

Compuestos de Caucho Reforzado con Sistemas Híbridos

Resumen: El negro de humo es el refuerzo más utilizado de la industria del caucho. Debido a que se trata de un material derivado de la industria del petróleo, se prevé un aumento en el costo. El objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto de la adición de caolín y montmorillonita para formar un sistema híbrido de refuerzo sobre una matriz de SBR, y reducir el uso de negro de humo en las formulaciones de caucho. Se observa que la presencia de montmorillonita aumenta el alargamiento a la rotura, la tracción y el desgarre. El estudio por microscopía detecta un cambio morfológico que justifica la mejora en las propiedades mecánicas. La reología indica que los sistemas híbridos presentan mayor grado de entrecruzamiento. Por otra parte, la montmorillonita retrasa las reacciones de vulcanización, mientras que el caolín no influye en la cinética de curado.

Palabras Claves: Caucho SBR; Montmorillonita; Sistemas híbridos; Negro de humo..

Abstract: Carbon black is the most used additive in rubber industry. However the future shortage of petrochemical-based products could lead to an increase in costs. The aim of the present work is to study the effect of the addition of kaolin and montmorillonite to form a hybrid reinforcement system on a matrix of SBR, and reduce the use of carbon black in rubber formulations. Analyses show that the presence of montmorillonite increases elongation, tensile strength, and tear strength. Microscopy detects a morphological change which justifies the improvement in mechanical properties. Rheology indicates that hybrid systems have a higher degree of cross-linking. Moreover, montmorillonite retards vulcanization reactions while kaolin does not affect the curing kinetics.

Keywords: SBR Rubber; Montmorillonite; Hybride system; Carbon Black.

Marcelo Pelerelegui⁽¹⁾, Matías Crisnejo⁽¹⁾, Ignacio Valdez⁽¹⁾, Alejandro Bacigalupe⁽¹⁾, Carlos Leszman⁽²⁾, Rosa Torres⁽³⁾, Mariano Escobar^(1,2,4)

⁽¹⁾Centro de Caucho – INTI, Av. Gral Paz 5445, San Martín, Buenos Aires, Argentina.

⁽²⁾Universidad Nacional del Oeste, Belgrano 369, San Antonio de Padua, Buenos Aires, Argentina.

⁽³⁾CETMIC – CONICET, Cno. Centenario y 506, Gonnet (La Plata) – ARGENTINA.

⁽⁴⁾CONICET.

Mail: mescobar@inti.gob.ar

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

El negro de humo (NH) es el material reforzante más importante que se utiliza en la industria del caucho. Cerca del 90% de la producción mundial de negro de humo se utiliza en la industria del neumático, en la que cumple funciones de mejorar la resistencia al desgarre, módulo y resistencia al desgaste de los neumáticos.

Debido a que las previsiones de reservas de petróleo indican que van en disminución, y el negro de humo proviene de esta industria, se prevé un aumento del costo de estos insumos. Otras dos desventajas que posee este material reforzante son: i) la preparación y procesamiento de negro de humo conlleva riesgos a la salud, ya que es un material carcinógeno, y daña el tracto respiratorio debido a su alto contenido de hidrocarburos policíclicos aromáticos, ii) imparte una coloración negra a la matriz elastomérica.

En las últimas décadas, se realizaron varios trabajos de investigación en los que se estudian sistemas híbridos de refuerzo (Praveen et al, (2008), Rajasekar et al, (2012)). Los sistemas híbridos incluyen NH y una arcilla, en general. Los mayores esfuerzos se orientan a alcanzar un alto grado de dispersión de los agregados de arcilla en la matriz polimérica, lo cual puede conducir a grandes áreas superficiales. Es importante tener en cuenta dos aspectos a la hora de considerar materiales compuestos con arcillas. El primero involucra la compatibilidad entre el polímero y la nanoarcilla, y la segunda es la dispersión en la matriz.

El caolín (K) es un mineral no renovable, es un silicato de aluminio hidratado, producto de la descomposición de rocas feldespáticas, principalmente. El caolín es la arcilla en la que predomina el mineral caolinita; de color blanco, aunque puede tener diversos colores debido a las impurezas; brillo generalmente terroso mate; es higroscópico (absorbe agua); su plasticidad es de baja a moderada.

La montmorillonita (MMT) es un mineral del grupo de los Silicatos, subgrupo filosilicatos y dentro de ellos pertenece a las llamadas Arcillas. Es un hidroxisilicato de Magnesio y Aluminio, con otros posibles elementos.

El objetivo del presente trabajo es estudiar el efecto de la adición de K y MMT para formar un sistema híbrido de refuerzo junto con NH sobre una matriz de SBR.

La motivación del presente trabajo es el reemplazo parcial del NH, que posee un costo de U\$S 2.5 / kg, por una arcilla natural, que es muy abundante en nuestro país y de muy bajo costo (U\$S 0.25 / kg).

METODOLOGÍA

Materiales

La matriz empleada es un caucho de estireno butadieno comercial (SBR-1502). El negro de humo (NH) utilizado como refuerzo es NH-330.

El caolín (designado en las tablas con la letra K) es de tipo comercial, utilizado en la industria del caucho. La montmorillonita empleada es del tipo sódica proveniente de la zona de La Pampa al sur del país. Las proporciones consideradas se miden en partes por cien de SBR (phr) para el caucho formulado.

Preparación del Compuesto

	Contenido (phr)
SBR-1502	100
NH-330	X
Arcilla	Y
Ácido Esteárico	2
Óxido De zinc	3
Aceite aromático	15
CBS	1.8
TMTD	0.8
Azufre	2.5

Tabla 1. Composición de los compuestos de caucho.

Todos los componentes se mezclaron en una mezcladora de cilindros abierta BLERE LV Tipo 1A20B (código interno M0004).

Se determinó el tiempo de vulcanización en un reómetro MDR 2000 de Alpha Technology (Metodología: Norma ASTM D 5289-12), a 160°C durante 30 minutos. Se colocó la mezcla en el molde de una prensa de moldeo FAMAQ-S Modelo PHB-100 (código interno P0014) (Metodología Norma ASTM D 3182-15) aplicando una presión de 100 kg/cm² a una temperatura de 160 °C. Una vez vulcanizado el material se procedió a su caracterización. La variable de estudio fue la relación entre el contenido de NH y Arcilla. La Tabla 2 presenta la designación de las muestras y su composición.

	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11
NH	40	-	-	40	40	40	40	40	20	20	20
K	-	30	-	30	-	-	-	-	-	-	-
MMT	-	-	30	-	30	10	20	50	10	20	50

Tabla 2. Designación de muestras y su composición.

Caracterización

Se caracterizaron los compuestos a través de ensayo de tracción (ASTM D412), resistencia al desgarre (ASTM D624), Dureza shore A (ASTM D2240).

La morfología de los compuestos fue estudiada a través de microscopía electrónica de barrido. Las muestras se prepararon de dos maneras distintas: por un lado, se observó la zona de la probeta donde se produjo la rotura por tracción y, por otro lado, se indujo una fractura del tipo criogénica sumergiendo las probetas en nitrógeno líquido por 20 minutos, y se fracturó de forma frágil.

METODOLOGÍA

Propiedades Mecánicas

Las características de Tracción son, junto con la dureza, las que con mayor frecuencia se incluyen en las especificaciones tanto de cauchos sintéticos como naturales. Para medir la tracción de un elastómero, se utiliza un dinamómetro, sujetando cada extremo de la muestra (probeta de forma halterio) y luego se procede a estirarla a velocidad constante, hasta su rotura. La tensión requerida para romper la muestra representa la resistencia a la tracción del material.

La Tabla 3 presenta las propiedades mecánicas de las muestras conteniendo 30 phr de los distintos tipos de arcillas, con y sin NH.

Comparando los valores de la resistencia a la tracción de las muestras con un solo sistema de refuerzo (M1-M3), se observa que el NH es mucho más eficiente en la transferencia de carga, y por ende, en su acción reforzante. En el caso de las muestras M2 y M3 la resistencia a la tracción alcanza un valor no superior a 2 MPa. Hamer y Park (1999) atribuye el aumento de la resistencia a la tracción en la muestra que contiene NH a la capacidad de disipación de energía “no catastrófica” asociada con el deslizamiento en la interface caucho/refuerzo y un aumento en la uniformidad en la distribución de carga por parte de las cadenas poliméricas.

Comparando los valores de alargamiento a la rotura de todas las muestras, queda claro que la presencia de MMT aumenta significativamente el alargamiento, independientemente de si hay un sistema simple o doble de refuerzo. La muestra M3 posee un alargamiento del 50% más alto que la muestra de referencia, y la M5 aumenta un 100% respecto de la referencia. Estos resultados siguen la misma tendencia que los encontrados por otros

autores (Praveen et al, 2009). Esto claramente se debe a que la inclusión de MMT provee mecanismos adicionales para la restitución elástica, antes de llegar a la tensión de rotura. Es evidente que la presencia de NH en el alargamiento a la rotura tiene un efecto de segundo orden.

Adicionalmente, la Tabla 3 presentan los valores de módulo al 300%, resistencia al desgarre y dureza Shore A de las muestras M1 a M5. Comparando los resultados de módulo al 300% de las muestras con un solo sistema de refuerzo, se ve claramente que el NH es mucho más efectivo como agente reforzante, llegando a un valor cerca del 10% para aquellos sistemas reforzados con arcillas respecto de aquel con NH. De los tipos de arcillas, la MMT es el menos efectivo. Respecto a la resistencia al desgarre, los resultados siguen la misma tendencia que la resistencia a la tracción: en los compuestos híbridos, aquel que contiene MMT es más efectivo a la hora del refuerzo. La Dureza shore A es la propiedad que menos es sensible al sistema de refuerzo. Los sistemas que solo poseen arcillas tiene un valor solo un 20 % menor respecto de aquellos sistemas que contienen NH.

Al comparar los valores de las muestras M1, M2 y M3, resulta evidente la importancia del NH tanto en la resistencia al desgarre como en la dureza. A su vez, comparando M1, M4 y M5 se concluye que la adición de distintos tipos de arcillas no presenta un efecto significativo sobre estas propiedades.

	M1	M2	M3	M4	M5
Módulo al 300 % [MPa]	11.3	1.8	1.2	9.9	5.4
Resistencia a la tracción [MPa]	13.8	2.1	1.6	16.8	17.5
Alargamiento a la rotura [%]	348	335	479	424	634
Resistencia al desgarre [KN/m]	42.4	12.6	11.9	40.2	43.5
Dureza Shore A	63	48	44	66	63

Tabla 3. Valores de Resistencia al Desgarre y Dureza de las muestras M1 a M5.

A partir de los ensayos realizados, se observa que la presencia de MMT en una proporción fija mejora tanto en la elongación a la rotura como en la resistencia a la tracción. A continuación se presentan los resultados del efecto de variar la concentración de MMT, manteniendo la concentración de NH fija.

La tabla 4 resume las propiedades mecánicas de las muestras conteniendo distintas fracciones de MMT, la arcilla con mejores prestaciones descritas en la sección anterior del trabajo, con dos contenidos de NH (20 phr y 40 phr).

Respecto de las propiedades del ensayo de tracción, para un contenido de 40 phr de NH las mejores propiedades se obtienen con 30 phr de MMT. Para el caso de la muestra conteniendo 20 phr de NH, la mejor performance se obtiene con el mismo porcentaje de MMT (20 phr).

El mayor valor de módulo en las muestras conteniendo solo NH puede ser atribuido a la estructura en red que forma el NH, el cual previene el deslizamiento de las macromoléculas debido a la oclusión de las cadenas elastoméricas dentro de la estructura del NH (Gal et al.2005). Cuando hay arcillas presentes ocurren dos efectos en simultáneo: por un lado, el efecto de la estructura en red del NH se ve influenciado por la presencia de partículas de arcillas (K y MMT); por otro lado, las moléculas poliméricas que se intercalan en las galerías de las arcillas presentes, al no estar unida covalentemente, permite su deslizamiento y esa es la razón por la que disminuye el módulo elástico junto con la mayor elongación a la rotura a medida que aumenta la fracción de MMT. Esta tendencia se observa hasta un contenido de 30 phr de MMT; más allá de este valor probablemente la aglomeración de la arcilla es la responsable de que descienda tanto el valor de la resistencia a la tracción como la elongación a la rotura.

La mayor resistencia a la tracción le corresponde a la muestra que contiene 40 phr de NH y 30 phr de MMT. Esto sugiere un efecto sinérgico entre el NH y MMT [Maity et al., 2005]. El arreglo laminar de la MMT permite el deslizamiento de las cadenas poliméricas, por lo que previene la rotura de las moléculas a mayores deformaciones, mientras que el caucho ligado en la estructura del negro de humo contribuye a la resistencia a la tracción. Es importante mencionar aquí que la elongación a la rotura de los compuestos híbridos es mayor que la de aquellos que poseen un solo sistema de refuerzo (M1 a M3).

	40 phr NH					20 phr NH		
	M1 (0 phr)	M6 (10 phr)	M7 (20 phr)	M5 (30 phr)	M8 (50 phr)	M9 (10 phr)	M10 (20 phr)	M11 (50 phr)
Contenido de MMT								
Módulo al 300 % [MPa]	11.3	8.2	5.7	5.4	4.9	2.5	1.9	1.8
Resistencia a la tracción [MPa]	13.8	15.15	15.83	17.5	13.9	9.27	9.8	5.6
Alargamiento a la rotura [%]	348	459	592	634	604	610	696	662
Resistencia al desgarre [KN/m]	42.3	45.26	44.13	43.5	41.9	27.3	25.6	26.7
Dureza Shore A	63	61	62	63	66	50	50	55

Tabla 4. Propiedades Mecánicas de las muestras M5 a M11.

Caracterización Morfológica

La Figura 1 muestra la morfología de los distintos agentes reforzantes antes de ser incluidos en la matriz de SBR. Se observa claramente que el negro de humo posee un tamaño inicial varias veces mayor que los dos tipos de arcillas, caolín y montmorillonita. Respecto a la geometría de cada uno de ellos, el NH presenta una geometría más bien esférica. Para caracterizar a las arcillas es necesario recurrir a imagen con magnificaciones mayores para sacar alguna conclusión: el caolín presenta una forma irregular y la MMT tiene un aspecto tipo laja.

La Figura 2 presenta la superficie de fractura de los compuestos M1 (que contiene solo NH como reforzante), M4 (que contiene K y NH como reforzantes) y

M5 (que contiene MMT y NH como reforzantes). De acuerdo a lo expuesto en la Tabla 3, las muestras M4 y M5 presentaron una mayor resistencia a la tracción y elongación a la rotura. Esto se puede relacionar con las imágenes de menor magnificación (A, C y E), en las que claramente se ve que en las dos últimas, correspondientes a M4 y M5, presenta una superficie de rotura más irregular, con distintos planos de fractura. A medida que avanza el frente de fractura, el cambio de plano de fractura (debido a la presencia de las arcillas que actúan como refuerzo) es un proceso que consume energía. Esto justifica el hecho de que estas dos muestras poseen mejores propiedades mecánicas.

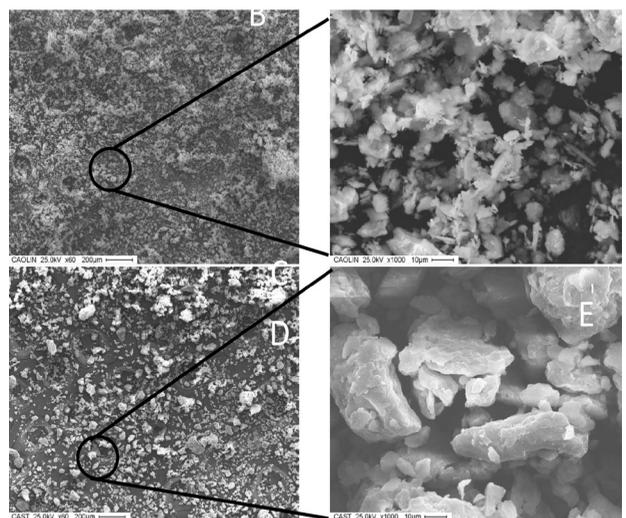
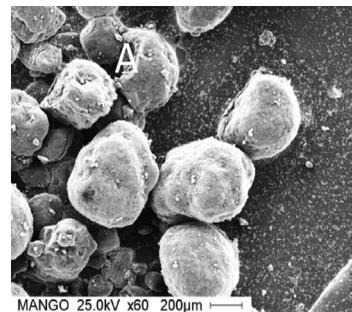


Figura 1. Micrografías SEM de los distintos agentes reforzantes antes de ser incluidos en la matriz polimérica. A) Negro de humo; B) y C) Caolín, D) y E) Montmorillonita.

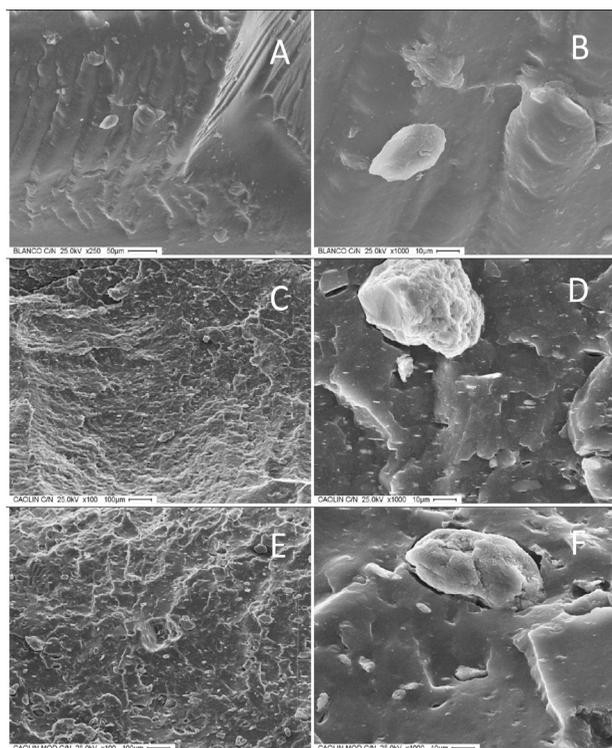


Figura 2. Micrografías SEM de la superficie de fractura (bajo Nitrógeno líquido) de los compuestos M1 (A y B), M4 (C y D) y M5 (E y F).

Respecto a las imágenes de mayor magnificación (B, D y F) de la Figura 2, se puede apreciar que estas dos últimas, correspondientes a las muestras M4 y M5, la distribución y dispersión homogénea tanto de K como de MMT, respectivamente. Respecto de la distribución, claramente existe una orientación preferencial de ambos tipos de partículas producto del proceso de mezclado en el molino. A su vez, al comparar la Fig 1.A con la Fig 2.A, se observan micropartículas de NH que, luego del proceso de mezclado en el molino, reducen notablemente su tamaño final. Por otra parte, es sabido que cuando un caucho se mezcla con NH en un molino, una gran proporción del caucho se vuelve insoluble. A esta parte insoluble se la denomina caucho ligado, y su proporción tiende a aumentar con

el tiempo. La cantidad de caucho ligado generalmente representa entre 30 y 60 % del peso de negro de humo.

Características del Curado

La Tabla 5 presenta los valores de las características de curado de los compuestos que contienen distintos tipos de arcillas, con y sin NH (M1 a M5). Se observa que las muestras que contienen ambos tipos de partículas reforzantes (M4 y M5) presentan los mayores valores de torque máximo, que generalmente depende de dos parámetros: el grado de entrecruzamiento y el refuerzo de las partículas en la matriz polimérica (Rajasekar et al., 2012).

Para mayor claridad, se presenta en la Figura 3 la cinética de vulcanización, en la que en el eje de ordenadas se presenta el tiempo necesario para alcanzar distintos grados de entrecruzamiento, representado en abscisas por TS, T50 y T90. Se observa que las muestras que contienen MMT (M3 y M5) presentan una mayor pendiente más allá del T50, por lo que requiere un mayor tiempo para llegar al 90% del torque máximo. Este indica que la MMT retrasa las reacciones de vulcanización. La presencia de Caolín parece no influir en la cinética de vulcanización, lo cual se deduce a partir de que los segmentos en los intervalos TS-T50 y T50-T90 para las muestras M1, M2 y M4 son paralelos entre sí.

	M1	M2	M3	M4	M5
Torque máximo (dNm)	18.1	10.4	7.2	18.8	19.4
T _s (min)	3.0	4.5	2.5	2.3	1.3
T ₅₀ (min)	4.2	5.6	5.1	3.3	3.3
T ₉₀ (min)	6.8	9.3	13.7	5.7	9.6

Tabla 5. Características de curado de los compuestos M1 a M5.

La Tabla 6 resume las características de curado de las muestras conteniendo distintas fracciones de MMT, con dos contenidos de NH (20 phr y 40 phr).

Se observa claramente que el mayor valor de torque máximo corresponde a la muestra que contiene solo NH (M1), con 18.1 dNm, excepto por la muestra M5, en la que está presente además de 40 phr de NH, 30 phr de MMT, la que adquiere un valor de 19.4 dNm. Al igual que en la sección anterior del presente trabajo, queda claro que para esta concentración existe un efecto sinérgico entre ambos tipos de refuerzo.

En la Figura 4 se presenta la cinética de vulcanización de las muestras que contienen 40 phr de NH y varias fracciones de MMT. Se observa claramente que a medida que aumenta la concentración de MMT aumenta la pendiente de los segmentos de los tramos TS-T50 y T50-T90. Esto indica que la cinética de vulcanización es más lenta con el aumento de la concentración de MMT. Considerando que la MMT es un alúmino-silicato es muy probable que ocurra el mismo fenómeno que pasa con el agregado de Sílice como refuerzo, que produce una acidificación del medio y, por ende, afecta en forma negativa la cinética de vulcanización.

Contenido de MMT	40 phr NH					20 phr NH		
	M1 (0 phr)	M6 (10 phr)	M7 (20 phr)	M5 (30 phr)	M8 (50 phr)	M9 (10 phr)	M10 (20 phr)	M11 (50 phr)
Torque máximo (dNm)	18.1	15.0	14.0	19.4	14.2	9.6	8.6	8.8
T _s (min)	3.0	2.4	1.9	1.3	2.1	3.2	3.8	4.2
T ₅₀ (min)	4.2	3.5	3.7	3.3	8.5	4.6	7.5	13.0
T ₉₀ (min)	6.8	6.4	8.4	9.6	25.2	8.2	17.2	32.2

Tabla 6. Características de curado de los compuestos M5 a M11.

CONCLUSIONES

Se estudiaron diferentes sistemas con el objetivo de utilizar arcillas, del tipo caolín y montmorillonita, como reemplazo del negro de humo en materiales de caucho del tipo SBR. A partir de los ensayos realizados se

observa que la presencia de montmorillonita aumenta significativamente el alargamiento a la rotura, independientemente de si hay un sistema simple o doble de refuerzo. Por otra parte, la adición de montmorillonita en sistemas con negro de humo mejora levemente la resistencia a la tracción y al desgarre.

El estudio morfológico indica una superficie de fractura irregular, y distintos planos de fractura, para muestras con arcillas. Estos cambios en la morfología justificarían la mejora en las propiedades de resistencia a la tracción y elongación a la rotura.

El estudio reológico indica que los sistemas híbridos (negro de humo con caolín, y negro de humo con montmorillonita) presentan los mayores valores de torque máximo, que está relacionado con el grado de entrecruzamiento y el refuerzo de las partículas en la matriz polimérica. Por otra parte, se observa que la presencia de montmorillonita retrasa las reacciones de vulcanización, mientras que la presencia de caolín parece no influir en la cinética de curado.

En todos los ensayos, la arcilla del tipo montmorillonita presenta mejores resultados que el caolín, y fue seleccionado en sistemas con diferentes porcentajes de negro de humo. Respecto de las propiedades del ensayo de tracción, para un contenido de 40 phr de negro de humo las mejores propiedades se obtuvieron con 30 phr de montmorillonita. Mientras que para el caso de la muestra conteniendo 20 phr de negro de humo, la mejor performance se obtiene con 20 phr de arcilla. Estos resultados sugieren un efecto sinérgico entre ambos refuerzos. Por otra parte, los estudios reológicos demuestran que, para muestras con 40 phr de negro de humo, la cinética de vulcanización es más lenta con el aumento de la concentración de arcilla debido una acidificación del medio.

REFERENCIAS

Gal, A., Yang, X., Klüppel, M. (2005). Evaluation of sliding friction and contact mechanics of elastomers based on dynamic-mechanical analysis. *J Chem Phys*, 123, 014704.

Hamed, G., Park B. (1999). The mechanism of carbon black reinforcement of SBR and NR vulcanizates. *Rubber Chemistry and Technology*, 72, 946-959.

Maity, M., Sadhu, S., Bhowmick, A. (2005). Effect of carbon black on properties of rubber nano-composites. *J Appl Polym Sci*, 96, 443-51.

Praveen, S., Chattopadhyay, P., Albert, P., Dalvi, V., Chakraborty, B., Chattopadhyay, S. (2009). Synergistic effect of carbon black and nanoclay fillers in styrene butadiene rubber matrix: Development of dual structure. *Composites: Part A*, 40, 309-316.

Rajasekar, R., Nayak, G., Malas, A., Das, C. (2012). Development of compatibilized SBR and EPR nanocomposites containing dual filler system. *Materials and Design*, 35, 878-885.