

# COMPORTAMIENTO TÉRMICO EN MEZCLAS DE CAUCHO NATURAL Y CAUCHO ESTIRENO BUTADIENO. UN ESTUDIO MEDIANTE DSC.

## THERMAL BEHAVIOUR IN NATURAL RUBBER/STYRENE BUTADIENE RUBBER BLENDS. A STUDY USING DSC

M.A. Mansilla<sup>1,2,\*</sup>, L. Silva<sup>2,3</sup>, W. Salgueiro<sup>3,4</sup>, A. J. Marzocca<sup>1</sup>, A. Somoza<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> LPyMC, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, Ciudad Universitaria, Pabellón I, C1428EGA, Buenos Aires, Argentina

<sup>2</sup> Becario CONICET.

<sup>3</sup> IFIMAT, Facultad de Ciencias Exactas, UNCentro, Pinto 399, 7000 Tandil, Argentina

<sup>4</sup> Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires, Calle 526 entre 10 y 11, 1900, La Plata, Argentina

\*e-mail: mmansilla@df.uba.ar

Recibido 20/12/2011; aprobado 11/06/2012

Se presenta un estudio del comportamiento térmico de mezclas elastoméricas vulcanizadas de caucho natural (NR) y de caucho estireno-butadieno (SBR). Como técnica experimental se usó la calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se estudiaron 10 mezclas con diferentes composiciones NR/SBR, usando el sistema de cura azufre/acelerante TBBS, las cuales fueron vulcanizadas a 160°C durante un tiempo de cura óptimo el cual se determinó por ensayos reométricos. Además se midió una mezcla física de partes iguales de NR y SBR, previamente ambos elastómeros fueron vulcanizados usando el mismo procedimiento de cura. Las muestras se sometieron a un procedimiento de calentamiento/enfriamiento/calentamiento entre -90°C y 0°C a una tasa de 10°C/min. De los termogramas obtenidos se estimaron las temperaturas de transición vítrea,  $T_g$ , de cada fase en el compuesto y se analizó la variación de este parámetro con la composición. Con el objetivo de comparar los resultados con los de las mezclas curadas, usando la misma configuración experimental, se estudiaron muestras puras de NR y SBR no vulcanizadas y se analizó la influencia de la estructura del reticulado sobre la  $T_g$ . Sobre la base de los resultados obtenidos, se discute la influencia de la interfase generada en la mezcla entre el SBR y el NR.

Palabras claves: Caucho natural, caucho estireno butadieno, mezclas elastoméricas, calorimetría diferencial de barrido.

A study of the thermal behaviour of cured elastomeric blends of natural rubber (NR) and styrene butadiene rubber (SBR) is presented. Differential scanning calorimetry (DSC) was used as experimental technique. Blends with different compositions of NR/SBR were studied. The samples were prepared using the sulphur/accelerator TBBS cure system and they were vulcanized at 160 °C up to optimum time of cure determined by rheometrics tests. A physical mixture of two equal parts of NR and SBR previously vulcanized with the same cure system were measured too. The samples were tested with a heating/cooling/heating sequence between -90 °C and 0 °C at a scanning rate of 10 °C/min. From the obtained thermograms, the glass transition temperature,  $T_g$ , for each phase in the compound was estimated and the variation of this parameter with the composition was analyzed. Samples of pure NR and SBR unvulcanized were studied under the same configuration with the objective to compare the results with that ones obtained from the cured samples and the influence of the network structure was analyzed. On the basis of the obtained results, the influence of the interface generated in the blend between the SBR and the NR is discussed.

Keywords: Natural rubber, styrene butadiene rubber, elastomeric blends, differential scanning calorimetry.

### I. INTRODUCCIÓN

La principal ventaja de preparar compuestos elastoméricos a partir de mezclas de dos o más elastómeros puros es que se puede producir un nuevo material, a veces de menor costo, complementando las propiedades de los polímeros constituyentes sin necesidad de recurrir a un proceso de síntesis.

Entre las mezclas elastoméricas de mayor uso tecnológico se destacan las de *caucho natural* (NR), y *caucho estireno butadieno* (SBR). La bondad del SBR es su buena resistencia a la propagación de grietas y combinado con el NR, de muy buena carga de rotura y

baja histéresis mecánica, convierte a las mezclas en importantes candidatas para el desarrollo nuevos compuestos <sup>(1,2)</sup>. Por ello resulta de gran interés la obtención de sus propiedades térmico-dinámico-mecánicas y cómo éstas se ven influenciadas por la composición del material.

Una de las características más importantes de los elastómeros es que, por debajo de cierta temperatura, pierden la elasticidad convirtiéndose en materiales rígidos, lo cual debe ser considerado para sus posibles aplicaciones. En ese caso, se presenta un cambio en la denominada *temperatura de transición vítrea* ( $T_g$ ) por

debajo de la cual se restringe la movilidad relativa entre las cadenas poliméricas. En dicha transición, cambian los valores de los coeficientes de expansión térmica, el calor específico y la dureza, entre otros parámetros. Mediante técnicas adecuadas es posible obtener el valor de  $T_g$ . Una de las más utilizadas es la calorimetría diferencial de barrido (DSC), en ella que se mide el flujo de calor en función de la temperatura. La presencia de un punto de inflexión en la curva indica un cambio de la capacidad calorífica debido a la alteración estructural del material asociado a la  $T_g$  <sup>(3)</sup>.

Debido a que nuestro interés se centra en el estudio de la mezcla de dos elastómeros no miscibles <sup>(4)</sup>, es de esperar que se observen las dos temperaturas de transición vítrea de cada fase. En particular, el objetivo del presente trabajo es el de estudiar la dependencia de la  $T_g$  con la composición de la mezcla.

## II. EXPERIMENTAL

El material a estudiar está compuesto por SBR-1502 y NR de pesos moleculares 128260g/mol y 178830g/mol respectivamente medidos por Cromatografía de Permeación por Gel (GPC) y densidades  $\rho$  (NR) = 0.917g/cm<sup>3</sup> y  $\rho$  (SBR) = 0.935g/cm<sup>3</sup>. Se prepararon 10 compuestos con las combinaciones de NR y SBR que se indican en la Tabla 1. Todas las mezclas se prepararon usando los siguientes reactivos de vulcanización: 2phr de ácido esteárico, 5phr de óxido de zinc, 2.25phr de azufre y 0.7phr de acelerante TBBS (n-t-butyl-2-benzotiazolilsulfenamida).

La técnica de preparación de las muestras consistió en disolver en tolueno cada uno de los polímeros para, luego, mezclarlos en las proporciones elegidas e incorporar los reactivos de curado. La mezcla se uniformizó mediante agitación mecánica y lavado ultrasónico; el solvente se dejó evaporar a temperatura ambiente.

Los compuestos obtenidos se mezclaron en un molino y se caracterizó el proceso de vulcanización mediante curvas reométricas a 160°C las cuales se muestran en la Fig. 1. Para ello, se usó un reómetro Alpha MDR2000. A partir de estas curvas, se obtuvo el tiempo necesario para alcanzar el máximo grado de cura,  $t_{100\%}$ , dichos valores se presentan, también, en la Tabla 1. Finalmente, probetas cuyas dimensiones fueron de 51x4x2mm<sup>3</sup> se vulcanizaron, en una prensa, a 160°C y por tiempos  $t_{100\%}$ .

El estudio del comportamiento térmico de las

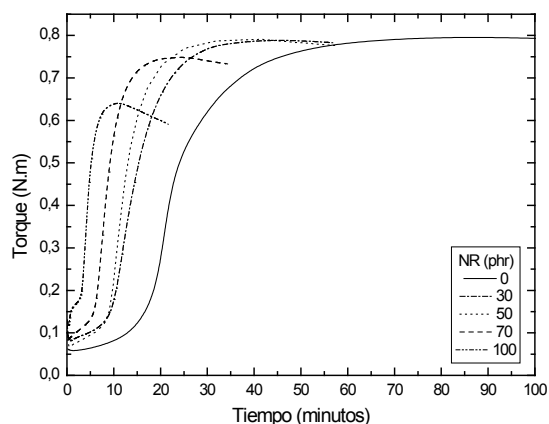


Figura 1. Curvas reométricas a 160°C para 5 de las 10 mezclas fabricadas.

mezclas se llevó a cabo en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Q20-TA Instruments. Para la calibración de flujo de calor y temperatura se usaron como referencia muestras de indio y mercurio. Dichas muestras, de aproximadamente 4mg (este valor midió con una balanza Sartorius, precisión de 0.1 mg) fueron sometidas a una secuencia de calentamiento/enfriamiento/calentamiento entre -90°C y 0°C a una tasa de 10°C/min; Las mediciones se realizaron bajo atmósfera inerte de argón con un flujo constante de 50ml/min.

## III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Análisis de las curvas reométricas

De las curvas reométricas de la Fig. 1, se puede concluir que tanto el SBR puro como las mezclas alcanzan su máximo grado de cura para tiempos  $t_{100\%}$  mayores que el del NR. Este resultado indica que la fase NR, en las mezclas vulcanizadas a  $t_{100\%}$ , se encuentra sobre-vulcanizada y que, por lo tanto, presenta una reversión respecto del NR puro. Por otro lado, la fase SBR estaría sub-vulcanizada ya que los tiempos  $t_{100\%}$  de las mezcla son menores que el correspondiente al SBR puro.

En la Fig. 2 se presenta un valor relativo del torque aplicado a la muestra  $\Delta\tau = \tau_{m\acute{a}x} - \tau_{m\acute{i}n}$  (estos valores se obtienen de las curvas reométricas) en función de la proporción de NR presente en la mezcla. Cabe acotar, que  $\Delta\tau$  es proporcional al módulo elástico del material el cual, durante el proceso de vulcanización, se ve modificado por la formación de puentes de azufre (*crosslinks*). En la figura, se puede

**Tabla 1.** Formulación de los compuestos (en phr). Se incluyen los valores de  $t_{100\%}$  obtenidos de ensayos reométricos a 160°C (ver Fig. 1)

	Compuestos									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<b>NR</b>	-	20	30	40	50	60	70	80	90	100
<b>SBR</b>	100	80	70	60	50	40	30	20	10	-
$t_{100\%}$ (min)	87.6	53.8	47.2	36.8	41.6	28.1	25.1	16.7	15.8	10.6

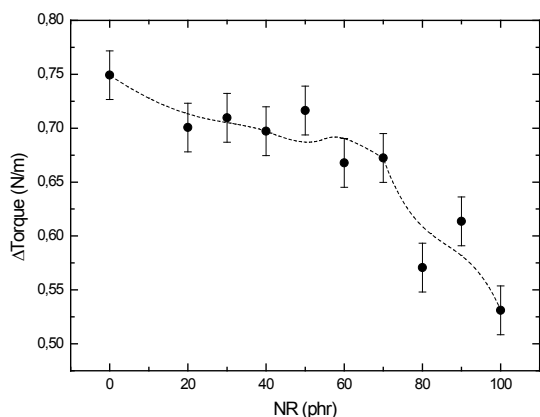


Figura 2. Relación entre  $\Delta\tau$  y la proporción de NR en la mezcla.

observar que  $\Delta\tau$  disminuye con la cantidad de NR, resultado que puede atribuirse a que, en todas las mezclas, la fase NR se encuentra sobre-vulcanizada lo cual implica una degradación de la densidad de puentes. Por su parte, a medida que aumenta la proporción de NR, la fase SBR tiene menos reticulación.

### Evaluación de las temperaturas de transición $T_g$ como función de la composición de la mezcla.

La Fig. 3 muestra la variación del flujo de calor en función de la temperatura, como ya se mencionó las mismas fueron obtenidas por DSC. En la figura, y a modo ilustrativo solo se presentan los resultados para tres de las diez muestras estudiadas. Del análisis de los resultados, se observa que los compuestos puros presentan un único punto de inflexión y que a dicha temperatura se le asigna el valor de la  $T_g$ . Por su parte, en la mezcla 50NR/50SBR se detectaron las  $T_g$  de cada fase.

Mediante el análisis de los termogramas se pudieron determinar las  $T_g$  para cada uno de los compuestos vulcanizados, tanto en los puros como en las mezclas. En la mayoría de las mezclas se detectaron las  $T_g$  de ambas fases. Los valores de las  $T_g$  se determinaron de los gráficos de la derivada de los termogramas de flujo de calor en función de la temperatura; de este modo, los puntos de inflexión se convierten en mínimos y, así, se facilita la identificación de la  $T_g$ . Debido a que las derivadas no presentaban

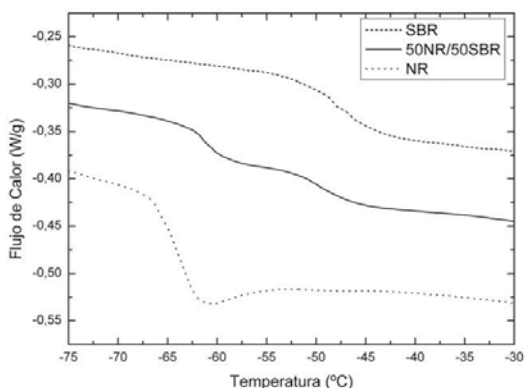


Figura 3. Curvas típicas, correspondientes a 3 de las 10 muestras ensayadas, de flujo de calor vs. temperatura.

distribuciones muy agudas, el valor de la  $T_g$  se obtuvo del centroide del pico siendo el error asociado a cada determinación de este parámetro del orden de  $1^\circ\text{C}$ . Los valores de  $T_g$  así obtenidos se presentan en la Fig. 4 en función del contenido de NR. En dicha figura, los círculos son los valores de  $T_g^{NR}$  mientras que los triángulos representan los valores de las  $T_g^{SBR}$ . En la figura se observa que, en la mayoría de las mezclas, fue posible distinguir los valores de la  $T_g$  de cada fase. Tal comportamiento era el esperado debido a que los dos cauchos que se estudiaron son inmiscibles. Por otra parte, resulta interesante analizar el comportamiento de cada fase en particular. En tal caso, resulta que a medida que la mezcla se hace más rica en NR, los valores de  $T_g^{SBR}$  disminuyen; este comportamiento puede atribuirse al hecho que dicha fase está cada vez menos vulcanizada con una consecuente disminución de los puentes formados en la estructura; esto significa que cada vez es menor la energía necesaria producir la transición.

Además, se observa que las  $T_g^{NR}$  disminuyen; i.e., la muestra pura de NR y con el óptimo grado de reticulación, posee menor valor de la  $T_g$ . Mientras tanto, el mayor valor de esta temperatura se lo observó para la mezcla NR30/SBR70. Este resultado merece ser mencionado aparte porque para esta muestra la fase NR ya está sobre-vulcanizada y, por ende, su estructura de puentes debería estar degradada; por su parte, la fase SBR ya presentaría una estructura de reticulación avanzada. Este comportamiento podría entenderse como consecuencia de la tendencia de los curativos a migrar de la fase SBR hacia la NR<sup>(5)</sup>; lo cual, en la fase NR, generaría una densidad de puentes mayor que aquellos que se degradaron. Otra causa del efecto observado sería que la densidad de puentes aumente mucho en la interfase dentro de la zona NR; en tal sentido, debería considerarse la posible presencia de tres componentes en lugar de dos: la diferencia en las estructuras de las fases NR y SBR más el agregado de una interfase<sup>(6)</sup>.

Usando la misma configuración experimental se estudiaron muestras puras de NR y SBR no vulcanizadas. En este caso, se intentó comparar los valores de  $T_g$  con los obtenidos para las mezclas curadas. Los resultados también se presentan en la Fig.

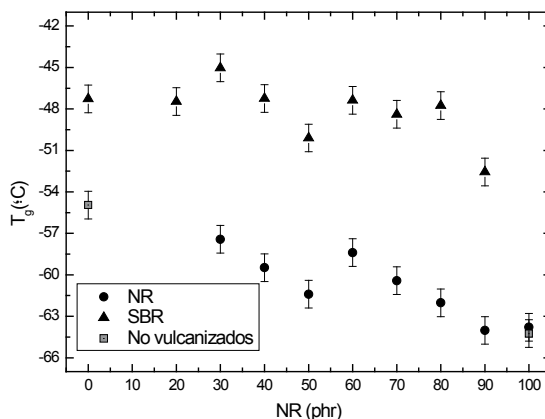


Figura 4. Valores de  $T_g$  obtenidos para cada fase en cada una de las muestras.

4 (ver cuadrados llenos). De la figura se desprende que en el caso de los dos compuestos puros no vulcanizados los valores de  $T_g$  son menores que los de los reticulados. Este resultado es el esperado si se considera que la estructura de puentes restringe la movilidad de las cadenas poliméricas por lo que, en los compuestos vulcanizados la energía necesaria para pasar al estado elástico debe ser mayor.

Finalmente, se midió una mezcla física compuesta, por partes iguales en lo que hace al contenido, por NR y SBR. En este caso, ambos elastómeros fueron previamente vulcanizados con el mismo procedimiento de cura que las mezclas. El termograma obtenido se comparó con el obtenido para el compuesto NR50/SBR50 en la Fig. 5. Al observar la Figura, resulta evidente que la  $T_g^{SBR}$  del compuesto NR50/SBR50 presenta un importante descenso respecto de mezcla física. Dicho comportamiento puede atribuirse a que en el compuesto el proceso de vulcanización se lleva a cabo con el NR y el SBR interactuando entre sí permitiendo la migración de curativos. En tal sentido, es de esperar que la densidad de puentes de la fase SBR en el compuesto NR50/SBR50 sea menor que en el SBR vulcanizado de la mezcla física ya que, como se dijo, se necesita menos energía para que la transición ocurra.

Por otro lado, la  $T_g^{NR}$  no presenta una variación significativa, lo cual puede atribuirse al hecho que, a pesar de que la fase NR en el compuesto NR50/SBR50

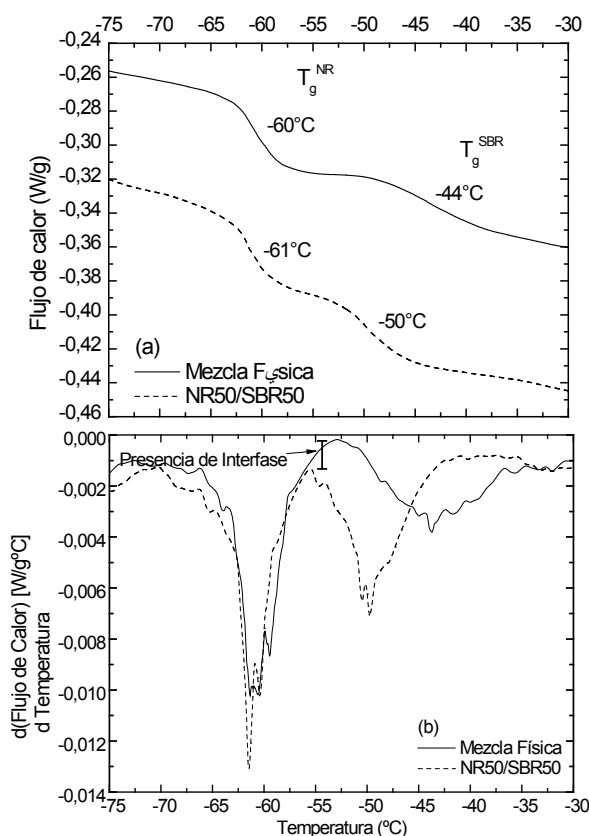


Figura 5. (a) Flujo de calor en función de la temperatura. (b) Derivada del flujo de calor versus temperatura. En esta figura se comparan los termogramas del compuesto NR50/SBR50 con la mezcla física de 50% NR y 50% SBR (ver texto).

está degradada, la migración de curativos produce una recuperación de la estructura de puentes. En tal sentido, resulta interesante comparar cada curva en la zona intermedia que es en donde coexiste una fase vítrea con una elástica. En ese caso, es posible observar que ambos termogramas poseen diferentes pendientes. Con el objeto de observar este efecto más claramente, se derivaron dichas curvas y, como resultado, se obtuvo que para la mezcla física la derivada es prácticamente nula mientras que el compuesto NR50/SBR50 presenta otro comportamiento. Esta diferencia podría considerarse otra evidencia de la existencia de una transición atribuible a la existencia de una tercera fase que posee una estructura de reticulación diferente a la de las zonas NR y SBR y que podría adjudicarse a la interfase.

#### IV. CONCLUSIONES

En el presente trabajo, se estudió el comportamiento térmico de mezclas de NR y SBR preparadas con diferentes composiciones, los principales resultados obtenidos fueron:

- La temperatura de transición vítrea de cada fase depende de la composición de la mezcla.
- Los estudios realizados permitieron inferir que, durante el proceso de vulcanización, se produce la migración de curativos hacia la fase NR.
- La comparación de las curvas calorimétricas de la mezcla física de los dos cauchos (NR y SBR) con la del compuesto NR50/SBR50, permitió concluir que existiría una tercera componente en la mezcla: una interfase con diferente estructura de reticulación a cada una de las fases puras.

Finalmente, queremos mencionar que actualmente estamos trabajando para complementar estos resultados con otros que se obtengan usando técnicas más específicas para el estudio del rol de la interfase que este trabajo estaría indicando que está presente entre ambos elastómeros.

#### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue realizado en marco de los Proyectos de Investigación UBA 2006/2009 X808 y PICT-2006-01650 de la ANPCYT.

#### Referencias

1. Joseph, R., George, K.E. y Francis, D.J. J Appl Polym Sci., **35**, 1003-1017 (1988).
2. Corish, P.J. "Elastomer blends" en "Science and Technology of Rubber", ed. Mark, J.E., Erman, B. y Eirich, F. R. Academic Press, (1994).
3. Gallagher, P. K. "Thermal Characterization of Polymeric Materials", ed. Turi, E. Academic Press (1997).
4. Saxena, N.S., Pradeep, P., Mathew, G., Thomas, S., Gustafsson, M. y Gustafsson, S.E. European Polym. J. **35** (1999) 1687-1693.
5. Mallon, P. E., McGill, W. J. J. Appl Polym Sci, **74**, 1264 – 1270 (1999).
6. Hourston, D.J., Song, M., J. Appl Polym Sci, **76**, 1791– 1798 (2000).