

VALEX

LARANA INC.



# SÍLICAS PRECIPITADAS Y SILANIZACIÓN: DE LA QUÍMICA AL DESEMPEÑO EN SERVICIO

**María Alexandra Heller**

Pre-Jornadas 2025

XVIII Jornadas de Tecnología del Caucho 2025



# AGENDA

---

01

**Introducción**

02

**Fundamentos de la sílica precipitada**

03

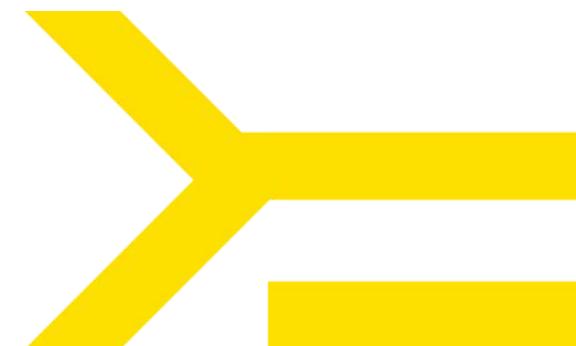
**Silanos: familias y mecanismos**

04

**Proceso y buenas prácticas de silanización**

05

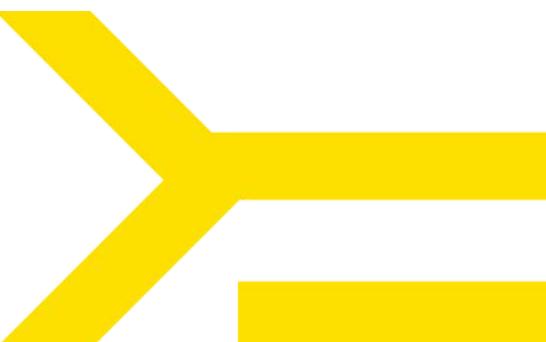
**Aplicaciones - Ejemplos**



# INTRODUCCIÓN

## ¿QUÉ ES LA SÍLICA?

- Dioxido de Silicio amorfo (no cristalino)
- Alta área específica ( $\approx 90$ – $250$   $\text{m}^2/\text{g}$ )
- Superficie rica en silanoles ( $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ ).
- Se presenta como agregados/aglomerados con porosidad fina: esto permite refuerzo si la dispersión es buena.
- Con agentes de acoplamiento (silanos) se transforma en un refuerzo altamente eficiente.



# INTRODUCCIÓN

## ¿POR QUÉ USAR SÍLICE PRECIPITADA EN UN COMPUUESTO DE CAUCHO ?

### Ventajas principales (bien formulada y acoplada con silanos)

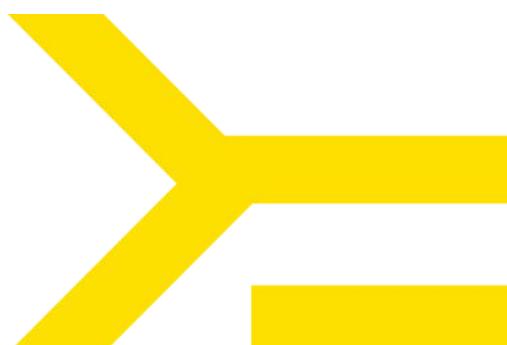
- **Baja histéresis / bajo heat build-up** → menor generación de calor en servicio; base de los neumáticos “verdes” ( $\downarrow$ resistencia al rodamiento,  $\uparrow$ agarre en húmedo con S-SBR/BR).
- **Excelente refuerzo** (módulo, desgarre, abrasión) comparable a negros semi-reforzantes e incluso negros reforzantes cuando el acoplamiento es óptimo.
- **Colorabilidad / claridad:** partes blancas o pigmentadas (suela transparente/coloreada, piezas estéticas, grado alimentario).

# INTRODUCCIÓN

## ¿POR QUÉ USAR SÍLICE PRECIPITADA EN UN COMPUESTO DE CAUCHO ?

### Ventajas principales (bien formulada y acoplada con silanos)

- **Aislamiento eléctrico:** muy alta resistividad; útil en cableado, aislantes, rodillos donde no se desea conductividad.
- **Estabilidad química:** buena resistencia a aceites/combustibles cuando se usa en NBR, HNBR, FKM, etc
- **Densidad intermedia:** menor que  $\text{CaCO}_3$ /arcillas (útil si pesa el costo por pieza)



# INTRODUCCIÓN

## ¿POR QUÉ USAR SÍLICE PRECIPITADA EN UN COMPUESTO DE CAUCHO ?

### Trade-offs y cómo mitigarlos

- **Procesabilidad más desafiante:**
  - Viscosidad Mooney y tendencia a aglomerar → resolver con buena energía de mezclado, secuencia de adición, aceite procesante, dispersantes.
- **Interacciones con la cura:** la superficie adsorbe acelerantes/azufre
  - Usar silano adecuado (TESPT/TESPD, mercapto-silanos, vinil-silanos según polímero y cura) y ajustar activadores (ác. esteárico/ZnO).
- **Temperatura de reacción del silano:** controlar picos de T° ( $\approx 145-160$  °C) y humedad de la sílice para optimizar el acoplamiento y evitar pre-scorch.

# INTRODUCCIÓN

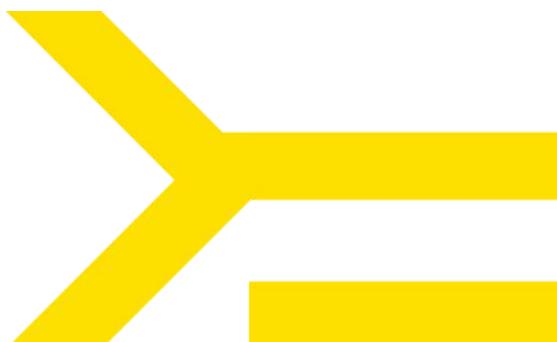
## ¿POR QUÉ USAR SÍLICE PRECIPITADA EN UN COMPUUESTO DE CAUCHO ?

### Cuándo preferir sílice precipitada

1. Neumáticos y piezas dinámicas donde quieras  $\downarrow \tan \delta @ 60^\circ\text{C}$ .
2. Piezas blancas o de color: suelas, rodillos de imprenta claros, artículos médicos/alimentarios.
3. Aislamiento eléctrico: compuestos para cables y recubrimientos.
4. EPDM/NBR para mangas, perfiles y juntas con bajo heat build-up y buen desgarre/abrasión

### Cuándo **NO** es la mejor opción (o debes ajustar formulación)

1. Exposición UV intensa sin pigmentos: el negro de humo protege mejor contra UV; con sílice añade anti-UV adecuada.
2. Alta conductividad requerida: entonces elige negro de humo (o negros especiales).



# INTRODUCCIÓN

## EJEMPLOS DE PIEZAS QUE SE BENEFICIAN DEL USO DE SILICE

### Soportes antivibración y bujes de suspensión (silentblocks) / soportes de motor

- Exigencia dinámica:
  - Cargas cíclicas de tracción–compresión–cizalla, fatiga por microdeformación, disipación controlada (amortiguamiento) sin heat build-up.
- Fallos típicos: generación de calor, pérdida de módulo dinámico con la temperatura, crecimiento de grieta.
- 

Por qué sílice: con silano adecuado:

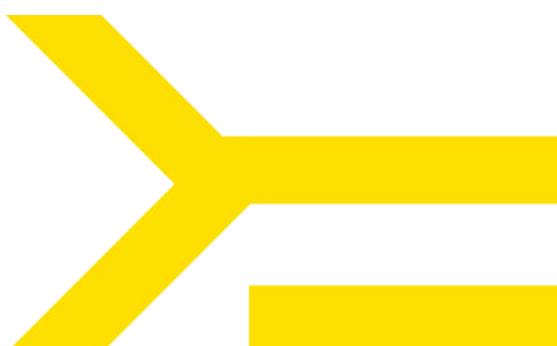
- $\downarrow \tan \delta @ 60^\circ \text{C}$  (menos histéresis)
- $\uparrow$ desgarre y resistencia a fatiga

# INTRODUCCIÓN

## EJEMPLOS DE PIEZAS QUE SE BENEFICIAN DEL USO DE SILICE

### Rodillos de imprenta / laminación (nip rollers, pull rolls)

- Exigencia dinámica:
  - compresión cíclica continua, estabilidad dimensional térmica, baja acumulación de calor para mantener registro y dureza.
- Fallos típicos: calentamiento, set permanente, fatiga por compresión.
- Por qué sílice:
  - baja histéresis → menor incremento de temperatura,
  - mejor resistencia al desgaste por compresión
  - color claro/aislamiento eléctrico.
  - Común en EPDM, NBR, HNBR con sílice + silano.



# INTRODUCCIÓN

## EJEMPLOS DE PIEZAS QUE SE BENEFICIAN DEL USO DE SILICE

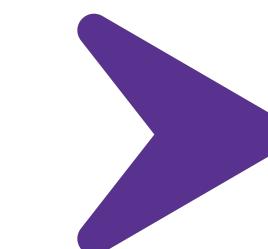
### Bandas transportadoras

- **Exigencia dinámica:**
  - flexión/compresión cíclica continua sobre rodillos y poleas;
  - resistencia a la rodadura (rolling resistance) dominada por la histéresis de la cubierta inferior;
  - impacto y abrasión severa por mineral;
  - posibles requisitos de retardado de la llama y operación a T° elevadas.
- **Fallos típicos:** heat build-up (sobrecalentamiento), fatiga por flexión (grietas longitudinales), delaminación carcasa-goma, desgaste abrasivo y “chunking” en la cubierta superior, envejecimiento térmico y pérdida de adhesión en empalmes.
- **Por qué sílice:**
  - En la cubierta inferior (LRR):  $\downarrow \tan \delta \rightarrow \downarrow$  resistencia a la rodadura y  $\downarrow$  temperatura en servicio  $\Rightarrow$  menor potencia de accionamiento y mayor vida útil.
  - Mejor resistencia a la fatiga y al desgarre cuando está bien acoplada con silano (TESPT/TESPD).

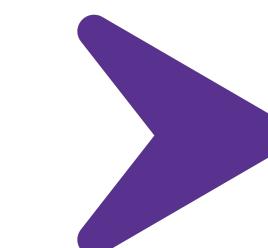
# FUNDAMENTOS DE LA SÍLICA PRECIPITADA

## ÁREA SUPERFICIAL (BET/CTAB)

**Superficie Específica:** Está relacionada con la capacidad reforzante de la carga. Existen dos tipos de superficie específica:

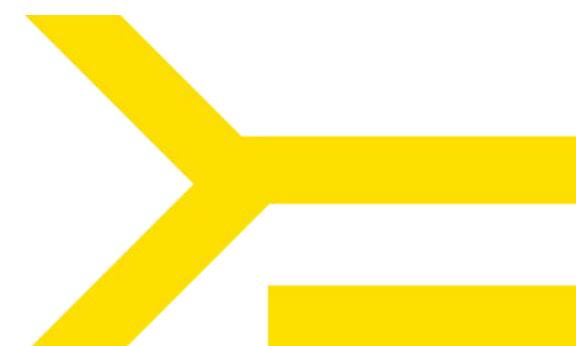
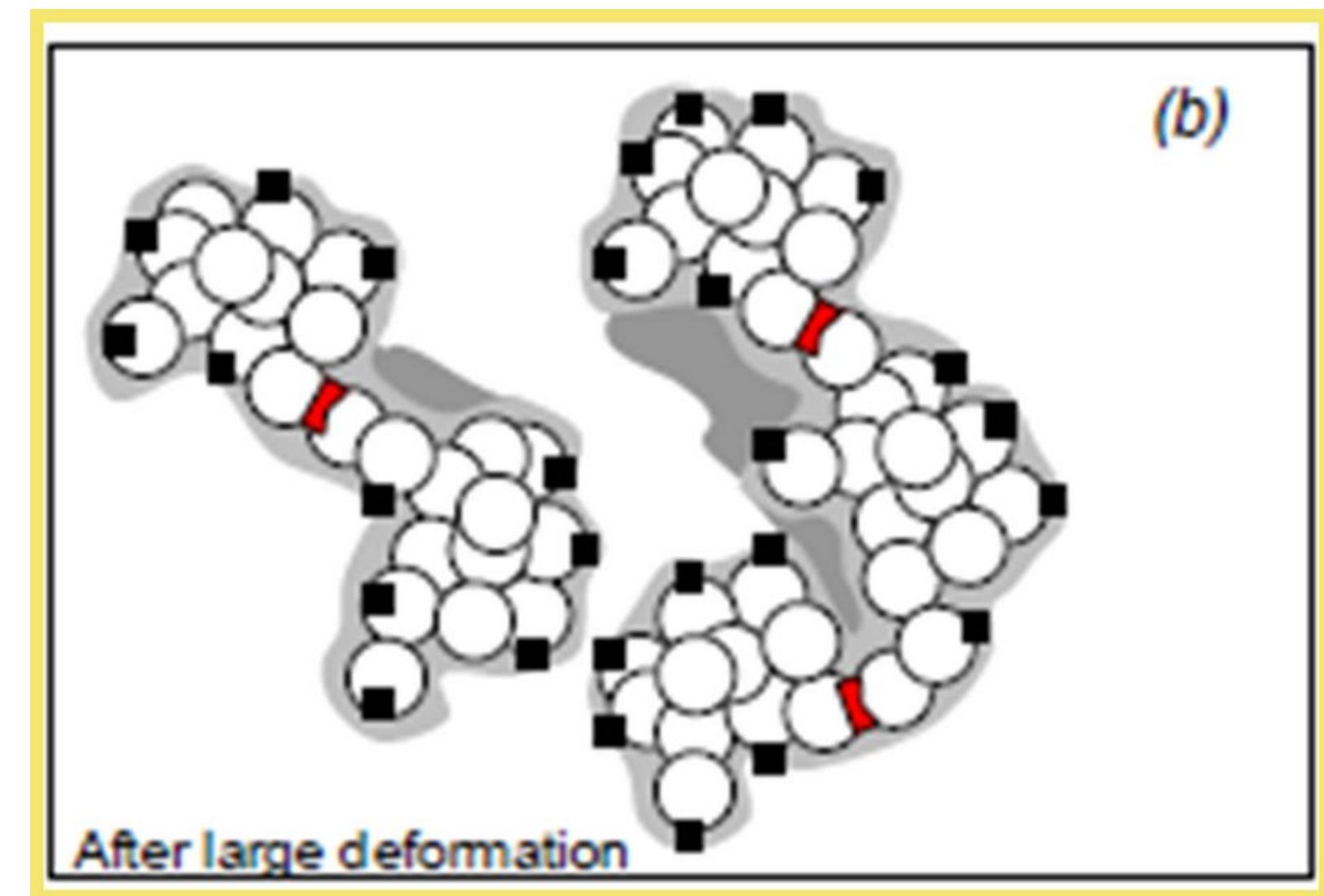
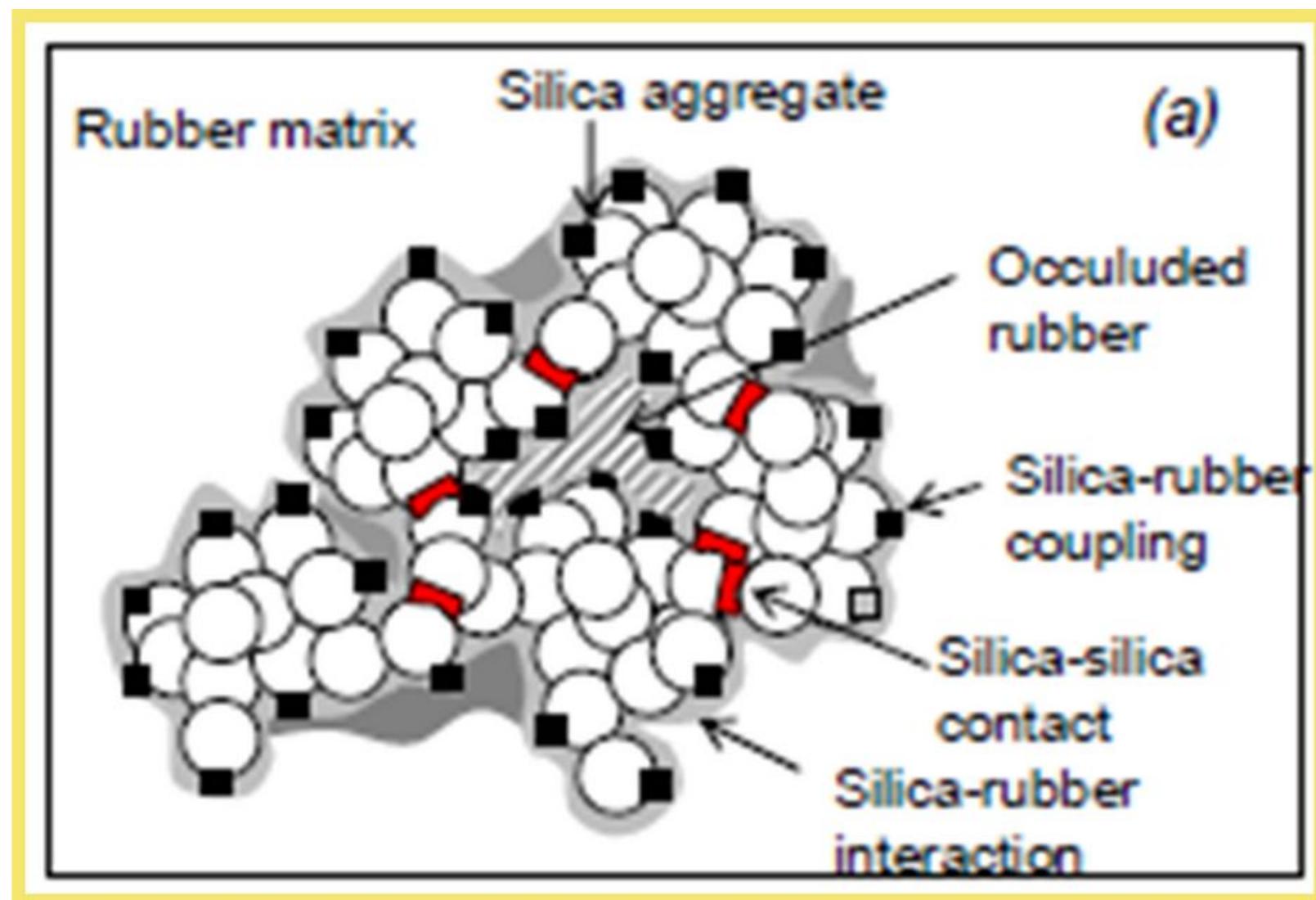


**Superficie Total:** Incluye la micro porosidad y se mide por medio de la absorción de N<sub>2</sub> empleando el procedimiento **BET**.



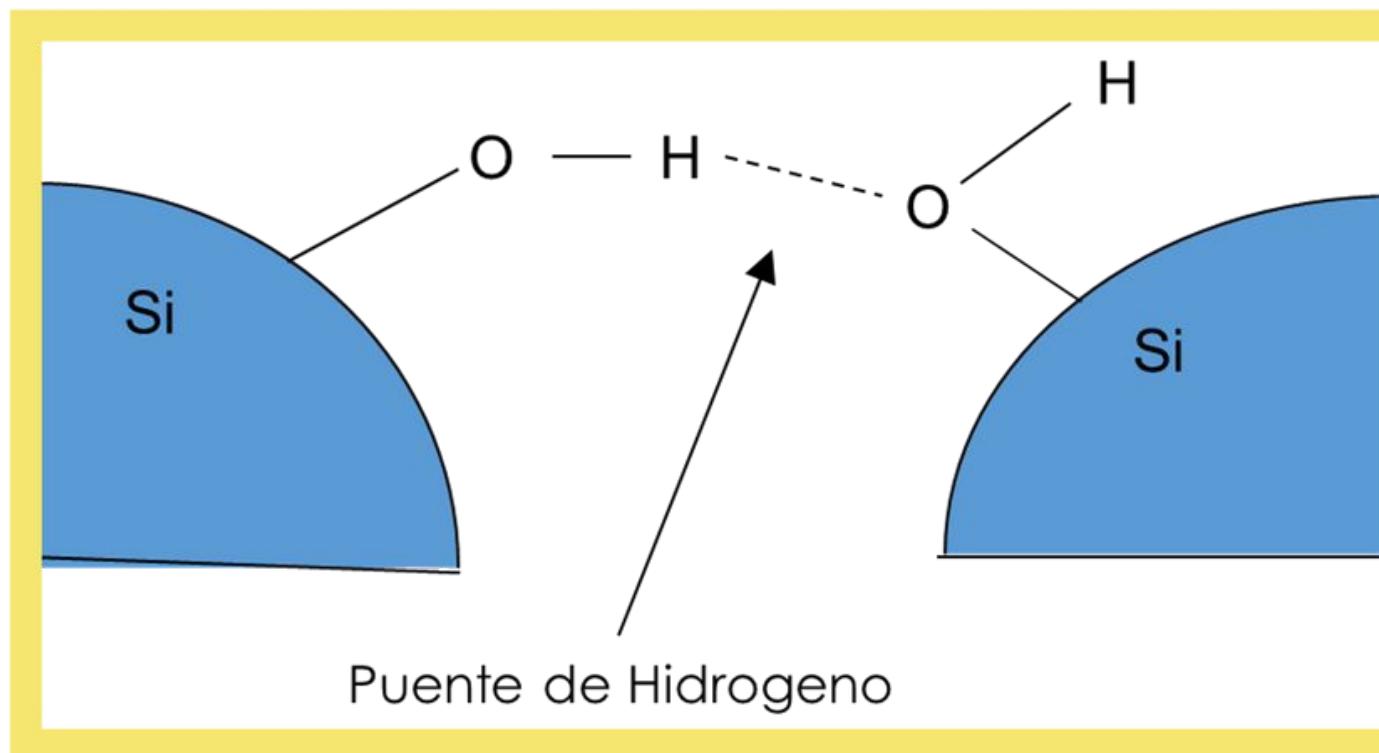
**Superficie Externa:** Tiene contacto con la molécula del polímero. Se mide a través de la absorción del Bromuro de Cetil Trimetil Amonio (**CTAB**)

# FUNDAMENTOS DE LA SÍLICA PRECIPITADA

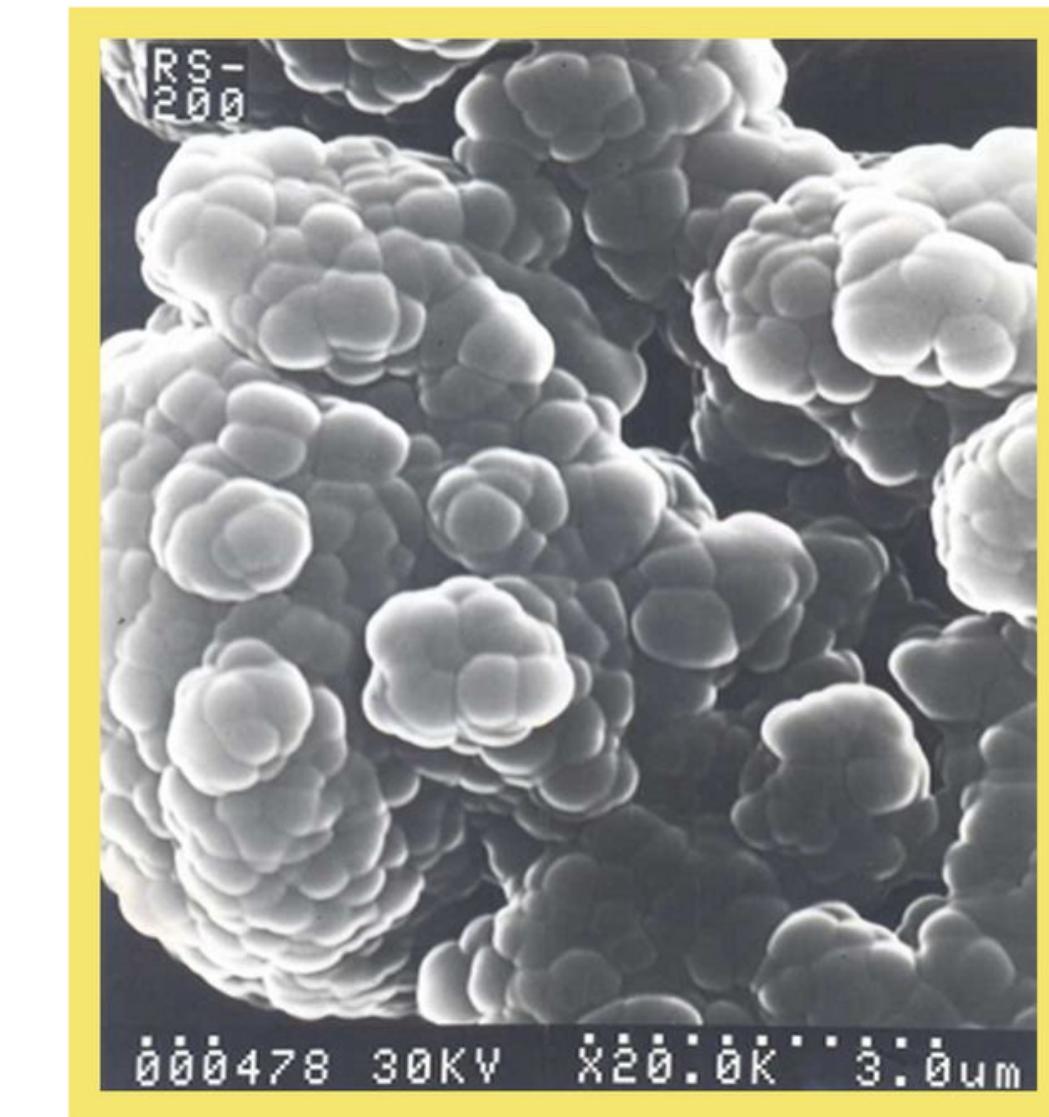


# FUNDAMENTOS DE LA SÍLICA PRECIPITADA

## Actividad Superficial

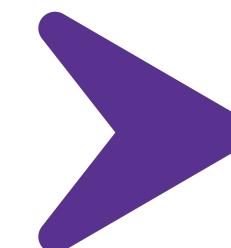


Sílica Precipitada (20,000X)

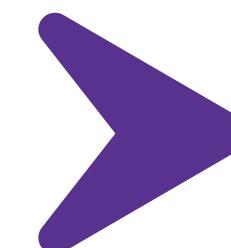


# FUNDAMENTOS DE LA SÍLICA PRECIPITADA

**HUMEDAD Y AGUA  
QUÍMICA**



**Humedad Superficial**



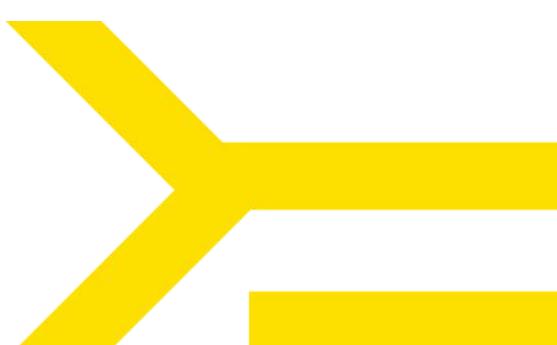
**Agua Químicamente Enlazada**

# FUNDAMENTOS DE LA SÍLICA PRECIPITADA

## AGUA LIBRE

- Tendencia de la sílica a absorber humedad hasta alcanzar el equilibrio con la humedad ambiental
- El agua libre actúa como barrera y reduce el enlace de los silanoles superficiales con el zinc soluble, lo que suele retardar el curado del compuesto
- Parte del agua libre se pierde durante el mezclado

Una humedad muy baja genera una dispersión más difícil

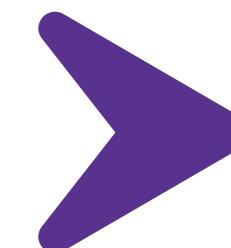


# FUNDAMENTOS DE LA SÍLICA PRECIPITADA

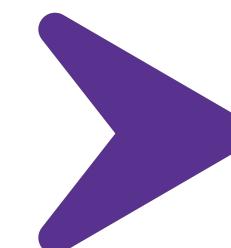
## ESTRUCTURA

La estructura representa el arreglo de cómo las partículas de sílica están enlazadas entre sí.

Existen dos niveles :

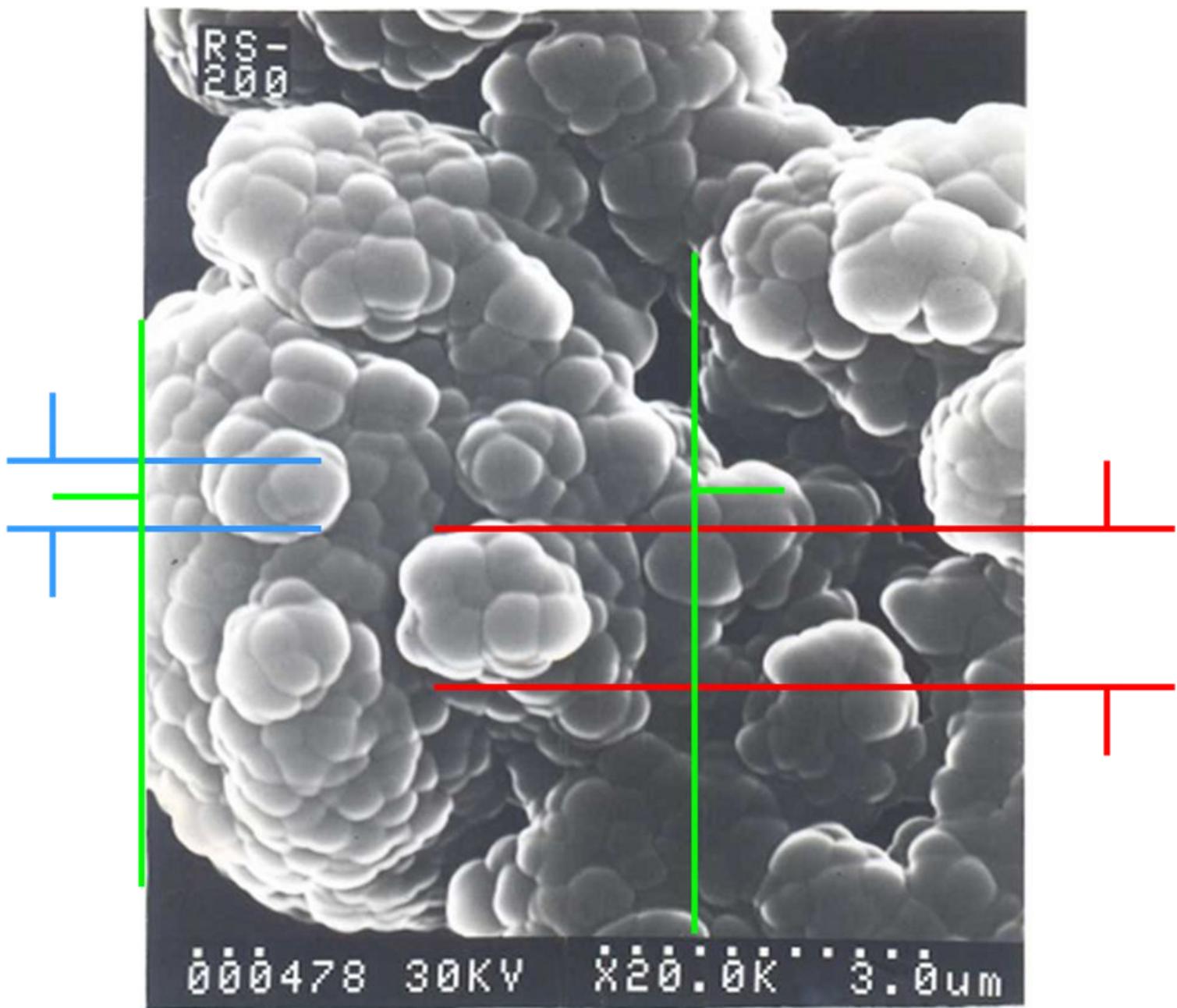


**Primaria (agregados):** Está formada por las partículas elementales. Esta estructura es difícil de romper. Se mide por medio la absorción de aceite (**DBP**)



**Secundaria (aglomerados):** Las interacciones físicas son posibles entre los agregados para formar los aglomerados. Estos forman la estructura secundaria de las cargas. Pueden ser destruidos y reaglomerados.

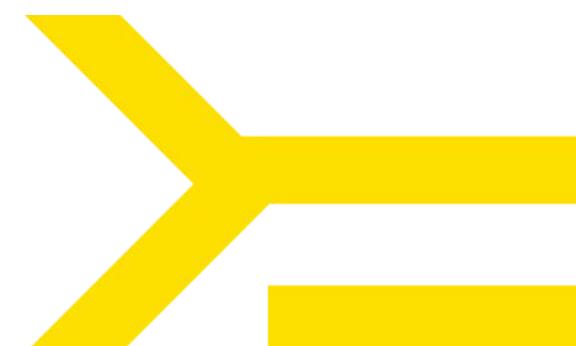
# FUNDAMENTOS DE LA SÍLICA PRECIPITADA ESTRUCTURA-MORFOLOGÍA DE LA SÍLICA



Partículas Primarias

Tamaño del Agregado

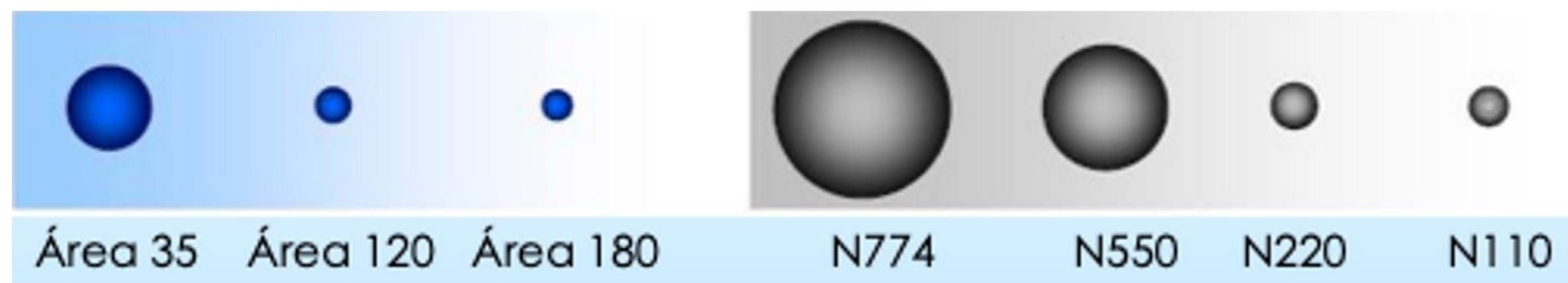
Tamaño del Aglomerado



# COMPARACION SILICA VS. NEGRO DE HUMO

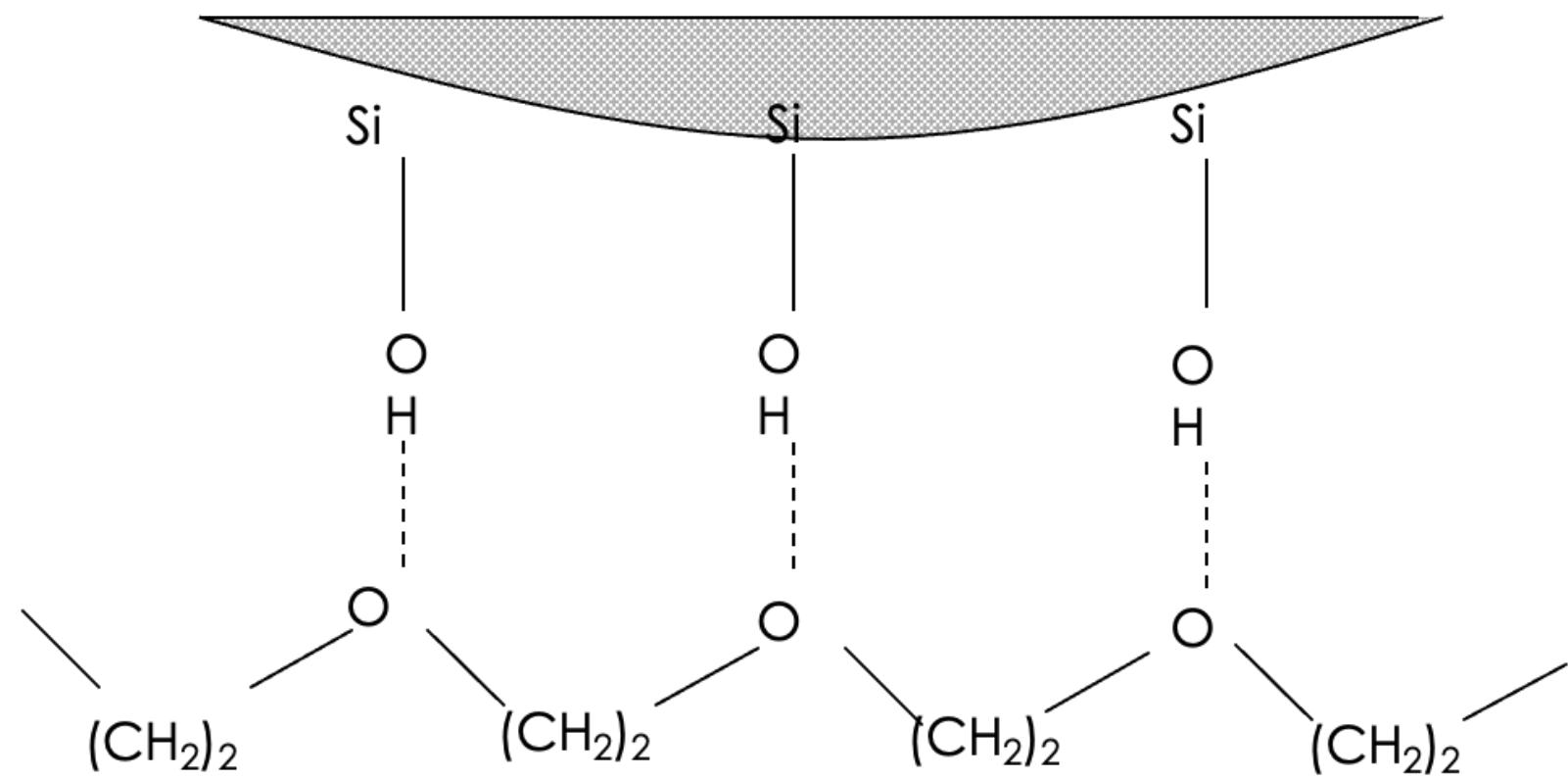
Nombre	Área Superficial BET (m <sup>2</sup> /g)	Área Superficial CTAB (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño de Partícula Primaria (nm)	DBP (ml/100g)	Humedad (%)
ÁREA 120	125	120	16.5	210	5.5
ÁREA 150	150	140	14	230	5.5
ÁREA 180	180	170	14	250	5.5
N 774	29	29	79	72	<1
N 550	42	42	56	121	<1
N 220	119	111	21	114	<1
N 110	138	127	18	113	<1

## TAMAÑO PARTICULAS PRIMARIAS



# FUNDAMENTOS DE LA SÍLICA PRECIPITADA USO DE GLICOLES

- Forman una capa superficial que reduce la interacción sílica-zinc.
- Aunque el PEG es el preferido por su baja volatilidad, otros materiales como DEG y TEA también son usados como activadores.
- Al usarse en compuestos con silano, debe emplearse después de la reacción de silanización.

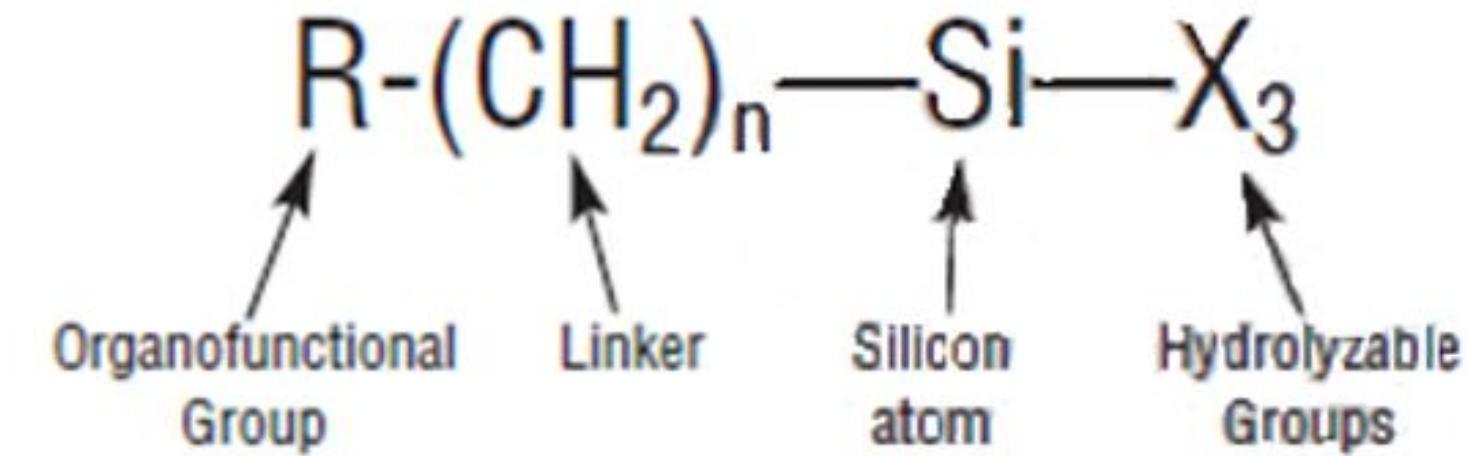


# SILANOS: FAMILIAS Y MECANISMOS

## ¿QUÉ ES UN SILANO?

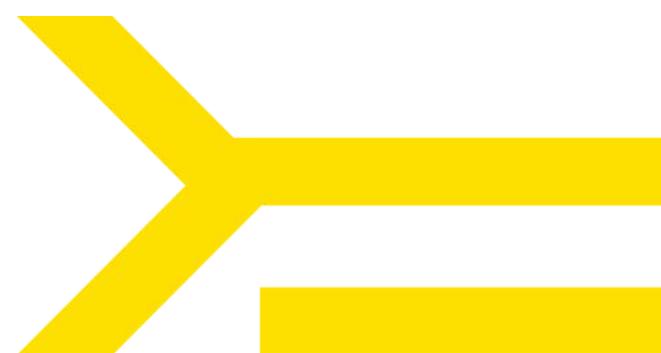
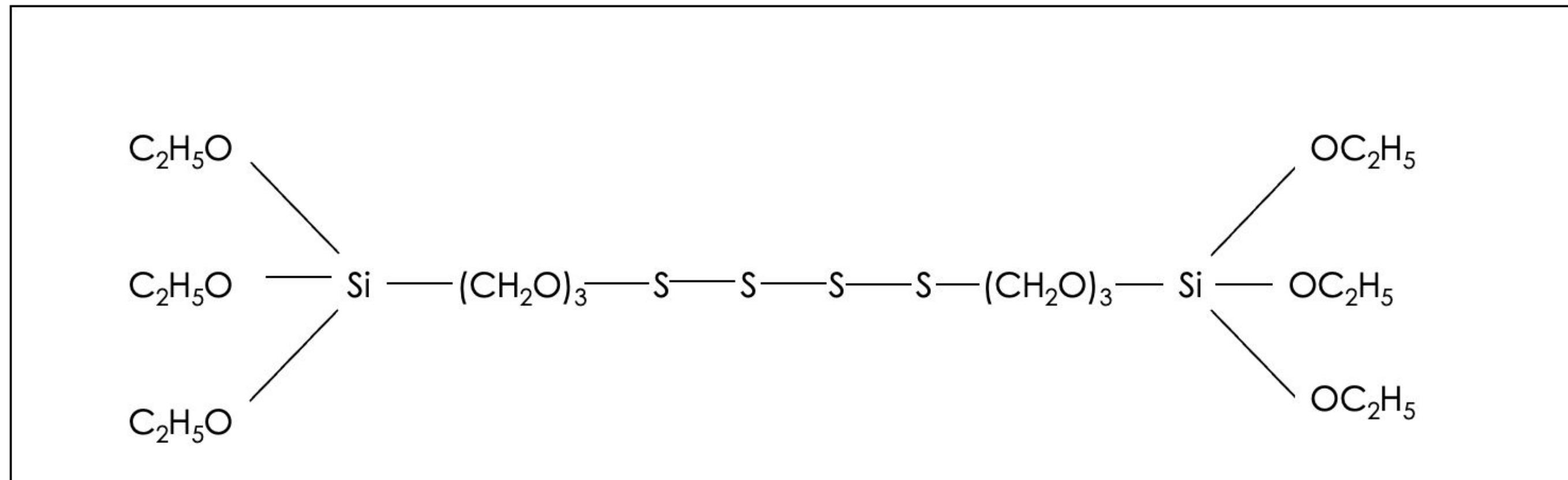
Los silanos tienen la habilidad de formar enlaces perdurables entre materiales orgánicos e inorgánicos. Estos últimos involucran al menos un material silíceo o tienen en su superficie propiedades silíceas:

Silicatos, Aluminatos, Boratos, etc.



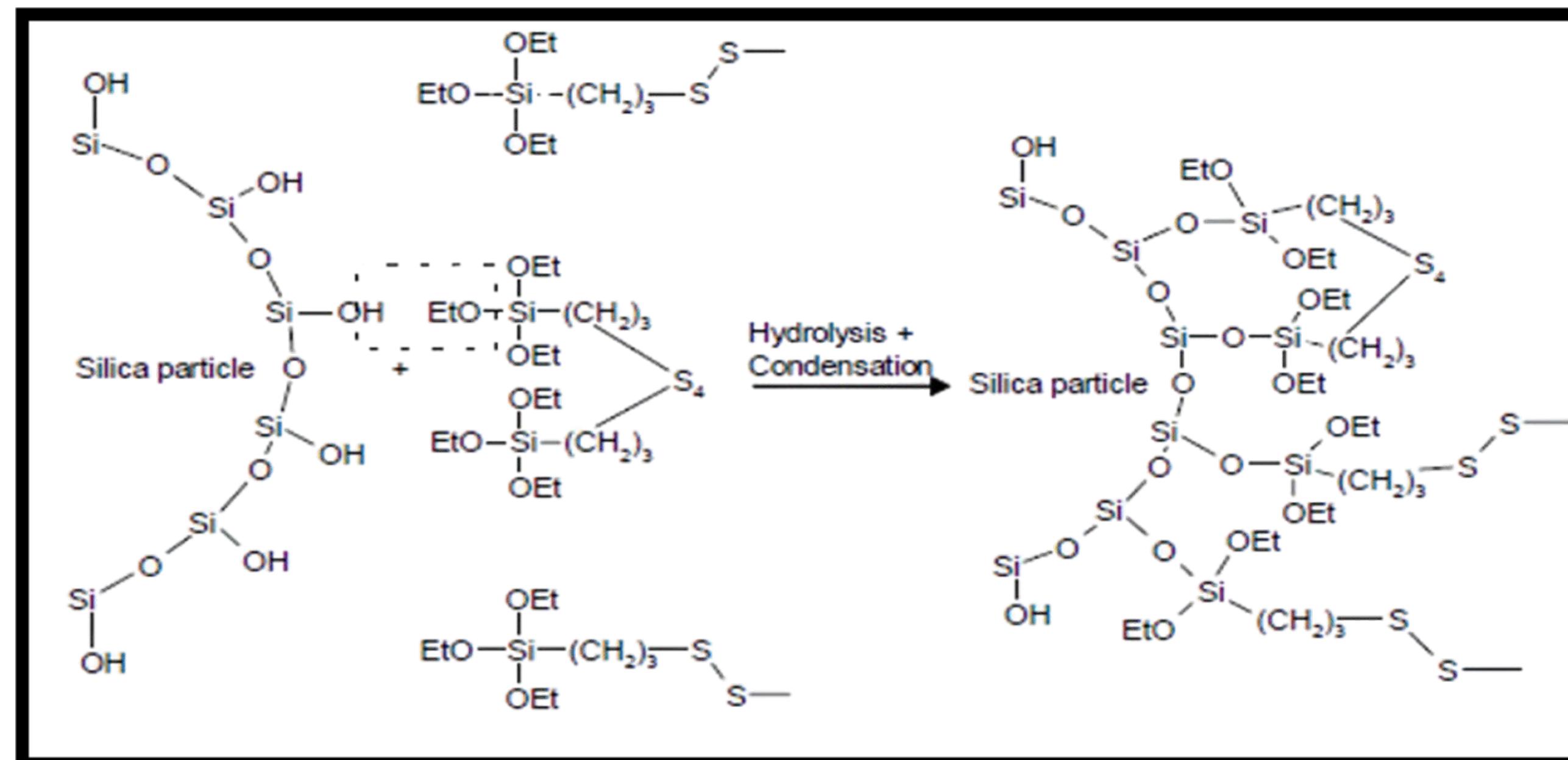
# SILANOS: MECANISMOS

## Bis-(triethoxysilylpropyl)-tetrasulfide (TESPT)



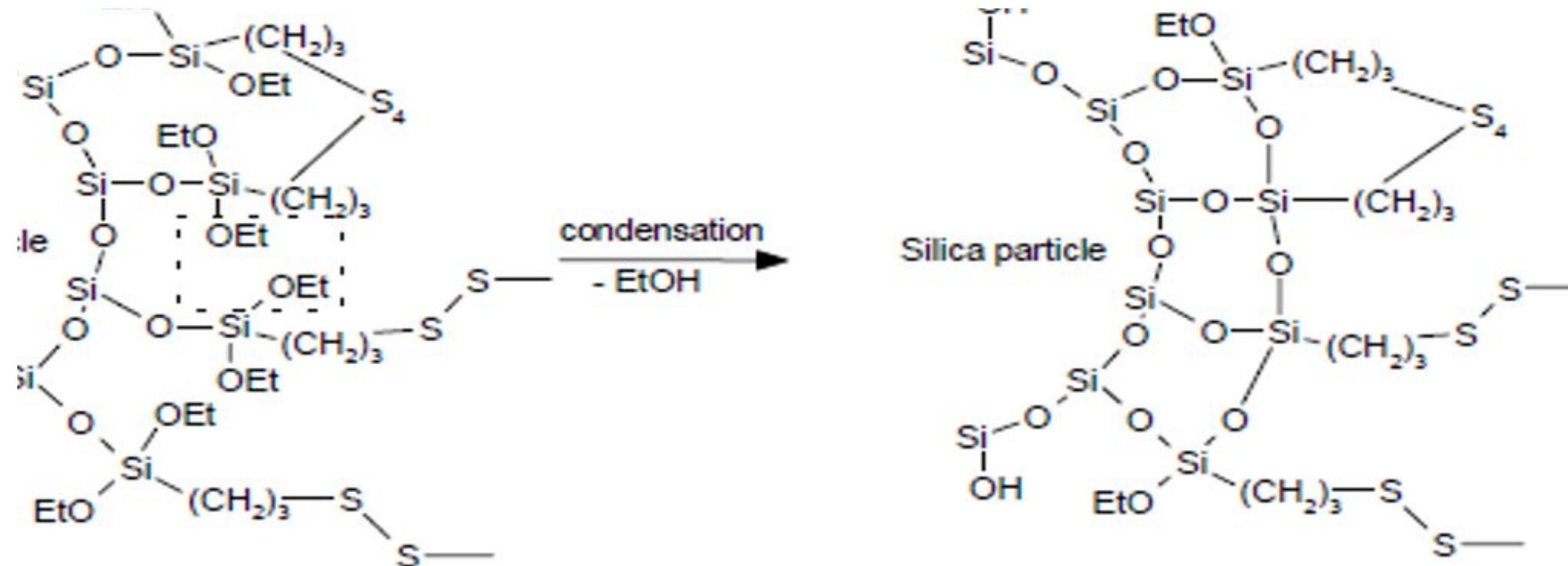
# REACCIONES DE SILANIZACIÓN

## REACCIÓN PRIMARIA

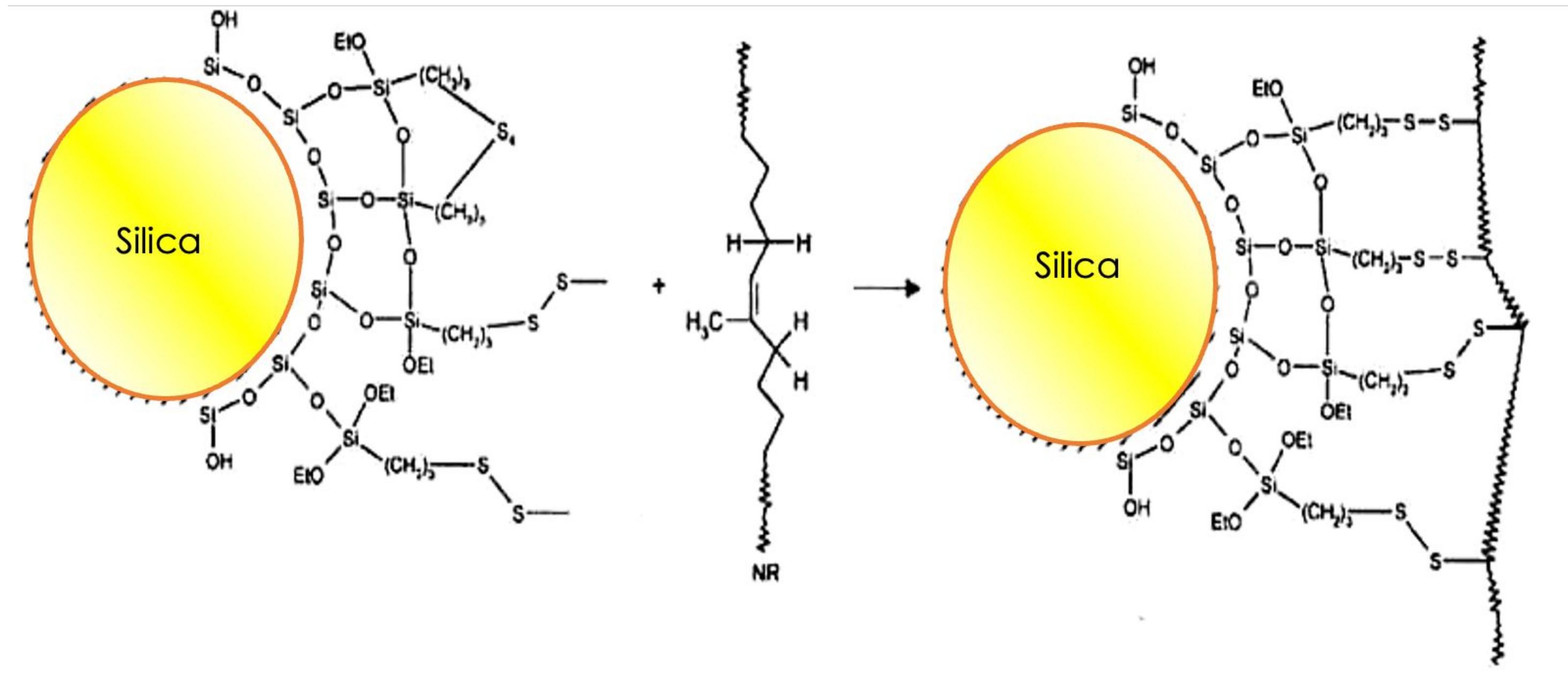


# REACCIONES DE SILANIZACIÓN

## REACCIÓN SECUNDARIA



# REACCIONES DE SILANIZACIÓN



# Reacción primaria

## Reacción secundaria

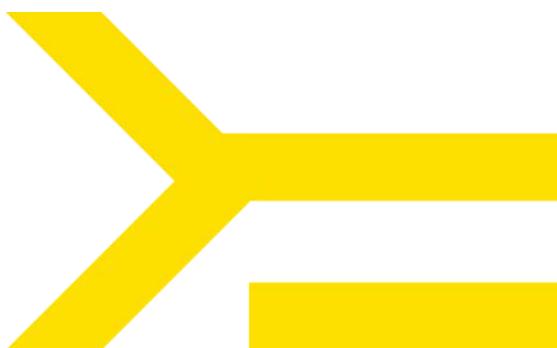
# REACCIONES DE SILANIZACIÓN

## INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE DESCARGA

- Temperaturas de mezclado menores a 120 °C resultan en una reacción de silanización ineficiente
- Temperaturas mayores a 150 °C iniciarán reacciones silano-caucho no deseables.

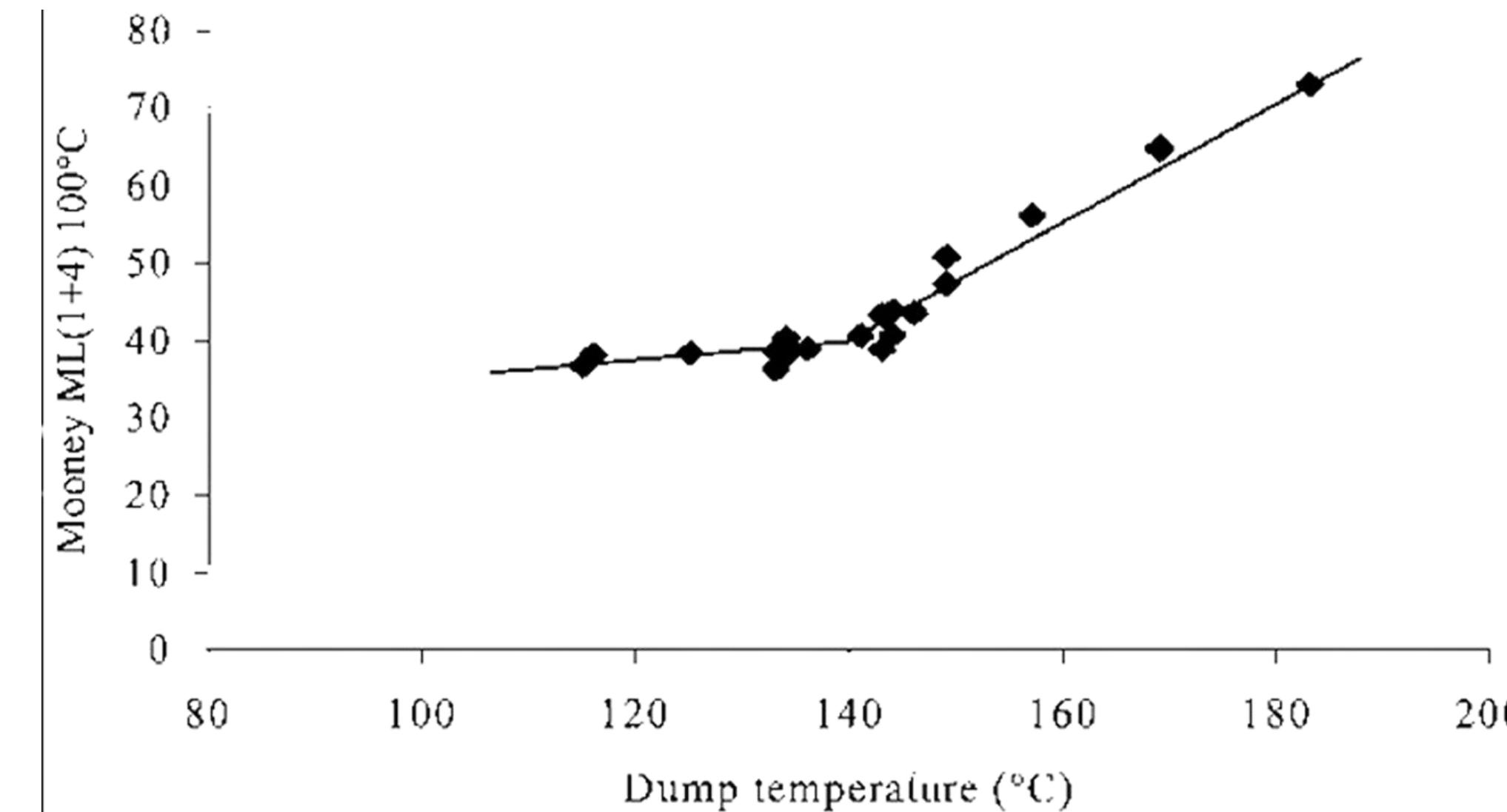
Temperatura recomendada para la reacción de silanización:

135 °C



# REACCIONES DE SILANIZACIÓN

## INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA DE DESCARGA



La viscosidad da una primera indicación de las interacciones  
carga-carga

# PROCESO Y BUENAS PRÁCTICAS DE SILANIZACIÓN RECOMENDACIONES

- Los ingredientes de la mezcla que puedan reaccionar con los grupos etoxi del agente de acoplamiento no deben estar presentes durante la etapa de mezclado donde tiene lugar la reacción primaria.
- Aceites de proceso, plastificantes y ácido esteárico no tienen efecto sobre las reacciones de acoplamiento.
- El ZnO interfiere con la silanización.

# PROCESO Y BUENAS PRÁCTICAS DE SILANIZACIÓN

## USO DEL DPG

➤ El DPG no sólo actúa como acelerante, también funciona como catalizador de la primera reacción de silanización .

➤ También se han probado diferentes aminas que actúan como catalizadores de la silanización.

Chemical Name	Code	Structure	pKa	MW (g/mol)
Diphenyl guanidine	DPG		10.10	211.3
Hexylamine	HEX		10.56	101.2
Decylamine	DEC		10.64	157.3
Octadecylamine	OCT		10.60	269.5
Cyclohexylamine	CYC		10.64	99
Dicyclohexylamine	DIC		10.40	181
Quinuclidine	QUI		11.50	111

# PROCESO Y BUENAS PRÁCTICAS DE SILANIZACIÓN

## CÁLCULO DE LOS PHR DE SILANO Y DPG

- Silano TESPT

$$TESPT \text{ (phr)} = 0,00053 \times (CTAB)_{SILICA} \times SILICA \text{ (phr)}$$

- DPG

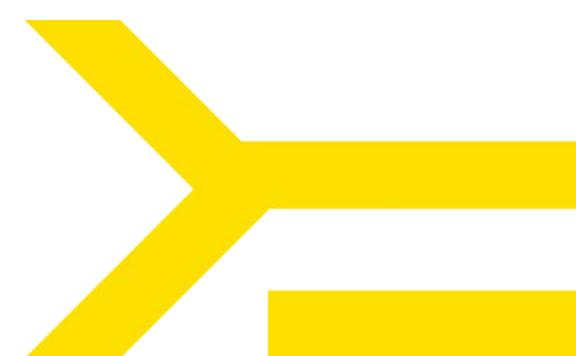
$$DPG \text{ (phr)} = 0,00012 \times (CTAB)_{SILICA} \times SILICA \text{ (phr)}$$



# PROCESO Y BUENAS PRÁCTICAS DE SILANIZACIÓN

## CÁLCULO DE LOS PHR DE SILANO Y DPG

phr Silice	Deolink TESPT-100	DPG
40	3.2	0.7
50	4	0.9
70	5.6	1.3
80	6.4	1.4



# PROCESO Y BUENAS PRÁCTICAS DE SILANIZACIÓN

## MEZCLADO REACTIVO

- **Liberación de etanol:** Durante la reacción de silanización se genera etanol que al volver a condensarse sobre la superficie del compuesto hace que el mismo se vuelva “resbaloso” e impida un buen mezclado. A su vez, un elevado contenido de etanol influye sobre la tasa de silanización.
- En molino abierto es más fácil que el etanol se libere, aumentando la tasa de silanización. Pero hay que recordar el tiempo de mezclado

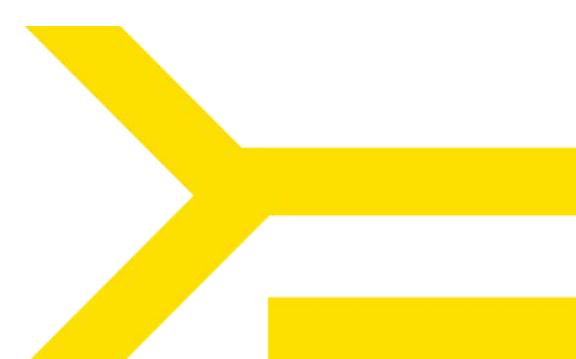
# PROCESO Y BUENAS PRÁCTICAS DE SILANIZACIÓN

## VENTANAS TÉRMICAS Y DE TIEMPO: PICOS DE TEMPERATURA

0	Polímero
30 Seg	1/2 Silica + Silano
120 seg	Resto de la sílica, NH, aceite, Ac. Esteárico
180 seg	Antioxidantes, Antiozonante
240 Seg	Lev. Pisón
300 Seg	Descarga

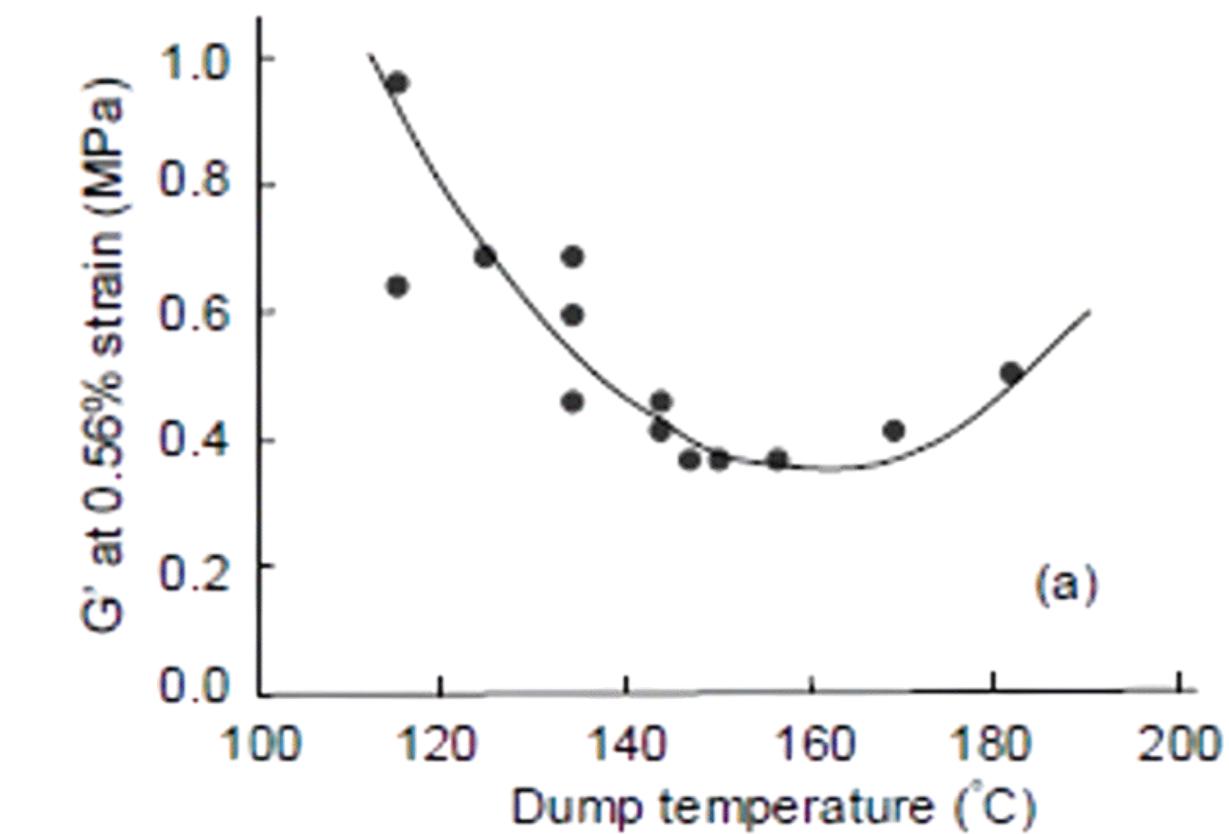
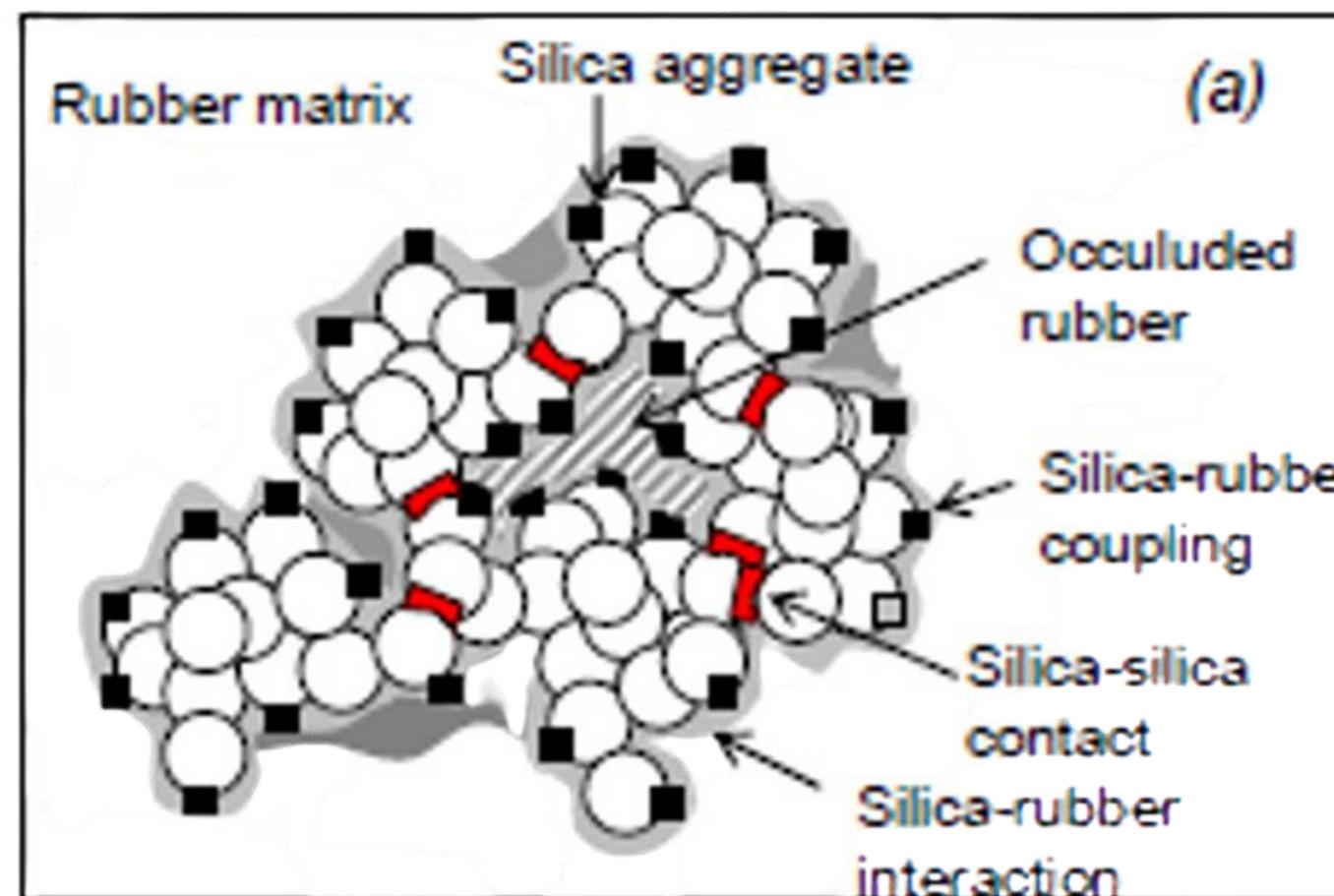
Para una silanización más eficiente se hace necesario hacer al menos dos pasos, con un período de reposo entre pasos

El Oxido de Zinc debe añadirse después que la reacción de silanización haya ocurrido, generalmente en el 2do paso



# PROCESO Y BUENAS PRÁCTICAS DE SILANIZACIÓN

## VENTANAS TÉRMICAS Y DE TIEMPO: PICOS DE TEMPERATURA

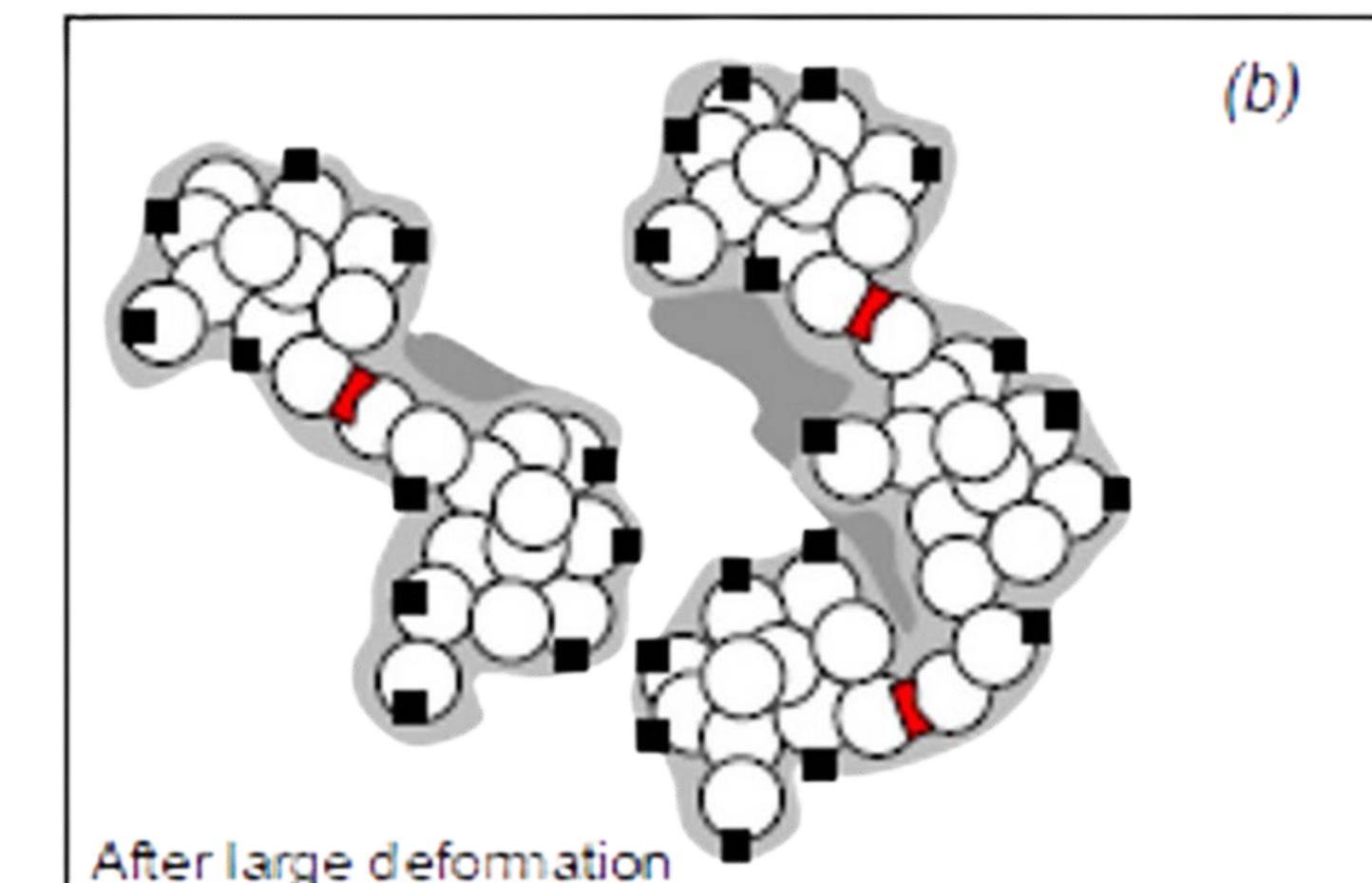
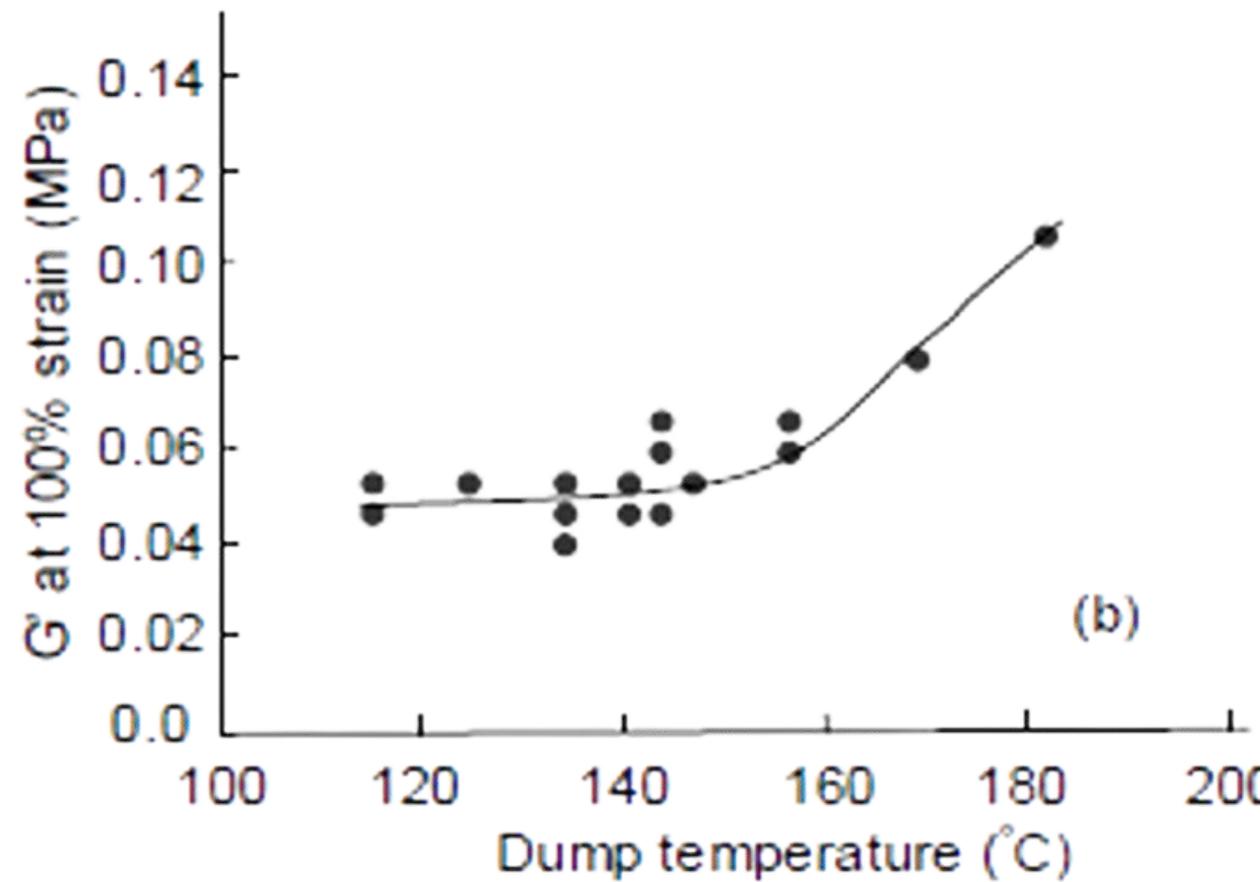


### Influencia de la temperatura en descarga

Módulo a 0.56%: Debido a la baja deformación mide las interacciones carga-carga

# PROCESO Y BUENAS PRÁCTICAS DE SILANIZACIÓN

## VENTANAS TÉRMICAS Y DE TIEMPO: PICOS DE TEMPERATURA



**influencia de la temperatura en descarga**

Módulo a 100%: Una deformación mayor muestra las interacciones carga-polímero

# RECOMENDACIONES CLAVE PARA FORMULAR CON SÍLICE PRECIPITADA DISEÑA EL TRIO POLIMERO-SÍLICE-SILANO

## Elección de silano (regla rápida):

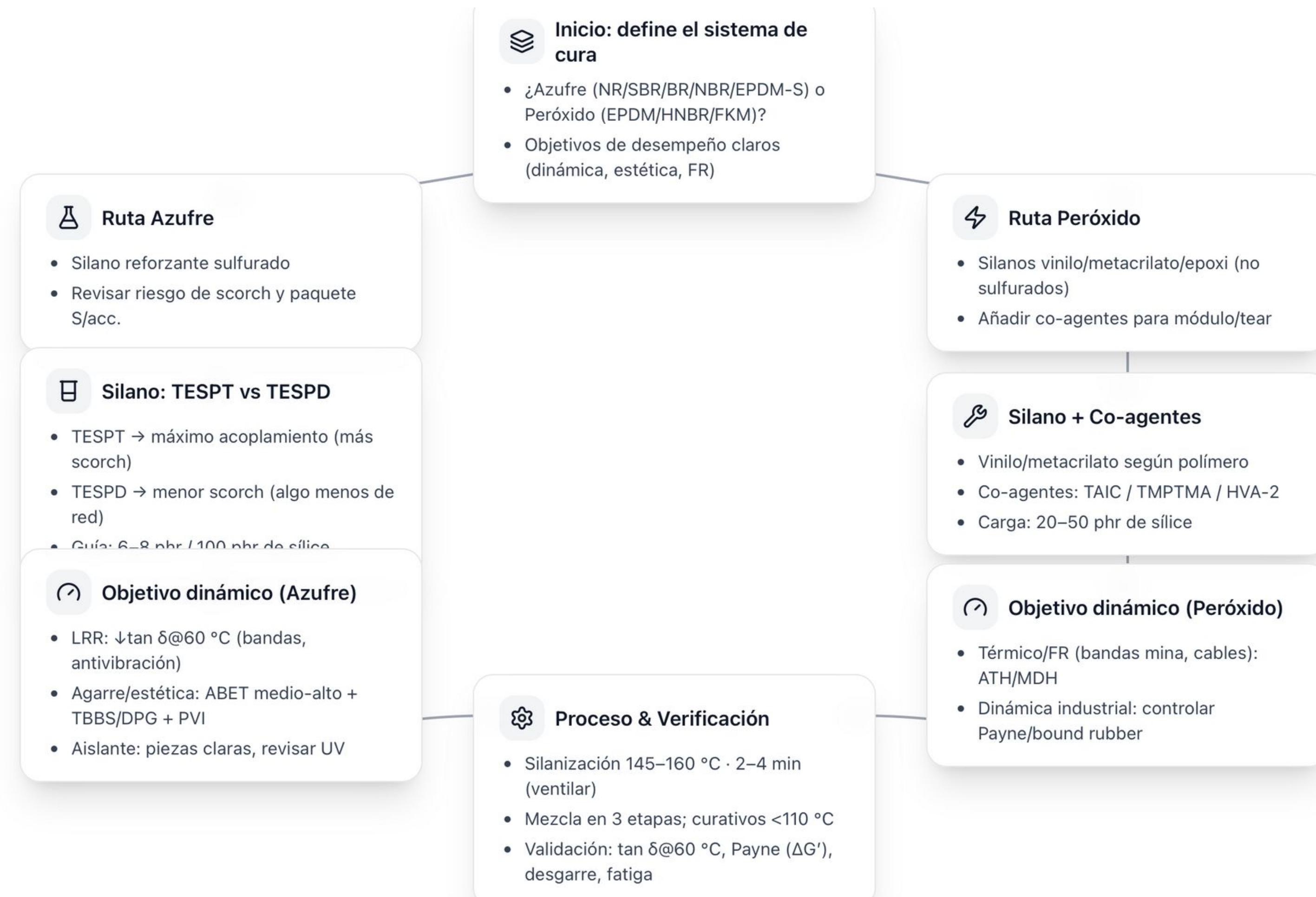
- **Cura con azufre (NR/SBR/BR/NBR/EPDM-S)** → **TESPT** (más acoplamiento, más riesgo de scorch) o **TESPD** (menos scorch, algo menos de red).
  - **Cura con peróxido (EPDM/HNBR/FKM-peróxido)** → **vinilo-** o **metacrilato-silanes** (p.ej., VTMO/VTES, MPTS)
  - **Dosificación inicial de silano:** 6–8 phr por cada 100 phr de sílice
- Carga de sílice de partida:** 20–50 phr para piezas dinámicas industriales; 60–80 phr en compuestos “tipo neumático verde”.

# RECOMENDACIONES CLAVE PARA FORMULAR CON SÍLICE PRECIPITADA

## CONTROLAR HUMEDAD, DISPERSIÓN Y PROCESABILIDAD

- **Humedad de la sílice:** Tratar de mantenerla estable y moderada (si está muy seca, la silanización puede ser incompleta).
- **Dispersión:** usa energía de mezclado suficiente, aceites compatibles y, si hace falta, dispersantes/fatty esters; no agregues toda la sílice de golpe.
- **Indicadores de control:** Payne effect ( $\Delta G'$ ) bajo en RPA y bound rubber al alza = mejor acoplamiento/dispersión.

# DIAGRAMA DE SELECCIÓN





# ¿PREGUNTAS?



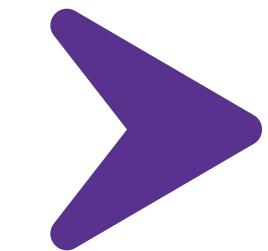
@valexgroupllc

[www.valexgroup.com](http://www.valexgroup.com)

# DISPERSIÓN VS. ESTRUCTURA: EFECTO EN VISCOSIDAD Y EFECTO PAYNE.

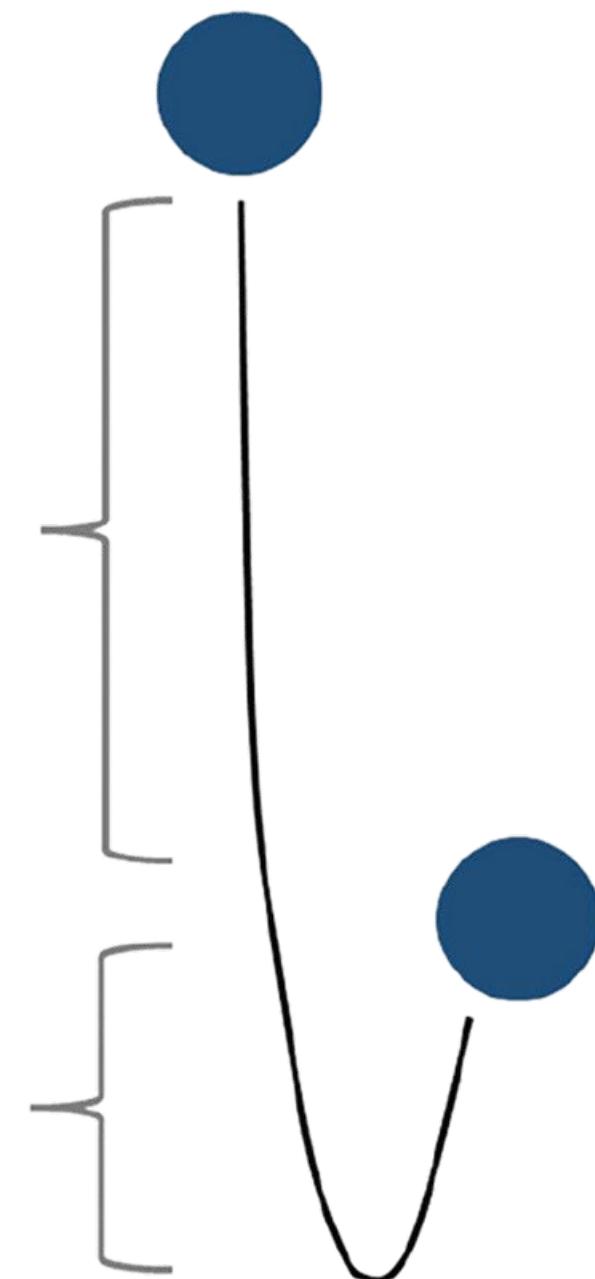
## PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS

El módulo de almacenamiento  $G'$  y el módulo de perdida  $G''$  pueden ser esquematizados:



Dissipated energy ( $G''$ )

Stored energy ( $G'$ )



# DISPERSIÓN VS. ESTRUCTURA: EFECTO EN VISCOSIDAD Y EFECTO PAYNE.

## PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS

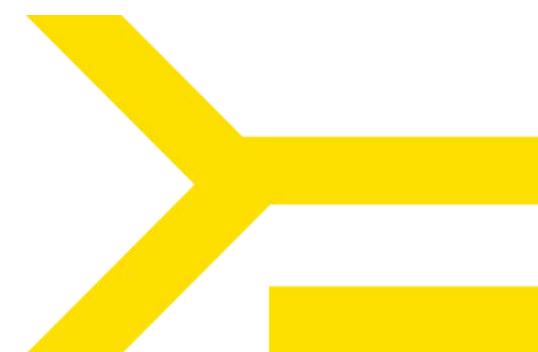
La amplitud de la deformación máxima hace posible determinar el módulo de almacenamiento  $G'(T)$ , el módulo de pérdida  $G''(T)$  y la amortiguación  $D$  (= tangente  $d$ , donde  $d$  es el ángulo de desfase).

$$G^* = G' + i \cdot G''$$

Y la tangente viene dada por:



$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$



# DISPERSIÓN VS. ESTRUCTURA: EFECTO EN VISCOSIDAD Y EFECTO PAYNE.

## EFECTO PAYNE

