas/sbs8508l.pdf>, 2011
- Imper Crest *“Imper Prefabricado Hoja Técnica”*
http://www.impercrest.com/pdfs/h_t/ImperPrefabricado2010.pdf, 2010
- Hess y Colaboradores *“Improved particle size measurements on pigments for rubber”* 1983
- Donner y Colaboradores *“The difference between iodine number and nitrogen surface area determinations for carbon blacks”* 2006
- International Carbon Black Association *“Carbon Black: General Information”*
<http://www.carbon-black.org/index.php/what-is-carbon-black>, 2016
- Choi y Colaboradores *“Intrinsic defects and the failure properties of cis-1,4-polyisoprenes”* 1996

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Service Disabled Veteran Owned Small Business “*Fumed Silica Powder (SiO₂)*”
<http://www.reade.com/products/fumed-silica-powder-sio2>, 2016

Sigma Product Information “*Fumed Silica*”
https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Aldrich/Product_Information_Sheet/s5130pis.pdf, 2007

J. Wu y Colaboradores “*POSS Polymers: Physical Properties and Biomaterials Applications*” enero 2009

D. Lichtenhan y Colaboradores “*Surface modification with Polyhedral oligomeric Silsesquioxanes Silanols*” United States, Patent Application Publication, agosto 2006

Dynasol®, “*Hoja técnica de Solprene® 416*” mayo 2014

Dynasol®, “*Hoja técnica de Calprene® 416*” mayo 2014

Sigma-Aldrich®, “*Product Specification*” mayo 2016

Hybrid Plastics®, “*Material safety data sheet Trisilanol-isobutil-POSS*” mayo 2009

Hybrid Plastics®, “*Material safety data sheet Trisilanol-fenil-POSS*” mayo 2009

PerkinElmer®, “*Dynamic Mechanical Analysis*” 2008

TA Instruments®, “*Dynamic Mechanical Analysis: Q800 Specifications*” 2010

PerkinElmer®, “*Thermogravimetric Analysis (TGA)*” 2010

TA Instruments®, “*Thermal Analysis: Q500 Specifications*” 2012

PerkinElmer®, “*Differential Scanning Calorimetry (DSC)*” 2013

Hashemi, “*Foundations of materials science and engineering*”, McGraw-Hill, 2006

N. Dowling, “*Mechanical Behavior of Materials*”, 1993

Dieter y Colaborador, “*Mechanical metallurgy*”, SI metric edition, McGraw-Hill, 1988

B. Dutrow *"X-Ray Diffraction (XRD)"* Louisiana State University, 2018

B. Seo y Colaboradores *"Characterization of AN-SBR/Silica compound with acrylonitrile as a polar group in SBR"* 2012