



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

TESIS DOCTORAL

Título
Estudio de propiedades y aplicaciones de nanoestructuras de sílice mesoporosa y aluminosilicatos en el calzado
Autor/es
Sábel Santibáñez Vallejo
Director/es
José María López de Luzuriaga Fernández y Miguel Monge Oroz
Facultad
Facultad de Ciencia y Tecnología
Titulación
Departamento
Química
Curso Académico



Estudio de propiedades y aplicaciones de nanoestructuras de sílice mesoporosa y aluminosilicatos en el calzado, tesis doctoral de Sábel Santibáñez Vallejo, dirigida por José María López de Luzuriaga Fernández y Miguel Monge Oroz (publicada por la Universidad de La Rioja), se difunde bajo una Licencia Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 3.0 Unported.
Permisos que vayan más allá de lo cubierto por esta licencia pueden solicitarse a los titulares del copyright.

- © El autor
- © Universidad de La Rioja, Servicio de Publicaciones, 2018
publicaciones.unirioja.es
E-mail: publicaciones@unirioja.es

Estudio de propiedades y aplicaciones de nanoestructuras de sílice mesoporosa y aluminosilicatos en el calzado



Tesis Doctoral

Sábel Santibáñez Vallejo



**UNIVERSIDAD DE LA RIOJA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ÁREA QUÍMICA INORGÁNICA**

Estudio de propiedades y aplicaciones de nanoestructuras mesoporosas de sílice y aluminosilicatos en el calzado.

Memoria presentada en el Departamento de Química
de la Universidad de La Rioja para optar al
Grado de Doctora en Química
por la Licenciada

Sábel Santibáñez Vallejo

JOSÉ MARÍA LÓPEZ DE LUZURIAGA FERNÁNDEZ, Catedrático de Química Inorgánica de la Universidad de La Rioja, y

MIGUEL MONGE OROZ, Profesor Titular de Química Inorgánica de la Universidad de La Rioja

CERTIFICAN:

Que la presente memoria, titulada “*Estudio de propiedades y aplicaciones de nanoestructuras mesoporosas de sílice y aluminosilicatos en el calzado.*”, ha sido realizada en el Departamento de Química de la Universidad de La Rioja, área de Química Inorgánica, bajo nuestra dirección por la Licenciada Sábél Santibáñez Vallejo y autorizamos su presentación para que sea calificada como *Tesis Doctoral*.

Logroño, Noviembre de 2017

Prof. Dr. José María López de Luzuriaga

Dr. Miguel Monge

*Uno nunca se da cuenta de lo
que se ha hecho, sólo puede ver
lo que queda por hacer.*

(Marie Curie)

ÍNDICE

Abreviaturas y acrónimos.....5

Resumen.....9

INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción.....13

1.2 Bibliografía.....29

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Capítulo 1: Síntesis y funcionalización de nanoestructuras de sílice mesoporosa y aluminosilicatos.

1.1 Introducción.....37

1.2 Síntesis y funcionalización de nanopartículas de sílice mesoporosa (NSM).....47

1.2.1.- Síntesis y funcionalización de esferas de NSM con estructura tipo MCM-41.....47

1.2.2.- Síntesis y funcionalización de sílice tipo MCM-41 a partir de silicato de sodio.....63

1.2.3.- Síntesis y funcionalización de NSM con estructura porosa desordenada.....71

1.3 Síntesis y funcionalización de nanopartículas de sílice hueca y mesoporosa (NSHM).....85

1.3.1.- Síntesis de NSHM a partir del método de plantilla “blanda” y posterior funcionalización.....85

1.3.1.1.- Síntesis de NSHM tipo núcleo-capa por el método de emulsión.....86

1.3.1.2.- Síntesis de NSHM tipo núcleo-capa por el método de emulsión y dilución.....97

1.3.2.- Síntesis de NSHM a partir del método de plantilla “dura” y posterior funcionalización.....100

1.3.2.1.- Síntesis de NSHM empleando CaCO_3 como plantilla.....101

1.3.2.2.- Síntesis de NSHM empleando SiO_2 como plantilla.....111

1.3.2.3.- Síntesis de NSHM empleando SiO ₂ comercial como plantilla.....	127
1.4 Modificación y funcionalización de nanoarcillas comerciales.....	130
1.4.1.- Modificación y funcionalización de Montmorillonita.....	130
1.4.2.- Funcionalización de Halloysita.....	138
1.5 Conclusiones.....	145
1.6 Bibliografía.....	147

Capítulo 2: Inserción de nanoestructuras de sílice mesoporosa y aluminosilicatos en caucho.

2.1 Introducción.....	153
2.2 Probetas de SBR empelando como carga nanopartículas de sílice mesoporosa (NSM) con o sin funcionalización.....	167
2.2.1.- Probetas con NSM esféricas con estructura tipo MCM-41 como carga.....	167
2.2.2.- Probetas con NSM laminares con estructura tipo MCM-41 como carga.....	178
2.2.3.- Probetas con NSM con estructura desordenada como carga.....	183
2.3 Probetas de SBR empleando como carga nanopartículas de sílice hueca y mesoporosa (NSHM) con o sin funcionalización.....	192
2.3.1.- Probetas con NSHM obtenidas por el método de plantilla “blanda”	192
2.3.1.1.- Probetas con NSHM tipo núcleo-capa obtenidas por el método de emulsión.....	192
2.3.1.2.- Probetas con NSHM tipo núcleo-capa obtenidas por el método de emulsión y dilución.....	215
2.3.2.- Probetas con NSHM obtenidas por el método de plantilla “dura”	216
2.3.2.1.- Probetas con NSHM obtenidas empleando SiO ₂ como plantilla.....	216
2.3.2.2.- Probetas con NSHM obtenidas empleando SiO ₂ comercial como plantilla.....	222
2.4 Probetas de SBR empleando como carga nanoarcillas con o sin funcionalización.....	226
2.4.1.- Probetas con Montmorillonita modificada.....	226

2.4.2.- Probetas con Halloysita.....	232
2.5 Conclusiones.....	239
2.6 Bibliografía.....	240

Capítulo 3: Propiedades de adsorción y desorción de nanoestructuras de sílice mesoporosa y aluminosilicatos.

3.1 Introducción.....	245
3.2 Adsorción de naranja de metilo.....	251
3.3 Desorción de naranja de metilo.....	260
3.4 Conclusiones.....	267
3.5 Bibliografía.....	268

CONCLUSIONES

Conclusiones.....	273
-------------------	-----

PARTE EXPERIMENTAL

1. Instrumentación.....	279
2. Reactivos.....	280
3. Síntesis de las nanoestructuras de sílice mesoporosa y modificación de aluminosilicatos.....	280
4. Funcionalización de las nanoestructuras de sílice mesoporosa y aluminosilicatos.....	290
5. Proceso de adsorción y desorción.....	291

ANEXO

Anexo: Ensayos técnicos de calidad.....	295
---	-----

A

Abs	Absorbancia
AE	ácido esteárico
APTES	3-aminopropiltriétoxissilano
Ar	Argón

B

BET	Brunauer, Emmett y Teller
-----	---------------------------

C

c	concentración
cmc	concentración micelar crítica
cmc-2	concentración micelar crítica 2
CTAB	bromuro de cetiltrimetilamonio

D

2D	bidimensional
3D	tridimensional

E

ϵ	coeficiente de extinción molar
EDX	microanálisis por dispersión de energía de rayos-X
EG	etilenglicol
EtOH	Etanol
exc.	Exceso

F

FTIR Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier

H

h horas

I

ISO Organización Internacional de Normalización (*International Standardization Organization*)

IUPAC Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)

K

k velocidad de liberación

L

l camino recorrido

M

MCM-41 *Mobil Composition of Matter N° 41*

min minutos

µm micrómetros

N

NBR caucho nitrilo (*Nitrile butadiene rubber*)

nm nanómetros

NM naranja de metilo

NSHM	Nanopartículas de sílice hueca y mesoporosa
NSM	Nanopartículas de sílice mesoporosa
NR	caucho natural (<i>Natural Rubber</i>)

O

O/W	emulsión tipo agua en aceite (<i>oil-in-water</i>)
-----	--

P

PDDA	cloruro de poli-dimetildialilamonio
PEG	polietilenglicol
P/P ₀	presión relativa
pph	partes por cien (<i>parts per hundred</i>)
PS	poliestireno

Q

Q	cantidad de carga liberada
q	capacidad de adsorción

R

rpm	revoluciones por minuto
-----	-------------------------

S

SBA	<i>Santa Barbara Amorphous-15</i>
SBR	caucho estireno-butadieno (<i>Styrene-Butadiene rubber</i>)
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
S _{específica}	Superficie específica
SiO ₂ c.	sílice comercial
sSiO ₂	sílice sólida

STEM Microscopía Electrónica de Transmisión de Barrido (*Scanning Transmission Electron Microscopy*)

T

T tiempo
 t_{90} tiempo óptimo de vulcanización
 TEA trietanolamina
 TEM Microscopía Electrónica de Transmisión (*Transmission Electron Microscopy*)
 TEOS tetraetilortosilicato
 TESPT tetrasulfuro de bis[3-(trietoxisilil)propilo]

U

UNE Una Norma Española
 UV-Vis Ultravioleta-visible

V

V Volumen
 V_{poro} volumen de poro

W

W masa adsorbente
 W/O emulsión tipo aceite en agua (*water-in-oil*)
 $\%_{\text{wt}}$ porcentaje en peso

RESUMEN

El presente trabajo trata sobre la síntesis de nanoestructuras de sílice mesoporosa con diferente estructura a partir de la modificación de métodos de síntesis habituales, así como de la modificación de aluminosilicatos comerciales. Asimismo, se establecen las condiciones de síntesis ideales para llevar a cabo el escalado de estas muestras síliceas en el laboratorio, con el fin de poder emplearlas en la preparación de probetas de caucho en sustitución de la sílice comercial empleada habitualmente, de forma que puedan aplicarse en la industria del calzado. La sustitución de sílice comercial por estructuras mesoporosas o laminares, favorece la interacción con el caucho al presentar mayor superficie de contacto, lo que proporciona mejores propiedades físicas y mecánicas al polímero vulcanizado. Además, se estudia la funcionalización de estas nanoestructuras con diferentes compuestos con el fin de modificar su superficie y hacerlas más compatibles con el caucho.

Por último, se realiza un estudio de las propiedades de adsorción y desorción de estas nanoestructuras de sílice en un medio acuoso, con el fin de poder establecer futuras aplicaciones en el calzado.

De este modo, este trabajo se divide en tres capítulos:

En el primer capítulo, se describe la síntesis y caracterización de diferentes nanoestructuras mesoporosas de sílice, así como de la modificación de nanoarcillas comerciales como Montmorillonita o Halloysita. Así, se realiza la síntesis de nanoestructuras de sílice mesoporosa (NSM) en las que, variando las condiciones de reacción o el precursor de sílice, se obtienen NSM con diferente morfología o diferente estructura mesoporosa. Por otro lado, también se investiga la síntesis de nanopartículas de sílice hueca y mesoporosa (NSHM) a partir de los dos métodos habituales, en los que, cambiando las condiciones de reacción, se puede conseguir un mayor control en la formación de las NSHM. Todas estas nanoestructuras se caracterizan por su elevada

superficie específica y volumen de poro, así como por su gran estabilidad. Asimismo, se detalla la funcionalización de todas las muestras sintetizadas una vez escaladas, así como de los aluminosilicatos Montmorillonita y Halloysita. De esta forma se consigue una superficie más hidrofóbica de la sílice y evitar así la aglomeración de las nanopartículas por la interacción entre los grupos hidroxilo presentes en la superficie.

El segundo capítulo se centra en la inserción de las NSM, NSHM y nanoarcillas tanto sin funcionalizar como funcionalizadas en el caucho estireno-butadieno (SBR), uno de los más empleados en la elaboración de suelas. De esta forma, se sustituye la sílice comercial, formada por agregados, por nanoestructuras mesoporosas o laminares con alta superficie específica, de forma que al presentar estas estructuras silíceas más sitios de contacto para interactuar con el caucho, se dispersan mejor. Además, las cadenas del polímero pueden introducirse entre los canales mesoporosos de la sílice mejorando la reticulación del caucho y, de esta forma, las propiedades mecánicas del mismo. Por otro lado, la funcionalización de estas nanoestructuras de sílice, proporcionará una mejor dispersión de las mismas en la matriz polimérica, participando en muchos casos el agente de funcionalización en el proceso de vulcanización, lo que mejora notablemente las propiedades mecánicas de la probeta en relación a las de la sílice comercial.

Por último, en el tercer capítulo se aborda el estudio de adsorción y posterior desorción del colorante naranja de metilo en medio acuoso de estos nanomateriales. Como adsorbentes se emplean diferentes estructuras de NSM y NSHM, así como la nanoarcilla Halloysita y la sílice comercial. Así, se observa en ambos procesos una gran influencia de la estructura, notándose una mayor capacidad de adsorción en las muestras formadas por mesoporos o láminas. Además, se estudia la cinética de liberación en adsorbentes que realizan una dosificación de la carga progresiva en el tiempo, en los que se diferencian dos etapas en función de donde se encuentre adsorbido el naranja de metilo, en la superficie del nanomaterial o en el interior de las estructuras mesoporosas.

INTRODUCCIÓN



I.1 INTRODUCCIÓN

En la actualidad, numerosas empresas del sector calzado han apostado por la marca, el diseño y un valor añadido para sus productos. El “valor añadido” está relacionado con la innovación en el producto, con el cual es posible aportar mayor atractivo al cliente final gracias a la introducción de nuevos materiales inteligentes, electrónica, etc. en el calzado.

Esta innovación se consigue desarrollando en primer lugar un conocimiento básico que pueda aplicarse al calzado. En este sentido, la investigación básica es un medio esencial para generar nuevo conocimiento con el que poder innovar en la industria.

En la industria del calzado, conseguir un zapato más ligero, con mejores características mecánicas y con nuevas propiedades supone una gran innovación en un sector tradicional, con gran impacto mundial y una repercusión económica muy importante en esta industria.

Así, la mejora de las propiedades mecánicas y físicas de las suelas es de gran importancia especialmente en el calzado de seguridad, donde se buscan mejoras en densidad, abrasión, alargamiento, etc. ya que repercutiría positivamente en la protección del usuario final y en la durabilidad del producto. Además, también tendría especial importancia en calzado de competición deportiva, donde las prestaciones del calzado se llevan al límite, pero también en el calzado de calle, donde la comodidad es una de las principales demandas de los usuarios.

La suela es una de las partes del calzado donde las propiedades mecánicas son más estrictas, y donde se busca continuamente una mejora de las mismas, así como nuevas características, sobre todo en calzado de seguridad. Las suelas generalmente se fabrican con un polímero, siendo el más empleado el caucho estireno-butadieno (*Styrene-Butadiene Rubber*, SBR), al cual se añade dióxido de silicio (SiO_2) como carga, para mejorar sus prestaciones mecánicas. La sílice es uno de los aditivos que se añade en mayor cantidad al caucho para la preparación de suelas, llegando hasta los 40pph (40g de sílice por 100g de caucho) con relativa frecuencia; por tanto, si se sustituye la sílice

comercial empleada actualmente por otro tipo de sílice más pequeña, y/o con una estructura que permita generar nuevas propiedades, se conseguirá mejorar las cualidades mecánicas y físicas de la suela y por lo tanto las del zapato final.

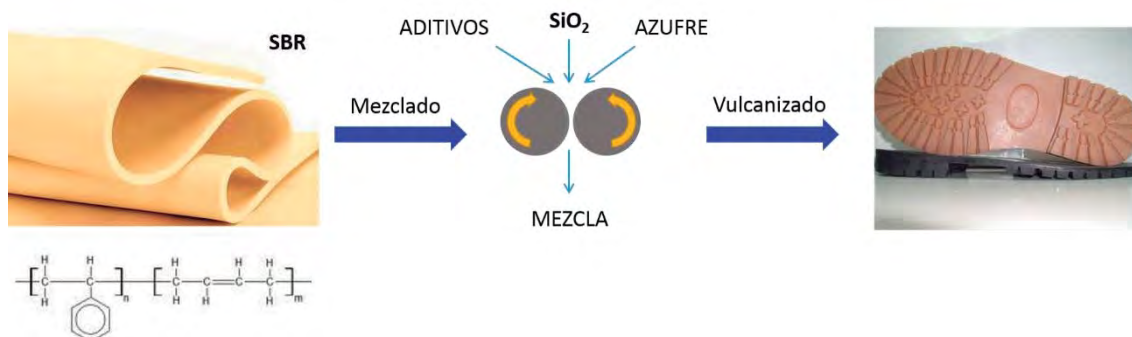


FIGURA 1

Proceso de obtención de suelas a partir del mezclado del caucho SBR con sílice y el resto de aditivos de vulcanización.

La sílice comercial empleada en la industria del calzado está conformada por partículas amorfas pequeñas muy aglomeradas, con una superficie específica de $177 \text{ m}^2/\text{g}$ (figura 2).

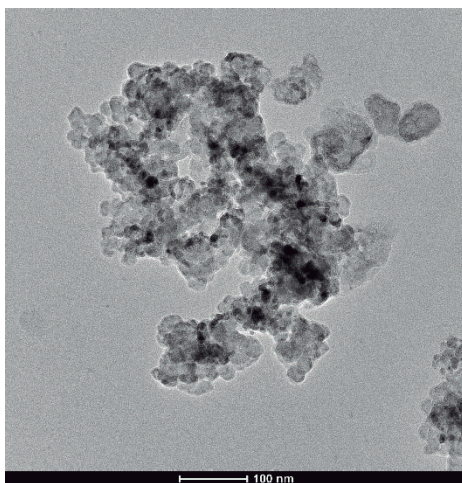


FIGURA 2

Imagen TEM de SiO_2 comercial empleada en la industria del calzado.

En los últimos años la Nanociencia y la Nanotecnología han pasado de la investigación básica al desarrollo de nuevas aplicaciones de interés tecnológico. La escala de medida nanométrica se utiliza para referirse a la milmillonésima parte de algo, es decir, que un nanómetro es la milmillonésima parte de un metro. Estos nanomateriales presentan una mayor relación superficie/volumen, lo que les confiere mejores propiedades, de forma que a partir de ellos se han desarrollado nuevos materiales con propiedades mejoradas, pero también se ha conseguido implementar nuevos procesos y/o sistemas de producción más simplificados, más productivos y más eficaces económicamente.^[1]

Así, en los últimos años, la síntesis de nanopartículas de sílice mesoporosa (NSM) ha permitido grandes avances desde el descubrimiento en 1992 de una nueva familia de materiales denominada M41S por los investigadores de la empresa Mobil, en la cual MCM-41 (*Mobil Composition Matter*) es el material más conocido, con una matriz hexagonal de mesoporos uniformes.^[2] Los materiales porosos se clasifican según su tamaño de poro, de acuerdo con la notación de la IUPAC. Así, los materiales microporosos tienen diámetros menores de 2 nm, los macroporosos presentan diámetros mayores de 50 nm, y por lo tanto los materiales mesoporosos tienen diámetros comprendidos entre 2 y 50 nm.

Las principales características de los materiales mesoporosos son su gran superficie específica y volumen de poro, baja densidad, estructura mesoporosa ordenada (simetría hexagonal 2D, cúbica 3D o laminar) (figura 3), fácil control de la morfología y tamaño de las partículas, buena estabilidad química y térmica, no tóxicas y biocompatibles. Además, permiten la modulación de sus propiedades químicas mediante la funcionalización de su superficie.^[3] Gracias a estas propiedades, las sílices mesoporosas se han empleado en diversos campos como adsorción y liberación de medicamentos, catálisis, almacenamiento de gases, aplicaciones biomédicas, etc.^[3-9]

**FIGURA 3**

Tipos de estructura mesoporosa de materiales de SiO₂: (a) Hexagonal 2D, (b) cúbica 3D y (c) laminar.

Teniendo en cuenta todas estas propiedades de las NSM, la sustitución de la sílice comercial por este tipo de estructuras en la suela del calzado, permitirá obtener un aumento en la ligereza del mismo al sustituir un aditivo macizo por uno poroso de menor densidad. Además, teniendo en cuenta que las propiedades de los materiales dependen de la superficie, al cambiar la sílice amorfa por sílice de tamaño nanométrico y con alta superficie específica, se podrían conseguir propiedades mecánicas similares con menor cantidad de aditivo al presentar las NSM más superficie con la que interactuar con la matriz polimérica. Asimismo, la posibilidad de funcionalizar la superficie de las NSM con diferentes grupos orgánicos,^[3,10-14] puede permitir la mejora de la dispersión de las mismas en el caucho, ya que la sílice comercial presenta una gran cantidad de grupos silanol en la superficie y esto hace que puedan ser menos compatibles con el polímero SBR, altamente hidrofóbico.

La síntesis de las NSM se basa en una modificación del método de Stöber, desarrollado en 1968. De manera resumida, este método se basa en la síntesis de partículas de sílice monodispersas, en el cual se involucra la hidrólisis de silicatos de tetraalquilo en una mezcla de alcohol y agua empleando amoníaco como catalizador.^[15] A partir del método modificado de Stöber, es posible sintetizar NSM de tamaño uniforme adicionando un surfactante catiónico al medio de reacción, el cual actúa como agente dirigente de la estructura mesoporosa. Grun y colaboradores fueron los primeros en añadir un surfactante a la reacción de Stöber para sintetizar partículas esféricas de MCM-41 (figura 4).^[16] De esta forma, se combina el proceso sol-gel con surfactantes que

permiten obtener estructuras ordenadas y monodispersas mediante la formación de micelas, que actúan como plantillas para la formación de mesoporos.

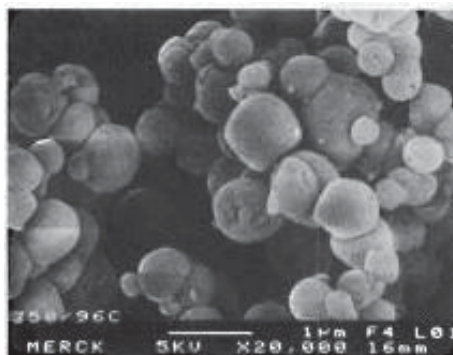


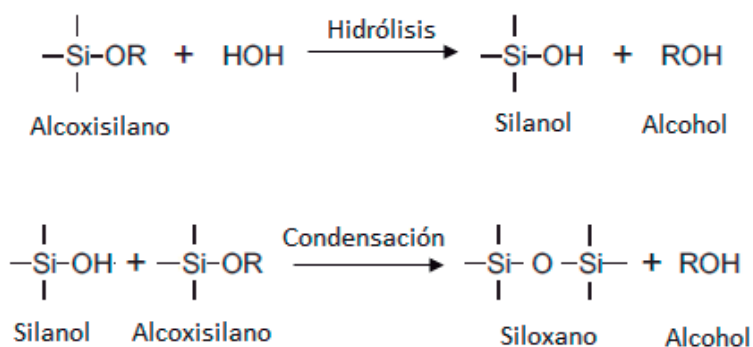
FIGURA 4

Imagen SEM de la primera MCM-41 sintetizada a partir de la modificación del método de Stöber.

Para este método es necesario una fuente de sílice. Así, los precursores más empleados son los alcoxisilanos, principalmente tetraetilortosilicato (TEOS) y un surfactante catiónico, siendo el más utilizado bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB). Las nanopartículas de sílice se forman mediante el proceso sol-gel catalizado en medio básico a través de una primera etapa de hidrólisis y una segunda etapa de condensación.^[17] En la hidrólisis del alcóxido, se obtiene una suspensión coloidal de partículas menores de 100 nm a la vez que se forman grupos silanol (Si-OH), los cuales polimerizan por condensación formando estructuras tridimensionales unidas por enlaces siloxano (Si-O-Si) dando lugar a un gel, como se muestra en el Esquema 1.^[18] En esta última etapa la presencia de micelas formadas por el surfactante catiónico en disolución, que se autoensamblan formando estructuras supramoleculares, es determinante para la formación de mesoporos en las estructuras de sílice. El surfactante interactúa electrostáticamente con la sílice, de forma que va concentrándose alrededor de las micelas, produciéndose la condensación de sílice sobre las micelas de surfactante.^[19] Finalmente, la eliminación del surfactante por diferentes métodos da lugar a la sílice mesoporosa (figura 5). Por ejemplo, el principal método de eliminación del surfactante es mediante calcinación a altas temperaturas, pero su mayor

inconveniente es que a través de este procedimiento se obtienen NSM más aglomeradas. Como alternativa, el surfactante puede eliminarse en medio ácido empleando etanol como disolvente.

El tamaño y forma de las NSM dependen de las condiciones de reacción, como la temperatura, agitación, velocidad de adición de la fuente de sílice, concentración de reactivos, tiempo de reacción, etc. Así, Chiang y colaboradores llevaron a cabo un estudio en el que investigaron todas estas condiciones de reacción en la formación de NSM, llegando a la conclusión que el pH de la reacción es el parámetro que ejerce una mayor influencia en el tamaño de partícula.^[20]



ESQUEMA 1

Reacción sol-gel de alcoxisilanos.

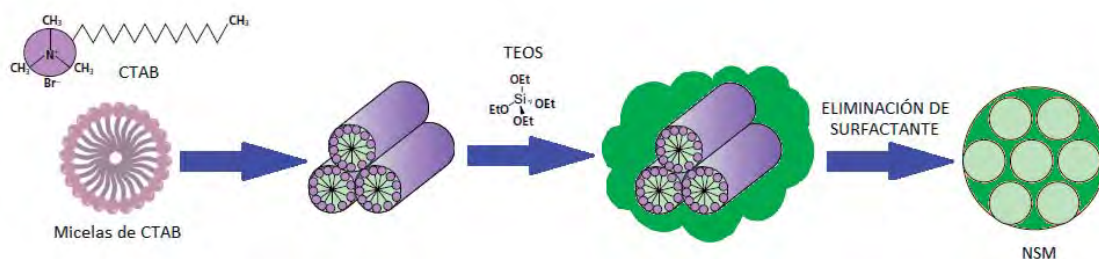


FIGURA 5

Esquema del mecanismo de formación de NSM.

Además, mediante la variación de las condiciones de reacción también es posible modificar la estructura mesoporosa de las NSM, de forma que se pueden obtener morfologías irregulares u ordenadas.^[21] Entre los materiales de sílice mesoporosa ordenada, los más representativos son el mencionado MCM-41 (*Mobil Composition Matter*),^[2] constituido por canales mesoporosos hexagonales paralelos; el SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous*),^[22] con la misma estructura que MCM-41 pero con interconexión entre los canales y KIT-6 (*Korean Institute of Technology*),^[23] formado por una red tridimensional cúbica bicontinua.

Por otro lado, con el fin de aumentar el volumen de poro, así como de aumentar la capacidad de carga de las NSM para posibles aplicaciones en diferentes campos, en los últimos años se han desarrollado diversos métodos de síntesis de nanopartículas de sílice hueca y mesoporosa (NSHM).^[4,24-26] Estas estructuras huecas y mesoporosas de sílice, se caracterizan por presentar un núcleo hueco y una capa exterior mesoporosa, lo que les otorga mejores propiedades, como son baja densidad, alta superficie específica, gran permeabilidad, etc. Asimismo, según se ha descrito, el hueco interior puede emplearse como nanoreactor para almacenar especies catalíticas, o como almacén de medicamentos para su liberación en aplicaciones biomédicas.^[3-5,26] Por ejemplo, el primer material hueco y mesoporoso sintetizado fue desarrollado por Pinnavaia y colaboradores en 1996, dónde obtuvieron una sílice lamelar con morfología vesicular,^[27] cuyas imágenes de espectroscopía electrónica de transmisión (TEM) se muestran en la figura 6.

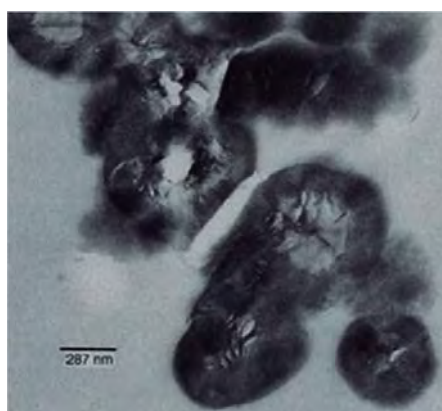
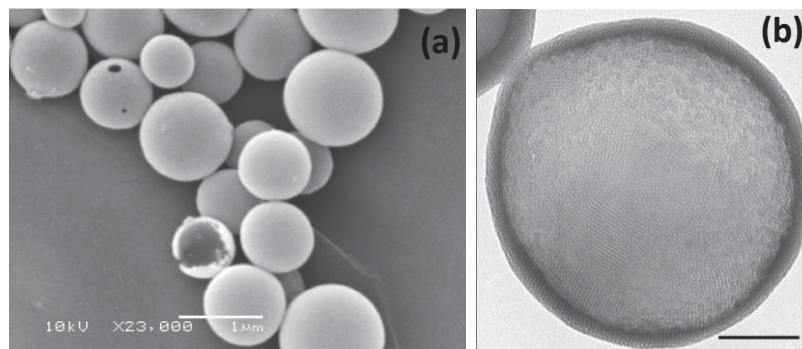


FIGURA 6

Imagen TEM de las primeras NSHM sintetizadas.

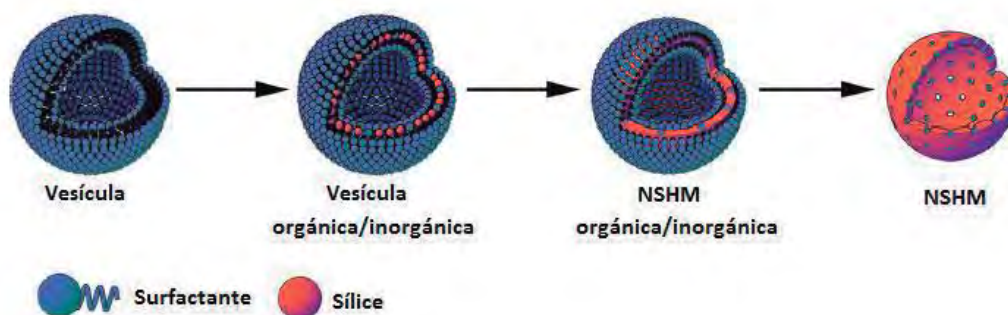
En general, las rutas empleadas para la síntesis de NSHM se pueden clasificar atendiendo al tipo de plantilla empleada para la creación del núcleo hueco, existiendo dos métodos diferentes: el de plantilla “blanda” y el de plantilla “dura”. El método de plantilla “blanda” se refiere a la generación simultánea de la estructura hueca y mesoporosa a través del autoensamblaje entre las moléculas del precursor y la plantilla de surfactante orgánico. En este procedimiento, las plantillas blandas suelen ser gotas de las moléculas del precursor, surfactantes o aditivos orgánicos que son eliminados tras la formación de las NSHM; al mismo tiempo se generan los canales mesoporosos a partir de las micelas del surfactante que se eliminan posteriormente. Por otro lado, el método de plantilla “dura” se lleva a cabo a partir de partículas sólidas que actúan como plantilla y se eliminan después de la formación de la capa mesoporosa para la construcción de la estructura hueca dentro de las partículas mesoporosas, generada de manera similar al método anterior mediante autoensamblaje entre el precursor y las micelas de surfactante.^[3,4,17]

Dentro del método de plantilla “blanda” existen dos mecanismos principales para la síntesis de NSHM. El primero es a partir de emulsión, donde una fase líquida heterogénea (por ejemplo gotas orgánicas) se dispersa en otra matriz líquida (por ejemplo agua). Siguiendo el proceso sol-gel, la idea consiste en depositar un material inorgánico, como la sílice, en la interfase entre las gotas y el medio de la emulsión.^[28] Un ejemplo de este tipo de síntesis es la llevada a cabo por Mann y colaboradores (figura 7), en el cual sintetizan sílice hueca y mesoporosa empleando TEOS como fuente de sílice, mediante un proceso de dilución y neutralización de una mezcla de reacción acuosa de CTAB/TEOS a temperatura ambiente, donde la etapa crítica es la formación de las gotas de emulsión de TEOS.

**FIGURA 7**

Imágenes SEM (a) y TEM (b) de sílice hueca mesoporosa sintetizada a partir del método de plantilla “blanda” por emulsión.

El otro procedimiento de síntesis de NSHM dentro de los métodos de plantilla “blanda” se lleva a cabo mediante el empleo de vesículas que actúan como plantillas. Las vesículas, son estructuras autoorganizadas de surfactantes, cuya morfología es susceptible a los cambios de temperatura y concentración de la disolución. En el interior de las capas de las vesículas, se pueden introducir compuestos inorgánicos como sílice, que tras la eliminación del surfactante dan lugar a materiales muy estables (figura 8).

**FIGURA 8**

Ruta sintética de NSHM a partir del método de plantilla “blanda” empleando vesículas como plantillas.

Un ejemplo de NSHM sintetizadas a partir de vesículas es el llevado a cabo por Rankin y colaboradores, en el que se emplea un surfactante fluorado como plantilla en forma de vesícula, sobre la cual se produce la condensación de la sílice mediante el procedimiento sol-gel, de forma que se obtiene sílice hueca con una capa mesoporosa ordenada (figura 9).^[29]

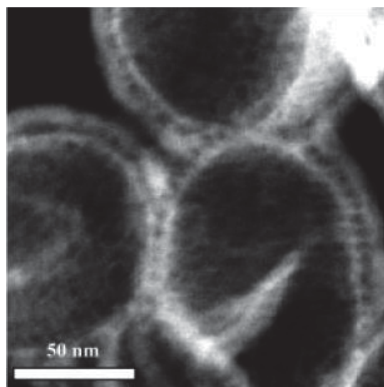


FIGURA 9

Imagen STEM de NSHM sintetizadas a partir de método de plantilla "blanda" empleando vesículas como plantilla.

En lo referido al método de plantilla "dura", para la síntesis de NSHM, el procedimiento consiste en el empleo de partículas sólidas rígidas que puedan ser eliminadas fácilmente por calcinación o disolución en ácido después de la formación de la capa mesoporosa sobre el núcleo. La ventaja principal de este método es que la morfología y tamaño de las NSHM finales se controla fácilmente, ya que dependen de la partícula empleada como plantilla. Como inconveniente principal se encuentra que son necesarios varios pasos para obtener las NSHM finales. Así, en primer lugar, se lleva a cabo la síntesis de las partículas que actúan como plantilla. Seguidamente, tiene lugar la formación de la capa de sílice mesoporosa por condensación y, por último, la eliminación de la partícula sólida. Las plantillas duras más empleadas son polímeros, óxidos inorgánicos y metálicos y esferas de carbono.^[3,4] Por ejemplo, las microesferas de poliestireno (PS) se emplean habitualmente como plantilla "dura". Giannelis y colaboradores^[30] sintetizaron NSHM con alta concentración de PS, controlando la

hidrólisis de TEOS variando la relación etanol/agua en condiciones básicas, obteniendo NSHM uniformes con una capa de sílice mesoporosa ordenada, tal y como se observa en la figura 10.

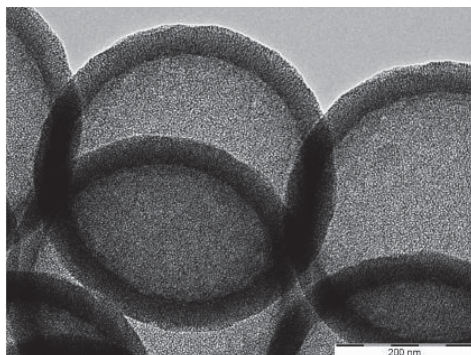


FIGURA 10

Imagen TEM de NSHM sintetizadas por el método de plantilla "dura".

Además de las diferentes aproximaciones sintéticas, la funcionalización química es uno de los procedimientos más empleados para cambiar las propiedades físico-químicas de los materiales basados en sílices mesoporosas mediante la incorporación de componentes orgánicos a su superficie. De esta forma, se puede conferir al material, por ejemplo, una mejor estabilidad térmica y química, mayor hidrofobicidad, etc.^[4,17,25] Por lo tanto, se podrían conseguir mejores características mecánicas y físicas^[13,31] para las suelas del calzado mediante la funcionalización de la superficie de las NSM y NSHM así como una mejor dispersión de la sílice en la matriz polimérica.^[10-12]

En este contexto, los silanos son agentes de acoplamiento muy empleados para la modificación de superficies de NSM y NSHM con el fin de aumentar su dispersión en medios orgánicos.^[32] Esta funcionalización tiene lugar a través de la reacción de condensación entre los grupos silanol de la sílice y los grupos alcoxi del agente de acoplamiento.^[13,33] Uno de los agentes de acoplamiento más empleados es el tetrasulfuro de bis[3-(trietoxisilil)propilo] (TESPT), el cual favorece la dispersión de la sílice en el caucho gracias a que al reaccionar con él se disminuyen los grupos silanol de la sílice, haciéndola más hidrófoba. Además, la presencia de los grupos voluminosos del

TESPT en la superficie de la sílice, ejercen un impedimento estérico que evita la agregación de las partículas de sílice. Asimismo, el TESPT también interacciona con las cadenas del polímero durante la vulcanización gracias a sus grupos disulfuro, lo que produce mayor reticulación del mismo (figura 11).^[12,13,34]

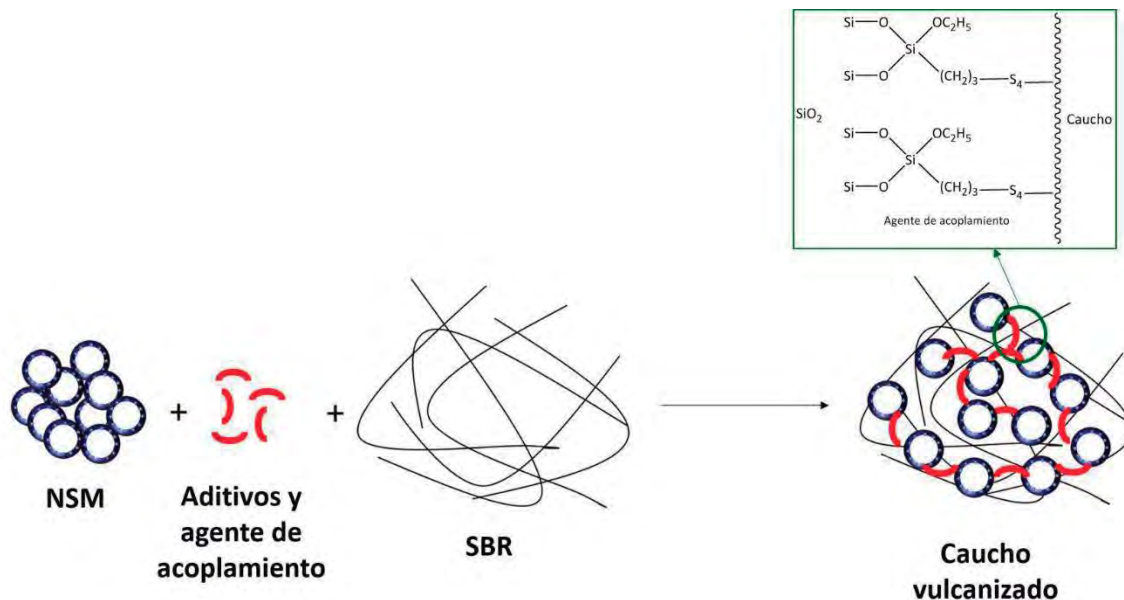


FIGURA 11

Mecanismo de incorporación en caucho de NSM funcionalizada con agentes de acoplamiento.

Por otro lado, las nanoarcillas son otro tipo de silicatos de tamaño nanométrico, también denominados filosilicatos, que poseen estructuras laminares que pueden ser químicamente modificadas para hacerlas compatibles con polímeros orgánicos. Su estructura cristalina consiste en dos capas bidimensionales donde una lámina octaédrica central de alúmina o magnesia se une por los extremos a dos tetraedros de sílice, de forma que los iones de oxígeno de la lámina octaédrica pertenecen también a las láminas del tetraedro. Este es el caso de los filosilicatos trilaminares 2:1, como por ejemplo la montmorillonita. En el caso de que el filosilicato esté formado únicamente por dos capas, una tetraédrica y otra octaédrica, se le denomina bilaminar 1:1, es el caso de la halloysita. En ambos casos la capa tiene un espesor aproximadamente de 1 nm, mientras que las dimensiones laterales dependen del tipo de silicato y varían desde 30

nm a varias micras. Las capas se organizan formando apilamientos, denominado intercapa, con un espaciamiento regular, tal y como se observa en la figura 12.

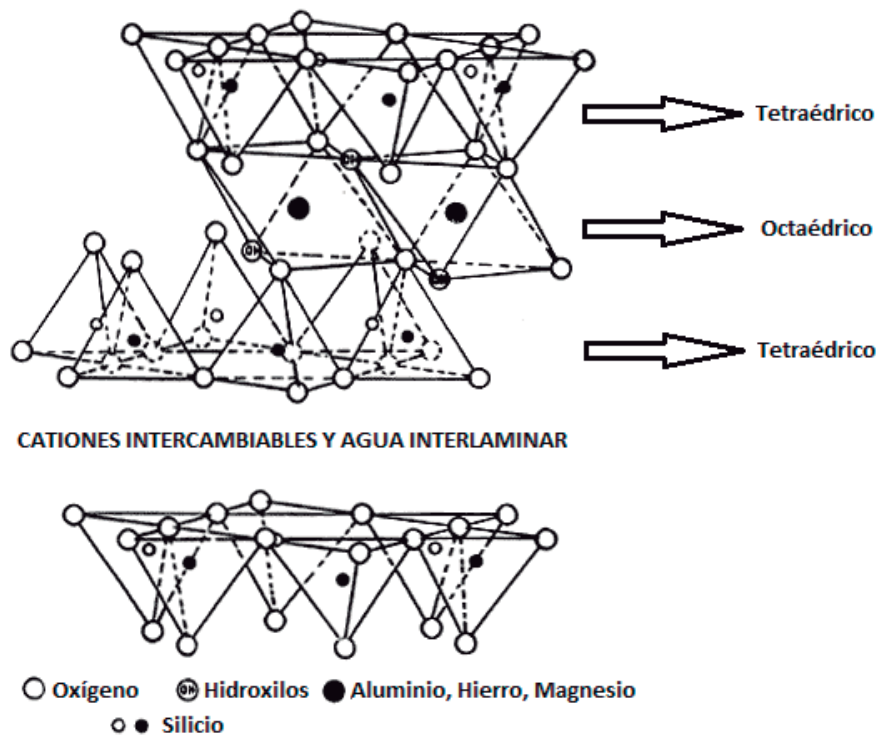


FIGURA 12

Estructura de 2:1 filossilicato.

Algunas de las nanoarcillas más empleadas son las nombradas anteriormente, montmorillonita y halloysita, cuyas fórmulas y superficies específicas se muestran en la tabla 1.

TABLA 1

Fórmulas químicas y superficies específicas de las arcillas montmorillonita y halloysita.

Nanoarcilla	Fórmula química	Sup. específica (m ² /g)
Montmorillonita	$(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	250
Halloysita	$\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	64

Estas nanoarcillas se pueden funcionalizar del mismo modo que las NSM y NSHM con grupos funcionales orgánicos, de forma que al mezclarlas con el caucho mejoren sus propiedades físicas y mecánicas.^[13,35-41] Por ejemplo, Rooj y colaboradores funcionalizaron halloysita con TESPT para mejorar su dispersión en el caucho natural (*Natural Rubber*, NR), otorgando mejores propiedades físicas al caucho mezclado final.^[37] Del mismo modo, mediante la funcionalización con TESPT de la montmorillonita, López-Machado y colaboradores consiguieron mejorar la dureza y la tracción del NR.^[42]

Así, teniendo en cuenta los antecedentes mencionados, en este trabajo nos propusimos abordar la síntesis de diferentes NSM y NSHM a partir de los distintos métodos expuestos anteriormente, y su funcionalización con distintos compuestos con el fin de mejorar su dispersión en el caucho SBR y en las propiedades mecánicas finales del polímero vulcanizado. También se planteó la utilización de diferentes arcillas comerciales para mezclar con el polímero, tanto funcionalizadas como sin funcionalizar para comprobar cómo influye su integración en las propiedades mecánicas del caucho.

En la bibliografía, aparecen principalmente funcionalizaciones con agentes de acoplamiento de tipo silano para mejorar la inclusión de las sílices en el caucho. Por este motivo, también nos planteamos la posibilidad de ensayar distintos compuestos orgánicos como polietilenglicol (PEG), o ácido esteárico, para funcionalizar las NSM, NSHM y arcillas, y comparar los resultados de los ensayos técnicos de calidad con las funcionalizaciones de silano y con la sílice comercial habitualmente empleada en la industria del calzado.

Además, como se ha mencionado anteriormente, los materiales de sílice organizados en canales o láminas, se emplean actualmente en multitud de aplicaciones en diversos campos de la química y la biología. Una de sus aplicaciones más importantes es la de adsorción de iones metálicos y moléculas gracias al gran tamaño de poro de la sílice mesoporosa, lo que permite albergar moléculas en su interior retenidas mediante interacciones débiles de tipo van der Waals.^[43,44] Por este motivo, se han empleado diferentes tipos de NSM y arcillas para comprobar la capacidad de estos nanomateriales para adsorber colorantes, como naranja de metilo, de disoluciones acuosas, ya que la

mayoría de los colorantes empleados por la industria son tóxicos, lo que presenta un problema para el medio ambiente.^[43–46]

Adicionalmente, debido a esta elevada capacidad de adsorción de este tipo de materiales mesoporosos y laminares, éstos son capaces de liberar al medio de manera progresiva las moléculas almacenadas en su interior, por lo que las NSM se han empleado en muchas aplicaciones biomédicas como la liberación de medicamentos al plasma sanguíneo, estudiando su cinética de liberación.^[47–51]

Aunque existen diversos estudios de adsorción de naranja de metilo por NSM, se plantea la posibilidad de poder comparar la adsorción de este colorante con diferentes tipos de NSM, arcillas y NSHM, ya que no existe ningún estudio respecto a la adsorción de naranja de metilo por éstas últimas. Además, en la bibliografía tampoco se refleja la liberación de naranja de metilo al medio a partir de NSM, NSHM o arcillas, comparando su cinética de liberación entre sí bajo las mismas condiciones. Asimismo, la aplicación de este estudio sería de gran utilidad en la industria del calzado al poder introducir los colorantes u otras moléculas de interés en el interior de estos materiales con el fin de realizar una liberación controlada de sustancias químicas.

Así, esta memoria se estructura en tres capítulos. En el **primer capítulo** se describirá la síntesis de diferentes estructuras de NSM y NSHM a partir de los distintos métodos expuestos anteriormente, y su caracterización mediante diferentes técnicas. También se mostrará cómo en muchos casos las condiciones de síntesis se han tenido que modificar al escalar la metodología sintética para mantener la misma morfología y tamaño de las nanopartículas iniciales. Del mismo modo, también se presenta la funcionalización de estas NSM y NSHM sintetizadas con diferentes compuestos. Por último, se expone la modificación de las arcillas comerciales halloysita y montmorillonita con diferentes grupos funcionales orgánicos.

En el **segundo capítulo** se aborda la inserción en el caucho SBR de las muestras sintetizadas y funcionalizadas de NSM y NSHM que mejores resultados hayan dado, así como de las arcillas y arcillas modificadas. Se describe el procedimiento llevado a cabo para la mezcla de los distintos aditivos de vulcanización junto con el SBR, las reometrías que determinan el tiempo necesario para la reticulación del polímero, así como los

diferentes ensayos técnicos de calidad realizados a las probetas de caucho vulcanizado obtenido para las diferentes muestras, comparándolos con la referencia de sílice comercial.

Por último, en el **tercer capítulo** se recoge el estudio de adsorción y desorción en disolución acuosa del colorante naranja de metilo por parte de los nanomateriales de sílice sintetizados que mejores resultados han dado en la inserción con el polímero, así como de la arcilla halloysita. Además, se lleva a cabo un estudio de la cinética de liberación del naranja de metilo para cada una de las muestras en las mismas condiciones.

I.2 BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1025–1102.
- [2] J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 10834–10843.
- [3] Y. Li, J. Shi, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3176–3205.
- [4] Y. Bao, C. Shi, T. Wang, X. Li, J. Ma, *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *227*, 121–136.
- [5] Y. Zhang, B. Y. W. Hsu, C. Ren, X. Li, J. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 315–335.
- [6] A. A. Beltran-Osuna, J. E. Perilla, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2016**, *77*, 480–496.
- [7] N. Ž. Knežević, J.-O. Durand, *Nanoscale* **2015**, *7*, 2199–209.
- [8] F. Tang, L. Li, D. Chen, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 1504–1534.
- [9] E. Yamamoto, K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2016**, *89*, 501–539.
- [10] L. Gao, J. He, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *396*, 152–159.
- [11] Q. Jin, F. Qu, J. Jiang, Y. Dong, W. Guo, H. Lin, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2013**, *66*, 466–471.
- [12] L. D. Perez, B. L. Lopez, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125*, E327–E333.
- [13] L. Qu, G. Yu, L. Wang, C. Li, Q. Zhao, J. Li, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *126*, 116–126.
- [14] N. Ren, B. Wang, Y. H. Yang, Y. H. Zhang, W. L. Yang, Y. H. Yue, Z. Gao, Y. Tang, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2582–2587.
- [15] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.* **1968**, *26*, 62–69.
- [16] M. Grün, I. Lauer, K. K. Unger, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 254–256.
- [17] S. Wu, C. Mou, H. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3862–3875.
- [18] M. Fuji, C. Takai, R. V. Rivera Virtudazo, *Adv. Powder Technol.* **2014**, *25*, 91–100.
- [19] T. Asefa, Z. Tao, *Chem. Res. Toxicol.* **2012**, *25*, 2265–2284.
- [20] Y.-D. Chiang, H.-Y. Lian, S.-Y. Leo, S.-G. Wang, Y. Yamauchi, K. C. W. Wu, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 13158–13165.
- [21] Y. Wan, Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2821–2860.
- [22] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science (80-.)*. **1998**, *279*, 548–552.
- [23] F. Kleitz, S. H. Choi, R. Ryoo, *Chem. Commun. (Camb)*. **2003**, 2136–2137.
- [24] J. Hu, M. Chen, X. Fang, L. Wu, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 5472–5491.

- [25] Y. Li, J. Shi, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3176–3205.
- [26] X. W. Lou, L. A. Archer, Z. Yang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3987–4019.
- [27] P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science (80-.)*. **1996**, *271*, 1267–1269.
- [28] D. J. Pine, A. Imhof, *Nature* **1997**, *389*, 948–951.
- [29] B. Tan, H. J. Lehmler, S. M. Vyas, B. L. Knutson, S. E. Rankin, *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2368–2371.
- [30] G. Qi, Y. Wang, L. Estevez, A. K. Switzer, X. Duan, X. Yang, E. P. Giannelis, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 2693–2695.
- [31] B. L. López, L. D. Pérez, M. Mesa, L. Sierra, E. Devaux, M. Camargo, C. Campagne, S. Giraud, *E-Polymers* **2005**, 1–13.
- [32] M. R. Vengatesan, V. Mittal, in *Surf. Modif. Nanoparticle Nat. Fiber Fill.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2015**, pp. 1–27.
- [33] M. Yazdimamaghani, T. Pourvala, E. Motamedi, B. Fathi, D. Vashae, L. Tayebi, *Materials (Basel)*. **2013**, *6*, 3727–3741.
- [34] M. Castellano, L. Conzatti, A. Turturro, G. Costa, G. Busca, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4495–4502.
- [35] K. Szpilska, K. Czaja, S. Kudla, *Polimery* **2015**, *12*, 671–750.
- [36] N. Ning, Q. Yin, F. Luo, Q. Zhang, R. Du, Q. Fu, *Polymer (Guildf)*. **2007**, *48*, 7374–7384.
- [37] S. Rooj, A. Das, V. Thakur, R. N. Mahaling, A. K. Bhowmick, G. Heinrich, *Mater. Des.* **2010**, *31*, 2151–2156.
- [38] Y. Ye, H. Chen, J. Wu, L. Ye, *Polymer (Guildf)*. **2007**, *48*, 6426–6433.
- [39] N. I. N. Ismail, M. A. Ansarifar, M. Song, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 41061.
- [40] J. Carretero-González, J. L. Valentín, M. Arroyo, K. Saalwächter, M. A. Lopez-Manchado, *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 3493–3500.
- [41] Y. Liu, L. Li, Q. Wang, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *118*, 1111–1120.
- [42] M. A. Lopez-Manchado, B. Herrero, M. Arroyo, *Polym. Int.* **2004**, *53*, 1766–1772.
- [43] P. Rekha, R. Muhammad, P. Mohanty, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 67690–67699.
- [44] M. Anbia, S. Salehi, *Sci. Iran.* **2014**, *21*, 2036–2048.
- [45] R. Liu, K. Fu, B. Zhang, D. Mei, H. Zhang, J. Liu, *J. Dispers. Sci. Technol.* **2012**, *33*, 711–718.
- [46] K. Murakami, X. Yu, S. Watanabe, T. Kato, Y. Inoue, K. Sugawara, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *354*, 771–776.
- [47] A. L. Doadrio, J. M. Sánchez-Montero, J. C. Doadrio, A. J. Salinas, M. Vallet-Regí, *Eur. J. Pharm. Sci.* **2017**, *97*, 1–8.

- [48] M. M. Ayad, N. A. Salahuddin, A. A. El-Nasr, N. L. Torad, *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *229*, 166–177.
- [49] N. H. N. Kamarudin, A. A. Jalil, S. Triwahyono, V. Artika, N. F. M. Salleh, A. H. Karim, N. F. Jaafar, M. R. Sazegar, R. R. Mukti, B. H. Hameed, et al., *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *421*, 6–13.
- [50] C. X. Lin, S. Z. Qiao, C. Z. Yu, S. Ismadji, G. Q. Lu, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *117*, 213–219.
- [51] I. Izquierdo-Barba, E. Sousa, J. C. Doadrio, A. L. Doadrio, J. P. Pariente, A. Martínez, F. Babonneau, M. Vallet-Regí, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, *50*, 421–429.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS



CAPÍTULO 1:

Síntesis y funcionalización de nanoestructuras de sílice mesoporosas y aluminosilicatos



1.1 INTRODUCCIÓN

La fabricación de materiales mesoporosos de sílice se basa en la construcción de una matriz de mesoporos monodispersos. Como se ha mencionado en la introducción general de este trabajo, la síntesis se basa en el proceso sol-gel, a la cual se añade un surfactante que actúa como agente dirigente de la estructura mesoporosa. Los surfactantes se caracterizan por tener carácter anfipático, formados por una parte hidrofílica (cabeza polar) y otra hidrofóbica (cadena hidrocarbonada apolar). En medio acuoso las cadenas hidrocarbonadas del surfactante se agrupan hacia el interior formando micelas con el fin de disminuir el contacto entre las cadenas y el agua, mientras que los grupos polares se colocan en la superficie en contacto con el medio acuoso. Cuando se alcanza la concentración micelar crítica (cmc), las micelas se van agrupando formando micelas esféricas, y al alcanzar la segunda concentración micelar crítica (cmc-2), las micelas esféricas se van transformando en micelas cilíndricas (figura 1). La formación de ambas micelas, esféricas y cilíndricas, depende de las condiciones de reacción, el tipo de surfactante y la temperatura.

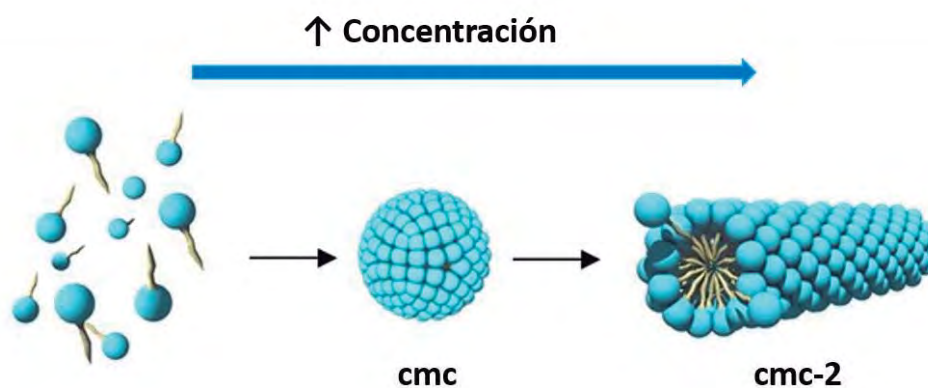


FIGURA 1

Imagen de la agrupación de micelas de surfactante en esferas y cilindros en función de la cmc.

En función de la naturaleza del grupo polar, los surfactantes se clasifican en catiónicos, aniónicos y no iónicos. Los surfactantes catiónicos cuaternarios (sales de

amonio cuaternarias), $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3Br$ ($n=8-22$), son generalmente, los más empleados para la síntesis de nanopartículas de sílice mesoporosa (NSM) debido a su excelente solubilidad y a que pueden emplearse tanto en medios ácidos como básicos.^[1,2] El surfactante catiónico comercial más utilizado es bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB, $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$), y va a ser el empleado para la formación de las NSM en todas las síntesis descritas en esta Memoria.

Como se ha comentado en la introducción general, como fuente de sílice, los más empleados son los derivados alcoxisilano, pero también se usan otro tipo de compuestos inorgánicos de sílice. En este trabajo se emplea principalmente tetraetilortosilicato (TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$) y silicato de sodio (Na_2SiO_3).

Se han llevado a cabo un gran número de estudios para investigar la formación y la agrupación de mesoestructuras teniendo en cuenta la formación de micelas por parte del surfactante. El primer mecanismo fue propuesto por parte de los investigadores de la empresa Mobil, denominado modelo de cristal líquido, mediante el cual las moléculas de surfactante se organizan en fase de tipo cristal líquido mesoestructurado sobre el que se deposita la sílice, implicando concentraciones de surfactante por encima de la cmc. La formación de los denominados cristales líquidos se explica mediante dos mecanismos de síntesis, como se representa en la figura 2. En el mecanismo *a* de la figura 2, las moléculas de surfactante en disolución acuosa bajo las condiciones de temperatura y concentración adecuadas forman micelas cilíndricas, que posteriormente se agregan formando estructuras hexagonales ordenadas denominadas cristal líquido, las cuales actúan como plantilla para la formación de compuestos inorgánicos-orgánicos después de la adición y posterior hidrólisis y condensación del precursor de sílice en la disolución. El segundo mecanismo se representa en la ruta *b* de la figura 2, denominado organización cooperativa. En este caso, las moléculas de surfactante interaccionan primero con las especies del precursor de sílice, formando micelas inorgánicas-orgánicas. Estas micelas se agrupan formando micelas cilíndricas impulsadas por interacciones débiles no covalentes incluyendo enlaces de hidrógeno, fuerzas de van der Waals e interacciones electroestáticas. Tras la eliminación de las plantillas de surfactante por calcinación o extracción con disolvente se obtienen los materiales de sílice mesoporosa.^[1,3,4]

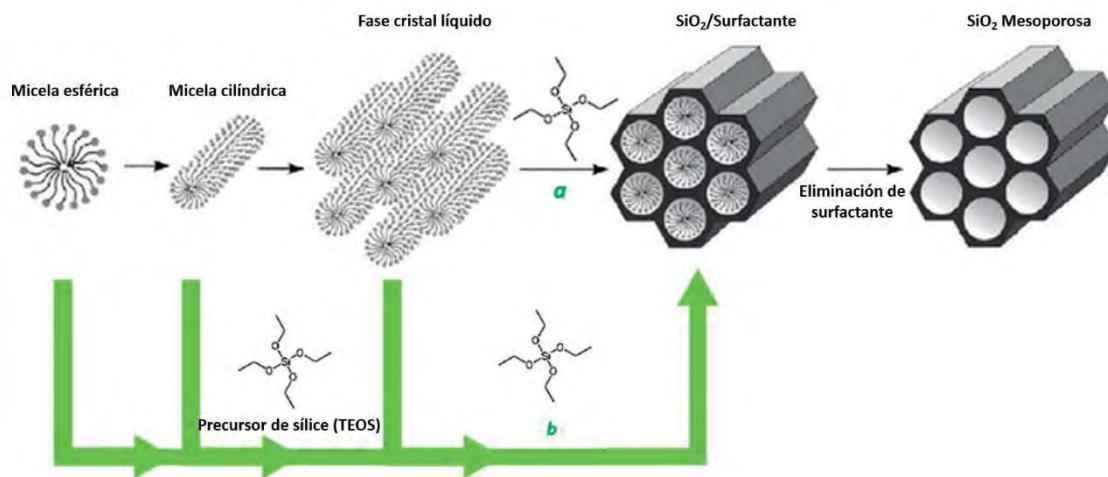


FIGURA 2

Mecanismos de síntesis de NSM mediante el modelo de cristal líquido: (a) A partir de la previa formación de micelas cilíndricas de surfactante, y (b) Mediante organización cooperativa.

Por otro lado, el mecanismo de cristal líquido no refleja las fuerzas que tienen lugar entre el surfactante orgánico y el precursor inorgánico, ni cómo interactúan entre sí. Además, las fases de cristal líquido solamente pueden formarse a altas concentraciones de surfactante, sin embargo, se ha preparado MCM-41 por debajo de la cmc requerida del surfactante para la formación de la fase de cristal líquido, por lo tanto el primer mecanismo postulado no puede explicar todas las posibilidades de este método.^[3,5,6]

El segundo proceso, el de organización cooperativa propuesto por Stucky y colaboradores, fue respaldado por diferentes estudios, siendo el mecanismo más popular para la formación de NSM. En éste una interacción cooperativa entre las especies inorgánicas y orgánicas a escala molecular conduce a una agrupación ordenada tridimensional. Los polianiones de silicato interactúan con los grupos cargados positivamente de surfactantes catiónicos impulsados por fuerzas electroestáticas. Las especies de silicato condensan en la interfase cambiando la densidad de carga en las capas inorgánicas. A medida que transcurre la reacción, la disposición del surfactante y la densidad de carga entre las especies inorgánica y orgánica influyen entre sí, siendo por lo tanto la densidad de carga correspondiente a la interfase surfactante/especies inorgánicas la que dirige el proceso de ensamblaje.^[3,7]

Huo y colaboradores propusieron diferentes mecanismos de formación de estructuras mesoporosas en función de las interacciones entre las moléculas de surfactante, el precursor inorgánico y los iones presentes en el medio de reacción.^[3,7] Así, si la reacción tiene lugar en condiciones básicas ($\text{pH} > 2$), las especies de sílice están presentes como aniones:

- Mecanismo S^+I^- , implica interacciones electrostáticas entre surfactantes catiónicos (S^+) y especies aniónicas de sílice (I^-).
- Mecanismo $\text{S}^-\text{M}^+\text{I}^-$ (M^+ : Na^+ , K^+), cuando el surfactante es aniónico (S^-) es necesario un ion mediador (M^+) para asegurar la interacción entre ambas especies cargadas negativamente.

Por el contrario, si la reacción se lleva a cabo en condiciones ácidas ($\text{pH} < 2$), las especies de sílice están presentes como cationes:

- Mecanismo $\text{S}^+\text{X}^-\text{I}^+$ (X^- : Cl^- , Br^-), cuando el surfactante es catiónico (S^+) es imprescindible añadir un ion mediador X^- .
- Mecanismo S^-I^+ , implica interacciones electrostáticas entre el surfactante aniónico (S^-) y las especies catiónicas de sílice (I^+).

La versatilidad de este mecanismo permite controlar el tamaño de poro en función del surfactante seleccionado, así como la modificación de las condiciones de reacción para obtener sílices mesoporosas.

Por otro lado, como se ha descrito en la introducción general de esta Memoria, se propone también la síntesis de nanopartículas de sílice hueca y mesoporosa (NSHM). Estas estructuras se caracterizan por presentar un núcleo hueco con una capa mesoporosa alrededor. La síntesis de las NSHM se realiza a partir de las dos estrategias convencionales, el método de plantilla “blanda” y el de plantilla “dura”, en función del tipo de plantilla empleada para la generación del núcleo hueco. La sílice se forma alrededor de la plantilla mediante el proceso sol-gel, en el que tiene lugar la hidrólisis y condensación del precursor de sílice.

El método de plantilla “blanda” comienza con la formación temporal de las plantillas del núcleo, que puede darse al mismo tiempo que la generación de la mesoporosidad en la capa, como se observa en la figura 3. Las plantillas del núcleo pueden ser partículas líquidas heterogéneas en una matriz líquida acuosa, como gotas de emulsión, vesículas o burbujas de gas, que generalmente se originan por moléculas precursoras, plantillas o algunos aditivos que se añaden para la construcción de la mesoestructura.



FIGURA 3

Ruta sintética de NSHM por el método de plantilla “blanda”.

Dentro del método de plantilla “blanda”, uno de los métodos más clásicos y empleados para la síntesis de NSHM es el de emulsión. Como es conocido, la química de emulsión trata con sistemas líquidos multifase, en el que una fase líquida heterogénea se dispersa en otro líquido matriz. La sílice se deposita en la interfase entre las gotas y el medio de emulsión mediante el procedimiento sol-gel. Así, Yoon y colaboradores prepararon NSHM de unos 500 nm empleando una emulsión de tipo agua-en-aceite (*water-in-oil*, W/O) como plantilla (figura 4). La fase acuosa estaba formada por gotas de etanol que contenían una disolución de amoníaco, y el TEOS se disolvió en un aceite de soja externo. Las gotas de emulsión se estabilizaron en forma de coloides por el surfactante catiónico CTAB, que se eliminó posteriormente lavando con un disolvente orgánico.^[8]

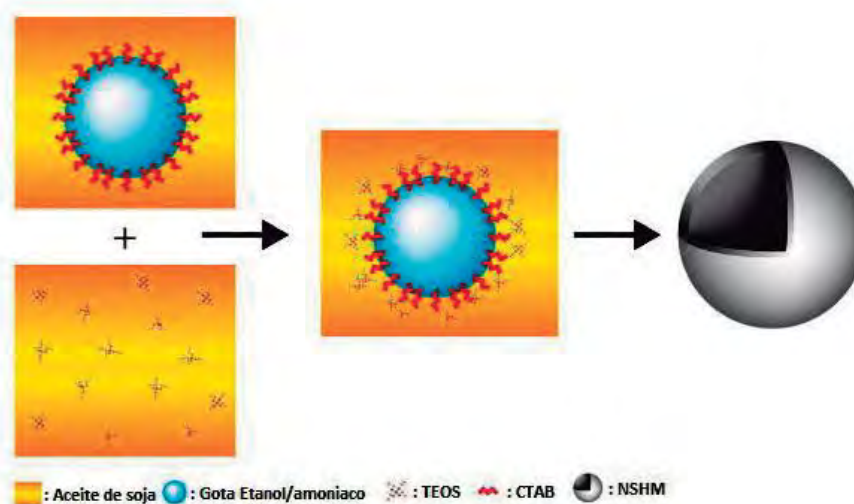


FIGURA 4

Procedimiento de síntesis de NSHM empleando el método de plantilla "blanda" por emulsión W/O.

La emulsión de tipo aceite en agua (*oil-in-water* (O/W)) proporciona un mejor soporte para la capa de sílice, debido a la estabilidad relativa de las gotas comparada con la emulsión W/O. El proceso puede simplificarse utilizando el precursor de sílice como fase orgánica y como plantilla temporal, pero se debe agregar otro disolvente para aumentar la miscibilidad entre la fase del precursor y la acuosa. Además, se necesitan micelas de surfactante para estabilizar el sistema de emulsión y actuar como plantilla de la capa mesoporosa de sílice.^[9] Teng y colaboradores plantean una síntesis sol-gel/emulsión (aceite en agua/etanol), dónde el surfactante CTAB estabiliza y dirige la hidrólisis de las gotas de TEOS. En este estudio, el tamaño de las partículas depende de la relación etanol-agua, obteniendo esferas entre 210 y 720 nm, y el grosor de la capa de sílice mesoporosa depende de la concentración de CTAB, aumentando el grosor con una mayor concentración de surfactante.^[10]

La síntesis de NSHM mediante el método de plantilla "dura" se representa en la figura 5. A partir de una plantilla sólida rígida se forma la capa de sílice mesoporosa sobre ella mediante la adición del surfactante que actúa como agente director de la estructura mesoporosa. Finalmente se elimina la plantilla sólida y el surfactante

mediante calcinación o disolución en ácido. Existen principalmente tres tipos de plantillas, las cuales se clasifican en función de sus propiedades químicas: polímeros, sílice y esferas de carbono. Las NSHM sintetizadas usando el método de plantilla “dura” presentan la ventaja de que suelen tener apariencia regular, debido a que la forma y tamaño del hueco son iguales a las de la plantilla empleada. Las desventajas que presenta este método en comparación con el de plantilla “blanda” son tanto económicas como de tiempo, ya que exige la necesidad de una síntesis previa de las partículas que actúan como plantilla y que posteriormente deben ser “sacrificadas” para generar el hueco de las NSHM.^[9,11,12]

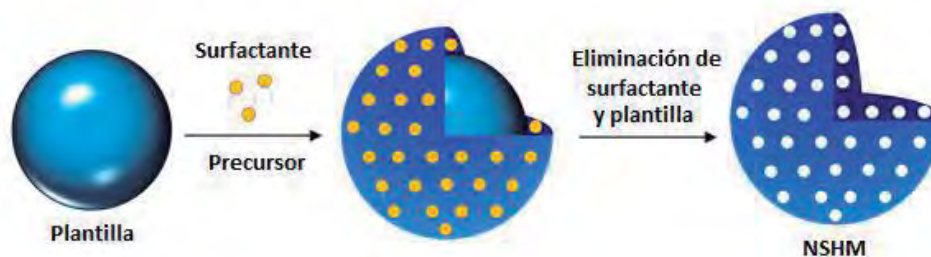


FIGURA 5

Ruta sintética de NSHM por el método de plantilla “dura”.

Como se ha mencionado en la introducción general, uno de los principales objetivos de este trabajo es la mejora de las propiedades mecánicas de las suelas de caucho del calzado. En la bibliografía existen unos pocos ejemplos de cómo sustituyendo la sílice comercial por sílice mesoporosa se consigue una mejora de las propiedades finales de la goma, así como una mejor reticulación del polímero vulcanizado.^[13–17]

La sílice mesoporosa presenta diferentes tipos de grupos silanol en su superficie, sencillos, enlaces de hidrógeno y geminales, como se observa en la figura 6. Su contenido depende de la forma en la que ha sido eliminado el surfactante. Las interacciones entre partículas de sílice promueven la formación de agregados debido a la presencia de estos enlaces de hidrógeno entre los grupos silanol de la superficie de la sílice, de forma que la sílice disminuye el área superficial expuesta y, por lo tanto, una

pobre interacción con el elastómero no polar SBR. La presencia de los grupos silanol sencillos y geminales en la superficie de las NSM y NSHM, permite la modificación de su naturaleza química mediante la introducción de grupos funcionales, que interactúan con el polímero y reducen la aglomeración causada por las interacciones entre la sílice.

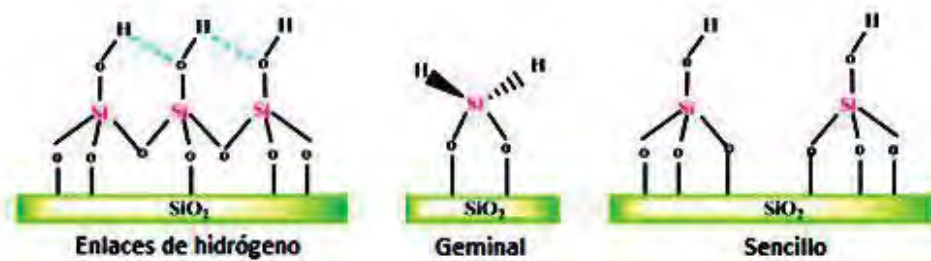


FIGURA 6

Tipos de grupos silanol presentes en la superficie de la sílice mesoporosa.

La funcionalización de la sílice suele llevarse a cabo mediante un agente de acoplamiento silano, el cual reacciona con los grupos silanol formando enlaces siloxano. Las moléculas de silano enlazadas a la superficie de la sílice proporcionan una mejor interacción con el SBR, debido a una mejor compatibilidad química al hacer más hidrofóbica la superficie de la sílice, de forma que mejora su dispersión en el polímero incluso proporcionando mejora en las propiedades mecánicas finales del caucho. Pérez y colaboradores consiguen mejorar las propiedades del SBR al cambiar la sílice comercial por una sílice mesoporosa funcionalizada con el agente de acoplamiento silano tetrasulfuro de bis[3-(trietoxisilil)propilo] (TESPT), además de una mejor dispersión de la sílice en el polímero, gracias a que las cadenas del elastómero penetran en los mesoporos de la sílice.^[16]

También se han empleado arcillas como halloysita, como carga en caucho natural (*natural rubber*, NR) en el que, empleando el agente de acoplamiento TEPST, se consigue mejorar las propiedades del polímero vulcanizado y la dispersión de la arcilla en el caucho.^[18] Así mismo, se ha comprobado que el empleo de montmorillonita modificada mejora la estabilidad térmica del caucho silicona.^[19]

Por lo tanto, a la vista de los antecedentes descritos en esta introducción nos propusimos la síntesis de diferentes NSM tanto con mesoporos ordenados (MCM-41) como sin orden, mediante diferentes procesos de síntesis y variando la fuente de sílice. También se planteó la síntesis de NSHM a partir de los dos métodos descritos anteriormente, plantilla “blanda” por emulsión y plantilla “dura”, empleando en este último caso como plantilla nanopartículas de sílice densa y nanopartículas de carbonato de calcio previamente sintetizadas. Así, en este trabajo se van a establecer nuevas condiciones de síntesis para estos métodos, con el fin de conseguir nuevas muestras de NSM y NSHM que permitan su escalado en el laboratorio, manteniendo sus características iniciales, para su posterior empleo como carga en las suelas de caucho.

Todas las muestras sintetizadas se escalarán a escala piloto en el laboratorio una vez caracterizadas, con el fin de conseguir la cantidad necesaria para su posterior mezclado en el caucho. El montaje empleado para llevar a cabo el escalado de la mayoría de las muestras se observa en la figura 7, y consta de una manta calefactora que va unida a un termostato exterior que regula la temperatura de calentamiento de la reacción, un matraz de 20 L provisto de una cabeza de varias bocas, y un agitador vertical. En muchas de las reacciones, las condiciones de la reacción han tenido que ajustarse a la hora de escalar, con el fin de conseguir las mismas propiedades, tamaño y morfología de las NSM y NSHM sintetizadas inicialmente.

**FIGURA 7**

Montaje para la síntesis a escala piloto en el laboratorio.

Asimismo, nos propusimos la funcionalización de las diferentes muestras sintetizadas, así como de las arcillas montmorillonita y halloysita con diferentes compuestos no empleados hasta ahora en polímeros, que modificarán su superficie hidrofílica con el fin de conseguir mejorar la compatibilidad con el polímero altamente hidrofóbico SBR. De esta forma, en el capítulo 2 se comparará como afecta a la dispersión de la sílice en la matriz polimérica, así como a las propiedades finales del caucho, la funcionalización con los diferentes compuestos orgánicos empleados.

1.2 SÍNTESIS Y FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE MESOPOROSA (NSM)

Como ya se ha comentado en la introducción de este capítulo, en los siguientes apartados se mostrará la síntesis de diferentes muestras de nanopartículas de sílice mesoporosa (NSM) variando la fuente de sílice y en diferentes condiciones de reacción. En primer lugar, se muestra la síntesis de dos muestras de sílice mesoporosa ordenada de tipo MCM-41 con diferente morfología, y por último la síntesis de sílice mesoporosa sin poros ordenados.

1.2.1.- Síntesis y funcionalización de esferas de NSM con estructura tipo MCM-41.

La sílice mesoporosa MCM-41 consiste en una disposición regular de mesoporos hexagonales ordenados, con una alta superficie específica. El esqueleto estructural está formado por una red de tetraedros de silicato conectados entre sí por átomos de oxígeno, los cuales, si no están unidos a otro tetraedro vecino dan lugar a grupos silanol (-SiOH), de forma que éstos se encuentran repartidos por toda la superficie.

La síntesis de MCM-41 se realiza mediante el proceso sol-gel con ayuda del surfactante bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) que actúa como director de la estructura mesoporosa, y empleando tetraetilortosilicato (TEOS) como fuente de sílice. La reacción se lleva a cabo siguiendo el proceso propuesto por Zeng y colaboradores para la síntesis de MCM-41 variando la relación molar de los reactivos, lo que permite estudiar nuevas condiciones de síntesis de este material.^[20] Por lo tanto, inicialmente se disuelve CTAB en agua durante media hora a 80°C, para que una vez alcanzada la concentración micelar crítica (cmc), las moléculas individuales formen agregados esféricos (micelas), que al pasar la segunda concentración micelar crítica (cmc-2), éstas se reorganizan en micelas cilíndricas alargadas. Finalmente, al alcanzar concentraciones mayores, las micelas cilíndricas se agregan para formar matrices hexagonales compactas seguido de fases laminares como se muestra en la figura 8.

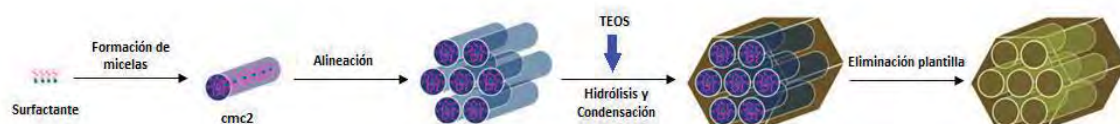
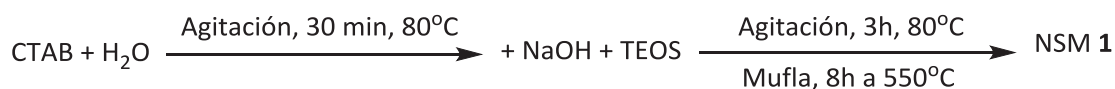


FIGURA 8

Esquema de formación de la MCM-41.

Transcurrido el tiempo de reacción se adiciona la fuente de sílice TEOS, la cual se hidroliza y condensa en la superficie de las micelas en medio básico. Esta reacción se mantiene a 80°C durante tres horas. Una vez finalizada, se elimina el surfactante del sólido obtenido por calcinación en mufla a 550°C durante 8 horas. De esta forma se obtiene la muestra NSM 1 (ecuación 1).



Ecuación 1

Como se puede observar en la figura 9, las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) muestran que mediante este procedimiento se obtienen nanopartículas esféricas con una estructura claramente de tipo MCM-41, ya que se diferencian los canales paralelos y hexagonales abiertos típicos de esta estructura mesoporosa. Además, las nanopartículas obtenidas presentan una elevada monodispersidad en su tamaño. Por otro lado, las variaciones realizadas en la síntesis propuesta por Zeng y colaboradores para la MCM-41,^[20] ha permitido obtener las nanopartículas de sílice de forma reproducible incluso en cantidades a mayor escala.

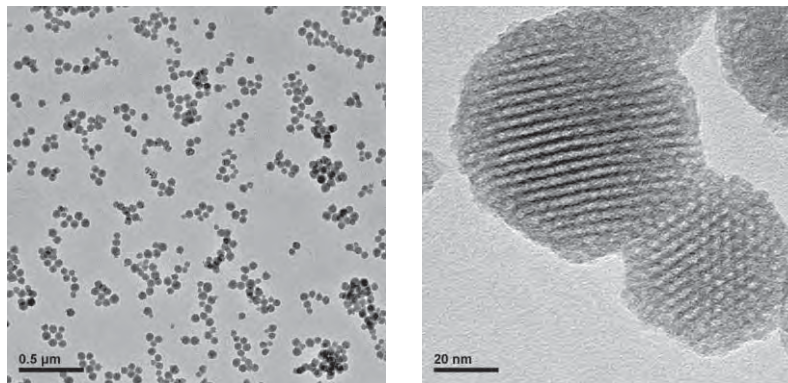


FIGURA 9

Imágenes TEM de las NSM 1.

A partir del análisis de las micrografías se puede representar un histograma de población de tamaños de nanopartícula, obteniendo un diámetro promedio de $63,6 \pm 10,1$ nm para las NSM 1 obtenidas (figura 10). Además, el diámetro de poro promedio medido en las imágenes TEM es de 3,88 nm.

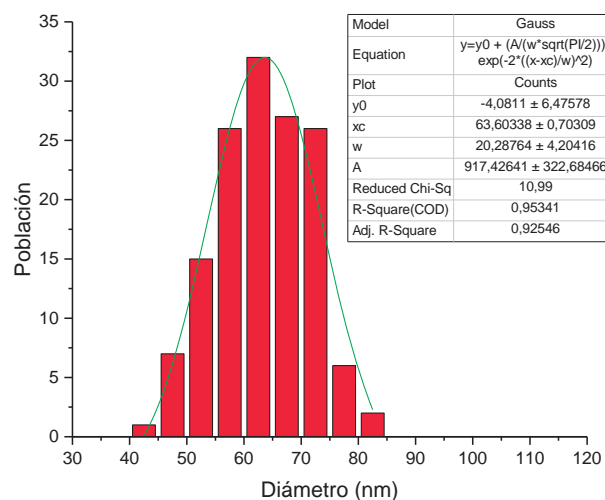


FIGURA 10

Histograma de distribución de tamaños de las NSM 1.

La caracterización por adsorción de nitrógeno da como resultado una isoterma de tipo IV, característica de sólidos mesoporosos (figura 11(a)).^[21] A presiones relativas cercanas a 0,9 ($P/P_0 \approx 0,9$) se observa un aumento del volumen de gas adsorbido, que se atribuye a la condensación capilar, dando lugar a un ciclo de histéresis H1 muy angosto,

típico de estos materiales formados por mesoporos cilíndricos abiertos. Esto se confirma con la distribución de tamaño de poro que se observa en la figura 11(b), que muestra una distribución unimodal (único sistema de poro), con un diámetro de poro de 3,66 nm, dentro de los materiales mesoporosos, y un volumen de poro de 0,94 cm³/g, confirmando el dato obtenido por las imágenes de TEM. El valor obtenido por el procedimiento de Brunauer, Emmett y Teller (BET)^[21] para la superficie específica es de 980 m²/g.

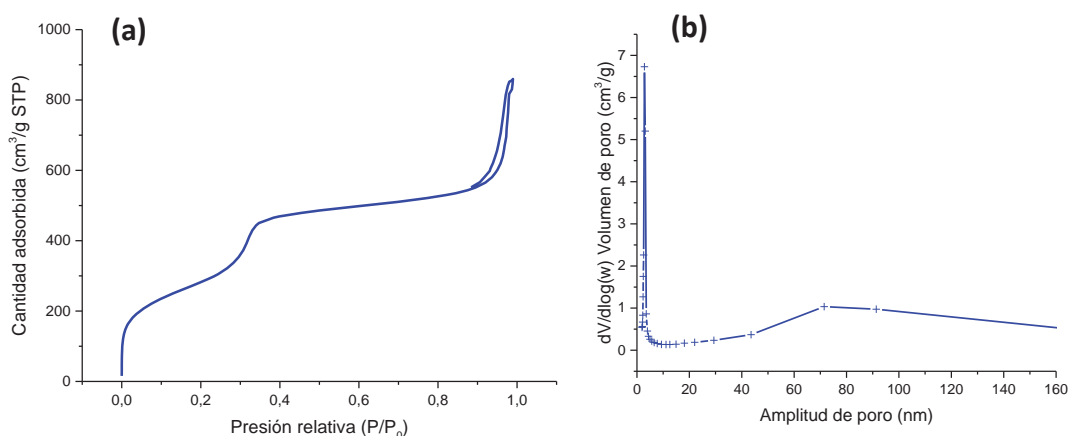
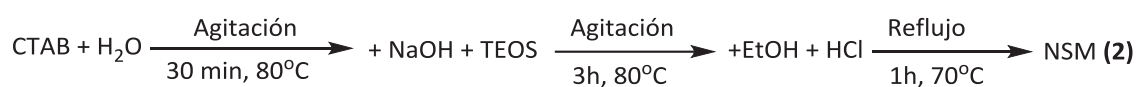


FIGURA 11

(a) *Isoterma de adsorción de nitrógeno para las NSM 1; (b) Esquema de distribución de tamaño de poro por BJH.*

Por otro lado, en la bibliografía aparecen diferentes métodos de eliminación del surfactante en materiales mesoporosos tipo MCM-41.^[22,23] El método más empleado para la eliminación de surfactantes es el de calcinación, por la facilidad y rápida eliminación de los mismos. Este método ha sido empleado para la muestra NSM 1. El problema que origina, es que las altas temperaturas de calcinación podrían dar menor superficie específica, menos grupos hidroxilo en la superficie y por tanto mayor agregación entre las nanopartículas, pero por el contrario son materiales con mayor estabilidad hidrotérmica. Por estos motivos, en muchos casos se prefiere el método de extracción, que consiste en la eliminación de surfactantes en disolventes en medio ácido a alta temperatura. Mediante este procedimiento se obtienen sílices mesoporosas más

hidrofílicas y en muchos casos con mayor volumen de poro. El problema que plantea la extracción, es que no suele ser completa la eliminación del surfactante.^[2,24] Así, nos propusimos ensayar la síntesis anterior (ecuación 1), cambiando el método de eliminación del surfactante. El proceso consistió en que una vez se obtiene el sólido de sílice mesoporosa con plantilla sin eliminar, siguiendo el mismo procedimiento experimental, se disolvió en etanol absoluto y se añadió HCl 1M. La disolución se calentó a 70°C durante 1 hora, obteniéndose la muestra NSM **2** (ecuación 2). Este procedimiento se repitió varias veces hasta conseguir eliminar el CTAB.



Ecuación 2

La caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) de las muestras NSM **1** y **2** comparadas con el espectro de CTAB se observa en la figura 12. Esta caracterización se realiza con el fin de confirmar la eliminación de CTAB de las muestras de sílice. En la muestra de NSM **1** se puede asegurar que las bandas del CTAB a 2852, 2920 y 1475 cm^{-1} correspondiente a los modos de vibración de los enlaces C-H desaparecen tras la calcinación, mientras que en la muestra de NSM **2** se necesitan varios ataques con medio ácido para eliminar CTAB, sin llegar a una eliminación completa, pero sí mayoritaria. Además, en ambas muestras se observan las bandas de vibración de los enlaces Si-O-Si a 1070 cm^{-1} y la de Si-OH a 850 cm^{-1} de menor intensidad, características de la presencia de sílice.

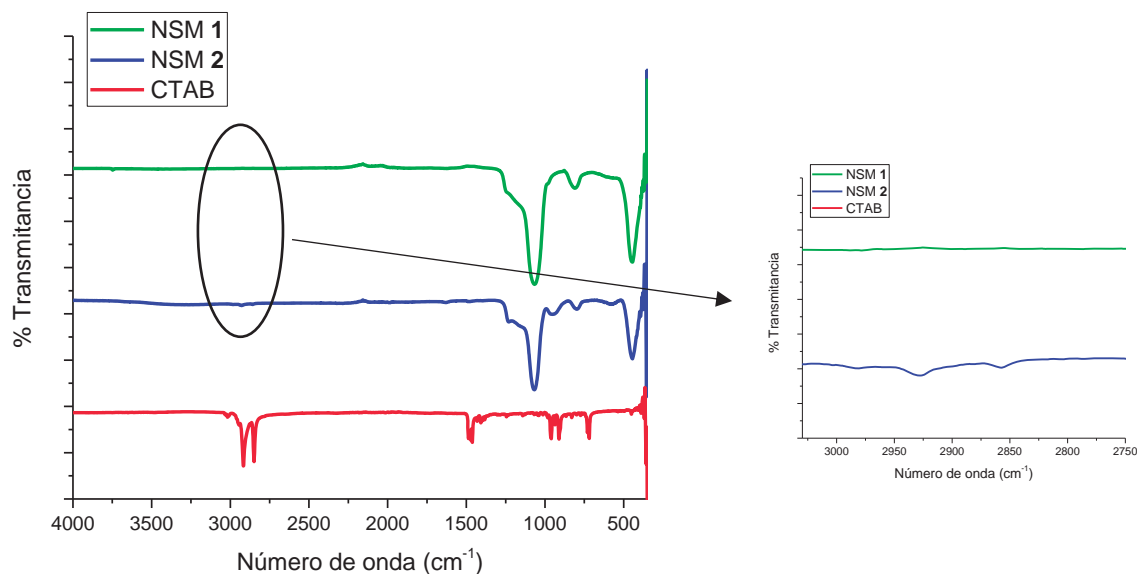


FIGURA 12

Comparación espectros FTIR de las muestras NSM 1 y 2 con el CTAB.

Como se ha mencionado en la introducción de este capítulo, la funcionalización superficial de las sílices mesoporosas se realiza con el fin de mejorar las propiedades físicas y mecánicas del caucho, así como la homogeneidad de las sílices en la matriz polimérica. Así, normalmente se emplea un agente de acoplamiento tipo silano, como el tetrasulfuro de bis[3-(trietoxisilil)propilo] (TESPT).^[13,14,16] Por ello, nos planteamos la funcionalización de las NMS **1** con TEPST y con otro tipo de compuestos como ácido esteárico (AE), cloruro de poli-dimetildialilamonio (PDDA) y polietilenglicol (PEG), con el fin de proporcionar a las sílices mesoporosas sintetizadas una superficie más hidrofóbica, de tal manera que mejore la dispersión en el caucho. Además, el TESPT interacciona con las cadenas del polímero durante la vulcanización gracias a sus grupos disulfuro, lo que produce mayor reticulación del mismo.

(a) Funcionalización con tetrasulfuro de bis[3-(trietoxisilil)propilo] (TESPT).

Existen diferentes procedimientos de funcionalización de sílice con TESPT en la bibliografía. Por ejemplo, Qu y colaboradores llevaron a cabo la reacción entre sílice comercial y TESPT en etanol como disolvente, adicionando dilaurato de dibutilestaño como catalizador.^[25]

En nuestro caso nos propusimos la modificación de la superficie de la muestra de NSM **1** con TESPT, llevando a cabo una reacción similar, pero optimizando las condiciones de síntesis. Como catalizador de la reacción se empleó cloruro de estaño (II), ya que es más manipulable desde el punto de vista del escalado que el compuesto dilaurato de dibutilestaño. Además, se estudió la influencia de la relación molar entre los reactivos para optimizar la funcionalización (ecuación 3). Así, la funcionalización se realiza en una relación 5:3 de TEPST con respecto a sílice y empleando etanol absoluto (EtOH) como disolvente. De esta forma se obtiene la muestra NSM **1**/TESPT.



Ecuación 3

El cloruro de estaño (II) cataliza la reacción de condensación entre los grupos etoxi del TESPT (CH₃CH₂O-) y los grupos silanol de la sílice formando un enlace siloxano, como se describe en la figura 13.

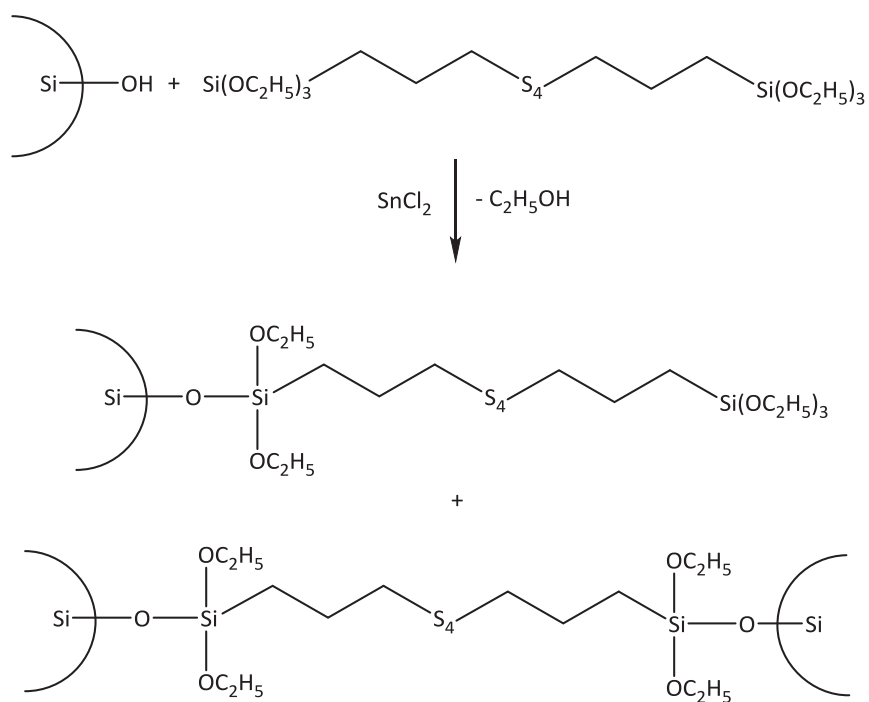
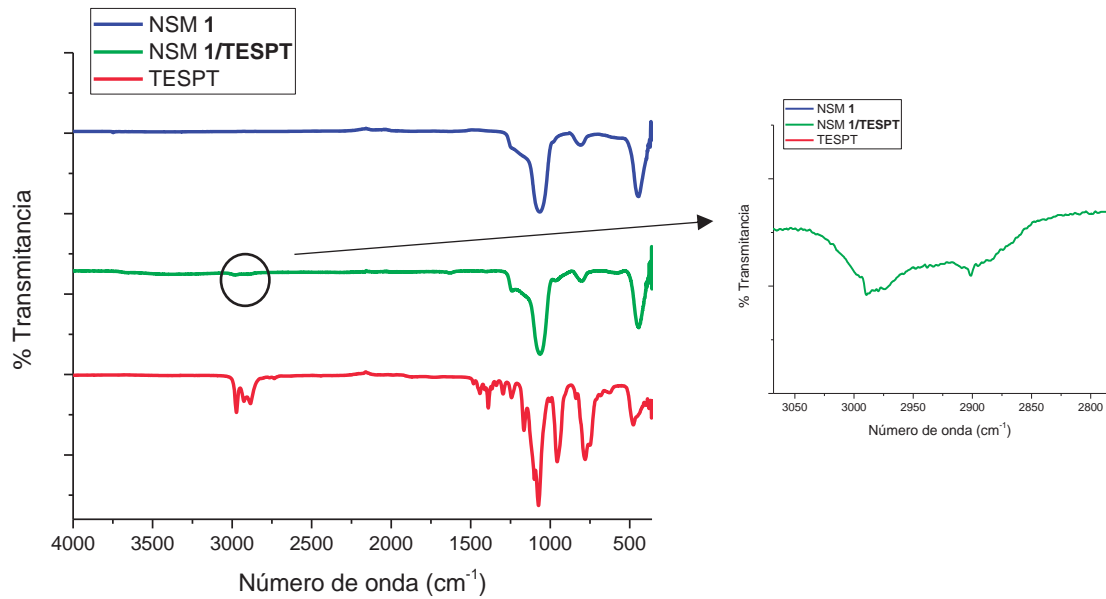


FIGURA 13

Mecanismo de reacción entre NSM y TESPT.

En la figura 14 se representan los espectros de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) de la muestra **1/TESPT** comparándola con la muestra **1** sin funcionalizar y con TEPST. En el espectro de la muestra **1/TESPT** se observan las bandas de tensión características del TEPST correspondientes a los grupos CH_2 a 2900 y 2980 cm^{-1} , confirmando la presencia de TEPST en la muestra.

**FIGURA 14**

Comparación espectros FTIR de las muestras NSM 1 y 1/TESPT con TESPT.

La caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de la muestra **1/TESPT** se observa en la figura 15, en la que las esferas de NSM **1** se encuentran aglomeradas debido a que los grupos etoxi de TESPT pueden reaccionar con diferentes partículas de sílice, pero, en cualquier caso, la morfología y la naturaleza mesoporosa de las nanopartículas de NSM **1** se mantiene al funcionalizarlas.

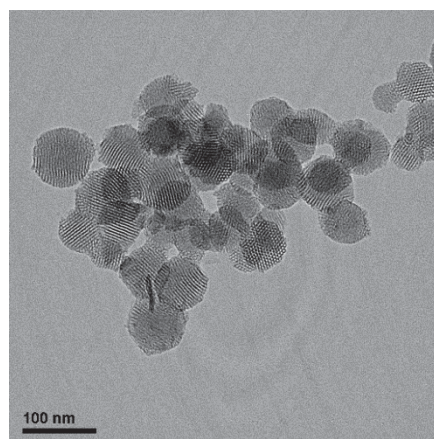
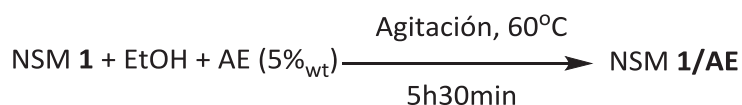
**FIGURA 15**

Imagen TEM de las NSM 1/TESPT.

(b) Funcionalización con ácido esteárico (AE).

Por otro lado, el ácido esteárico (AE, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) es uno de los aditivos que se añaden al caucho en la industria del calzado actuando como activante de la vulcanización. Además, en la bibliografía también se ha descrito el empleo de ácido esteárico para modificar la superficie de nanopartículas huecas de sílice con el fin de conseguir una superficie superhidrofóbica.^[26]

A la vista de los antecedentes descritos, se planteó la funcionalización de la muestra **1** con ácido esteárico para hacer su superficie más hidrofóbica, con el fin de mejorar su dispersión en el polímero sin necesidad de añadir ningún agente adicional a la mezcla de vulcanización. Así, se probó la funcionalización con el 5% en peso de ácido esteárico (5%_{wt}), y se añadió a la mezcla de reacción tras disolver las nanopartículas NSM **1** en etanol absoluto (EtOH). La muestra NSM **1/AE** se obtuvo por evaporación tras mantener la reacción durante 5 horas y media a 60°C (ecuación 4).



Ecuación 4

Un posible mecanismo de interacción entre el ácido esteárico y las NSM **1** ha sido planteado por Gao y colaboradores.^[26] En este mecanismo el grupo carboxilo de las moléculas de ácido esteárico interaccionan con los grupos hidroxilo de la superficie de la sílice mediante enlaces de hidrógeno, como se esquematiza en la figura 16.

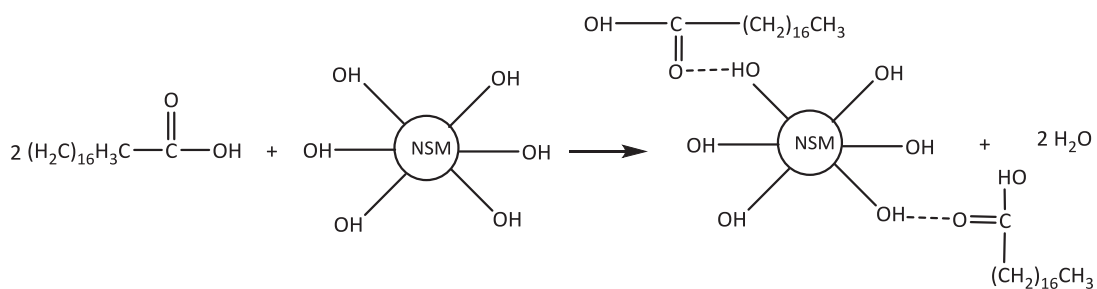


FIGURA 16

Mecanismo de interacción entre NSM y ácido esteárico.

La muestra **1/AE** se caracteriza mediante Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR). De esta forma podemos saber si ha tenido lugar la funcionalización. En la figura 17 se observa la comparación entre los espectros de la NSM **1**, ácido esteárico y la muestra NSM **1/AE**. Así, en el espectro FTIR de la muestra **1/AE** se puede observar la banda de poca intensidad asociada al grupo carboxilo enlazado con el hidrógeno del grupo hidroxilo de la superficie de la sílice **1** (1740 cm^{-1}). Además, se observan las bandas de vibración de los enlaces Si-O-Si a 1067 cm^{-1} y la de Si-OH a 820 cm^{-1} de menor intensidad.

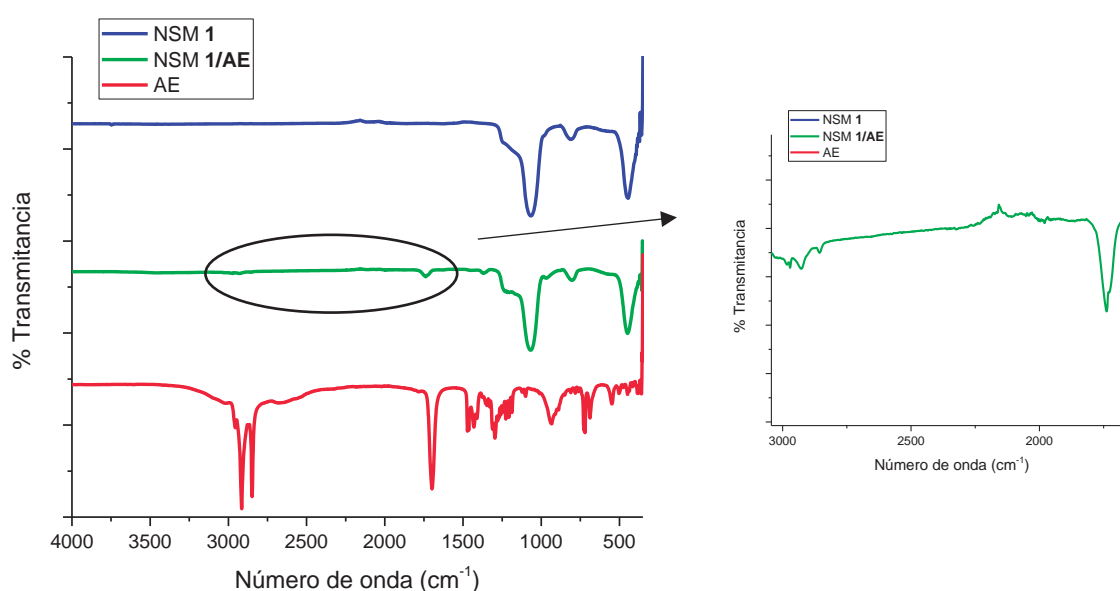


FIGURA 17

*Comparación espectros FTIR de las muestras NSM **1** y **1/AE** con AE.*

La caracterización mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de la muestra **1/AE** se presenta en la figura 18. Aunque las NSM se han funcionalizado con muy poca carga de ácido esteárico (5% en peso), se puede observar como las nanopartículas tienden a agregarse, probablemente debido a las interacciones débiles de tipo van der Waals entre las cadenas alquílicas del ácido esteárico.^[27]

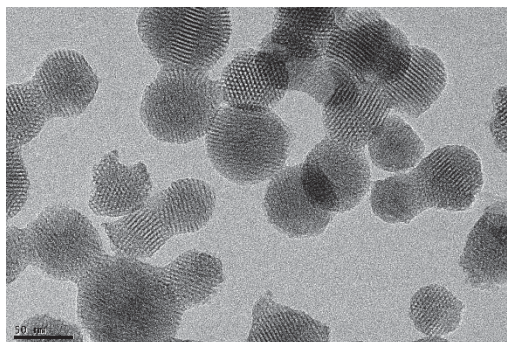


FIGURA 18

Imagen TEM de las NSM 1/AE.

(c) Funcionalización con cloruro de poli-dimetildialilamonio (PDDA).

La funcionalización de NSM con el polication PDDA se realiza habitualmente con el fin de mantener la estructura mesoporosa para un posterior ataque básico o para mantener la carga del interior de los mesoporos en otro fluido, ya que PDDA recubre la superficie de las NSM, uniéndose a la sílice mediante interacciones electrostáticas.^[28-30]

En nuestro caso, se propuso la funcionalización con PDDA de la muestra **1**, ya que al ser de tipo MCM-41 posee canales abiertos. De esta forma el polímero PDDA recubriría toda la superficie cerrando los poros, y así evitaría la entrada de aire con el fin de comprobar si este efecto afecta al mezclado en el caucho (figura 19).

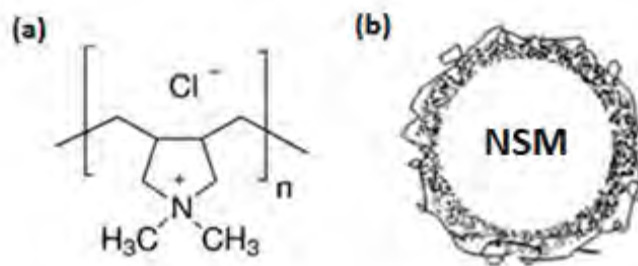


FIGURA 19

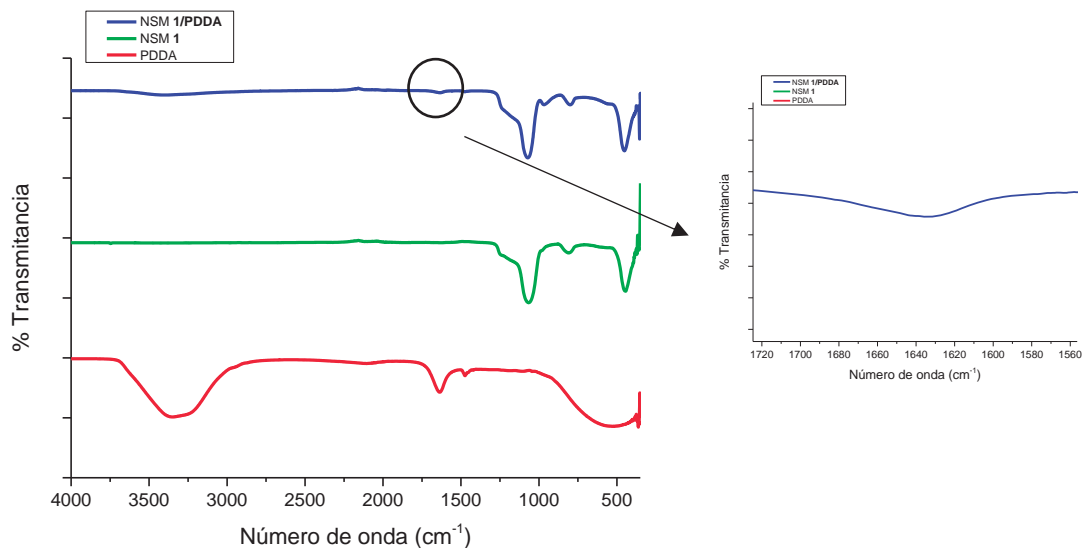
(a) Fórmula de PDPA; (b) Esquema de recubrimiento superficial de una NSM por PDPA.

La funcionalización se realizó dispersando la muestra NSM **1** en agua y añadiendo un 33% en peso de PDPA y, por último, cloruro de sodio (NaCl) al medio de reacción, obteniéndose así la muestra **1/PDPA** (ecuación 5). El papel del cloruro de sodio es el de apantallar las cadenas del polielectrolito para evitar la repulsión entre ellas, facilitando la interacción entre la sílice y el PDPA.^[31]



Ecuación 5

El espectro de FTIR de la muestra **1/PDPA** se puede ver en la figura 20, dónde se compara con la muestra **1** sin funcionalizar y con PDPA. En el espectro de la muestra **1/PDPA** se observa la banda característica de vibración del enlace N-H a 3500 cm^{-1} , y al ampliar el espectro la del enlace N-C a 1645 cm^{-1} características del PDPA, por lo que se puede asegurar la presencia de esta molécula en la muestra.

**FIGURA 20**

Comparación espectros FTIR de las muestras NSM 1 y 1/PDDA con PDDA.

La caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de la muestra **1/PDDA** se representa en la figura 21. En la micrografía se observa como las esferas de la muestra **1** se agregan entre ellas, debido a la interacción de PDDA entre diferentes nanopartículas de sílice tipo MCM-41.

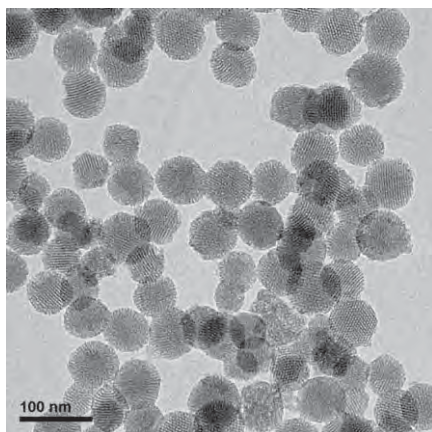
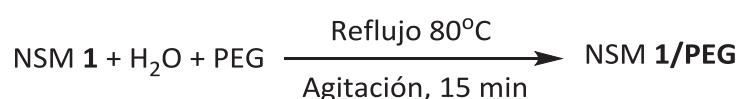
**FIGURA 21**

Imagen TEM de las NSM 1/PDDA.

(d) Funcionalización con polietilenglicol (PEG).

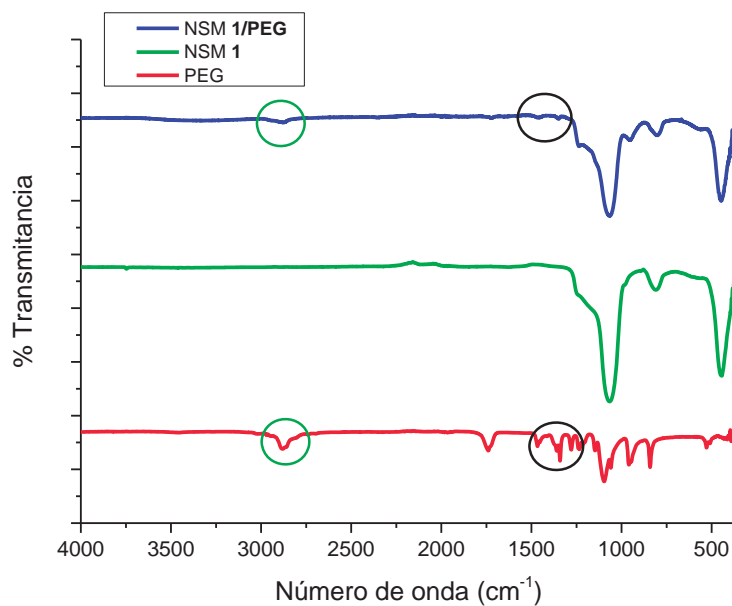
El polietilenglicol (PEG, $\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$) es un polímero que se ha empleado ampliamente como agente dispersante para mejorar la homogeneización de arcillas en matrices poliméricas.^[32] El PEG favorece la intercalación de las cadenas del polímero entre la estructura del silicato, de forma que se mejora la dispersión de las arcillas en el caucho. Esto se consigue gracias a que los pares de electrones no compartidos del oxígeno de las cadenas del éter en el PEG forman enlaces de hidrógeno con grupos hidroxilo de la arcilla.

A la vista de los antecedentes descritos, se planteó la funcionalización de las NSM **1** con un 10% en peso de PEG en disolución acuosa a 80°C a reflujo (ecuación 6), obteniendo la muestra **1/PEG**.



Ecuación 6

La caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) muestra las bandas del modo de vibración de CH_2 a 1300 cm^{-1} y la del enlace C-H a 2880 cm^{-1} en la muestra **1/PEG**, junto con la banda característica de la sílice a 1060 cm^{-1} correspondiente a la vibración de los enlaces Si-O-Si, lo que enmascara la banda correspondiente a la vibración del C-O-C del PEG que se encuentra en el mismo rango.

**FIGURA 22**

Comparación espectros FTIR de las muestras NSM 1 y 1/PEG con PEG.

En la figura 23 se muestra la imagen de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de la muestra **1/PEG**, dónde se observa como algunas nanopartículas de sílice tienden a aglomerarse cuando se funcionalizan con PEG. Esto puede deberse a que los átomos de oxígeno del PEG forman enlaces de hidrógeno con grupos hidroxilo de diferentes nanopartículas.

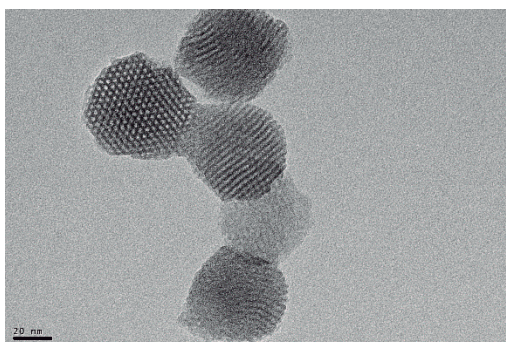
**FIGURA 23**

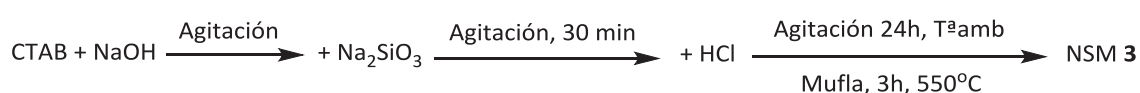
Imagen TEM de las NSM 1/PEG.

1.2.2.- Síntesis y funcionalización de sílice tipo MCM-41 a partir de silicato de sodio.

En la bibliografía existen, además, métodos alternativos de síntesis de sílice con estructura tipo MCM-41. Pérez y colaboradores, sintetizaron MCM-41 empleando silicato de sodio (Na_2SiO_3) como fuente de sílice en lugar de TEOS, mezclándola posteriormente en una mezcla de los cauchos estireno-butadieno (SBR) y nitrilo (*Nitrile-Butadiene Rubber*, NBR) sustituyendo a la sílice comercial, obteniendo una mayor interacción con la mezcla de polímeros y un aumento de la resistencia a la tracción en el caucho vulcanizado.^[14]

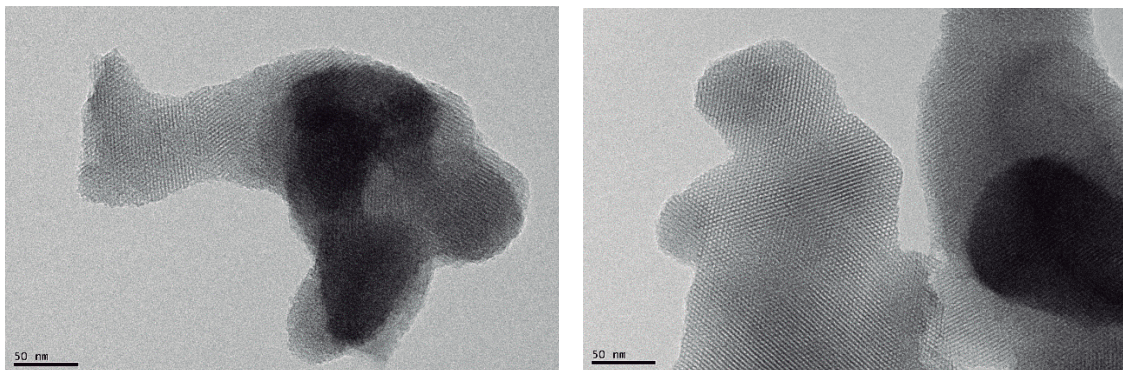
A la vista de estos antecedentes, nos propusimos realizar la síntesis de esta MCM-41 para mezclarla posteriormente con el caucho SBR y así poder comparar los resultados con la muestra **1** que también posee una estructura tipo MCM-41.

La síntesis se lleva a cabo añadiendo una alta concentración de hidróxido de sodio (NaOH) a la disolución de surfactante, con el fin de evitar la precipitación de sílice durante el tiempo de agitación en el que tiene lugar la interacción de los iones silicato con el CTAB. Posteriormente, se añade rápidamente el ácido clorhídrico (HCl) para que se produzca la condensación de sílice. El surfactante CTAB se elimina por calcinación en mufla a 550°C obteniéndose la muestra **3** (ecuación 7).



Ecuación 7

La caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de la muestra **3**, revela que se trata de placas irregulares de tamaño micrométrico con canales hexagonales paralelos similares a los de la muestra **1** (figura 24).

**FIGURA 24**

Imágenes TEM de las NSM 3.

La caracterización por adsorción de nitrógeno de la muestra **3** da como resultado una isoterma de tipo I, característica de sólidos microporosos (diámetro de poro menor de 2 nm),^[21] donde la adsorción de gas se produce a presiones relativas bajas (figura 25(a)). Sin embargo, tal y como se observa en el esquema de distribución de tamaños de la figura 25(b) la muestra está formada principalmente por microporos y mesoporos. El valor obtenido por el procedimiento de Brunauer, Emmett y Teller (BET) para la superficie específica es de 756 m²/g con un diámetro de poro de 2,39 nm, en el límite entre microporos y mesoporos (material microporoso < 2 nm) y volumen de poro 0,45 cm³/g. Por lo tanto, aunque presente una alta superficie específica, difiere de la muestra **1** que estaba formada completamente por mesoporos y daba una superficie específica y un volumen de poro superior (980 m²/g y 0,94 cm³/g respectivamente).

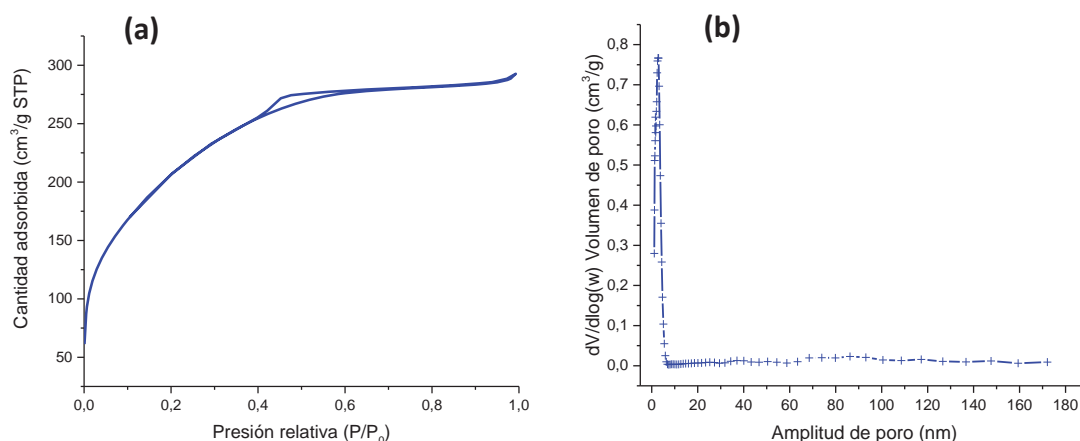


FIGURA 25

(a) *Isoterma de adsorción de nitrógeno para las NSM 3; (b) Esquema de distribución de tamaño de poro por BJH.*

Al igual que con la muestra NSM 1, se probó la funcionalización de la muestra 3 con TESPT, ácido esteárico, PDDA y PEG. De esta forma al igual que en el apartado anterior, se intenta conseguir una superficie más hidrofóbica de la sílice con el fin de mejorar su compatibilidad con el caucho SBR, además de intentar mejorar, como ya se ha comentado, las propiedades físicas y mecánicas del mismo.

(a) Funcionalización con tetrasulfuro de bis[3-(trietoxisilil)propilo] (TESPT).

Por lo tanto, la funcionalización con TESPT de la muestra 3 se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento que para la muestra 1. De esta forma, la muestra 3/TESPT se obtuvo disolviendo la muestra 3 en etanol absoluto y añadiendo TESPT en relación 5:3 con respecto a la sílice, empleando como catalizador cloruro de estaño (II) (ecuación 8).



Ecuación 8

La caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) confirma la funcionalización con TESPT de la muestra **3**, tal y como se observa en la figura 26. En el espectro de la muestra **3/TESPT** se observan las bandas entre 2970 y 3000 cm^{-1} características de los grupos CH_2 del TESPT.

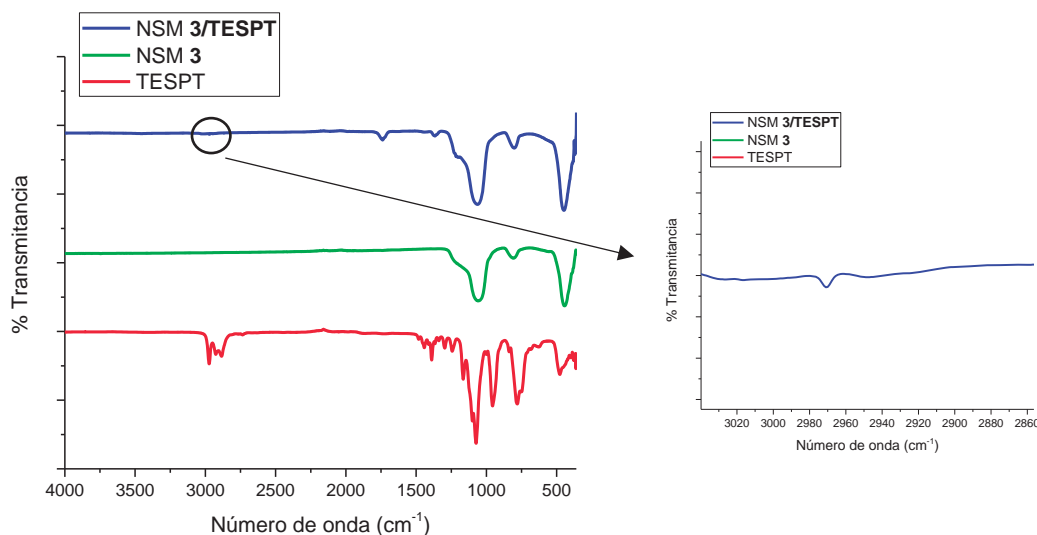


FIGURA 26

*Comparación espectros FTIR de las muestras NSM **3** y **3/TESPT** con TESPT.*

Las imágenes de TEM de la muestra NSM **3/TESPT** se observan en la figura 27, en las cuales se aprecia la aglomeración de las placas de estructura MCM-41 al funcionalizar con TESPT, probablemente debido a que los grupos etoxi del TESPT reaccionan con diferentes placas de sílice.

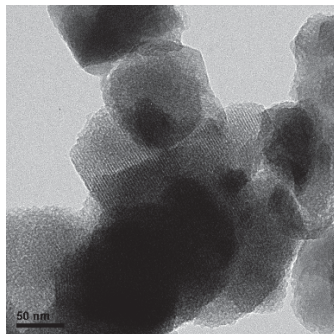
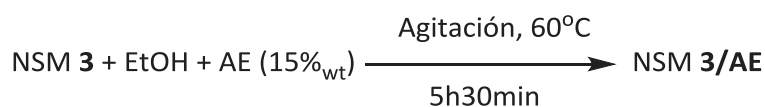


FIGURA 27

*Imagen TEM de las NSM **3/TESPT**.*

(b) Funcionalización con ácido esteárico (AE).

El procedimiento seguido para la funcionalización de la muestra **3** con AE es el mismo que para la muestra **1**. En este caso el porcentaje añadido de AE es del 15% en peso, de esta forma se asegura una mayor funcionalización de la superficie, ya que la muestra **3** está formada por placas micrométricas de gran tamaño. Así, la muestra **3/AE** se consigue siguiendo la ecuación 9.



Ecuación 9

Para confirmar la funcionalización de la muestra **3** con AE, se realiza la caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) (figura 28). Así, el espectro FTIR de la muestra **3/AE** presenta una banda de poca intensidad a 1730 cm^{-1} asociada al grupo carboxilo del AE, así como las bandas a 2920 y 2850 cm^{-1} de los enlaces C-H.

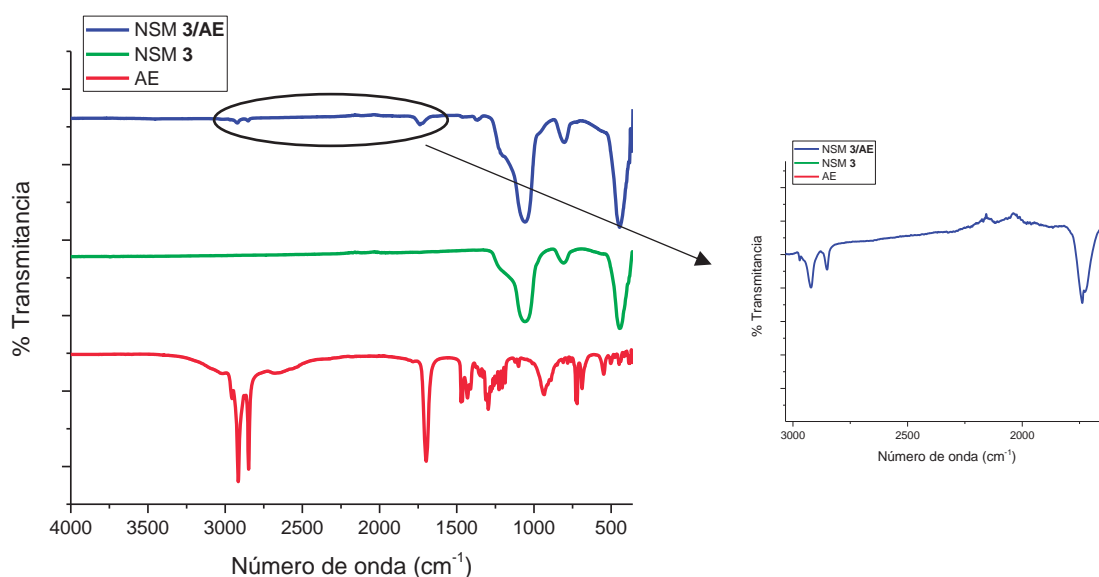


FIGURA 28

*Comparación espectros FTIR de las muestras NSM **3** y **3/AE** con AE.*

Las placas de estructura MCM-41 de la muestra **3**, tienden también a agregarse cuando se funcionaliza con AE, tal y como se aprecia en la fotografía de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de la figura 29, probablemente debido a las interacciones débiles de tipo van der Waals entre las cadenas alquílicas del ácido esteárico presente en la muestra.

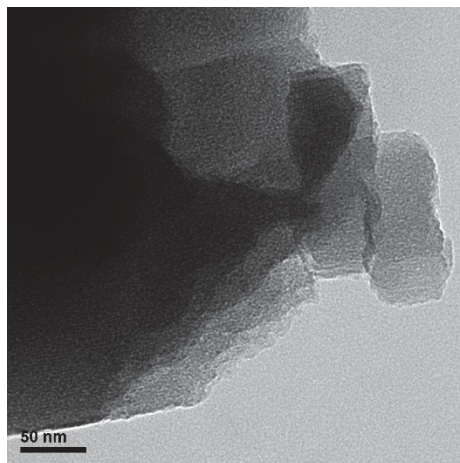


FIGURA 29

Imagen TEM de las NSM 3/AE.

(c) Funcionalización con cloruro de poli-dimetildialilamonio (PDDA).

La funcionalización de la muestra **3** con PDDA se realiza igual que en el apartado anterior, disolviendo la muestra **3** en agua destilada y añadiendo un 33% en peso de PDDA y cloruro de sodio (NaCl) (ecuación 10). La reacción se lleva a cabo durante 20 minutos, y el sólido obtenido se etiqueta como **3/PDDA**.



Ecuación 10

El espectro de FTIR de la muestra **3/PDDA** se muestra en la figura 30, donde se confirma la funcionalización de la muestra **3** por PDDA, ya que se observa la banda del

enlace N-C a 1645 cm^{-1} del PDDA junto con las bandas características de la sílice a 1067 cm^{-1} de los enlaces Si-O-Si y a 820 cm^{-1} de Si-OH.

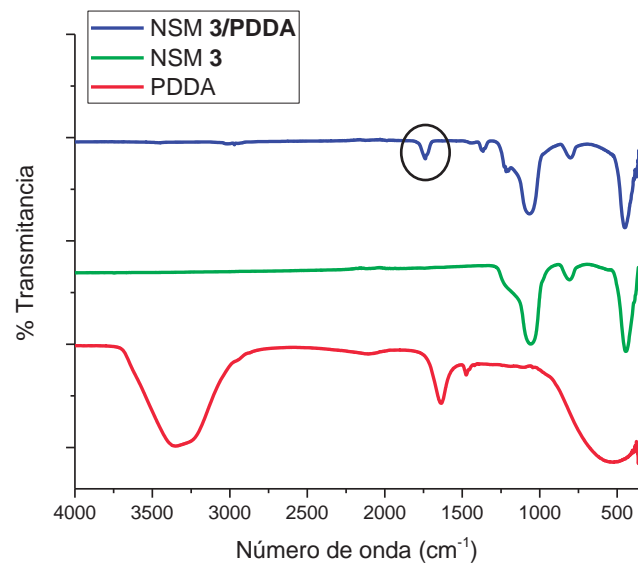


FIGURA 30

Comparación espectros FTIR de las muestras NSM 3 y 3/PDDA con PDDA.

La caracterización por TEM de la muestra **3/PDDA** revela la presencia de agregados de las placas mesoporosas tras la funcionalización con PDDA, manteniéndose la estructura tipo MCM-41 de la muestra inicial.

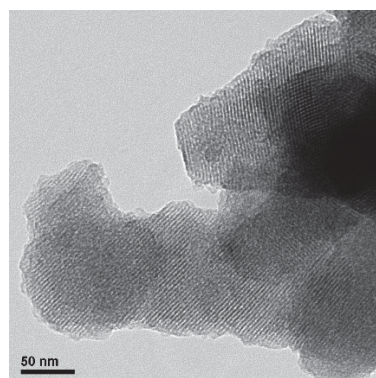


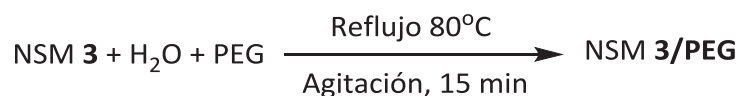
FIGURA 31

Imagen TEM de las NSM 3/PDDA.

(d) Funcionalización con polietilenglicol (PEG).

Como se ha ensayado en el apartado anterior para la muestra **1**, se realizó la funcionalización de la muestra **3** con polietilenglicol (PEG).

Así, se procede del mismo modo que en la muestra **1**, es decir, dispersando la muestra **3** en agua destilada y añadiendo un 10% en peso de PEG. La reacción se mantiene a reflujo a 80°C durante 15 minutos, obteniéndose el sólido que se etiqueta como muestra **3/PEG** (ecuación 11).



Ecuación 11

Como confirmación de la funcionalización de la muestra **3**, se realiza la caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) (figura 32). Así, en el espectro se observan las bandas de tensión correspondientes a los modos de vibración de CH₂ a 1450 y 1360 cm⁻¹, si bien la banda correspondiente al grupo éter del PEG no se observa al encontrarse enmascarado con la de vibración del Si-O-Si a 1060 cm⁻¹, confirmándose, por tanto, la presencia de PEG en la muestra.

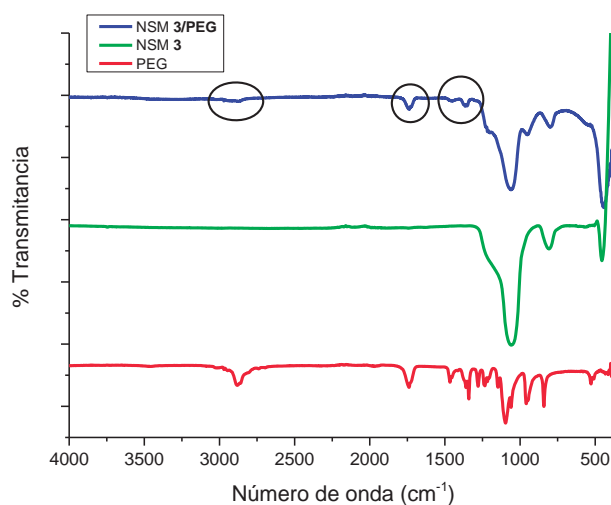


FIGURA 32

Comparación espectros FTIR de las muestras NSM 3 y 3/PEG con PEG.

La caracterización mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) se muestra en la figura 33, donde no se aprecia ningún cambio en la morfología ni estructura porosa con respecto a la muestra **3**. Sin embargo, las placas de sílice mesoporosa se encuentran más agregadas debido, probablemente, a la formación de enlaces de hidrógeno entre los átomos de oxígeno del PEG con los grupos hidroxilo de la sílice de diferentes placas.

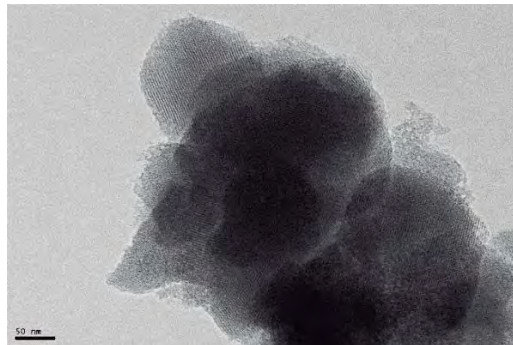


FIGURA 33

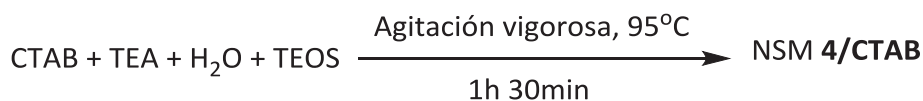
*Imagen TEM de las NSM **3**/PEG.*

1.2.3.- Síntesis y funcionalización de NSM con estructura porosa desordenada.

Dentro de los materiales mesoporosos, algunos pueden contener una estructura ordenada como se ha comentado en la introducción general para materiales de tipo MCM-41, SBA-15, etc., pero otros también pueden presentar una estructura mesoporosa desordenada, es decir, que no siga ningún patrón ordenado. Por ello, para ver cómo afecta este hecho a las propiedades del caucho, se propuso la síntesis de nanopartículas de sílice mesoporosas con estructura porosa desordenada, intentando conseguir un tamaño de partícula inferior que las presentadas hasta el momento, con el fin de estudiar también cómo influye el tamaño de las nanopartículas de sílice en las propiedades del caucho.

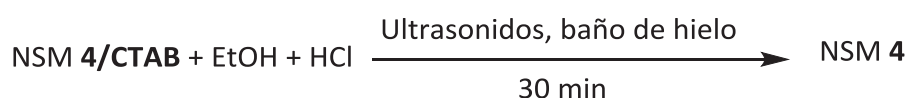
Para conseguir NSM de diámetro menor, los estudios se han centrado en la restricción del crecimiento de las partículas y en controlar la distribución de tamaños. Por ejemplo, Bein y colaboradores sustituyeron las bases que actúan como catalizador, normalmente hidróxido de sodio y amoníaco, por trietanolamina (TEA, $N(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$) obteniendo NSM desde 20 a 150nm.^[33] Propusieron que esta base actúa como agente complejante de las especies silicato y, además, como inhibidor del crecimiento de las partículas porosas. Por otra parte, Zhang y colaboradores realizaron la síntesis a mayor temperatura con el fin de acelerar la nucleación de la sílice, obteniendo NSM del orden de 49 a 98 nm.^[34]

Por lo tanto, siguiendo la reacción de Zhang y colaboradores, se sintetiza NSM a 95°C en disolución acuosa en presencia de CTAB como surfactante, TEOS como fuente de sílice y TEA como catalizador (ecuación 12). La reacción se realiza con agitación vigorosa para evitar la aglomeración de las micelas en disolución.



Ecuación 12

La plantilla de CTAB se elimina de la muestra mediante disolución en etanol absoluto (EtOH) en medio ácido (HCl), sonicando durante media hora en baño de hielo, obteniéndose la muestra **4** (ecuación 13). En este caso se prefiere el método de extracción en lugar de calcinación para la eliminación del CTAB, porque al ser, probablemente, nanopartículas más pequeñas, tienden a agregarse más a altas temperaturas.



Ecuación 13

La caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) confirma la eliminación del surfactante CTAB por la completa desaparición de las bandas del modo de vibración del enlace C-H entre 2850 y 2930 cm^{-1} y a 1478 cm^{-1} después de dos ciclos de lavado (figura 34). Solamente se observan las bandas de los modos de vibración del enlace Si-O-Si a 1075 cm^{-1} de alta intensidad y la de Si-OH a 800 cm^{-1} .

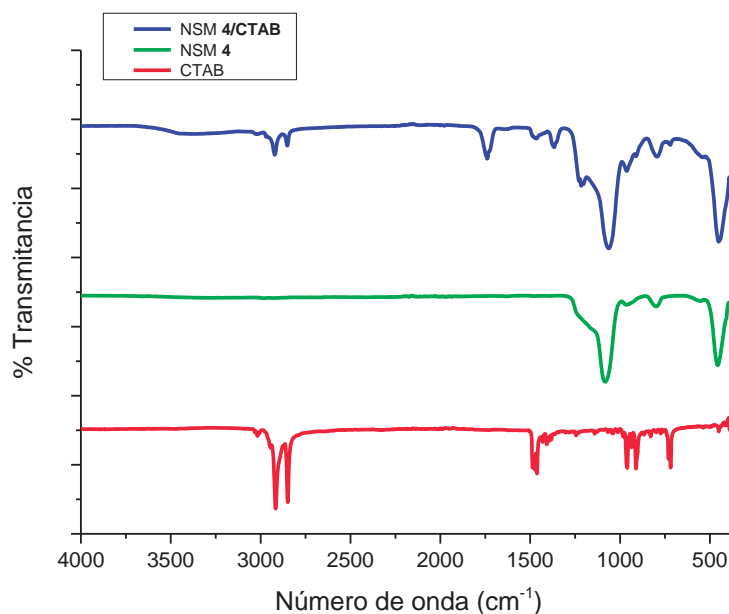


FIGURA 34

Comparación espectros FTIR de las muestras NSM 4/CTAB y 4 con el CTAB.

Las imágenes de la caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de las NSM 4, muestran nanopartículas esféricas muy monodispersas con una estructura de poro de tipo “agujero de gusano”, es decir, poros entrelazados que dan lugar a canales interconectados entre las esferas (huecos entre las nanopartículas) (figura 35).

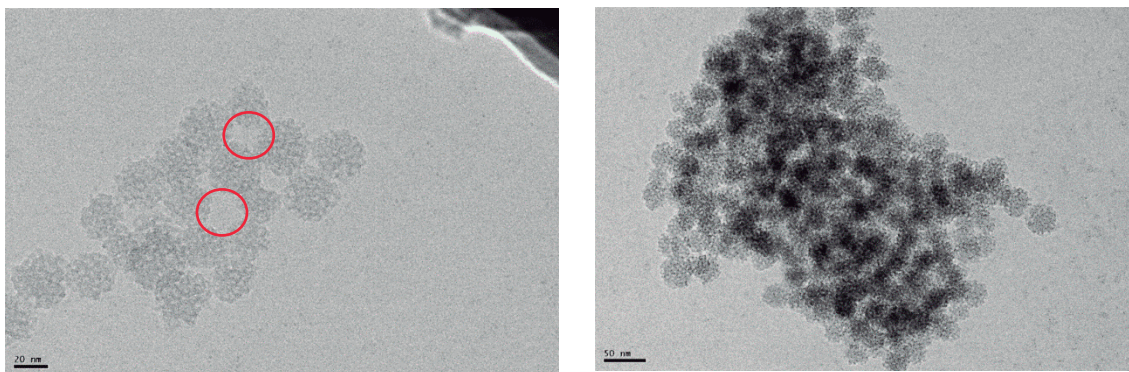


FIGURA 35

Imágenes TEM de las NSM 4.

A partir de las micrografías se puede representar un histograma de población de tamaños de nanopartícula, obteniendo un diámetro promedio de 29 ± 3 nm para las NSM 4 obtenidas (figura 36), de acuerdo con una población de nanopartículas muy monodispersa.

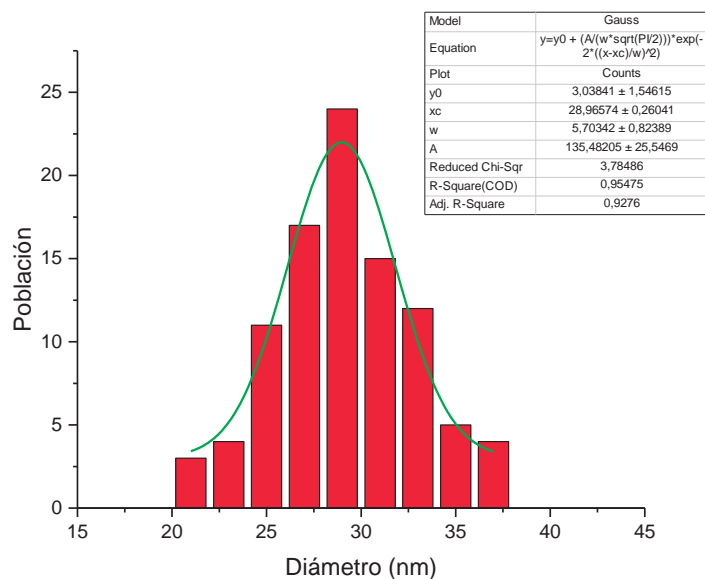


FIGURA 36

Histograma de distribución de tamaños de las NSM 4.

La caracterización por adsorción de nitrógeno da como resultado una isoterma que se representa en la figura 37(a). La isoterma es de tipo IV, característica de sólidos mesoporosos. Sin embargo, el ciclo de histéresis aparece a valores elevados de presión relativa ($P/P_0 \approx 0,8$), lo que indica la presencia de posibles macroporos en la muestra,^[21] tal y como se ve en el esquema de distribución de tamaño de poro en la figura 37(b). Esto puede deberse a la existencia partículas agregadas (mediante enlaces siloxano), que generan huecos y cavidades de gran tamaño entre ellas, con valores entre los mesoporos (2-50 nm) y macroporos (> 50 nm) (figura 38)), como también se observaba en las imágenes de TEM de la figura 35 (círculos en la imagen).^[35] El valor obtenido por el procedimiento de Brunauer, Emmett y Teller (BET) para la superficie específica es de $477 \text{ m}^2/\text{g}$, con un diámetro de poro de $14,25 \text{ nm}$ y un volumen de poro de $1,70 \text{ cm}^3/\text{g}$. Aunque la superficie específica es la más baja obtenida para las muestras sintetizadas de NSM, el volumen de poro es el mayor, lo que permite una mayor capacidad de adsorción de moléculas en sus poros, así como una mayor interacción con la matriz polimérica.

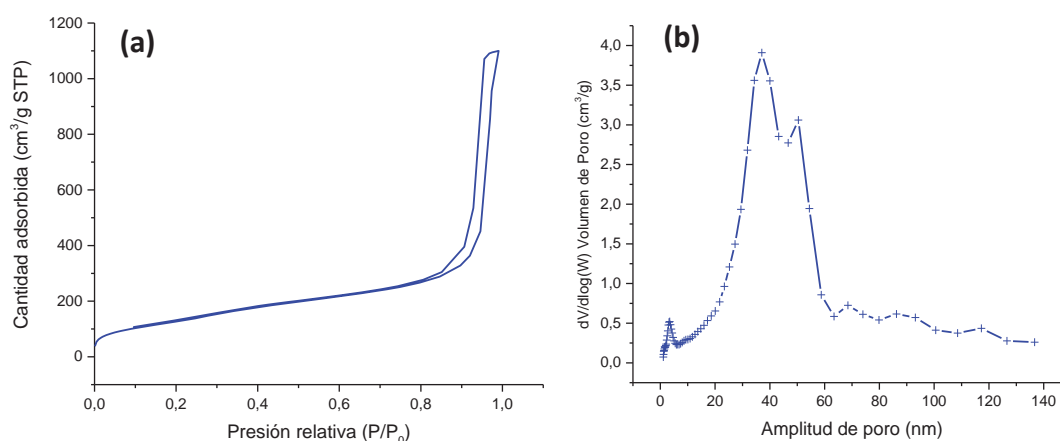


FIGURA 37

(a) *Isoterma de adsorción de nitrógeno para las NSM 4; (b) Esquema de distribución de tamaño de poro.*

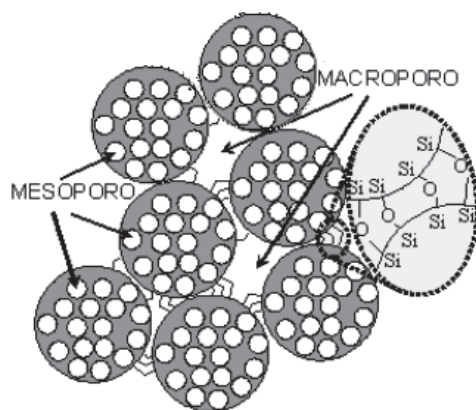


FIGURA 38

Esquema de la generación de diferentes tamaños de poros en las NSM.

Zhang y colaboradores propusieron un mecanismo para la síntesis de este tipo de NSM con TEA como catalizador.^[36] Este consiste en que inicialmente se forman las micelas del surfactante CTAB en la disolución acuosa; a continuación, el TEOS se dispersa en el agua en forma de gotas orgánicas, y las micelas de surfactante cargadas positivamente se adsorben sobre las gotas orgánicas cargadas negativamente debido a la hidrólisis del TEOS (iones silicato), la cual solo tiene lugar en la interfase entre el agua y la fase orgánica. Para favorecer la hidrólisis adicional de TEOS, las micelas cargadas positivamente van retirando los iones silicato que se producen de la hidrólisis del TEOS. En este momento, la base TEA acelera la formación de micelas sílice-surfactante, las cuales actúan como unidades para la formación de las NSM. Finalmente, las micelas de sílice-surfactante condensan conjuntamente para formar las nanopartículas. Durante el proceso de agregación y condensación, la base TEA recubre la superficie de las micelas de sílice-surfactante para impedir el crecimiento de las partículas (figura 39). Además, la adición de TEA podría acelerar la formación de núcleos y aumentar el número de partículas. Las altas temperaturas de reacción favorecen la rápida hidrólisis del TEOS, generando mayor concentración de micelas sílice-surfactante, con lo que podría aumentar el crecimiento de las partículas, si bien esto se puede evitar manteniendo una elevada velocidad de agitación durante la reacción, ya que de esta forma las micelas de sílice-surfactante no se acumularán en la interfase al aumentar su velocidad de difusión.

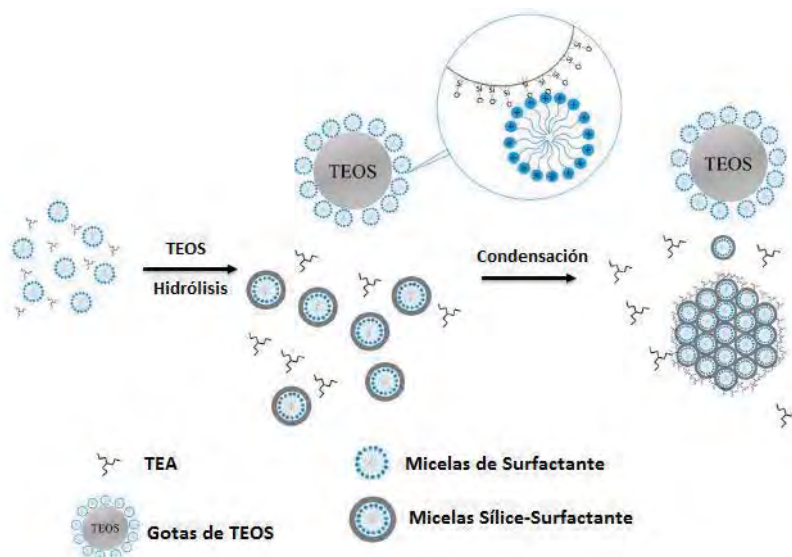


FIGURA 39

Mecanismo de formación de NSM empleando TEA como catalizador.

De la misma manera que con las muestras anteriores de NSM, se llevó a cabo la funcionalización de la muestra **4** con TESPT, ácido esteárico, PDDA y PEG. Así, se intenta conseguir una superficie de la sílice más hidrofóbica, de manera que las propiedades finales del caucho mezclado mejoren con respecto al obtenido con la muestra **4** sin funcionalizar.

(a) Funcionalización con tetrasulfuro de bis[3-(trietoxisilil)propilo] (TESPT).

Se realizó la funcionalización de la muestra **4** con TESPT siguiendo el mismo procedimiento que en los anteriores apartados y bajo las mismas condiciones (ecuación 14), obteniéndose la muestra **4/TESPT**.



Ecuación 14

La caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) se realiza con el fin de asegurar la funcionalización de la muestra **4** con TESPT. En la figura 40 se muestra el espectro de la muestra **4/TESPT**, donde se observan las bandas características del TESPT correspondientes a los grupos CH_2 a 2930 y 2980 cm^{-1} , confirmando la presencia de TESPT en la muestra.

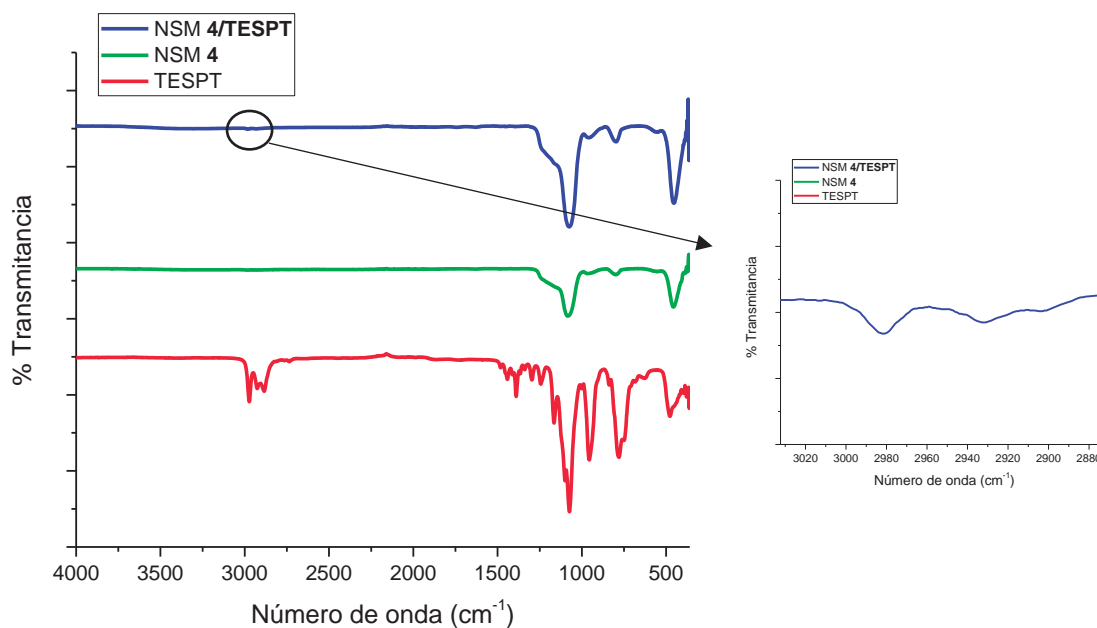


FIGURA 40

Comparación espectros FTIR de las muestras NSM 4 y 4/TESPT con TESPT.

La caracterización mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de la muestra **4/TESPT** se presenta en la figura 41, donde se observa que tras la funcionalización con TESPT, se mantiene inalterada la morfología y naturaleza de la muestra inicial.

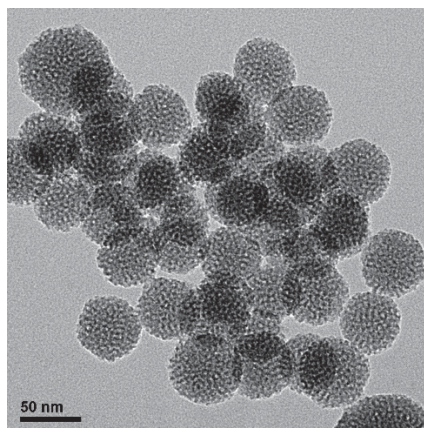
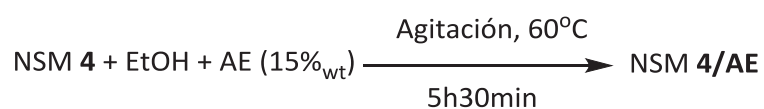
**FIGURA 41**

Imagen TEM de las NSM 4/TESPT.

(b) Funcionalización con ácido esteárico (AE).

Las nanopartículas de sílice de la muestra **4** se funcionalizaron con AE siguiendo la ecuación 15. Así, se disuelven las NSM en etanol absoluto y se añade un 15% en peso de AE, la reacción se mantiene a 60°C durante 5 horas y media, el sólido obtenido se nombra como NSM **4/AE**.



Ecuación 15

Para confirmar la funcionalización de la muestra **4/AE** se realiza la caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) (figura 42). En el espectro se observan las bandas características del AE, a 1730 cm⁻¹ la asociada al grupo carboxilo y a 2850 y 2920 cm⁻¹ las de los enlaces C-H, por lo tanto, se asegura la presencia de AE en la muestra **4**.

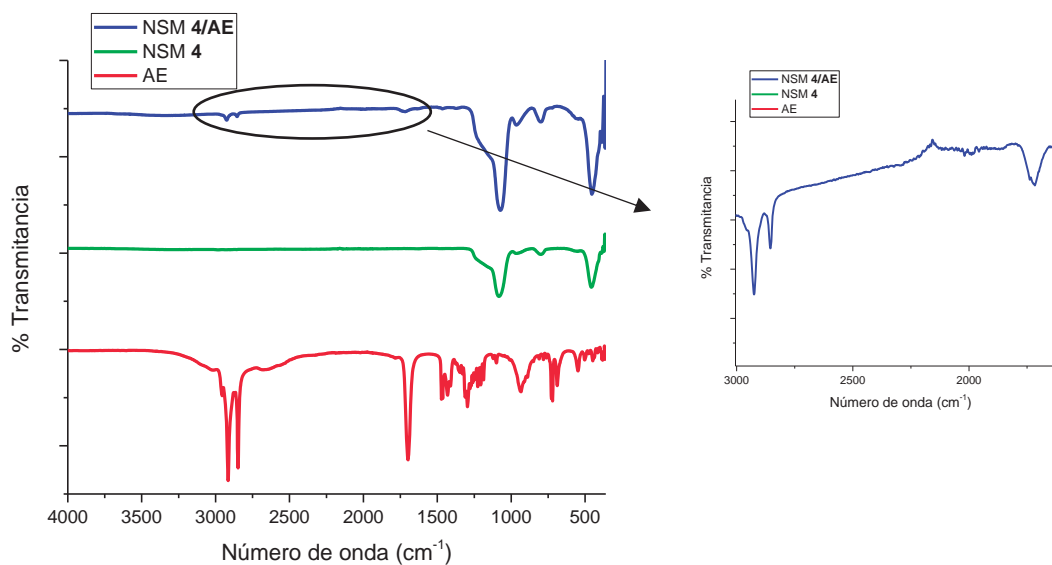


FIGURA 42

Comparación espectros FTIR de las muestras NSM 4 y 4/AE con AE.

En la figura 43 se observan las imágenes de TEM de la muestra **4/AE**, en las cuales se puede apreciar la capa de AE que recubre a las nanopartículas de sílice, desapareciendo así, los huecos entre las partículas (“agujero de gusano”), pero, manteniéndose la estructura de las NSM **4**.

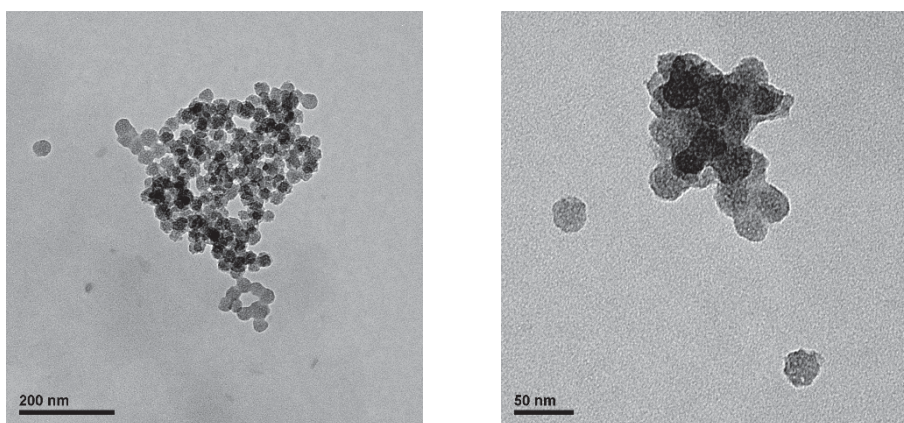


FIGURA 43

Imágenes TEM de las NSM 4/AE.

(c) Funcionalización con cloruro de poli-dimetildialilamonio (PDDA).

La funcionalización con PDDA de la muestra **4** se realizó en las mismas condiciones que las muestras anteriores, es decir, añadiendo un 33% en peso de PDDA a la disolución de la muestra **4** en agua destilada, de esta forma se obtiene la muestra **4/PDDA** (ecuación 16).



Ecuación 16

El espectro de FTIR de la muestra **4/PDDA** se presenta en la figura 44, donde se confirma la funcionalización de la muestra **4** con PDDA, donde se observa la absorción asociada a la vibración del enlace N-C a 1700 cm^{-1} del PDDA con las bandas características de la sílice a 1067 cm^{-1} de los enlaces Si-O-Si y a 820 cm^{-1} de Si-OH.

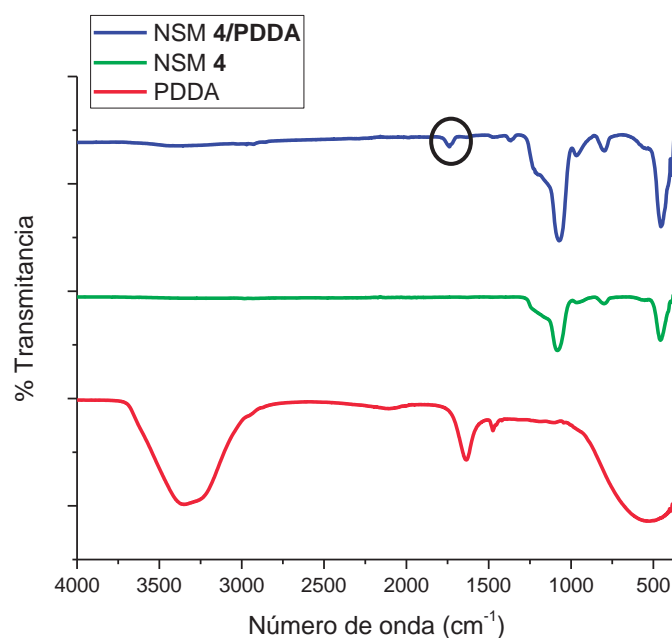


FIGURA 44

Comparación espectros FTIR de las muestras NSM **4** y **4/PDDA** con PDDA.

La caracterización mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de la muestra **4/PDDA** se observa en la figura 45, en la que se refleja como la morfología y la naturaleza mesoporosa de las nanopartículas de NSM **4** se mantiene después de la funcionalización con PDDA.

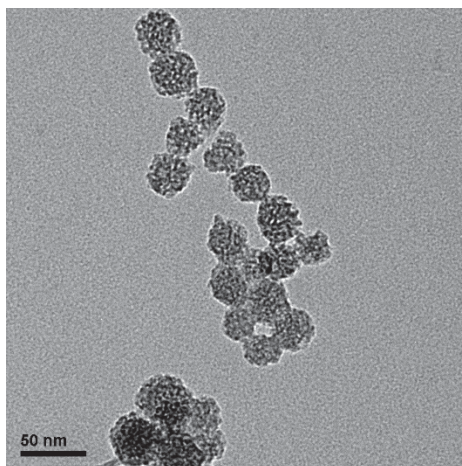
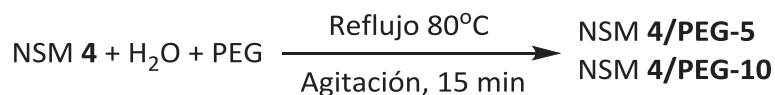


FIGURA 45

*Imagen TEM de las NSM **4/PDDA**.*

(d) Funcionalización con polietilenglicol (PEG).

Al igual que en las muestras anteriores, las nanopartículas NSM **4** se funcionalizaron con polietilenglicol (PEG) siguiendo el mismo procedimiento (ecuación 17), pero en este caso se probó con dos porcentajes de carga de PEG diferentes, con un 5% en peso dando lugar a la muestra **4/PEG-5** y con un 10% en peso con el que se obtiene la muestra **4/PEG-10**, para comprobar cómo afecta a las propiedades del caucho y a la reometría el porcentaje de PEG en la sílice.



Ecuación 17

La caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) de las muestras anteriores obtenidas aparece en la figura 46. Como se puede observar, solamente se observan las bandas de los modos de vibración del enlace C-H a 2894 cm^{-1} de alta intensidad y las de CH_2 a 1356 y 1453 cm^{-1} en la muestra cargada con un 10% en peso de PEG; en la cargada con un 5% en peso no se puede asegurar la presencia de PEG probablemente debido a la baja carga.

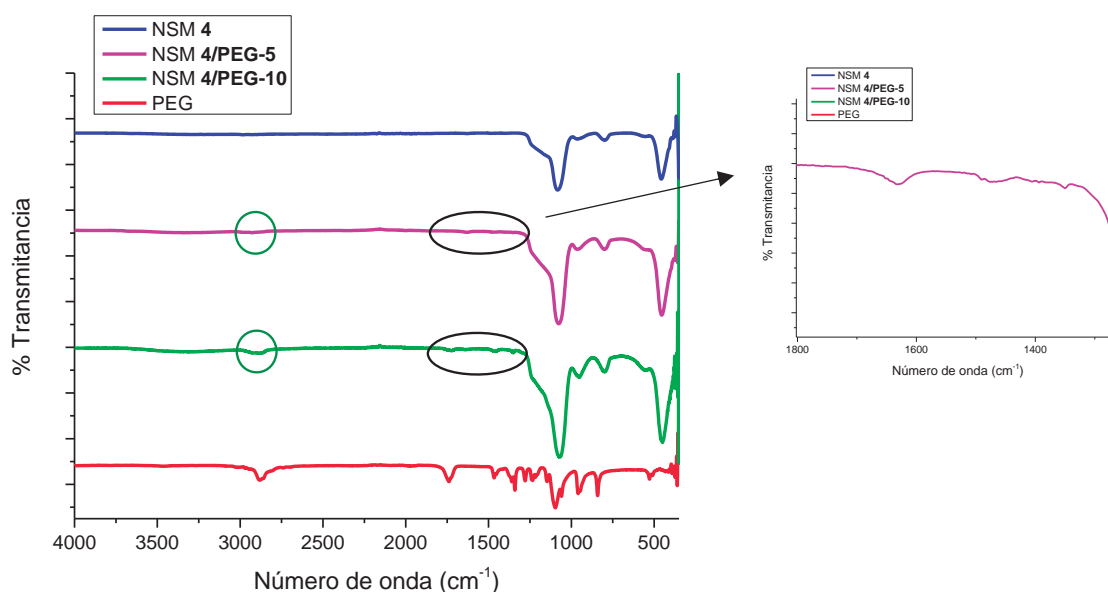


FIGURA 46

Comparación espectros FTIR de las muestras NSM 4 con 4/PEG-5 y 4/PEG-10 con PEG.

Al funcionalizar con un 10% de PEG la muestra **4**, las nanopartículas tienden a agregarse, desapareciendo en muchas zonas el denominado “agujero de gusano”, tal y como se observa en la imagen TEM de la figura 47. Esto se debe, probablemente, a la formación de enlaces de hidrógeno entre los oxígenos del PEG con grupos hidroxilo de diferentes nanopartículas de sílice.

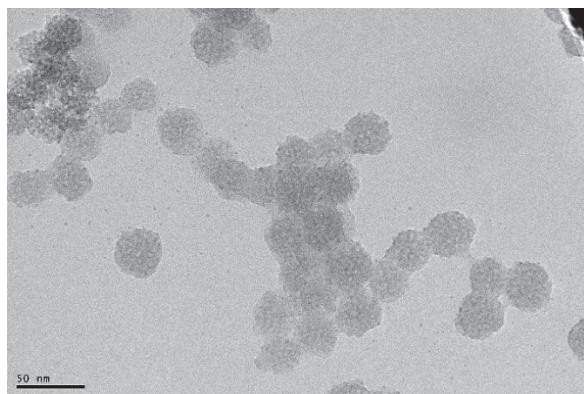
**FIGURA 47**

Imagen TEM de las NSM 4/PEG.

A modo de resumen, en este apartado se ha descrito la síntesis de NSM con una estructura ordenada tipo MCM-41 con diferente morfología a partir de distintos precursores de sílice y condiciones de reacción. Además, también se ha descrito la síntesis de NSM en forma de esferas de menor tamaño con una mesoporosidad desordenada tipo “agujero de gusano”. Las muestras sintetizadas se han funcionalizado con distintos compuestos, con el fin de conseguir un mejor mezclado posterior con el caucho, resultados que se describirán en el capítulo 2 de la presente memoria.

1.3 SÍNTESIS Y FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE HUECA Y MESOPOROSA (NSHM)

Como se ha comentado tanto en la introducción general como en la de este capítulo, nos planteamos la síntesis de NSHM a partir de los dos métodos generales de síntesis, método de plantilla “blanda” y método de plantilla “dura”. Por lo tanto, en los siguientes apartados expondremos la síntesis de NSHM con los diferentes métodos, introduciendo nuevas condiciones de síntesis, reactivos y plantillas, con el fin de optimizar la obtención de diferentes materiales síliceos para adicionar al caucho SBR y así poder comparar las propiedades finales del mismo, tal y como discutiremos en el capítulo 2.

1.3.1.- Síntesis de NSHM a partir del método de plantilla “blanda” y posterior funcionalización.

En este apartado describimos la síntesis de diferentes NSHM mediante el método de emulsión, descrito en la introducción de este capítulo, por lo tanto, sin necesidad de emplear partículas que actúen como plantillas del núcleo hueco.

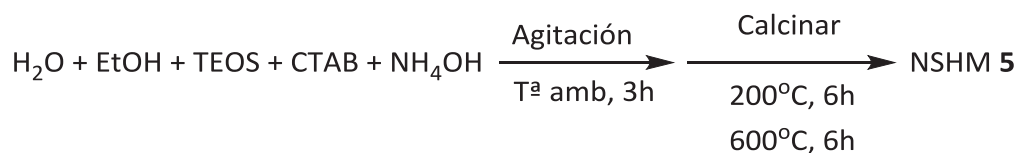
Este método, como ya se ha comentado, tiene varias ventajas frente a los que emplean partículas sólidas como plantillas; por un lado, menor tiempo de síntesis y coste económico, ya que no hay que preparar ni eliminar las plantillas, y, por otro lado, se puede conseguir un mayor control y variación en las condiciones de síntesis al no tener en cuenta el tamaño de la partícula empleada como plantilla.^[10,37-39]

Además, probaremos de manera novedosa, distintas funcionalizaciones, como las ya empleadas para las NSM del apartado anterior, como son el tetrasulfuro de bis[3-(trietoxisilil)propilo] (TESPT), el ácido esteárico (AE), el cloruro de polidimetildialilamonio (PDDA) y el polietilenglicol (PEG).

1.3.1.1.- Síntesis de NSHM tipo núcleo-capa por el método de emulsión.

Como se ha expuesto en la introducción del capítulo, el método de emulsión es el más empleado para la síntesis de NSHM por el procedimiento de plantilla “blanda”. En este método, las gotas de emulsión actúan como plantillas para el desarrollo de la sílice mediante una reacción sol-gel. Con el fin de conseguir nanopartículas monodispersas, se añade otro disolvente al sistema de emulsión aceite-en-agua que presente buena compatibilidad con el agua y el precursor inorgánico (TEOS), por ejemplo etanol (EtOH), lo que proporciona mayor estabilidad de las gotas orgánicas. Al mismo tiempo, la cantidad de etanol que se adiciona al sistema de emulsión debe controlarse, ya que el etanol no solo estabiliza, sino que disuelve las gotas de TEOS.^[10]

Por lo tanto, se realizó la síntesis de NSHM por emulsión (aceite-en-agua/EtOH) empleando TEOS como fuente de sílice y CTAB como surfactante, el cual estabiliza y dirige la hidrólisis de las gotas orgánicas de TEOS. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente durante tres horas, después de calcinar para eliminar el surfactante CTAB. El sólido obtenido se etiqueta como muestra NSHM 5 (ecuación 18).



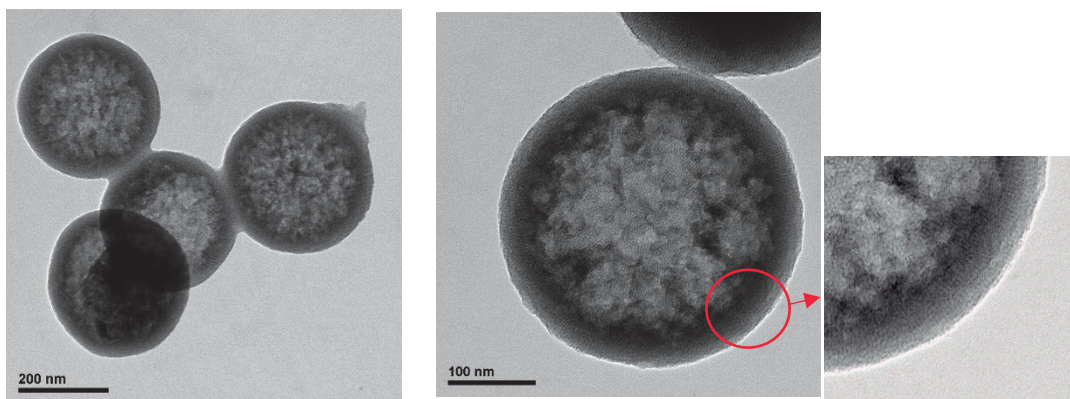
Ecuación 18

En estas condiciones de reacción el TEOS se encuentra en forma de gotas orgánicas junto con el surfactante CTAB. Después de añadir amoníaco como catalizador, una parte del TEOS se hidroliza e interacciona con las micelas de CTAB, condensando la sílice a lo largo de la interfase aceite-en-agua/EtOH, dando lugar a la formación de capas mesoestructuradas alrededor de las gotas orgánicas, que tras la calcinación dan lugar a esferas de sílice hueca con corteza mesoporosa (figura 48).

**FIGURA 48**

Mecanismo de formación de NSHM mediante el método de emulsión.

El estudio por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) revela que la muestra **5** está formada por esferas monodispersas con una capa mesoporosa ordenada en canales paralelos de aproximadamente 41 nm de espesor y núcleo hueco (figura 49). Las nanopartículas presentan un diámetro promedio de 350 ± 14 nm como se observa en el histograma de distribución de tamaños de partículas de la figura 50.

**FIGURA 49**

Imágenes TEM de las NSHM 5.

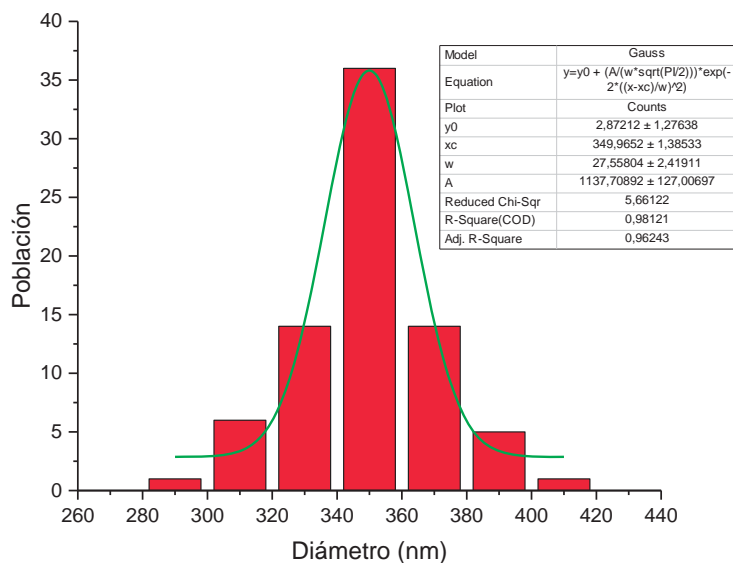


FIGURA 50

Histograma de distribución de tamaños de las NSHM 5.

Al escalar la muestra en el reactor descrito en la introducción del capítulo, la muestra **5** sigue manteniendo la misma morfología de esferas monodispersas con una capa mesoporosa y núcleo hueco como se observa en las micrografías TEM de la figura 51. Sin embargo, al escalar la muestra el grosor de la capa mesoporosa aumenta a 69 nm aproximadamente y el diámetro de las nanopartículas aumenta a 452 ± 26 nm tal y como se expone en el histograma de distribución de tamaños (figura 52). Esto se debe, probablemente, a que, al escalar la síntesis, la agitación necesaria para la formación de las gotas orgánicas de TEOS no es suficiente, originándose gotas de mayor tamaño sobre las que se van formando las capas mesoestructuradas.

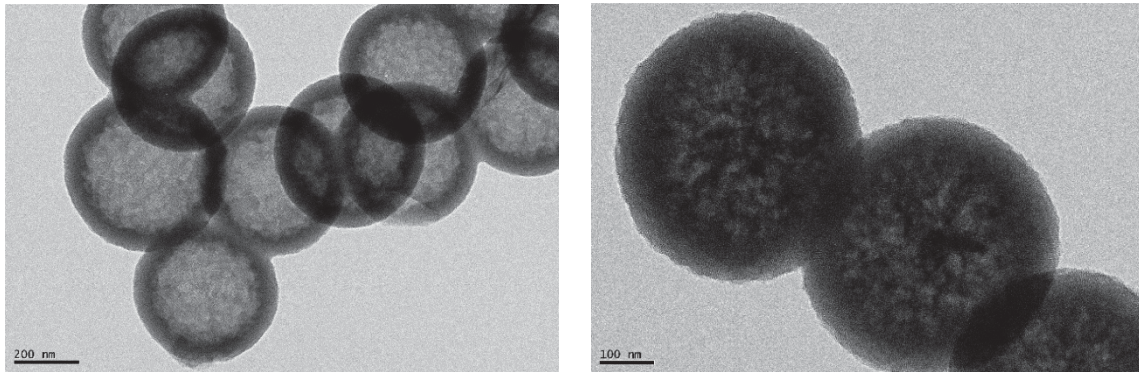


FIGURA 51

Imágenes TEM de las NSHM 5 escaladas.

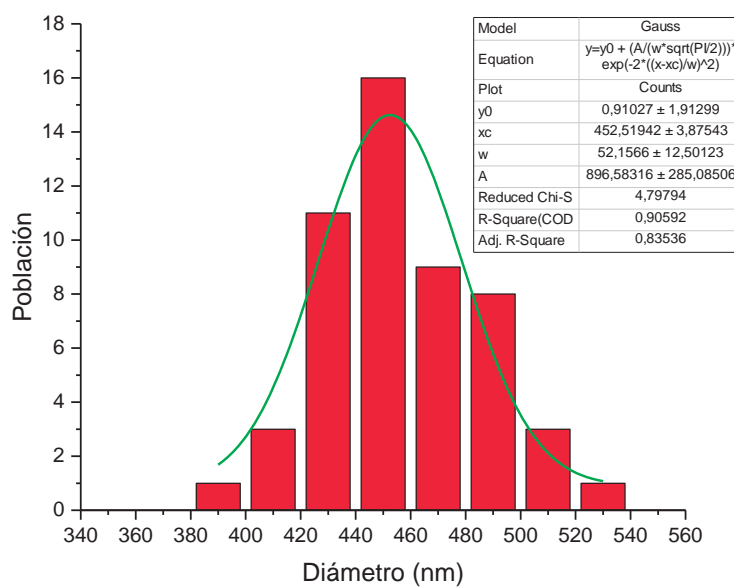


FIGURA 52

Histograma de distribución de tamaños de las NSHM 5 escaladas.

La isoterma de adsorción de nitrógeno de la muestra **5** escalada, se observa en la figura 53(a). La forma de la isoterma es de tipo IV, característica de sólidos mesoporosos, con una histéresis de tipo H1 propia de mesoporos ordenados, que aparece a presiones relativas altas (> 0,65) cuando se produce el llenado de los mesoporos. Además, la amplitud del ciclo de histéresis está relacionado con el volumen del hueco de las esferas

de sílice, por lo que presentarán buenas propiedades de adsorción, como se discutirá en el capítulo 3. En la figura 53(b) se representa la distribución de tamaño de poro de la muestra **5**, formada únicamente por mesoporos con un diámetro de 3,07 nm. La superficie específica obtenida por el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) es muy elevada, con un valor de 1081 m²/g, y un volumen de poro de 0,70 cm³/g, lo que favorecerá una mayor interacción con el polímero, proporcionando mejores propiedades mecánicas del mismo, y además una alta capacidad de adsorción de moléculas en el interior de los poros.

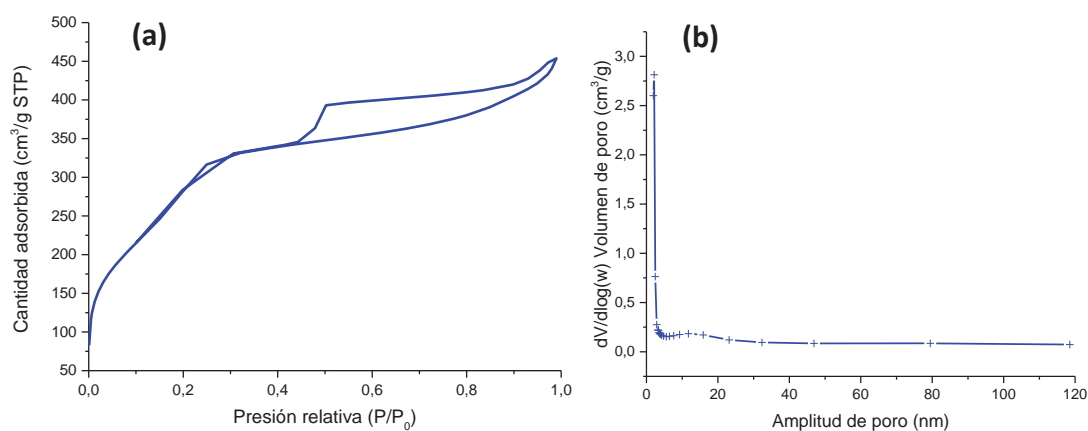


FIGURA 53

(a) *Isoterma de adsorción de nitrógeno para las NSM 5; (b) Esquema de distribución de tamaño de poro por BJH.*

Como en las muestras sintetizadas en el apartado anterior, también se propone la funcionalización de la muestra **5** con el fin de mejorar la dispersión en la matriz polimérica y, así, mejorar las características del caucho vulcanizado. Para ello se utilizaron los diferentes compuestos ya empleados para funcionalizar la superficie de las NSHM **5**, es decir, TESPT, ácido esteárico, PDDA y PEG.

(a) Funcionalización con tetrasulfuro de bis[3-(trietoxisilil)propilo] (TESPT).

Así, la funcionalización con TESPT se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento descrito para las muestras del anterior apartado. Se disuelve la muestra **5** en etanol absoluto y se añade TESPT en relación 5:3 con respecto a la sílice, empleando como catalizador cloruro de estaño (II). Por lo tanto, siguiendo la ecuación 19 se obtiene la muestra **5/TESPT**.



Ecuación 19

La caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) confirma la funcionalización con TESPT de la muestra **5**. Así, en el espectro de la muestra **5/TESPT** de la figura 54 se observan las bandas características del TESPT correspondientes a los grupos CH_2 a 2930 y 2980 cm^{-1} junto con las bandas de la sílice.

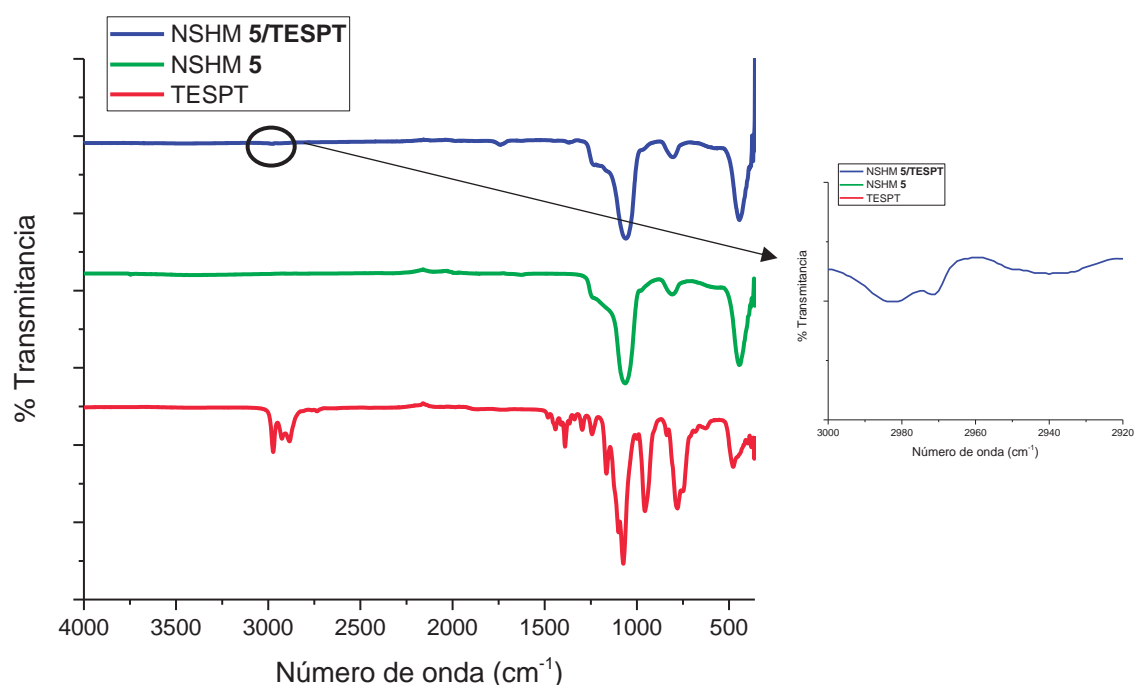


FIGURA 54

Comparación espectros FTIR de las muestras NSHM **5** y **5/TESPT** con TESPT.

La caracterización mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de la muestra **5/TESPT** se observa en la figura 55, donde se revela una mayor agregación de las nanopartículas, debido a la reacción de los grupos etoxi de TESPT con diferentes esferas de sílice, pero, igualmente, la morfología y la estructura núcleo hueco-capa mesoporosa de las nanopartículas de NSM **1** se mantiene.

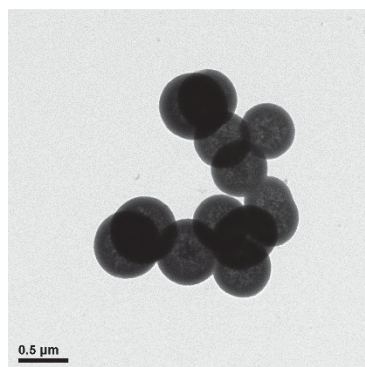
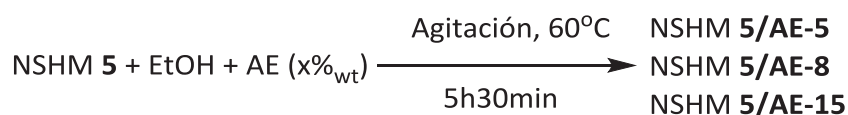


FIGURA 55

Imagen TEM de las NSHM 5/TESPT.

(b) Funcionalización con ácido esteárico (AE).

En el caso de esta funcionalización se siguió el mismo procedimiento que para las muestras anteriores de NSM. Mediante este proceso se consigue una superficie hidrofóbica en la sílice. En este caso, las NSHM **5** se funcionalizaron con distintas cargas de ácido esteárico (AE) siguiendo la ecuación 20. Así, para un 5% en peso de AE se obtiene la muestra **5/AE-5**, para un 8% se consigue el sólido **5/AE-8**, y, por último, para una carga de 15% de AE se obtiene la muestra **5/AE-15**.



Ecuación 20

El estudio por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) de las muestras funcionalizadas con ácido esteárico se representa en la figura 56. En la muestra **5/AE-15**, se observa la banda de intensidad débil a 1750 cm^{-1} asociada al grupo carboxilo enlazado con el hidrógeno del grupo hidroxilo de la sílice. Además, al ampliar el espectro se observan las bandas de vibración de los enlaces C-H a 2853 y 2925 cm^{-1} . En el resto de muestras, debido a la baja carga de AE, no es posible confirmar la funcionalización.

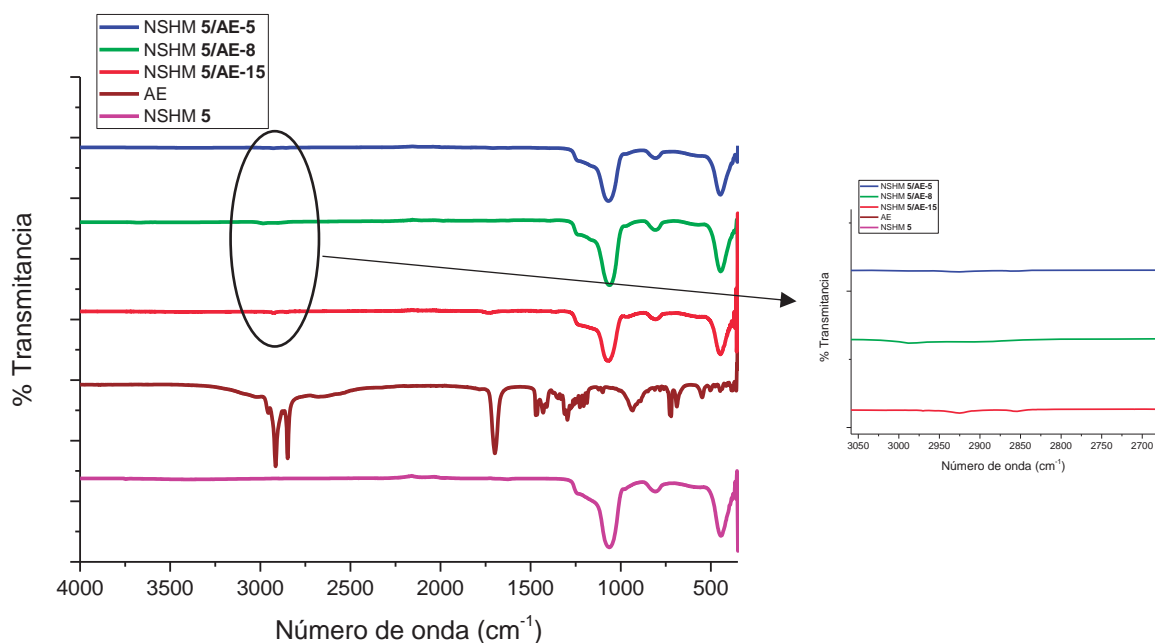


FIGURA 56

Comparación espectros FTIR de las muestras NSHM 5 con 5/AE-5, 5/AE-8 y 5/AE-15 con AE.

La caracterización mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de la muestra **5/AE-15** se observa en la figura 57. Como sucedía en la muestra **1**, las esferas tienden a agregarse debido, probablemente, a las interacciones débiles de tipo van der Waals entre las cadenas alquílicas del ácido esteárico, que hacen que se aproximen las nanopartículas.^[27]

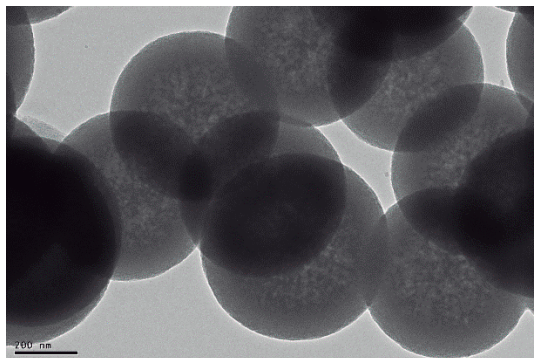


FIGURA 57

Imagen TEM de las NSHM 5/AE-15.

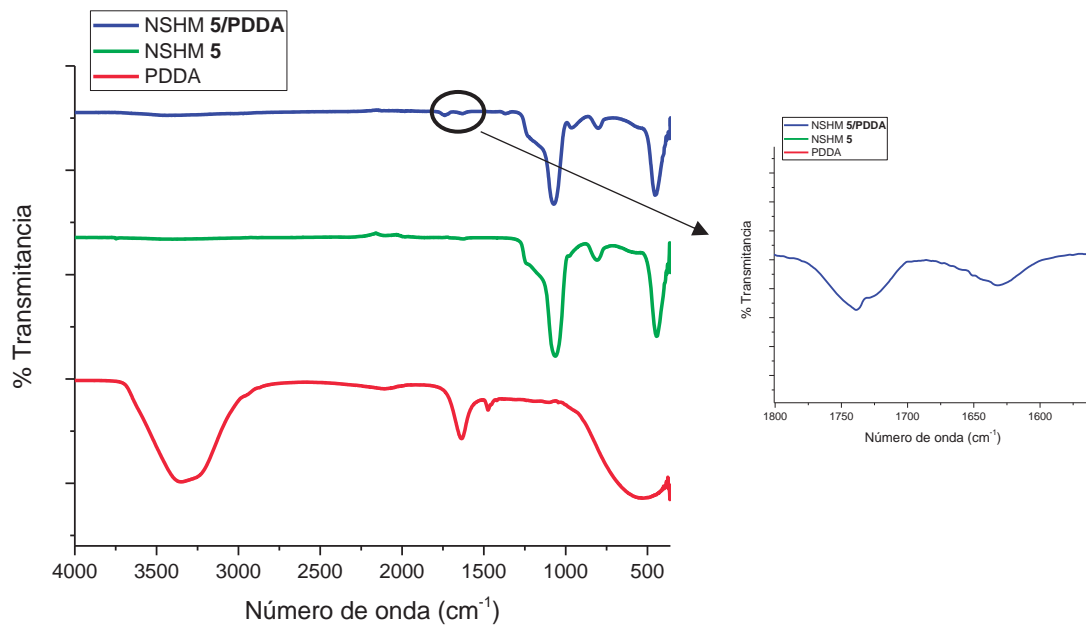
(c) Funcionalización con cloruro de poli-dimetildialilamonio (PDDA).

La funcionalización de la muestra **5** con PDDA se realizó del mismo modo que en el apartado anterior, disolviendo la muestra **5** en agua destilada y añadiendo un 33% en peso de PDDA y cloruro de sodio (NaCl) (ecuación 21).



Ecuación 21

El espectro de FTIR de la muestra **5/PDDA** se muestra en la figura 58, donde se observa la banda del enlace N-C a 1740 cm^{-1} del PDDA junto con las bandas características de la sílice a 1067 cm^{-1} de los enlaces Si-O-Si y a 820 cm^{-1} de Si-OH, por lo que se puede confirmar la funcionalización de la muestra **5** con PDDA.

**FIGURA 58**

Comparación espectros FTIR de las muestras NSHM 5 y 5/PDDA con PDDA.

En la figura 59 se presentan las fotografías de la caracterización mediante TEM de la muestra **5/PDDA**, en las que se aprecia una mayor acumulación de las esferas de sílice, a causa de la interacción de PDDA entre diferentes nanopartículas de sílice, igualmente, se mantiene la estructura y morfología de las NSHM 5.

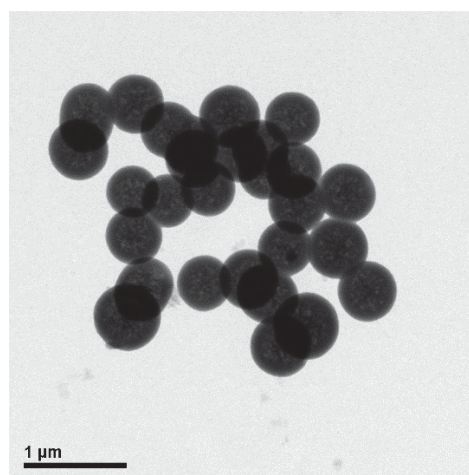
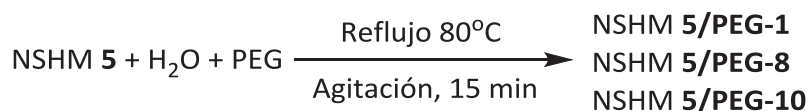
**FIGURA 59**

Imagen TEM de las NSHM 5/PDDA.

(d) Funcionalización con polietilenglicol (PEG).

Para esta funcionalización se siguió el mismo procedimiento que en las muestras anteriores (ecuación 22), si bien, se adicionaron diferentes porcentajes de PEG en la muestra. Así, con un 1% en peso de PEG se obtiene la muestra **5/PEG-1**, con un 8% la muestra **5/PEG-8** y, finalmente, con un 10% se obtiene la muestra **5/PEG-10**.



Ecuación 22

En la figura 60 se muestra el estudio por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) para todas las muestras funcionalizadas con PEG. En la muestra **5/PEG-10** se observa la banda asociada a PEG a 2885cm^{-1} correspondiente a los modos de vibración de los enlaces C-H. En el resto de las muestras no se observan las bandas del PEG probablemente debido al pequeño porcentaje de carga en la muestra.

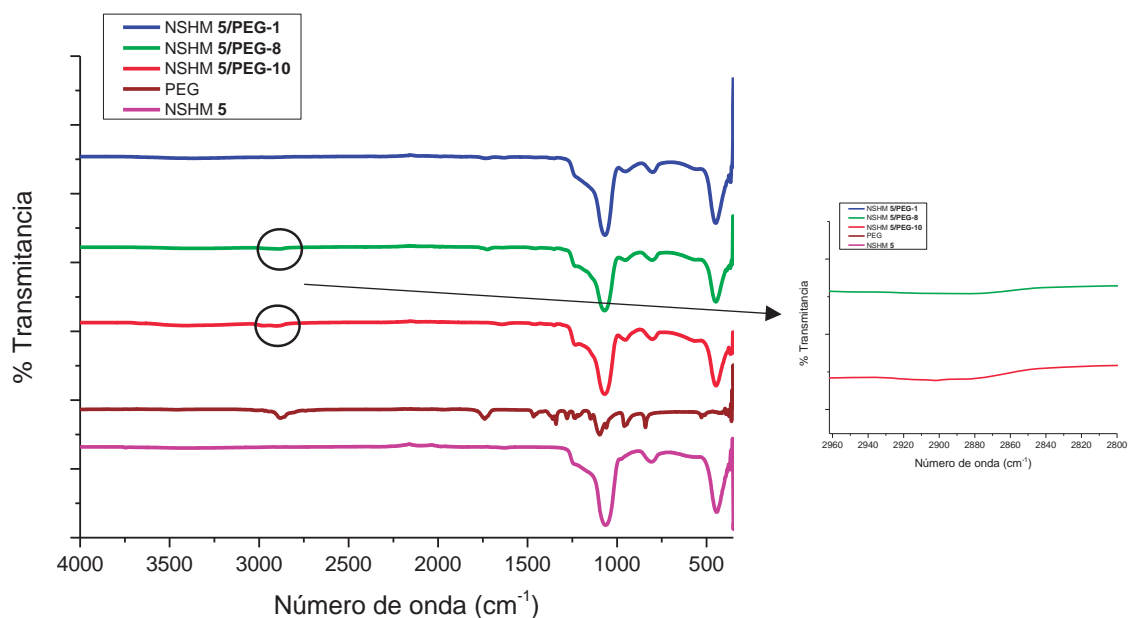


FIGURA 60

Comparación espectros FTIR de las muestras NSHM 5 con **5/PEG-1**, **5/PEG-8** y **5/PEG-10** con PEG.

La funcionalización de la muestra **5** con un 10% en peso de PEG mantiene la morfología y la naturaleza de las NSHM, tal y como se observa por Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) de la muestra **5/PEG-10** (figura 61).

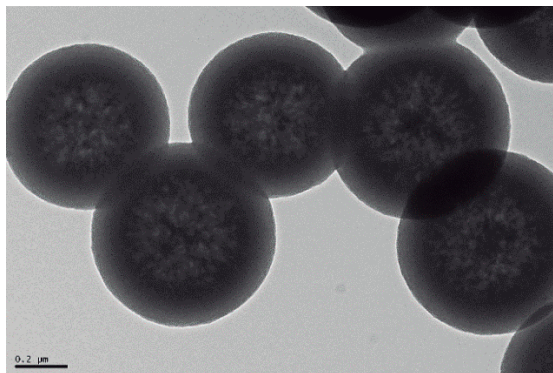


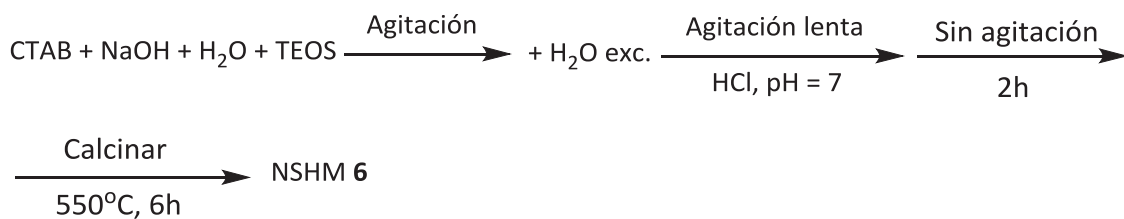
FIGURA 61

Imagen TEM de las NSHM 5/PEG-10.

1.3.1.2.- Síntesis de NSHM tipo núcleo-capa por el método emulsión y dilución.

Como se ha comentado anteriormente, el método de emulsión es el más empleado para la síntesis de NSHM sin el empleo de plantillas sólidas, pero necesita la adición de un disolvente adicional que estabilice las gotas de TEOS que actuarán como plantilla, como se ha visto en el anterior apartado. Mann y colaboradores, realizaron la síntesis de NSHM a partir de este método, pero sin necesidad de añadir otro disolvente, llevando a cabo una dilución y neutralización del medio de reacción, de forma que se consigue una hidrólisis controlada de la sílice.^[40] En las condiciones iniciales de reacción, el TEOS se hidroliza parcialmente formando gotas que se estabilizan por las micelas de CTAB en el medio, al realizar la dilución y, por tanto, disminuir el pH del medio, la condensación de la sílice se produce lentamente en la interfase entre las gotas de TEOS y el agua.

Por lo tanto, a la vista de los resultados, se realiza la síntesis de sílice a temperatura ambiente por hidrólisis y condensación de TEOS en disolución acuosa a temperatura ambiente mediante el procedimiento de dilución sin añadir ningún disolvente adicional (ecuación 23), optimizando las condiciones de secado del sólido obtenido, así como el tiempo de calcinación en mufla para la eliminación del surfactante. De esta forma se obtiene la muestra NSHM 6.



Ecuación 23

En el análisis de las muestras mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), se observa que la muestra **6** está formada por esferas de sílice mesoporosa, y en algunas zonas se observan esferas mesoporosas con canales paralelos tipo MCM-41, así como sílice amorfa (figura 62).

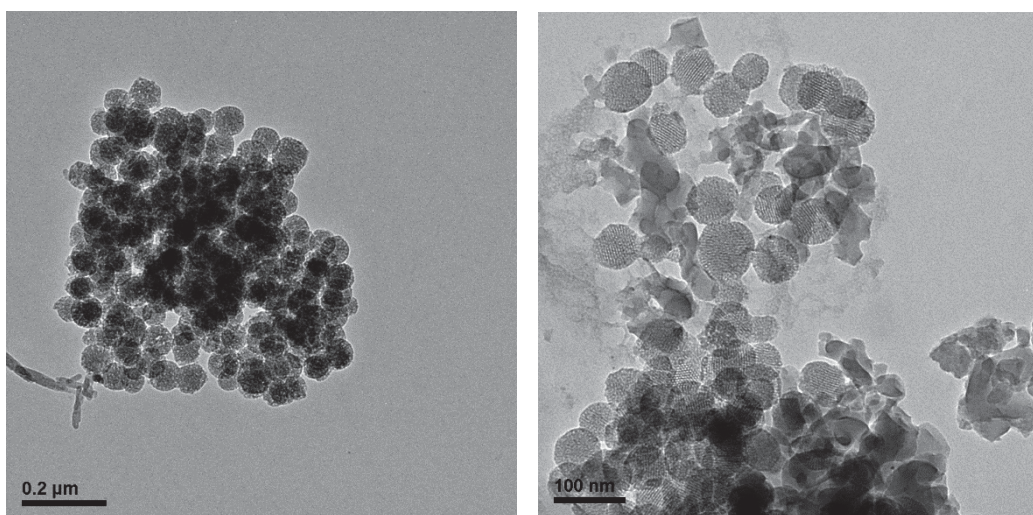


FIGURA 62

Imágenes TEM de las NSHM 6.

Al escalar la muestra no se forman las esferas mesoporosas de sílice, tal y como se observa en la imagen TEM de la figura 63, dando lugar a agregados de sílice sin una morfología definida. Por lo tanto, podemos confirmar que mediante este método es más difícil obtener NSHM que mediante la adición de un disolvente como el etanol, probablemente debido a que las gotas de TEOS son mucho menos estables, y por lo tanto la condensación de la sílice no se realiza de forma controlada en la interfase.

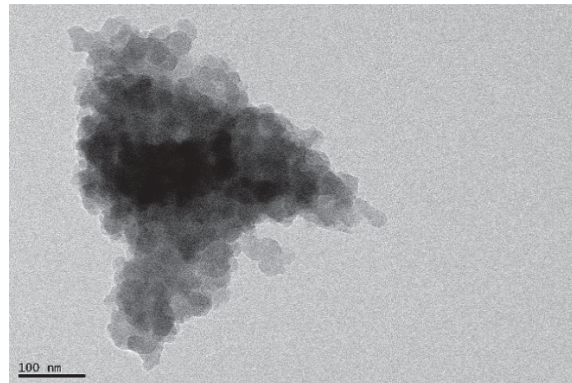


FIGURA 63

Imagen TEM de las NSHM 6 escaladas.

La muestra **6** se caracterizó también por adsorción de nitrógeno para conocer su superficie específica mediante el modelo BET (Brunauer, Emmett y Teller), obteniéndose un valor de $209 \text{ m}^2/\text{g}$, bastante inferior al de la muestra **5**. La isoterma de adsorción que se representa en la figura 64 (a) es típica de materiales mesoporosos, no obstante, presenta una distribución de tamaño de poro en la región de mesoporos muy irregular, como se puede ver en la figura 64 (b).

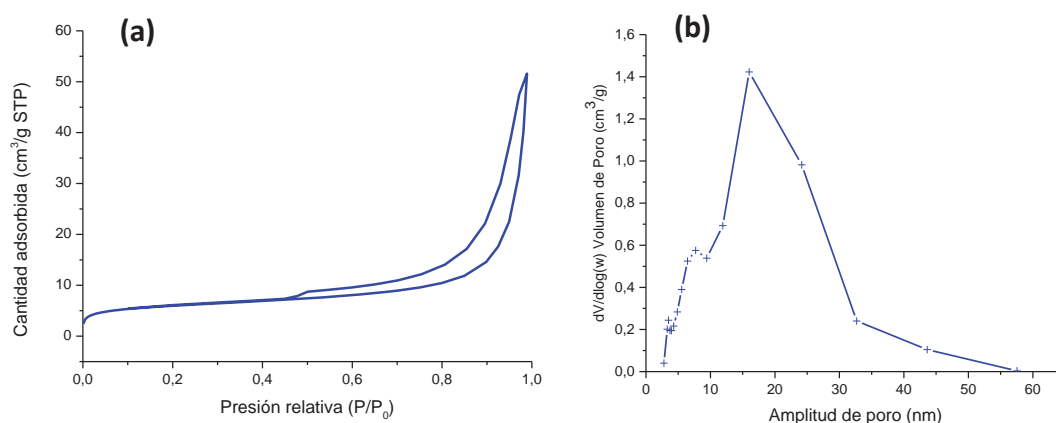


FIGURA 64

(a) Isotherma de adsorción de nitrógeno para las NSM 6; (b) Esquema de distribución de tamaño de poro.

A la vista de los resultados, se decidió no proceder a la funcionalización de la muestra **6**, ya que como se observa en las imágenes de TEM no existe ninguna morfología determinada.

1.3.2.- Síntesis de NSHM a partir del método de plantilla “dura” y posterior funcionalización.

En este apartado se describe la síntesis de NSHM a partir de diferentes partículas sólidas que actúan como plantilla, como el carbonato de calcio (CaCO_3), que es una de las plantillas más empleadas en la bibliografía,^[41–47] o la sílice densa de Stöber. Por lo tanto, describiremos inicialmente la síntesis de las nanopartículas que van a ejercer como plantilla, seguidamente el procedimiento de hidrólisis y condensación de la sílice sobre estas plantillas, y, finalmente, la eliminación de la plantilla del núcleo y del surfactante que dirige la estructura mesoporosa.

La ventaja de este método frente al de plantilla “blanda”, es que se pueden obtener NSHM más monodispersas, ya que se mantiene la forma inicial de la plantilla sólida, con lo que es más fácil controlar el tamaño final de las nanopartículas.

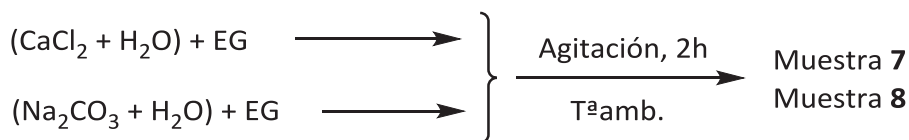
1.3.2.1.- Síntesis de NSHM empleando CaCO_3 como plantilla.

Este método se basa en la síntesis inicial de nanopartículas de carbonato de calcio (CaCO_3), las cuales actuarán como plantilla para su posterior recubrimiento con sílice. Una vez formada la capa de sílice sobre el carbonato de calcio, éste último se eliminará por diferentes métodos para obtener finalmente la sílice hueca. Al mismo tiempo se emplea un surfactante que actúe como plantilla de la red mesoporosa de la sílice, de esta forma se obtiene sílice hueca y mesoporosa simultáneamente.

(a) Síntesis y caracterización de carbonato de calcio (CaCO_3).

La síntesis de carbonato de calcio está basada en el crecimiento cristalino del precipitado que tiene lugar a partir de las disoluciones de cloruro de calcio (CaCl_2) y carbonato de sodio (Na_2CO_3).^[48,49] La reacción tiene lugar en agua destilada y etilenglicol (EG), añadiéndose éste último a la disolución para evitar la formación de partículas grandes de carbonato de calcio, ya que disminuye la difusión molecular produciendo una menor velocidad en el crecimiento del cristal.^[49]

El tamaño de las partículas de carbonato de calcio depende de la concentración de los reactivos, por lo que se estudia la misma reacción en diferente concentración de reactivos, manteniendo el resto de condiciones, temperatura, agitación y tiempo de reacción iguales, con el fin de optimizar la síntesis de partículas de carbonato de calcio. A una concentración mayor de los reactivos (0,16M) se obtiene la muestra **7**, y a concentración más diluida de los reactivos (0,027M) se obtiene la muestra **8** (ecuación 24).



Ecuación 24

La forma y tamaño de las partículas se determina mediante el análisis de las imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM). Así, en la figura 65(a) se observa que la muestra **7** presenta partículas de carbonato de calcio de gran tamaño muy polidispersas. Algunas muestran un hueco central, y el diámetro promedio es de 682 ± 385 nm, como se representa en el histograma de distribución de tamaño de la figura 66(a). La muestra **8** sin embargo, está formada por esferas de carbonato de calcio de menor tamaño (figura 65(b)), como se confirma en la figura 66(b), obteniéndose un diámetro promedio de 281 ± 130 nm.

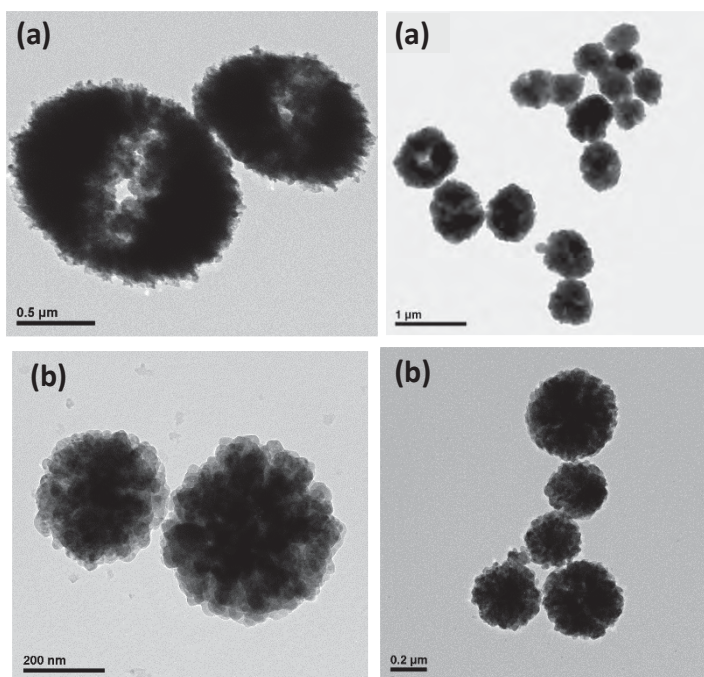


FIGURA 65

(a) Imágenes TEM de la muestra **7**; (b) Imágenes TEM de la muestra **8**.

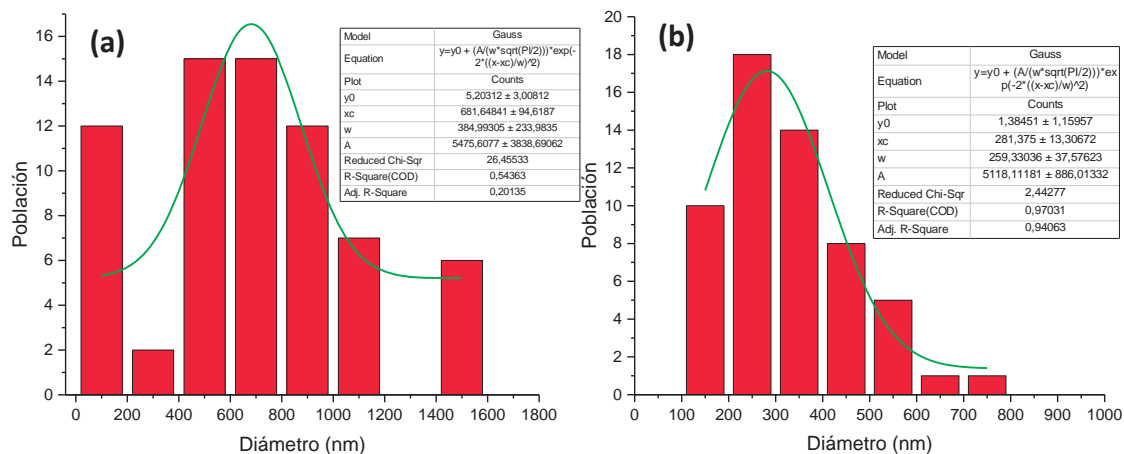


FIGURA 66

Histograma de distribución de tamaños de (a) muestra 8 y (b) muestra 9.

Cuando se escalan ambas muestras para su posterior recubrimiento con sílice, la muestra 7 mantiene la misma morfología y tamaño similar, aunque desaparecen los huecos centrales presentes en algunas partículas del carbonato de calcio sin escalar (figura 67(a)). El diámetro que se obtiene para las partículas de carbonato de calcio de la muestra 7 escalada viene dado por el histograma representado en la figura 68(a), siendo de 503 ± 134 nm, es decir, algo inferior a la muestra inicial y con menor polidispersidad. Por el contrario, la muestra 8 al escalar sigue manteniendo la misma morfología de esferas (figura 67(b)), pero aumenta bastante el tamaño de las partículas de carbonato de calcio, presentando un diámetro entre 400 y 1400 nm (figura 68(b)).

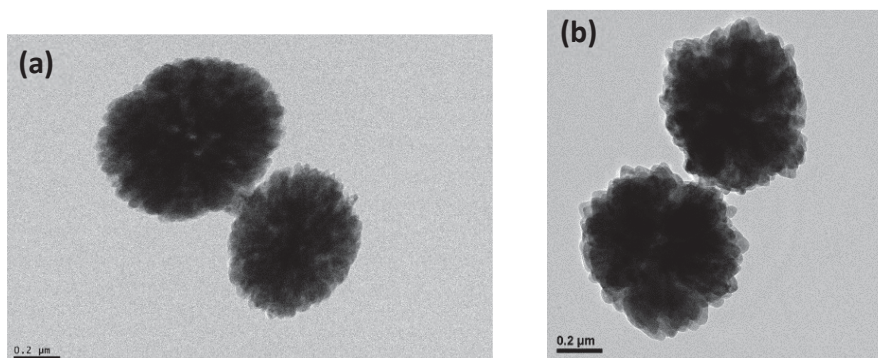


FIGURA 67

(a) Imagen TEM de la muestra 7 escalada; (b) Imagen TEM de la muestra 8 escalada.

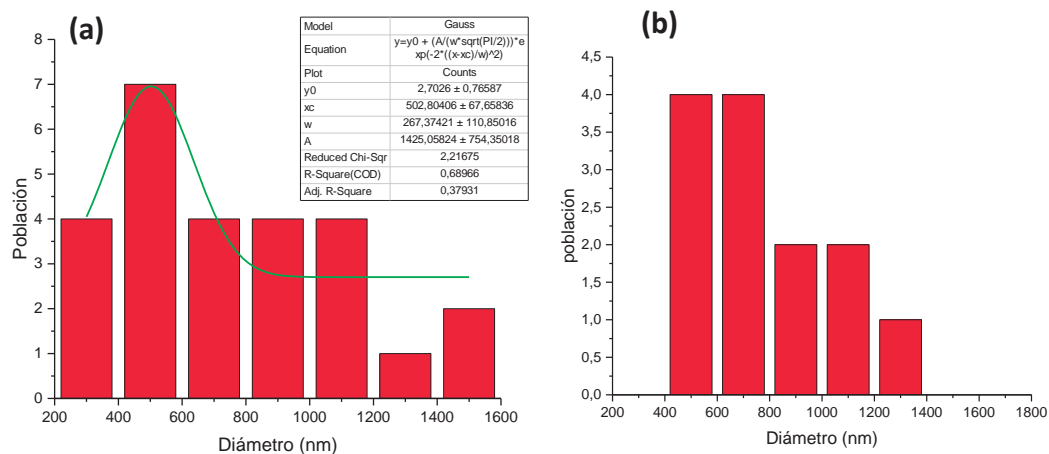


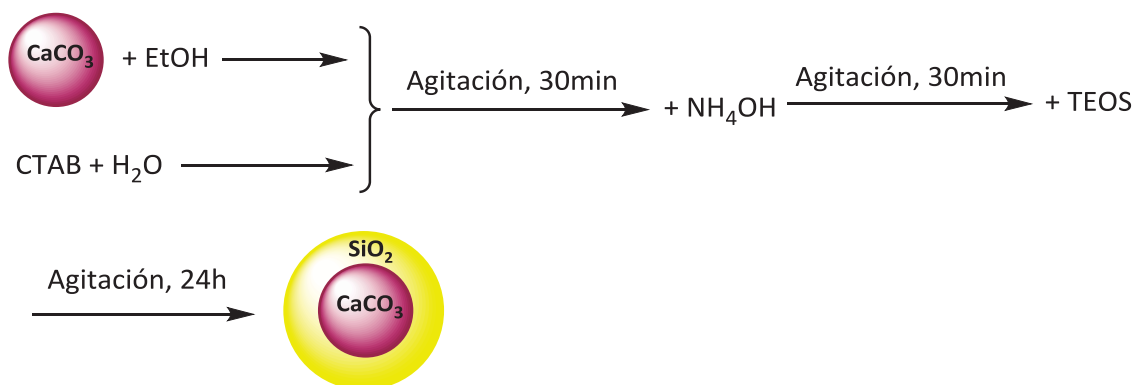
FIGURA 68

Histograma de distribución de tamaños de (a) muestra 7 escalada y (b) muestra 8 escalada.

(b) Formación de sílice sobre la plantilla de carbonato de calcio.

Una vez sintetizadas las partículas de carbonato de calcio, que actuarán como plantilla se llevó a cabo el recubrimiento con sílice siguiendo el método descrito por Rivera-Virtudazo, pero aumentando la concentración de surfactante, ya que evita la formación de sílice aislada al adsorberse sobre el carbonato de calcio.^[41]

Así, el recubrimiento de las plantillas de carbonato de calcio se llevó a cabo a temperatura ambiente a través del proceso sol-gel, empleando TEOS como fuente de sílice y CTAB como surfactante (ecuación 25).



Ecuación 25

El empleo de una disolución básica débil en etanol (EtOH) y agua, permite controlar la velocidad de hidrólisis de TEOS, favoreciendo que no se formen esferas aisladas de sílice mesoporosa. Las partículas de carbonato de calcio, cargadas negativamente en disolución básica, se unen a las micelas de CTAB electrostáticamente. Mediante la adición de amoníaco el TEOS presente en el medio se hidroliza formando iones silicato (SiO_4^{4-}) que interaccionan con el CTAB unido a la superficie del carbonato de calcio, produciéndose la condensación de la sílice (figura 69).^[43]

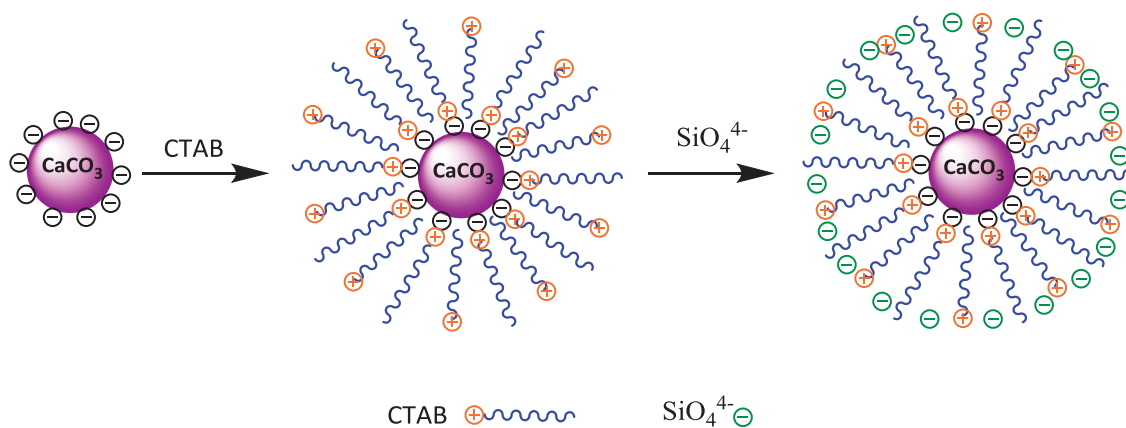


FIGURA 69

Esquema de la formación de la capa mesoporosa sobre plantilla de CaCO_3 .

Así pues, a partir de la muestra **7** de carbonato de calcio se obtiene la muestra **9** ($\text{CaCO}_3 + \text{CTAB} + \text{SiO}_2$), y de la muestra **8** se consigue la muestra **10** ($\text{CaCO}_3 + \text{CTAB} + \text{SiO}_2$). En tabla 1, se pueden ver las imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de todas las muestras. En la muestra **9** se observa una capa de sílice recubriendo las partículas de carbonato de calcio, siendo más evidente en la muestra **10**, dónde se llega a observar la capa de sílice mesoporosa más gruesa, lo cual se ha confirmado por microanálisis por dispersión de energía de rayos-X (EDX). En la tabla 2 se muestran los resultados obtenidos por EDX realizados en la capa mesoporosa para las muestras **9** y **10**, en los cuales se confirma la presencia de sílice.

TABLA 1

Imágenes TEM de las muestras **7** y **8** de CaCO_3 con sus correspondientes muestras **9** y **10** de recubrimiento con sílice.

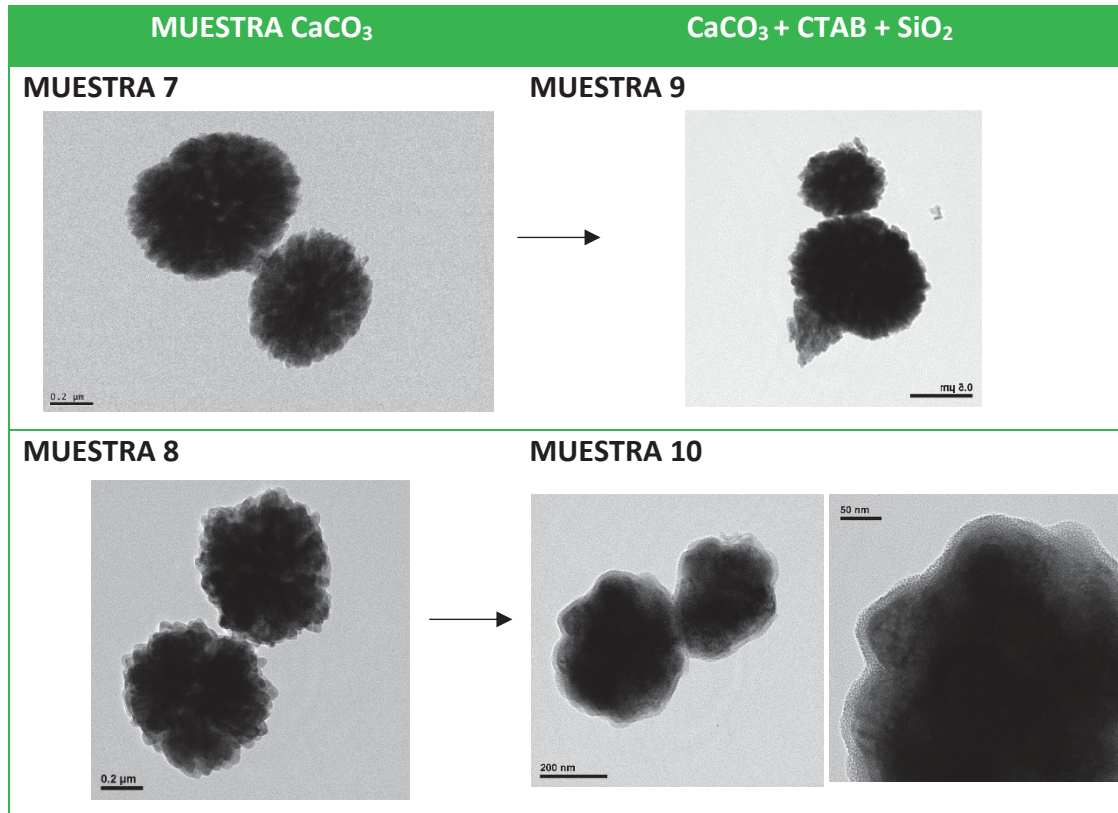


TABLA 2

Resultados EDX en la capa mesoporosa de las muestras **9** y **10**.

MUESTRA	C (%wt)	O (%wt)	Si (%wt)	Ca (%wt)	TOTAL
9	13,58	35,06	5,21	47,15	100
10	25,05	38,00	3,03	33,92	100

La caracterización de las muestras **7** y **9** por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) se representan en el espectro de la figura 70. Se observa claramente en la muestra **9** la banda del modo de vibración del enlace O-Si-O a 1060 cm^{-1} y las de los enlaces C-H del CTAB a 2858 y 2924 cm^{-1} junto con las bandas características del carbonato a 1437 y 890 cm^{-1} , por lo tanto, se puede confirmar la presencia de sílice en la muestra.

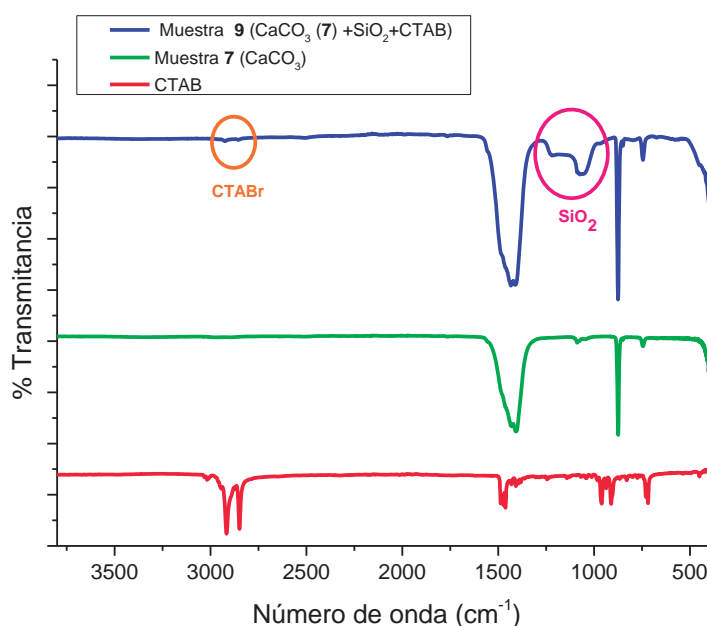


FIGURA 70

*Comparación espectros FTIR de las muestras **7** y **9** con CTAB.*

En el espectro FTIR de la muestra **10** (figura 71), también se observan las bandas de la sílice (1060 cm^{-1}) junto con las del CTAB (2855 y 2925 cm^{-1}) y el carbonato (1414 y 880 cm^{-1}). Por lo tanto, igualmente, se confirma la formación de sílice en la muestra **10**.

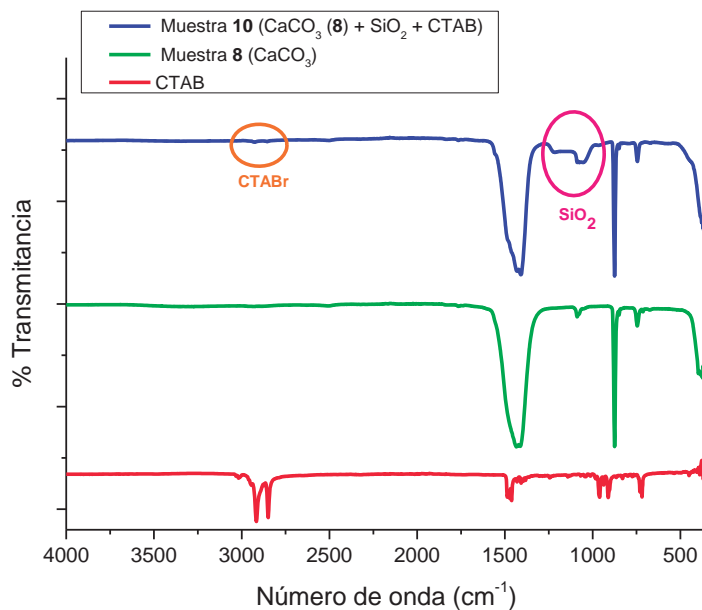


FIGURA 71

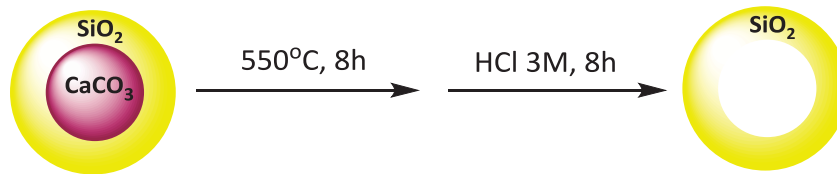
Comparación espectros FTIR de las muestras 8 y 10 con CTAB.

A partir de los datos de caracterizaciones disponibles, se puede concluir que se han obtenido partículas de carbonato de calcio que pueden ser utilizadas como plantilla para la formación de sílice hueca, tal y como se observa en las imágenes de TEM, dónde se observa la capa de sílice mesoporosa alrededor de la plantilla de carbonato de calcio. A continuación, procedemos a la eliminación de la plantilla de carbonato de calcio para conseguir la sílice hueca mesoporosa.

(c) Eliminación de la plantilla y surfactante.

En la bibliografía existen muchos métodos de eliminación del carbonato de calcio.^[41–44,46,47] Entre todos los que se han estudiado, el que se detalla a continuación es el único que ha conseguido eliminar las plantillas de CTAB y carbonato de calcio completamente.

Así, se llevó a cabo el proceso de eliminación de las plantillas de CTAB y carbonato de calcio. Primero se eliminó el CTAB por calcinación en mufla de la muestra, y por último se eliminó el carbonato de calcio en un baño de ácido clorhídrico durante ocho horas (ecuación 26).

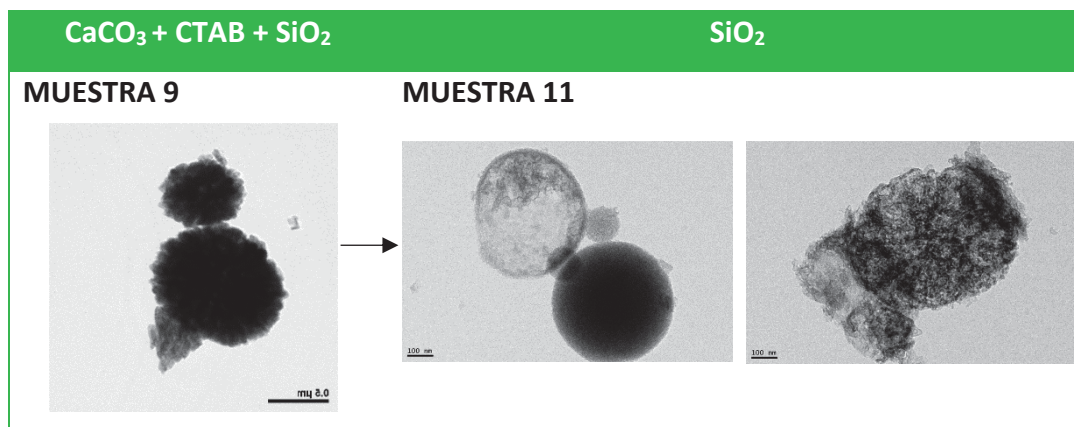


Ecuación 26

Al someter la muestra **9** a calcinación, y posterior tratamiento ácido, se obtiene la muestra **11**. En la tabla 3 se muestran las imágenes de caracterización por Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM), en donde se observa que la muestra **11** está formada por esferas y elipsoides mesoporosos de sílice, y por algunas esferas de sílice densa.

TABLA 3

Imágenes TEM de las muestras **9** y **11**.



La caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) de la muestra **11** confirmó la eliminación completa tanto del carbonato de calcio como del surfactante CTAB, ya que únicamente se observa la banda del modo de vibración del enlace O-Si-O a 1060 cm^{-1} (figura 72).

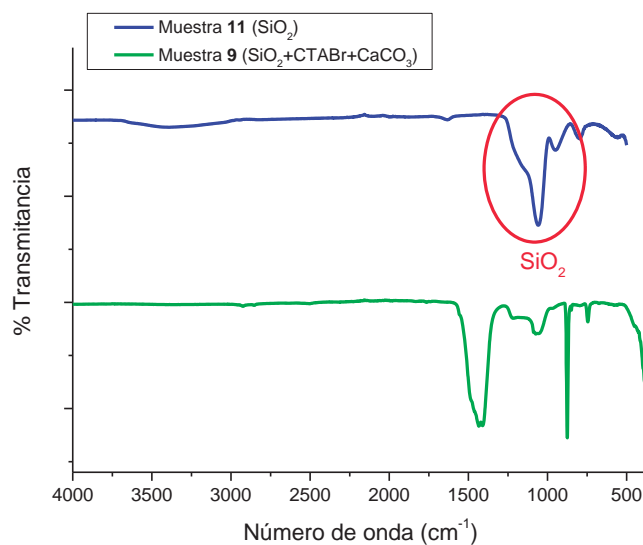
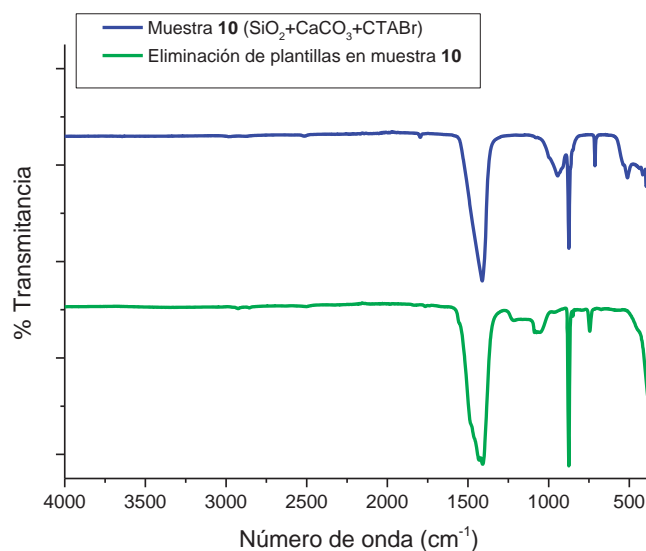


FIGURA 72

Comparación espectros FTIR de las muestras 9 y 11.

A diferencia de lo obtenido por la muestra **9** donde se ha conseguido la eliminación completa tanto del surfactante como del carbonato de calcio, en el caso de la muestra **10** no se ha conseguido eliminar el carbonato de calcio siguiendo el mismo tratamiento, tal y como se observa en el espectro FTIR de la figura 73.

**FIGURA 73**

Espectros FTIR de la muestra 10 y su eliminación de plantilla CaCO₃ y CTAB.

A modo de conclusión, únicamente se ha conseguido sílice mesoporosa no hueca a partir de la plantilla carbonato de calcio sintetizada empleando mayor concentración de reactivos (muestra 7). El problema que se encuentra, es que no se consigue escalar estas muestras para caracterizar por adsorción de nitrógeno, ni para mezclar en caucho ya que, al emplear gran cantidad de etilenglicol, éste no se logra eliminar totalmente de la muestra de carbonato de calcio, produciendo problemas en la eliminación de plantillas.

1.3.2.2.- Síntesis de NSHM empleando SiO₂ como plantilla.

Uno de los métodos más recientes descritos en la bibliografía para la síntesis de sílice hueca se basa en la estrategia de “ataque” químico a la sílice, en los cuales se emplean esferas de sílice sólida (sSiO₂) como plantilla.^[50,51] Este método presenta las ventajas de ser sencillo y económico en comparación con los otros métodos descritos anteriormente de plantilla “dura”.

El procedimiento se basa en el ataque de esferas de sílice sólida ($s\text{SiO}_2$), previamente sintetizadas, por carbonato de sodio (Na_2CO_3) en presencia del surfactante catiónico CTAB. El mecanismo de reacción se muestra en la figura 74, donde en condiciones básicas de reacción se produce la disolución lenta de $s\text{SiO}_2$ para formar iones silicato (SiO_4^{4-}), las cuales interactúan con las micelas de CTAB presentes en el medio para formar la capa mesoporosa.^[50]

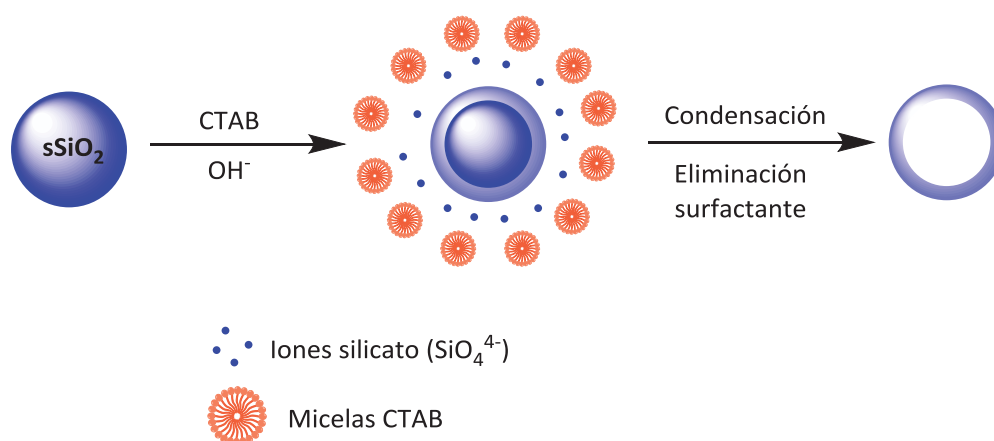
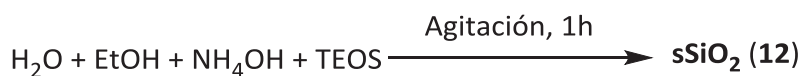


FIGURA 74

Mecanismo de formación de NSHM empleando $s\text{SiO}_2$ como plantilla.

(a) Síntesis y caracterización de sílice sólida ($s\text{SiO}_2$).

Primero se sintetizaron las nanopartículas de sílice sólida ($s\text{SiO}_2$) mediante el método de Stöber (ecuación 27), las cuales se etiquetan como muestra **12**.



Ecuación 27

La muestra **12** se caracterizó mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), cuyas imágenes se observan en la figura 75(a). Se obtienen esferas de sílice densa polidispersas, en las cuales se observan dos zonas diferenciadas de tamaños, tal y como se deduce del estudio de distribución de tamaño de partículas de la figura 75(b). Las nanopartículas de la zona 1, presentan un diámetro promedio de 147 ± 18 nm, mientras que las de la zona 2 de 329 ± 11 nm.

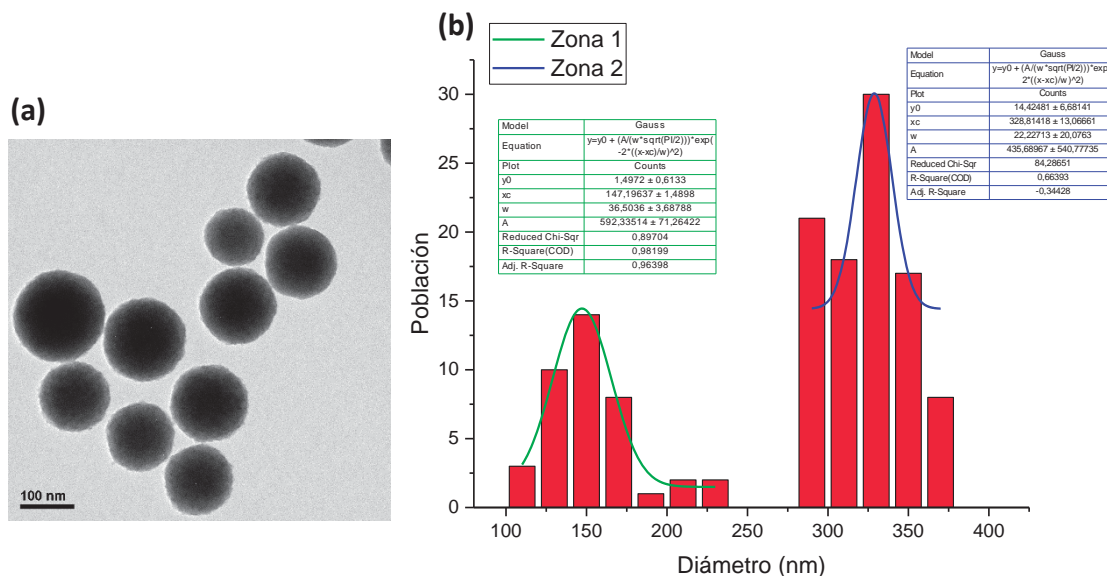


FIGURA 75

(a) Imagen TEM de la muestra **12**, (b) Histograma de distribución de tamaños de muestra **12**.

Al escalar en el reactor la muestra **12**, se obtienen nanopartículas esféricas de sílice de menor tamaño que las iniciales, con dos zonas también diferenciadas de tamaños. Las nanopartículas de la zona 1 presentan un rango de diámetros entre 75 y 150 nm, y las de la zona 2 de 209 ± 33 nm, tal y como se observa en las micrográficas de TEM de la figura 76(a) y en el histograma de distribución de tamaños de la figura 76(b).

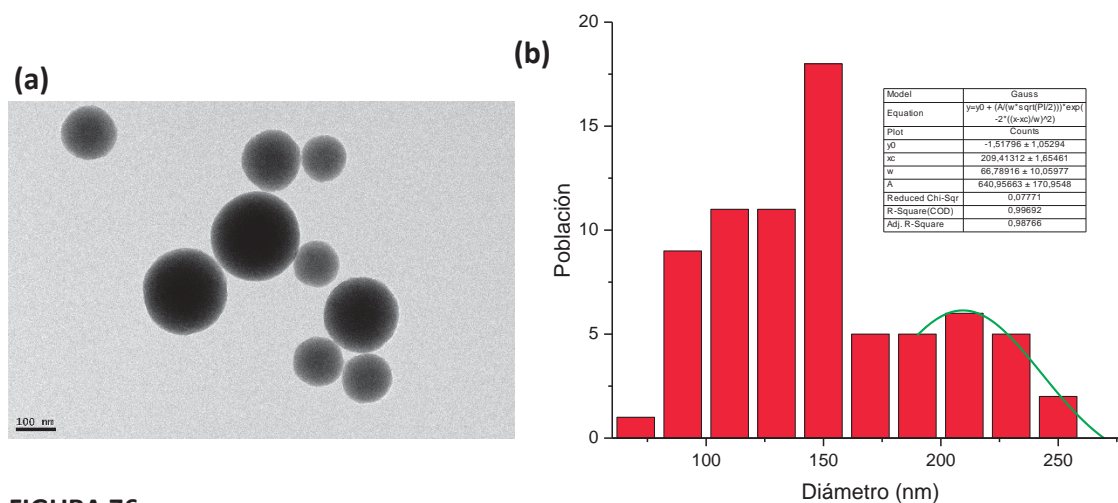


FIGURA 76

(a) Imagen TEM de la muestra **12** escalada, (b) Histograma de distribución de tamaños de muestra **12** escalada.

(b) Síntesis y caracterización de NSHM a partir de $sSiO_2$.

Una vez sintetizadas las esferas de sílice sólida (muestra **12**), se atacan con una disolución de carbonato de sodio 0,2 M (Na_2CO_3) en presencia de CTAB durante 24 horas a 35°C (ecuación 28). Una vez eliminado el CTAB por calcinación en mufla, se obtiene el sólido que se etiqueta como muestra **13**. El CTAB juega dos papeles, el primero como agente director de la estructura mesoporosa, y el segundo favoreciendo la disolución y condensación de los iones silicato presentes en el medio después de la hidrólisis lenta en medio básico de la sílice densa.



Ecuación 28

Las fotografías de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de la muestra **13** (figura 77(a)) reflejan el carácter poroso de la sílice después del ataque del carbonato de sodio, principalmente cerca de la superficie. El estudio de distribución de tamaños se muestra en la figura 77(b), donde se siguen diferenciando dos zonas de tamaños de nanopartículas. Las nanopartículas de la zona 1, presentan un diámetro promedio de 154 ± 12 nm, y la zona 2 de 326 ± 29 nm, es decir, mantienen prácticamente el mismo tamaño que la sílice sólida inicial empleada como plantilla.

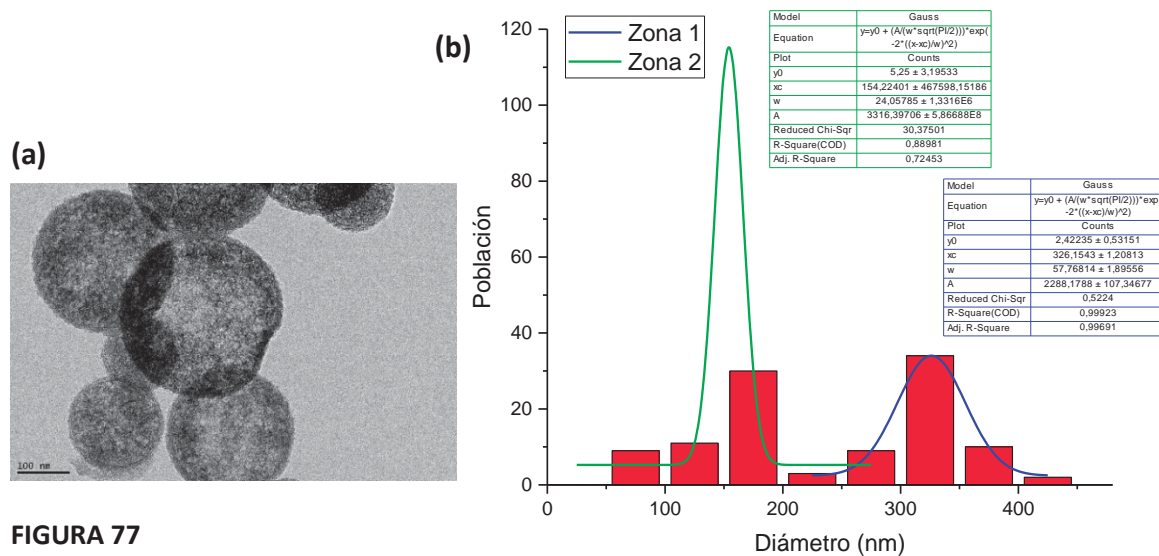


FIGURA 77

(a) Imagen TEM de la muestra **13**, (b) Histograma de distribución de tamaños de muestra **13**.

Si se parte de la muestra **12** escalada ($sSiO_2$), la muestra **13** obtenida después del ataque con Na_2CO_3 presenta esferas de sílice mesoporosa, pero también se observan esferas de sílice sólidas aisladas, tal y como se observa en la micrografía de TEM de la figura 78(a). Además, el diámetro de las esferas de sílice aumenta en las dos zonas de tamaños de nanopartículas que se distinguen, en la zona 1 presentan un diámetro promedio de 211 ± 46 nm, y en la zona 2 de 425 ± 15 nm, tal y como se observa en el histograma de la figura 78(b).

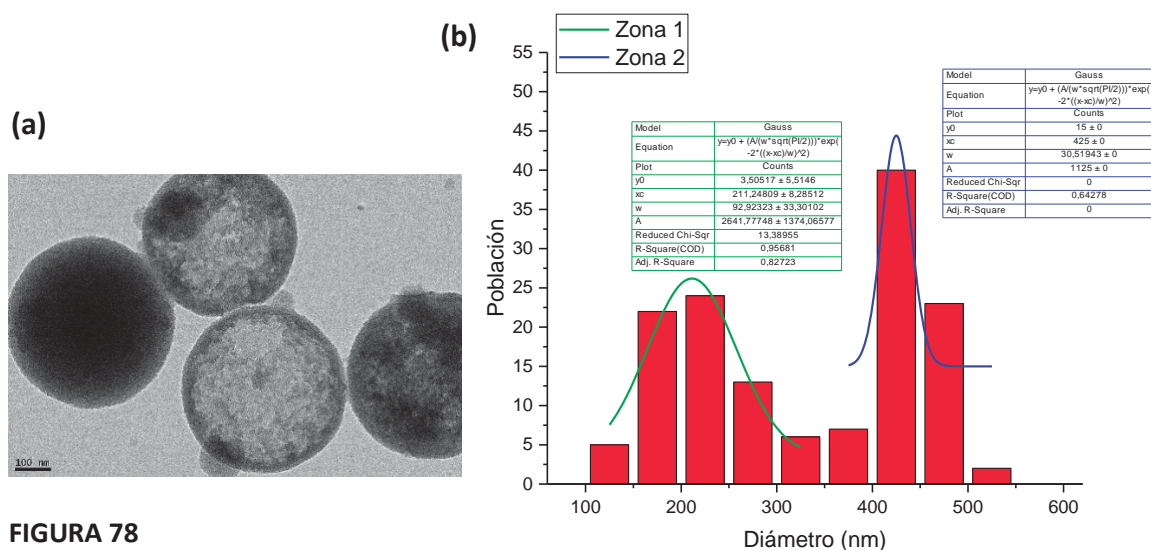


FIGURA 78

(a) Imagen TEM de la muestra **13** escalada, (b) Histograma de distribución de tamaños de muestra **13** escalada.

La superficie específica obtenida por adsorción de nitrógeno mediante el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) para la muestra **13** escalada es $22 \text{ m}^2/\text{g}$, un valor bastante bajo e incluso inferior al de la sílice comercial ($177 \text{ m}^2/\text{g}$). La isoterma de adsorción obtenida se representa en la figura 79(a), donde se observa un fuerte incremento de la adsorción a presiones relativas altas, lo que es un claro indicador de la presencia de macroporos, que se verifica mediante la representación de distribución de tamaño de poro representado en la figura 79(b).

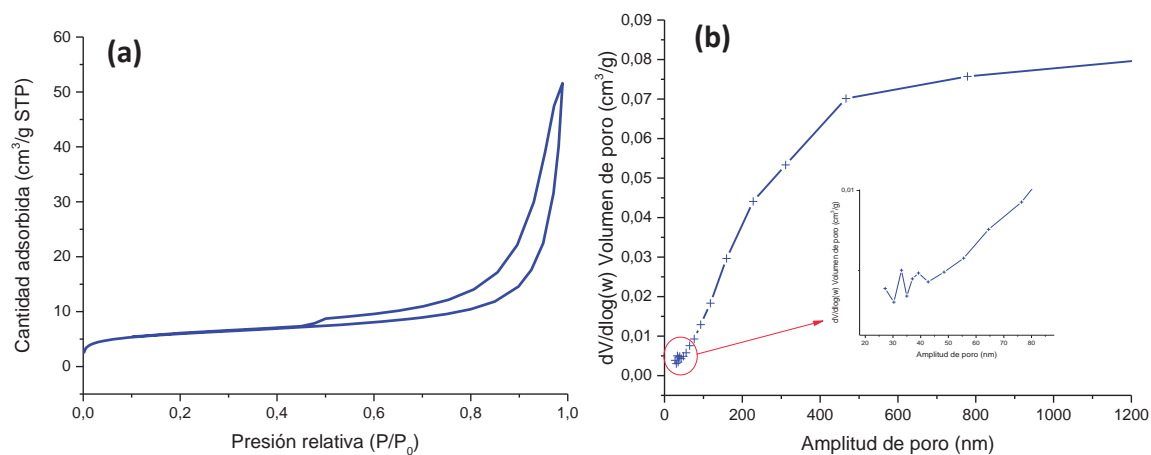


FIGURA 79

(a) *Isoterma de adsorción de nitrógeno de la muestra 13 escalada; (b) Esquema de distribución de tamaño de poro por BJH.*

Por lo tanto, a la vista de los resultados obtenidos al escalar la muestra, y con el fin de conseguir NSHM monodispersas con mayor superficie específica, se propuso estudiar cómo afectaría el cambio de las condiciones de reacción de la ecuación 28. En primer lugar, se aumentó el tiempo de reacción de 24 horas a 30, manteniendo el resto de condiciones de reacción iguales, obteniéndose la muestra **14**. A continuación, se aumentó la concentración de carbonato de sodio de 0,2M a 0,3M, manteniendo el resto de condiciones idénticas a la reacción inicial, obteniéndose la muestra **15**. En ambos casos se utiliza la muestra **12** escalada ($sSiO_2$) como plantilla. En la tabla 4 se muestra un resumen de las condiciones de reacción y las muestras obtenidas correspondientes.

TABLA 4

Muestras obtenidas para las diferentes condiciones de reacción siguiendo la ecuación 28.

Muestra	Tiempo (h)	[Na ₂ CO ₃] (M)
13	24	0,2
14	30	0,2
15	24	0,3

El análisis de las micrografías tomadas mediante Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) de las muestras **14** y **15** se muestra en la figura 80. La muestra **14** presenta esferas de sílice con núcleo hueco y capa mesoporosa, mientras que en la muestra **15**, la mayor parte de la muestra está formada por esferas mesoporosas no huecas, pero en ambas se observan algunas esferas de sílice densa. En la figura 81 se muestran los histogramas de distribución de tamaños para ambas muestras, distinguiéndose dos zonas de tamaños de nanopartículas en las dos muestras. En la muestra **14**, las esferas de la zona 1 presentan un diámetro promedio de 125 ± 30 nm, y en la zona 2 van desde 250 hasta los 400 nm. En la muestra **15**, la primera zona de tamaños presenta un diámetro promedio de 163 ± 45 nm, y la segunda de 325 ± 14 nm.

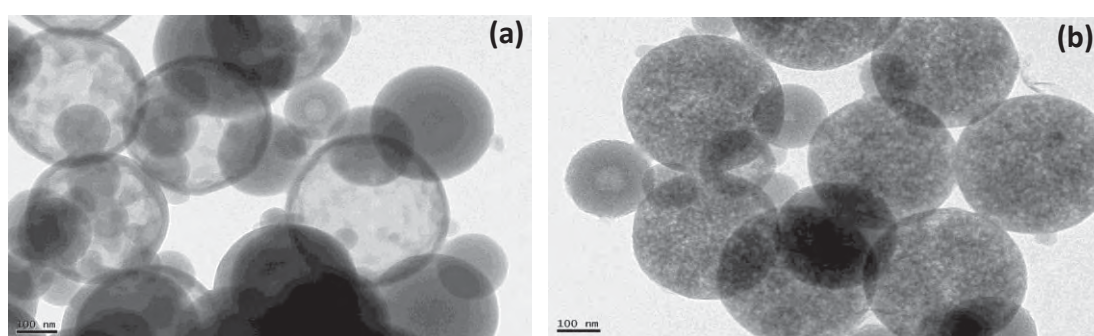


FIGURA 80

(a) Imagen TEM de la muestra **14**, (b) Imagen TEM de la muestra **15**.

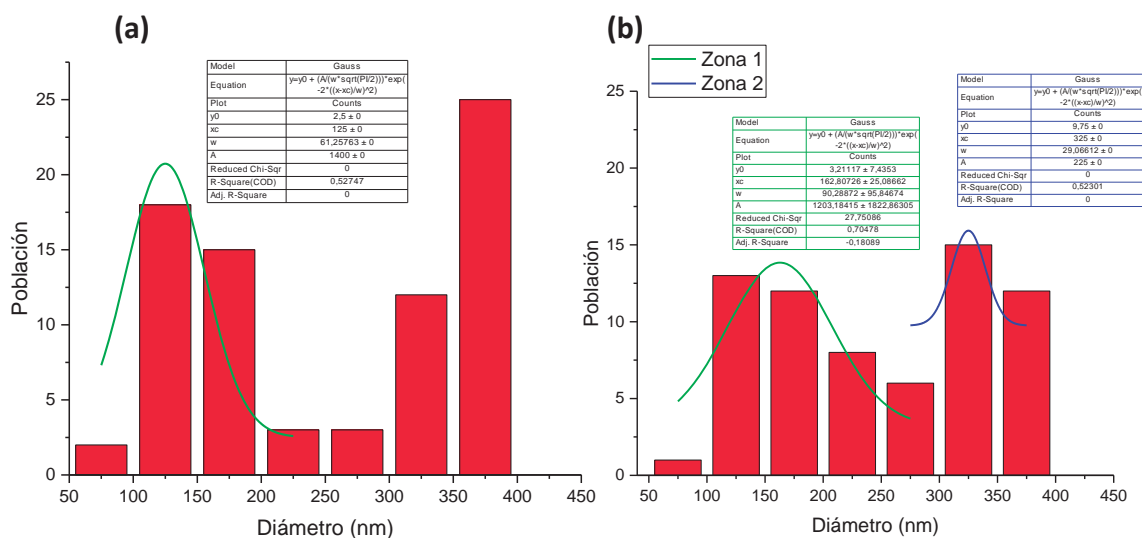


FIGURA 81

Histograma de distribución de tamaños de las muestras (a) 14 y (b) 15.

La isoterma de adsorción de nitrógeno de las muestras **14** y **15** se representa en la figura 82(a). En ambas muestras se observa un incremento de la adsorción a presiones relativas altas, lo que indica la posible presencia de macroporos, lo que se verifica con la distribución de tamaño de poro representado en la figura 82(b), en la que se ve gran diversidad de tamaños de poros, dentro del rango de los mesoporosos (2-50 nm) y macroporosos (>50 nm). La superficie específica se calcula mediante el método BET, para la muestra **14** es de 14 m²/g, y de 33,35 m²/g para la muestra **15**, por lo que solamente se ha conseguido mejorar la superficie específica ligeramente al aumentar la concentración de carbonato de sodio. El volumen de poro obtenido para ambas muestras es muy bajo siendo para la muestra **14** de 0,06 cm³/g y para la muestra **15** de 0,15 cm³/g, es decir, ambas muestras presentarán poca capacidad de adsorción de moléculas en el interior de sus poros.

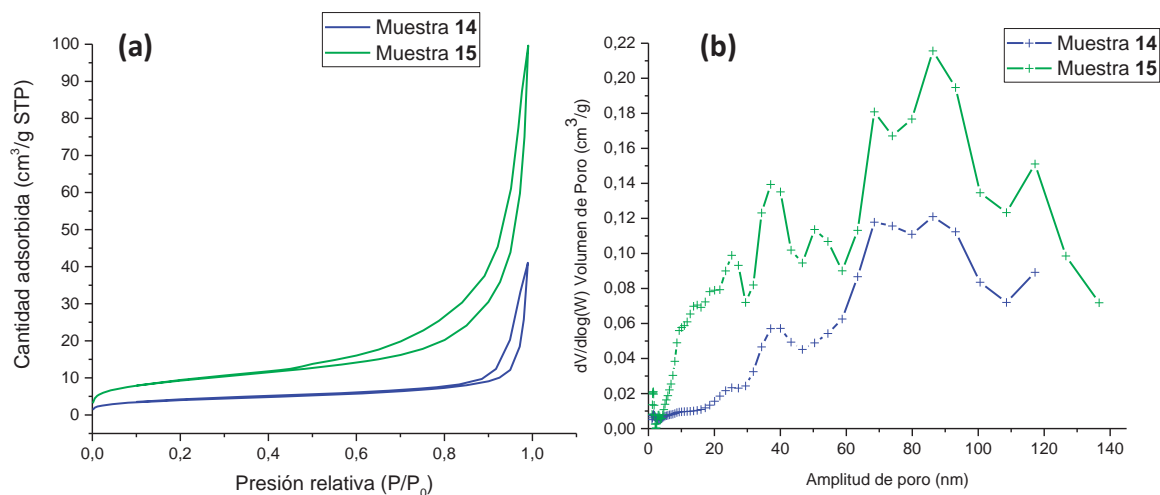


FIGURA 82

(a) *Isotermas de adsorción de muestras 14 y 15, (b) Esquema de distribución de tamaño de poro muestras 14 y 15.*

En conclusión, empleando sílice sólida como plantilla para la obtención de NSHM se consiguen muestras de esferas de sílice mesoporosa polidispersas junto con sílice sólida tras el ataque por carbonato de sodio. Las muestras obtenidas al escalar, presentan baja superficie específica y volumen de poro, y son poco reproducibles incluso variando las condiciones de reacción.

En cualquier caso, las muestras **14** y **15** se funcionalizaron con los mismos compuestos que las anteriores muestras, con el fin de mejorar su dispersión en el caucho y, por tanto, sus propiedades mecánicas y físicas finales.

(a) Funcionalización con tetrasulfuro de bis[3-(trietoxisilil)propilo] (TESPT).

Así, la funcionalización con TESPT de las muestras **14** y **15** se realizó bajo las mismas condiciones que en las anteriores muestras (relación 5:3 con respecto a la sílice). Las muestras obtenidas después del proceso de funcionalización que se describe en la ecuación 29, se etiquetaron como **14/TESPT** y **15/TESPT**.



Ecuación 29

Para confirmar la funcionalización con TESPT de las muestras **14** y **15** se realiza la caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR). En la figura 83 se observan los espectros de las muestras **14/TESPT** y **15/TESPT**, en los cuales, al ampliar se puede ver la banda de intensidad muy débil a 2970 cm^{-1} correspondientes a los grupos CH_2 del TESPT.

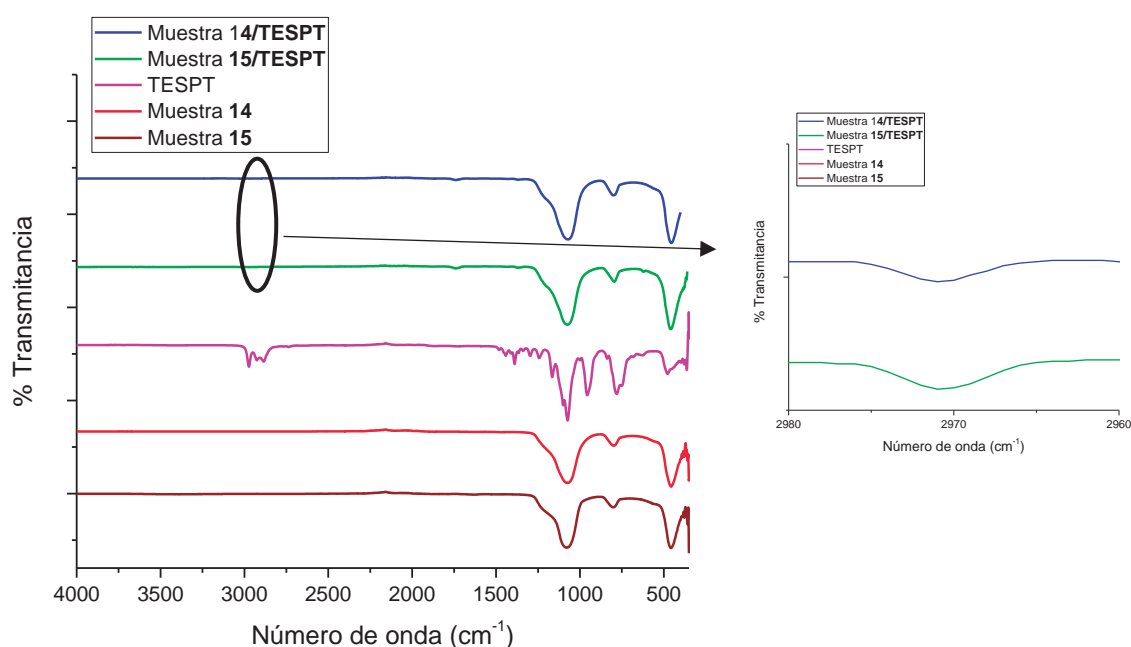


FIGURA 83

Comparación espectros FTIR de las muestras **14** y **15** con **14/TESPT**, **15/TESPT** y TESPT.

En la figura 84 se observan las imágenes TEM de las muestras **14/TESPT** (a) y **15/TESPT** (b). En ambas muestras se mantiene la morfología de la muestra inicial de sílice después de la funcionalización con TESPT. Además, en ambos casos las partículas de sílice se encuentran más aglomeradas, siendo más evidente en la muestra **15/TESPT**.

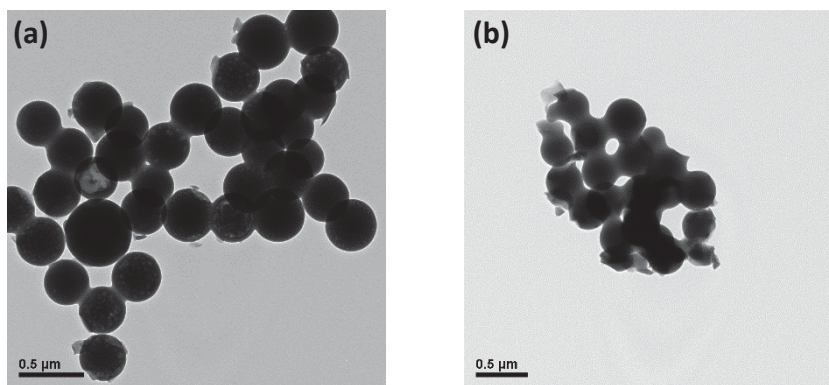
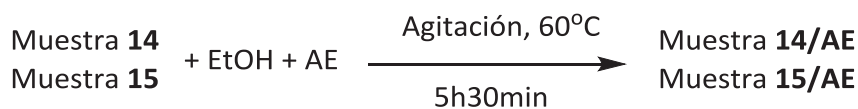


FIGURA 84

(a) Imagen TEM de la muestra **14/TESPT**, (b) Imagen TEM de la muestra **15/TESPT**.

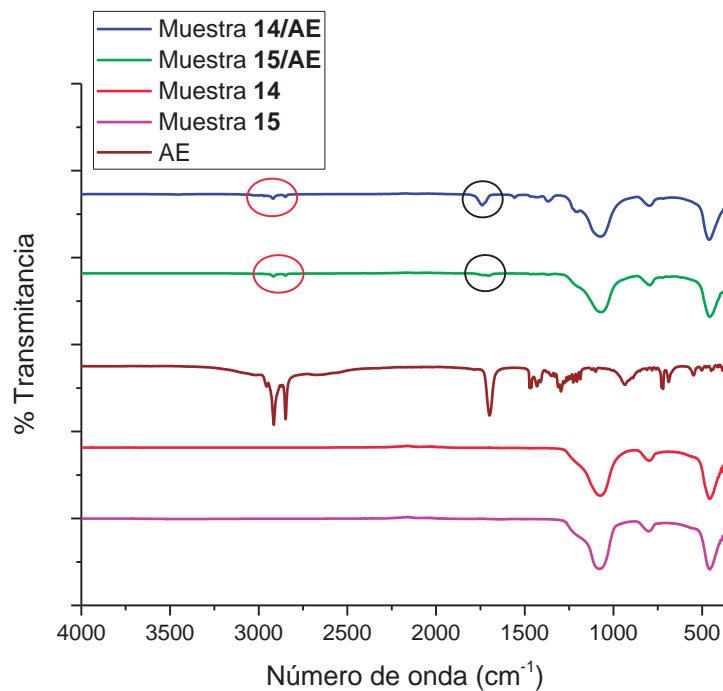
(b) Funcionalización con ácido esteárico (AE).

En este caso, la funcionalización de las muestras **14** y **15** se vuelve a realizar con el mismo proceso utilizado para el AE, pero, empleando únicamente una carga del 15% en peso para funcionalizar ambas muestras (ecuación 30).



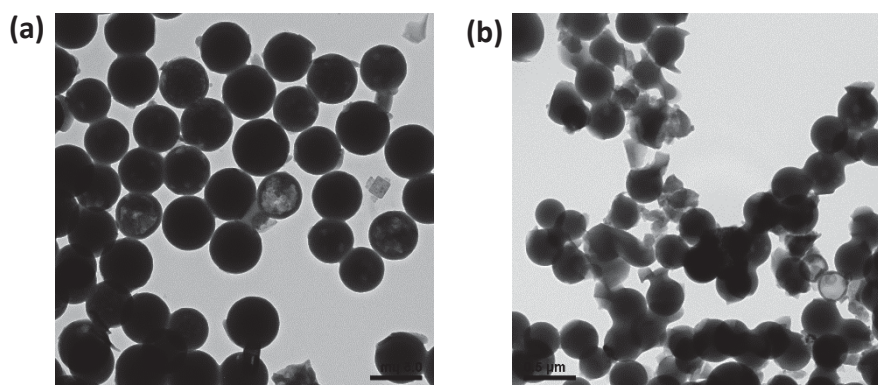
Ecuación 30

En la figura 85 se muestran los espectros de FTIR de las muestras **14/AE** y **15/AE**, en los cuales se observan las bandas características del AE, a 1730 cm^{-1} la asociada al grupo carboxilo y a 2850 y 2920 cm^{-1} las de los enlaces C-H, por lo tanto, se asegura la presencia de AE en las dos muestras.

**FIGURA 85**

Comparación espectros FTIR de las muestras 14 y 15 con 14/AE, 15/AE y AE.

La caracterización mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de las muestras **14/AE** y **15/AE** se presentan en la figura 86. Se puede observar en ambas muestras como las nanopartículas tienden a agregarse debido, probablemente, a las interacciones débiles de tipo van der Waals entre las cadenas alquílicas del ácido esteárico.

**FIGURA 86**

(a) Imagen TEM de la muestra 14/AE, (b) Imagen TEM de la muestra 15/AE.

(c) Funcionalización con cloruro de poli-dimetildialilamonio (PDDA).

La funcionalización con PDDA de las muestras **14** y **15** se realizó en las mismas condiciones que las muestras anteriores, es decir, añadiendo un 33% en peso de PDDA, obteniéndose las muestras **14/PDDA** y **15/PDDA** (ecuación 31).



Ecuación 31

El espectro de FTIR de las muestras **14/PDDA** y **15/PDDA** se muestran en la figura 87. En el espectro de la muestra **15/PDDA** se observa la banda del enlace N-C a 1740 cm^{-1} del PDDA de muy baja intensidad, por lo que se puede confirmar la funcionalización de las muestras **15**, sin embargo, en la muestra **14/PDDA** al ampliar se observa la banda del PDDA muy débil.

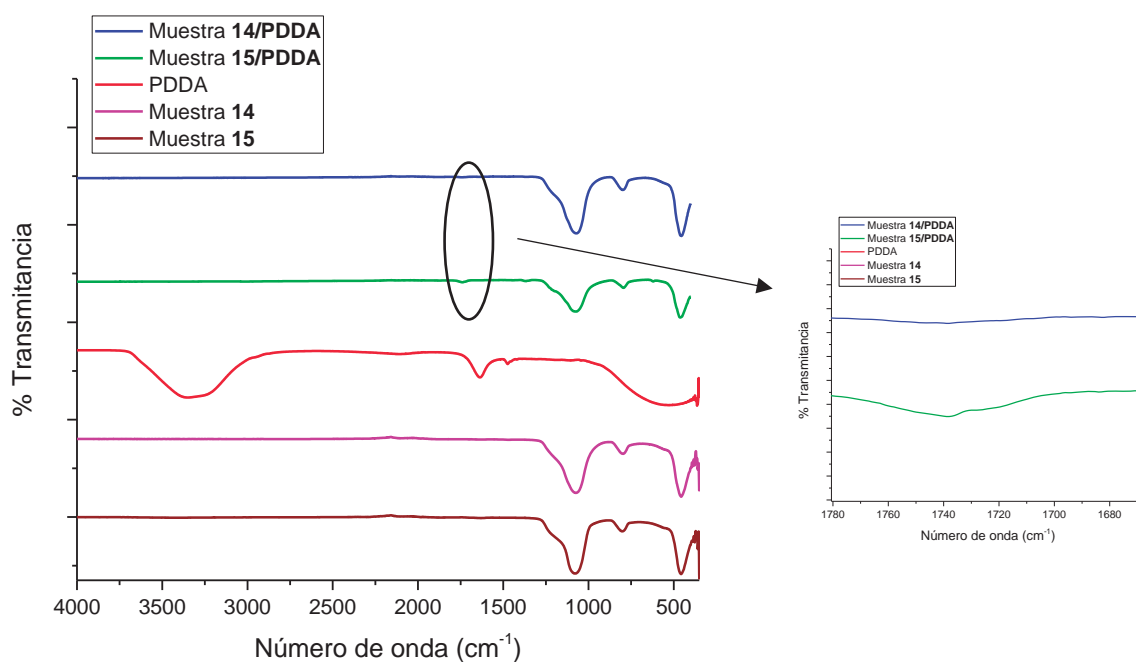


FIGURA 87

Comparación espectros FTIR de las muestras **14** y **15** con **14/PDDA**, **15/PDDA** y **PDDA**.

La caracterización mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de las muestras **14/PDDA** y **15/PDDA** se representa en la figura 88. En las micrografías se observa como las esferas se agregan entre ellas, debido a la interacción de PDDA entre diferentes nanopartículas de sílice.

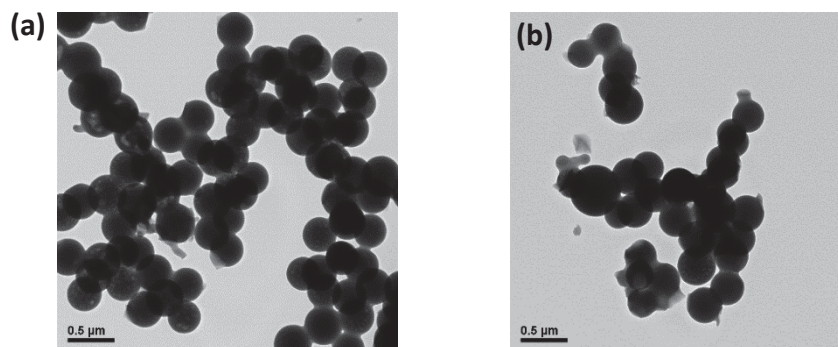
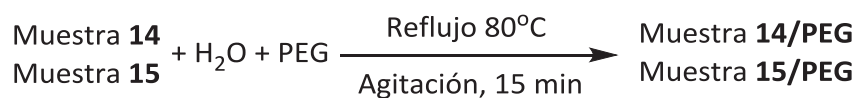


FIGURA 88

(a) Imagen TEM de la muestra **14/PDDA**, (b) Imagen TEM de la muestra **15/PDDA**.

(d) Funcionalización con polietilenglicol (PEG).

En este caso, las muestras **14** y **15** se funcionalizaron con un 10% en peso de polietilenglicol (PEG) siguiendo el mismo procedimiento que en muestras anteriores (ecuación 32), con el fin de conseguir una mejor dispersión de las mismas en la matriz polimérica.



Ecuación 32

Al caracterizar las muestras **14/PEG** y **15/PEG** por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), se verificó la funcionalización con PEG de las muestras, al observarse las bandas a 2875 cm^{-1} correspondiente a los modos de vibración del enlace C-H y varias bandas entre 1460 y 1350 cm^{-1} correspondientes a los grupos CH_2 ,

junto a la banda característica de la sílice del modo de vibración O-Si-O a 1060 cm^{-1} (figura 89).

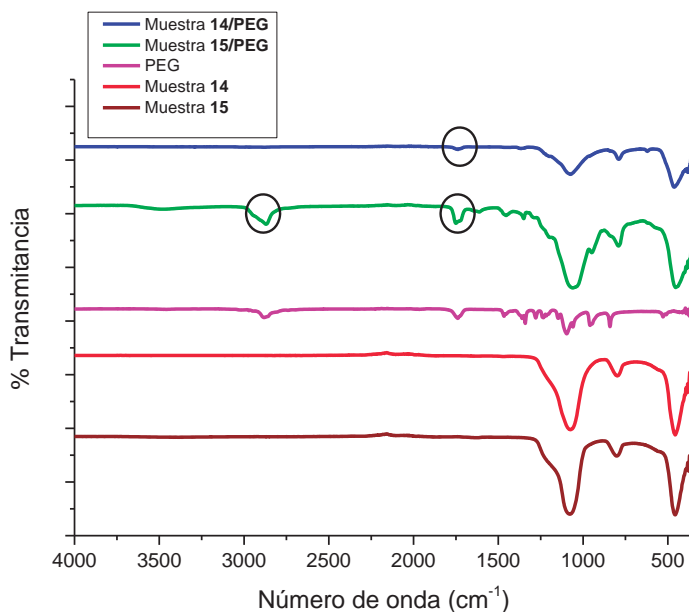


FIGURA 89

Comparación espectros FTIR de las muestras 14 y 15 con 14/PEG, 15/PEG y PEG.

Las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para las muestras **14/PEG** y **15/PEG** se muestran en la figura 90. En ambas muestras se sigue viendo la naturaleza mesoporosa de la sílice. Sin embargo, las nanopartículas se han agregado notablemente al funcionalizar con PEG, debido probablemente a la formación de enlaces de hidrógeno entre los oxígenos del PEG con los grupos hidroxilo de la sílice.

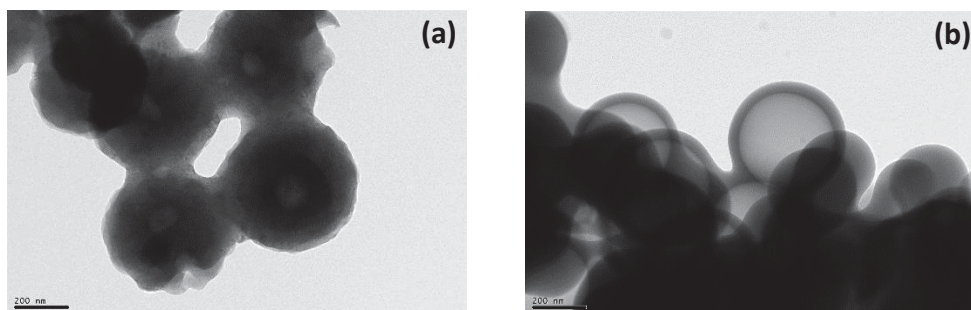


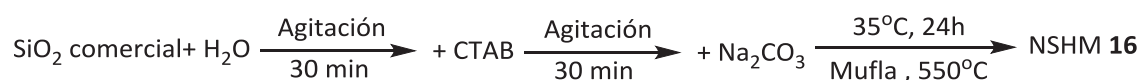
FIGURA 90

(a) Imagen TEM de la muestra 14/PEG, (b) Imagen TEM de la muestra 15/PEG.

1.3.2.3.- Síntesis de NSHM empleando SiO_2 comercial como plantilla.

Como se ha expuesto en el apartado anterior, mediante el ataque básico por carbonato de sodio (Na_2CO_3) a sílice sólida en disolución en presencia de CTAB, se logra generar mesoporosidad en la sílice. De esta forma, se propuso el empleo de la sílice comercial, empleada en la industria del calzado, como plantilla, para poder mejorar las propiedades mecánicas del caucho. La sílice comercial está formada por partículas amorfas pequeñas muy aglomeradas, y tiene una superficie específica de $177 \text{ m}^2/\text{g}$.

Se siguió el mismo procedimiento que el descrito anteriormente, es decir, disolviendo la sílice comercial en agua destilada y añadiendo CTAB que actúa como surfactante y, posteriormente, carbonato de sodio. La reacción se mantuvo durante 24 horas a 35°C y finalmente el CTAB se eliminó en mufla a 550°C , obteniendo así la muestra **16** (ecuación 33).



Ecuación 33

En la figura 91 se muestran las micrografías de la caracterización por TEM de la muestra **16** y de la sílice comercial. La sílice comercial es un aglomerado de partículas muy pequeñas de sílice sin morfología definida. Así, en la muestra **16** sintetizada no se puede llegar a observar si se ha generado mesoporosidad, pero las partículas se encuentran algo menos agregadas que en la muestra comercial.

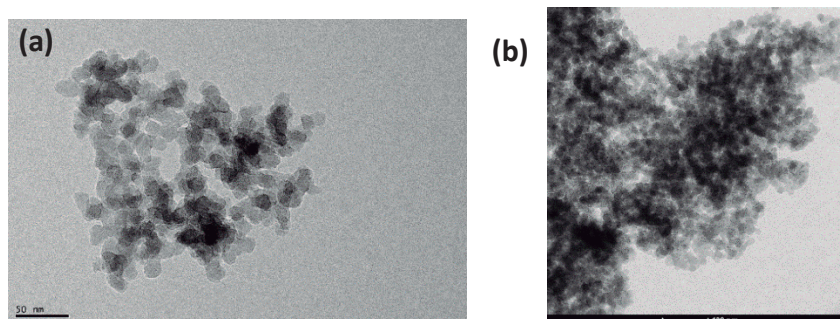


FIGURA 91

(a) Imagen TEM de la muestra **16**, (b) Imagen TEM de la SiO_2 comercial.

La isoterma de adsorción de nitrógeno de la muestra **16** y de la sílice comercial se representan en la figura 92(a), en ambas muestras se observa que la adsorción de nitrógeno se produce a presiones relativas altas, lo que indica que en ambas muestras hay presentes macroporos. Esto se confirma en la figura 92(b), ya que en ambas sílices se ve la misma distribución de tamaño de poros, presentando mesoporos de 25 y 37 nm, pero también macroporos, que corresponderán a los huecos que se forman entre las partículas agregadas, como se observa en las imágenes de TEM de la figura 91 para ambas muestras. La superficie específica de la SiO₂ comercial es de 177 m²/g, mientras que la de la muestra **16** disminuye a 108 m²/g. El volumen de poro prácticamente no varía, siendo el de la sílice comercial 1,09 cm³/g y el de la muestra **16** es 1,01 cm³/g.

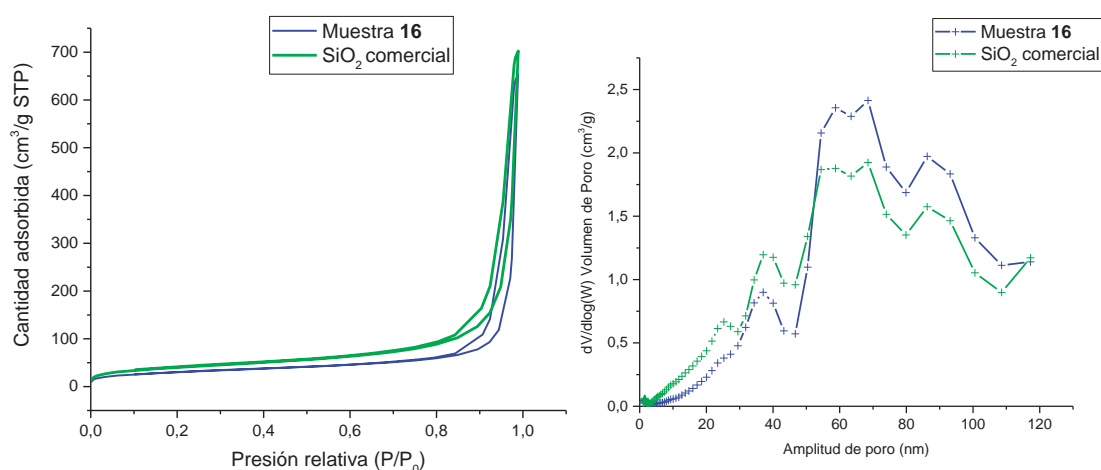


FIGURA 92

(a) *Isotermas de adsorción de muestra 16 y SiO₂ comercial, (b) Esquema de distribución de tamaño de poro muestra 16 y SiO₂ comercial.*

Por lo tanto, no se puede asegurar la generación de mesoporosidad en la sílice comercial tras ser atacada por carbonato de sodio. Sin embargo, la muestra **16** presenta menor aglomeración de las partículas que la sílice comercial, tal y como se ha visto en las imágenes de TEM de la figura 91, lo que puede mejorar la dispersión de la sílice en la matriz polimérica.

En resumen, en este apartado se han sintetizado diferentes NSHM a partir de los dos métodos principales de síntesis, método de plantilla “blanda” y “dura”. Mediante el método de plantilla “blanda” se han logrado dos muestras por el procedimiento de emulsión, con mejores resultados cuando se emplea un disolvente adicional para estabilizar las gotas de TEOS en disolución en lugar de realizar dilución. Mediante el método de plantilla “dura” se han empleado dos plantillas para la síntesis de NSHM. Cuando se emplea carbonato de calcio el escalado no es posible, al presentar problemas de eliminación de la plantilla, mientras que con sílice sólida como plantilla se obtienen muestras de sílice muy polidispersas con baja superficie específica al escalar. Por lo tanto, son más satisfactorios los resultados empleados con el método de plantilla “blanda”, al obtener NSHM monodispersas, con alta superficie específica, y reproducibles al escalar. Además, presentan la ventaja de no necesitar una síntesis previa de la plantilla sólida, ya que las propias gotas de TEOS con surfactante actúan como plantillas para el crecimiento de la capa mesoporosa.

Asimismo, se ha funcionalizado con diferentes compuestos la superficie de las muestras de NSHM que han podido escalarse en el laboratorio, con el fin de comprobar cómo influye en el mezclado con el caucho y en las propiedades finales de la goma vulcanizada que se describirá en el siguiente capítulo.

1.4 MODIFICACIÓN Y FUNCIONALIZACIÓN DE NANOARCILLAS COMERCIALES.

Las nanoarcillas son otro tipo de silicatos de tamaño nanométrico, con estructuras laminares que pueden ser químicamente modificadas para hacerlas compatibles con polímeros orgánicos. Por este motivo, nos propusimos también la utilización de dos arcillas comerciales, la montmorillonita y la halloysita, para sustituir a la sílice comercial en el caucho, tanto en su forma natural como modificadas o funcionalizadas.

A continuación, se mostrarán los procedimientos que se han llevado a cabo para su exfoliación y funcionalización con diferentes compuestos para las dos arcillas.

1.4.1.- Modificación y funcionalización de Montorillonita.

La montmorillonita es un silicato cuya fórmula química es $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Su estructura se basa en una lámina central de óxido e hidróxidos de aluminio y magnesio coordinados octaédricamente, la cual está rodeada por dos capas externas formadas por óxido de silicio coordinados tetraédricamente (figura 93).^[52] Además, esta estructura laminar puede verse claramente en la micrografía de TEM de la figura 94.

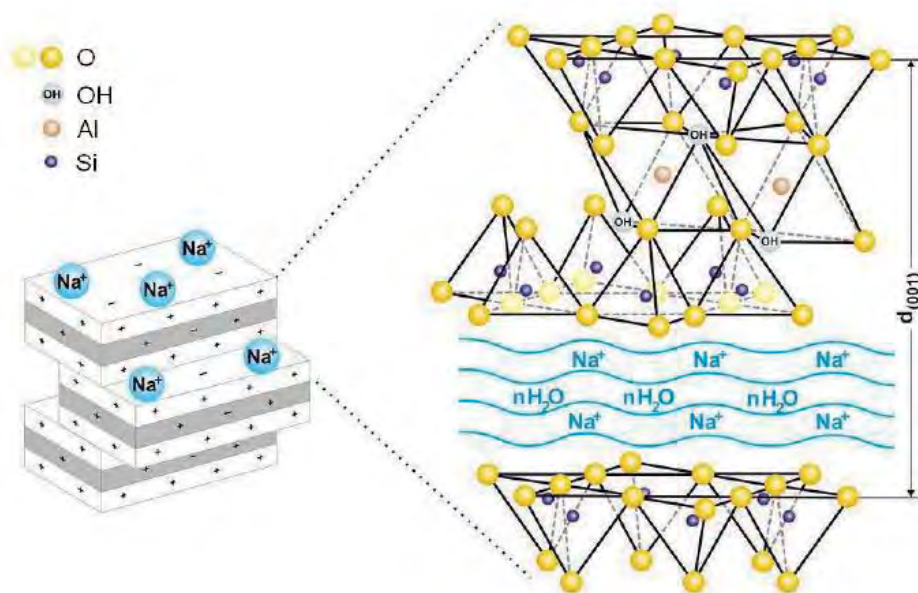


FIGURA 93

Estructura de la montmorillonita.

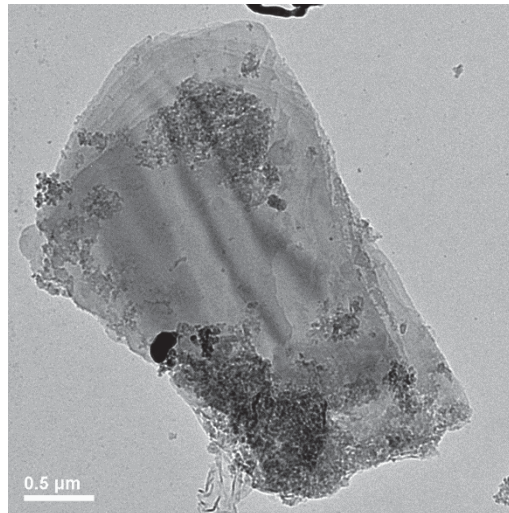


FIGURA 94

Imagen TEM de la montmorillonita.

El intercambio de cationes interlaminares en la montmorillonita por sales de amonio cuaternarias, proporciona unas ventajas adicionales a la arcilla como su menor densidad, estabilidad térmica, mejor interacción con el caucho al hacerse más hidrofóbica, etc. Esto se debe a que se produce una exfoliación de las capas de la estructura de la montmorillonita al intercambiar un catión pequeño por otro de cadena orgánica larga.^[53–56]

Para la modificación de la montmorillonita se emplea cloruro de hexadecilamonio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$) previamente sintetizado. El proceso consiste primero en “hinchar” la arcilla en agua destilada al 10% en peso, es decir, separar las capas de la montmorillonita, adicionando después el cloruro de hexadecilamonio a la montmorillonita, lo que produce el intercambio de los cationes que se encuentran entre las láminas, tal y como se esquematiza en la figura 95.

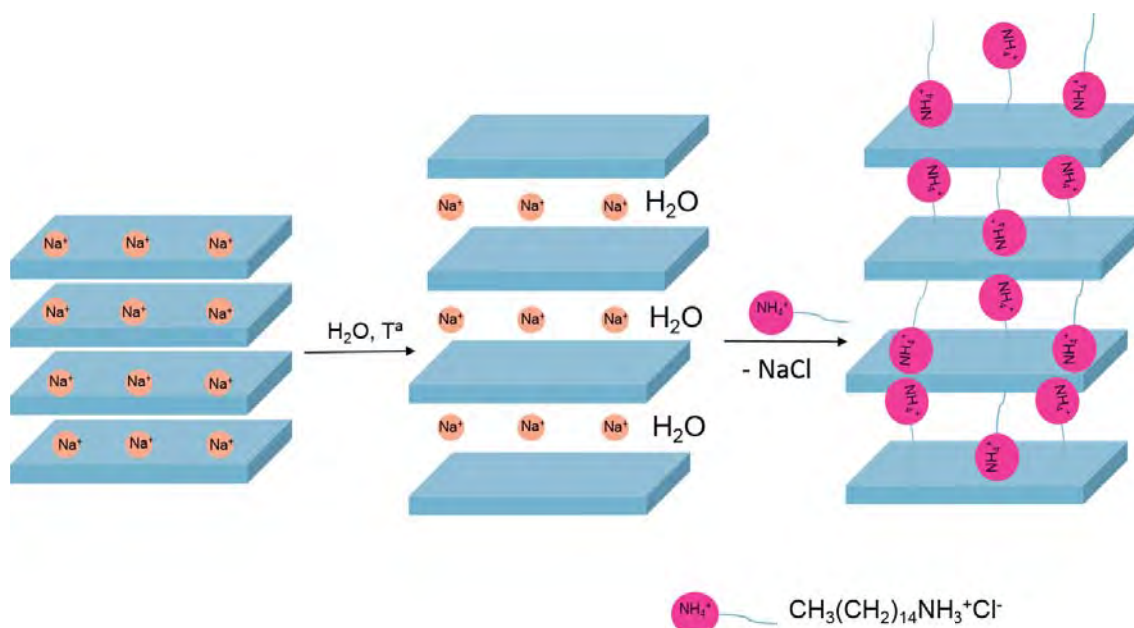
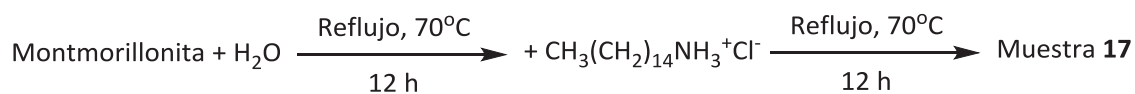


FIGURA 95

Esquema de modificación de la montmorillonita por cloruro de hexadecilamonio.

Así, la exfoliación de la montmorillonita en agua se lleva a cabo durante 12 horas a reflujo de 70°C, a continuación, se añade el cloruro de hexadecilamonio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$) que se mantiene durante otras 12 horas a reflujo (ecuación 34). Esta reacción se realiza con una relación 3:2 de la sal de amonio con respecto a la montmorillonita.



Ecuación 34

Los espectros de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) de la muestra **17** con montmorillonita y cloruro de hexadecilamonio, se representa en la figura 96. Así, se observan las bandas del cloruro de hexadecilamonio a 2858 y 2918 cm^{-1} en la muestra **17**, correspondientes al modo de vibración del grupo NH_3^+ . También aparece la banda a 1480 cm^{-1} , aunque con menor intensidad, correspondiente a los CH_2 de la sal de amonio. Asimismo, el modo de vibración del enlace O-Si-O a 1030 cm^{-1} característica de la montmorillonita se observa con alta intensidad en la muestra **17**.

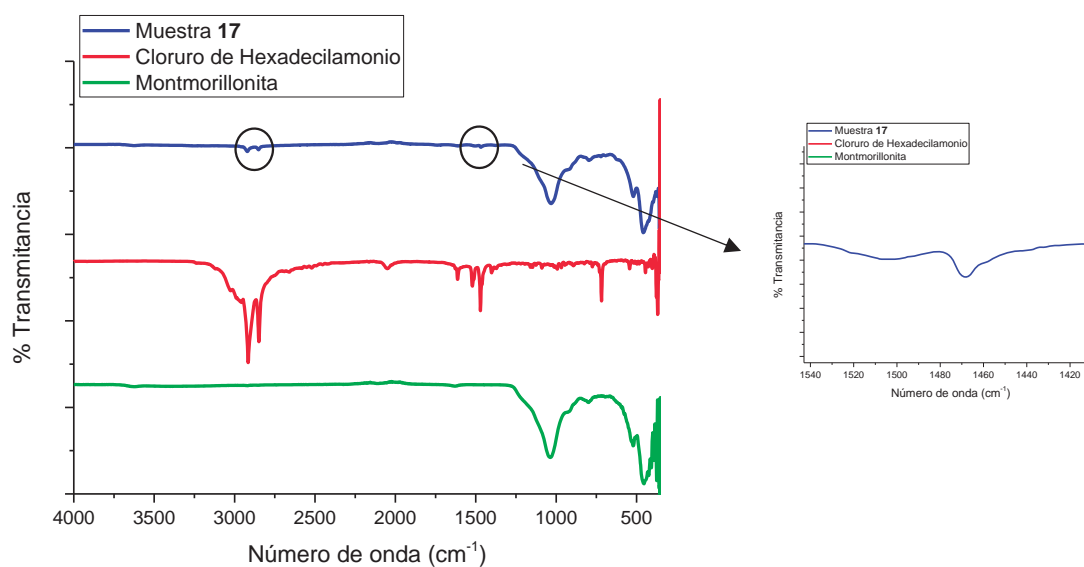


FIGURA 96

*Comparación espectros FTIR de la muestra **17** con cloruro de hexadecilamonio y montmorillonita.*

Al igual que con las muestras de NSM y NSHM, se funcionalizó la muestra **17** con los mismos compuestos, TESPT, ácido esteárico, PDDA y PEG, con el fin de estudiar cómo afectan a la dispersión de la montmorillonita en el SBR y en las propiedades finales del caucho.

(a) Funcionalización con tetrasulfuro de bis[3-(trietoxisilil)propilo] (TESPT).

Por lo tanto, la muestra **17** se funcionaliza con TESPT siguiendo el mismo procedimiento y condiciones que para las muestras anteriores. Así, a partir de la ecuación 35 se obtiene la muestra **17/TESPT**.



Ecuación 35

En la figura 97 se muestra el espectro de Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) de la muestra **17/TESPT**, al ampliar se puede ver la banda de intensidad muy débil a 1365 cm^{-1} correspondiente a los modos de vibración del grupo CH_2 del TESPT, lo que confirma la funcionalización de la muestra **17**.

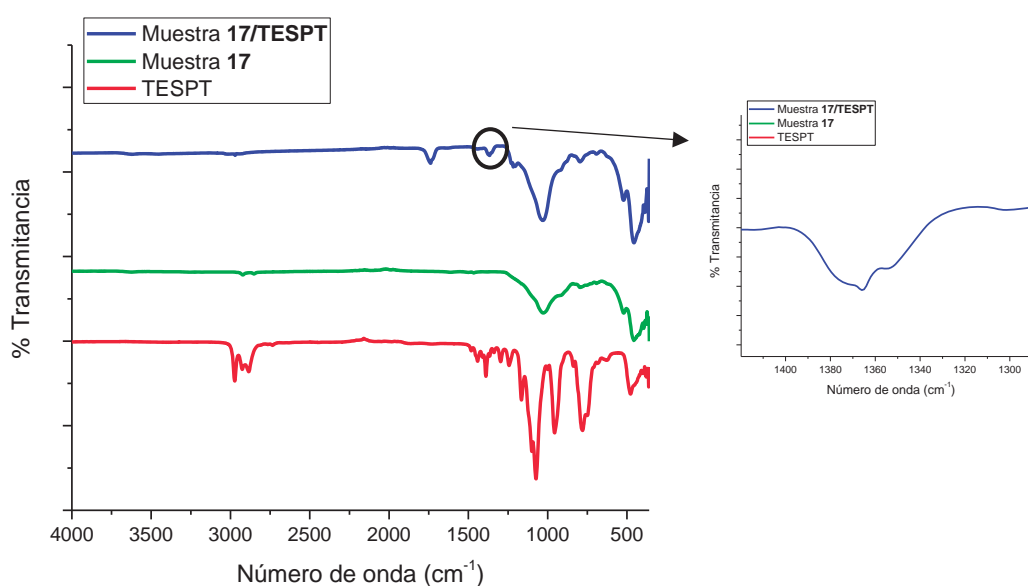
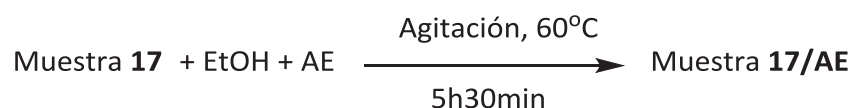


FIGURA 97

*Comparación espectros FTIR de las muestras **17** y **17/TESPT** con TESPT.*

(b) Funcionalización con ácido esteárico (AE).

La funcionalización con AE se realizó disolviendo la muestra **17** en etanol absoluto y añadiendo un 15% en peso de AE (ecuación 36). El sólido obtenido se etiqueta como **17/AE**.



Ecuación 36

La caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) de la muestra **17/AE** se observa en la figura 98, donde no se puede asegurar la presencia de AE en la muestra **17**. Esto se debe, a que tanto la banda a 1750 cm^{-1} característica del grupo carboxilo, como las bandas a 2860 y 2920 cm^{-1} de los enlaces C-H, se encuentran enmascaradas por las bandas de la montmorillonita modificada.

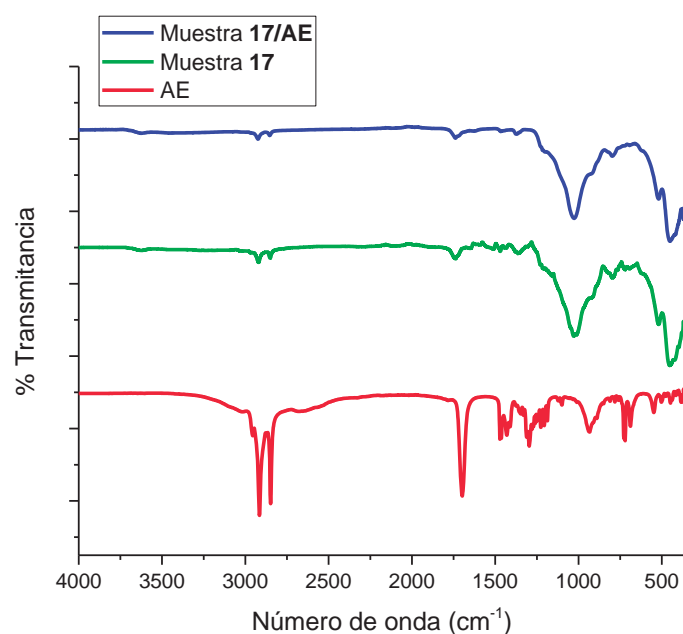


FIGURA 98

Comparación espectros FTIR de las muestras **17** y **17/AE** con AE.

(c) Funcionalización con cloruro de poli-dimetildialilamonio (PDDA).

Siguiendo el mismo procedimiento de funcionalización con PDDA que en el resto de muestras, añadiendo un 33% en peso de PDDA se obtiene la muestra **17/PDDA** (ecuación 37).



Ecuación 37

El espectro de Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) de la muestra **17/PDDA** confirma la funcionalización de la muestra **17**, ya que se observa la banda del enlace N-C del PDDA a 1745 cm^{-1} (figura 99).

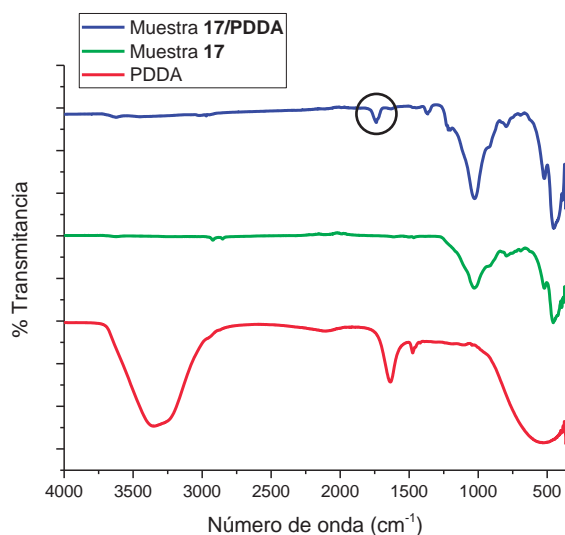


FIGURA 99

Comparación espectros FTIR de las muestras **17** y **17/PDDA** con PDDA.

(d) Funcionalización con polietilenglicol (PEG).

A partir de la muestra **17**, se funcionaliza con polietilenglicol (PEG), el cual se sitúa presumiblemente entre las láminas de la montmorillonita (figura 100). Se ha comprobado que la adición de PEG a la montmorillonita favorece la dispersión de las

mismas en el caucho NBR, del mismo modo que aumenta ligeramente la resistencia a la tracción del caucho final sin afectar al alargamiento.^[32] El PEG actúa como agente dispersante favoreciendo la intercalación de las cadenas hidrofóbicas del polímero entre la estructura del silicato hidrófilo de forma que se mejora la homogeneización de la arcilla. Además, el uso de PEG tiene la ventaja adicional de que forma parte del proceso de vulcanización aumentando la densidad de reticulación del caucho.

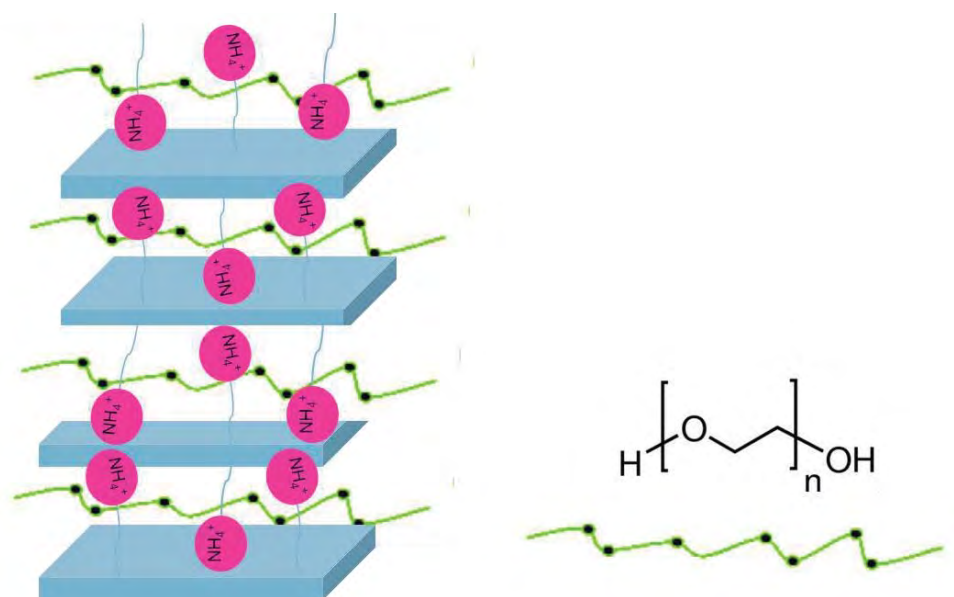
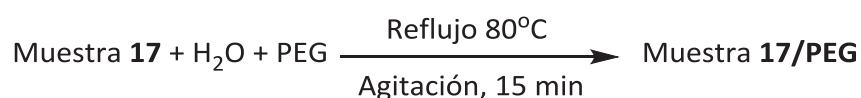


FIGURA 100

Esquema de intercalación del PEG entre las láminas de la montmorillonita modificada.

Por todo esto, se llevó a cabo la funcionalización de la muestra **17** con un 5% en peso de PEG. El sólido obtenido tras mantener la disolución acuosa a reflujo a 80°C durante 15 minutos se etiqueta como muestra **17/PEG** (ecuación 38).



Ecuación 38

El estudio mediante Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) de la muestra **17/PEG** nos revela la presencia de la molécula PEG, al observarse

las bandas de poca intensidad entre 1315 y 1540 cm^{-1} correspondientes a los modos de vibración del grupo CH_2 , tal como se observa en la figura 101.

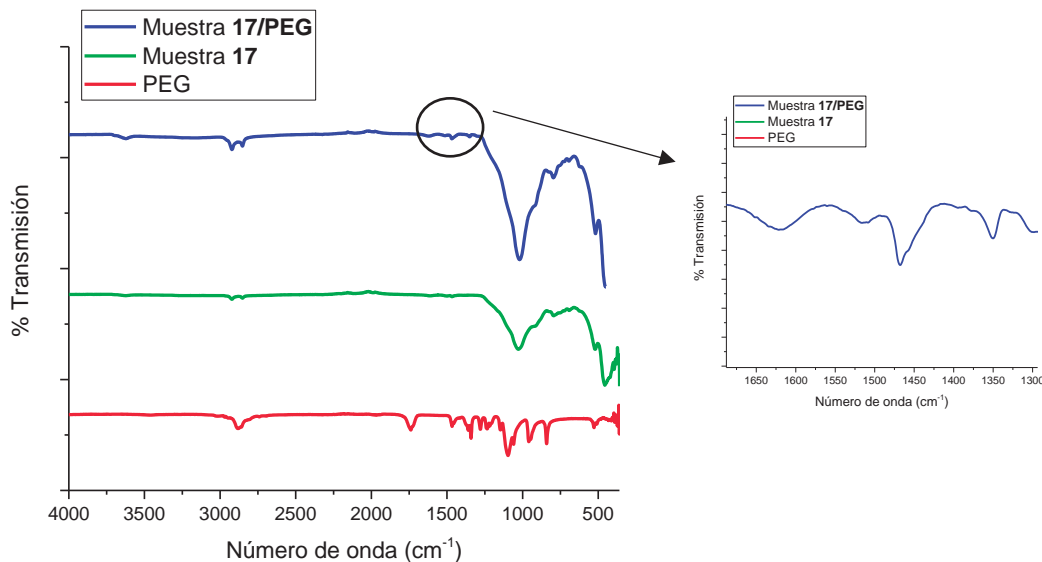


FIGURA 101

Comparación espectros FTIR de las muestras 17 y 17/PEG con PEG.

1.4.2.- Funcionalización de Halloysita.

La halloysita es un aluminosilicato con fórmula química $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, que se dispone en forma de tubos laminares. Estas estructuras tubulares suelen tener una longitud de 1-15 μm y un diámetro interno de 10-150 nm, y están formados por láminas separadas por moléculas de agua (figuras 102 y 103).^[18] Gracias a su estructura, que presenta una alta relación longitud/diámetro, permite una buena interacción halloysita-polímero, por lo que se emplea como carga en diferentes polímeros para mejorar sus propiedades mecánicas.^[57-59]

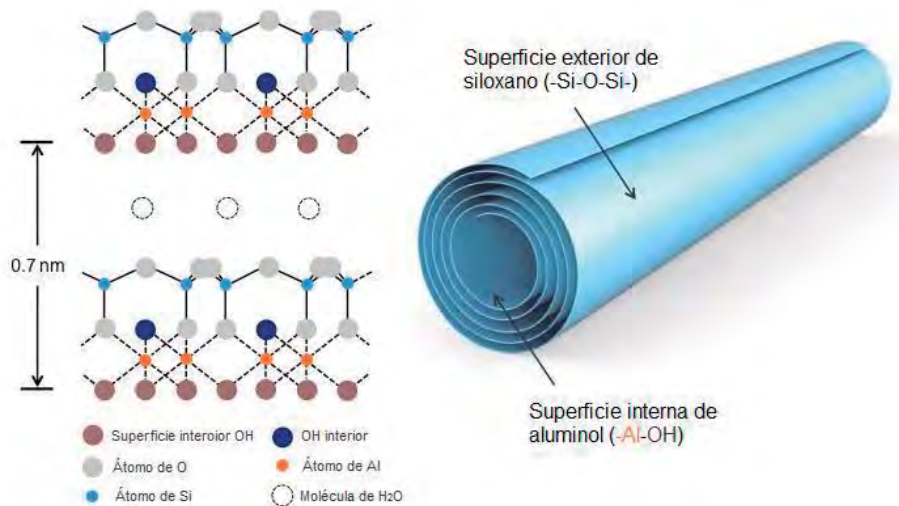


FIGURA 102

Estructura de la halloysita.

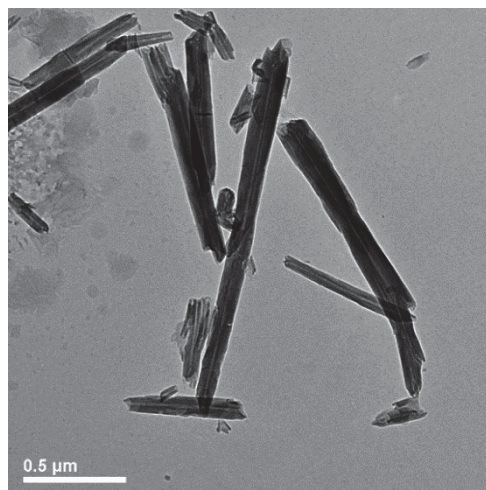


FIGURA 103

Imagen TEM de la halloysita.

(a) Funcionalización con tetrasulfuro de bis[3-(trietoxisilil)propilo] (TESPT)

La adición de un agente de acoplamiento tipo silano como TESPT, mejora la dispersión de las arcillas en la matriz polimérica. Así, Rooj y colaboradores mejoraron el alargamiento y la resistencia a la tracción del caucho natural al cambiar la sílice

comercial por halloysita y añadiendo TESPT directamente a la mezcla de aditivos para la vulcanización.^[18]

Por lo tanto, a la vista de los antecedentes, se propuso el empleo de halloysita comercial funcionalizándola previamente con TESPT. De esta forma, se lograría una mayor compatibilidad de la halloysita con el SBR, ya que al presentar grupos hidroxilo en su superficie tiende a aglomerarse, y por tanto a dispersarse peor en el polímero.

La muestra **18/TESPT** se obtiene disolviendo halloysita en etanol y añadiendo un 7,5% de TESPT (cantidad equivalente a la que se añade directamente al caucho, que se expondrá en el capítulo 2) y empleando cloruro de estaño (II) como catalizador. La reacción se lleva a cabo durante 48 horas a 60°C (ecuación 39).



Ecuación 39

La caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) de la muestra **18/TESPT** se representa en la figura 104, donde se observan las bandas características del TESPT correspondientes a los grupos CH₂ a 2908 y 2980 cm⁻¹, confirmando la presencia de esta molécula en la muestra.

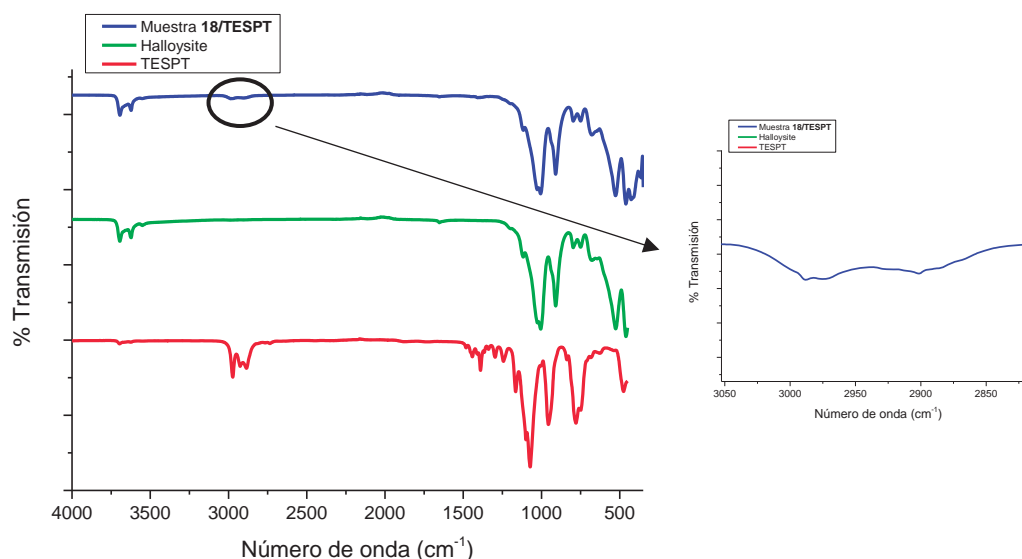
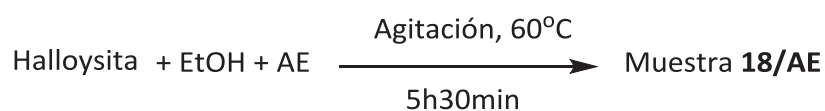


FIGURA 104

Comparación espectros FTIR de la muestra **18/TESPT** con halloysita y TESPT.

(b) Funcionalización con ácido esteárico (AE).

El procedimiento seguido para la funcionalización de halloysita con AE es el mismo que para las muestras anteriores, empleando un 15% en peso de AE. Así, la muestra **18/AE** se consigue siguiendo la ecuación 40.



Ecuación 40

La funcionalización de la muestra **18/AE** se confirma mediante la caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) (figura 105). En el espectro se observan las bandas características del AE, a 1736 cm^{-1} la asociada al grupo carboxilo y a 2856 y 2926 cm^{-1} las de los enlaces C-H.

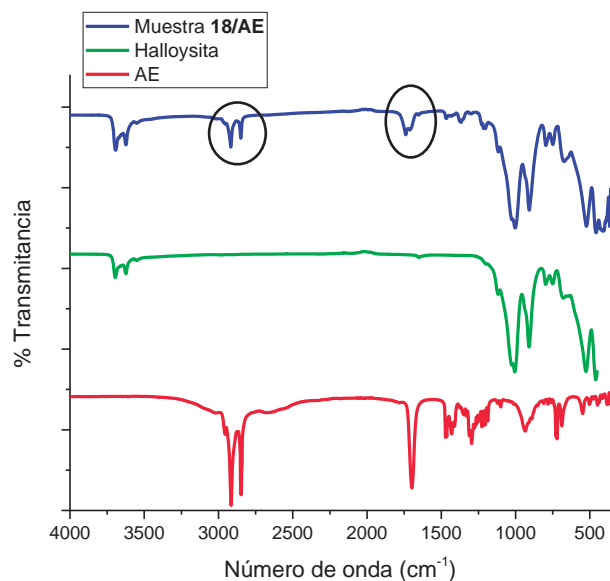


FIGURA 105

Comparación espectros FTIR de la muestra **18/AE** con halloysita y AE.

(c) Funcionalización con cloruro de poli-dimetildialilamonio (PDDA).

La funcionalización de halloysita con PDDA se realizó del mismo modo que en las muestras anteriores, disolviendo halloysita en agua destilada y añadiendo un 33% en peso de PDDA y cloruro de sodio (NaCl) (ecuación 41).



Ecuación 41

La caracterización por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) de la muestra **18/PDDA** se observa en la figura 106, donde se observa la banda del enlace N-C a 1730 cm^{-1} característica del PDDA, por lo que se puede confirmar la funcionalización de halloysita con PDDA.

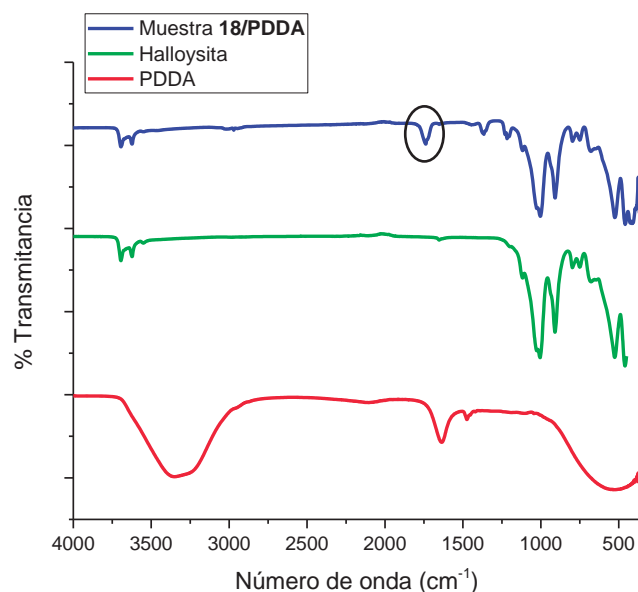


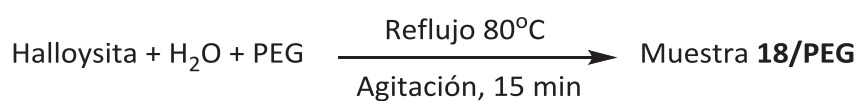
FIGURA 106

*Comparación espectros FTIR de la muestra **18/PDDA** con halloysita y PDDA.*

(d) Funcionalización con polietilenglicol (PEG)

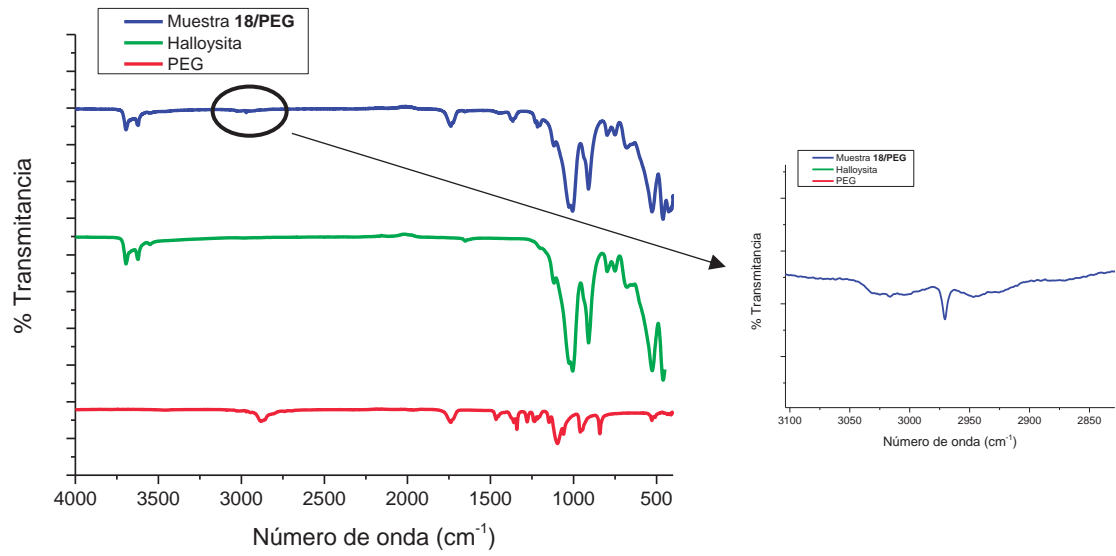
Al igual que con la montmorillonita, procedimos a la funcionalización de halloysita con PEG siguiendo el mismo procedimiento de síntesis.

Para ello adicionamos un 10% en peso de PEG, y la muestra obtenida se etiqueta como **18/PEG** (ecuación 42).



Ecuación 42

El espectro FTIR en este caso de la muestra **18/PEG** se presenta en la figura 107. A 2970 cm^{-1} se observan los modos de vibración del enlace C-H del PEG, por lo que parece concluirse que se ha realizado con éxito la funcionalización de halloysita con PEG.

**FIGURA 107**

Comparación espectros FTIR de la muestra 18/PEG con halloysita y PEG.

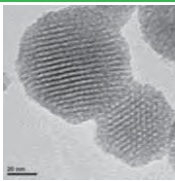
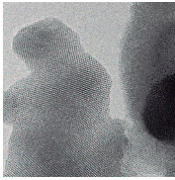
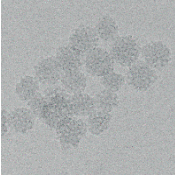
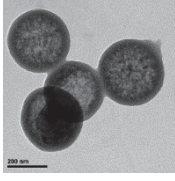
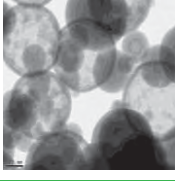
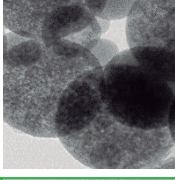
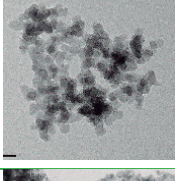
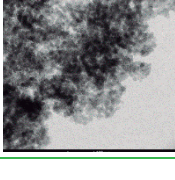
1.5 CONCLUSIONES

En resumen, en este capítulo hemos descrito los procesos sintéticos de diferentes nanopartículas de sílice mesoporosa (NSM) tanto con estructura mesoporosa ordenada como desordenada, empleando diferentes procedimientos y obteniendo muestras con alta mesoporosidad y superficie específica. También se ha descrito la síntesis de nanopartículas de sílice hueca y mesoporosa (NSHM) a partir de los dos métodos tradicionales de síntesis, con gran éxito sobre todo a partir del método de plantilla “blanda”, optimizando las condiciones de síntesis para cada muestra. Además, se ha realizado la funcionalización de todas las muestras escaladas con diferentes agentes de acoplamiento, con el fin de estudiar como varían las propiedades del caucho una vez mezcladas con el mismo en comparación con la muestra sin funcionalizar y con la sílice comercial. Este estudio se expondrá en el capítulo 2.

En la tabla 5 se muestra un resumen de las propiedades de las muestras escaladas de NSM y NSHM descritas en este capítulo con la sílice comercial. Así, se ha obtenido una alta superficie específica en la muestra **5**, y mayor volumen de poro en las nanopartículas de menor tamaño, muestra **4**. Por otro lado, todas las muestras excepto la **14** y **15** presentan mayor superficie específica que la sílice comercial, por lo que se podría esperar una mejor dispersión de las mismas en el caucho SBR.

Por último, se ha llevado a cabo la modificación y funcionalización de arcillas comerciales que serán empleadas como carga en el caucho en sustitución de la sílice comercial, con objeto de ver como varían las propiedades del SBR, como se describirá también en el siguiente capítulo de esta memoria.

TABLA 5

MUESTRA	$S_{\text{específica}} \text{ (m}^2\text{/g)}$	$V_{\text{poro}} \text{ (cm}^3\text{/g)}$	Diámetro (nm)	TEM
1 (NSM)	980	0,94	$63,6 \pm 10,1$	
3 (NSM)	756	0,45	-	
4 (NSM)	477	1,70	29 ± 3	
5 (NSHM)	1081	0,70	350 ± 14	
14 (NSHM)	14	0,06	125 ± 30 250 - 400	
15 (NSHM)	33,35	0,15	163 ± 45 325 ± 14	
16 (NSHM)	108	1,01	-	
SiO ₂ comercial	177	1,09	-	

1.6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Y. Wan, Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2821–2860.
- [2] D. Zhao, Y. Wan, W. Zhou, in *Ordered Mesoporous Mater.*, **2013**, pp. 5–54.
- [3] D. Zhao, Y. Wan, W. Zhou, in *Ordered Mesoporous Mater.*, **2013**, pp. 55–115.
- [4] L. Zhao, H. Qin, R. Wu, H. Zou, *J. Chromatogr. A* **2012**, *1228*, 193–204.
- [5] C.-Y. Chen, S. L. Burkett, H.-X. Li, M. E. Davis, *Microporous Mater.* **1993**, *2*, 27–34.
- [6] Chi-Feng, Cheng, Heyong, He, Wuzong, Zhou, Jacek, Klinowski, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *244*, 117–120.
- [7] Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, *Nature* **1994**, *368*, 317–321.
- [8] H. Yoon, J. Hong, C. W. Park, D. W. Park, S. E. Shim, *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 2047–2050.
- [9] Y. Bao, C. Shi, T. Wang, X. Li, J. Ma, *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *227*, 121–136.
- [10] Z. Teng, Y. Han, J. Li, F. Yan, W. Yang, *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *127*, 67–72.
- [11] Y. Li, J. Shi, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3176–3205.
- [12] X. W. Lou, L. A. Archer, Z. Yang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3987–4019.
- [13] L. D. Pérez, B. L. López, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125*, E327–E333.
- [14] L. D. Pérez, L. Sierra, B. L. López, *Polym. Eng. Sci.* **2008**, *48*, 1986–1993.
- [15] L. Sierra, B. L. López, J. Louis, *Mat.Res.Innovat* **2002**, *5*, 268–276.
- [16] L. D. Pérez, L. F. Giraldo, B. L. López, M. Hess, *Macromol. Symp.* **2006**, *245–246*, 628–640.
- [17] C. Nelson, P. León, S. Ligia, L. B. L., *ANTEC* **2003**, 1951–1955.
- [18] S. Rooj, A. Das, V. Thakur, R. N. Mahaling, A. K. Bhowmick, G. Heinrich, *Mater. Des.* **2010**, *31*, 2151–2156.
- [19] N. I. N. Ismail, M. A. Ansarifar, M. Song, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 41061.
- [20] W. Zeng, X. F. Qian, Y. B. Zhang, J. Yin, Z. K. Zhu, *Mater. Res. Bull.* **2005**, *40*, 766–772.
- [21] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, in *Handb. Porous Solids*, **2002**, pp. 236–275.
- [22] A. Ariapad, M. A. Zanjanchi, M. Arvand, *Desalination* **2012**, *284*, 142–149.

- [23] A. Marcilla, M. Beltran, A. Gómez-Siurana, I. Martinez, D. Berenguer, *Chem. Eng. Res. Des.* **2011**, *89*, 2330–2343.
- [24] S. Wu, C. Mou, H. Lin, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 3862–3875.
- [25] L. Qu, G. Yu, L. Wang, C. Li, Q. Zhao, J. Li, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *126*, 116–126.
- [26] L. Gao, J. He, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *396*, 152–159.
- [27] A. Fujimori, K. Ohmura, N. Honda, K. Kakizaki, *Langmuir* **2015**, *31*, 3254–3261.
- [28] Q. Meng, S. Xiang, K. Zhang, M. Wang, X. Bu, P. Xue, L. Liu, H. Sun, B. Yang, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *384*, 22–28.
- [29] N. Ren, B. Wang, Y. H. Yang, Y. H. Zhang, W. L. Yang, Y. H. Yue, Z. Gao, Y. Tang, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2582–2587.
- [30] Q. Jin, F. Qu, J. Jiang, Y. Dong, W. Guo, H. Lin, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2013**, *66*, 466–471.
- [31] R. A. McAloney, M. Sinyor, V. Dudnik, M. Cynthia Goh, *Langmuir* **2001**, *17*, 6655–6663.
- [32] J. Carretero-González, J. L. Valentín, M. Arroyo, K. Saalwächter, M. A. Lopez-Manchado, *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 3493–3500.
- [33] K. Möller, J. Kobler, T. Bein, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 605–612.
- [34] Q. Zhang, Z. Ye, S. T. Wang, J. Yin, *Chinese Chem. Lett.* **2014**, *25*, 257–260.
- [35] P. L. Burguete, Nanocomposites Híbridos Preparados a Partir de Soportes Silíceos Mesoporosos., Institut de Ciència dels Materials de la Universitat de València, **2015**.
- [36] X. Lv, L. Zhang, F. Xing, H. Lin, *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *225*, 238–244.
- [37] C. E. Fowler, D. Khushalani, S. Mann, *Chem. Commun.* **2001**, 2028–2029.
- [38] Y. Li, Z. Wang, Z. Huang, Y. Pan, G. Xue, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5516–5520.
- [39] X. Yang, N. Zhao, Q. Zhou, Z. Wang, C. Duan, C. Cai, X. Zhang, J. Xu, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 18010–18017.
- [40] C. E. Fowler, D. Khushalani, S. Mann, *Chem. Commun.* **2001**, 2028–2029.
- [41] R. V Rivera-Virtudazo, M. Fuji, C. Takai, T. Shirai, *Nanotechnology* **2012**, *23*, 1–9.
- [42] J. F. Chen, J. X. Wang, R. J. Liu, L. Shao, L. X. Wen, *Inorg. Chem. Commun.* **2004**, *7*, 447–449.
- [43] J. X. Wang, L. X. Wen, R. J. Liu, J. F. Chen, *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 2383–2389.
- [44] N. Venkatathri, *Indian J. Chem.* **2008**, *47*, 1826–1828.
- [45] R. V. R. Virtudazo, H. Watanabe, T. Shirai, M. Fuji, M. Takahashi, *IOP Conf. Ser.*

- Mater. Sci. Eng.* **2011**, *18*, 1–5.
- [46] Z.-Z. Li, L.-X. Wen, L. Shao, J.-F. Chen, *J. Control. Release* **2004**, *98*, 245–254.
- [47] Y. Le, J.-F. Chen, W.-C. Wang, *Appl. Surf. Sci.* **2004**, *230*, 319–326.
- [48] B. V. Parakhonskiy, Y. I. Svenskaya, A. M. Yashchenok, H. A. Fattah, O. A. Inozemtseva, F. Tassarolo, R. Antolini, D. A. Gorin, *Colloids Surf. B. Biointerfaces* **2014**, *118*, 243–248.
- [49] B. V Parakhonskiy, A. Haase, R. Antolini, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, *51*, 1195–1197.
- [50] X. Fang, C. Chen, Z. Liu, P. Liu, N. Zheng, *Nanoscale* **2011**, *3*, 1632–1639.
- [51] Y. Chen, H. Chen, L. Guo, Q. He, F. Chen, J. Zhou, J. Feng, J. Shi, *ACS Nano* **2010**, *4*, 529–539.
- [52] S. I. Rathnayake, Y. Xi, R. L. Frost, G. a. Ayoko, *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *459*, 17–28.
- [53] J. Guo, B. N. Nguyen, L. Li, M. A. B. Meador, D. A. Scheiman, M. Cakmak, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 7211–7221.
- [54] S. Bandi, D. A. Schiraldi, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6537–6545.
- [55] L. S. Somlai, S. A. Bandi, D. A. Schiraldi, L. J. Mathias, *AIChE J.* **2006**, *52*, 1162–1168.
- [56] L. Wang, M. Sánchez-Soto, M. L. Maspoch, *Mater. Des.* **2013**, *52*, 609–614.
- [57] K. Szpilska, K. Czaja, S. Kudla, *Polimery* **2015**, *12*, 673–679.
- [58] N. Ning, Q. Yin, F. Luo, Q. Zhang, R. Du, Q. Fu, *Polymer (Guildf)*. **2007**, *48*, 7374–7384.
- [59] Y. Ye, H. Chen, J. Wu, L. Ye, *Polymer (Guildf)*. **2007**, *48*, 6426–6433.

CAPÍTULO 2:

Inserción de nanoestructuras de sílice mesoporosas y aluminosilicatos en caucho



2.1 INTRODUCCIÓN

La suela es una de las partes más importantes del calzado, donde las propiedades mecánicas finales son más estrictas, principalmente en calzado de seguridad, ya que deben presentar buena resistencia a la abrasión, resistencia al desgarro, alargamiento, etc. Estas propiedades deben acreditarse mediante las normas UNE e ISO establecidas, lo que plantea un gran campo de innovación, con el fin de conseguir mejoras en las propiedades mecánicas de las suelas en los diferentes sectores de la industria del calzado.

Como se ha comentado en la introducción general de este trabajo, las suelas se fabrican generalmente con caucho, que se caracteriza por su elevada elasticidad, es decir, presenta la capacidad de experimentar deformaciones notables bajo fuerzas débiles y recuperar rápidamente su forma y dimensiones originales cuando cesa el esfuerzo deformante (figura 1). Esta propiedad se debe a su naturaleza polimérica, ya que el caucho está formado por cadenas moleculares flexibles con interacciones débiles entre ellas.^[1]

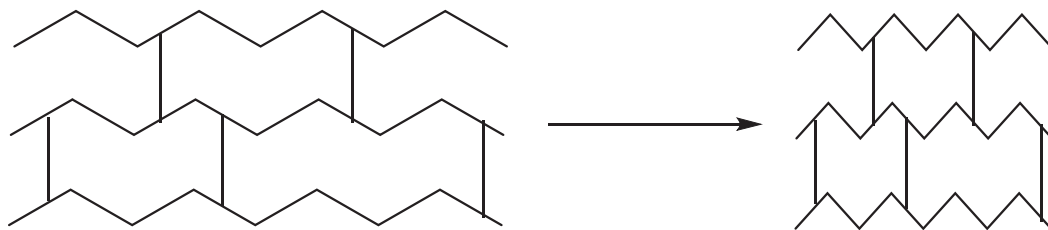
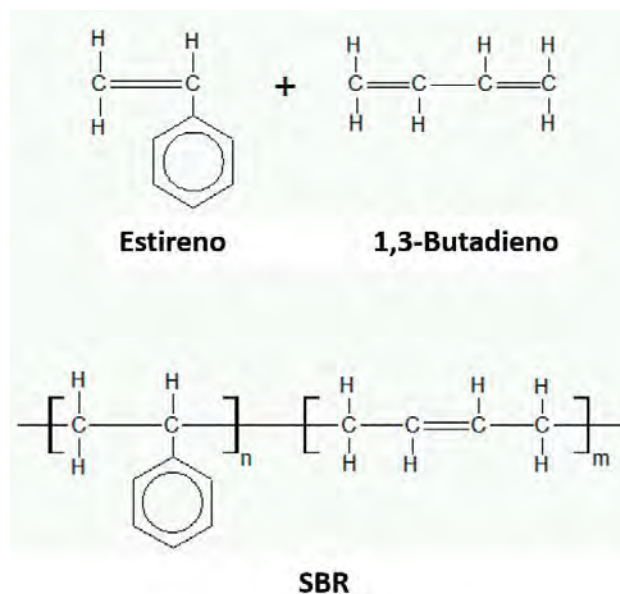


FIGURA 1

Elasticidad del caucho.

Uno de los cauchos sintéticos más empleados en la elaboración de suelas es el elastómero estireno-butadieno (Styrene-Butadiene Rubber, SBR) (figura 2), debido a que es un elastómero más económico que otros empleados como el nitrilo-butadieno (Nitrile-Butadien Rubber, NBR). El primero presenta baja polaridad, por lo tanto es resistente a sustancias polares como el agua y alcoholes y tiene una gran elasticidad.^[2]

**FIGURA 2**

Fórmula del caucho SBR y sus monómeros.

El caucho SBR se sintetizaba inicialmente por el método de polimerización en emulsión a 50°C, mediante el cual los monómeros estireno y butadieno se añaden a un medio acuoso que contiene tensioactivos que actúan como emulsionantes, la reacción de polimerización se inicia mediante la adición de un catalizador. De esta forma, la viscosidad del medio se mantiene constante, pero la reacción no se puede llevar hasta el consumo total de los monómeros, debido a que, a partir de un determinado tamaño, las moléculas de caucho sintético en lugar de crecer linealmente comienzan a ramificarse ofreciendo peores características mecánicas al vulcanizar. Por esta razón, cuando el 70-75% de los monómeros han polimerizado se interrumpe la reacción mediante inhibidores, y se recuperan el estireno y butadieno sin reaccionar para su utilización posterior. Al SBR así obtenido se le conoce como “caliente”, pero hoy en día se emplea el denominado SBR “frío”, que se obtiene por el mismo procedimiento, pero con la adición de iniciadores redox, principalmente un compuesto reductor, como el sulfato ferroso, permitiendo obtener SBR lineales a mayor velocidad de polimerización y a una temperatura de 5°C.^[1]

Otro tipo de síntesis del SBR es en disolución, que se lleva a cabo disolviendo los monómeros en un disolvente orgánico y mediante la adición de un catalizador organometálico, generalmente butil-litio. La ventaja de este método frente al de emulsión, es que variando las condiciones de reacción se puede regular el peso molecular del polímero, el tamaño de las cadenas, la distribución de los monómeros a lo largo de la cadena, etc. Además, el SBR obtenido mediante disolución es de mayor pureza y con pocas ramificaciones en comparación a los de emulsión, por lo que dan cauchos vulcanizados con mayor resistencia a la abrasión y al desgarro.^[1]

Por otro lado, si se somete a un caucho a una temperatura ligeramente alta o a una fuerza prolongada se provoca un deslizamiento de las cadenas moleculares sin recuperar posteriormente su forma inicial, lo que se denomina deformación plástica. Por ello, se realiza el proceso de vulcanización, mediante el cual se consigue una elevada elasticidad mediante la formación de retículos, es decir se produce la unión entre las cadenas moleculares del polímero. El curado o vulcanización del caucho, mejora sus propiedades mecánicas y la resistencia térmica con respecto al caucho crudo.^[1,3]

El proceso de vulcanización fue descubierto por Charles Goodyear en 1893, empleando azufre como agente vulcanizante, y hoy en día es empleado en la mayoría de las vulcanizaciones. Este proceso consiste, en que algunos de los dobles enlaces carbono-carbono ($C=C$) de la cadena polimérica, denominados sitios de cura, son reemplazados por cadenas de átomos de azufre, los cuales enlazan con otro sitio de cura de otra cadena polimérica, formando lo que se denominan puentes, y que contienen entre uno y ocho átomos de azufre, tal y como se observa en el ejemplo de la figura 3.^[3,4]

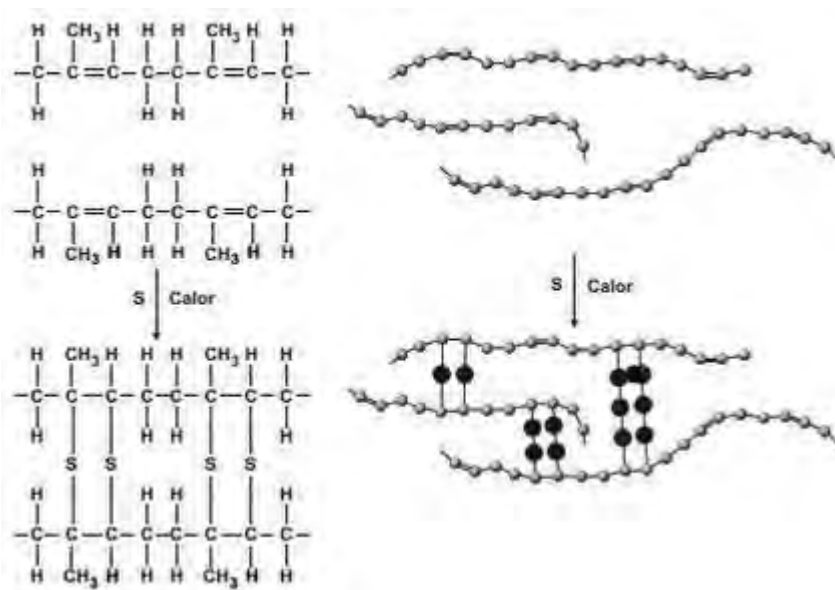


FIGURA 3

Proceso de vulcanización de un polímero por azufre.

Asimismo, con el fin de aumentar la velocidad de vulcanización del caucho, se añaden en pequeñas cantidades acelerantes de vulcanización, ya que la reacción entre el azufre y el caucho es muy lenta. Además, la adición de estos acelerantes permite reducir la cantidad de azufre empleada proporcionando polímeros con mejores propiedades mecánicas. Una de las clasificaciones propuestas para los acelerantes es en función de su velocidad de vulcanización: lentos (guanidinas), medios (2-mercaptobenzotiazol y sus derivados), rápidos (sulfuros de tiuram) y ultra-rápidos (ditiocarbamatos y xantatos). Normalmente se emplean varios aceleradores de distinto tipo dependiendo de las necesidades deseadas y de la mezcla de caucho. Por otro lado, para que los acelerantes sean eficaces se combinan con activadores, generalmente óxido de zinc (4-5 pph) y ácido esteárico (1-2 pph), esta asociación mejora el tiempo de vulcanización y es más económica que empleando solo acelerantes.^[1,4,5]

Con el fin de mejorar las propiedades finales del caucho vulcanizado se emplean cargas reforzantes, que aumentan la resistencia a la abrasión, al desgarro y a la tracción, además de conseguir una mejora económica. Esta mejora depende de la interacción entre la carga y el polímero, y está relacionada con el tamaño de partícula, la superficie

específica y dispersión.^[1,4,6-8] La carga más empleada en la industria del caucho es el negro de carbón, formado por aglomerados de partículas de pequeño tamaño, pero se ha intentado sustituir por materiales inorgánicos, ya que el negro de carbón presenta varios inconvenientes, el primero es que al ser un producto petroquímico su precio se ve afectado por el del petróleo, el segundo inconveniente es que genera contaminación medioambiental al mezclar con la goma y por último que el color de los cauchos no puede cambiarse al ser negro, impidiendo la pigmentación con diferentes colorantes, algo muy empleado en la industria del calzado.^[9]

De esta forma, el material inorgánico más empleado como carga del caucho es la sílice precipitada. Sin embargo, la sílice presenta varios inconvenientes en relación al negro de carbón, ya que este último al presentar carácter orgánico es más afín con el caucho, disminuyendo el poder reforzante en el caso de la sílice, de manera que la dispersión e incorporación de la sílice en la matriz polimérica es más difícil, debido a la presencia de grupos silanol (Si-OH) en su superficie que les otorgan un carácter higroscópico.^[1,4,6-8]

La sílice comercial empleada en la industria del calzado presenta un valor de superficie específica de $177 \text{ m}^2/\text{g}$, y está formada por aglomerados de partículas pequeñas amorfas, tal y como se observa en las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) de la figura 4. Esta agregación entre las partículas de sílice se debe a la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares entre los grupos hidroxilo presentes en la superficie, de forma que disminuye la exposición de su área superficial y por lo tanto la interacción con el caucho.^[6,8,10]

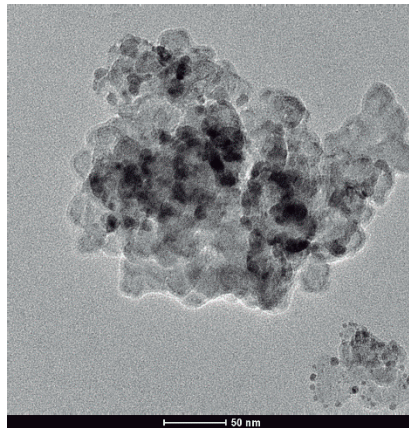
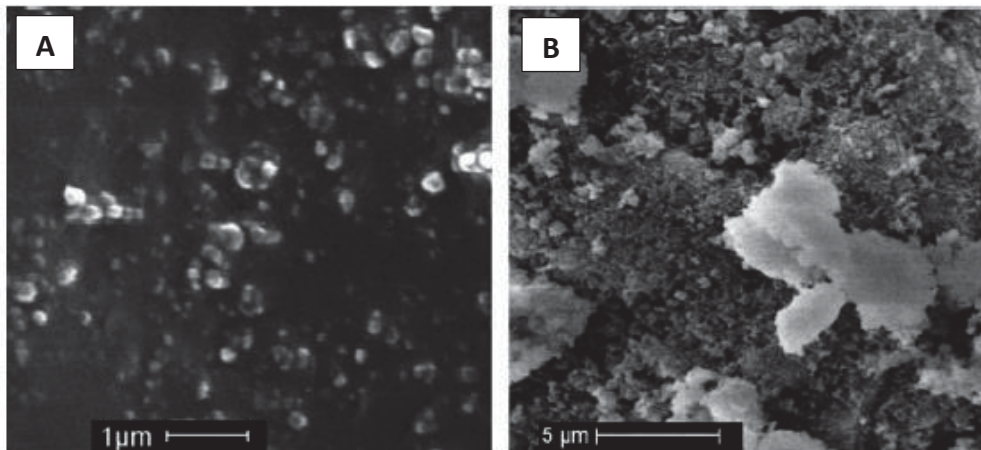
**FIGURA 4**

Imagen TEM de SiO₂ comercial empleada en la industria del calzado.

Con el fin de evitar la formación de aglomerados de sílice y mejorar su dispersión en la matriz polimérica, se han publicado varios estudios donde se sustituye la sílice comercial por nanopartículas de sílice mesoporosa (NSM), ya que al presentar una mayor superficie específica debido a su estructura mesoporosa, aumentan el refuerzo al presentar más sitios para interactuar con el caucho. De esta forma, las cadenas poliméricas penetran en los poros de la sílice aumentando la interacción entre ambos.^[6,8,11] Por ejemplo, Sierra y colaboradores consiguen una mejor dispersión en el SBR empleando NSM con estructura tipo MCM-41 comparándola con la sílice comercial,^[7] por otra parte Pérez y colaboradores mejoran la miscibilidad entre el NBR y SBR cambiando la sílice precipitada por sílice mesoporosa de tipo MCM-41, logrando una mayor resistencia a la rotura (figura 5).^[11]

**FIGURA 5**

Imágenes SEM de (a) NSM tipo MCM-41 y (b) sílice precipitada.

Aunque se ha conseguido mejorar la agregación de las partículas de sílice sustituyéndolas por NSM, todavía siguen presentando problemas de agregación y de dispersión. Para solucionar este problema de afinidad de las sílices, se emplean los denominados agentes de acoplamiento, los cuales presentan un grupo reactivo que interacciona con el caucho durante la vulcanización. Los más empleados son los silanos, que pueden añadirse directamente en la preparación de la mezcla o mediante funcionalización previa de la sílice. El empleo de silanos proporciona una mayor dispersión de la carga inorgánica en la matriz polimérica de forma que mejoran las propiedades mecánicas de la goma vulcanizada.^[1,10]

Uno de los agentes de acoplamiento silano más empleado es, como se ha mencionado en la introducción y el capítulo 1, el tetrasulfuro de bis[3-(trietoxisilil)propilo] (TESPT, $C_{18}H_{42}O_6S_4Si_2$). Los grupos etoxi (CH_3CH_2O-) del TESPT reaccionan con los grupos hidroxilo de la superficie de la sílice formando enlaces siloxano, de forma que se evita la aglomeración de las partículas de la sílice al desaparecer los grupos hidroxilo que favorecen la formación de enlaces de hidrógeno entre partículas de sílice, también favorecido por el impedimento estérico que ofrecen los grupos voluminosos del TESPT, de forma que se consigue mejorar la dispersión de la sílice en la matriz polimérica.

Asimismo, el TESPT también es capaz de reaccionar con las cadenas poliméricas del SBR durante la vulcanización, debido a que el TESPT es dador de azufre, ya que el enlace sulfuro unido a la sílice se disocia y reacciona con las cadenas del caucho favoreciendo la reticulación del mismo (figura 6).^[2,8,10,12]

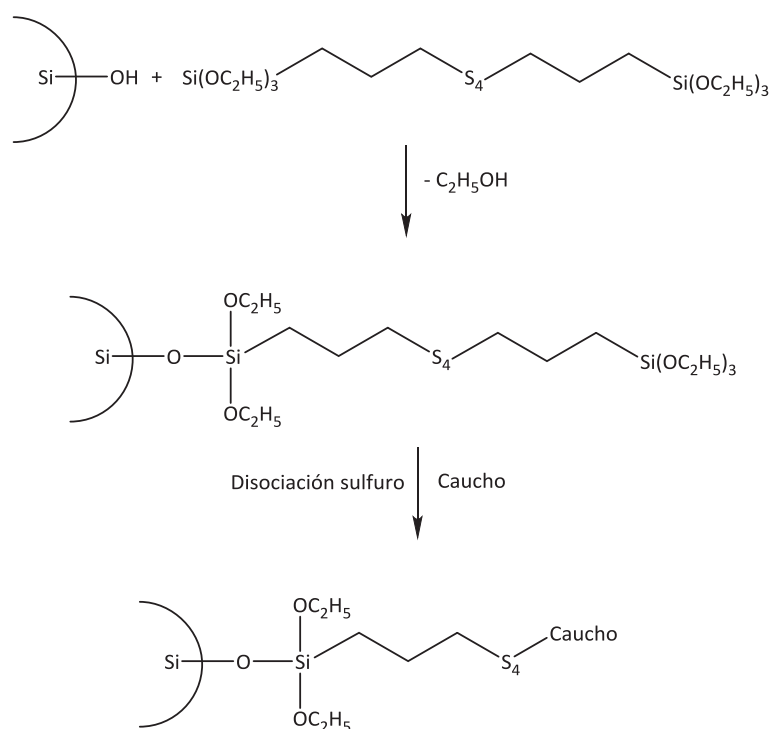


FIGURA 6

Mecanismo de funcionalización de la SiO_2 con TESPT y reacción posterior con el caucho.

Por otro lado, las sílices presentan el inconveniente de ser higroscópicas debido a los grupos silanol presentes en su superficie, lo que provoca que adsorban agua y por tanto adsorben con menor capacidad los acelerantes de la vulcanización, de carácter polar. Esto puede generar que aumente la velocidad de vulcanización y que empeore la dispersión de la sílice en la matriz polimérica. Para evitar estos inconvenientes, en la industria del caucho se suelen añadir a las mezclas cargadas con sílice glicoles (8-10%) o aminas, principalmente trietanolamina (TEA) (4-6%).^[1]

Con el fin de mejorar las propiedades mecánicas del caucho vulcanizado se ha sustituido en muchos casos la sílice precipitada por nanoarcillas comerciales, tal y como se ha expuesto en los apartados anteriores de esta Memoria. Al igual que la sílice, las arcillas también poseen grupos hidroxilo en su superficie, por lo que su dispersión en polímeros se mejora al funcionalizar con un agente de acoplamiento u otro tipo de compuestos como polietilenglicol (PEG), tal y como se ha descrito en el capítulo 1.^[13-16]

Por lo tanto, a la vista de los antecedentes descritos anteriormente y teniendo en cuenta los métodos empleados habitualmente en la industria del caucho y del calzado, nos planteamos mejorar las propiedades mecánicas de las suelas elaboradas con el caucho SBR, cambiando la sílice precipitada comercial ya descrita, por las NSM, NSHM y nanoarcillas sintetizadas y funcionalizadas expuestas en el capítulo 1. De esta forma, al cambiar un material aglomerado por uno de tamaño nanométrico y monodisperso se favorece la dispersión en la matriz polimérica, ya que, al tener mayor superficie de contacto, las nanopartículas favorecerán una mayor reticulación del caucho, lo que se traduce en una mejora de las propiedades finales de la goma. Además, si estas nanopartículas de sílice son mesoporosas o mesoporosas y huecas, se consigue un mayor poder reforzante al presentar un valor de superficie específica más alto, ya que poseen más sitios para interactuar con el SBR, pudiéndose incluso introducir las cadenas poliméricas en los mesoporos y huecos.

Así podremos observar cómo afecta la morfología y la estructura mesoporosa de las nanopartículas de sílice a las propiedades de las suelas, ya que se compararán NSM con estructura ordenada y desordenada, NSHM sintetizadas por diferentes métodos y arcillas con la sílice comercial, aportando la novedad de sustituir una sílice precipitada por NSHM.

Asimismo, nos propusimos estudiar cómo afecta la funcionalización de todas estas muestras silíceas sintetizadas en el mezclado y en las propiedades mecánicas del SBR vulcanizando, viendo como el porcentaje del compuesto de funcionalización influye notablemente en las propiedades del polímero. Además, aparte de emplear el agente de acoplamiento silano TESPT, que es el más usado en la bibliografía, también se estudian otros compuestos mencionados que se emplean en la industria del caucho,

como el polietilenglicol (PEG) y el ácido esteárico, que nunca habían sido empleados como funcionalización previa en sílices mesoporosas para mezclar con caucho.

La manera de proceder en la preparación de las probetas es la habitual que se sigue en la industria del calzado a escala piloto en el laboratorio. Una vez seleccionado el caucho, en este caso el SBR, y los aditivos de vulcanización (acelerantes, activadores, carga, etc.) se procede al mezclado y vulcanización. Con el fin de evitar aglomeraciones de las muestras de sílice preparadas, estas se pasan por un molinillo antes de mezclar. Para el mezclado se emplea un mezclador abierto, que consta de dos cilindros metálicos que se disponen de forma paralela, en los cuales el cilindro posterior está fijo mientras que el anterior puede desplazarse para variar la separación entre ambos. Los dos cilindros giran en sentidos opuestos, como se observa en la figura 7. Estos cilindros de laboratorio están cubiertos por una camisa de acero que mejora la transferencia de calor, lo que favorece el mezclado.

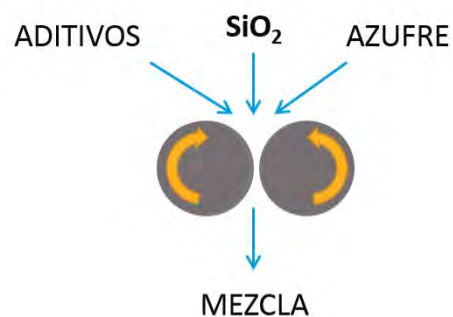


FIGURA 7

Mezclador abierto y esquema de mezclado.

En el proceso de mezclado se debe conseguir una buena dispersión y homogenización de los aditivos y la carga en el caucho. Para ello, primero se pasa varias veces el caucho solo, de forma que se va calentando por fricción y se vuelve más plástico. Después se deben aproximar los cilindros de manera que se consiga una fina banda del caucho sobre ellos, es decir se va enrollando el caucho sobre uno de los cilindros,

generalmente el posterior que es el que gira a más velocidad; inicialmente la banda se desgarrar y es rugosa, pero al ir haciendo cortes al caucho con una cuchilla y pasándolo otra vez por el cilindro se consigue una banda continua (figura 8). En este punto se comienza a incorporar la carga poco a poco, es decir no se añade más hasta que no esté completamente homogénea y no se vea sólido en el caucho, para ello se siguen haciendo cortes a la goma y pasando el extremo por el cilindro. Una vez se ha mezclado toda la carga se adiciona el resto de aditivos de vulcanización, procediendo del mismo modo hasta que se observe que la goma es homogénea.



FIGURA 8

Banda del caucho formada al mezclar sobre los cilindros.

Antes de vulcanizar la mezcla de caucho SBR se realiza una reometría con el fin de evaluar su comportamiento durante la vulcanización y establecer el tiempo óptimo de vulcanización (t_{90}). La reometría consiste en introducir 10 g del caucho preparado en el reómetro, el cual se coloca sobre un rotor estriado que gira a 2 rpm en el interior de una cámara a temperatura y presión constantes, iguales a las condiciones de vulcanización, que en nuestro caso se establecen a 150°C y 200 bares (figura 9).

**FIGURA 9**

Reómetro empleado para la obtención del reograma y tiempo óptimo de vulcanización (t_{90}).

De este modo, se obtiene una curva reométrica en la que se representa el par de torsión frente al tiempo. El par de torsión medido es el que se opone a la oscilación del rotor que se encuentra en el seno de la matriz polimérica, como se describe en la figura 10.

**FIGURA 10**

Esquema del rotor oscilante con el caucho en el reómetro.

A partir del reograma obtenido se pueden medir varios parámetros, como se ve reflejado en la figura 11. El par mínimo indica la viscosidad de una muestra, el par máximo la rigidez del vulcanizado, y la diferencia entre ellos da una idea del grado de reticulación conseguido. Así, una mayor diferencia entre ambos indica mayor curado. Otro de los parámetros más importantes que se pueden medir es el tiempo para que se

alcance un 90% de la reticulación, considerado el tiempo óptimo de vulcanización (t_{90}), y que equivaldría a un 90% de la diferencia entre el par mínimo y el par máximo.^[1,5,17]

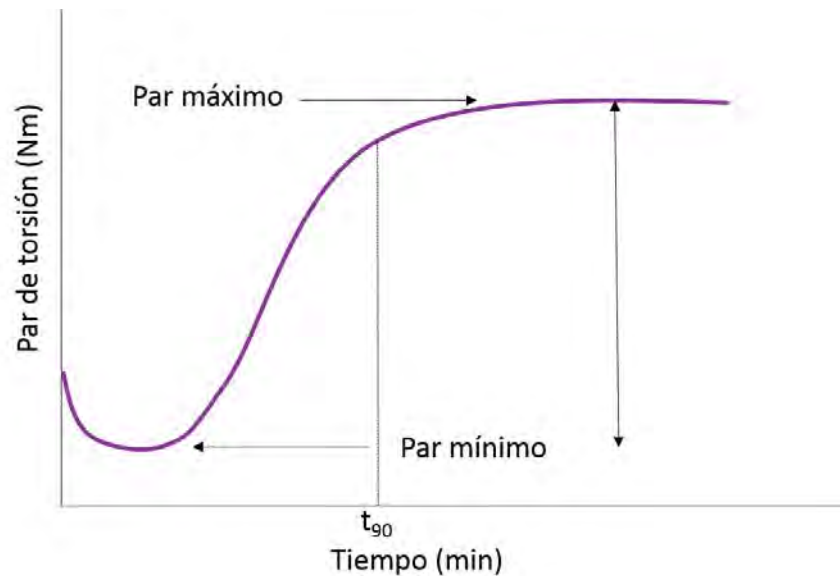


FIGURA 11

Ejemplo de reograma.

Finalmente, se lleva a cabo la vulcanización del caucho mezclado. Este proceso consiste, como ya se ha dicho, en que un elastómero constituido por polímeros lineales, se transforma en una red tridimensional mediante la formación de retículos por aplicación de una fuente de energía térmica, dando al polímero final unas elevadas propiedades físico-químicas, es decir, mejora la resistencia a la abrasión, resistencia a la tracción y alargamiento y la resistencia al desgarro.

Para realizar la vulcanización del caucho preparado, se introduce éste en la prensa de vulcanización dentro del molde seleccionado a 150°C y 200 bares de presión durante el tiempo establecido a partir de la reometría (t_{90}) (figura 12). Se suele tomar como referencia de tiempo de curado el obtenido de t_{90} más un minuto por cada milímetro de espesor del molde de vulcanización. De esta forma se obtiene el caucho curado, que es la probeta final con la que se realizarán los diferentes ensayos técnicos de calidad.

**FIGURA 12**

Prensa de vulcanización.

Una vez obtenidas las probetas, se realizan los ensayos de calidad correspondientes de acuerdo a las normas UNE establecidas. Los ensayos realizados a cada una de las probetas son: resistencia a la abrasión, resistencia a la tracción y al alargamiento, resistencia al desgarro y densidad, que se exponen en el Anexo de esta Memoria.

Por último, se compararon los resultados obtenidos para cada una de las muestras preparadas de NSM, NSHM y nanoarcillas con la sílice comercial, tanto solas como funcionalizadas con diferente porcentaje. Además, en los casos en los que se observó que la homogenización de la muestra en el SBR era satisfactoria, se fue aumentando la carga de sílice, de forma que se pudo establecer qué muestras nos ofrecían unas mejores propiedades mecánicas para las suelas a una cantidad óptima de muestra, en comparación con la misma cantidad de sílice comercial.

2.2 PROBETAS DE SBR EMPLEANDO COMO CARGA NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE MESOPOROSA (NSM) CON O SIN FUNCIONALIZACIÓN

Como ya se ha comentado en la introducción de este capítulo, la sílice mesoporosa se ha empleado como carga en sustitución de la sílice precipitada comercial, con la finalidad de mejorar la dispersión de la sílice en el caucho, ya que, al presentar mayor superficie específica, ésta presenta más sitios de contacto para interactuar con el caucho. Además, las cadenas del polímero pueden introducirse entre los canales mesoporosos de la sílice proporcionando una mayor reticulación del caucho.

Por otro lado, como ya se ha expuesto en el capítulo 1, como primera etapa se sintetizaron NSM con estructura porosa ordenada tipo MCM-41, con canales mesoporosos hexagonales paralelos, así como desordenadas, tipo “estructura de gusano”. Por lo tanto, teniendo en cuenta estas diferentes estructuras, nos propusimos comparar como afectan tanto en la dispersión de la sílice en la matriz polimérica como en las propiedades finales del caucho vulcanizado. Además, nos planteamos el aumentar la cantidad de carga para evaluar cómo influye este factor en las propiedades mecánicas, comparándolas con las de la sílice precipitada en las mismas condiciones.

Por otro lado, también se estudiaron las propiedades mecánicas y la dispersión de las NSM al funcionalizarlas con diferentes compuestos orgánicos, viendo en algunos casos como puede mejorar la homogenización de las NSM al aumentar el porcentaje del compuesto orgánico presente en la muestra.

2.2.1.- Probetas con NSM esféricas con estructura tipo MCM-41 como carga.

La sílice MCM-41 consiste, como ya se ha comentado, en una estructura de canales mesoporosos hexagonales dispuestos paralelamente. Las probetas se realizaron con SBR como caucho y como carga la muestra **1** descrita en el capítulo 1, que consiste en esferas monodispersas con estructura MCM-41 de $63,6 \pm 10,1$ nm de diámetro y una superficie específica de $980 \text{ m}^2/\text{g}$.

Las probetas realizadas con la muestra **1**, se prepararon siguiendo el procedimiento descrito en la introducción de este capítulo, empleando siempre la misma cantidad de

SBR (50 g), de aditivos de vulcanización y azufre. Las probetas que presentaron buena reometría, es decir, mayor diferencia entre par de torsión mínimo y máximo, así como un tiempo vulcanización adecuado (t_{90}), se vulcanizaron en prensa. Finalmente, las probetas con buena homogenización de la carga, se sometieron a los ensayos técnicos de calidad descritos en el Anexo, y se compararon con las realizadas con la sílice comercial en las mismas condiciones.

(a) Probetas con NSM 1 como carga.

Teniendo en cuenta que uno de los objetivos de este trabajo es conseguir una mejora de las propiedades mecánicas de las suelas empleando la menor cantidad de sílice posible, se comenzó a preparar probetas con baja carga, la cual se fue aumentando progresivamente. En este caso, se siguió el criterio de comparación del valor de superficie específica de la muestra con la sílice comercial, ya que se supone que si presenta mayor superficie específica se necesitará menor cantidad de carga en la probeta para conseguir las mismas características mecánicas en el caucho final.

Así, la sílice comercial presenta una superficie específica de $177 \text{ m}^2/\text{g}$, y la muestra **1** un valor de $980 \text{ m}^2/\text{g}$, por lo que es 5,5 veces superior a la sílice comercial. Teniendo esto en consideración, nos propusimos empezar añadiendo una sexta parte de la carga de sílice que normalmente se añade a las suelas, que es 40 pph. Por lo tanto, como carga inicial se añadieron 6,67 pph. En la tabla 1 se muestran las cargas empleadas para las probetas realizadas con la muestra **1**.

TABLA 1

Probetas realizadas con NSM 1.

PROBETA	CARGA	pph	t_{90} (min)
1	1	6,67	8,30
2	1	8	17
3	1	15 (Ar)	-
4	1	20	-

Como se observa en la tabla 1, se ha aumentado progresivamente la carga de NSM **1** en la probeta de SBR, probando en la probeta 3 a guardar la muestra **1** en atmósfera inerte de argón antes del mezclado, para ver si la presencia de aire dentro de los mesoporos influye en la vulcanización. Para ello se realizó la reometría, y además así se calculó el tiempo de vulcanización óptimo. Previamente se realizó el mezclado en los cilindros con el SBR y los aditivos de vulcanización, donde se observó que la muestra **1** se dispersa muy bien en el SBR, y las probetas sin vulcanizar son homogéneas.

Las reometrías obtenidas para las probetas preparadas se representan en la figura 13, y como puede observarse, a medida que aumenta la carga de sílice mesoporosa la vulcanización es menos eficaz, ya que la reticulación del polímero no se llega a conseguir en las probetas 3 y 4 al no aumentar prácticamente el par de torsión máximo ni estabilizarse. Además, al sacar estas dos probetas del reómetro, el caucho estaba pegajoso y no se había curado, por lo que se concluye que el aire inicial del interior de los poros no influye en la vulcanización y, por tanto, no hay necesidad de almacenar las NSM en atmósfera inerte. En las probetas 1 y 2 se mide el tiempo óptimo de vulcanización (t_{90}), que se da en la tabla 1, observándose que a medida que aumenta la carga de la muestra **1** aumenta el tiempo de vulcanización desde 8,30 hasta 17 minutos.

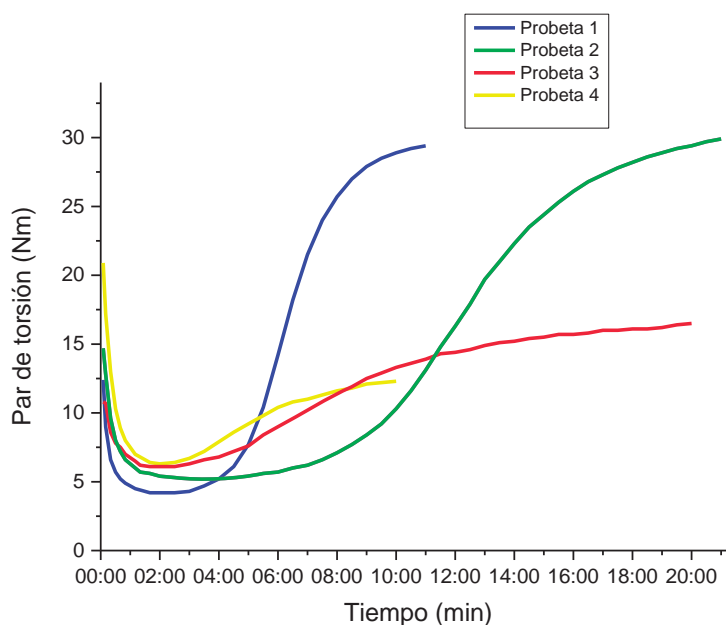


FIGURA 13

Curvas reométricas de probetas 1 a 4.

Por lo tanto, se vulcanizaron las probetas 1 y 2 en la prensa a 150°C y 200 bares durante el tiempo determinado en la reometría para cada probeta (t_{90}) más un minuto por cada milímetro de espesor de la plancha de vulcanización. En la figura 14 se muestran las fotografías de las probetas 1 a 4. En el caso de las probetas 1 y 2 vulcanizadas, se observa que la 1, con menor carga de NSM (6,67 pph) es homogénea, mientras que al aumentar a 8 pph se observan puntitos blancos en la superficie del caucho, indicando la mala dispersión de la muestra **1** al vulcanizar, ya que en las probetas 3 y 4 sin vulcanizar se ve el polímero homogéneo.

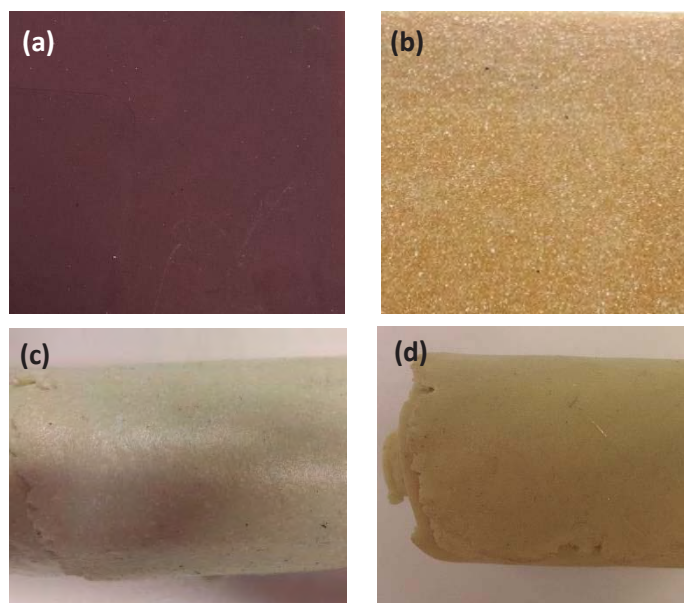


FIGURA 14

(a) Probeta 1 vulcanizada, (b) Probeta 2 vulcanizada, (c) Probeta 3 sin vulcanizar y (d) Probeta 4 sin vulcanizar.

A continuación, se realizaron los ensayos técnicos correspondientes de la probeta 1, ya que la probeta 2 presenta mala dispersión de la carga, y se compararon con los resultados obtenidos para la sílice comercial en las mismas cantidades, y con 40 pph, que es la carga habitual en la fabricación de suelas (tabla 2).

En las mismas cantidades de carga (6,67 pph), con las NMS **1** se consigue aumentar el alargamiento y la resistencia al desgarro de la probeta al comparar con la sílice comercial, manteniendo prácticamente igual la densidad y la resistencia a la tracción,

aunque la resistencia a la abrasión empeora con respecto a la referencia. Además, el alargamiento obtenido en la probeta 1 es prácticamente igual al de la probeta de referencia con 40 pph.

TABLA 2

Resultados de los ensayos para la probeta 1 comparados con la SiO₂ comercial.

PROBETA	pph	ABRASIÓN (mm ³)	DENSIDAD (g/cm ³)	TRACCIÓN (Mpa)	ALARGAMIENTO (%)	DESGARRO (N/mm)
SiO ₂ comercial	40	137	1,06	5,97	625	12,17
SiO ₂ comercial	6,67	200	0,94	2,58	400	2,06
1	6,67	232	0,95	2,46	610	4

Estos resultados pueden explicarse observando la comparación de reometrías de la probeta 1 y la de la sílice comercial con 6,67 pph (figura 15). Con la sílice comercial como carga, se obtiene un t_{90} más rápido y se consigue una mayor reticulación del caucho, ya que se obtiene una mayor diferencia entre el par de torsión máximo y mínimo. De esta forma, el alargamiento aumenta al presentar menor reticulación el caucho, por el contrario, la abrasión aumenta al aumentar la reticulación.^[14]

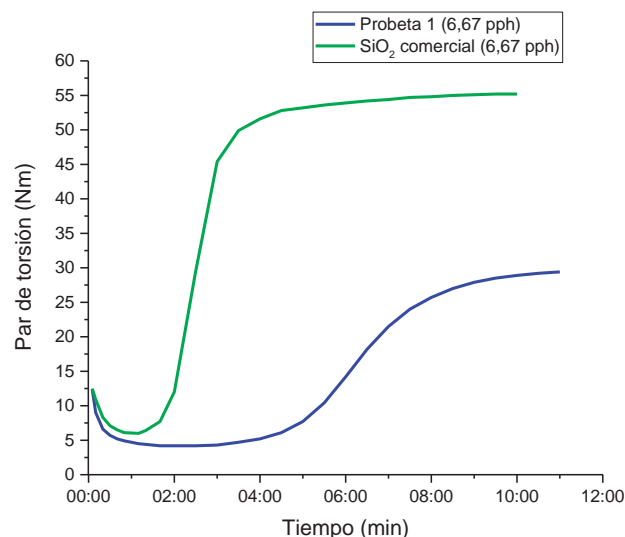


FIGURA 15

Curvas reométricas de probeta 1 y probeta con sílice comercial a 6,67 pph.

En resumen, al aumentar la carga de NSM **1** en el SBR tarda más tiempo en vulcanizar el caucho, siendo a partir de 8 pph imposible conseguir la reticulación del polímero, tal y como se ha observado en las reometrías de la figura 12. Esto puede deberse a que al presentar más cantidad de NSM **1**, las nanopartículas tiendan a agregarse debido a la mayor presencia de grupos hidroxilo que puedan interaccionar entre sí, de forma que no presentan tantos sitios para interaccionar con el caucho. También puede introducirse aire en los canales abiertos de MCM-41, rompiéndose al ejercer la presión durante la vulcanización. Para mejorar la dispersión de la muestra **1** e intentar cerrar los mesoporos al exterior, se probaron las diferentes funcionalizaciones descritas en el capítulo **1**. Asimismo, para intentar mejorar las propiedades mecánicas, nos propusimos el mezclar la muestra **1** junto con la sílice comercial en caucho a mayores cantidades de carga.

*(b) Probetas con NSM **1** y sílice comercial como carga.*

Con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de las probetas preparadas con la muestra **1**, principalmente la abrasión y la tracción, se intentó subir la cantidad de carga manteniendo los 6,67 pph de NSM **1** y añadir cantidades crecientes de sílice comercial, hasta 15 y 20 pph en total (tabla 3).

TABLA 3

*Probetas realizadas con NSM **1** y sílice comercial.*

PROBETA	CARGA MUESTRA 1 (pph)	CARGA SiO ₂ COMERCIAL (pph)	SiO ₂ TOTAL (pph)	t ₉₀ (min)
5	6,67	8,33	15	4
6	6,67	13,33	20	4

Las probetas mezcladas en rodillo presentaron muy buena dispersión de las sílices en el polímero. Las reometrías de las dos probetas se representan en la figura 16. Ambas presentan una reometría muy similar, por lo que la carga de sílice no influye en la reometría. La diferencia entre el par máximo y mínimo es bastante grande, lo que indica una buena reticulación del caucho, y el tiempo de vulcanización (t_{90}) es muy rápido, de 4 minutos en ambos casos, por lo que la adición de sílice comercial a la mezcla acelera el proceso de curación del SBR.

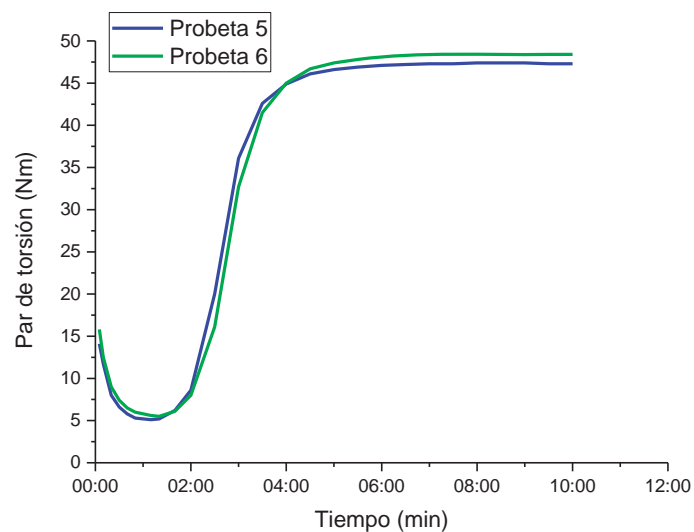
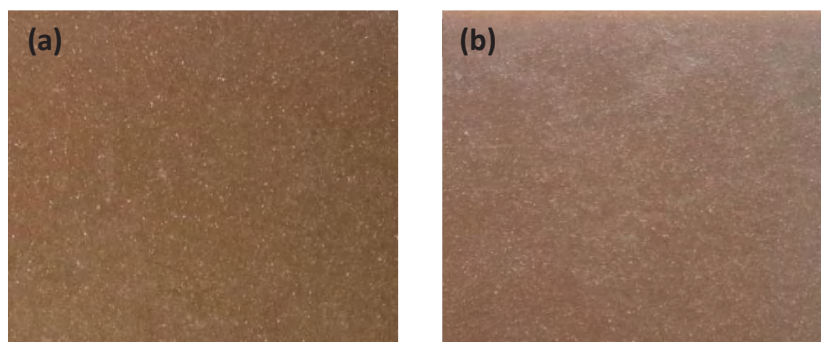


FIGURA 16

Curvas reométricas de probetas 5 y 6.

Una vez conocido el t_{90} , se realizó la vulcanización de las probetas 5 y 6 en la prensa. Las probetas obtenidas se muestran en la figura 17, donde se observa que el polímero vulcanizado presenta puntos blancos de la carga en toda la superficie. Esto indica la incompatibilidad entre la sílice comercial y las NSM 1, por lo que no se pudieron realizar los ensayos técnicos a ninguna de las probetas.

**FIGURA 17**

(a) *Probeta 5 vulcanizada* y (b) *Probeta 6 vulcanizada*.

(c) *Probetas con NSM 1 funcionalizada*.

Con el fin de mejorar la dispersión de las NSM **1** en el SBR y cerrar los mesoporos al exterior evitando la entrada de aire, y así poder introducir mayor cantidad de carga en las probetas, se propusieron diferentes funcionalizaciones con agentes de acoplamiento y compuestos orgánicos descritos en el capítulo 1, como son el tetrasulfuro de bis[3-(trietoxisilil)propilo] (TESPT), ácido esteárico (AE), poli-dimetildialilamonio (PDDA) y polietilenglicol (PEG).

Como ya se ha comentado en la introducción de este capítulo, el TESPT ($C_{18}H_{42}O_6S_4Si_2$) es uno de los agentes de acoplamiento tipo silano más empleado en la industria del caucho, ya que favorece la dispersión de la sílice en la matriz polimérica al reaccionar los grupos hidroxilo de su superficie con los grupos etoxi (CH_3CH_2O-) del TESPT para formar enlaces siloxano, de forma que se evita la aglomeración de las nanopartículas de sílice. Asimismo, el TESPT acelera la velocidad de vulcanización y mejora la reticulación del caucho al participar sus átomos de azufre en la reacción de vulcanización.^[2,8,10,12,14]

Por otro lado, como se ha expuesto en el capítulo 1, la funcionalización de las NSM **1** con AE ($CH_3(CH_2)_{16}COOH$) se propone con el fin de conseguir una superficie más hidrofóbica de las nanopartículas de sílice,^[18] y además al ser un activante de vulcanización podría participar también en dicho proceso.

La funcionalización con PDDA ($(C_8H_{16}ClN)_n$) se realiza principalmente para evitar la entrada de aire en el interior de los mesoporos al mezclar en el cilindro, y ver cómo influye en las propiedades mecánicas del caucho. El PDDA recubre la superficie exterior de las NSM **1** mediante interacciones electrostáticas, como se ha comentado en el capítulo 1, ^[19–21] de forma que también evitaría la aglomeración de las nanopartículas, favoreciendo el mezclado con caucho.^[22]

Por último, se realizó la funcionalización con PEG ($H(OCH_2CH_2)_nOH$) que, como se ha descrito en el capítulo 1 para la muestra **1/PEG**, se ha empleado en caucho NBR para mejorar la dispersión de arcillas, ya que las cadenas alquílicas del PEG se intercalan con las del polímero, mejorando la reticulación del mismo y, por lo tanto, mejorando propiedades mecánicas como la resistencia a la tracción.^[15]

Así, se probaron las muestras funcionalizadas de la muestra NSM **1** descritas en el capítulo 1, **1/TESPT**, **1/AE**, **1/PDDA** y **1/PEG**. En la tabla 4 se exponen las probetas de SBR preparadas con estas muestras, añadiendo 6,67 pph de cada una de ellas. Las probetas 7, 8 y 9 mezcladas en cilindro presentaron buena homogenización de la carga y de los aditivos de vulcanización, sin embargo, la probeta 10 muestra mala dispersión de la carga, viéndose puntos blancos de la muestra.

TABLA 4

*Probetas preparadas con NSM **1** sola y funcionalizada.*

PROBETA	CARGA	pph	t_{90} (min)
1	1	6,67	8,30
7	1/TESPT	6,67	3,30
8	1/AE	6,67	7
9	1/PDDA	6,67	4,30
10	1/PEG	6,67	4

Las reometrías obtenidas para estas probetas se representan en la figura 18. Como puede observarse, con todas las funcionalizaciones se consigue mejorar la reticulación del caucho, aumenta el par de torsión máximo con respecto a la probeta con carga sin funcionalizar (probeta 1), siendo más notable en el TESPT, PDDA y PEG. Por otro lado, el tiempo de vulcanización (t_{90}) disminuye considerablemente en todas las probetas con carga funcionalizada con respecto a la misma muestra sin funcionalizar (tabla 4), obteniéndose con TESPT el menor tiempo de curado.

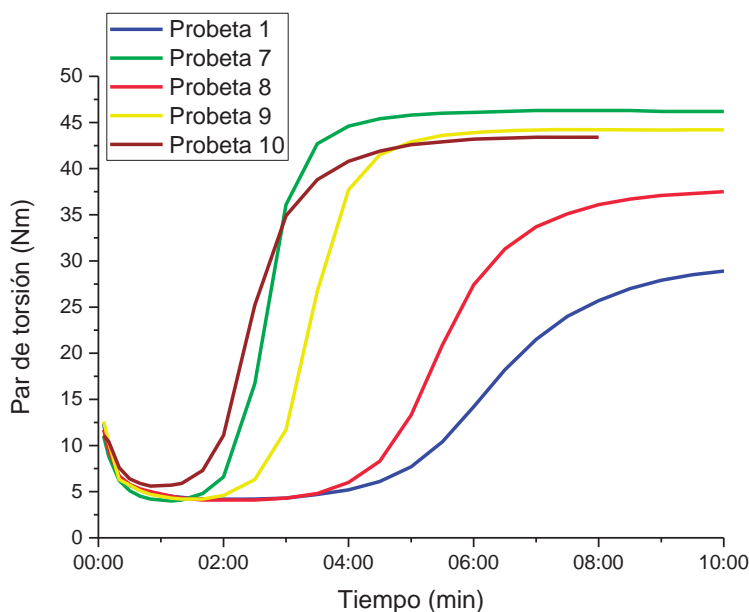
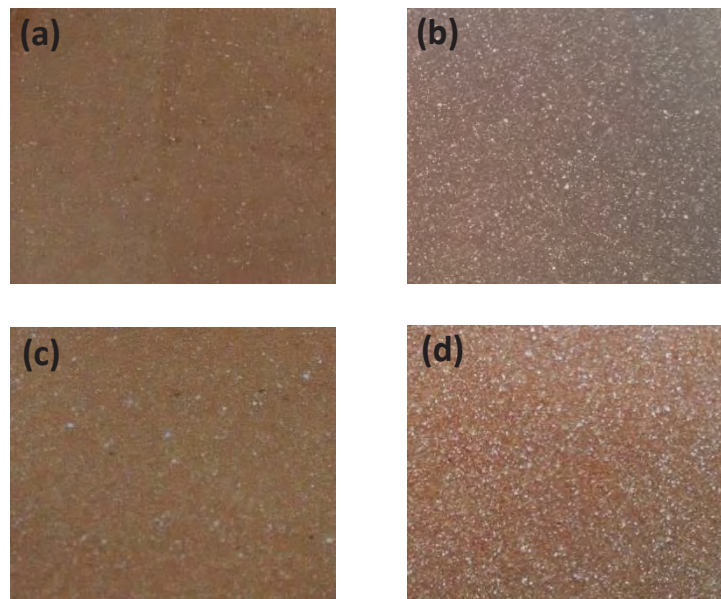


FIGURA 18

Curvas reométricas de probetas 1, 7-10.

A partir del tiempo de vulcanización de la reometría, se realizó el curado del caucho en la prensa a 150°C y 200 bares de presión. Las probetas vulcanizadas obtenidas se muestran en la figura 19. Todas las probetas muestran mala dispersión a la hora de vulcanizar, ya que se detectan puntos blancos en el caucho. Aunque no hay un motivo obvio para que suceda esto, puede estar relacionado con la aglomeración de las nanopartículas durante el vulcanizado, o a que se produzca una reacción a elevada temperatura con algunos de los aditivos de vulcanización, ya que, por ejemplo, los acelerantes son adsorbidos por la sílice sin funcionalizar al ser de carácter hidrófilo. Por lo tanto, no se pueden realizar los ensayos correspondientes a ninguna de las probetas.

**FIGURA 19**

(a) Probeta 7 vulcanizada, (b) probeta 8 vulcanizada, (c) probeta 9 vulcanizada y (d) probeta 10 vulcanizada.

En resumen, la muestra de NSM **1**, nanoesferas con estructura tipo MCM-41, se dispersa bien en el SBR al realizar el mezclado en los cilindros, pero únicamente se vulcaniza cuando se añade como máximo 8 pph de la muestra **1**, tal y como se ha visto en las reometrías. Al vulcanizar, solamente la probeta con menor cantidad de NSM **1** (6,67 pph) presenta buena dispersión, obteniéndose una probeta con mejor alargamiento y resistencia al desgarro que la referencia, se mantiene igual la densidad y la resistencia a la tracción, pero empeora la resistencia a la abrasión.

Con el fin de solucionar el problema de no poder aumentar cantidad de carga en la probeta más de 8 pph, mejorar la dispersión de la muestra **1** en el caucho y mejorar las propiedades mecánicas finales, se ha probado a mezclar con sílice comercial y a funcionalizar con distintos compuestos como TESPT, AE, PDDA y PEG estas NSM. Todas las funcionalizaciones mejoran la reticulación del caucho y disminuyen considerablemente el tiempo de vulcanización (t_{90}). Sin embargo, al vulcanizar todas las probetas muestran problemas de dispersión, viéndose los puntos blancos de la muestra sílicea por toda la matriz polimérica, seguramente por la incompatibilidad de la muestra

1, altamente hidrofílica con el caucho SBR, que a altas temperaturas y presión se hace más evidente.

2.2.2.- Probetas con NSM laminares con estructura tipo MCM-41 como carga.

Para comprobar si el hecho anterior se atribuye a la naturaleza de la muestra **1**, o es común para todas las muestras con estructura tipo MCM-41, se ensayó como carga la muestra **3**, que son placas irregulares con esta misma estructura.

Al igual que en el apartado anterior, se prepararon probetas con 50 g de SBR siguiendo el protocolo descrito en la introducción de este capítulo. En este caso la muestra está formada por láminas irregulares con estructura MCM-41, con una superficie específica de 756 m²/g, algo menor que la muestra **1**.

(a) Probetas con NSM **3** como carga.

En este caso, se prepararon dos probetas con diferente cantidad de la muestra **3**, como se detalla en la tabla 5. Las probetas obtenidas tras el mezclado sin vulcanizar, son homogéneas, es decir, la muestra **3** se dispersa muy bien en el SBR.

TABLA 5

*Probetas preparadas con NSM **3**.*

PROBETA	CARGA	pph	t ₉₀ (min)
11	3	6,50	5
12	3	15	7,30

Las reometrías de las probetas 11 y 12 se muestran en la figura 20. Se observa que, al aumentar la cantidad de muestra **3**, el par de torsión máximo alcanzado es mayor, lo que se traduce en una mejor reticulación del caucho. El tiempo de vulcanización (t_{90}) se especifica en la tabla 5, aumentando al incrementar la cantidad de carga. Esto se debe, a que al aumentar la cantidad de sílice mesoporosa en la muestra, esta tiende a agregarse, con lo que la vulcanización del SBR es menos satisfactoria al presentar menor interacción entre las cadenas poliméricas y los agregados de sílice.

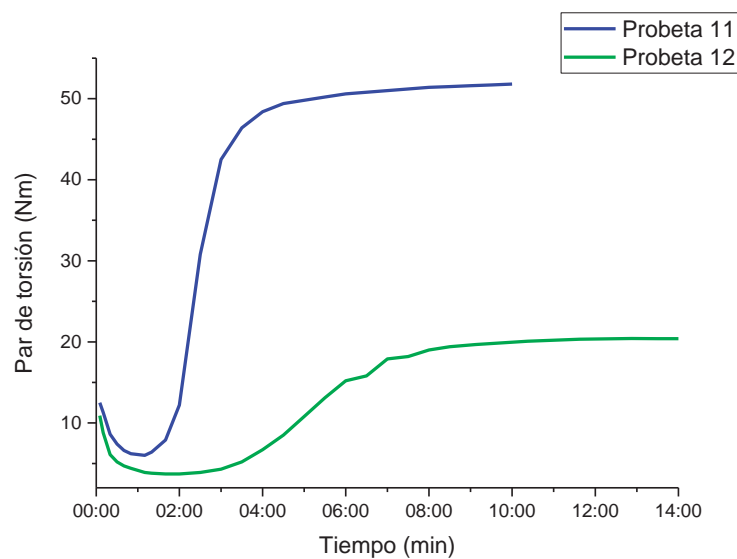
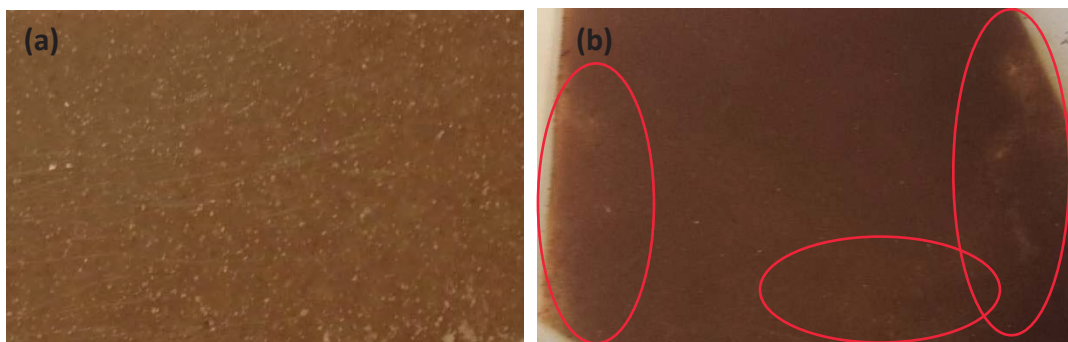


FIGURA 20

Curvas reométricas de probetas 11 y 12.

Se vulcanizaron las probetas 11 y 12 en prensa, teniendo en cuenta el tiempo de vulcanizado obtenido de la reometría. Se consigue una probeta 11 heterogénea, mientras que la probeta 12 presenta burbujas en algunas zonas, como se señala en la figura 21, por lo tanto, no se pueden realizar los ensayos técnicos a ninguna de las probetas. La probeta 11 se repitió, ya que, al aumentar la cantidad de carga, la probeta obtenida es muy uniforme obteniéndose el mismo resultado. Esto puede deberse a que al escalar las muestras y al calcinar, en unas muestras se aglomeran más las nanopartículas de sílice debido a la presencia de más cantidad de grupos hidroxilo en su superficie, lo que le hace incompatible con el caucho.

**FIGURA 21**

(a) *Probeta 11 vulcanizada* y (b) *Probeta 12 vulcanizada*.

Con esta muestra, se consigue aumentar la cantidad a 15 pph, pero se obtienen burbujas en la probeta vulcanizada. Esto puede ser debido al aire que entra en los mesoporos al mezclar, ya que al tratarse de canales abiertos y ordenados es más fácil que penetre a través de ellos, y que al someterlo a presión y temperatura durante la vulcanización emerja, originando estas burbujas en el polímero.

Para evitar la formación de burbujas en el caucho, se probó a funcionalizar la muestra **3**, con el fin de cubrir las entradas de los mesoporos y evitar que entre aire al mezclar.

(b) Probetas con NSM 3 funcionalizada.

Se probaron las muestras obtenidas de la funcionalización de la muestra **3** descritas en el capítulo 1. Como ya hemos comentado, de la misma manera que con la muestra **1**, se emplearon los compuestos orgánicos TESPT, AE, PDDA y PEG para conseguir una mayor reticulación del caucho e intentar lograr disminuir el tiempo de vulcanización. En todas las muestras se mantuvo la misma cantidad de agente de acoplamiento que en la muestra **1** salvo en el caso del AE, que se aumentó de un 5 a un 10% en peso con el fin de conseguir mejorar su reticulación, ya que en la muestra anterior era la que peor curado aportaba (figura 18).

En la tabla 6 se describen las probetas preparadas con las muestras **3/TESPT**, **3/AE**, **3/PDDA** y **3/PEG**, en las cuales se ha empleado la misma cantidad de carga que en la

probeta 12, con el fin de intentar eliminar las burbujas que se obtenían al vulcanizar. Mientras que la probeta 12 mezclada sin vulcanizar es muy homogénea, las probetas 13 a 16 presentan puntos blancos, es decir las muestras funcionalizadas no son homogéneas en el SBR.

TABLA 6

Probetas preparadas con NSM 3 sola y funcionalizada.

PROBETA	CARGA	p _{ph}	t ₉₀ (min)
12	3	15	7,30
13	3/TESPT	15	4
14	3/AE	15	5
15	3/PDDA	15	15,30
16	3/PEG	15	4

Las reometrías de las probetas anteriores se representan en la figura 22. El curado del caucho mejora en todas las probetas con carga funcionalizada, siendo menos eficaz en el caso del PDDA (probeta 15), donde el par máximo de torsión no aumenta tanto con respecto a la probeta sin funcionalizar (probeta 12) como en el resto de funcionalizaciones (probetas 13 a 15). Sin embargo, en la probeta con TESPT (probeta 13) es en la que mejor reticulación del SBR se obtiene, debido a lo comentado anteriormente, que participan los átomos de azufre presentes en el TESPT en el proceso de vulcanización. Por otro lado, el tiempo de vulcanización (t₉₀) disminuye notablemente en todas las funcionalizaciones excepto en el caso del PDDA que aumenta (tabla 6).

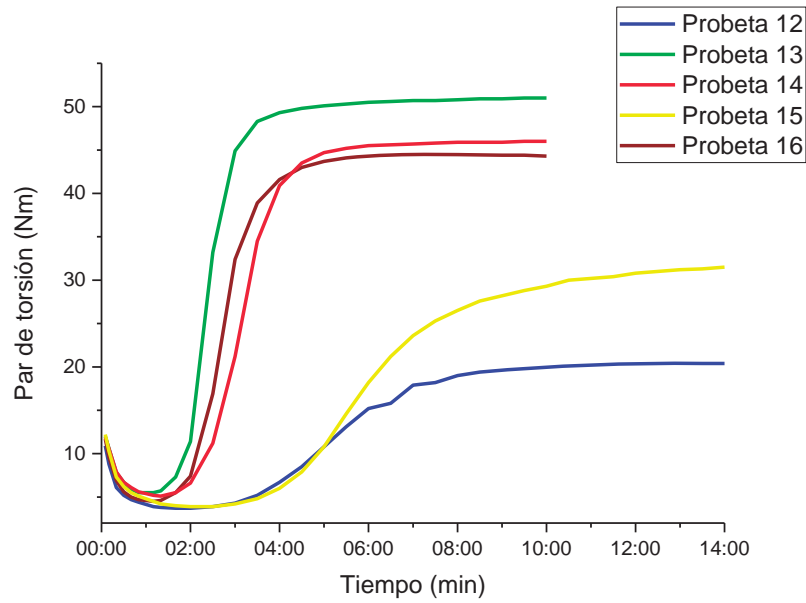


FIGURA 22

Curvas reométricas de probetas 12-16.

En la figura 23 se muestran las probetas vulcanizadas, que presentan puntos blancos de la carga al no dispersarse correctamente en el SBR.

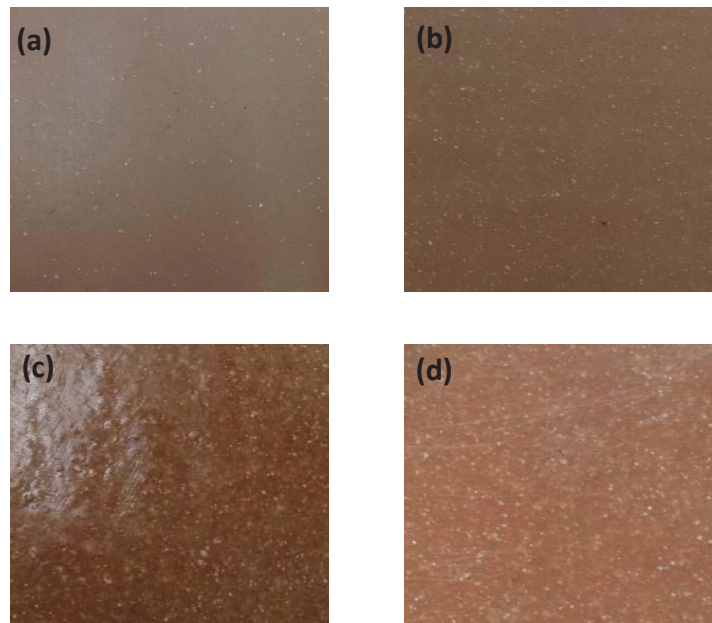


FIGURA 23

(a) Probeta 13 vulcanizada, (b) probeta 14 vulcanizada, (c) probeta 15 vulcanizada y (d) probeta 16 vulcanizada.

En conclusión, las muestras con estructura tipo MCM-41 al funcionalizar no dispersan bien con el caucho, pese a que las reometrías reflejen una buena vulcanización del caucho y una disminución en el tiempo de vulcanización, algo de gran importancia económica para la industria del calzado. Suponemos que esta mala difusión de las sílices con estructura MCM-41 pueda deberse a que presenten mayor cantidad de grupos hidroxilo en contacto con el caucho, ya que al presentar mesoporos muy abiertos, las cadenas poliméricas también pueden introducirse en ellos. Esto podría solventarse al aumentar la funcionalización para asegurar el recubrimiento de toda la superficie; no obstante, una mayor cantidad de porcentaje de compuestos de acoplamiento supondría un aumento en el precio de la carga, con lo cual dejaría de ser rentable.

2.2.3.- Probetas con NSM con estructura desordenada como carga.

Con el fin de comprobar cómo influye la estructura mesoporosa de la sílice en el mezclado y propiedades del caucho para la elaboración de suelas, nos propusimos el emplear NSM con una estructura desordenada, tipo “agujero de gusano” como carga. Así, se empleó la muestra **4** descrita en el capítulo 1, formada por nanopartículas esféricas de 29 ± 3 nm y con una superficie específica de $477 \text{ m}^2/\text{g}$.

(a) Probetas con NSM 4 como carga.

Se preparó una probeta con baja cantidad de la muestra **4** para comprobar cómo se dispersaba en la matriz polimérica. De esta forma y como se detalla en la tabla 7, se mezcló la carga de sílice con el SBR y posteriormente con los aditivos de vulcanización, obteniéndose una probeta muy homogénea.

TABLA 7

Probeta preparada con NSM 4.

PROBETA	CARGA	pph	t_{90} (min)
17	4	6,50	3,30

La reticulación del SBR empleando como carga las NSM 4 es muy buena, tal y como refleja la reometría de la probeta 17 representada en la figura 24, ya que la diferencia entre el par de torsión máximo y mínimo es muy elevada. Además, el tiempo de vulcanización (t_{90}) es de los más bajos obtenidos hasta ahora para una muestra de sílice mesoporosa sin funcionalizar (tabla 7).

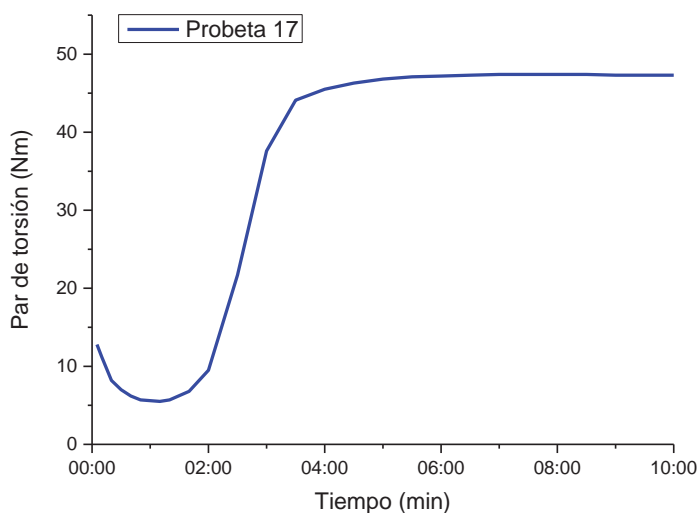


FIGURA 24

Curva reométrica de la probeta 17.

La probeta 17 vulcanizada en prensa a partir del tiempo obtenido, se observa en la figura 25. En ella, se aprecian algunos puntitos blancos al trasluz, pero no muy marcados, ya que la goma con esta muestra es más traslúcida que con las anteriores y que con la sílice comercial, algo que podría tener utilidades estéticas en la industria del calzado.

**FIGURA 25**

Probeta 17 vulcanizada.

Los ensayos técnicos de calidad realizados a la probeta 17 comparándolos con los de la sílice comercial en la misma cantidad y con 40 pph se detallan en la tabla 8. En este caso mejora notablemente la abrasión, y ligeramente la resistencia al desgarro, manteniéndose la densidad igual que la referencia. Así, el alargamiento es un poco inferior a la referencia, al igual que la resistencia a la tracción.

TABLA 8

Resultados de los ensayos para la probeta 17 comparados con la SiO₂ comercial.

PROBETA	pph	ABRASIÓN (mm ³)	DENSIDAD (g/cm ³)	TRACCIÓN (Mpa)	ALARGAMIENTO (%)	DESGARRO (N/mm)
SiO ₂ comercial	40	137	1,06	5,97	625	12,17
SiO ₂ comercial	6,56	209	0,94	2,46	362	2,06
17	6,50	192	0,94	1,67	325	2,7

Para intentar mejorar las propiedades mecánicas de la probeta 17 se probaron como carga las muestras obtenidas de la funcionalización de la muestra **4** descritas en el capítulo 1, es decir, **4/TESPT**, **4/AE**, **4/PDDA** y **4/PEG**.

(b) Probetas con NSM 4 funcionalizada.

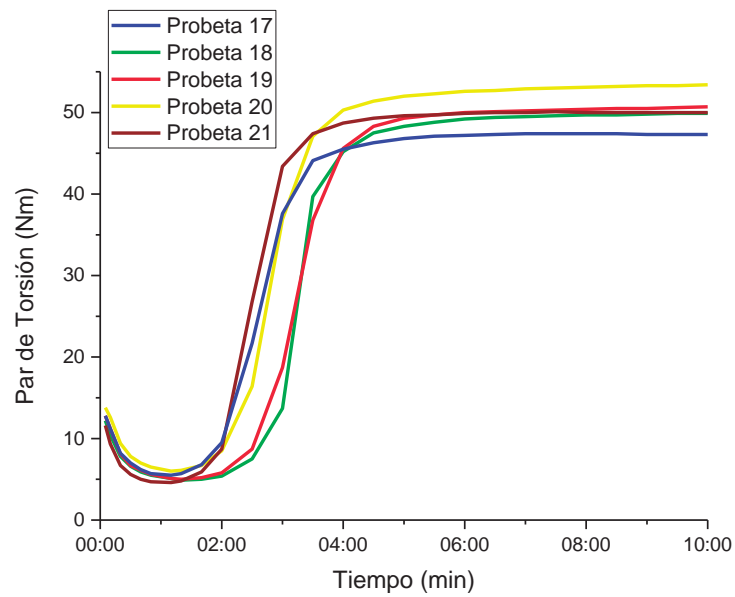
Así, se prepararon las probetas descritas en la tabla 9 con las muestras funcionalizadas de las NSM 4, presentando en conjunto buena homogenización. En todas las probetas se adiciona la misma cantidad de carga que en la probeta con la muestra 4 sin funcionalizar (probeta 17), con el fin de comparar las propiedades del caucho. La muestra 4/AE se prepara con un 15% en peso de AE, ya que como se ha visto mejora notablemente la reticulación del caucho. Por otro lado, la muestra 4/PEG se prepara inicialmente con un 5% en peso de PEG, con el fin de estudiar posteriormente la influencia del porcentaje de compuesto orgánico en las propiedades del SBR.

TABLA 9

Probetas preparadas con NSM 4 sola y funcionalizada.

PROBETA	CARGA	pph	t ₉₀ (min)
17	4	6,50	3,30
18	4/TESPT	6,50	4
19	4/AE	6,50	4
20	4/PDDA	6,50	4
21	4/PEG-5	6,50	3,30

Las reometrías obtenidas para las probetas descritas se representan en la figura 26. En todas las probetas funcionalizadas aumenta ligeramente el par de torsión máximo con respecto a la probeta sin funcionalizar (probeta 17), lo que implica una mayor reticulación del polímero. Además, el tiempo de vulcanización (t₉₀) se mantiene igual en la probeta donde se ha empleado PEG como agente de funcionalización (probeta 21), aumentando únicamente 30 segundos en el resto de probetas (tabla 9).

**FIGURA 26**

Curvas reométricas de probetas 17 a 21.

De este modo, las imágenes de las probetas vulcanizadas se muestran en la figura 27. Las probetas 18, 19 y 21 presentan buena homogenización, sin embargo, la probeta 20, preparada con la muestra **4/PDDA**, exhibe muchos puntos blancos. Una explicación podría ser que al ser hidrofílico el PDDA, y aunque se mezcle con el caucho una vez secado en estufa, éste pueda adsorber humedad ambiente a la hora del mezclado, provocando una mala dispersión de la muestra **4/PDDA** en el caucho.

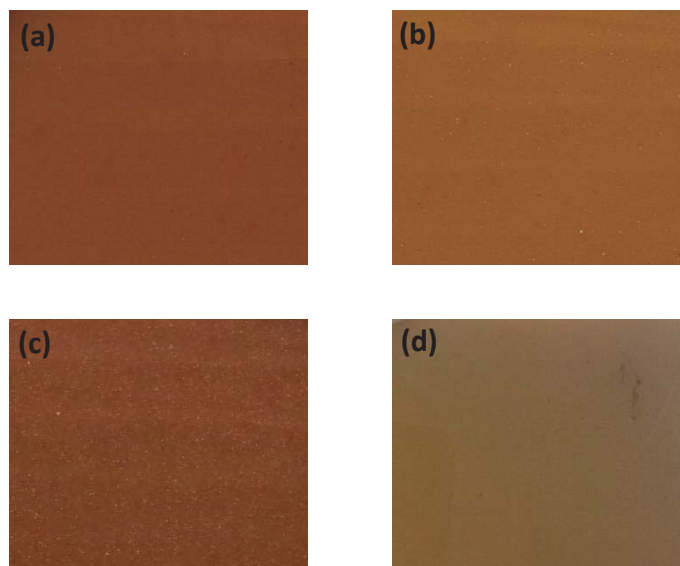


FIGURA 27

(a) Probeta 18 vulcanizada, (b) probeta 19 vulcanizada, (c) probeta 20 vulcanizada y (d) probeta 21 vulcanizada.

Por lo tanto, los ensayos técnicos se realizaron a las probetas 18, 19 y 21. En la tabla 10 se muestran sus resultados obtenidos comparados con los de la probeta de la muestra **4** sin funcionalizar (probeta 17) y con las de referencia de sílice comercial, mejorando los resultados de todos los ensayos la probeta de la muestra **4/PEG-5** con respecto a la de la sílice comercial con 6,50 pph.

TABLA 10

Resultados de los ensayos para las probetas 17, 18, 19 y 21 comparados con la SiO₂ comercial.

PROBETA	pph	ABRASIÓN (mm ³)	DENSIDAD (g/cm ³)	TRACCIÓN (Mpa)	ALARGAMIENTO (%)	DESGARRO (N/mm)
SiO ₂ comercial	40	137	1,06	5,97	625	12,17
SiO ₂ comercial	6,50	209	0,94	2,46	362	2,06
17	6,50	192	0,94	1,67	325	2,7
18	6,50	235	0,94	1,41	298	2,3
19	6,50	236	0,94	1,72	333	2,3
21	6,50	203	0,94	3,65	467	2,5

Por ello, a la vista de los resultados obtenidos con la probeta 21, donde se ha empleado la muestra **4/PEG-5**, se propuso aumentar la cantidad de carga a 15 pph y a subir el porcentaje de PEG en la muestra a un 10% en peso (**4/PEG-10**). En la tabla 11 se describen las probetas preparadas con estas dos muestras, las cuales una vez mezcladas con el SBR y los aditivos de vulcanización en los cilindros, presentan muy buena dispersión de las muestras **4/PEG-5** y **4/PEG-10** en la matriz polimérica.

TABLA 11

Probetas preparadas con NSM 4 sola y funcionalizada con PEG.

PROBETA	CARGA	pph	t ₉₀ (min)
17	4	6,50	3,30
21	4/PEG-5	6,50	3,30
22	4/PEG-5	15	8
23	4/PEG-10	15	5

Las reometrías de las probetas preparadas con las muestras **4/PEG-5** y **4/PEG-10** (probetas 21-23) comparándolas con la muestra **4** sin funcionalizar (probeta 17), se representan en la figura 28. Como se ha visto anteriormente, la probeta 21 mejora ligeramente la reticulación del polímero con respecto a la probeta 17, manteniéndose el mismo tiempo de vulcanización. Al aumentar la cantidad de carga a 15 pph con el mismo porcentaje de funcionalización, probeta 22, el curado no varía mucho, pero aumenta el tiempo de vulcanización de 3,30 minutos a 8. Así, se intentó mejorar este tiempo manteniendo la misma cantidad de carga (15 pph), pero aumentando el porcentaje de funcionalización de PEG, probeta 23. En este caso se obtiene el mismo valor máximo de par de torsión alcanzado, pero se consigue disminuir el tiempo óptimo de vulcanización a 5 minutos (tabla 11).

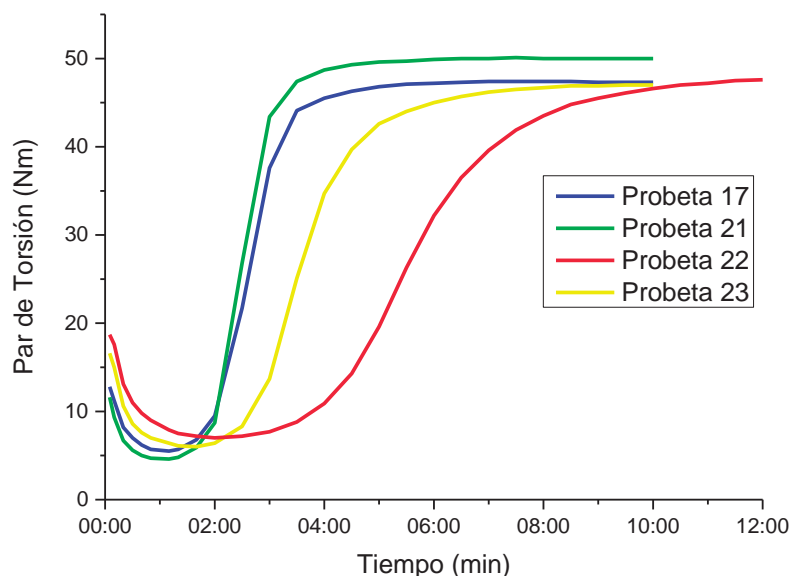


FIGURA 28

Curvas reométricas de probetas 17, 21, 22 y 23.

Las probetas anteriores vulcanizadas en la prensa se exponen en la figura 29. La única que presenta una superficie homogénea es la probeta 21. Las probetas con mayor cantidad de carga, probetas 17 y 18, exhiben puntos blancos de la muestra, lo que vuelve a estar posiblemente relacionado con la agregación de las NSM al aumentar la cantidad de carga y someterlas a condiciones de presión y temperaturas elevadas. Por lo tanto,

debido a la mala dispersión de la muestra en el SBR, no se pueden hacer ensayos técnicos a las probetas con mayor carga de muestra.

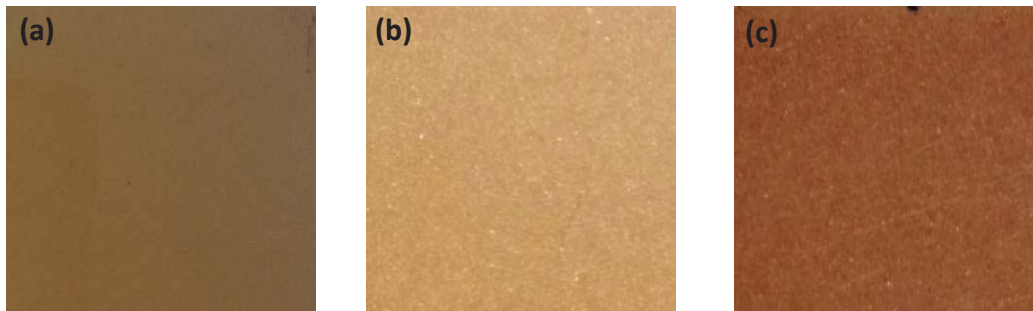


FIGURA 29

Probetas vulcanizadas (a) 21, (b) 22 y (c) 23.

En conclusión, se ha comprobado que la estructura mesoporosa de las NSM influye considerablemente en las propiedades mecánicas y físicas de las probetas realizadas con SBR. Las propiedades mecánicas mejoran en referencia a la sílice comercial al sustituirla por NSM con estructura mesoporosa desordenada, al igual que sucede con las propiedades físicas, ya que la reticulación del caucho aumenta y el tiempo óptimo de vulcanización (t_{90}) disminuye.

Además, las probetas preparadas con NSM de estructura desordenada funcionalizadas con PEG presentan mejores propiedades que las de sílice comercial cuando se añaden pequeñas cantidades de carga, pero al aumentar la cantidad se obtienen cauchos heterogéneos, probablemente debido a la agregación de las nanopartículas.

2.3 PROBETAS DE SBR EMPLEANDO COMO CARGA NANOPARTÍCULAS DE SÍLICE HUECA Y MESOPOROSA (NSHM) CON O SIN FUNCIONALIZAR

Como ya se ha visto en el capítulo 1, la síntesis de NSHM se aborda desde los dos métodos generales de síntesis; mediante el método de plantilla “blanda” y el método de plantilla “dura”. Por lo tanto, nos propusimos emplear las muestras obtenidas mediante estos dos métodos, descritas en el capítulo 1, como carga en el SBR para la fabricación de suelas, comparando las propiedades físicas y mecánicas de las probetas obtenidas con cada una de las muestras.

Asimismo, se comprobará si la presencia de un hueco en la estructura mesoporosa influye en las propiedades de las probetas al compararlas con las obtenidas para las NSM.

2.3.1.- Probetas con NSHM obtenidas por el método de plantilla “blanda”.

En este apartado se describe la preparación de probetas empleando muestras de NSHM sintetizadas mediante el método de plantilla “blanda” como carga. El procedimiento para la elaboración de las probetas es el descrito en la introducción de este capítulo, empleando como caucho 50 g de SBR. Se prepararon probetas con cantidades crecientes de carga con el fin de estudiar cómo influye en las propiedades finales del caucho curado.

Además, también se probaron diferentes funcionalizaciones con el fin de mejorar las propiedades físicas y mecánicas de las suelas, analizando la influencia del porcentaje de funcionalización en la dispersión de las NSHM y en las propiedades finales de la probeta.

2.3.1.1.- Probetas con NSHM tipo núcleo-capa obtenidas por el método de emulsión.

Se empleó en primer lugar la muestra de NSHM 5, preparada por el método de emulsión, como se ha expuesto en el capítulo 1. Esta muestra está formada por

nanopartículas esféricas con una estructura de núcleo hueco y capa mesoporosa, con un diámetro promedio de $452,5 \pm 26,1$ nm, y una superficie específica muy elevada de $1081 \text{ m}^2/\text{g}$.

(a) Probetas con NSHM 5 como carga.

Como se ha procedido anteriormente, se comenzó a preparar probetas con baja cantidad de la muestra 5. Para ello se volvió a hacer el equivalente entre la superficie específica de la sílice comercial y el de la muestra 5. En este caso la superficie específica de la muestra 5 ($1081 \text{ m}^2/\text{g}$) es 6,1 veces superior a la de la sílice comercial ($177 \text{ m}^2/\text{g}$), por lo tanto, en lugar de 40 pph se añaden 6,56 pph de muestra. A partir de este valor se prepararon probetas aumentando la carga de la muestra 5 en el SBR.

Las probetas realizadas con la muestra 5 se detallan en la tabla 12. Todas ellas muestran una muy buena dispersión de las NSHM 5 en el SBR. En este caso también se volvió a estudiar si el guardar la muestra en atmosfera inerte de argón afecta a la dispersión y reticulación del caucho (probeta 28).

TABLA 12

Probetas preparadas con NSHM 5.

PROBETA	CARGA MUESTRA 5 (pph)	t_{90} (min)
24	6,56	5
25	8	11
26	10	14,30
27	15	-
28	15 (Ar)	-
29	20	-

Las reometrías de las probetas anteriores se representan en la figura 30. A medida que se aumenta la cantidad de muestra **5** en la probeta empeora la reticulación del SBR, ya que el par de torsión máximo no aumenta prácticamente, principalmente en las probetas 27,28 y 29. Además, al sacar del reómetro la parte de la probeta empleada para el ensayo, ésta ha quedado pegajosa y quebradiza, lo que demuestra que no se ha llegado a vulcanizar, por lo que el guardar la muestra sílicea en atmósfera inerte no influye en la vulcanización del caucho.

En las probetas elaboradas con baja cantidad de muestra **5**, se observa que al disminuir la carga mejora la reticulación y disminuye notablemente el tiempo de vulcanización (t_{90}) (tabla 12).

Por lo tanto, sucede como en las muestras de NSM, que al aumentar la cantidad de muestra en la probeta ésta no se llega a curar. Puede deberse, como se ha explicado anteriormente, que al mezclar en los cilindros se introduce aire en los mesoporos de la sílice, y que al someterlo a las condiciones de vulcanización éste salga y no deje que se consiga vulcanizar el caucho. Por lo que, si se aumenta la cantidad de NSHM en la probeta, hay más cantidad de mesoporos presentes que puedan introducir aire en su interior, no lográndose la vulcanización de la probeta.

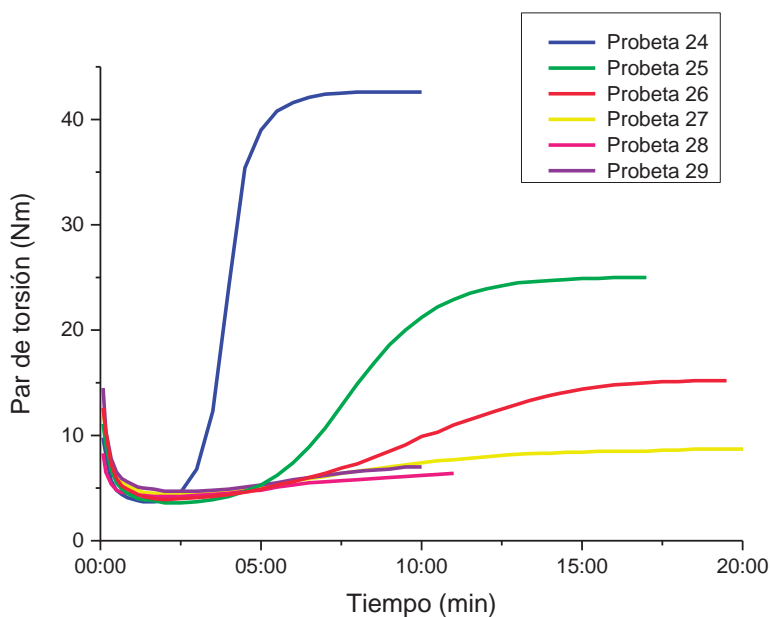


FIGURA 30

Curvas reométricas de probetas 24 a 29.

En consecuencia, teniendo en cuenta los resultados de las reometrías, únicamente se pudieron vulcanizar en prensa las probetas 24,25 y 26, las cuales se muestran en la figura 31. Las probetas 24 y 25 son muy homogéneas, mientras que la probeta 26 presenta burbujas en algunas zonas, como se señala en la imagen (c) de la figura 31, probablemente debido a lo comentado anteriormente, al tener mayor cantidad de muestra aumentan los mesoporos y huecos presentes en los que puede entrar aire al mezclar, y por donde sale a la hora de vulcanizar, ya que se ejerce presión a alta temperatura.

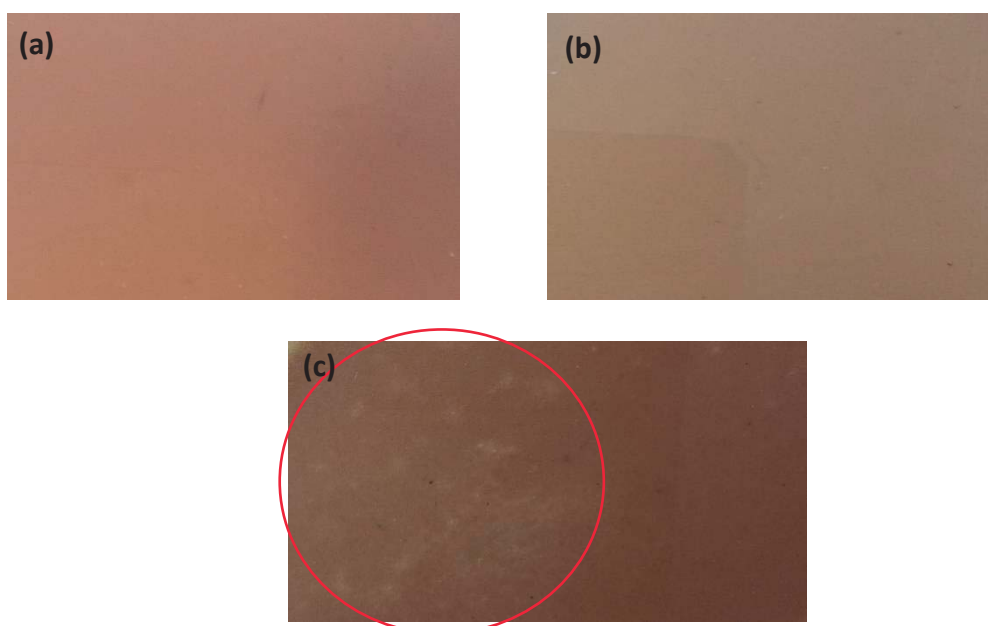


FIGURA 31

Probetas vulcanizadas (a) 24, (b) 25 y (c) 26.

Por lo tanto, solamente se realizaron los ensayos técnicos de calidad a las probetas 24 y 25, cuyos resultados en comparación con los de la sílice comercial en las mismas cantidades, se muestran en la tabla 13. Como se observa, tanto en la probeta 24 como en la 25, se mejoran el alargamiento y la resistencia al desgarro en relación a la referencia con sílice comercial, mejorando el valor de alargamiento de la probeta 25 al de la referencia con 40 pph de carga. El resto de propiedades están próximas a la referencia, pero con el fin de mejorarlas, principalmente la abrasión, se probó a mezclar

la muestra **5** con sílice comercial en la misma probeta y a funcionalizar con distintos compuestos orgánicos.

TABLA 13

Resultados de los ensayos de las probetas 24 y 25 comparados con la SiO₂ comercial.

PROBETA	pph	ABRASIÓN (mm ³)	DENSIDAD (g/cm ³)	TRACCIÓN (Mpa)	ALARGAMIENTO (%)	DESGARRO (N/mm)
SiO ₂ comercial	40	137	1,06	5,97	625	12,17
SiO ₂ comercial	6,56	209	0,94	2,46	362	2,06
24	6,56	201	0,96	2,8	502	3
SiO ₂ comercial	8	179	0,94	2,44	275	1,93
25	8	224	0,96	2,6	766	4,4

(b) Probetas con NSHM 5 y sílice comercial como carga.

Las mejores propiedades mecánicas en las suelas se consiguen con más cantidad de carga de sílice, ya que se consigue una mayor interacción con el caucho, no obstante, con la muestra **5** solamente se ha conseguido añadir hasta 8 pph, por lo que se realizaron probetas con 6,56 pph y 8 pph de la muestra **5** y cantidades crecientes de sílice comercial. En la tabla 14 se detallan las probetas elaboradas.

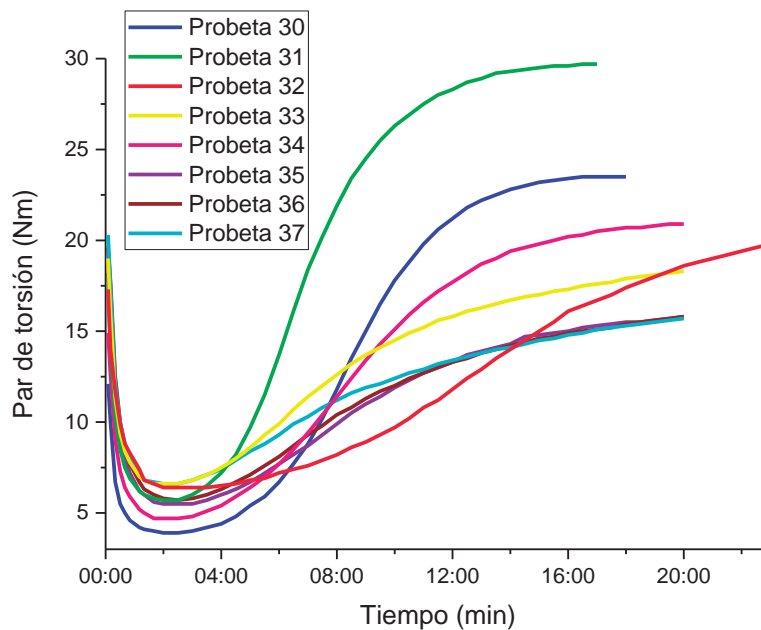
Las probetas se prepararon en el mezclador abierto, añadiendo al caucho primero la sílice comercial y después la muestra **5**. Todas las probetas preparadas presentaron muy buena dispersión de las sílices en la matriz polimérica.

TABLA 14

Probetas realizadas con NSHM 5 y sílice comercial.

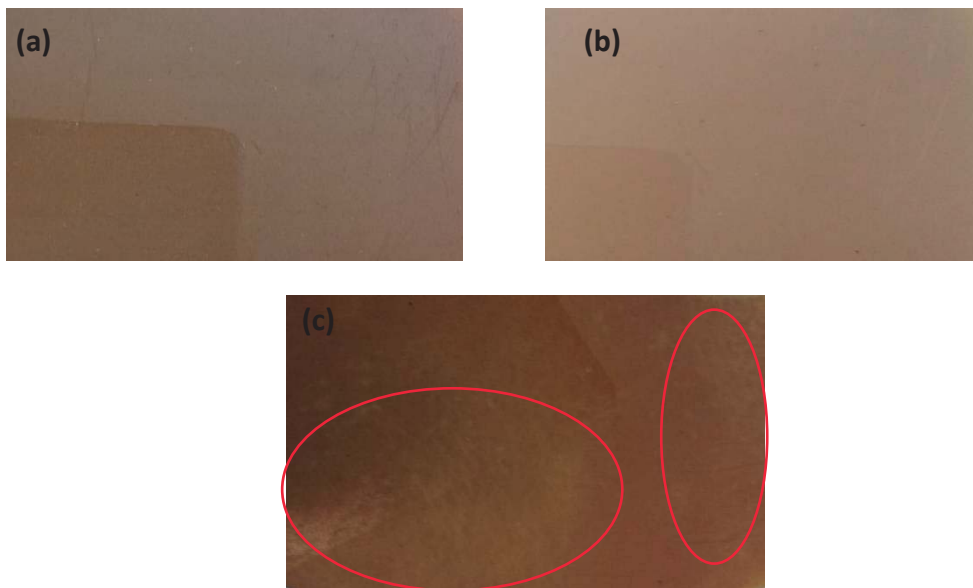
PROBETA	CARGA MUESTRA 5 (pph)	CARGA SiO ₂ COMERCIAL (pph)	SiO ₂ TOTAL (pph)	t ₉₀ (min)
30	6,56	8,44	15	12
31	6,56	13,44	20	11
32	6,56	18,44	25	-
33	6,56	23,44	30	-
34	8	7	15	14
35	8	12	20	-
36	8	17	25	-
37	8	22	30	-

Como se observa en las reometrías de la figura 32, de todas las probetas preparadas, las únicas que alcanzan mayor par de torsión y se estabiliza en el tiempo son la 30, 31 y 34, es decir, las que presentan menor cantidad de sílice total en la probeta. Además, los tiempos de vulcanización obtenidos para estas tres probetas es bastante lento (tabla 14).

**FIGURA 32**

Curvas reométricas de probetas 30-37.

Las probetas 30, 31 y 34 se vulcanizaron en prensa bajo las condiciones establecidas y durante el tiempo óptimo obtenido de la reometría para cada una de ellas. En la figura 33, se observa que las probetas 30 y 31 son uniformes, mientras que la probeta 34 presenta burbujas, debido a como en casos anteriores que, a mayor cantidad de sílice, se introduce más aire en los mesoporos y huecos de las NSHM, liberándose durante el proceso de vulcanización.

**FIGURA 33**

Probetas vulcanizadas (a) 30, (b) 31 y (c) 34.

Por lo tanto, se sometieron a los ensayos técnicos de calidad las probetas 30 y 31, cuyos resultados se muestran en la tabla 15, comparándolos con los de la sílice comercial sola en las mismas cantidades. El alargamiento se mejora en ambas probetas, siendo superior incluso al de la probeta con 40 pph de sílice comercial. El desgarro también mejora en relación a la probeta con sílice comercial en las mismas cantidades. La resistencia a la abrasión sigue siendo superior a la referencia, y la densidad y tracción son prácticamente iguales.

Así que con el fin de mejorar la resistencia a la abrasión y a la tracción de las probetas preparadas con la muestra **5**, se probaron diferentes funcionalizaciones descritas en el capítulo 1 para esta muestra.

TABLA 15

Resultados de los ensayos para las probetas 30 y 31 comparados con la SiO₂ comercial.

PROBETA	pph	ABRASIÓN (mm ³)	DENSIDAD (g/cm ³)	TRACCIÓN (Mpa)	ALARGAMIENTO (%)	DESGARRO (N/mm)
SiO ₂ comercial	40	137	1,06	5,97	625	12,17
SiO ₂ comercial	15	161	0,96	3,35	375	2,65
30	15	227	0,98	3,6	900	6,4
SiO ₂ comercial	20	149	0,99	4,35	387	2,7
31	20	214	1,0	4,8	950	8,03

(c) Probetas con NSHM 5 funcionalizada.

La funcionalización de NSHM 5 se realiza con el fin de poder cubrir la entrada de los mesoporos, y así evitar la entrada de aire en su interior al mezclar con el caucho, y de esta manera poder realizar la vulcanización del caucho SBR con mayor carga de muestra 5. Por ello, se prueban las diferentes muestras obtenidas de la funcionalización de la muestra 5 con TESPT, AE, PDDA y PEG, descritas en el capítulo 1.

En este caso, se planteó el estudio de variar el porcentaje de compuesto orgánico en la muestra 5, así como la cantidad de carga empleada para las muestras preparadas con AE y PEG, ya que son las que mejores resultados han aportado en las muestras anteriores. Por ello, se mostrarán a continuación los resultados por separado para cada agente de funcionalización, con la finalidad de poder analizar más en detalle cada muestra.

✓ *Funcionalización con bis[3-(trietoxisilil)propilo] (TESPT).*

Así, la probeta se preparó con la muestra **5/TESPT** descrita en el capítulo 1 (tabla 16), empleando 15 pph de carga para comprobar si se puede aumentar la cantidad de carga en el SBR con la muestra **5** sin necesidad de añadir sílice comercial.

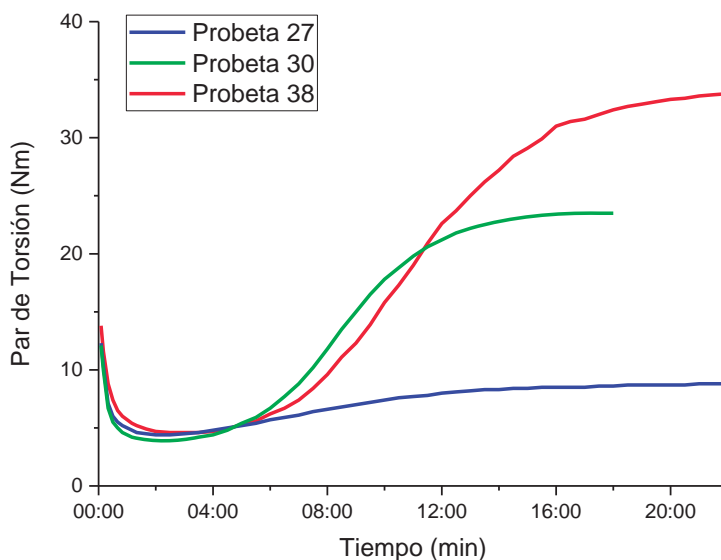
TABLA 16

Probetas preparadas con NSHM 5 sola y funcionalizada con TESPT.

PROBETA	CARGA	pph	t ₉₀ (min)
27	5	15	-
30	5/SiO₂ comercial	15	12
38	5/TESPT	15	15,30

Las reometrías obtenidas de las probetas preparadas se muestran en la figura 34. Como se puede observar, el par de torsión máximo aumenta al funcionalizar con TESPT (probeta 38), por lo que mejora la reticulación con TESPT, sin embargo, el tiempo de vulcanización (t₉₀) aumenta ligeramente con respecto a la probeta 30 que contiene sílice comercial.

Una vez conocido el tiempo de vulcanización (t₉₀), se vulcanizó la probeta 38 en prensa, obteniéndose una probeta con algún punto blanco, pero bastante homogénea, cuya fotografía se muestra en la figura 39.

**FIGURA 34**

Curvas reométricas de probetas 27, 30 y 38.

**FIGURA 35**

Probeta vulcanizada 38.

Los ensayos técnicos realizados a la probeta 38 se presentan en la tabla 17, comparándolos con las probetas de referencia de sílice comercial. La funcionalización con TESPT (probeta 38) mejora el alargamiento y desgarro de la referencia, siendo el alargamiento superior al de la referencia con 40 pph. Sin embargo, la abrasión y tracción no mejoran los valores de la referencia.

TABLA 17

Resultados de los ensayos para la probeta 38 comparados con la SiO₂ comercial.

PROBETA	pph	ABRASIÓN (mm ³)	DENSIDAD (g/cm ³)	TRACCIÓN (Mpa)	ALARGAMIENTO (%)	DESGARRO (N/mm)
SiO ₂ comercial	40	137	1,06	5,97	625	12,17
SiO ₂ comercial	15	161	0,96	3,35	375	2,65
38	15	226	0,98	2,78	675	3,8

✓ *Funcionalización con ácido esteárico (AE).*

Como ya se ha comentado, la funcionalización con AE se realiza con el fin de conseguir una superficie más hidrofóbica de las NSHM, y que por lo tanto sea más compatible con el SBR.

En el capítulo 1, se ha descrito la funcionalización de las NSHM **5** con tres porcentajes diferentes de AE, con 5% en peso de AE se obtuvo la muestra **5/AE-5**, con un 8% en peso la muestra **5/AE-8** y por último con un 15% en peso de AE la muestra **5/AE-15**. En la tabla 18 se describen las probetas preparadas con estas muestras y el SBR. Así, se comenzó con 15 pph de carga y se fue aumentando progresivamente. Todas las muestras se dispersaron muy bien en el SBR, incluso más rápido que la muestra **5** sola o funcionalizada con TESPT, dando probetas muy homogéneas.

TABLA 18

Probetas preparadas con NSHM 5 sola y funcionalizada con AE.

PROBETA	CARGA	pph	t ₉₀ (min)
27	5	15	-
30	5/SiO ₂ comercial	15	12
39	5/AE-5	15	14,30
40	5/AE-8	15	12
41	5/AE-15	15	12,30
42	5/AE-15	20	-
43	5/AE-15	25	-

Las reometrías de las probetas con una carga de 15 pph de muestra sílicea se representan en la figura 36(a), donde se observa que la mayor reticulación del caucho se consigue con la muestra **5/AE-15** (probeta 41), y va disminuyendo a medida que disminuye el porcentaje de AE en la muestra **5** (probetas 39 y 40), presentando estas últimas menor par de torsión que la probeta que contiene sílice comercial (probeta 30), pero en todos los casos se mejora notablemente el curado del SBR con respecto a la probeta de muestra **5** sola (probeta 27).

Por otro lado, en la figura 36(b) se muestran las reometrías de todas las probetas realizadas con la muestra **5/AE** con diferentes porcentajes de AE y carga. Como se observa, a medida que aumenta el porcentaje de AE en la muestra **5** con la misma cantidad de carga en la probeta (15 pph), aumenta la reticulación del caucho y disminuye el tiempo de vulcanización (t₉₀), como se detalla en la tabla 18, resultando lógico ya que el AE es un activante de la vulcanización.

Cuando se emplea como carga la misma muestra (**5/AE-15**) que tiene el mismo porcentaje de AE, al aumentar su cantidad en la probeta, empeora la reticulación del SBR, sin llegar a vulcanizar. Esto sucede como se ha comentado, porque la funcionalización no es suficiente al aumentar la cantidad de carga en la probeta, y el aire que está en el interior de los mesoporos y huecos sale durante el proceso de vulcanizado.

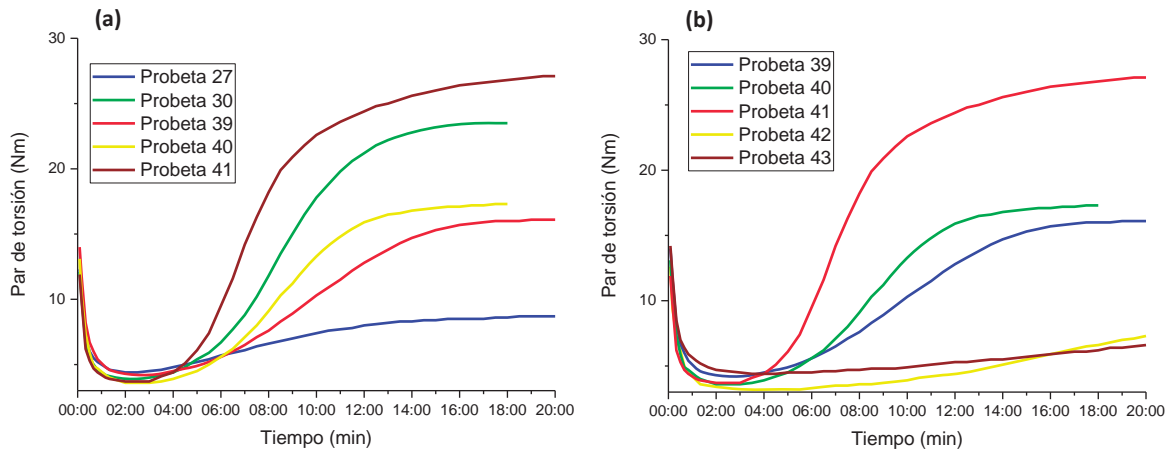
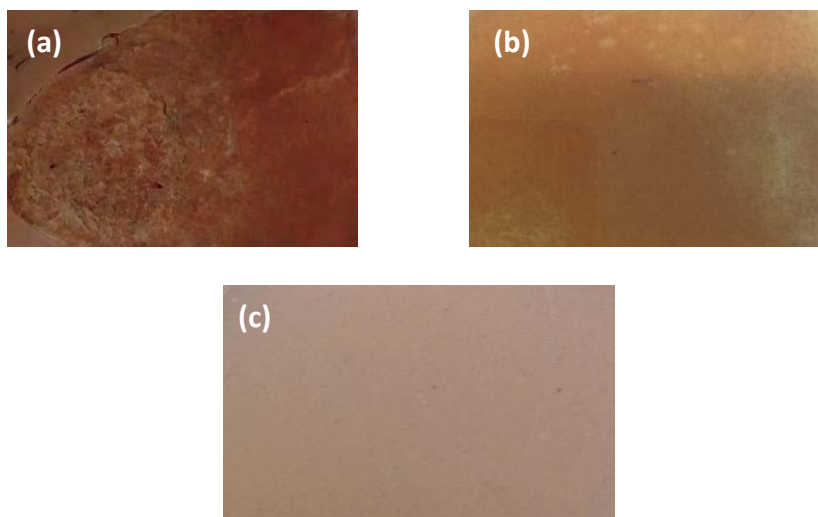


FIGURA 36

Curvas reométricas de probetas (a) con 15 pph de carga (27, 30, 39-41), (b) con muestra 5/AE como carga (39-43).

Por lo tanto, se vulcanizaron las probetas 39 a 41, cuyas imágenes se muestran en la figura 37. Como se aprecia en la fotografía de la probeta con menor porcentaje de AE (probeta 39), ésta presenta muchas burbujas e incluso se rompe en alguna zona. Al aumentar el porcentaje de AE (probeta 40), todavía aparecen burbujas al vulcanizar, pero en menor medida que la probeta 39. Cuando se aumenta el porcentaje de AE al 15% (probeta 41), la probeta obtenida presenta muy buena homogenización. Esto se debe a que al ir aumentando la cantidad de AE en la muestra **5** se van cerrando las entradas de los mesoporos por los que puede entrar aire al mezclar en los cilindros, ya que como se ha visto, con menor cantidad de AE aparecen burbujas en el caucho que provienen del interior de los huecos y mesoporos, porque no se ha logrado cerrar la entrada de aire con ese porcentaje de AE.

**FIGURA 37**

Probetas vulcanizadas (a) 39, (b) 40 y (c) 41.

Se realizan los ensayos correspondientes de la probeta 41 (tabla 19), obteniéndose un alargamiento superior incluso al que se consigue con la probeta de 40 pph de sílice comercial. La densidad que se obtiene es bastante inferior a la referencia, siendo la más baja obtenida hasta el momento. La resistencia a la tracción y al desgarro mejoran el valor de la referencia con igual cantidad de carga. La abrasión es la única propiedad que no mejora al cambiar la sílice comercial por la muestra **5/AE-15**, pero no es muy elevada con respecto a la referencia.

TABLA 19

Resultados de los ensayos para la probeta 41 comparados con la SiO₂ comercial.

PROBETA	pph	ABRASIÓN (mm ³)	DENSIDAD (g/cm ³)	TRACCIÓN (Mpa)	ALARGAMIENTO (%)	DESGARRO (N/mm)
SiO ₂ comercial	40	137	1,06	5,97	625	12,17
SiO ₂ comercial	15	161	0,96	3,35	375	2,65
41	15	199	0,89	4,1	875	5,2

En resumen, se ha logrado obtener probetas con 15 pph de carga, empleando la muestra **5** al funcionalizar con un 15% en peso de AE, obteniéndose una probeta uniforme y homogénea con muy buenas propiedades mecánicas en comparación con la de sílice comercial.

✓ *Funcionalización con poli-dimetildialilamonio (PDDA)*

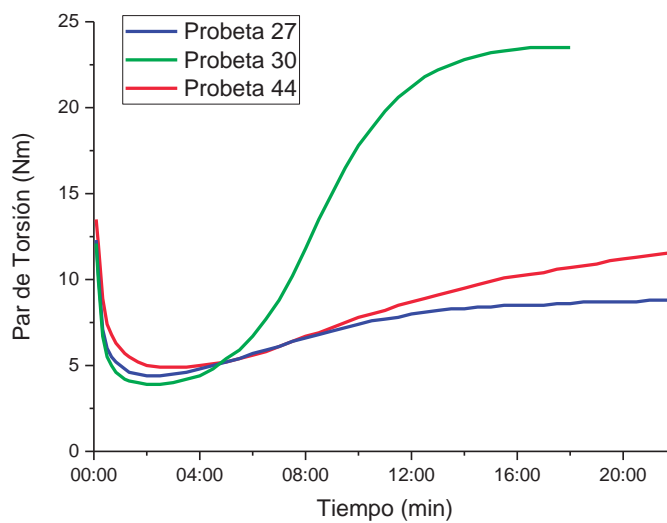
Otro de los compuestos empleados para la funcionalización de las muestras de sílice sintetizadas es el PDDA. Para las NSHM **5** se preparó la muestra **5/PDDA**, descrita en el capítulo 1. A partir de esta muestra, se elaboró la probeta 44 con el SBR, con muy buena homogenización después del mezclado en los cilindros, en la que se emplearon como carga 15 pph (tabla 20).

TABLA 20

Probetas preparadas con NSHM 5 sola y funcionalizada con PDDA.

PROBETA	CARGA	pph	t ₉₀ (min)
27	5	15	-
30	5/SiO₂ comercial	15	12
44	5/PDDA	15	-

Así, la reometría de la probeta 44 se compara con las probetas elaboradas con la muestra **5** sin funcionalizar (probeta 27) y con la muestra **5** y sílice comercial (probeta 30), en la figura 38. Tal como puede observarse, la funcionalización con PDDA no mejora la reticulación del caucho, siendo ligeramente superior a la probeta 27, en las cuales el par de torsión no aumenta ni se estabiliza con el tiempo, por lo tanto, no se puede vulcanizar en prensa esta probeta.

**FIGURA 38**

Curvas reométricas de probetas 27, 30 y 44.

✓ *Funcionalización con polietilenglicol (PEG).*

Como se ha expuesto en el capítulo 1, la muestra **5** se funcionalizó con tres porcentajes diferentes de PEG, con un 1% en peso de PEG se obtiene la muestra **5/PEG-1**, con un 8% en peso de PEG la muestra **5/PEG-8** y finalmente con un 10% en peso se da la muestra **5/PEG-10**.

En la tabla 21 se detallan las probetas preparadas con estas muestras. Así, se comenzó preparando las probetas con 15 pph de muestra y se fue aumentando la cantidad de carga. Todas ellas se dispersaron muy bien en el SBR, dando lugar a probetas homogéneas.

TABLA 21

Probetas preparadas con NSHM 5 sola y funcionalizada con PEG.

PROBETA	CARGA	pph	t ₉₀ (min)
27	5	15	-
30	5/SiO ₂ comercial	15	12
45	5/PEG-1	15	9
46	5/PEG-8	15	8,30
47	5/PEG-10	15	5
48	5/PEG-10	20	6,30
49	5/PEG-10	15	4,30
	SiO ₂ comercial	5	
50	5/PEG-10	25	14,30
51	5/PEG-10	30	10

A continuación, en la figura 39 (a) se muestran las reometrías de las probetas anteriores a igual cantidad de carga (15 pph). La reticulación del SBR mejora con el aumento del porcentaje de PEG en la muestra 5 (probeta 45<46<47), debido a que las cadenas de polietilenglicol participan en el proceso de vulcanización con las del polímero. Además, se mejora el curado del polímero con todos los porcentajes de PEG, siendo bastante superior el par de torsión máximo con respecto a las probetas 27 y 30.

Por otro lado, en la figura 39 (b) se comparan todas las probetas preparadas con **5/PEG** como carga. Se observa, que al aumentar la cantidad de carga en la muestra con mayor porcentaje de PEG (**5/PEG-10**), el caucho disminuye la reticulación, aumentando el tiempo óptimo de vulcanización (tabla 21), esto puede deberse a que la funcionalización de la superficie de las nanoesferas no es completa y entra aire en los mesoporos y el hueco interior de las NSHM impidiendo, en este caso, el curado del caucho al salir el aire del interior bajo las condiciones de vulcanización.

Además, si se comparan las probetas 48 y 49 con la misma cantidad de carga (20 pph), observaremos que en el caso de la probeta 49 que contiene 15 pph de la muestra **5/PEG-10** y 5 pph de sílice comercial, presenta mejor reticulación y menor tiempo de

vulcanización (tabla 21), probablemente debido a que la cantidad de sílice comercial es menor que la de muestra, evitando la interacción entre ellas al estar presente el PEG, que bloquea la mayoría de los grupos hidroxilo de la superficie de la muestra **5**.

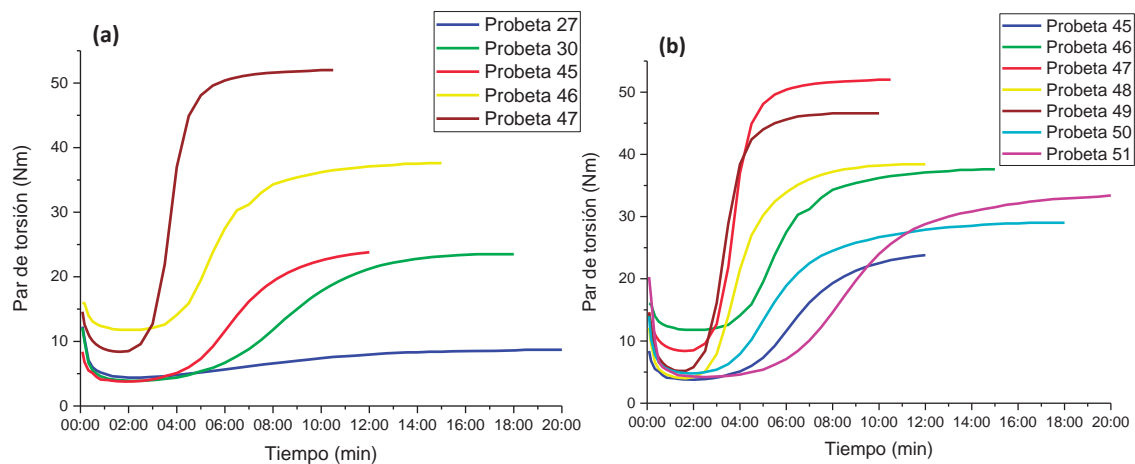


FIGURA 39

Curvas reométricas de probetas (a) con 15 pph de carga (27, 30, 45-47), (b) con muestra 5/PEG como carga (45-51).

Aunque la probeta 45 presenta una reometría normal, al sacar del reómetro la parte empleada para el ensayo se quedó parcialmente vulcanizada, pegándose parte en el soporte del reómetro (figura 40), por lo que se decidió no vulcanizar en prensa.



FIGURA 40

Probeta 45 al sacarla del reómetro.

El resto de probetas se vulcanizaron siguiendo el procedimiento descrito en la introducción según el tiempo dado por cada reometría. Como se observa en la figura 41(a) la probeta 46 presenta burbujas, algo que está relacionado con su reometría, lo que sugiere que el porcentaje de funcionalización con PEG no es suficiente. Al aumentar el porcentaje se observa que las probetas con menor cantidad de carga son homogéneas (probetas 47, 48 y 49), pero a medida que se aumenta la cantidad de carga a 25 y 30 pph aparecen de nuevo las burbujas (probetas 50 y 51), relacionado con la mayor cantidad de aire dentro de los mesoporos.

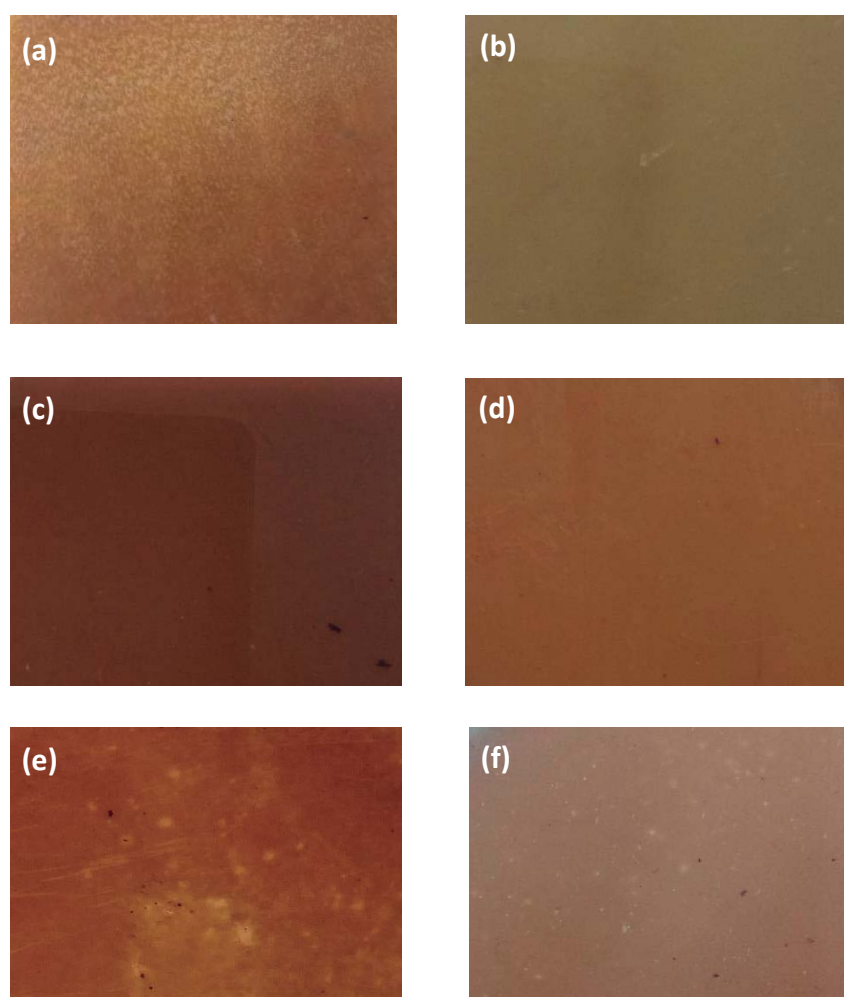


FIGURA 41

Probetas vulcanizadas (a) 46, (b) 47, (c) 48, (d) 49, (e) 50 y (f) 51.

A la vista de estos resultados, se realizaron los ensayos de las probetas 47, 48 y 49, y se comparan con los de la sílice comercial (tabla 22). La densidad se mantiene prácticamente igual que la referencia en todas las probetas. La resistencia a la abrasión y la tracción mejoran al aumentar la cantidad de carga, sobre todo la abrasión en la probeta 48, que es la que no lleva sílice comercial, siendo la tracción mayor que la referencia. El desgarró mejora el valor de referencia al aumentar la cantidad de carga, siendo igual en las probetas 48 y 49. Finalmente, el alargamiento mejora notablemente el valor de la probeta con sílice comercial, sobre todo en la probeta 48, siendo bastante superior a la probeta 49.

Tabla 22

Resultados de los ensayos para las probetas 47, 48 y 49 comparados con la SiO₂ comercial.

PROBETA	pph	ABRASIÓN (mm ³)	DENSIDAD (g/cm ³)	TRACCIÓN (Mpa)	ALARGAMIENTO (%)	DESGARRO (N/mm)
SiO ₂ comercial	40	137	1,06	5,97	625	12,17
SiO ₂ comercial	15	161	0,96	3,35	375	2,65
47	15	237	0,96	2,2	485	2,2
SiO ₂ comercial	20	149	0,99	4,35	387	2,7
48	20	163	0,98	2,89	650	4
49	20	202	0,98	2,78	475	4,06

En conclusión, gracias a la funcionalización con PEG se ha logrado aumentar la cantidad de NSHM en el SBR llegando a vulcanizar probetas hasta con 30 pph de carga. Los mejores resultados de propiedades físicas y mecánicas se logran a una cantidad de 20 pph de muestra con mayor porcentaje de funcionalización con PEG (**5/PEG-10**) (probeta 48). La adición de sílice comercial a la muestra **5/PEG-10** (probeta 49), mejora la reticulación del caucho y acelera el tiempo de vulcanización, pero presenta propiedades mecánicas algo peores que la probeta 48.

En conclusión, la muestra **5** formada por NSHM mezcla muy bien con el caucho SBR, tanto sola como funcionalizada, no dando en ningún momento agregación entre las nanopartículas. Cuando se mezcla sola la muestra **5**, únicamente se pueden llegar a fabricar probetas con 8 pph, ya que al aumentar la carga se observa la aparición de burbujas en el caucho vulcanizado, llegando incluso a no vulcanizar a mayores cantidades de carga. Esto se debe a que a mayores cantidades de NSHM, al mezclar en el cilindro entra aire por los mesoporos y llena el núcleo hueco, y bajo las condiciones de presión y temperatura elevadas de la vulcanización ese aire interior sale impidiendo la reticulación del caucho.

Como hemos visto, las diferentes funcionalizaciones que mejor permiten cerrar los mesoporos y evitar así, la entrada de aire durante el mezclado son las realizadas con PEG y AE, logrando probetas vulcanizadas hasta con 20 pph de carga.

En la tabla 23 se muestra un resumen de todos los ensayos realizados a las probetas homogéneas obtenidas con la muestra **5**. En todas las probetas se mejora el alargamiento y el desgarro con respecto a la referencia con sílice comercial. La funcionalización con AE nos da la probeta más ligera al disminuir notablemente la densidad y un alargamiento superior a la probeta con 40 pph de sílice comercial. La adición de sílice comercial junto con la muestra mejora ligeramente algunas de las propiedades dependiendo de la muestra.

TABLA 23

Resultados de los ensayos de la muestra 5 sola y funcionalizada comparados con la SiO₂ comercial.

PROBETA	MUESTRA	pph	ABRASIÓN (mm ³)	DENSIDAD (g/cm ³)	TRACCIÓN (Mpa)	ALARGAMIENTO (%)	DESGARRO (N/mm)
SiO ₂ comercial	SiO ₂ comercial	40	137	1,06	5,97	625	12,17
SiO ₂ comercial	SiO ₂ comercial	6,56	209	0,94	2,46	362	2,06
24	5	6,56	201	0,96	2,8	502	3
SiO ₂ comercial	SiO ₂ comercial	8	179	0,94	2,44	275	1,93
25	5	8	224	0,96	2,6	766	4,4
SiO ₂ comercial	SiO ₂ comercial	15	161	0,96	3,35	375	2,65
30	5 + SiO ₂ c.	15	227	0,98	3,6	900	6,4
38	5/TESPT	15	226	0,98	2,78	675	3,8
41	5/AE-15	15	199	0,89	4,1	875	5,2
47	5/PEG-10	15	237	0,96	2,2	485	2,2
SiO ₂ comercial	SiO ₂ comercial	20	149	0,99	4,35	387	2,7
31	5 + SiO ₂ c.	20	214	1,0	4,8	950	8,03
48	5/PEG-10	20	163	0,98	2,89	650	4
49	5/PEG-10 + SiO ₂ c.	20	202	0,98	2,78	475	4,06

2.3.1.2.- *Probetas con NSHM tipo núcleo-capa obtenidas por el método de emulsión y dilución.*

Como se recordará, en el capítulo 1 también se detalla la síntesis de NSHM a través del método emulsión y dilución, por el cual se obtuvo la muestra **6**. Esta muestra se compone principalmente de sílice no cristalina, con una superficie específica de 209 m²/g.

Por lo tanto, igual que en algunas de las muestras anteriores, se preparó la probeta con la comparación del valor de superficie específica entre la sílice comercial y la muestra **6**, siendo 1,18 veces superior esta última, por lo tanto, en lugar de 40 pph se añaden 33,89 pph (tabla 24).

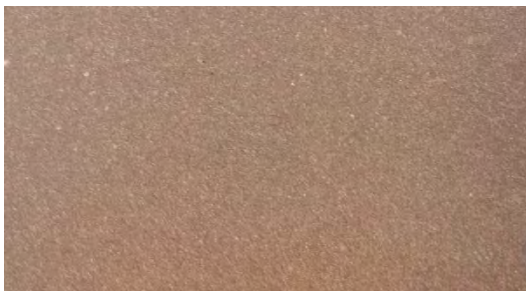
TABLA 24

Probeta preparada con NSHM 6.

PROBETA	CARGA MUESTRA 6 (pph)	t ₉₀ (min)
52	33,89	-

En este caso, como la cantidad de muestra necesaria para preparar la probeta 52 es bastante elevada, en lugar de emplear 50 g de SBR se usaron 30 g. Al ser tan pequeña la probeta obtenida no se realizó reometría, sino que se vulcanizó directamente en la prensa durante 9 minutos. La probeta resultante se muestra en la figura 42, y como se puede observar presenta puntos blancos de la sílice por toda la matriz polimérica, lo que sugiere una agregación de las partículas amorfas de la sílice.

Como se ha comentado en el capítulo 1, no se realizó la funcionalización de la muestra **6** al no presentar una morfología determinada, ya que la funcionalización no sería tan eficaz como en las otras muestras.

**FIGURA 42**

Probeta 52 vulcanizada.

2.3.2.- Probetas con NSHM obtenidas por el método de plantilla “dura”.

En este apartado se detalla la elaboración de probetas con las muestras de NSHM sintetizadas a partir del método de plantilla “dura” descrito en el capítulo 1. Las probetas se realizaron siguiendo el mismo procedimiento que para las muestras anteriores. Además, se estudió también si la funcionalización mejora la dispersión de las muestras síliceas en la matriz polimérica, así como las propiedades físicas y mecánicas de la goma vulcanizada.

2.3.2.1.- Probetas con NSHM obtenidas empleando SiO₂ como plantilla.

Mediante el empleo de sílice densa como plantilla, se obtuvieron dos muestras escaladas de NSHM. Como se ha expuesto en el capítulo 1, las muestras **14** y **15** se sintetizaron variando las condiciones de reacción, presentando ambas muestras esferas de sílice polidispersas. La muestra **14** está principalmente formada por esferas tipo núcleo-capa, aunque también presenta esferas densas, con superficie específica de 14 m²/g. Por el contrario, la muestra **15** está formada en su mayoría por esferas mesoporosas de sílice, con una superficie específica de 33,35 m²/g.

(a) Probetas con NSHM 14 y 15 como carga.

Las probetas en este caso se prepararon a partir de 10 g de muestra, lo que en una probeta de 50 g de SBR equivale a 23,18 pph. De esta forma, se pueden comparar las dos muestras preparadas en las mismas condiciones (tabla 25), dando lugar a probetas homogéneas después del mezclado en los cilindros.

TABLA 25

Probetas preparadas con NSHM 14 y 15.

PROBETA	CARGA	pph	t_{90} (min)
53	14	23,18	3
54	15	23,18	2

Las reometrías de las probetas mezcladas se muestran en la figura 43, obteniéndose mayor par de torsión y menor tiempo de vulcanización (t_{90}) (tabla 25) en la probeta 54, es decir, la muestra que presenta esferas de sílice mesoporosas y mayor superficie específica. Aunque es de destacar que los tiempos de vulcanización óptimos para cada probeta son muy bajos en comparación al resto de muestras.

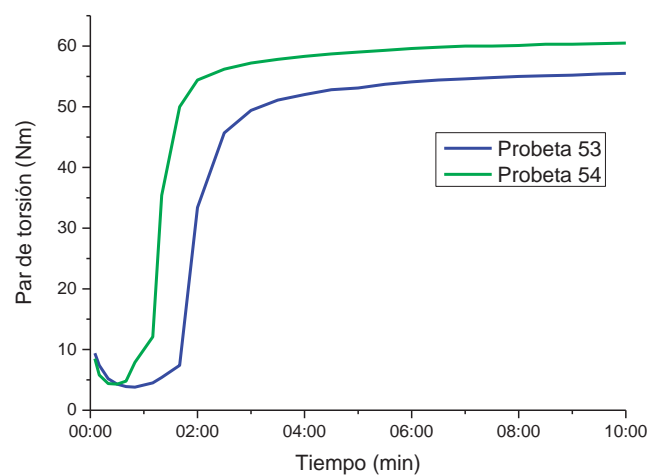


FIGURA 43

Curvas reométricas de probetas 53 y 54.

A continuación, se vulcanizaron las dos probetas en prensa durante el tiempo obtenido de la reometría, dando lugar a las probetas de la figura 44. Ambas presentan puntos blancos en el SBR, debido, a como ocurría con otras muestras, a la agregación entre las esferas de sílice por la presencia de grupos hidroxilo en su superficie.

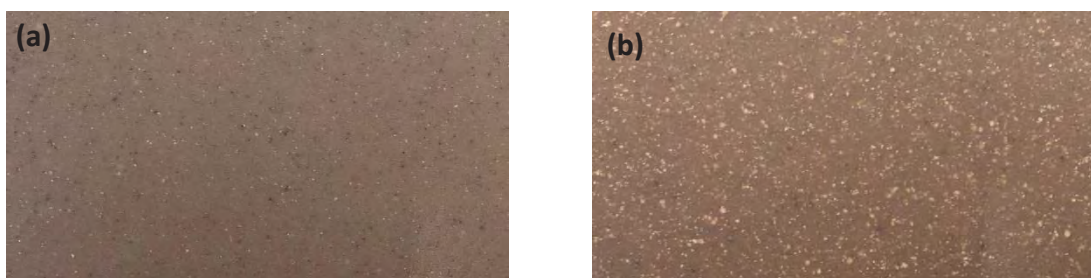


FIGURA 44

(a) Probeta 53 vulcanizada y (b) Probeta 54 vulcanizada.

(a) Probetas con NSHM 14 y 15 funcionalizadas.

Para intentar solucionar el problema de agregación, se funcionalizaron ambas muestras con los mismos compuestos orgánicos empleados en las muestras anteriores, es decir TESPT, AE, PDDA y PEG. Las muestras obtenidas se describen detalladamente en el capítulo 1.

Las probetas preparadas con las muestras **14** y **15** funcionalizadas se definen en la tabla 26. En este caso se preparan probetas con 8 pph de muestra funcionalizada, ya que como se ha visto en casos anteriores, el aumentar la cantidad de muestra funcionalizada lleva a probetas menos homogéneas o en las que no se consigue reticular el caucho.

TABLA 26

Probetas preparadas con NSHM 14 y 15 solas y funcionalizadas.

PROBETA	CARGA	pph	t_{90} (min)
55	14/TESPT	8	4
56	14/AE	8	5
57	14/PDDA	8	4,30
58	14/PEG	8	3,30
59	15/TESPT	8	4
60	15/AE	8	4,30
60	15/PDDA	8	4
62	15/PEG	8	4

Las reometrías de las probetas preparadas con la muestra **14** funcionalizada se representan en la figura 45 (a), y como puede observarse la peor reticulación del SBR se obtiene cuando la funcionalización se lleva a cabo con AE (probeta 56), siendo además el tiempo de vulcanización (t_{90}) más lento (tabla 26). Sin embargo, la funcionalización de la muestra **15** da una reticulación similar con todas las funcionalizaciones (figura 45 (b)), así como el tiempo de vulcanización (tabla 26).

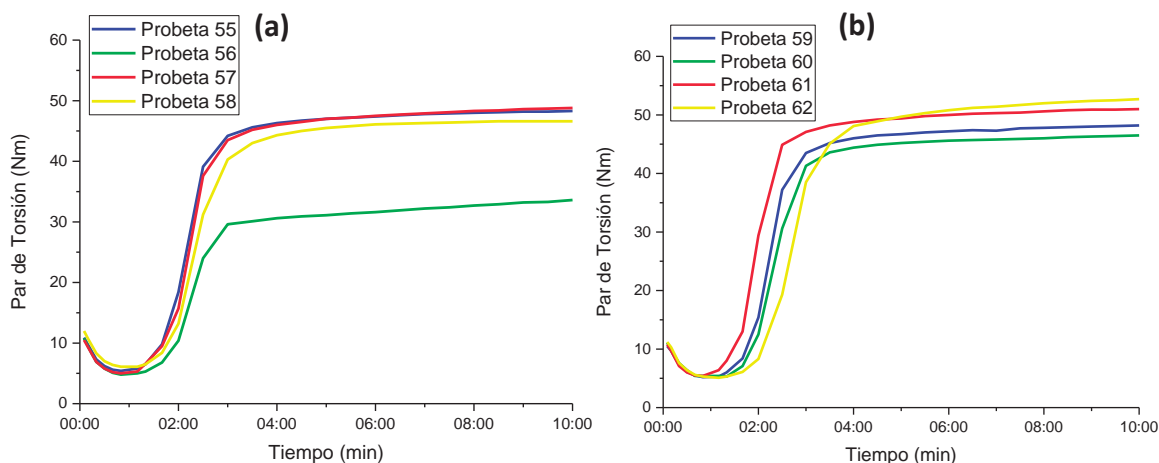
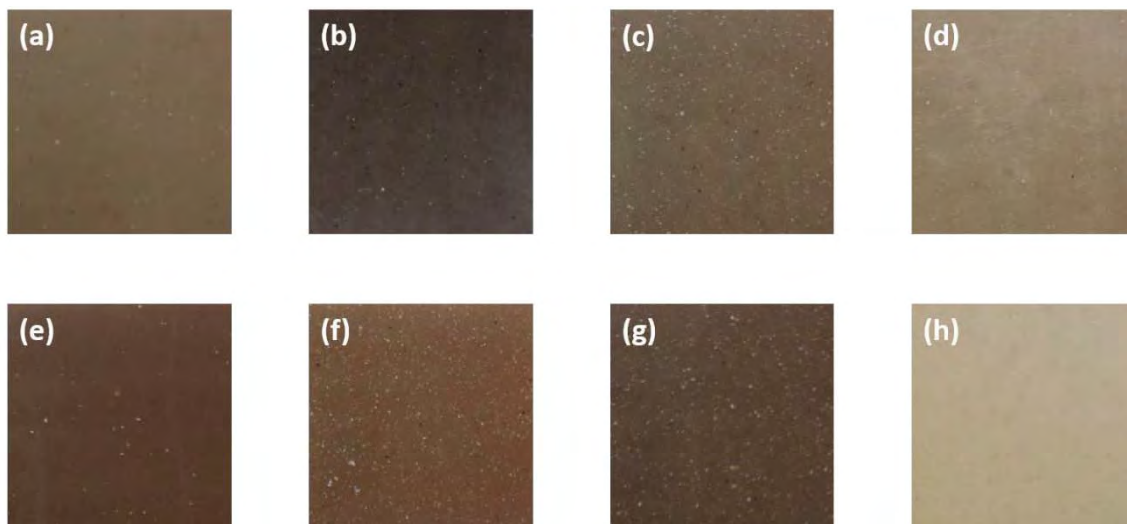


FIGURA 45

*Curvas reométricas de probetas (a) con muestra **14** funcionalizada (55-58) y (b) con muestra **15** funcionalizada (59-62).*

Las probetas vulcanizadas se ven en la figura 46, en las que se observa que la funcionalización con PEG proporciona probetas más homogéneas (probetas 58 y 62), y las funcionalizadas con TESPT presentan algún punto blanco, pero principalmente son uniformes (probetas 55 y 59). Por otro lado, las muestras funcionalizadas con AE (probetas 56 y 60) y PDDA (probetas 57 y 61) dan probetas con muchos puntos blancos. Por lo tanto, la funcionalización con PEG y TESPT consigue mejorar la dispersión de las muestras **14** y **15** en el SBR, ya que al disminuir la presencia de grupos hidroxilo de su superficie se evita la aglomeración entre las nanopartículas.

**FIGURA 46**

Probetas (a) 55, (b) 56, (c) 57, (d) 58, (e) 59, (f) 60, (g) 61 y (h) 62 vulcanizadas.

A continuación, se llevaron a cabo los ensayos técnicos de las probetas 55, 58, 59 y 62. En general, todos los ensayos están alejados de los valores de referencia excepto la resistencia a la tracción de la probeta 62. Por otro lado, las densidades prácticamente no varían con respecto a la referencia, al igual que el alargamiento en las probetas funcionalizadas con TESPT (55 y 59). Esto puede deberse a la polidispersidad de las muestras y a la presencia de sílice densa, notándose en el valor tan bajo de superficie específica con respecto a la de la sílice comercial, lo que le confiere peores propiedades al presentar menor superficie de contacto con las cadenas poliméricas del SBR.

En conclusión, al funcionalizar las muestras 14 y 15 con TESPT o PEG, se consiguen probetas uniformes a las que se les pueden realizar los ensayos técnicos de calidad, aunque estos no varíen mucho en relación a la referencia, lo que no supone ninguna mejora respecto a la sílice comercial.

TABLA 27

Resultados de los ensayos para las probetas 55, 58, 59 y 62 comparados con la SiO₂ comercial.

PROBETA	pph	ABRASIÓN (mm ³)	DENSIDAD (g/cm ³)	TRACCIÓN (Mpa)	ALARGAMIENTO (%)	DESGARRO (N/mm)
SiO ₂ comercial	40	137	1,06	5,97	625	12,17
SiO ₂ comercial	8	179	0,94	2,44	275	1,93
55	8	224	0,95	1,55	275	1,95
58	8	283	0,94	1,83	137	1,39
59	8	210	0,95	1,66	295	1,83
62	8	319	0,96	3,29	200	1,33

2.3.2.2.- Probetas con NSHM obtenidas empleando SiO₂ comercial como plantilla.

Como se ha expuesto en el capítulo 1, la muestra **16** se preparó a partir de la sílice comercial como plantilla, sobre la cual se realizó el “ataque” básico débil por carbonato de sodio en presencia de CTAB, con el fin de generar mesoporosidad en la sílice comercial. La muestra **16**, sin embargo, presenta una superficie específica de 108 m²/g, menor que la sílice comercial (177 m²/g).

Así, se prepararon probetas de esta muestra con diferentes cantidades para comparar con la sílice comercial, una con 40 pph y otra con menor cantidad, 15 pph (tabla 28). La muestra **16** se dispersa muy bien en el caucho, obteniéndose probetas muy homogéneas.

TABLA 28

Probetas preparadas con NSHM 16.

PROBETA	CARGA	pph	t ₉₀ (min)
63	16	40	4,30
64	16	15	4

En la figura 47 se muestran las reometrías de las probetas 63 y 64. En ambas se alcanza el par máximo en un tiempo de vulcanización similar (tabla 30), pero a mayor cantidad de muestra **16** (probeta 63), se obtiene una mayor reticulación del polímero, ya que al presentar mayor cantidad de carga hay mayor interacción con las cadenas poliméricas, de forma que se mejoran las propiedades físicas del caucho.

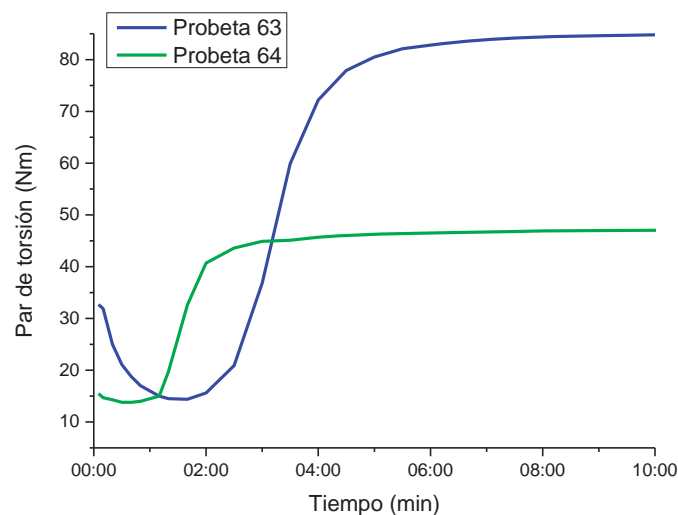


FIGURA 47

Curvas reométricas de probetas 63 y 64.

Las dos probetas vulcanizadas presentan una superficie homogénea y buena dispersión de todos los aditivos de vulcanización, como puede observarse en la figura 48.

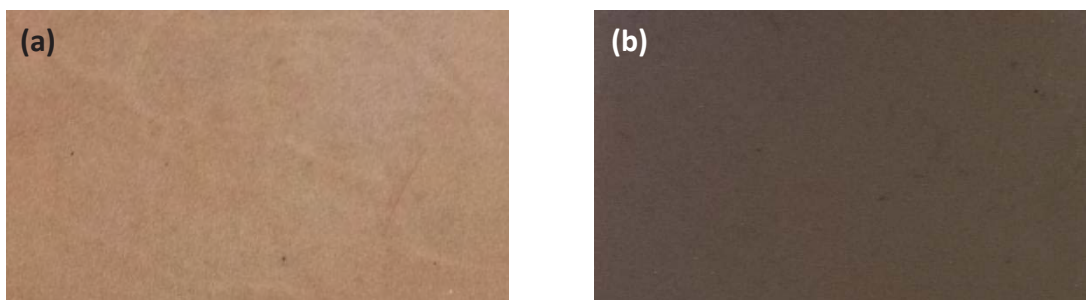


FIGURA 48

(a) *Probeta 63 vulcanizada* y (b) *Probeta 64 vulcanizada*.

Los ensayos técnicos de las probetas 63 y 64 se presentan en la tabla 29. La probeta 63, mejora la densidad y tracción con respecto a la referencia, obteniéndose valores de alargamiento y desgarró muy alejados de la probeta con sílice comercial. Al disminuir la cantidad de carga en la probeta (probeta 64), se observa que mejora el desgarró mientras que el resto de propiedades se mantienen cercanas a la referencia.

TABLA 29

Resultados de los ensayos para las probetas 63 y 64 comparados con la SiO₂ comercial.

PROBETA	pph	ABRASIÓN (mm ³)	DENSIDAD (g/cm ³)	TRACCIÓN (Mpa)	ALARGAMIENTO (%)	DESGARRO (N/mm)
SiO ₂ comercial	40	137	1,06	5,97	625	12,17
63	40	151	1,05	6,92	437	5,17
SiO ₂ comercial	15	161	0,96	3,35	375	2,65
64	15	203	0,97	2,65	331	3,2

En conclusión, la elaboración de suelas empleando NSHM como carga en lugar de sílice comercial, mejora notablemente sus propiedades mecánicas, sobre todo en las NSHM obtenidas por el método de plantilla “blanda”. Las muestras de sílice obtenidas

mediante este método, principalmente mediante emulsión (muestra **5**), presentan una morfología definida de esferas tipo núcleo-capa monodispersas, con una elevada superficie específica, lo que proporciona probetas con muy buenas propiedades tanto físicas como mecánicas en comparación con las obtenidas por muestras de NSHM sintetizadas por plantilla “dura”.

Asimismo, mediante la funcionalización de la muestra **5** con PEG y AE se consiguen probetas con mayores cantidades de carga que cuando se emplean NSM, consiguiendo mejorar las propiedades mecánicas alcanzadas con las NSM y las de referencia con sílice comercial.

2.4 PROBETAS DE SBR EMPLEANDO COMO CARGA NANOARCILLAS CON O SIN FUNCIONALIZAR

El empleo de nanoarcillas comerciales en caucho como sustitución de sílice comercial tanto solas como funcionalizadas o modificadas, ha dado lugar a la mejora de las propiedades físicas y mecánicas de la goma en muchos ejemplos de la bibliografía.^[14,15,23–26]

Como ya se ha comentado en la introducción general y el capítulo 1 de esta Memoria, se llevó a cabo un estudio de la sustitución de la sílice comercial por las nanoarcillas comerciales montmorillonita y halloysita, solas, modificadas o funcionalizadas, empleándolas como carga en el SBR. De esta forma, se compararán las propiedades físicas y mecánicas obtenidas con ambas nanoarcillas con la sílice comercial, estableciendo cual sería la mejor candidata para la elaboración de suelas.

2.4.1.- Probetas con Montmorillonita modificada.

Con el fin de conseguir una montmorillonita más hidrofóbica para mejorar su dispersión en el caucho, así como con menor densidad y mayor estabilidad térmica, en el capítulo 1 se ha descrito la modificación de la montmorillonita. Esta modificación consiste en la exfoliación de las capas de la montmorillonita y el posterior intercambio de cationes interlaminares por la sal de amonio cuaternaria cloruro de hexadecilamonio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{NH}_3^+\text{Cl}^-$), obteniéndose la muestra **17**, que se va a emplear como carga en la elaboración de probetas con SBR.

(a) Probeta con montmorillonita modificada (muestra 17).

La cantidad de la muestra **17** en la probeta se va a establecer a partir de la comparación del valor de superficie específica, como se ha hecho en algunas de las muestras anteriores. La superficie específica de la montmorillonita comercial es de 250 m²/g, 1,41 veces superior a la superficie específica de la sílice comercial (177 m²/g), por

lo tanto, siguiendo el criterio de adición de muestra al caucho comparando los datos de superficie específica, en lugar de 40 pph, se añaden 28,35 pph de muestra (tabla 30).

TABLA 30

Probeta preparada con NSHM 17.

PROBETA	CARGA	pph	t ₉₀ (min)
65	17	28,35	2,30

La reometría de la probeta 65 muestra una buena reticulación del polímero (figura 49), alcanzando el par de torsión máximo en un tiempo de vulcanización de 2,30 minutos (tabla 30). En la figura 50 se muestra la probeta 65 vulcanizada, que muestra una buena dispersión de la muestra 17 en el SBR al presentar una superficie muy homogénea.

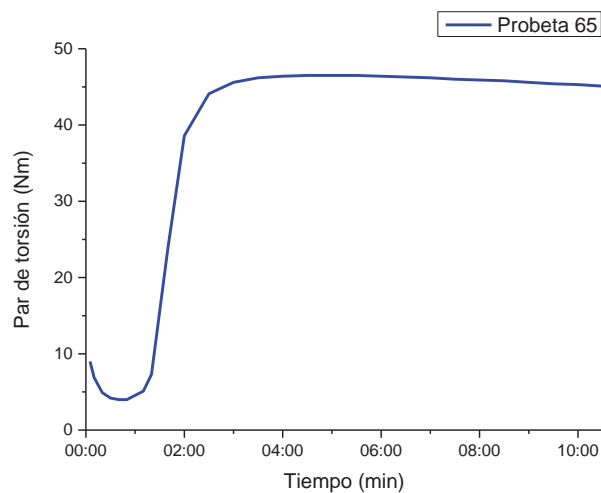


FIGURA 49

Curva reométrica de probeta 65.

**FIGURA 50**

Probeta 65 vulcanizada.

Los ensayos de la probeta 65 se exponen en la tabla 31, siendo la densidad el único valor que mejora en relación a la referencia, ya que el resto se alejan bastante del obtenido para la sílice comercial. Para intentar mejorar estos resultados, se lleva a cabo la funcionalización de la muestra **17** con los distintos compuestos orgánicos empleados en las otras muestras, y descritas en el capítulo 1.

TABLA 31

Resultados de los ensayos para la probeta 65 comparados con la SiO₂ comercial.

PROBETA	pph	ABRASIÓN (mm ³)	DENSIDAD (g/cm ³)	TRACCIÓN (Mpa)	ALARGAMIENTO (%)	DESGARRO (N/mm)
SiO ₂ comercial	40	137	1,06	5,97	625	12,17
SiO ₂ comercial	28,35	133	1,03	5,08	537	4,75
65	28,35	222	1,0	2,03	292	2,7

(b) Probetas con montmorillonita funcionalizada.

Como se ha comentado en el capítulo 1, la adición de polietilenglicol (PEG) a la montmorillonita mejora la resistencia a la tracción del caucho NBR sin afectar al alargamiento, a la vez que mejora la dispersión de la arcilla en la matriz polimérica. Esto sucede gracias a la intercalación del PEG entre las láminas de la montmorillonita modificada, de forma que favorece la reticulación del caucho, ya que sus cadenas hidrofóbicas se entremezclan entre las láminas del caucho con las del PEG.^[15]

De esta manera, además de emplear PEG para funcionalizar la montmorillonita, también se empleó TESPT, AE y PDDA como en el resto de muestras, con el fin de estudiar cómo afectan a la reticulación del SBR, así como a las propiedades mecánicas del mismo una vez vulcanizado.

Así, las probetas preparadas con las muestras **17/TESPT**, **17/AE**, preparada con un 15% en peso de AE, **17/PDDA** y la etiquetada como **17/PEG**, a la que se añadió un 5% en peso de PEG, se emplearon como carga para elaborar probetas con el SBR, manteniendo la misma cantidad de carga que la empleada con la muestra **17** sola sin funcionalizar (tabla 32).

TABLA 32

Probetas preparadas con la muestra 17 sola y funcionalizada.

PROBETA	CARGA	pph	t ₉₀ (min)
65	17	28,35	2,30
66	17/TESPT	28,35	-
67	17/AE	28,35	-
68	17/PDDA	28,35	-
69	17/PEG	28,35	3

En la figura 51 se comparan las curvas reométricas de las probetas mezcladas. Se observa que al funcionalizar con AE, TESPT o PDDA, el caucho no llega a curar, ya que no alcanza el par máximo. Sin embargo, cuando la funcionalización es con PEG (probeta 69), se observa que la curva reométrica obtenida prácticamente no varía con la de la probeta sin funcionalizar (probeta 65), ya que el par de torsión máximo obtenido es prácticamente el mismo, y el tiempo óptimo de vulcanización solo difiere en 30 segundos, como se detalla en la tabla 32.

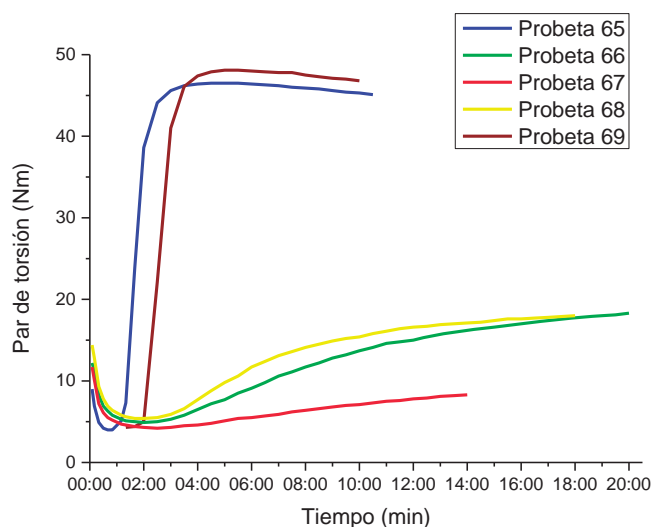


FIGURA 51

Curvas reométricas probetas 65-69.

Por lo tanto, la única probeta que se vulcanizó en prensa fue la 69, dando lugar a una probeta uniforme (figura 52).



FIGURA 52

Probeta 69 vulcanizada.

Los resultados de los ensayos de la probeta 69 comparados con los de las probetas 65 y sílice comercial, se muestran en la tabla 33. La densidad no varía al funcionalizar con PEG, mientras que la abrasión aumenta, con lo que se aleja más del valor de referencia. Por otro lado, tanto la resistencia a la tracción y al desgarro mejoran ligeramente en la probeta 69 con respecto a la 65, aunque todavía no se acercan al valor obtenido para la probeta de sílice comercial con la misma cantidad. Por último, el alargamiento es el que mejora notablemente al funcionalizar, algo que ya se ha visto con las muestras anteriores, aun así, está lejos de la referencia.

TABLA 33

Resultados de los ensayos para las probetas 65 y 69 comparados con la SiO₂ comercial.

PROBETA	pph	ABRASIÓN (mm ³)	DENSIDAD (g/cm ³)	TRACCIÓN (Mpa)	ALARGAMIENTO (%)	DESGARRO (N/mm)
SiO ₂ comercial	40	137	1,06	5,97	625	12,17
SiO ₂ comercial	28,35	133	1,03	5,08	537	4,75
65	28,35	222	1,0	2,03	292	2,7
69	28,35	259	1,0	2,4	408	3,2

Por lo tanto, la sustitución de sílice comercial por la montmorillonita modificada tanto sola como funcionalizada, ofrece buenos resultados de reticulación del caucho, aunque los ensayos técnicos estén lejos de los valores de referencia, mejorando solamente la densidad, que es ligeramente más baja.

2.4.2.- Probetas con Halloysita.

La nanoarcilla Halloysita está formada por tubos laminares enrollados, con una longitud entre 1 y 15 μm y diámetro interno entre 10 y 150 nm, con una superficie específica de 64 m^2/g . Se ha empleado como carga en varios estudios mejorando las propiedades mecánicas de cauchos y polímeros tanto sola como funcionalizada.^[27–35] Esto se debe principalmente a que las cadenas poliméricas penetran por dentro de los nanotubos de la halloysita, por lo que puede interactuar tanto con la superficie externa como interna de la arcilla, de forma que mejora la reticulación del caucho.

(a) Probetas con Halloysita como carga.

Como ya se ha comentado anteriormente, Rooj y colaboradores consiguen mejorar las propiedades mecánicas del caucho natural (natural rubber, NR) al cambiar la carga de sílice comercial por 10 pph de halloysita funcionalizada con TESPT.^[14] Por lo que nos propusimos estudiar como varían las propiedades físicas y mecánicas del SBR al cambiar la carga de halloysita sola a funcionalizada con TESPT u otros compuestos orgánicos.

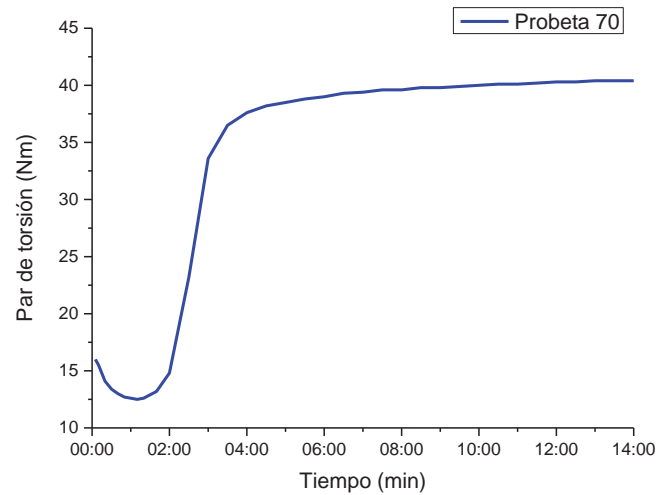
En la tabla 34 se detalla la probeta 70 preparada con halloysita sin funcionalizar, la cual se dispersó muy bien en el SBR, dando una probeta homogénea.

TABLA 34

Probeta preparada con Halloysita.

PROBETA	CARGA	pph	t_{90} (min)
70	Halloysita	10	4

La reometría de la probeta 70 se muestra en la figura 53, la cual muestra muy buena reticulación del polímero, ya que la diferencia entre el par de torsión mínimo y máximo alcanzado es considerable. Además, el tiempo óptimo de vulcanización (t_{90}) obtenido es bastante bajo (tabla 34).

**FIGURA 53**

Curva reométrica de probeta 70.

Después de vulcanizar la probeta 70, ésta presentó puntos blancos debido a la agregación de la halloysita en el caucho, tal y como se observa en la figura 54. Este es un problema muy habitual, ya que al igual que sucedía con la sílice, la halloysita presenta grupos hidroxilo, tanto en el interior como en el exterior de los nanotubos, lo que favorece esa agregación. Para intentar solucionar el problema de dispersión de la carga debido a la agregación, se lleva a cabo la funcionalización de la halloysita.^[14,30]

**FIGURA 54**

Probeta 70 vulcanizada.

*(b) Probetas con **Halloysita** funcionalizada.*

Se prueba, como se ha dicho anteriormente, con la adición del agente de acoplamiento TESPT con el fin de mejorar la dispersión de la halloysita, ya que se disminuirán los grupos hidroxilo de la superficie al reaccionar con los grupos etoxi del TESPT formándose enlaces siloxano.

Se estudian dos métodos de adición de la carga funcionalizada, el primero añadiendo directamente 1 pph de TESPT y 10 pph de halloysita al caucho en el mezclador abierto, y la segunda, mediante la funcionalización previa de la halloysita con un 7,5% de TEPST, que es la cantidad equivalente a añadir 1 pph, etiquetada como muestra **18/TESPT** descrita en el capítulo 1. En la tabla 35 se recogen las probetas preparadas siguiendo estos dos métodos de adición de carga.

Además, se propuso comparar estos resultados de funcionalización de la halloysita con TESPT con otras funcionalizaciones empleadas en el resto de muestras de sílice y de montmorillonita, dando lugar a las muestras detalladas en el capítulo 1, como son **18/AE**, **18/PDDA** y **18/PEG**. En la tabla 35 se describen las probetas realizadas con estas muestras, empleando en todas 10 pph como carga con el SBR.

TABLA 35

*Probetas preparadas con **Halloysita** sola y funcionalizada.*

PROBETA	CARGA	pph	t ₉₀ (min)
70	Halloysita	10	4
71	Halloysita	10	4
	TESPT	1	
72	18/TESPT	10	3
73	18/AE	10	4
74	18/PDDA	10	4
75	18/PEG	10	3
76	18/PEG	20	5

En la figura 55 se representan las reometrías de las probetas descritas en la tabla 35. Como puede observarse, la funcionalización de la halloysita mejora la reticulación del SBR, ya que se consigue un mayor par de torsión que en el caso de la halloysita sola, siendo ligeramente menor en el caso de la funcionalización con AE (probeta 73). Por otro lado, el tiempo de vulcanización (t_{90}), disminuye al funcionalizar con PEG (probeta 75) al igual que cuando se funcionaliza con TESPT (probeta 72). Por ello, se propuso aumentar a 20 pph la muestra **18/PEG**, notándose que la reticulación del caucho no varía, pero el tiempo de vulcanización aumenta de 3 a 5 minutos (tabla 35).

Así, si se comparan las dos probetas preparadas con TESPT, se observa que la reometría no varía, pero el tiempo de vulcanización disminuye cuando se emplea la muestra funcionalizada directamente en lugar de con la adición del TESPT durante el mezclado (tabla 35).

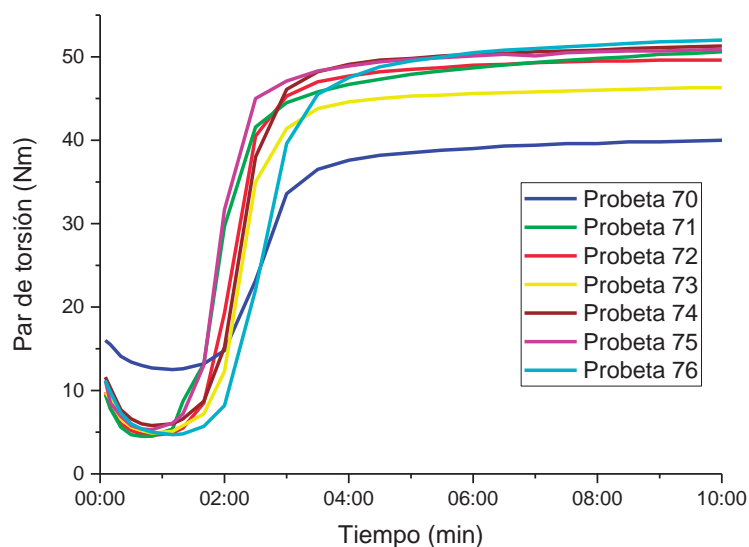


FIGURA 55

Curvas reométricas probetas 70-76.

Las probetas anteriores vulcanizadas se presentan en la figura 56. Las probetas obtenidas de la funcionalización de la halloysita con TESPT (71 y 72), exhiben puntos blancos de la agregación de la halloysita, y en la probeta 71 incluso se observan manchas oscuras que probablemente pertenezcan al TESPT, ya que es un aceite, que no se logró

dispersar correctamente en la matriz polimérica al añadirlo directamente en el mezclado. Por lo tanto, la funcionalización con TESPT, aunque mejora notablemente la reticulación del SBR, no es suficiente para evitar la aglomeración de los nanotubos de halloysita. Lo mismo sucede cuando se funcionaliza con PDDA (probeta 74), ya que se obtuvo una probeta heterogénea debido a la mala dispersión de la muestra **18/PDDA** en el caucho.

Sin embargo, cuando la halloysita se funcionaliza con AE y PEG (probetas 73 y 75) se consiguieron probetas uniformes, incluso cuando se aumenta la carga a 20 pph (probeta 76). Por lo tanto, el AE y PEG proporcionan una óptima funcionalización para mejorar la dispersión de la halloysita en el caucho.

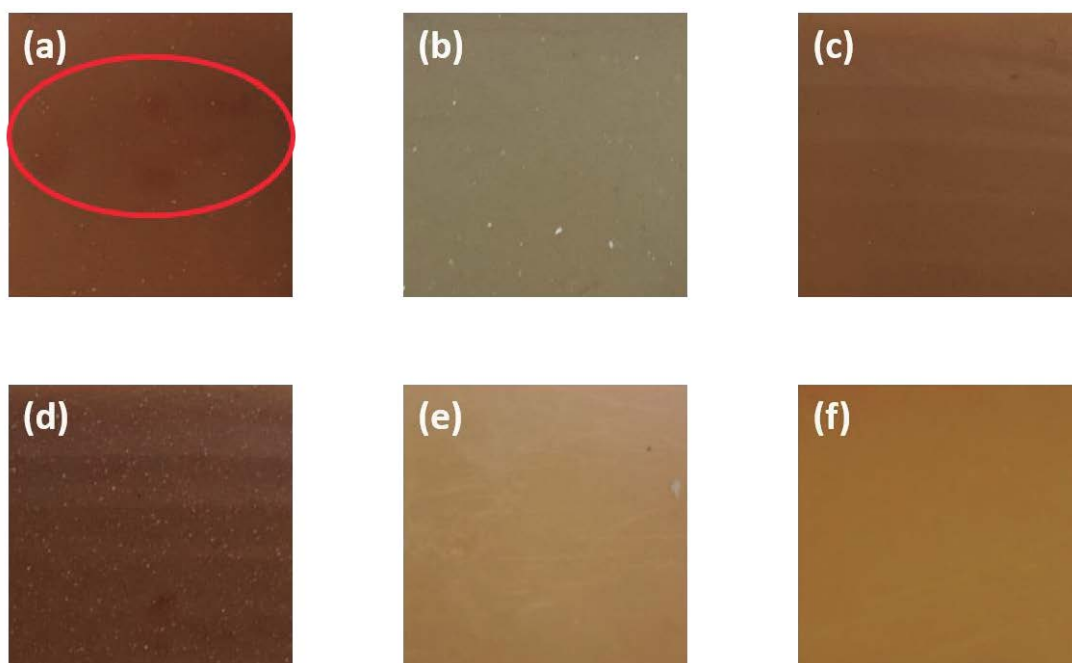


FIGURA 56

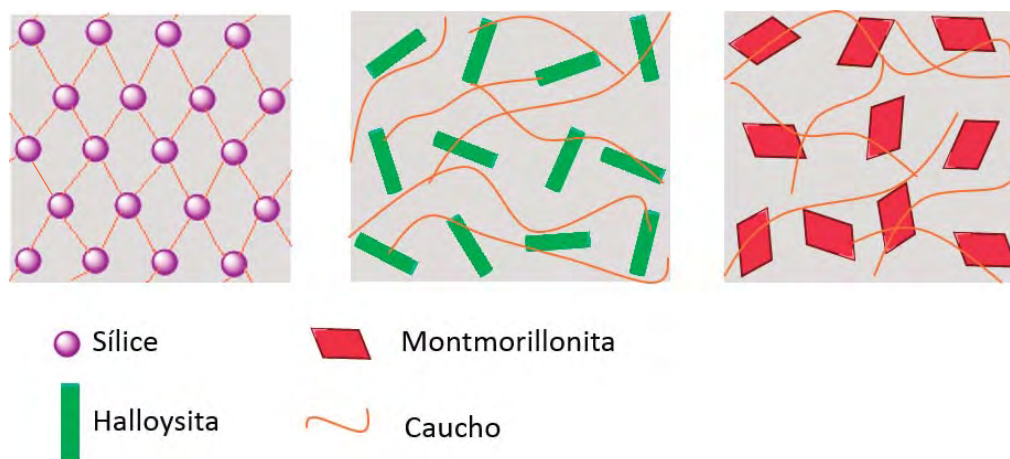
Probetas (a) 71, (b) 72, (c) 73, (d) 74, (e) 75 y (f) 76 vulcanizadas.

Los ensayos técnicos de estas tres probetas comparadas con los de la sílice comercial, se presentan en la tabla 36. La densidad mejora notablemente con respecto a la sílice comercial en las probetas con PEG (75 y 76), mientras que con AE se mantiene igual (probeta 73). Por otra parte, la resistencia al desgarro mejora en la probeta 73 (con AE), manteniéndose similar a la referencia en las probetas con PEG (75 y 76). El resto de propiedades no mejoran los datos de la referencia, probablemente por la peor reticulación del polímero que se da con la halloysita. Esto se debe principalmente a la forma de las partículas. Por un lado, las partículas de sílice son esféricas, y proporcionan una red polimérica ordenada, mientras que tanto la halloysita, formada por tubos, como la montmorillonita, formada por placas, no consiguen el mismo grado de orden en el caucho (figura 57). De esta forma, al aplicar una fuerza sobre el caucho, la red ordenada se estira fácilmente en la misma dirección, mientras que en la desordenada no, lo que se traduce en unas peores propiedades mecánicas.^[35]

TABLA 36

Resultados de los ensayos para probetas 73, 75 y 76 comparados con la SiO₂ comercial.

PROBETA	pph	ABRASIÓN (mm ³)	DENSIDAD (g/cm ³)	TRACCIÓN (Mpa)	ALARGAMIENTO (%)	DESGARRO (N/mm)
SiO ₂ comercial	40	137	1,06	5,97	625	12,17
SiO ₂ comercial	10	190	0,95	2,85	375	2,37
73	10	231	0,96	1,96	353	3,43
75	10	244	0,92	2	375	2,1
SiO ₂ comercial	20	149	0,99	4,35	387	2,7
76	20	235	0,90	1,75	200	2,7

**FIGURA 57**

Estructura del caucho cargado con sílice, halloysita o montmorillonita.

Por lo tanto, la sustitución de la sílice comercial por nanoarcillas comerciales da lugar a probetas homogéneas al modificar su estructura o funcionalizar con AE y PEG. Con las probetas obtenidas a partir de las dos arcillas, montmorillonita y halloysita, no se consiguen mejorar las propiedades mecánicas de las probetas con sílice comercial, salvo la densidad, que disminuye notablemente al funcionalizar con PEG en ambos casos.

2.5 CONCLUSIONES

En resumen, se han realizado probetas de SBR para la elaboración de suelas en el calzado, sustituyendo la sílice comercial por NSM, NSHM y nanoarcillas comerciales. Las probetas obtenidas con las diferentes muestras de NSM, demuestran que las que mejor se dispersan y mejores propiedades, tanto físicas como químicas, aportan son las que poseen estructura mesoporosa desordenada, principalmente al funcionalizar con PEG.

Al emplear como carga NSHM se obtienen muy buenos resultados, pudiendo añadir mayor cantidad de carga, así como mejorar notablemente las propiedades mecánicas obtenidas con la sílice comercial, al funcionalizar con PEG y AE. Además, es la primera vez que se elaboran este tipo de probetas empleando como carga NSHM, por lo que se pueden considerar unas muy buenas candidatas para la fabricación de suelas, aportando la posibilidad de introducir moléculas en su interior, gracias al núcleo hueco, y que puedan proporcionen nuevas propiedades al calzado.

Por otro lado, el empleo de nanoarcillas comerciales, mejora el valor de densidad de las probetas de SBR al funcionalizar con PEG, así como la reticulación del caucho, mientras que el resto de propiedades mecánicas son similares a los obtenidos por la referencia.

2.6 BIBLIOGRAFÍA

- [1] J. Royo, *Manual de Tecnología Del Caucho*, Consorcio Nacional De Industriales Del Caucho, **1989**.
- [2] L. D. Perez, B. L. Lopez, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125*, E327–E333.
- [3] F. P. R. Balart, J. López, D. García, *Técnicas Experimentales de Análisis Térmico de Polímeros*, Universidad Politécnica De Valencia, **2004**.
- [4] Guillermo Castro, *Materiales Y Compuestos Para La Industria Del Neumatico*, Departamento de Ingenieria Mécanica de la Universidad de Buenos Aires, **2008**.
- [5] J. Anu Mary, G. Benny, K. N. Madhusoodanan, A. Rosamma, *Rubber Sci.* **2015**, *28*, 82–121.
- [6] C. Nelson, P. León, S. Ligia, L. B. L., *ANTEC* **2003**, 1951–1955.
- [7] L. Sierra, B. L. López, J. Louis, *Mat.Res.Innovat* **2002**, *5*, 268–276.
- [8] L. D. Pérez, L. F. Giraldo, B. L. López, M. Hess, *Macromol. Symp.* **2006**, *245–246*, 628–640.
- [9] D. Sun, X. Li, Y. Zhang, Y. Li, *J. Macromol. Sci. Part B-Physics* **2011**, *50*, 1810–1821.
- [10] L. Qu, G. Yu, L. Wang, C. Li, Q. Zhao, J. Li, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *126*, 116–126.
- [11] L. D. Pérez, L. Sierra, B. L. López, *Polym. Eng. Sci.* **2008**, *48*, 1986–1993.
- [12] S.-S. Choi, I.-S. Kim, C.-S. Woo, *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106*, 27533–2758.
- [13] B. . T. Poh, C. C. Ng, *Eur. Polym. J.* **1998**, *34*, 975–979.
- [14] S. Rooj, A. Das, V. Thakur, R. N. Mahaling, A. K. Bhowmick, G. Heinrich, *Mater. Des.* **2010**, *31*, 2151–2156.
- [15] J. Carretero-González, J. L. Valentín, M. Arroyo, K. Saalwächter, M. A. Lopez-Manchado, *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 3493–3500.
- [16] S. I. Rathnayake, Y. Xi, R. L. Frost, G. a. Ayoko, *J. Colloid Interface Sci.* **2015**, *459*, 17–28.
- [17] J. A. Deiber, R. A. Bortolozzi, M. B. Peirotti, *Inf. Tecnol.* **1996**, *7*, 153–158.
- [18] L. Gao, J. He, *J. Colloid Interface Sci.* **2013**, *396*, 152–159.
- [19] Q. Meng, S. Xiang, K. Zhang, M. Wang, X. Bu, P. Xue, L. Liu, H. Sun, B. Yang, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *384*, 22–28.
- [20] N. Ren, B. Wang, Y. Yang, Y. Zhang, W. Yang, Y. Yue, Z. Gao, Y. Tang, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2582–2587.
- [21] Q. Jin, F. Qu, J. Jiang, Y. Dong, W. Guo, H. Lin, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2013**, *66*, 466–471.

- [22] Z. Peng, L. X. Kong, S. D. Li, Y. Chen, M. F. Huang, *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 3130–3139.
- [23] J. H. Tan, X. P. Wang, Y. F. Luo, D. M. Jia, *Appl. Mech. Mater.* **2011**, *110–116*, 3810–3817.
- [24] M. A. Lopez-Manchado, B. Herrero, M. Arroyo, *Polym. Int.* **2004**, *53*, 1766–1772.
- [25] D. J. Lowe, A. V. Chapman, S. Cook, J. J. C. Busfield, *Rubber Chem. Technol.* **2013**, *86*, 538–557.
- [26] N. I. N. Ismail, M. A. Ansarifar, M. Song, *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131*, 41061.
- [27] K. Szpilska, K. Czaja, S. Kudla, *Polimery* **2015**, *12*, 673–679.
- [28] N. Ning, Q. Yin, F. Luo, Q. Zhang, R. Du, Q. Fu, *Polymer (Guildf)*. **2007**, *48*, 7374–7384.
- [29] Y. Ye, H. Chen, J. Wu, L. Ye, *Polymer (Guildf)*. **2007**, *48*, 6426–6433.
- [30] V. S. Raman, S. Rooj, A. Das, K. W. Stöckelhuber, F. Simon, G. B. Nando, G. Heinrich, *J. Macromol. Sci. Part A* **2013**, *50*, 1091–1106.
- [31] Y. Lei, Z. Tang, L. Zhu, B. Guo, D. Jia, *Polymer (Guildf)*. **2011**, *52*, 1337–1344.
- [32] B. Guo, F. Chen, Y. Lei, X. Liu, J. Wan, D. Jia, *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 7329–7336.
- [33] B. Guo, Y. Lei, F. Chen, X. Liu, M. Du, D. Jia, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *255*, 2715–2722.
- [34] B. Zhong, Z. Jia, D. Hu, Y. Luo, B. Guo, D. Jia, *Appl. Surf. Sci.* **2016**, *366*, 193–201.
- [35] B. Zhong, Z. Jia, Y. Luo, D. Jia, F. Liu, *Polym. Test.* **2017**, *58*, 31–39.

CAPÍTULO 3:

Propiedades de adsorción y desorción de nanoestructuras de sílice mesoporosas y aluminosilicatos



3.1 INTRODUCCIÓN

Una de las propiedades más características e interesantes de los materiales de sílice organizados en canales o láminas es la capacidad de adsorción de iones metálicos o moléculas orgánicas en su interior, gracias a su elevada superficie específica y geometría y que, posteriormente pueden liberar al medio.

Por ello, estos materiales silíceos se han empleado en diferentes campos con multitud de aplicaciones. Así, por ejemplo, una de las mayores aplicaciones en las que se emplean las nanopartículas de sílice mesoporosa (NSM) es en biomedicina gracias a que no son tóxicas y son biocompatibles. Las NSM actúan como sistemas de liberación de fármacos cargados previamente en el interior de los mesoporos y que son transportados a la zona del cuerpo adecuada liberándolos de forma dosificada.^[1-4]

Asimismo, otra de las aplicaciones de las NSM es como adsorbentes de tintes orgánicos de aguas contaminadas. Estos materiales se emplean como alternativa a los métodos tradicionales de eliminación de contaminantes en agua, altamente tóxicos o agresivos, como fotodegradación, intercambio iónico, sedimentación, floculación, etc. De este modo, el uso de las NSM como adsorbentes de tintes derivados de la industria textil, como el naranja de metilo, proporciona un método alternativo más económico, versátil, eficiente y libre de contaminantes secundarios (figura 1).^[5-9] La nanoarcilla Halloysita también se ha empleado como adsorbente de naranja de metilo en agua con buenos resultados, siendo otra opción económica y comercial frente a las NSM.^[10]

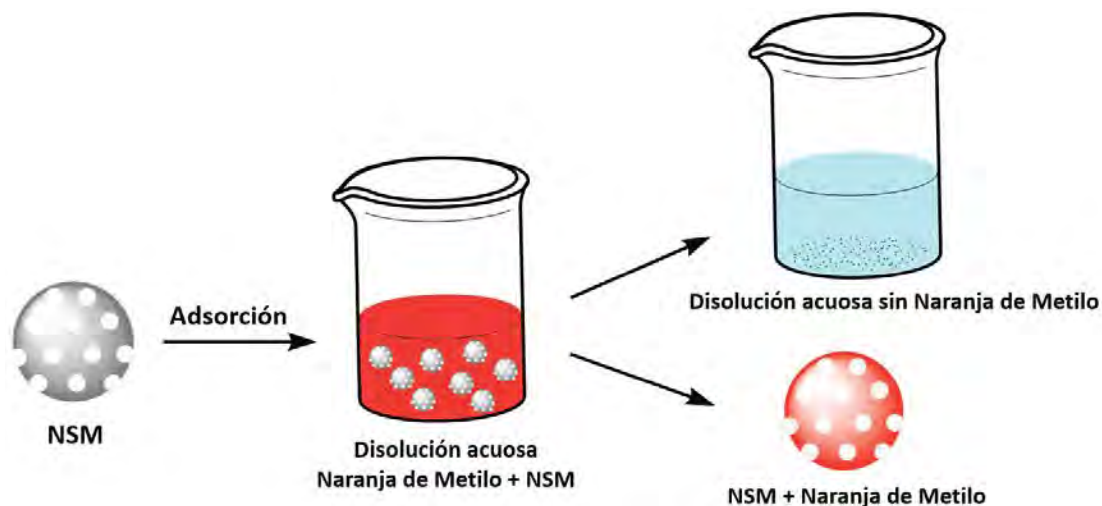


FIGURA 1

Adsorción de Naranja de Metilo en disolución acuosa por NSM.

Por otro lado, en lo que se refiere a las nanopartículas de sílice hueca y mesoporosa (NSHM), además de las ventajas propias que aportan las NSM, la presencia del núcleo hueco puede actuar como depósito de almacenamiento y, a través de la capa formada por canales mesoporosos adsorber, inmovilizar o liberar moléculas. Por estas razones, las NSHM proporcionan también multitud de aplicaciones como almacén de energía, catálisis, depósito de fármacos para su posterior liberación, etc.^[11-14]

Las NSHM presentan ventajas adicionales en la adsorción y liberación de moléculas comparadas con las NSM, debido a su morfología esférica y a la gran relación volumen de poro/cavidad. Esta estructura característica de las NSHM de tipo núcleo-capa, permite la adsorción de moléculas en la cavidad interior, en los canales mesoporosos y en la superficie de las nanopartículas (figura 2).^[11,12] Además, la liberación de las moléculas al medio se consigue de forma más controlada que en el caso de las NSM, ya que dependiendo del grosor de la capa mesoporosa, la velocidad de liberación de la carga al medio puede ser mayor o menor.^[15]

**FIGURA 2**

Adsorción y almacenamiento de moléculas en los canales mesoporos y en la cavidad interior de NSHM.

Por lo tanto, gracias a esta capacidad de adsorción y liberación de los materiales de sílice mesoporosos, se han realizado estudios de su aplicación en distintos campos con un enfoque comercial, principalmente en biomedicina aplicada al textil. La idea consiste en la liberación progresiva de un fármaco adsorbido en los canales mesoporosos de NSM insertadas previamente en los tejidos de una fibra.

Así, Hashemikia y colaboradores, emplearon SBA-15 funcionalizada con 3-aminopropiltrióxido de silano (APTES) para cargarla con tetraciclina mediante adsorción en disolución acuosa. Posteriormente, la SBA-15 cargada se insertó en un tejido de algodón, de forma que pudiera tener aplicaciones bactericidas sobre la piel infectada al ir liberándose progresivamente la tetraciclina (figura 3). El tejido obtenido presentaba buenas propiedades antibacterianas frente a la *Escherichia coli* y *Staphylococcus aureus*, por lo que pueden ser empleadas para la elaboración de material sanitario como vendas.^[16]

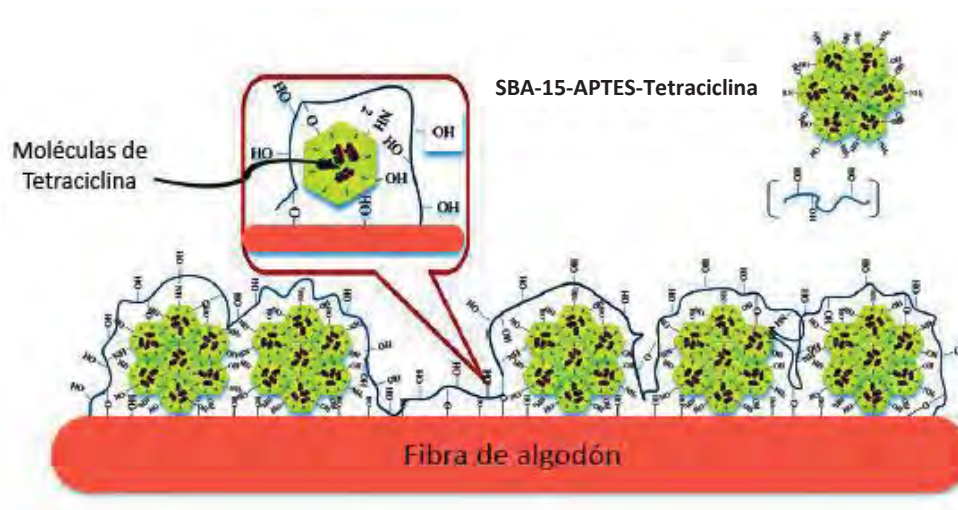
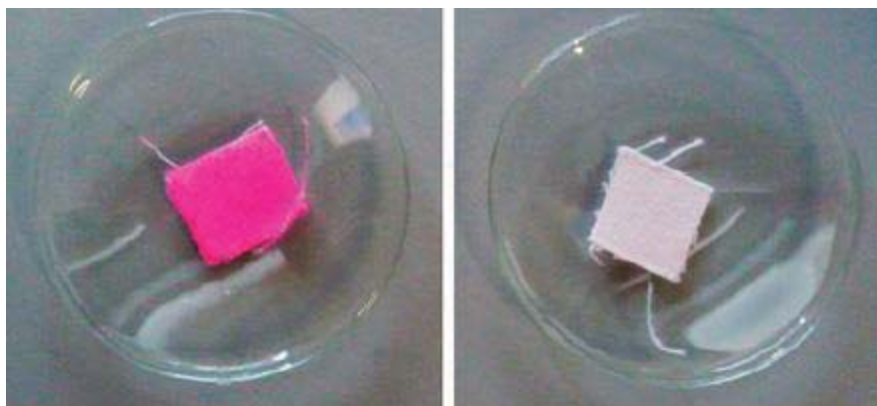


FIGURA 3

Esquema de la superficie del tejido de algodón tratado con SBA-15-APTES-Tetraciclina.

Mediante un procedimiento similar, Samaneh y colaboradores fabricaron un tejido de algodón sobre el cual se insertó SBA-15 funcionalizada con APTES y cargada con fosfato sódico de betametasona, con propiedades antiinflamatorias. Por lo tanto, elaboraron un tejido que libera lentamente el fármaco de características antiinflamatorias y antibacterianas, lo que puede ser de gran utilidad comercial.^[17]

Un tipo de aplicación en textiles sin fines biomédicos, es la fabricación de tejidos termocrómicos a partir de NSM. La incorporación de pigmentos termocrómicos dentro de NSM mejora la durabilidad del tejido y la resistencia, en comparación con el mismo pigmento sin estar adsorbido sobre las NSM. Ribeiro y colaboradores prepararon un tejido de algodón con NSM, que adsorbieron en sus canales el pigmento termocrómico, el cual cambia de rosa a blanco cuando se calienta por encima de la temperatura ambiente (figura 4).^[18]

**FIGURA 4**

Tejido termocrómico.

En la bibliografía no aparecen aplicaciones en polímeros con NSM cargadas, tal y como se ha descrito en los ejemplos anteriores para aplicaciones textiles. Sin embargo, López y colaboradores prepararon un polímero vulcanizado alrededor de la sílice mesoporosa funcionalizada con grupos orgánicos y unidades de azufre entre los puentes orgánicos. Empleando un método de vulcanización fría, usado para algunos cauchos, se consiguió la reticulación del polímero alrededor de la estructura mesoporosa, donde los átomos de azufre presentes actuaron como agente reticulante. Este material obtenido presentó buena estabilidad térmica e hidrotérmica, y se empleó como adsorbente de mercurio, pudiendo ser reutilizados hasta en tres ciclos de adsorción-desorción.^[19]

Por lo tanto, teniendo en cuenta las aplicaciones anteriormente descritas en el campo textil y en materiales poliméricos, y la gran capacidad de adsorción y desorción de los materiales silíceos mesoporosos, nos planteamos comprobar estas características en las muestras de NSM, NSHM y arcillas que se han descrito en esta Memoria, con el fin de poder emplearlas posteriormente en componentes del calzado introduciendo en sus canales moléculas o nanopartículas que generen nuevas o mejores propiedades en el zapato final.

De esta forma, en este capítulo se expondrá el estudio realizado para comparar la capacidad de adsorción de varias muestras de NSM, NSHM y de halloysita, pudiendo

establecer cuál de ellas presenta mayor adsorción de moléculas en disolución. Para ello, se emplea como adsorbato el pigmento naranja de metilo, ya que puede cuantificarse fácilmente la cantidad adsorbida por la sílice mesoporosa mediante espectroscopia de absorción UV-Vis sobre las disoluciones tratadas con NSM. Además, como se ha comentado anteriormente, en la bibliografía existen varios estudios de adsorción de pigmentos en agua, como el naranja de metilo, empleando NSM y halloysita como adsorbente, y que proporcionan una alta capacidad de adsorción.^[5-10] En nuestro caso, se aporta la novedad de estudiar este efecto en NSHM, comparando los resultados con las NSM, halloysita y la sílice comercial.

Finalmente, nos planteamos analizar la liberación del naranja de metilo, adsorbido sobre los mesoporos de las muestras de sílice, en una disolución acuosa. Para ello se fueron tomando medidas a distintos intervalos de tiempo de la disolución mediante espectroscopía UV-Vis, de forma que se pudo establecer la cantidad y porcentaje liberado de naranja de metilo a la disolución. Asimismo, con los resultados obtenidos se realizó un estudio de la cinética de liberación para las muestras de sílice, con el fin de establecer qué muestras presentan una liberación más rápida de la carga interior.

Así, a partir de los estudios de adsorción y de liberación, podremos seleccionar las muestras que mejores resultados aporten para su posterior aplicación en el ámbito del calzado.

3.2 ADSORCIÓN DE NARANJA DE METILO

Como se ha expuesto en la introducción de este capítulo, nos planteamos estudiar la capacidad de adsorción en agua de algunas de las muestras preparadas descritas en el capítulo 1 y de la halloysita comercial, comparando los resultados con los obtenidos para la sílice comercial. En este sentido, el incremento de contaminantes en agua por el crecimiento de la industrialización, principalmente de tintes orgánicos sintéticos, de gran toxicidad para la fauna y medio ambiente, han atraído el interés para desarrollar nuevos métodos de eliminación de estos contaminantes como alternativa a los métodos clásicos. De esta forma, varios estudios muestran que el empleo de sílices mesoporosas para adsorber contaminantes como el naranja de metilo, es un método rápido y efectivo gracias a la gran capacidad de adsorción de las nanopartículas de sílice mesoporosa (NSM) debido, principalmente, a su estructura mesoporosa y alta superficie específica.^[20,21]

Por lo tanto, a la vista de estos antecedentes, nos planteamos emplear como adsorbato el pigmento naranja de metilo (NM, $C_{14}H_{14}N_3O_3Na$) para realizar los estudios de adsorción en agua de las muestras síliceas sintetizadas anteriormente (figura 5).

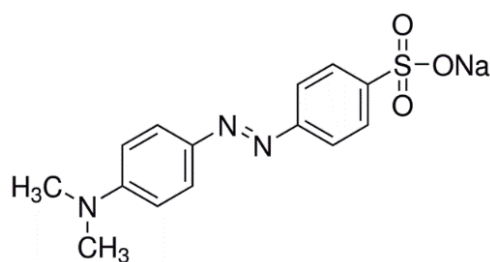


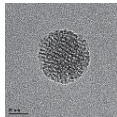
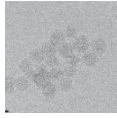
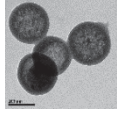
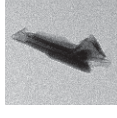
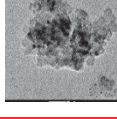
FIGURA 5

Fórmula química del Naranja de Metilo.

Teniendo en cuenta los diferentes tipos de materiales sintetizados, se seleccionaron como adsorbentes dos muestras de NSM. La primera es la muestra **1**, con una estructura de canales mesoporosos ordenados tipo MCM-41 y, la segunda, la muestra **4** que presenta una estructura mesoporosa no ordenada (tipo “agujero de gusano”). La muestra **5** se eligió dentro de la familia de nanopartículas de sílice hueca mesoporosa (NSHM) descritas en el capítulo 1, con una estructura tipo núcleo hueco y capa de canales mesoporosos. Finalmente se estudió también la capacidad de adsorción de la nanoarcilla halloysita, cuya estructura de tubos laminares se ha descrito en el capítulo 1, así como de la sílice amorfa comercial. Las características de los adsorbentes empleados para el estudio de adsorción se muestran en la tabla 1.

TABLA 1

Características de los adsorbentes.

ADSORBENTE	ESTRUCTURA	SUPERFICIE ESPECÍFICA (m ² /g)	VOLUMEN DE PORO (cm ³ /g)	IMAGEN TEM
1	NSM (MCM-41)	980	0,94	
4	NSM (“agujero de gusano”)	477	1,70	
5	NSHM (núcleo hueco-capa mesoporosa)	1081	0,70	
HALLOYSITA	Tubos laminares	33	0,11	
SiO₂ COMERCIAL	Amorfa	177	0,40	

Así, nos planteamos un nuevo protocolo común para el proceso de adsorción de todas las muestras anteriores. Se partió de una disolución inicial de 500 ml de naranja de metilo, con una concentración de $4,58 \cdot 10^{-5}$ M. de ésta se tomaron 50 ml a los que se añadieron 200 mg del adsorbente, procediendo de la misma manera para cada uno de los adsorbentes de la tabla 1. A continuación, el proceso de adsorción se realizó en un baño de ultrasonidos manteniendo la temperatura entre 18-20°C durante una hora. Finalmente, se centrifugó la suspensión obtenida para cada adsorbente separando el líquido sobrenadante del sólido, el cual se guardó para el estudio de liberación (figura 6). En la figura 7 se muestran las disoluciones obtenidas después de centrifugar para cada uno de los adsorbentes.

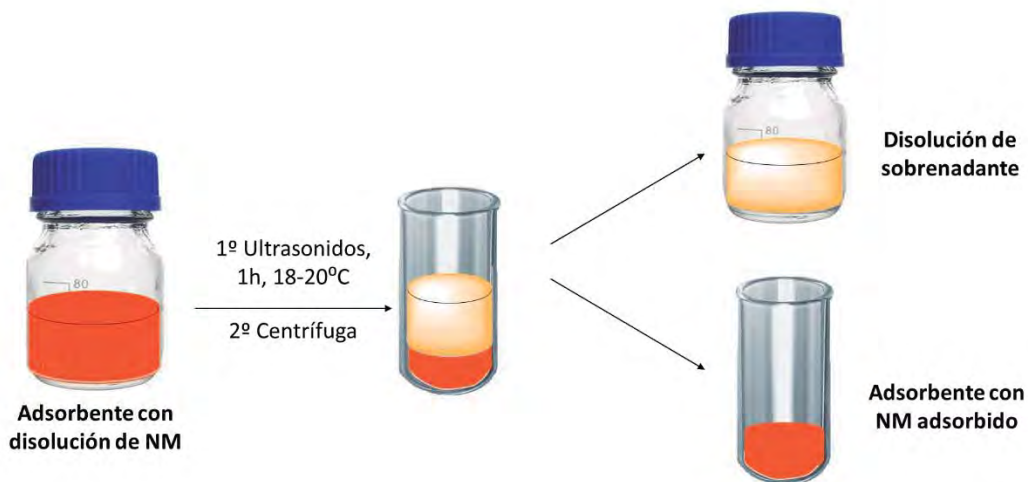
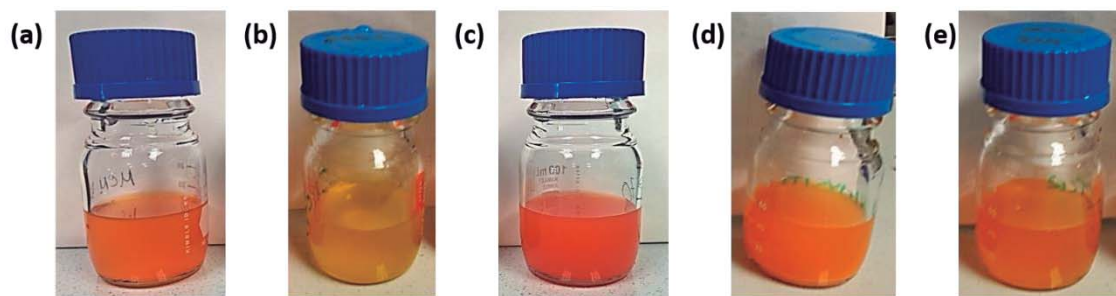


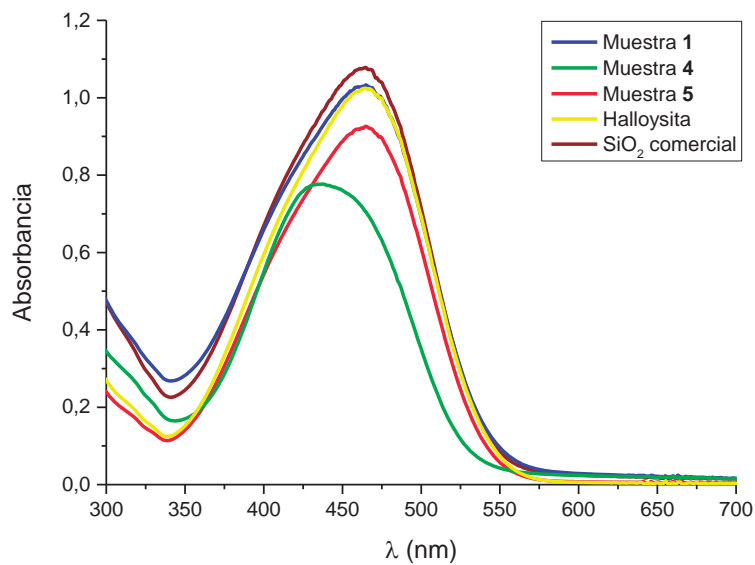
FIGURA 6

Proceso de adsorción.

**FIGURA 7**

Disoluciones obtenidas después de la adsorción de naranja de metilo por los adsorbentes: (a) muestra 1; (b) muestra 4; (c) muestra 5; (d) Halloysita y (e) SiO₂ comercial.

Al líquido sobrenadante obtenido tras el proceso de adsorción de cada muestra, se le realizaron medidas de absorción UV-Vis, con el fin de conocer la concentración de naranja de metilo en la disolución después de este proceso (figura 8). A partir de los espectros obtenidos para cada disolución, se puede concluir que las disoluciones con menor absorbancia implican una mayor adsorción por parte de la muestra empleada para el estudio. Por lo tanto, el adsorbente que mayor capacidad de adsorción presenta es la muestra 4 y el que muestra menor capacidad es la sílice comercial, algo que en principio se podría esperar en relación con la superficie específica de cada muestra sílicea.

**FIGURA 8**

Espectro UV-Vis de las disoluciones de naranja de metilo después de la adsorción para cada adsorbente.

La concentración final obtenida en la disolución acuosa después del procedimiento de adsorción, se calculó interpolando el valor de la absorción máxima conseguida para cada adsorbente en la recta de calibrado obtenida para disoluciones acuosas de naranja de metilo (NM) con distinta concentración, representada siguiendo la ley de Lambert-Beer (figura 9). La ley de Lambert-Beer relaciona la absorción de luz monocromática (a una longitud de onda fija) con la concentración de un cromóforo en disolución: **$Abs = \epsilon \cdot l \cdot c$** . La absorbancia de una disolución (*Abs*) es directamente proporcional a su concentración (*c*), al camino recorrido de la cubeta (*l*) y al coeficiente de extinción molar (ϵ), que es específico de cada cromóforo. Esta ley, únicamente se cumple para disoluciones diluidas, ya que, a altas concentraciones, ϵ varía con la concentración a causa de la agregación de moléculas, cambios del medio, fenómenos de dispersión de la luz, etc.

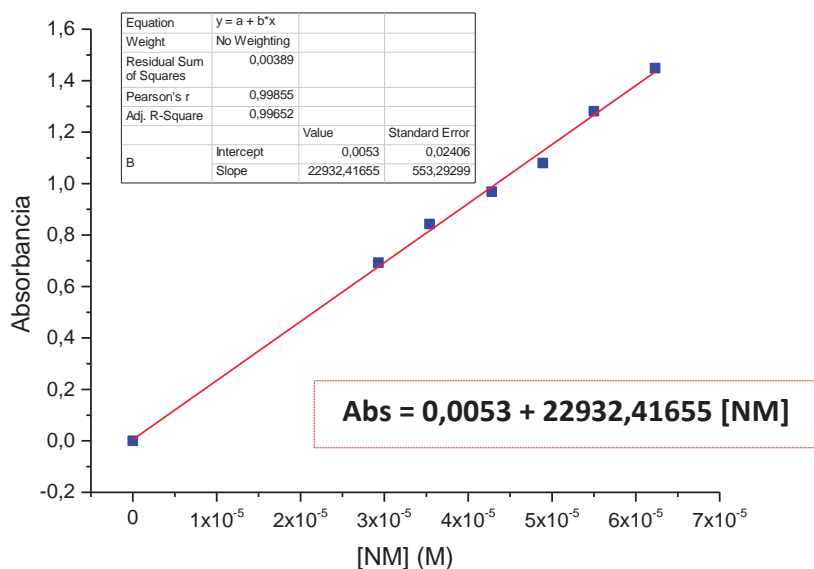


FIGURA 9

Recta de calibrado obtenida para distintas disoluciones de Naranja de metilo.

Así, se obtuvo la concentración final de naranja de metilo tras el proceso de adsorción ($[NM]_f$) para cada adsorbente (tabla 2).

Además, también se estimó la capacidad de adsorción (q) para cada adsorbente empleado, que es la cantidad de naranja de metilo adsorbido por unidad de masa:

$$q = \frac{([NM]_f - [NM]_i)V}{W}$$

Donde q es la capacidad de adsorción ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$) del adsorbente, $[NM]_f$ y $[NM]_i$ la concentración de naranja de metilo final e inicial respectivamente ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$), V es el volumen de la disolución acuosa (L) y W es la masa de adsorbente usado en el experimento (g) (tabla 2).^[8,20]

Por otro lado, también se calculó el porcentaje de naranja de metilo adsorbido ($\% NM_{\text{adsorbido}}$) por cada adsorbente a partir de la siguiente ecuación (tabla 2):

$$\% NM_{\text{adsorbido}} = \frac{([NM]_i - [NM]_f) \cdot 100}{[NM]_i}$$

TABLA 2

Resultados obtenidos para cada adsorbente después del proceso de adsorción de naranja de metilo.

ADSORBENTE	$[NM]_f$ (M)	% $NM_{adsorbido}$	q (mg/g)
1	$4,13 \cdot 10^{-5}$	9,8	0,37
4	$2,53 \cdot 10^{-5}$	44,76	1,68
5	$3,71 \cdot 10^{-5}$	19	0,71
HALLOYSITA	$4,14 \cdot 10^{-5}$	9,6	0,36
SiO₂ COMERCIAL	$4,31 \cdot 10^{-5}$	5,9	0,22

A la vista de los resultados obtenidos en la tabla 2, se observa que el adsorbente que más capacidad de adsorción presenta es la muestra **4**, siendo incluso más del doble que la siguiente mejor muestra, la muestra **5**. Es la sílice comercial la que menor adsorción presenta, algo razonable teniendo en cuenta que es la única muestra que no está formada por mesoporos ni una estructura organizada en canales o láminas como la halloysita, de forma que presenta menor superficie de contacto disponible para la adsorción de moléculas. Así, la adsorción tiene lugar gracias a interacciones de van der Waals entre las moléculas de naranja de metilo y los grupos hidroxilo presentes en la superficie de la sílice y a la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos azo del naranja de metilo y los mismos grupos hidroxilo de la sílice.^[5,10] Las muestras que presentan una mayor relación superficie/volumen permiten una mejor adsorción.

Por otro lado, la muestra **4** es la que mayor capacidad de adsorción presenta debido, probablemente, a la estructura “desordenada” que presentan estas nanopartículas, ya que como se ha visto en el capítulo 1, existen huecos entre las partículas de gran tamaño, donde pueden adsorberse gran cantidad de moléculas de naranja de metilo, tal y como se observa en la imagen TEM de la figura 10, donde se señalan con círculos algunos de los huecos que quedan entre las nanopartículas. Así, esta disposición de canales interconectados, favorecería la adsorción del naranja de metilo, ya que proporciona una mayor difusión de la carga en todas las direcciones.^[3]

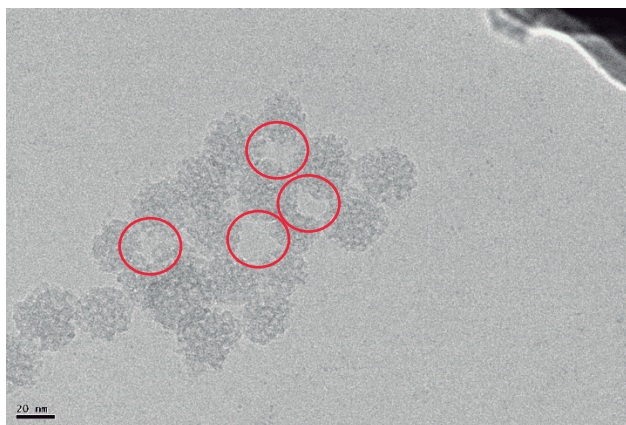
**FIGURA 10**

Imagen TEM de la muestra 4.

La nanoarcilla halloysita es la que menor adsorción presenta comparándola con el resto de muestras mesoporosas, aunque prácticamente igual que la muestra de NSM **1**, debido a que al no estar formada por canales mesoporosos, las moléculas de naranja de metilo se adsorben en la superficie de las láminas que forman la halloysita, donde están presentes los grupos hidroxilo que interaccionan con las moléculas de naranja de metilo. Sin embargo, al presentar más superficie de contacto que la sílice comercial, gracias a la estructura laminar, hace que tenga mayor capacidad de adsorción que ésta.

Por último, la muestra de NSM **1** presenta menor capacidad de adsorción que la muestra de NSHM **5**, debido, como en los casos anteriores, a su estructura. Las dos muestras pueden adsorber moléculas de naranja de metilo tanto en la superficie como dentro de los mesoporos. No obstante, la muestra **5**, además de una capa de mesoporos, también posee un núcleo hueco, donde puede almacenar mayor cantidad de naranja de metilo. Sin embargo, este hueco al ser menos accesible que el que se forma entre las nanopartículas de la muestra **4**, hace que presente menor capacidad de adsorción que esta última.

En conclusión, la capacidad de adsorción de las muestras de sílice depende principalmente de su estructura, aumentando su adsorción al estar formada por láminas, pero siendo mayor si la muestra presenta canales mesoporosos y, sobre todo,

si dispone de huecos interiores o entre partículas, que hace que pueda actuar como almacén de moléculas que posteriormente puedan ser liberadas.

Una vez conocida la capacidad de adsorción de las distintas muestras de sílice, nos planteamos estudiar la liberación de naranja de metilo adsorbido a un medio acuoso, analizando las cinéticas del proceso para cada adsorbente, como se verá en el siguiente apartado.

3.3 DESORCIÓN DE NARANJA DE METILO

En 2001, Vallet-Regi y colaboradores publicaron el primer sistema de liberación de medicamentos con sílice mesoporosa, empleando MCM-41 cargada con ibuprofeno.^[22] A partir de ese momento, se han empleado las nanopartículas de sílice mesoporosa (NSM) como sistemas de liberación en multitud de campos de aplicación, principalmente en medicina, donde se ha estudiado su empleo con diferentes medicamentos para su liberación en diferentes medios biológicos.^[1,2,4,22-25]

Estos estudios, han demostrado que la liberación de la carga del interior de los mesoporosos de la sílice, depende de su estructura y tamaño de poro, así como de la interacción de la carga con la superficie de la sílice, que puede conducir a una liberación total o prolongada.^[2,23,25,26] Así, una estructura desordenada o canales de mayor longitud, proporcionan una lenta liberación de la carga, ya que conlleva una mayor inmovilización de la carga debido a la mayor dificultad de expulsión al medio.^[1]

Por otro lado, el empleo de nanopartículas de sílice hueca mesoporosa (NSHM) como sistemas de almacenamiento y posterior liberación de carga ha proporcionado muy buenos resultados, debido a su gran capacidad de almacenaje. Además, hay estudios que demuestran que la velocidad de liberación al medio de la carga adsorbida en estas NSHM, depende de su estructura mesoporosa y del grosor de la capa externa, siendo más lenta al aumentar el grosor de la misma.^[24,27]

Por lo tanto, a partir de estos antecedentes, nos planteamos estudiar la cantidad de naranja de metilo (NM) liberada al medio acuoso por las diferentes muestras síliceas empleadas en el ensayo de adsorción descrito en el apartado anterior. De esta forma, se podrá establecer cómo afecta la estructura de la sílice al proceso de liberación de la carga adsorbida, estudiando también por primera vez la capacidad de liberación de la nanoarcilla halloysita. Además, nos propusimos analizar la cinética de liberación del naranja de metilo para estas muestras, de forma que se pueda establecer la velocidad de dosificación y, así, establecer un parámetro para las posibles aplicaciones en el sector del calzado.

De esta manera, planteamos un protocolo de desorción de las muestras empleadas como adsorbentes en el apartado anterior para el naranja de metilo (tabla 1). Así, una vez finalizado el proceso de adsorción del naranja de metilo, se dejaron secar a temperatura ambiente los sólidos obtenidos tras la centrifugación (figura 11).

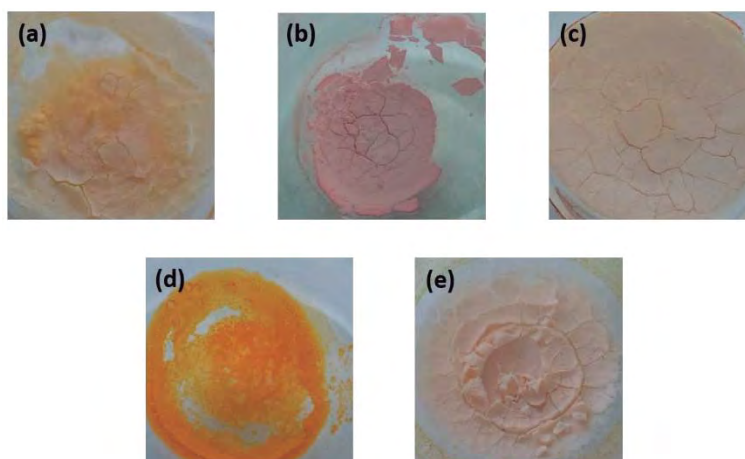


FIGURA 11

Sólidos obtenidos después de la adsorción de naranja de metilo por los adsorbentes: (a) muestra 1; (b) muestra 4; (c) muestra 5; (d) Halloysita y (e) SiO₂ comercial.

A continuación, se añadieron 50 mL de agua destilada en cada tubo de adsorbente y se registraron los espectros de UV-Vis de la disolución de sobrenadante a diferentes intervalos de tiempo, manteniendo de forma estática cada tubo de ensayo. En todos los ensayos se tomaron las medidas de UV-Vis a tiempo cero. Sin embargo, en la sílice comercial, se empezaron a tomar medidas más tarde debido a que al añadir el agua se formó una suspensión muy turbia y se tuvo que centrifugar para poder tomar alícuotas de la disolución. De esta forma, se obtiene la gráfica de la figura 12, en la que se muestra la absorbancia de la disolución a cada intervalo de tiempo para cada uno de los adsorbentes.

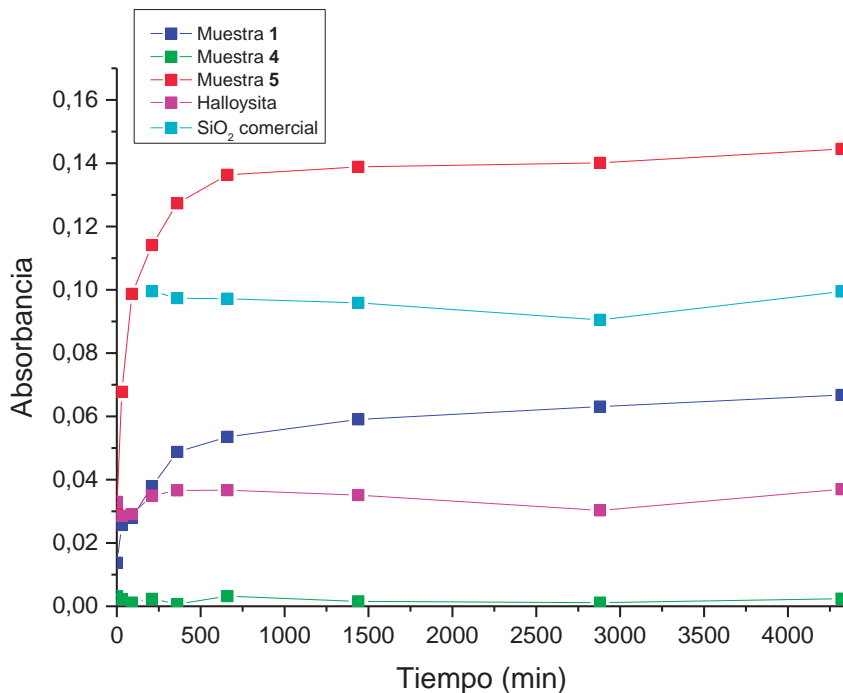


FIGURA 12

Perfiles de liberación de los adsorbentes. Absorbancia en función del tiempo.

Así, en la figura 12 se observa, que la muestra de sílice comercial libera toda la carga al principio, manteniéndose estable con el tiempo, llegando a una situación de equilibrio. Por el contrario, la muestra **4**, no libera naranja de metilo al medio durante todo el periodo del ensayo. Esto puede deberse a la fuerte interacción del naranja de metilo con los grupos hidroxilo de la sílice, así como su estructura de poros interconectados, que hace más difícil la liberación de la carga interior.^[1] A la vista de estos resultados, se intentó forzar el proceso de liberación de esta muestra calentando a 60°C con agitación, pero no se logró extraer naranja de metilo de la muestra.

Por otro lado, tanto en las muestras **1** y **5**, así como en la de halloysita, se observa que al principio se produce una rápida liberación de naranja de metilo a la disolución, pero que a medida que pasa el tiempo, esta liberación se estabiliza, siendo más lenta. La primera liberación bruta de carga se debería a la disolución y liberación de la parte de naranja de metilo adsorbido en la superficie o cerca de la parte externa de los poros,

mientras que la segunda liberación más lenta y prolongada, se debe a la interacción del naranja de metilo en el interior del espacio de los poros.^[3]

Por lo tanto, nos planteamos estudiar la cinética de liberación en estas muestras (1, 5 y halloysita), calculando primero la cantidad de naranja de metilo liberada al medio en cada intervalo de tiempo, a partir de la recta de calibrado de la figura 9, dando el perfil de liberación de la figura 13.

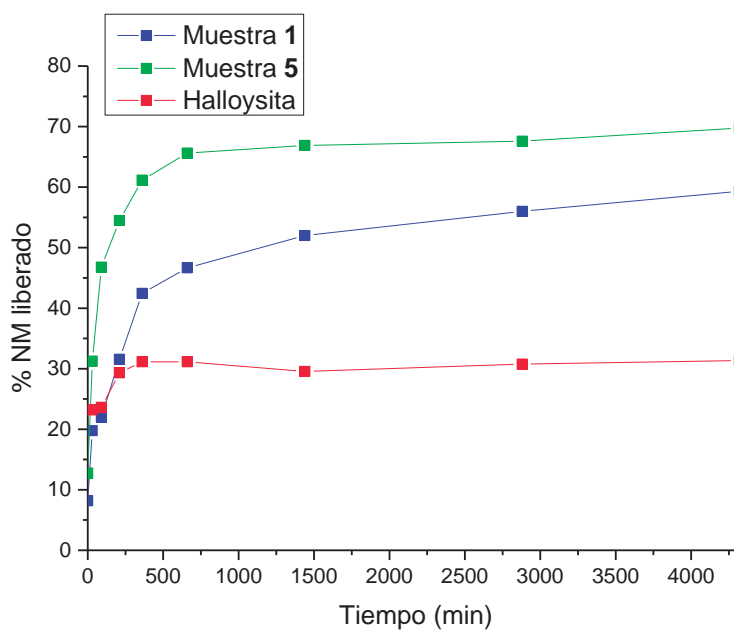


FIGURA 13

Perfiles de liberación de naranja de metilo. Porcentaje de NM liberado en función del tiempo.

Si se asume que la sílice es insoluble en el medio de liberación, la variación de la cantidad de naranja de metilo liberada (Q) con el tiempo (t) puede describirse como una exponencial de primer orden de la siguiente forma:^[28]

$$Q = Q_d(1 - e^{-kt})$$

En esta expresión Q_d es la concentración de naranja de metilo en la disolución y k la constante de velocidad de liberación que caracteriza la velocidad del proceso de difusión. Como se ha dicho anteriormente, parte del naranja de metilo se adsorbe en la superficie externa de la sílice o cerca de la parte externa de los poros, dando lugar a la rápida liberación inicial, y otra parte del naranja de metilo se aloja en regiones menos accesibles del interior de los poros y, por lo tanto, se libera de forma gradual.^[3] Teniendo en cuenta este hecho, nos planteamos representar el proceso de liberación como la suma de dos procesos de primer orden con diferentes cinéticas, quedando de la siguiente expresión:

$$Q = Q_T - Q_1 e^{-k_1 t} - Q_2 e^{-k_2 t}$$

Siendo Q_1 y Q_2 equivalente a la cantidad liberada total Q_T . El ajuste a la ecuación anterior para la liberación de naranja de metilo por parte de las muestras **4**, **5** y halloysita se muestra en la figura 14.

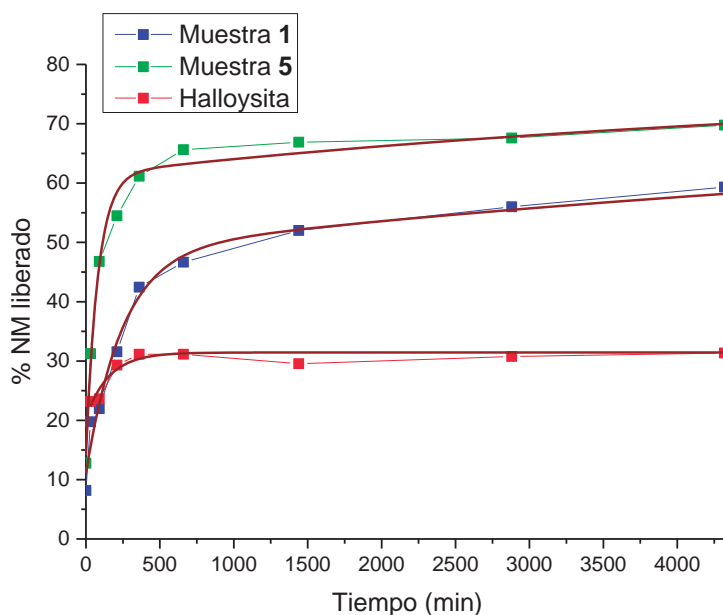


FIGURA 14

Perfiles de liberación de naranja de metilo con ajuste de la cinética.

Los resultados del ajuste por mínimos cuadrados de la ecuación de primer orden anterior, se detallan en la tabla 3.

TABLA 3

Parámetros cinéticos obtenidos de la liberación de naranja de metilo.

ADSORBENTE	Q_T (%)	Q_1 (%)	k_1 (min ⁻¹)	Q_2 (%)	k_2 (min ⁻¹)
1	60,69	23,33	$1,26 \cdot 10^{-4}$	37,36	$4,09 \cdot 10^{-3}$
5	62,9	47,18	$1,24 \cdot 10^{-2}$	15,72	$1,84 \cdot 10^{-4}$
HALLOYSITA	11,02	5,51	$6,48 \cdot 10^{-3}$	5,51	$6,49 \cdot 10^{-3}$

Los resultados de liberación de naranja de metilo al medio acuoso con la muestra **1**, revelan que se libera un 60% de la carga total adsorbida, dosificando mayor cantidad de naranja de metilo en la segunda parte del proceso, y a una velocidad superior que al inicio del mismo. Por el contrario, en la muestra **5** la mayor parte de naranja de metilo se libera al inicio y a mayor velocidad que en la segunda parte del proceso de liberación, donde se dosifica el resto de carga hasta un 63% del total adsorbido. Es decir, ambas muestras de carácter mesoporoso liberan al medio prácticamente la misma cantidad de carga, aunque, la forma de liberación al medio es diferente, debido a su diferente estructura de mesoporos.

En el caso de la muestra **1**, al presentar una estructura de mesoporos hexagonales paralelos y abiertos hacia el exterior, hace que la mayor parte del naranja de metilo esté adsorbido principalmente en los mesoporos, y por esta razón, se libera menor cantidad de carga en la primera etapa de liberación, y en la segunda etapa se libera la mayor cantidad. El hecho de que esto suceda a una mayor velocidad puede deberse a que al presentar canales abiertos al exterior no presente dificultades para el proceso de desorción. Sin embargo, como se ha visto, en la muestra **5** sucede lo contrario, debido principalmente a que, al poseer un núcleo hueco en su interior, la liberación del naranja de metilo adsorbido sea más lenta y compleja (figura 15).

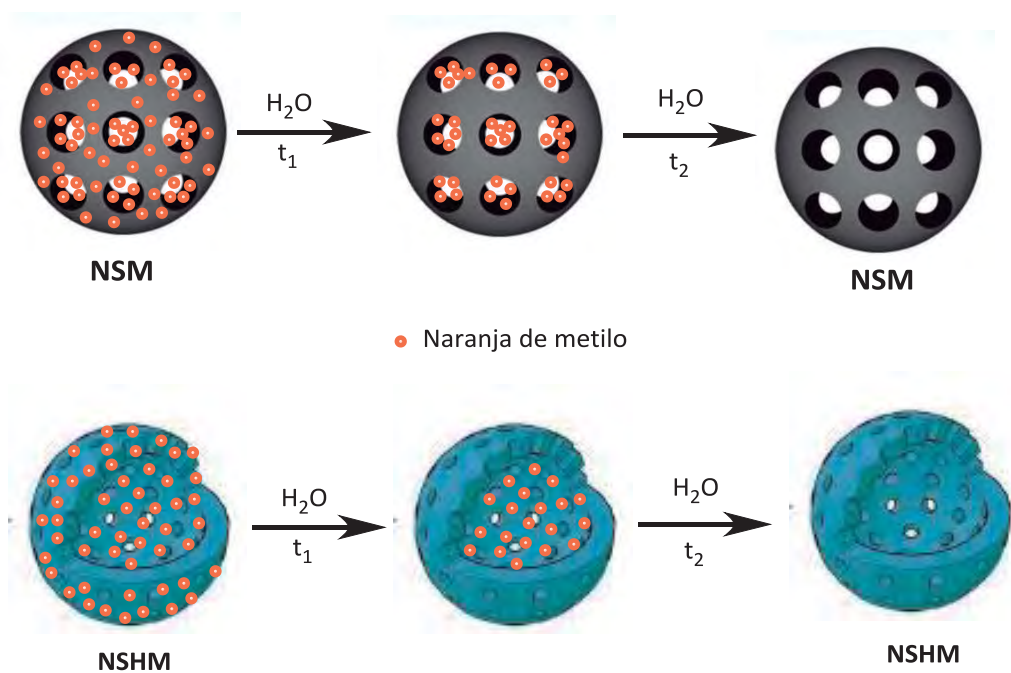


FIGURA 15

Etapas de liberación del naranja de metilo en las NSM (muestra 1) y NSHM (muestra 5).

Por otro lado, la halloysita libera menor cantidad de naranja de metilo, siendo ésta análoga en ambas etapas y prácticamente con la misma velocidad. Esto se puede deber también a su estructura laminar y a la fuerte interacción del naranja de metilo con los grupos hidroxilo de la superficie de la nanoarcilla.

En conclusión, se ha realizado el proceso de adsorción del naranja de metilo en un medio acuoso con diferentes muestras de sílice. En el caso de la muestra **4**, con una estructura de poros interconectados tipo “agujero de gusano”, no se ha liberado nada de carga al medio, ni siquiera calentando con agitación, lo que sugiere que esta muestra podría emplearse para cargar moléculas en su interior que otorgaran alguna propiedad al zapato final, sin que se deteriorara ni con el tiempo ni a condiciones más drásticas.

Por el contrario, la sílice comercial libera todo inicialmente, mientras que las muestras **1**, **5** y halloysita presentan una liberación progresiva del naranja de metilo en dos etapas diferenciadas, lo que supondría una aplicación de las mismas, en la que se pudiera aportar una propiedad al zapato final de forma gradual.

3.4 CONCLUSIONES

A la vista de los resultados obtenidos a partir de los procesos de adsorción y desorción de diferentes muestras síliceas, se puede concluir que en ambos procesos tiene una gran influencia la estructura de la sílice, así como la presencia de mesoporos.

Se observa una mayor adsorción en la muestra **4**, formada por poros interconectados, pero sin embargo no libera nada al medio acuoso, ya que la liberación está dificultada por la propia estructura mesoporosa.

Así, las muestras mesoporosas (muestras **1** y **5**) presentan mayor adsorción y liberación del naranja de metilo que la sílice comercial y la halloysita, principalmente por su mayor superficie específica, que hace que al tener más superficie de contacto favorezca la interacción con el naranja de metilo para su adsorción. Por otro lado, la liberación se ve favorecida por su estructura en forma de canales, produciéndose en dos etapas dependiendo de donde se encuentre adsorbido el naranja de metilo.

Finalmente, se ha comprobado que la nanoarcilla halloysita posee una adsorción similar a la muestra mesoporosa con estructura tipo MCM-41, favorecida por la disposición de láminas que presenta. Sin embargo, la liberación es menor, probablemente debido a la mayor interacción con el naranja de metilo.

Por último, la sílice comercial es la muestra estudiada que menor adsorción de naranja de metilo presenta, y que lo libera al medio rápidamente en una sola etapa. Por lo tanto, comparando la sílice comercial con las muestras estudiadas, podemos proponer que la presencia de mesoporos o canales en la estructura de la sílice, favorece tanto la adsorción como la liberación progresiva del naranja de metilo.

3.5 BIBLIOGRAFIA

- [1] N. H. N. Kamarudin, A. A. Jalil, S. Triwahyono, V. Artika, N. F. M. Salleh, A. H. Karim, N. F. Jaafar, M. R. Sazegar, R. R. Mukti, B. H. Hameed, et al., *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *421*, 6–13.
- [2] M. Ghasemnejad, E. Ahmadi, Z. Mohamadnia, A. Doustgani, S. Hashemikia, *Mater. Sci. Eng. C* **2015**, *56*, 223–232.
- [3] L. B. de O. Freitas, I. J. G. Bravo, W. A. de A. Macedo, E. M. B. de Sousa, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2016**, *77*, 186–204.
- [4] M. M. Ayad, N. A. Salahuddin, A. A. El-Nasr, N. L. Torad, *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *229*, 166–177.
- [5] Y. X. Zhao, M. Y. Ding, D. P. Chen, *Anal. Chim. Acta* **2005**, *542*, 193–198.
- [6] T. Chen, C. Fan, *J. Porous Mater.* **2013**, *20*, 927–936.
- [7] K. Murakami, X. Yu, S. Watanabe, T. Kato, Y. Inoue, K. Sugawara, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *354*, 771–776.
- [8] P. Rekha, R. Muhammad, P. Mohanty, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 67690–67699.
- [9] M. Anbia, S. Salehi, *Sci. Iran.* **2014**, *21*, 2036–2048.
- [10] R. Liu, K. Fu, B. Zhang, D. Mei, H. Zhang, J. Liu, *J. Dispers. Sci. Technol.* **2012**, *33*, 711–718.
- [11] Y. Bao, C. Shi, T. Wang, X. Li, J. Ma, *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *227*, 121–136.
- [12] Y. Li, J. Shi, *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 3176–3205.
- [13] X. W. Lou, L. A. Archer, Z. Yang, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3987–4019.
- [14] Y. Zhang, B. Y. W. Hsu, C. Ren, X. Li, J. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 315–335.
- [15] Y. Li, K. C. Loh, *J. Memb. Sci.* **2006**, *276*, 81–90.
- [16] S. Hashemikia, N. Hemmatinejad, E. Ahmadi, M. Montazer, *Mater. Sci. Eng. C* **2016**, *59*, 429–437.
- [17] S. Hashemikia, N. Hemmatinejad, E. Ahmadi, M. Montazer, *Drug Deliv.* **2016**, *7544*, 1–10.
- [18] L. S. Ribeiro, T. Pinto, A. Monteiro, O. S. G. P. Soares, C. Pereira, C. Freire, M. F. R. Pereira, *J. Mater. Sci.* **2013**, *48*, 5085–5092.

- [19] M. I. López, D. Esquivel, C. Jiménez-Sanchidrián, P. Van Der Voort, F. J. Romero-Salguero, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 17862–17869.
- [20] L. Ai, C. Zhang, L. Meng, *J. Chem. Eng. Data* **2011**, *56*, 4217–4225.
- [21] P. Rekha, R. Muhammad, P. Mohanty, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 67690–67699.
- [22] M. Vallet-Regí, A. Rámila, R. P. Del Real, J. Pérez-Pariante, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 308–311.
- [23] A. Patel, P. Solanki, *J. Porous Mater.* **2016**, *23*, 1113–1123.
- [24] C. X. Lin, S. Z. Qiao, C. Z. Yu, S. Ismadji, G. Q. Lu, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, *117*, 213–219.
- [25] I. Izquierdo-Barba, E. Sousa, J. C. Doadrio, A. L. Doadrio, J. P. Pariente, A. Martínez, F. Babonneau, M. Vallet-Regí, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, *50*, 421–429.
- [26] G. Maria, D. Berger, S. Nastase, I. Luta, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *149*, 25–35.
- [27] A. Wang, B. J. Edwards, *Int. J. Heat Mass Transf.* **2016**, *103*, 997–1007.
- [28] D. Samaha, R. Shehayeb, S. Kyriacos, *Dissolution Technol.* **2009**, *16*, 41–46.

CONCLUSIONES



CONCLUSIONES

1. Se ha conseguido la síntesis de Nanopartículas de sílice mesoporosa (NSM) a escala de laboratorio de manera reproducible con una alta superficie específica y volumen de poro. Además, variando las condiciones de síntesis, así como el precursor de sílice se han conseguido dos muestras diferentes de NSM con estructura de tipo MCM-41 con diferente morfología, esferas y placas, así como de NSM con una estructura mesoporosa desordenada (“agujero de gusano”).

2. Se ha logrado la inserción de estas NSM en el caucho SBR en sustitución de la sílice comercial, observando que la estructura mesoporosa de las NSM influye en las propiedades mecánicas y físicas del caucho SBR, mejorando notablemente cuando se emplean NSM con estructura mesoporosa desordenada, de forma que aumenta la reticulación del caucho y disminuye el tiempo óptimo de vulcanización (t_{90}). Además, las propiedades mecánicas de las probetas con este tipo de estructuras, mejoran en comparación a las preparadas con sílice comercial. Cuando se funcionalizan las muestras de NSM con los diferentes agentes de funcionalización empleados en esta Memoria (TESPT, AE, PDDA y PEG), se observa que, en el caso de la muestra con estructura porosa desordenada, se consiguen mejorar las propiedades tanto físicas como mecánicas del caucho, principalmente cuando se emplea PEG, debido a que favorece la interacción con las cadenas poliméricas.

3. Se han obtenido Nanopartículas de sílice hueca y mesoporosa (NSHM) a partir de los dos métodos tradicionales de síntesis, logrando NSHM monodispersas, reproducibles a mayor escala y con alta superficie específica cuando se emplea el método de plantilla “blanda” por emulsión, principalmente cuando se añade un disolvente adicional que estabiliza las gotas del precursor de sílice. Además, este método presenta la ventaja de no necesitar síntesis previa de la plantilla sólida, ya que son las propias gotas del precursor de sílice las que actúan como plantillas para la formación de la capa mesoporosa.

4. Se ha comprobado que las propiedades mecánicas y físicas del caucho vulcanizado SBR, mejoran de forma considerable cuando se emplean NSHM como carga en lugar de sílice comercial, principalmente con las NSHM con morfología de esferas tipo núcleo-capa obtenidas a partir del método de plantilla “blanda”. Igualmente, la funcionalización con PEG y AE de esta muestra proporciona muy buenas propiedades mecánicas, mejorando tanto las obtenidas para las probetas con sílice comercial como para las de NSM con estructura desordenada.

5. Se han obtenido probetas homogéneas con caucho SBR, al sustituir la sílice comercial por nanoarcillas comerciales como la montmorillonita modificada o funcionalizada con PEG, o con halloysita funcionalizada con PEG y AE. Sin embargo, la única propiedad que se consigue mejorar en relación a la sílice comercial, es la disminución de la densidad cuando se funcionaliza con PEG ambas nanoarcillas.

6. Se ha comprobado que todas las muestras funcionalizadas mejoran notablemente la reticulación del caucho, así como la disminución del tiempo óptimo de vulcanización (t_{90}). Además, se ha visto que en muchos casos el aumento de porcentaje de agente de vulcanización mejora notablemente estas propiedades físicas del caucho si la carga de sílice es baja.

7. Por último, se ha comprobado la importante influencia de la estructura mesoporosa de la sílice en los procesos de adsorción y desorción del naranja de metilo en medio acuoso. En estos estudios, se ha empleado como adsorbentes diferentes muestras silíceas sintetizadas de NSM y NSHM junto con halloysita y sílice comercial.

8. La adsorción es mayor cuando se emplean muestras mesoporosas, ya que poseen una alta superficie específica, y, por lo tanto, más sitios de interacción con el naranja de metilo. Pero, sobre todo, la capacidad de adsorción es superior cuando la estructura mesoporosa de la sílice es desordenada, ya que la presencia de mesoporos interconectados favorece la adsorción en todas las direcciones. Asimismo, la presencia

de un núcleo interno que actúa como almacén, también favorece una alta adsorción del naranja de metilo a través de los mesoporos de la capa externa. Por otro lado, la adsorción disminuye en la sílice comercial, debido a su morfología en forma de agregados, lo que hace que presente menos sitios de interacción con el adsorbato en comparación por ejemplo con la halloysita que posee una estructura laminar, lo que favorece una mayor capacidad de adsorción.

9. En la desorción, se ha comprobado que la muestra que más adsorbe no libera nada al medio, debido a que su estructura mesoporosa desordenada dificulta la desorción del naranja de metilo. Sin embargo, el resto de muestras mesoporosas, así como la de halloysita, liberan progresivamente al medio el naranja de metilo en etapas de desorción claramente diferenciadas, correspondientes a la desorción superficial y a la desorción del naranja de metilo adsorbido en los mesoporos respectivamente.

PARTE EXPERIMENTAL



1. INSTRUMENTACIÓN

ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).

Los espectros de infrarrojo se han realizado con un espectrofotómetro PerkinElmer FT-IR Spectrum Two con accesorio ATR, que cubre el rango 4000-350 cm^{-1} .

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).

Las micrografías llevadas a cabo mediante TEM han sido realizadas en microscopios *JEOL 2000-FXII* y *JEOL JEM 2100*. Las muestras se prepararon mediante la impregnación de portamuestras de cobre con recubrimiento de carbono, con las disoluciones coloidales de las muestras descritas preparadas en etanol absoluto y posterior evaporación del disolvente.

SUPERFICIE DE ADSORCIÓN (BET).

Para conocer la superficie específica, volumen y diámetro de poro de los materiales sintetizados, se ha empleado el equipo de fisisorción de nitrógeno a 77 K *ASAP 2020 de Micromeritics*. A los resultados obtenidos se les ha aplicado el método BET (Brunauer-Emmet-Teller) para conocer la superficie específica, y el método BJH (Barret-Joyner-Halenda) para la distribución de tamaños de los mesoporos. Las muestras fueron previamente desgasificadas a 200 °C.

ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-Vis).

Los espectros de absorción UV-Vis en disolución han sido realizados con un espectrofotómetro *Hewlett Packard 8453 Diode Array UV-Vis*. Esta técnica se ha empleado para la cuantificación del colorante naranja de metilo en los procesos de adsorción y desorción.

2. REACTIVOS

Los productos de partida empleados en este trabajo han sido adquiridos en Sigma-Aldrich, Panreac o Alfa-Aesar, y han sido utilizados tal y como se recibieron.

3. SÍNTESIS DE LAS NANOESTRUCTURAS DE SÍLICE MESOPOROSA Y MODIFICACIÓN DE ALUMINOSILICATOS

A continuación, se describe la síntesis de los productos de sílice mostrados anteriormente en esta Memoria. Además, en este apartado se muestran, en los casos en que ha sido posible, imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión que complementan la información mostrada en la discusión de resultados. El escalado de la mayoría de las muestras se realiza en el reactor descrito en el capítulo 1, donde las cantidades de todos los reactivos y disolventes se escalan proporcionalmente.

3.1.- Síntesis de Nanopartículas de Sílice Mesoporosa (NSM).

3.1.1.- Síntesis de esferas de NSM con estructura tipo MCM-41 (Muestra 1).

Se disuelve 1 g de CTAB en 1 L de agua destilada dentro de un vaso de precipitados de 2 L tapado parcialmente. Se mantiene agitación vigorosa durante 30 minutos a 80°C, para posteriormente adicionar 5 mL de hidróxido de sodio 2 M y 7 mL de TEOS por goteo, se mantiene en agitación a 80°C durante 3 horas. La suspensión blanca obtenida se filtra en placa porosa y se lava varias veces con agua destilada caliente. El sólido obtenido se seca en estufa a 50°C y a continuación se calcina en mufla a 550°C durante 8 horas.

3.1.2.- Síntesis de esferas de NSM con estructura tipo MCM-41 (Muestra 2).

Se disuelve 1 g de CTAB en 1 L de agua destilada dentro de un vaso de precipitados de 2 L tapado parcialmente. Se mantiene agitación vigorosa durante 30 minutos a 80°C, para posteriormente adicionar 5 mL de hidróxido de sodio 2 M y 7 mL de TEOS por goteo, se mantiene la reacción a 80°C durante 3 horas. La suspensión blanca obtenida se filtra en placa porosa y se lava varias veces con agua destilada caliente. El sólido obtenido se disuelve en 20 mL de etanol absoluto y HCl 1 M, se mantiene durante una hora a 70°C con reflujo. Finalmente se filtra la suspensión y el sólido obtenido se seca en estufa a 50°C.

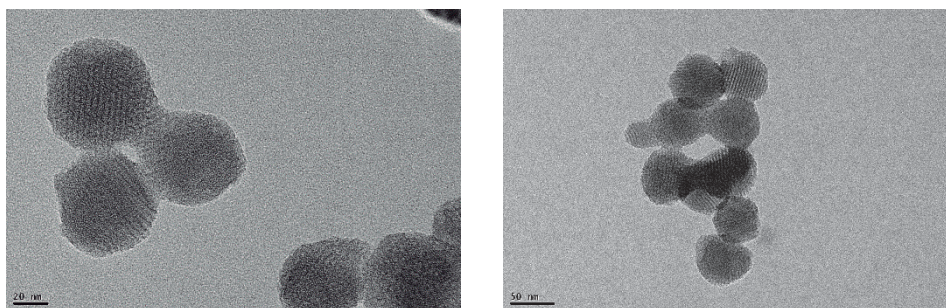
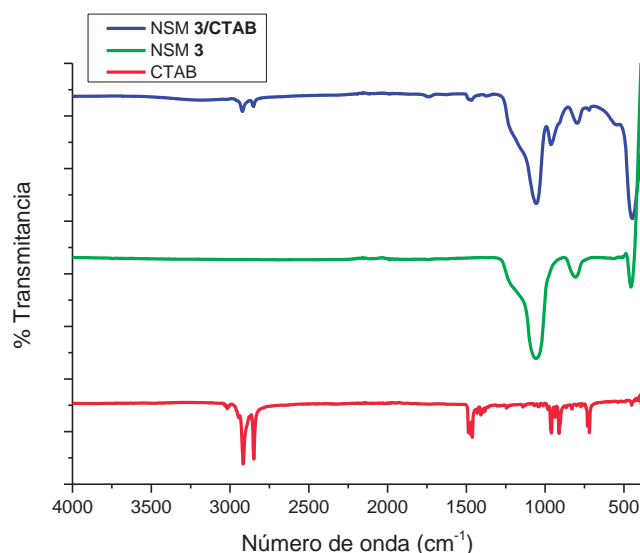


Imagen TEM de las NSM 2.

3.1.3.- Síntesis de sílice tipo MCM-41 a partir de silicato de sodio (Muestra 3).

En un vaso de precipitados, provisto con un agitador magnético, se disuelven 9,6 g de CTAB en 141,6 mL de NaOH 0,6 M, posteriormente se añaden lentamente 24 g de la disolución de silicato de sodio y se mantiene la agitación 30 minutos. Por último, se añaden 96 mL de ácido clorhídrico 2 M y se continúa 24 horas con agitación a temperatura ambiente. La disolución resultante se filtra y el sólido blanco obtenido se lava varias veces con agua destilada, para posteriormente secarlo en estufa a 60°C. Por último, se calcina en mufla a 550°C durante 3 horas.



Comparación espectros FTIR de la muestra NSM 3 para la eliminación de CTAB.

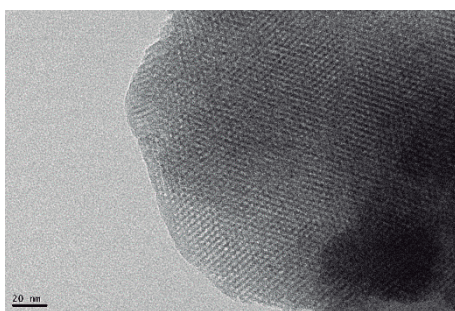


Imagen TEM de las NSM 3.

3.1.4.- Síntesis de NSM con estructura porosa desordenada (Muestra 4).

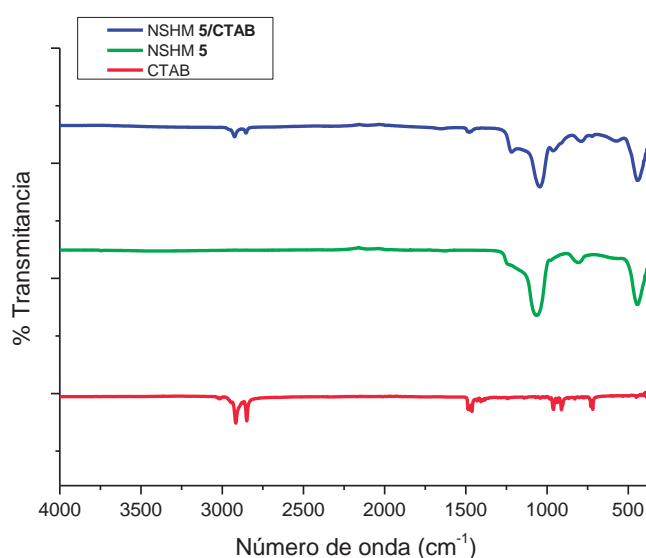
En un matraz de una boca, provisto de un agitador magnético, se disuelven 4,65 g de CTAB y 0,65 g de TEA en 163 mL de agua destilada con agitación vigorosa, calentando a 95°C con reflujo. A continuación, se adicionan 12,25 mL de TEOS por goteo y se mantiene la reacción a 95°C durante una hora y media. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se deja enfriar a temperatura ambiente, obteniendo una disolución coloidal de nanopartículas de sílice blanca, las cuales se separan de la disolución por centrifugación a 5000 rpm durante 30 minutos, y se lavan tres veces con etanol absoluto centrifugando a 5000 rpm durante 30 minutos cada vez. Finalmente, el sólido obtenido se seca en estufa a 60°C.

La eliminación de CTAB se realiza mediante la dispersión del sólido seco obtenido en 80 mL de etanol absoluto y 10 mL de ácido clorhídrico 36%, se mantiene durante 30 minutos en baño de hielos con ultrasonidos, y a continuación se centrifuga el sólido blanco a 5000 rpm durante 15 minutos. Esta operación se repite 2 veces y el último sólido centrifugado se seca en estufa a 60°C.

3.2.- Síntesis de Nanopartículas de Sílice Hueca y Mesoporosa (NSHM).

3.2.1.- Síntesis de NSHM tipo núcleo-capa por el método de emulsión (Muestra 5).

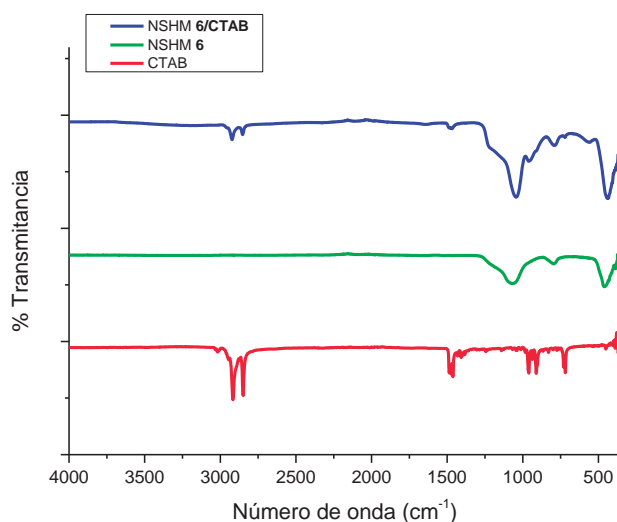
En un vaso de precipitados, provisto de un agitador magnético, se disuelven 80 mg de CTAB en 25,5 mL de agua destilada y 15 mL de etanol absoluto. Sobre esta disolución se adicionan 500 μ L de TEOS con agitación. A continuación, se añaden 500 μ L de amoníaco (33%) y se mantiene la agitación durante 3 horas a temperatura ambiente. Una vez finalizado el tiempo de reacción, se centrifuga la suspensión blanca obtenida a 5000 rpm durante 30 minutos, y se lava el sólido resultante con agua destilada tres veces centrifugando a 5000 rpm durante 30 minutos cada vez. El sólido blanco se seca en estufa a 60°C. Finalmente se calcina en mufla, primero a 200°C durante 6 horas y después a 600°C otras 6 horas para eliminar completamente el CTAB.



Comparación espectros FTIR de la muestra NSHM 5 para la eliminación de CTAB.

3.2.2.- Síntesis de NSHM tipo núcleo-capa por el método de emulsión y dilución (Muestra 6).

En un vaso de precipitados de 1L provisto de un agitador magnético, se añaden 4 mL de TEOS a una disolución que contiene hidróxido de sodio 0,22 M, 804 mg de CTAB y 45 mL de agua destilada. Esta disolución se agita lentamente durante 40 segundos y posteriormente se adicionan 300 mL de agua destilada, se mantiene la agitación hasta un pH 10, y a continuación, se añade por goteo HCl 2M hasta pH 7 y se mantiene la agitación durante 1 minuto. Transcurrido este tiempo se para la agitación y se mantiene durante 2h la disolución de forma estática. Se forma una interfase aire/agua con aspecto de gel blanco que se filtra, y el sólido resultante se seca en estufa a 60°C. Finalmente, el sólido seco se calcina en mufla a 550°C durante 6 horas.



Comparación espectros FTIR de la muestra NSHM 6 para la eliminación de CTAB.

3.2.3.- Síntesis de NSHM empleando CaCO₃ como plantilla.

(a) Síntesis de carbonato de calcio (CaCO₃) (Muestras 7 y 8).

En un vaso de precipitados, se disuelven por separado los reactivos CaCl₂·2H₂O y Na₂CO₃ en 2 ml de agua destilada y 10 ml de etilenglicol. Una vez disueltos se añade la disolución de Na₂CO₃ sobre la de CaCl₂·2H₂O y se mantiene a 500 rpm durante 2 horas a temperatura ambiente. Para la muestra 7 se emplea una concentración de ambos

reactivos de 0,16 M y para la muestra **8** de 0,027 M. Una vez finalizado el tiempo de reacción, los respectivos sólidos se centrifugan a 5000 rpm durante 30 minutos y se lavan tres veces con etanol.

*(b) Formación de sílice sobre la plantilla de carbonato de calcio ($\text{SiO}_2 + \text{CaCO}_3$) (Muestras **9** y **10**).*

Se disuelven 0,2 g de CaCO_3 sintetizado previamente (muestras **7** y **8**) en 987 μL de etanol absoluto, por otro lado, se disuelven 0,064 g de CTAB en 1,5 mL de agua destilada, se mezclan las dos disoluciones y se agita a temperatura ambiente durante 30 minutos. A continuación, se ajusta el pH de la disolución con amoníaco hasta un pH 10-11 y se mantiene la agitación otros 30 minutos, tras los cuales se añaden 65 μL de TEOS por goteo a la disolución, y se mantiene la agitación durante 24 horas. El sólido formado se separa por filtración y se lava varias veces con agua y etanol, finalmente se seca en estufa a 90°C, obteniéndose las muestras **9** (a partir de la muestra **7**) y la **10** (a partir de la muestra **8**).

*(c) Eliminación de la plantilla y el surfactante (SiO_2) (Muestra **11**).*

Se calcina la muestra **9** en mufla a 550°C durante 8 horas. El sólido resultante se disuelve en una disolución acuosa de HCl 3 M y se mantiene durante 8 horas con agitación. Pasado este tiempo, se filtra el sólido y se lava varias veces con agua destilada, por último, se seca en estufa a 90°C.

3.2.4.- Síntesis de NSHM empleando SiO_2 como plantilla.

*(a) Síntesis de sílice sólida ($s\text{SiO}_2$) (Muestra **12**).*

En un bote con rosca de borosilicato se añaden rápidamente 2 mL de TEOS sobre una disolución de 37 mL de etanol absoluto, 5 mL de agua destilada y 1,58 mL de amoníaco (28%). La disolución que se vuelve de color blanco rápidamente al añadir el TEOS, se mantiene con agitación una hora a temperatura ambiente. La suspensión

resultante se centrifuga a 5000 rpm durante 30 minutos y se lava dos veces con agua destilada y otras dos veces con etanol. Por último, se seca en estufa a 90°C.

(b) Síntesis de NSHM a partir de $sSiO_2$ (Muestra 13).

Se disuelven 50 mg de la muestra **12** en 9 mL de agua destilada en un ultrasonidos. A continuación, se adicionan 12,5 mg de CTAB disueltos en 1 mL de agua destilada y se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, se añaden 212 mg de carbonato de sodio (0,2 M) a la disolución y se calienta con agitación a 35°C durante 24 horas. La suspensión resultante se centrifuga a 5000 rpm durante 30 minutos y se lava dos veces con agua destilada y dos veces más con etanol absoluto. El sólido obtenido se seca en estufa a 60°C y, finalmente se calcina en mufla a 550°C durante 6 horas.

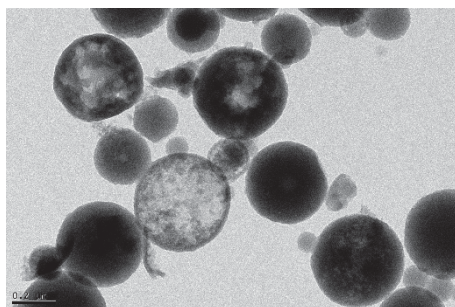
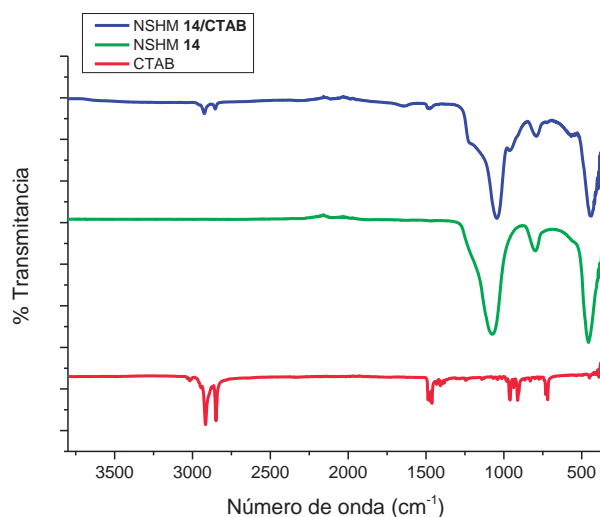


Imagen TEM de las NSHM 13 escaladas.

(c) Síntesis de NSHM a partir de $sSiO_2$ (Muestra 14).

Se disuelve 1 g de la muestra **12** en 180 mL de agua destilada en un ultrasonidos. A continuación, se adicionan 250 mg de CTAB disueltos en 20 mL de agua destilada y se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, se añaden 4,24 g de carbonato de sodio (0,2 M) a la disolución y se calienta con agitación a 35°C durante 30 horas. La suspensión resultante se centrifuga a 5000 rpm durante 30 minutos y se lava dos veces con agua destilada y dos veces más con etanol absoluto. El sólido obtenido se seca en estufa a 60°C y posteriormente, se calcina en mufla a 550°C durante 6 horas.



Comparación espectros FTIR de la muestra NSHM **14** para la eliminación de CTAB.

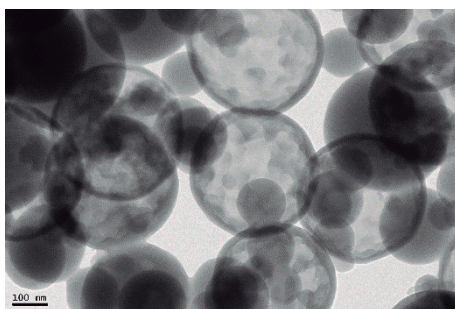
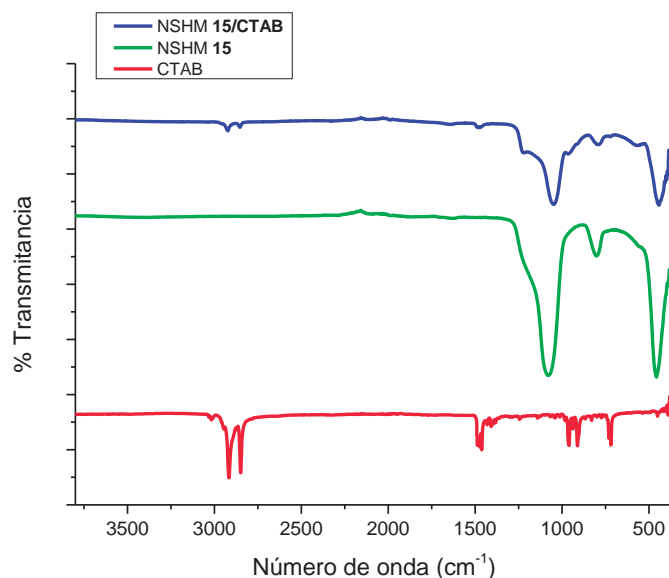


Imagen TEM de las NSHM **14**.

*(d) Síntesis de NSHM a partir de sSiO₂ (Muestra **15**).*

Se disuelve 1 g de la muestra **12** en 180 mL de agua destilada en un ultrasonidos. A continuación, se adicionan 250 mg de CTAB disueltos en 20 mL de agua destilada y se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, se añaden 6,36 g (0,3 M) de carbonato de sodio a la disolución y se calienta con agitación a 35°C durante 24 horas. La suspensión resultante se centrifuga a 5000 rpm durante 30 minutos y se lava dos veces con agua destilada y dos veces más con etanol absoluto. El sólido obtenido se seca en estufa a 60°C y como último paso, se calcina en mufla a 550°C durante 6 horas.



Comparación espectros FTIR de la muestra NSHM 15 para la eliminación de CTAB.

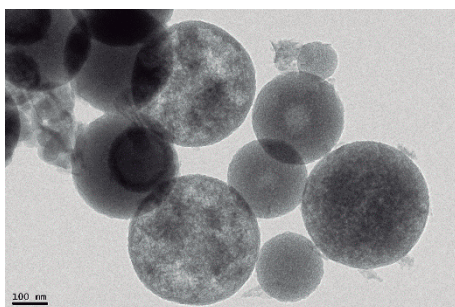
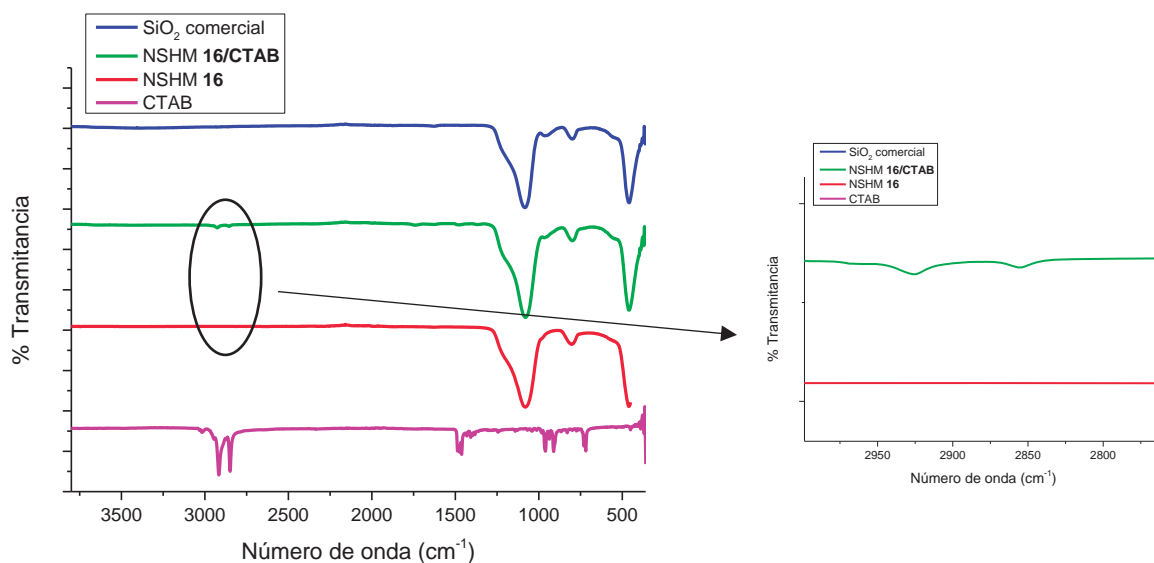


Imagen TEM de las NSHM 15.

3.2.5.- Síntesis de NSHM empleando SiO₂ comercial como plantilla.

Se dispersan 7 g de sílice comercial en 1260 mL de agua destilada con agitación vigorosa. A continuación, se adiciona 1,75 g de CTAB disueltos en 140 mL de agua destilada y se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente. Pasado este tiempo se añaden 29,70 g (0,2 M) de carbonato de sodio a la disolución y se calienta con agitación a 35°C durante 24 horas. La suspensión resultante se filtra y se lava varias veces con agua destilada y etanol absoluto. El sólido obtenido se seca en estufa a 60°C y, finalmente, se calcina en mufla a 550°C durante 6 horas.



Comparación espectros FTIR de la muestra NSHM 16 para la eliminación de CTAB.

3.3.- Modificación de la Montmorillonita.

(a) Síntesis de cloruro de hexadecilamonio.

Por una parte, se disuelven 5 g de hexadecilamina en 35 mL de tolueno, y por otra, se prepara una disolución de HCl 2 M en diétil éter. Se mezclan las dos disoluciones y se mantiene la reacción en agitación durante 2 horas a temperatura ambiente. Por último, se filtra el sólido obtenido y se lava varias veces con tolueno para posteriormente secarlo en estufa a 50°C.

(b) Síntesis de Montmorillonita modificada (Muestra 19).

Se prepara una suspensión del 10 % en peso de Montmorillonita en agua destilada, y se mantiene con agitación a reflujo durante 12 horas a 70°C. A continuación, se adicionan 1,25 g del cloruro de hexadecilamonio previamente preparado y se continúa la reacción otras 12 horas en las mismas condiciones. Finalmente, se filtra el sólido y se lava con agua destilada varias veces. El sólido obtenido se seca en estufa a 60°C.

4. FUNCIONALIZACIÓN DE LAS NANOESTRUCTURAS DE SÍLICE MESOPOROSA Y ALUMINOSILICATOS

A continuación, se describe la funcionalización de los productos de sílice mostrados anteriormente en esta Memoria. Las cantidades de reactivos y disolventes se escalan para cada muestra en función de la cantidad de producto final requerido para realizar posteriormente las probetas con caucho.

4.1.- Funcionalización con tetrasulfuro de bis[3-(trietoxisilil)propilo] (TESPT).

En un matraz de una boca, provisto de un agitador magnético, se disuelven 0,2 g de la muestra sílicea en 4 mL de etanol absoluto. A esta disolución se añaden 4 mg de cloruro de estaño (II) y 120 μL de TESPT y se mantiene a reflujo dos días a 60°C con agitación vigorosa. La suspensión obtenida se centrifuga a 5000 rpm durante 20 minutos y se lava dos veces con etanol. El sólido obtenido se seca a 60°C en estufa.

4.2.- Funcionalización con ácido esteárico.

En un vaso de precipitados, provisto de un agitador magnético, se disuelven 0,2 g de la muestra sílicea en 20 mL de etanol absoluto. A continuación, se añade la cantidad correspondiente para cada muestra de ácido esteárico (5, 8 o 15% en peso) y se calienta a 60°C durante 5 horas y media con agitación. El sólido final se obtiene por evaporación en estufa a 60°C.

4.3.- Funcionalización con poli-dimetildialilamonio (PDDA).

En un vaso de precipitados, provisto de un agitador magnético, se dispersan 0,2 g de la muestra sílicea en 2 mL de agua destilada. A continuación, se añade 1 mg/mL de PDDA y seguidamente una disolución de NaCl 0,5 M en 20 mL de agua destilada, y se mantiene la agitación 20 minutos. Por último, se centrifuga la disolución obtenida a 5000 rpm durante 30 minutos y se lava tres veces con agua destilada. El sólido obtenido se seca a 60°C en estufa.

4.4.- Funcionalización con polietilenglicol (PEG).

En un matraz de una boca, se dispersan 1,5 g de la muestra sílicea en agua destilada mediante agitación. A continuación, se añade la cantidad correspondiente para cada muestra de PEG (1, 5, 8 o 10% en peso), y se mantiene con agitación a reflujo durante 15 minutos a 80°C. Finalmente se centrifuga la suspensión obtenida a 5000 rpm durante 30 minutos, y el sólido se lava dos veces con agua destilada y otras dos veces más con etanol absoluto. Por último, se seca el sólido en estufa a 60°C.

5. PROCESO DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN

En este apartado se detallan los protocolos establecidos para el proceso de adsorción y desorción en medio acuoso de Naranja de metilo, empleando como adsorbentes las muestras **1, 4 y 5** sintetizadas, así como Halloysita y sílice comercial.

5.1.- Adsorción de Naranja de metilo.

Se colocan 200 mg de cada adsorbente en botes de borosilicato de 100 mL, a los cuales se añade 50 mL de una disolución de Naranja de metilo con una concentración de $4,58 \cdot 10^{-5}$ M. A continuación, se introducen los botes cerrados en un baño de ultrasonidos durante una hora, manteniendo la temperatura controlada entre 18-20°C. Finalmente, se centrifugan las suspensiones obtenidas durante 20 minutos a 5000 rpm. Se separa el líquido sobrenadante que será empelado para las medidas de absorción de UV-Vis y los cálculos del proceso de adsorción. Por otro lado, el sólido se deja secar en los tubos de centrífuga en la estufa a 50°C para el estudio posterior de liberación.

5.1.- Desorción de Naranja de metilo.

Al sólido seco obtenido para cada adsorbente después del proceso de adsorción, se añaden 50 mL de agua destilada en cada tubo y se mantiene de forma estática a temperatura ambiente durante todo el proceso. La sílice comercial forma una suspensión al añadir el agua destilada, por lo que se centrifuga durante 30 minutos a 5000 rpm para que se deposite en el fondo el sólido en suspensión. Así, se van midiendo los espectros de absorción UV-Vis a alícuotas del sobrenadante de cada ensayo en diferentes intervalos de tiempo, considerando como el momento inicial la adición del agua destilada.

ANEXO



DENSIDAD (UNE-ISO 2781:2015)

En esta norma se detalla la determinación de la densidad de cauchos vulcanizados sólidos y termoplásticos.

La densidad se determina mediante la relación peso/volumen, para el cual se miden las masas de las probetas en aire y en agua mediante una balanza analítica, equipada con un platillo y un soporte para éste (figura 1). De esta forma, en el agua, la masa de la probeta es inferior que en aire, correspondiendo esa diferencia de masa, a la de agua desplazada, y siendo el volumen de agua desplazada igual al de la probeta. Así, se logra conocer el peso por unidad de volumen de la probeta (g/cm^3).



FIGURA 1

Equipo para medida de la densidad del caucho vulcanizado.

RESISTENCIA A LA ABRASIÓN (UNE-EN 12770:2000)

En esta norma se describe el método para la determinación de la resistencia a la abrasión de suelas. La resistencia a la abrasión es la resistencia al aplicar una acción mecánica sobre una superficie.

En este ensayo se mide la pérdida relativa de volumen de la suela, expresada en mm^3 , después de haber sido sometida una probeta cilíndrica de 16 mm de diámetro, a la acción de una tela abrasiva durante una distancia de 40m con carga de 10N, teniendo en cuenta su densidad. Se emplea un abrasímetro que consta de un portaprobetas con movimiento lateral y un cilindro giratorio en el que se fija la tela abrasiva compuesta de óxido de aluminio (figura 2).

**FIGURA 2**

Abrasímetro.

RESISTENCIA AL DESGARRO (UNE-EN 12771:2000)

En esta norma se describe el método para la determinación de la resistencia al desgarro de las suelas utilizando probetas tipo pantalón (figura 3), las cuales deben tener un espesor de $2,0 \pm 0,2$ mm.

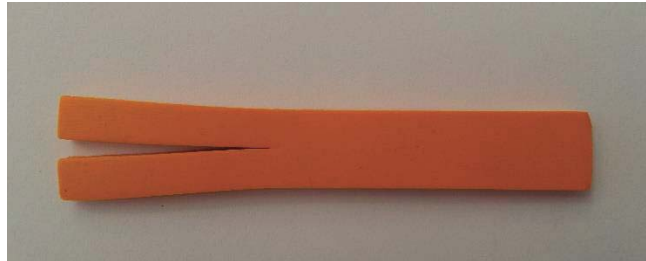


FIGURA 3

Probeta tipo pantalón.

Se mide la fuerza necesaria para propagar un corte en una probeta tipo pantalón por desgarro. Para ello, se coloca la probeta en un dinamómetro, a la cual se va aplicando una fuerza de tracción progresivamente creciente hasta que se rompe (figura 4). La resistencia al desgarro se expresa en N/mm.



FIGURA 4

Dinamómetro durante medida del desgarro.

RESISTENCIA A LA TRACCIÓN Y AL ALARGAMIENTO (UNE-EN 12803:2001)

En esta norma europea se define el método para la determinación de la resistencia a la tracción, que es el esfuerzo de tracción en fuerza máxima; y al alargamiento de las suelas, que es el aumento de longitud cuando se somete a la tensión necesaria para que se produzca la rotura.

El procedimiento del ensayo consiste en colocar la probeta tipo halterio (figura 5), de espesor $2,0 \pm 0,2$ mm, en el dinamómetro, asegurándose de que las partes con lados paralelos de los extremos salientes se han sujetado simétricamente de forma que la tensión se distribuya uniformemente en la sección transversal.



FIGURA 5

Probeta tipo halterio.

Para la determinación del alargamiento, se mide la distancia que la goma es capaz de alargarse respecto su medida inicial antes de romperse (figura 6), expresándose el resultado en tanto por ciento de la longitud inicial (%).

Para la resistencia a la tracción se mide la fuerza para producir la rotura de una probeta que se estira a una velocidad constante (figura 6). El resultado se expresa en megapascales (MPa).



FIGURA 6

Dinamómetro durante medida de tracción y alargamiento.

