

INFLUENCIA DE LA PREPARACIÓN EN LA ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DINÁMICAS DE MEZCLAS VULCANIZADAS DE SBR/NR

M. A. Mansilla ⁽¹⁾ A. Ghilarducci ⁽²⁾ H. Salva ⁽²⁾ y A. J. Marzocca ⁽¹⁾

(1) Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos – Dpto. de Física, Universidad de Buenos Aires, ARGENTINA.

(2) Laboratorio de Fricción Interna – Centro Atómico Bariloche, CNEA, ARGENTINA.

E-mail (autor de contacto): mmansilla@df.uba.ar

RESUMEN

Se presenta un estudio de propiedades dinámicas de mezclas de caucho natural (NR) y caucho estireno-butadieno (SBR) donde se compara la influencia en las mismas de dos métodos de fabricación. Este trabajo es una continuación del presentado en la reunión SAM-CONAMET 2009 [1].

El primero de los métodos de fabricación fue una mezcla de soluciones de cada polímero en tolueno y el segundo consistió en una mezcla mecánica de todos los componentes en un molino de laboratorio. Los compuestos así obtenidos fueron vulcanizados a 433K hasta el tiempo de máxima reticulación (t_{100}), estimado mediante curvas reométricas.

Paralelamente, se efectuaron estudios de viscosidad de los elastómeros puros en solución, observándose que es mucho mayor para el caso del NR en un amplio rango de concentraciones.

Se realizaron ensayos de espectroscopia mecánica-dinámica en un péndulo de torsión subresonante a temperaturas entre 190K y 250K a 1Hz para evaluar la tangente de pérdida ($\tan\delta$) y la temperatura de transición vítrea, T_g , de cada compuesto.

Se visualizó la estructura mediante Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) en muestras fabricadas por los dos métodos. Se observaron claras diferencias estructurales atribuibles a una mejor miscibilidad de los polímeros con el método de preparación por solución. Esto último justifica las diferencias halladas en las curvas de tangente de pérdida.

Tópico 3: Materiales Poliméricos.

Palabras clave: caucho natural, caucho estireno butadieno, mezclas poliméricas, propiedades dinámicas.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales poliméricos tienen gran importancia en la vida cotidiana por lo cual son de gran interés científico, tecnológico e industrial. Entre ellos se destacan los elastómeros, que al ser curados con azufre, transforman las propiedades plásticas en elásticas por lo que aumenta su resistencia mecánica y su dureza entre otras propiedades [2]. Con el objetivo de ampliar el rango de aplicación se puede recurrir a una mezcla de dos o más elastómeros conocidos en vez de sintetizar un nuevo elastómero. De esta forma se puede lograr un nuevo material con mejores propiedades que los elastómeros que lo componen, evitando un nuevo proceso de síntesis para llegar a dichas propiedades, lo cual muchas veces implica menores costos de producción. Entre las mezclas elastoméricas vulcanizadas de mayor uso se encuentran las de caucho natural (NR) y caucho estireno butadieno (SBR). Una de las bondades del SBR es su buena resistencia a la propagación de grietas, mientras que el NR tiene buena carga de rotura y baja histéresis mecánica. Dichas propiedades hacen a estas mezclas candidatas para desarrollar nuevos compuestos [3,4].

Si bien existen múltiples alternativas de mezclar elastómeros se debe tener en cuenta el grado de miscibilidad de los componentes, ya que es determinante en las propiedades finales del compuesto.

En este trabajo presentamos la influencia del proceso de fabricación de mezclas binarias vulcanizadas de NR y SBR. Se comparan dos tipos de preparación basados en un mezclado mecánico y en una disolución previa de los elastómeros en un solvente adecuado. Luego se realizaron estudios sobre la densidad de entrecruzamientos químicos (*crosslinks*) formados en el proceso de reticulación a 433K y se analizó la estructura mediante

microscopia electrónica de barrido. Se discute la influencia de la estructura formada sobre las propiedades dinámicas de éstos compuestos.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se utilizó SBR-1502 y NR (SMR-20) de pesos moleculares 128260 g/mol, y 178830 g/mol, y polidispersión 3.80 y 6.35 respectivamente, medidos con GPC. Para preparar las mezclas se utilizaron como reactivos 2phr de ácido esteárico, 5phr de óxido de zinc, 2,25phr de azufre y 0,7phr de acelerante TBBS (N-t-butyl-2-benzothiazol sulfenamida). Se implementaron dos métodos de fabricación:

- Mezclado Mecánico* : El método consistió en el mezclado de todos los componentes de la fórmula en un molino de laboratorio. En una primera etapa se mezclaron los elastómeros en las cantidades indicadas en la Tabla 1 y luego se agregaron los reticulantes para obtener el compuesto final.
- Mezclado por Solución* : Consistió en una dilución previa en tolueno del NR y posterior decantación de las impurezas. Luego se volcó la fracción de la solución sin impurezas para dejar evaporar el solvente. Finalmente, se disuelve separadamente en tolueno el NR purificado y el SBR.

Se realizó un estudio de la viscosidad de los elastómeros puros en solución utilizando tolueno como solvente en un rango de concentraciones entre 6 y 40 g/dm³ a 297.6 ± 0.2K, utilizando un viscosímetro *Brookfield* DVLV-III Ultra. Se decidió fabricar mezclas de 18gr/dm³ para el NR y 20gr/dm³ para el SBR.

Las composiciones utilizadas se muestran en la Tabla 1. Una vez preparada la mezcla de las soluciones en las proporciones elegidas de cada elastómero, se agregaron los curativos y se realizó una homogenización mecánica para una posterior evaporación del solvente a temperatura ambiente.

Los compuestos obtenidos por cada método de fabricación se caracterizaron mediante curvas reométricas a 433K en un reómetro Alpha MDR2000. A partir de estas curvas, se obtuvo el tiempo necesario para alcanzar el máximo grado de cura (cuando el torque es máximo), t_{100} , y la diferencia $\Delta\tau = \tau_h - \tau_l$ donde τ_h es el torque máximo y τ_l es el torque mínimo. Los valores obtenidos se reportan en las Tabla 1.

Tabla 1. Formulación de los compuestos preparados por ambos métodos (phr: per hundred rubber = partes por cien de caucho). Se incluyen los valores $\Delta\tau$ y t_{100} , evaluados a partir de ensayos reométricos a 433 K.

Fabricación por mezclado mecánico	NR (phr)	100	90	75	50	25	10	-
	SBR (phr)	-	10	25	50	75	90	100
	t_{100} (min)	10.7	12.8	17.0	24.8	34.4	38.5	42.3
	$\Delta\tau$ (N.m)	0.67	0.70	0.65	0.74	0.80	0.82	0.84
Fabricación por solución	NR (phr)	100	80	70	50	30	-	
	SBR (phr)	-	20	30	50	70	100	
	t_{100} (min)	10.6	16.7	25.1	41.6	47.2	87.6	
	$\Delta\tau$ (N.m)	0.55	0.57	0.67	0.75	0.71	0.75	

Sobre las mezclas vulcanizadas se realizaron ensayos de hinchamiento en tolueno a temperatura ambiente [1]. Se obtuvo la fracción de volumen del polímero en el máximo nivel de hinchamiento, v_{2m} , mediante la relación:

$$v_{2m} = \frac{W_d / \rho}{[W_d / \rho + (W_s - W_d) / \rho_s]} \quad (1)$$

donde W_d y W_s son el peso de la muestra seca e hinchada, ρ es la densidad del polímero y ρ_s la densidad del solvente (0,8669 g/cm³ para el tolueno). Luego utilizando la ecuación de Flory-Rehner [5] se puede estimar el peso molecular entre *crosslinks*, M_{cs} :

$$M_{cs} = - \frac{\rho(1 - 2/\phi)V_1 v_{2m}^{1/3}}{\ln(1 - v_{2m}) + \chi v_{2m}^2 + v_{2m}} \quad (2)$$

donde ϕ la funcionalidad de los *crosslinks*, que en caso de NR y SBR consideramos tetrafuncional [1], V_1 es el volumen molar del tolueno (106,29 ml/mol) y χ es el parámetro de interacción polímero-solvente, el cual se

conoce para el NR y el SBR [6,7], utilizando una ley de mezclas para el resto de los compuestos. A partir de éste resultado se puede estimar la densidad de puentes totales μ_{cTot} :

$$\mu_{cTot} = 0,5 \cdot \rho \cdot (1/M_{cs} - 1/M) \quad (3)$$

donde M es el peso molecular del polímero, el cual se conoce para los elastómeros puros, y se utilizó una ley de mezclas para el resto de los compuestos.

Para realizar los ensayos de propiedades dinámicas se vulcanizaron cintas de (50x4.5x2)mm³ de cada mezcla a 433 K hasta el tiempo t_{100} , luego del cual las probetas fueron enfriadas en una mezcla de hielo y agua. Los ensayos de espectroscopia mecánica-dinámica se realizaron en un péndulo de torsión subresonante en atmósfera de He a 0.2 Torr. a temperaturas entre 80K y 300K a 1Hz. Los datos experimentales de $\tan \delta$ vs. temperatura se analizaron sustrayendo previamente un fondo que varía según la relación $\tan \delta = a_0 + (a_1/T)\exp(-H_B/kT)$ [8], siendo k la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, $H_B = 0.71$ kcal/mol y los parámetros a_0 y a_1 fueron calculados mediante el ajuste de los datos.

Se tomaron imágenes SEM sobre las mezclas vulcanizadas a t_{100} , donde las muestras se prepararon siguiendo la metodología de la referencia [9].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Ensayos viscosimétricos

La Figura 1 muestra la variación de la viscosidad con la concentración de las soluciones preparadas. Se infiere que, para concentraciones similares, la viscosidad de la solución NR/tolueno es mayor que la de SBR/tolueno. Esto está relacionado con el peso molecular mediante la relación de Mark-Houwink [10]: $[\eta] = K.M^a$, donde $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca de la solución, K es una constante característica del sistema polímero/solvente, que en nuestro caso $K_{SBR/tolueno} = 52.5 \times 10^5$ ml/gr y $K_{NR/tolueno} = 50,2 \times 10^5$ ml/gr [10], y a es función del empaquetamiento de la cadena polimérica en la solución. Los resultados obtenidos son acordes debido a que el peso molecular del NR es mayor que el del SBR, y también a que cuando la concentración aumenta hay un mayor empaquetamiento de la cadena polimérica, con lo cual a es mayor.

Los valores de concentración de las soluciones de los elastómeros puros elegidos para la fabricación de las mezclas por solución fueron 18gr/dm³ para el NR y de 20gr/dm³ para el SBR, los cuales se indican con flechas en la Figura 1. Para dichas muestras los valores obtenidos de viscosidad fueron de 55cP para el NR y de 9.8cP para el SBR.

Ensayos reométricos

En la Figura 2 se muestran las curvas reométricas a 433K para las mezclas fabricadas por ambos métodos, observándose que el torque máximo τ_h alcanzado es mayor en el SBR puro que en el NR puro y la velocidad de reacción es mayor en el NR puro que en SBR puro independientemente del método de fabricación de las

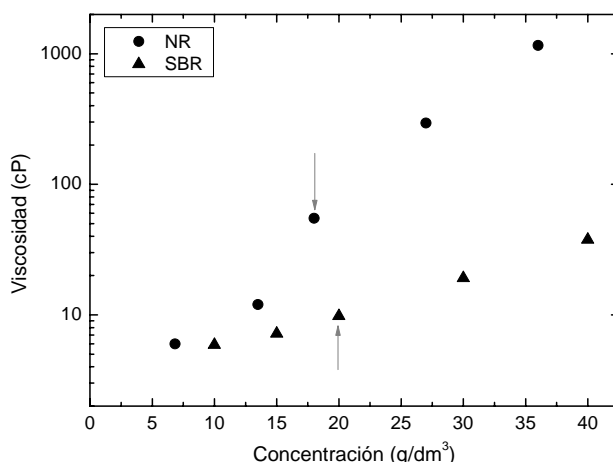


Figura 1. Viscosidad de las soluciones NR/tolueno y SBR/tolueno en función de la concentración. Las flechas grises indican las concentraciones seleccionadas para la preparación de mezclas por solución.

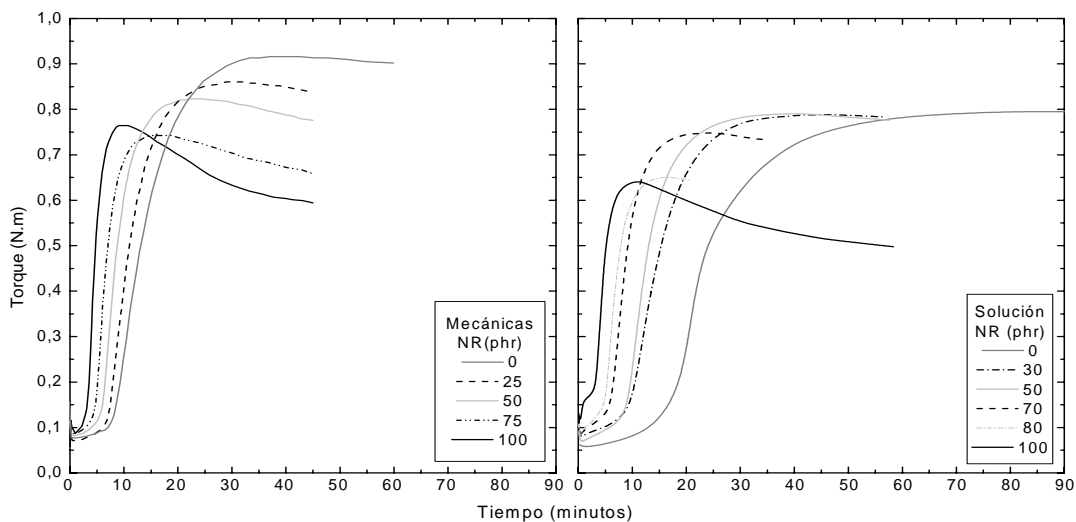


Figura 2. Curvas reométricas 433 K para los compuestos preparados por ambos métodos de fabricación. El error en el torque es de ± 0.005 Nm.

mezclas. La explicación de estos comportamientos se halla en que los agentes de vulcanización reaccionan con los hidrógenos alílicos y benzílicos de las cadenas poliméricas y éstos se encuentran en mayor proporción en el NR, lo cual causa su mayor velocidad de curado. Además, los hidrógenos alílicos que no reaccionaron durante la vulcanización pueden convertirse en radicales y provocar la disociación de los puentes azufre formados, lo cual genera un efecto de reversión temprana y menor torque máximo en el NR respecto al SBR [11].

Respecto al método de fabricación, se observa que la velocidad de reacción del proceso de vulcanización es mayor en las mezclas preparadas mecánicamente, que a la vez que alcanzan mayores valores de torque máximo τ_h . Esto indica una diferente estructura de reticulación formada durante la vulcanización y/o una distinta influencia de los nudos topológicos (*entanglements*) en la red polimérica.

Para una mejor perspectiva es más adecuado analizar el comportamiento de $\Delta\tau$ con la composición. Dicho parámetro es proporcional a las restricciones en la cadena polimérica, pudiendo ser puentes generados en el proceso de vulcanización y nudos topológicos que quedan entre los puentes. En la Figura 3 se observa que $\Delta\tau$ disminuye al aumentar la cantidad de NR en las mezclas para ambos métodos de fabricación. Pero se observa que $\Delta\tau$ resultó mayor en el caso de las muestras preparadas mecánicamente lo cual indica una diferente estructura de red, que es más elástica respecto a la fabricada por solución. Una forma de dilucidar la estructura del material vulcanizado es mediante un ensayo de hinchamiento en un solvente. En la Figura 4(a) se observan

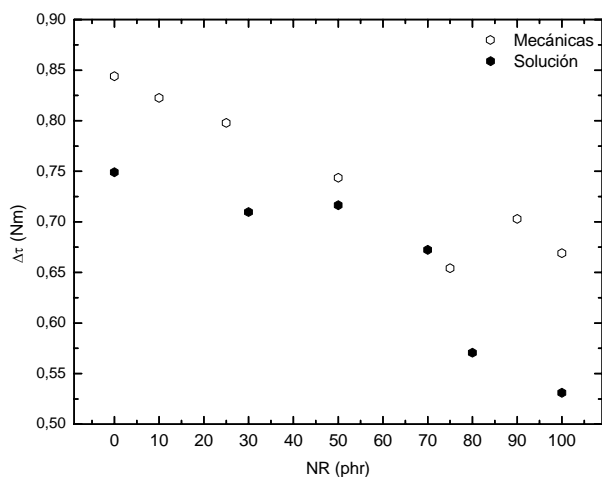


Figura 3. Valores de $\Delta\tau$ en función del contenido de NR en la mezcla. La incerteza es de ± 0.01 Nm.

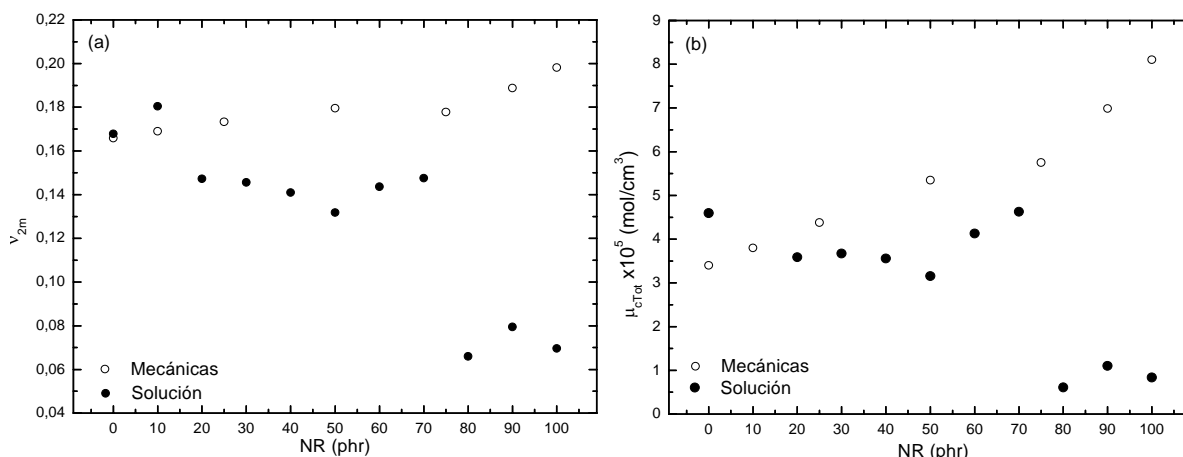


Figura 4. En función de la composición en la mezcla: (a) Fracción de polímero en el máximo grado de hinchamiento con una incerteza de 0,0002 (b) Densidad de puentes, con una incerteza de 2×10^{-7} mol/cm³

los valores de v_{2m} calculados mediante la ecuación (1). v_{2m} es menor en las mezclas fabricadas en solución que en las preparadas mecánicamente, con una marcada diferencia a medida que la mezcla se hace rica en NR. Haciendo uso de las ecuaciones (1) a (3) se calculó la densidad de puentes y se muestran en la Figura 4(b). Claramente hay un comportamiento bien diferente a medida que aumenta la cantidad de NR en la mezcla. Esta diferencia se debe a la menor influencia que tienen los *entanglements* en la fabricación por solución, ya que por éste método se realizan dos disoluciones del NR y una del SBR, con agitación incluida, lo cual ayudaría a “desenredar” la red.

Tanto el ensayo de hinchamiento como el de torque no nos permite separar cual es la contribución a la elasticidad de los *crosslinks* y de los *entanglements*. En trabajos anteriores de nuestro grupo de investigación se analizó esta diferencia mediante ensayos de tracción uniaxial interpretados dentro del modelo de reptación para NR y SBR [12,13]. Se obtuvo que la presencia de *entanglements* en los materiales vulcanizados es significativa. Por lo tanto es de esperar que la densidad de *crosslinks* estimada por hinchamiento en éste trabajo no se debe solamente a la presencia exclusiva de los *crosslinks*, sino que hay una contribución de los *entanglements*. Esto explicaría la diferencia entre los dos métodos de preparación, en particular cuando las mezclas son ricas en NR.

Ensayos mecánico dinámicos

La tangente de pérdida en función de la temperatura se muestra en las Figuras 5 (a) y (b) para las mezclas preparadas mecánicamente y por solución respectivamente. Es sabido que muchos elastómeros presentan relajaciones secundarias a temperaturas por debajo de la transición vítrea. En esta investigación no nos

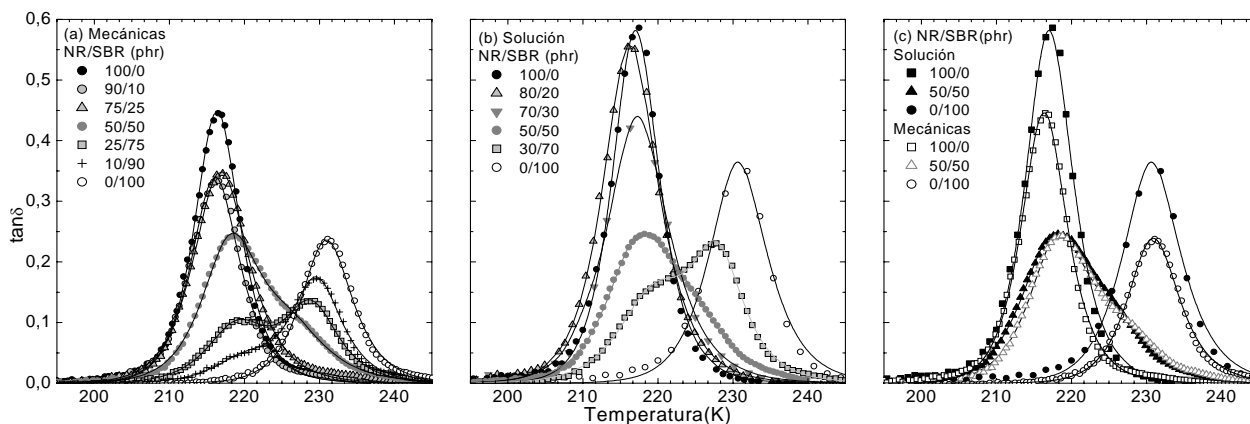


Figura 5. Tangente de pérdida vs. temperatura. Mezclas preparadas (a) mecánicamente, (b) por solución. (c) Comparación de mezclas de similar composición y diferente fabricación.

abocamos a esas transiciones sino a la relajación α característica de la transición vítrea [8]. Se observa que el valor máximo de tangente de pérdida $\tan \delta_{max}$ resulta mayor en las mezclas preparadas mediante la técnica de solución. Para un mayor detalle incluimos en la Figura 5 (c) el comportamiento con los dos métodos de fabricación de las mezclas NR, SBR y NR50/SBR50. En el caso de los elastómeros puros el ancho de las curvas es marcadamente mayor en la preparación por solución. En un trabajo anterior de nuestro grupo de investigación se analizó la variación de $\tan \delta$ con la temperatura en muestras con tiempos de curado menores a t_{100} [1]. Se obtuvo que las muestras subvulcanizadas tienen un pico de $\tan \delta$ mayor que las óptimamente vulcanizadas. Por ello inferimos que las muestras preparadas por solución poseen una estructura de reticulación diferente, menos elástica que las preparadas mecánicamente. Esto es acorde con la menor μ_{cTot} obtenidas, como se vio en la Figura 4 (b).

De los datos de la Figura 5 se obtuvo la temperatura de transición vítrea, T_g , como la temperatura a la cual se obtuvo la $\tan \delta_{max}$. Los valores para cada compuesto se grafican en la Figura 6. Para ambos métodos de preparación fue posible distinguir las T_g de ambas fases en el caso de mezclas cuya composición es mayoritariamente SBR.

En un trabajo anterior de nuestro grupo de investigación [8] basado en muestras de SBR con diferentes niveles de cura se observó que $\tan \delta_{max}$ se desplaza a menores temperaturas cuando menor es la reticulación. Para el caso del SBR sin vulcanizar se obtuvo $T_g = 119,5K$. En las mezclas aquí estudiadas no se logró distinguir las T_g de cada fase cuando la mezcla es minoritariamente SBR. Esto se debe a que la fase SBR está poco vulcanizada, por lo cual su valor de T_g estaría muy cercano a los 119K. Al observar en la Figura 5 (a) y (b) las curvas de las mezclas con poco SBR se puede ver que a esa temperatura domina el pico de la fase mayoritaria NR, con lo cual el pico SBR queda totalmente enmascarado por el del NR y no es posible distinguirlo. Aparentemente la distinción de las T_g de cada fase parece relacionarse con la reticulación. Si el SBR está muy subvulcanizado no se distinguen las 2 fases para esas composiciones.

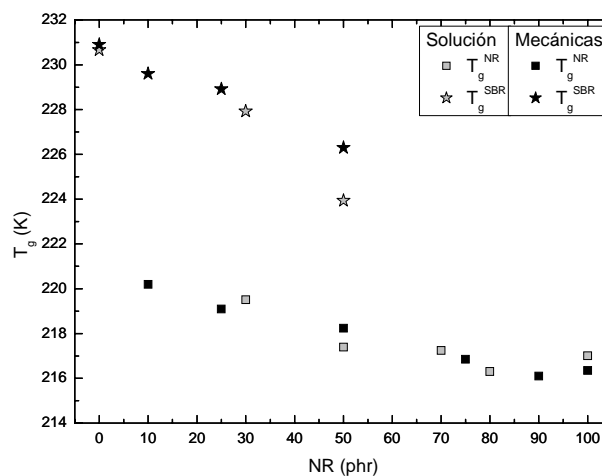


Figura 6. Valores de T_g de cada fase en función de la composición en la muestra, para cada método de fabricación.

Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las imágenes obtenidas mediante SEM revelaron que la microestructura es fuertemente dependiente del método de fabricación. Las figuras 7 (a), (b) y (c) muestran el comportamiento dinámico y la microestructura de mezclas de similar composición y diferente método de fabricación. Los huecos que se observan en las micrografías corresponden a la fase SBR no reticulada, la cual fue atacada químicamente. Para los tiempos de reticulación utilizados, en las mezclas con menor contenido de SBR dicha fase tiene un bajo grado de cura. Existe literatura acerca de migración de curativos del SBR hacia el NR durante el proceso de vulcanización [14], lo cual acentúa la subvulcanización de la fase SBR.

Por otro lado se observa que las muestras preparadas por solución no presentan huecos, por lo menos en la resolución empleada en las micrografías, lo cual habla de que el tamaño de los dominios es menor en las muestras por solución y de una mayor miscibilidad de las fases SBR y NR. De ésta manera también se explican

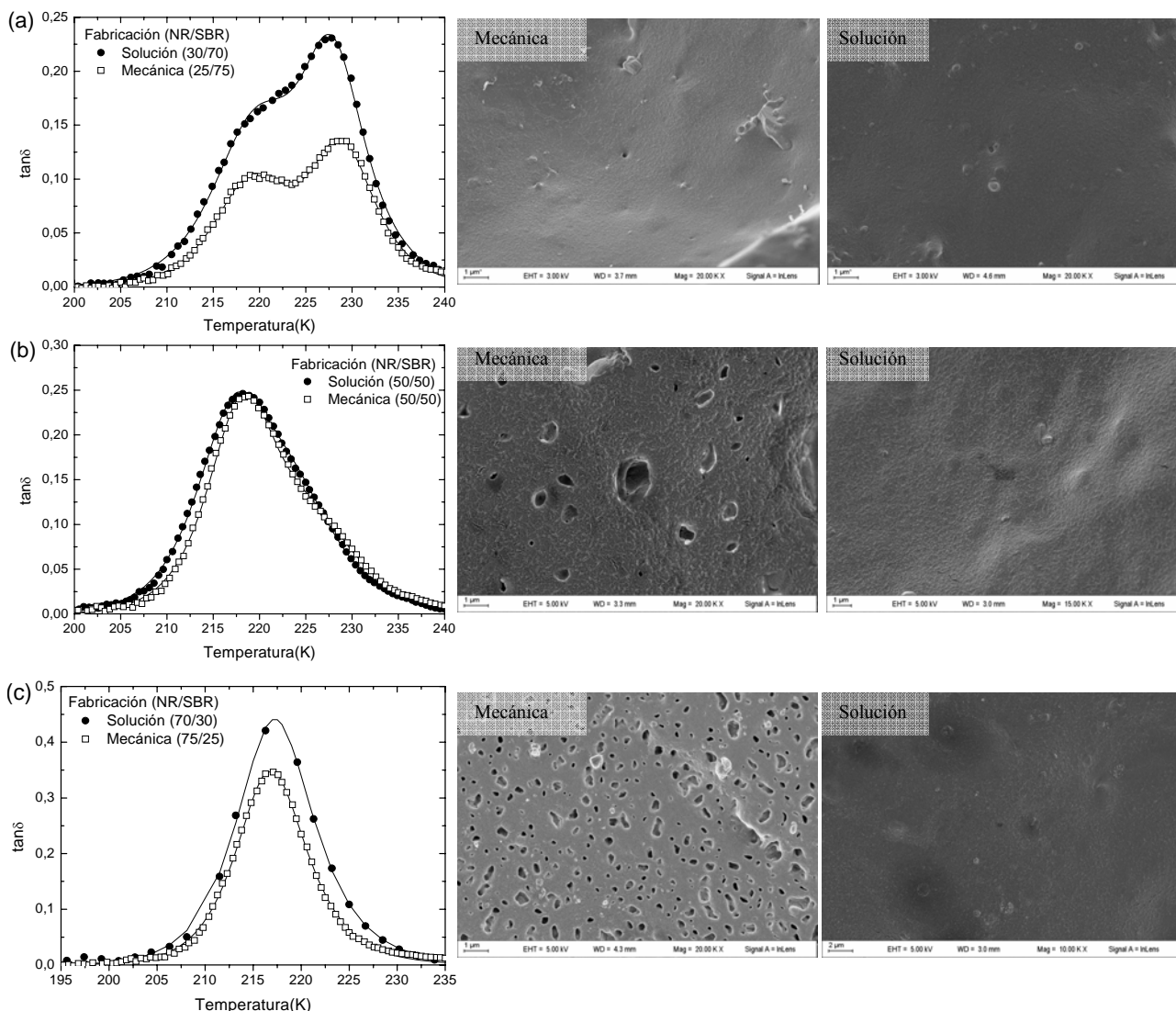


Figura 7. Comparación de las curvas dinámicas y micrografías SEM según el método de fabricación para diferentes composiciones: (a) Mecánica 25NR/75SBR y Solución 30NR/70SBR, (b) Mecánica y Solución 50NR/50SBR, (c) Mecánica 75NR/25SBR y Solución 70NR/30SBR.

las diferencias halladas en las curvas de $\tan \delta$ vs. temperatura, por ejemplo en la Figura 7 (a) donde se observa que en la mezcla mecánica los picos correspondientes a cada fase están más separados que el de la muestra preparada por solución, la cual se traduce en una mezcla más miscible.

Si bien se pueden definir dominios de NR y SBR en las mezclas mecánicas, no siempre es posible distinguir las T_g de cada fase, como es el caso de la Fig. 7 (c), donde la fase SBR está muy subvulcanizada. Esto reafirma el concepto de que no es posible distinguir la T_g^{SBR} por tener la fase SBR un bajo grado de cura, cuyo pico quedaría totalmente enmascarado con el del NR, como se explica en la sección anterior.

4. CONCLUSIONES

La forma de preparar la mezcla de SBR/NR previo al proceso de vulcanización a 433K influye fuertemente en las propiedades mecánicas de los compuestos vulcanizados. El grado de elasticidad estimado mediante el cálculo de $\Delta \tau$ muestra una degradación en el caso del material preparado por solución, que se debe no solamente

a la menor densidad de puentes global en la muestra, sino también (probablemente) a la menor contribución de los nudos topológicos (*entanglements*) preferentemente cuando la muestra es rica en NR.

De las propiedades dinámicas se concluye que la tangente de pérdida muestra una mayor miscibilidad para el caso de la fabricación por solución que en la fabricación mecánica. La observación por SEM revela que la fase SBR no muestra dominios en las mezclas preparadas por solución, lo cual indicaría o bien que éstos dominios son muy pequeños y/o existe una interpenetración de cadenas de NR y SBR. Esto lleva a una mayor miscibilidad de éstos dos elastómeros en esas condiciones de fabricación.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó gracias al Proyecto de Investigación de la Universidad de Buenos Aires 2006/2009 X808 y al Proyecto C297 de la Secretaría de Ciencia, Técnica y Posgrado de la Universidad Nacional de Cuyo. Los autores agradecen a la empresa FATE (Argentina) por los ensayos reométricos.

REFERENCIAS

1. M.A. Mansilla, A. Ghilarducci, H. Salva y A. J. Marzocca, "Influencia de la estructura de reticulación en las propiedades dinámicas de mezclas vulcanizadas de SBR/NR ricas en NR", Anales SAM/CONAMET, 2009, p. 1578-1583.
2. S. Gunasekaran, R.K. Natarajan y A. Kala, "FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives", Spectrochimica Acta Part A, Vol. 68 (2006), p. 323-330.
3. R. Joseph, K.E. George y D.J. Francis, "Studies of the cure characteristic and vulcanizate properties of 50/50 NR/SBR blend"; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 35 (1988), p.1003-1017.
4. P.J. Corish, "Elastomer blends", "Science and Technology of Rubber", ed. J.E. Mark, B. Erman y F.R. Eirich, 1994, Academic Press.
5. P. J. Flory, J. Rehner, "Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity"; Journal of Chemical Physics, Vol.11 (1943),p.512-520.
6. G. Kraus, "Degree of cure in filler-reinforced vulcanizates by the swelling method", Rubber Chemistry and Technology, Vol 30 (1957), 928-951.
7. A.J. Marzocca, "Evaluation of the polymer-solvent interaction parameter χ for the system cured styrene butadiene rubber and toluene" European Polymer Journal, Vol 43 (2007), 2682-2689
8. Ghilarducci, H. Salva y A.J. Marzocca, "About the activation energies of the main and secondary relaxations in cured styrene butadiene rubber"; Journal of Applied Polymer Science, Vol. 113 (2009), p.2361-2367.
9. S. George, K. Ninan, G. Groeninckx y S. Thomas, "Styrene-Butadiene Rubber/Natural Rubber Blends: Morphology, Transport Behavior, and Dynamic Mechanical and Mechanical Properties"; Journal Applied Polymer Science, Vol 78 (2000), p. 1280-1303.
10. J.E. Mark, "Physical properties of polymers Handbook"; 2° ed.; 2007, Springer
11. S. Chough y D. Chang, "Kinetics of Sulfur Vulcanization of NR, BR, SBR and their blends using a rheometer and DSC", Journal of Applied Polymer Science, Vol 61 (1996), 449-454.
12. A.J. Marzocca y S. Goyanes, "An analysis of the influence of the accelerator/sulfur ratio in the cure reaction and the Uniaxial stress-strain behavior of SBR", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 91 (2004), p.2601-2609.
13. S.Cerveny y A.J. Marzocca, "Analysis of variation of molecular parameters of natural rubber during vulcanization in conformational tube model", Journal of Applied Polymer Science, Vol. 66 (1997), p.1085-1092.
14. S. H. Chough y D. H. Chang, "Kinetic of sulfur vulcanization of NR, BR, SBR and their blends using a rheometer and DSC"; Journal of Applied Polymer Science, Vol.61 (1996), p. 449-454.