

# Interacción de nanotubos de carbono y negro de humo con las cadenas poliméricas del caucho de estireno butadieno

D.B. García<sup>(1)</sup>, E. Bilbao<sup>(2)</sup>, L. Monsalve<sup>(2),(4)</sup>, M. Escobar<sup>(3),(4)</sup>, M. Mansilla<sup>(3),(4)</sup>

dbgarcia@inti.gob.ar

<sup>(1)</sup> DT Caucho-SOSS-GOSI-INTI, <sup>(2)</sup> Dto. Nanomateriales Funcionales-DT Micro y Nano Tecnologías-SOAC-GODTel-INTI, <sup>(3)</sup> DT Materiales Avanzados-SOlyS-GODTel-INTI, <sup>(4)</sup> CONICET

**Palabras Clave:** Caucho, Propiedades dinámicas, Nanotubos de carbono, Percolación

## **INTRODUCCIÓN**

El caucho estireno – butadieno (SBR) representa más de la mitad de la producción de caucho sintético a nivel mundial. Su principal destino son los neumáticos y, para ello, se lo combina con reticulantes (usualmente azufre), cargas reforzantes, acelerantes, antioxidantes, etc. El empleo de las cargas reforzantes genera importantes cambios en las propiedades de prestación: aumento a la resistencia mecánica, en especial a la abrasión y al desgarre, y en muchas ocasiones también la resistencia a la tracción [1]. La carga reforzante más utilizada es el negro de humo (NH) y, en algunos productos puede llegar a representar hasta un 25% del peso final. Con el objetivo optimizar estos compuestos, en trabajos previos se emplearon nanotubos de carbono (NTC) como refuerzo alternativo [2].

## **OBJETIVOS**

Caracterización mecánica de nanocompuestos de SBR reforzados con NTC y su comparación con NH. Determinación del límite de percolación de concentración de NTC por resistividad volumétrica.

## **DESARROLLO**

**Preparación de compuestos:** Se utilizó una matriz de SBR-1502, provisto por la empresa Pampa Energía que fue mezclado en molino abierto con los siguientes ingredientes de formulación: azufre (agente vulcanizante), CBS (N-cyclohexyl-2-benzothiazolesulfenamide) y TMTD (tetramethyl thiuram disulfide) como acelerantes primario y secundario respectivamente; ácido esteárico y óxido de cinc (ZnO) como activantes de la vulcanización y aceite aromático como ayuda procesos. Se utilizaron como carga reforzante MWNTC (Nanocyl 7000) en las siguientes proporciones: 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 y 10 partes por cien de caucho (phr), NH-330 (NH) en la proporción de 40 phr (concentración comercial usual). También se realizó un compuesto sin refuerzo. Los nanocompuestos luego del mezclado se dejaron reposar durante 24 horas y luego se vulcanizaron en prensa de platos calientes a 160 °C para obtener planchas normalizadas de

2 mm de espesor. El tiempo óptimo de vulcanización fue determinado en un reómetro MDR – 2000

## **Caracterización**

- 1) Resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura, según ASTM D-412.
- 2) Dureza Shore A, según ASTM D-2240.
- 3) Resistencia a la abrasión, según ISO 4649:2017-Method B.
- 4) Resistividad volumétrica: Previamente se realizó un sputtering de oro sobre la mayor superficie y se determinó la resistividad a través en multímetro de 4 puntas (Keithley 6517 B).

## **RESULTADOS**

**Propiedades mecánicas:** Los resultados para todos los compuestos se presentan en la Figura 1 y Tabla 1. La resistencia a la tracción aumenta con el incremento de NTC, siendo 10.1 MPa el valor más alto obtenido para los nanocompuestos (10NTC). Este aumento muestra el efecto de refuerzo de las partículas con alto módulo y gran interacción superficial con las cadenas poliméricas de SBR, dado que su relación de aspecto es muy superior a la del NH. Por otro lado, se observa que el alargamiento a la rotura es similar en todos los compuestos con NTC (alrededor de 225%). El aumento de las propiedades de tracción sin grandes diferencias en el alargamiento a la rotura puede explicarse por la gran fuerza de adhesión entre las cadenas de SBR y la superficie de los NTC además de la orientación de éstos últimos en la dirección del esfuerzo de tracción [3]. En el caso del compuesto 40NH, ambas propiedades presentan los valores más altos en comparación con los nanocompuestos.

El módulo al 100% de los nanocompuestos aumenta con el contenido de NTC, al igual que lo observado en la resistencia a la tracción. El compuesto 5CNT presenta valores similares al de 40NH (alrededor de 3.0 MPa) y aproximadamente el doble de este valor se alcanza con 10NTC:  $5.6 \pm 0.3$  MPa.

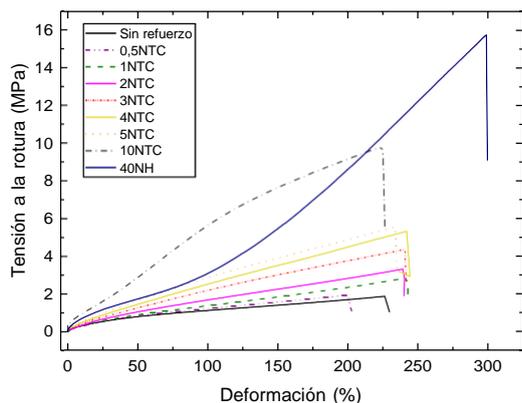


Fig. 1: Curva de Tensión vs. Deformación para todos los compuestos.

Compuesto	Dureza (Shore A)	Pérdida de volumen por abrasión (mm <sup>3</sup> )
0	49 ± 0.6	383 ± 14
0.5NTC	53 ± 0.5	332 ± 23
1NTC	52 ± 0.5	321 ± 19
2NTC	55 ± 0.5	166 ± 8
3NTC	62 ± 0.5	150 ± 1
4NTC	61 ± 0.5	148 ± 5
5NTC	66 ± 0.7	158 ± 12
10NTC	74 ± 0.6	89 ± 5
40NH	69 ± 0.7	97 ± 1

Tabla 1: Dureza Shore A y Pérdida de volumen por abrasión, para todos los compuestos.

La dureza Shore A aumenta con el contenido de NTC, alcanzando un valor de 65 Shore A con apenas 5 partes de NTC y el valor más alto de 74 Shore A para el compuesto de 10NTC superando al compuesto de referencia de 40NH (69 Shore A). Considerando las propiedades de Dureza Shore A y Módulo al 100%, se puede decir que los compuestos entre 5 y 10 partes de NTC presentan valores comparables con el compuesto del 40NH, lo que significa una reducción de la proporción de carga.

El ensayo de abrasión determina la resistencia al desgaste por acción mecánica sobre una superficie rugosa. Se puede ver que la resistencia a la abrasión aumenta con el contenido de NTC y se encontraron valores comparables entre los compuestos 40NH y 10NTC.

**Resistividad volumétrica, a través:** Se observa una disminución en Resistividad de 6 órdenes de magnitud entre los nanocompuestos con 2 y 3 phr de NTC, evidenciándose el umbral de percolación por la formación de una red de refuerzo y denotando

una buena dispersión de los NTC en la matriz [4]. Ajustando los valores se puede determinar el límite de percolación según la ecuación 1 [5]:

$$\log \sigma = \log \sigma_0 + t \times \log(p - p_0) \quad \text{Ec. 1}$$

Siendo  $\sigma$  la conductividad eléctrica,  $\sigma_0$  conductividad intrínseca del refuerzo,  $p$  y  $p_0$  son el contenido de carga y la percolación expresada en fracción volumétrica. La concentración de percolación se determinó en  $2.8 \pm 0.1$  phr de NTC.

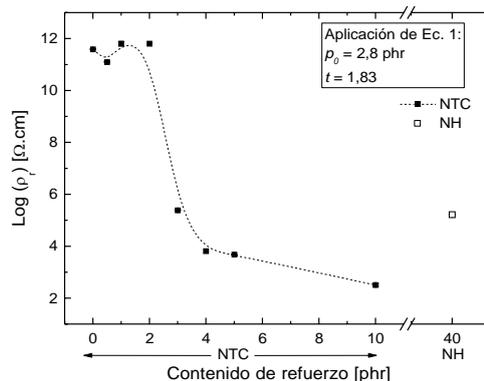


Fig. 2: Resistencia volumétrica en función del contenido de refuerzo. Aplicación de la Ec. 1 para determinar el límite de percolación

**DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES**

En el presente trabajo se estudiaron las propiedades mecánicas de tracción, dureza y abrasión de compuestos de SBR, preparados en molino abierto, utilizando como carga reforzante NTC en comparación con la carga tradicional de NH. A partir de los resultados, se puede observar que los valores del compuesto de 40NH se encuentra comparable con los nanocompuestos 5NTC y 10NTC. Esta disminución se debe a la gran relación de aspecto que presentan los NTC en comparación con el NH lo que les brinda una mayor superficie de contacto para interaccionar con las cadenas poliméricas, incrementando su poder reforzante. Además, se logró determinar el límite de percolación por resistencia volumétrica en 2.8 phr de NTC.

En la actualidad se está trabajando en la compatibilización de NTC con SBR mediante el uso de agentes de acoplamiento para disminuir aún más su proporción en los compuestos.

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

[1] G. A. Schwartz. Propiedades eléctricas de compuestos de caucho cargados con negro de humo. Tesis de Doctorado Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. UBA (2011).  
 [2] L. Bokobza. *Polymer*, 48 (2007) 4907 – 4920.  
 [3] S.K. Peddini, C.P. Bosnyak, N.M. Henderson, C.J. Ellison, and D.R. Paul, *Polymer*, 56 (2015) 443 – 451.  
 [4] P. Kueseng. *Polymer Testing*, 32 (2013) 731–738.  
 [5] D. Stauffer. In *Introduction to Percolation Theory*, Eds. Taylor and Francis, London 1994.