

RELACIÓN ENTRE EL CALOR DE VULCANIZACIÓN Y LA DENSIDAD DE ENTRECruzAMIENTO DE MEZCLAS REFORZADAS DE CAUCHO NATURAL COLOMBIANO Y CAUCHO ESTIRENO BUTADIENO (NR-SBR)

William Urrego^{1}, Mónica Álvarez²*

1: Estudiante de maestría en ingeniería, Universidad EAFIT. Medellín, Colombia

2: Profesor titular. Grupo de Investigación en Materiales de ingeniería, Universidad EAFIT. Medellín, Colombia

*Contacto: wurrego@eafit.edu.co

RESUMEN

Los compuestos elaborados a partir de mezclas de caucho natural (NR) y caucho estireno-butadieno (SBR) presentan excelentes características físico-mecánicas que los hace apropiados para ser utilizados en aplicaciones de alta exigencia como es el caso de los neumáticos; estas propiedades están directamente relacionadas con su estructura química, la cual es formada durante la reacción de entrecruzamiento en el proceso de vulcanización. Se prepararon mezclas reforzadas de NR Colombiano, SBR, azufre y TBBS, cumpliendo la relación acelerante/azufre establecida para un sistema de cura convencional. Se encontraron los tiempos óptimos de cura y los valores de torque máximos alcanzados en el proceso de vulcanización mediante reometrías de vulcanización. Los termogramas obtenidos por DSC muestran un calor de vulcanización mayor para las mezclas con altos contenidos de SBR. Se analizó el contenido de cenizas de las mezclas mediante análisis termogravimétrico (TGA), este valor fue utilizado en el cálculo de la densidad de entrecruzamiento. La densidad de la red entrecruzada se evaluó a partir del estudio de las mezclas mediante el hinchamiento en tolueno empleando la teoría elástica de Flory y Rehner y la teoría termodinámica de soluciones descrita por Flory y Huggins; se evidenció entonces un aumento en la densidad de entrecruzamiento con la disminución del contenido de caucho NR en las mezclas.

Palabras Clave: *Vulcanización, Densidad de Entrecruzamiento, Mezcla de elastómeros, Análisis térmico.*

ABSTRACT

Blends made from Colombian Natural Rubber (NR) and styrene butadiene rubber (SBR) was prepared, the accelerator/sulfur ratio was established for a conventional cure system. It was found during the cure process an optimum cure time and a maximum torque values by rheometer curves. All the DSC thermograms showed a higher vulcanizing heat for the blends with a high content of SBR. The density of the crosslinked network is evaluated by two steps, In the first one, was used toluene swelling elastic theory of Flory and Rehner and, in the second one, using the Flory and Huggins theory. It was found an increase in the crosslinking density with decreasing content of NR in the rubber mixtures.

Key words: *Vulcanization, Density Crosslinking, Elastomeric blends, Thermal analysis*

1 INTRODUCCIÓN

Las mezclas de caucho natural (NR) y caucho estireno butadieno (SBR) son interesantes tanto en el área de investigación como en la industria, su versatilidad en diseño y en propiedades permiten emplear dichas mezclas en compuestos de alta sollicitación como lo son los neumáticos [1]. La fabricación de piezas de caucho generalmente involucra el mezclado de compuestos no vulcanizados, este proceso es un factor crítico que influirá en las propiedades finales del producto [2]. Un elastómero sin vulcanizar tiene pobres propiedades fisicoquímicas, limitando al material para ser aprovechado comercialmente; por lo tanto, el proceso de vulcanización es el que influirá directamente en la resistencia mecánica y térmica del material a partir de la generación de un grado de entrecruzamiento en la estructura del elastómero, este proceso depende principalmente de la formulación y de las condiciones de temperatura y de tiempo [3-5]. El tiempo de vulcanización de un compuesto de caucho se puede determinar a partir de una reometría de vulcanización isotérmica, la cual se realiza según la norma ASTM D5289 [5].

Un método comúnmente empleado para evaluar la densidad o el grado de entrecruzamiento de un compuesto elastomérico es el hinchamiento en solventes; esta técnica basa su principio en la elasticidad y la mecánica estadística de las redes poliméricas entrecruzadas, además de la termodinámica de soluciones [6-8]; una de las teorías más aceptadas para estimar la densidad de puentes en una red elastomérica mediante el hinchamiento en solventes es la de Flory y Rehner [6,7,9]. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es empleada en elastómeros o en compuestos elastoméricos con el fin de evaluar la temperatura de transición vítrea y el calor generado por la reacción de vulcanización, la cual es de carácter exotérmica [10].

2 MATERIALES Y MÉTODOS

Se fabricaron 5 compuestos de caucho natural (NR) mezclado con caucho Estireno-Butadieno (SBR) reforzados con negro de humo, las proporciones de cada uno de los elastómeros y los diferentes aditivos empleados en la fabricación de los compuestos son mostrados en la tabla 1, las proporciones de los aditivos fueron las mismas para todas las mezclas.

Tabla 1. Proporción de elastómeros base en las 5 mezclas elaboradas y aditivos utilizados.

| Composición | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | Aditivos | PHR |
|--------------------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------------------|------------|
| NR | 0 | 25 | 50 | 75 | 100 | Óxido de Zinc | 5,00 |
| SBR | 100 | 75 | 50 | 25 | 0 | Azufre | 2,25 |
| | | | | | | ÁcidoEsteárico | 2,00 |
| | | | | | | Negro de Humo | 35,00 |
| | | | | | | TBBS | 0,70 |

Los materiales fueron mezclados con un sistema de vulcanización convencional en un reómetro de torque (HaakeRheomix 3000 OS) usando rotores tipo Banbury, en el proceso de mezclado se mantuvo un adecuado control de la temperatura de la cámara del reómetro mediante el uso de un baño termoestático con el fin de evitar la prevulcanización de los compuestos.

Los compuestos mezclados con el sistema de vulcanización y con las diferentes proporciones de los elastómeros base fueron llevados a un reómetro de vulcanización para evaluar los tiempos óptimos de cura. Los compuestos fueron vulcanizados durante el t_{90} reportado por el ensayo. Mediante DSC se evaluaron las T_g y el calor generado durante la reacción de vulcanización, el proceso fue llevado a cabo en un calorímetro $Q 200$ de *TA Instruments* aplicando una rampa de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{minuto}$ desde una temperatura de -90°C hasta temperatura ambiente y aplicando una rampa de calentamiento de $20^\circ\text{C}/\text{min.}$ desde temperatura ambiente hasta 250°C con el fin de establecer los intervalos de temperatura donde ocurre la reacción exotérmica de vulcanización. Se evaluó la estabilidad térmica de los elastómeros presentes en las mezclas y la proporción de cenizas con ensayos termogravimétricos (TGA). La fracción sol-gel de las mezclas fue evaluada mediante tratamiento químico con piridina junto con una posterior extracción acetónica, según procedimiento establecido por Cunneen y Russell [7, 11], la relación utilizada para el cálculo se describe en la ecuación 1.

$$w_s = \left(1 - \frac{P_i}{P_o}\right) \cdot 100 \quad (1)$$

Donde w_s es la fracción sol de la mezcla, P_o y P_i es el peso de la muestra antes y después del tratamiento químico respectivamente. Para la obtención del peso molecular de la red entrecruzada M_{cs} se emplean parámetros obtenidos a partir del ensayo de hinchamiento aplicando la teoría elástica propuesta por Flory-Rehner; el parámetro de interacción de Flory-Huggins χ correspondiente a los sistemas NR y SBR con tolueno (solvente empleado en el proceso de hinchamiento) es dependiente de la fracción de volumen del polímero en el máximo grado de hinchamiento v_{2m} , este parámetro fue calculado a partir de las relaciones establecidas por Kraus [12] para el sistema NR-tolueno y por Marzocca para el sistema SBR-tolueno [9].

Para el cálculo del peso molecular de la red entrecruzada, se utiliza la ecuación 2:

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

Este peso molecular determinará finalmente la densidad de puentes formados en la red entrecruzada ya que se relaciona de manera inversa como se muestra en la ecuación 3.

$$\mu_{cs} = \frac{\rho}{2} \left(\frac{1}{M_{cs}} - \frac{1}{M_n} \right) \quad (3)$$

Donde M_n es el peso molecular del elastómero.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Proceso de mezclado

El comportamiento en la primera zona del proceso, relacionado con la masticación de los materiales, fue similar para todas las mezclas y para el caucho SBR. Sin embargo no lo fue para el caucho natural, el cual alcanzó un mayor torque al inicio del proceso. En la segunda zona, el procesamiento fue similar para las diferentes mezclas y para los cauchos puros, en esta zona se incorporaron los diferentes sistemas de vulcanización. Finalmente, en la tercera zona, se adicionó el refuerzo y se mezcló el compuesto durante 4 minutos. El SBR presentó un mayor torque al incorporar el negro de humo.

3.2 Evaluación del tiempo de vulcanización

En la Tabla 2 se muestran los valores de los torques máximos alcanzados en la reometría de vulcanización para cada una de las mezclas, también se reportan los “T90” que corresponden a los tiempos utilizados en el proceso de vulcanización de las probetas utilizadas en la evaluación de la densidad de entrecruzamiento.

Tabla 2. T90 y torque máximo alcanzado durante la reometría de vulcanización.

| Mezcla | Torque (dNm) | T90 (min:sec) |
|---------------------|---------------------|----------------------|
| SBR | 1,47 | 12:51 |
| 75 SBR 25 NR | 2,38 | 12:37 |
| 50 SBR 50 NR | 3,27 | 9:24 |
| 25 SBR 75 NR | 4,09 | 6:49 |
| NR | 4,78 | 4:00 |

3.3 Análisis térmico

3.3.1 Temperatura de transición vítrea

Se analizaron las temperaturas de transición vítrea de los elastómeros por separado y de las mezclas. En todas las mezclas se observaron tanto la Tg del caucho natural como la Tg del caucho Estireno-Butadieno, la señal de cada transición térmica fue observada en proporción al contenido de cada componente en la mezcla. En todos los casos la Tg cercana a -59°C corresponde al caucho natural, mientras la Tg cercana a -49°C corresponde al SBR.

3.3.2 Calor de Vulcanización

Se analizaron los calores de vulcanización de las diferentes mezclas y de los elastómeros por separado mediante DSC. El caucho SBR presentó el mayor valor en el calor de vulcanización, mientras el caucho natural presentó el menor valor; estos resultados podrían relacionarse cualitativamente con la formación de la red entrecruzada de las diferentes mezclas.

En la tabla 3 se muestran los valores de los calores de vulcanización evaluados para cada mezcla.

Tabla 3. Calor de vulcanización de los diferentes compuestos

| Relación(SBR/NR) | Calor de Vulcanización (J/g) |
|------------------|------------------------------|
| 100/0 | 18.28 |
| 75/25 | 16.99 |
| 50/50 | 13.00 |
| 25/75 | 14.51 |
| 0/100 | 14.44 |

3.4 Evaluación de la red entrecruzada

Al evaluar la fracción sol de los compuestos se encontró que al aumentar el contenido de NR en las mezclas disminuye el contenido de la fracción sol o fracción soluble que está directamente relacionada con la red no entrecruzada del compuesto, como se observa en la figura 1.

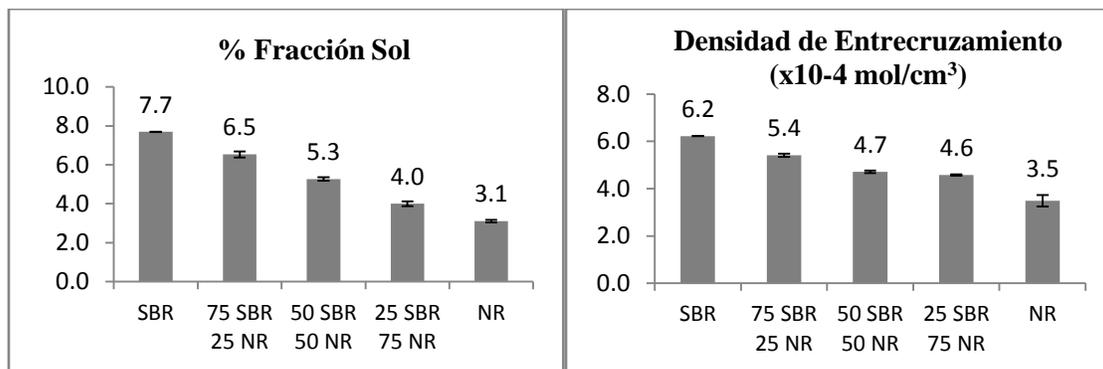


Figura 1. Fracción sol y densidad de entrecruzamiento de los diferentes compuestos.

La densidad de entrecruzamiento mostró un comportamiento similar al calor de vulcanización evaluado por DSC; los compuestos con mayor proporción de SBR presentaron una mayor densidad de entrecruzamiento al igual que generaron un mayor calor durante la reacción de vulcanización, calor medido mediante calorimetría de barrido diferencial.

4 CONCLUSIONES

La formulación en mezclas de elastómeros al igual que el comportamiento reológico durante el mezclado y la caracterización de los tiempos óptimos de vulcanización son factores críticos que deben conocerse antes de establecer cualquier otra caracterización fisicoquímica en este tipo de compuestos. La evaluación del grado de entrecruzamiento mediante hinchamiento por solventes, permitió encontrar que la mayor formación de puentes de azufre durante el proceso de vulcanización se presentó en el compuesto con 100% de SBR y a medida que se adicionó NR se notó una reducción en la formación de puentes que se vio reflejado en la disminución en la medida de la densidad de entrecruzamiento. La evaluación calorimétrica reflejó el mismo comportamiento durante el análisis del calor generado durante la reacción de vulcanización a excepción de la mezcla 50NR/50SBR. Estos resultados permiten establecer una relación entre el calor generado durante la reacción de vulcanización que se puede medir con el uso de técnicas calorimétricas y la densidad de entrecruzamiento medida por ensayos de hinchamiento, es decir,

el mayor calor generado se relaciona entonces con la mayor formación de puentes o puntos de entrecruzamiento en la red elastómera (mayor densidad de entrecruzamiento).

5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Castro, G., “Materiales y compuestos para la industria del neumático”, Departamento de Ingeniería Mecánica F.I.U.B.A., Diciembre 2008.
2. Wootthikanokkhan, J., Tunjongnawin, P., “Investigation of the effect of mixing schemes on cross-link distribution and tensile properties of natural-acrylic rubber blends”, *Polymer testing*, Vol. 22, pp. 305-312, 2003.
3. Mukhopadhyay, R., Sadhan K. De., “Effect of vulcanization temperature and vulcanization systems on the structure and properties of natural rubber vulcanizates”, *Polymer*, Vol. 18, pp. 1243-1249, 1977.
4. Fan, R.L., Zhang, Y., Li, F., Zhang, Y.X., Sun, K.; Fan, Y.Z., “Effect of high-temperature curing on the crosslink structures and dynamic mechanical properties of gum and N330-filled natural rubber vulcanizates”, *Polymer testing*, Vol. 20, pp. 925-936, 2001.
5. Marzocca, A.J.; Goyanes, S., “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, pp. 2601-2609, 2004.
6. Flory, P.J.; Rehner, J., “Statistical mechanics of crosslinked polymer networks II. Swelling”, *The Journal of Chemical Physics*, Vol 11, pp. 521, 1943.
7. Mansilla, M.A.; “Influencia de la microestructura en las propiedades mecánicas y térmicas de mezclas de caucho natural y caucho estireno butadieno”, Biblioteca Digital de la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Universidad de Buenos Aires, Argentina, www.digital.bl.fcen.uba.ar, 2012.
8. Igwe, I.O.; Ezeani, O.E, “Studies on the transport of aromatics solvents through filled natural rubber”, *International Journal of Polymer Science*, Vol. 2012, 2011.
9. Marzocca, A.J. “Evaluation of the polymer–solvent interaction parameter for the system cured styrene butadiene rubber and toluene” *European Polymer Journal*, Vol 43, pp. 2682-2689, 2007.
10. Peres, A.C., Lopes, L.M., Visconte, L.L., Nunes, R.C, “Uso de DSC na Determinação de Parâmetros de Vulcanização de Látex de Borracha Natural”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Vol. 16, No.1, pp. 61-65, 2006.
11. Cunneen, J.I. y Russell R.M. “Occurrence and Prevention of Changes in the Chemical Structure of Natural Rubber Tire Tread Vulcanizates during Service” *Rubber Chem. Technol.* Vol 43, pp. 1215, 1970.

12. Kraus, G. "Degree of cure in filler-reinforced vulcanizates by the swelling method" Rubber Chem, Technol, Vol. 30, No. 3, pp. 928-951, 1957.