



## Incorporación de cargas minerales en adhesivos de base solvente

Ferré, Omar (1); Ramírez, Esteban (1)

<sup>(1)</sup> INTI-Caucho

### Introducción

En la fabricación de adhesivos en base solvente la incorporación de cargas minerales se realiza, usualmente, en la etapa de molienda del caucho previa a su disolución. Este trabajo estudia el agregado de esas cargas en adhesivos ya elaborados. Para ello se seleccionó un adhesivo de contacto común en el mercado y carbonato de calcio como carga a incorporar. Se evaluaron propiedades tales como: % de carga, viscosidad, sedimentación, velocidad y tiempo de mezclado, y adhesión.

### Metodología

Se realizó una búsqueda bibliográfica. No se encontraron antecedentes locales de trabajos similares. Paralelamente, a través de un relevamiento, se comprobó la existencia de diversos proveedores de cargas minerales en el mercado local. Varios presentan una dilatada trayectoria en el rubro, lo que permite suponer una oferta continua y estable de estos productos.

#### 1.- Caracterización de los materiales

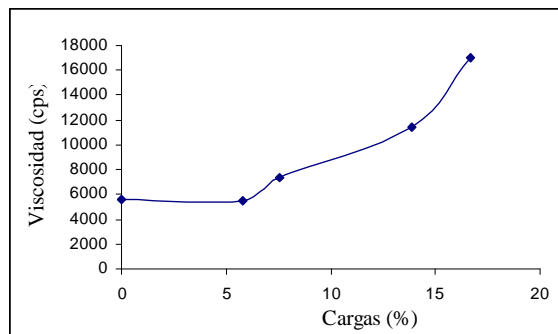
Se eligió el carbonato de calcio (CaCO<sub>3</sub>) como carga a estudiar por ser la de menor costo. Se realizaron varios ensayos comparativos de aptitud entre la variedad natural y la precipitada. A igualdad de comportamiento, se optó por el CaCO<sub>3</sub> natural, más económico. Se analizó el adhesivo testigo cualitativa y cuantitativamente.

La composición resultante es:

Caucho	12 %
Resinas	6 %
Solventes	82 %

#### 2.- Reología

Para determinar el límite útil del producto final se prepararon mezclas de adhesivo con diferentes % de carga. Se midieron las viscosidades de cada mezcla y del adhesivo original. Con los resultados se confeccionó un gráfico de viscosidad (\*) vs % de carga (gráfico 1).



(\*) Viscosímetro Brookfield RTV

Del gráfico se desprende que hay un límite superior de carga posible, que tomamos como el 7.5 %. Por encima de ese valor, la viscosidad aumenta a niveles que dificultan el procedimiento de aplicación del adhesivo.

#### 3.- Mezclado

La mezcla se realizó empleando un mezclador semi-industrial de hélice. Se estudiaron distintas velocidades y tiempos de mezclado, evaluando los resultados a través de un control de la homogeneidad de cada muestra por centrifugación. Se optó por trabajar a 500 rpm, durante 60 minutos.

Las características de estas mezclas (carga mineral dispersa en un medio no polar) hacen que se observe un proceso de separación por sedimentación. Por lo tanto, las muestras fueron envasadas herméticamente y puestas en depósito durante un mes. Pasado ese periodo, cada muestra fue remezclada a mano (simulando un procedimiento normal de trabajo) y se volvió a medir la viscosidad. Las viscosidades comparativas de las muestras originales y luego de un mes en depósito se muestran en la tabla 1.

Carga mineral (%)	Viscosidad inicial (cps)	Viscosidad a 1 mes (cps)
0.0	5600	5600
5.8	5550	5500
7.5	7400	7300
13.9	16400	11400
16.7	21800	17000

Tabla 1: viscosidad vs % de carga.

#### 4.- Adhesión

Finalmente se realizaron ensayos de adhesión normalizados en las siguientes condiciones:

Sustratos: madera blanda + alfombra sintética.

Adhesivo: muestras con diferentes % de carga.

Superficie adhesivada: 25 cm<sup>2</sup>.

Aplicación: manual, con secado posterior en estufa (30 min. a 70 °C).

Velocidad de máquina: 2.54 mm/min

Tipo de ensayo: tracción en cizalla ("shear").

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 2.

Carga mineral (%)	Tensión de ruptura (N)
0.0	550
5.8	2440
7.5	2350
13.9	2100

Tabla 2: Tensión de ruptura vs % de carga.

#### 5.- Costeo

Para evaluar si el proceso descrito aporta una mejora económica se realizó un costeo de materiales, empleando los valores de mercado de cada materia prima al momento de iniciar el trabajo (\*\*).

Los resultados figuran en la tabla 3.

Materias primas	Costo unitario (\$/kg)	Adhesivo original		Adhesivo con carga	
		%	Costo/kg (\$)	%	Costo/kg (\$)
Caucho	15.00	12	1.80	7.9	1.18
Resinas	9.00	6	0.54	4.0	0.36
CaCO <sub>3</sub>	0.55	-	-	7.5	0.04
Solventes	1.40	82	1.15	80.6	1.13
Total		100	3.49	100	2.71

Tabla 3: Estructura de costos.

(\*\*) Fuente: FAIC (Federación Argentina de la Industria del Caucho)

#### Conclusiones

- Con el agregado de carga hasta un nivel del 7.5 %, la viscosidad antes y después de un mes en depósito, no muestra diferencias significativas (ver tabla 1).
- Los valores de adhesión, con todos los % de carga estudiados, mostraron valores superiores a los del adhesivo original (ver tabla 2).
- La comparación de costos de materias primas, entre el adhesivo con 7.5 % de carga y el adhesivo original, muestra un ahorro del 22.3 % (ver tabla 3).

#### Referencias

- [1] Skeist, I. "Handbook of Adhesives"  
 (2) Houwink,R; Salomon,G "Adhesion and Adhesives"

Para mayor información contactarse con:  
[oferre@inti.gov.ar](mailto:oferre@inti.gov.ar)



## Estudio de Cauchos Vulcanizados por Resonancia Magnética Nuclear

García, C. <sup>(i)</sup>; Castelli, L. <sup>(i)</sup>; Alberti, C. <sup>(i)</sup>; Heba, J. <sup>(i)</sup>; Gómez, M. <sup>(ii)</sup>; Calatayud, M. <sup>(i)</sup>

<sup>(i)</sup>INTI-Química

<sup>(ii)</sup>INTI-Caucho

### Introducción

Respondiendo a la solicitud de conocer la composición polimérica de productos elastoméricos *terminados* a base de cauchos vulcanizados, para su reformulación, verificación o mejora, se resolvió investigar la composición de sus oligómeros.

Se conoce que los cauchos, una vez vulcanizados, presentan propiedades tales de insolubilidad que la identificación se realiza sobre sus productos de pirólisis por espectroscopía en el Infrarrojo (IR) o Cromatografía Gaseosa (GC). Sin embargo no es posible dar una ajustada cuantificación porque el tratamiento pirolítico provoca rupturas aleatorias y cambios estructurales irreversibles.

Tratando de resolver estas cuestiones se propuso identificar y cuantificar por Resonancia Magnética Nuclear (RMN) los componentes de fracciones oligoméricas solubles, provenientes de un tratamiento menos drástico que el pirolítico, para conocer la composición polimérica de los cauchos de origen. Se seleccionaron métodos extractivos para obtener fracciones oligoméricas reproducibles e identificables en solución.

Se proyectó aplicar la metodología propuesta a formulaciones elastoméricas de composición conocida para comprobar la hipótesis planteada y extender el estudio de las composiciones oligoméricas a otros productos base caucho de interés.

### Metodología / Descripción Experimental

Se analizaron diferentes muestras de cauchos aplicando un procedimiento extractivo basado en Norma ASTM<sup>[7]</sup>:

- Extracción continua en caliente con acetona.
- Tratamiento a reflujo de las muestras extraídas con *o*-diclorobenceno (*o*DCB)
- Separación de la fracción soluble en *o*DCB conteniendo componentes oligoméricos.

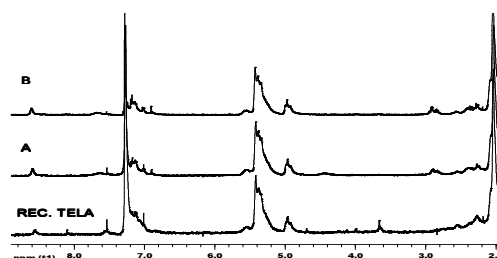
Los residuos secos de fracciones en *o*DCB fueron tratados con cloroformo deuterado a 50°C, reservando las fracciones solubles para su estudio por RMN. Los espectros RMN fueron registrados en

un equipo Bruker Avance DPX 400 provisto de una sonda multinuclear con accesorio de gradiente.

### Resultados

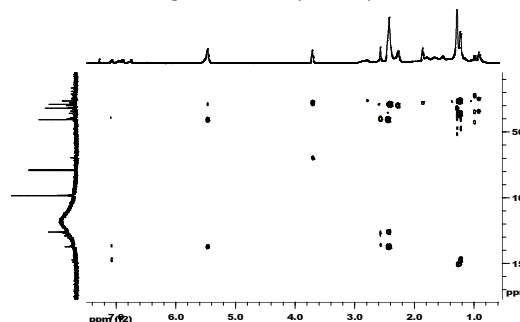
Con la aplicación de este método se comprobó la correspondencia (*ver Fig. 1*) de señales RMN de protón (RMN <sup>1</sup>H) entre espectros comparativos de oligómeros de un recubrimiento elastomérico de tela (REC. TELA), el látex (A) original para recubrir, a base de polímeros de butadieno (BT), estireno (ST) y vinil piridina (VP); y el recubrimiento que contiene el látex (B).

Fig. 1: Comparativo de protones



Estudiando las correlaciones nucleares protón-protón y carbono-protón se asignaron las estructuras químicas de oligómeros y referencias, para ser cuantificadas por RMN <sup>1</sup>H, como las señales de correlación inversa (*ver Fig. 2*) carbono-protón a más de un enlace (HMBC) de un policloropreno de referencia.

Fig. 2: HMBC de policloropreno



Se examinaron comparativamente (*ver Fig. 3*) los RMN de carbono (RMN <sup>13</sup>C) de oligómeros de muestras y patrones comerciales de cauchos

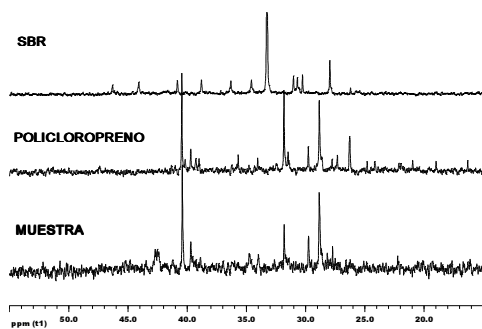


Fig. 3: Comparativo de carbonos

La Tabla I presenta los valores de composición molar obtenidos experimentalmente con el método descrito y los datos declarados para cuatro de las muestras de caucho estudiadas.

Tabla I: Resultados de Composición

Muestra	Relación Porcentual Molar
Recubrimiento de tela	Experim.: BT : ST : VP = 82 : 10 : 8 Declarado: BT : ST : VP = 75 : 15 : 10
M 1	Experim.: ST : BT = 80 : 20 Declarado: ST : BT = 77 : 23
M 2	Experim.: CLO : ST : HC = 56 : 39 : 5 Declarado: Policloropreno
M 3	Experim.: ST : BT = 82 : 18 Declarado: ST : BT = 80 : 20

La muestra M1 se declaró como estireno butadieno (SBR), la M2 como policloropreno (CLO) y la M3 a base de estireno-butadieno-estireno (SBS).

Según resultados de los estudios por RMN la M1 presenta una distribución "al azar" de las unidades monoméricas de estireno mientras que las M2 y M3 muestran las unidades estireno en "bloque". En M2 se identificaron resinas hidrocarbonadas (HC) con policloropreno. Su presencia fue verificada por detección y correlación nuclear de los carbonos característicos de su estructura.

Aplicando métodos cuantitativos por RMN de carbono 13 (RMN <sup>13</sup>C) a las muestras provenientes de oligómeros se establecieron las composiciones en base al área de los carbonos característicos de cada unidad monomérica. Los resultados son comparables a los de RMN <sup>1</sup>H.

Mediante las asignaciones realizadas se caracterizaron microestructuras 1,4 y 1,2 butadieno para las unidades monoméricas de este oligómero en la muestra M3.

### Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos sobre las muestras estudiadas es posible proponer la validez del presente método, basado en el

estudio por RMN de las *fracciones oligoméricas* solubles en o-diclorobenceno y en cloroformo, para determinar composiciones molares de productos elastoméricos terminados.

Los estudios actuales sobre composición de cauchos vulcanizados se efectúan principalmente por pirólisis e identificación por técnicas IR y GC con detección de masas (MS). Y la información sobre estructura química y dinámica molecular se puede obtener por RMN de sólidos de baja y alta resolución.

Como una alternativa útil se aporta este método de caracterización de oligómeros elastoméricos en solución por RMN de alta resolución, para:

—Identificar y cuantificar los comonomeros presentes en el polímero de origen.

—Determinar la secuencia de distribución, el modo de copolimerización, bloque o al azar, y otros datos que aporten al conocimiento de la microestructura de los oligómeros estudiados.

Con el estudio de esta información se pueden determinar particularidades de la composición y microestructura polimérica que, en último término, son responsables de las propiedades que adecuan el material para un uso específico.

### Referencias

- [1] Quang-Tho Pham, R. Petiaud, "Spectres RMN des Polymères" (1H - 13C), Vol. 1, Edit. SCM, Paris, 1980.
- [2] D. Hummel, F. Scholl, "Atlas of Polymer and Plastics Analysis", Hanser Verlag, 1988.
- [3] M.J. Forrest, "Rubber Analysis - Polymers, Compounds and Products", CP ChemTec Publishing, 2002.
- [4] L. Pellicoli, S. Mowdood, F. Negroni, D. Parker, J. L. Koenig, "Solid State <sup>13</sup>C NMR Applied to Styrene-Butadiene Rubbers Study of the Rubber Vulcanized Network Structures", Rubber Chem. & Tech., vol. 75, pp. 65, 2002.
- [5] B. Blümich, M. Bruder, "Mobile NMR zur Qualitätskontrolle von Elastomerprodukten", KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe 56 (3), 2003.
- [6] D. Parker, J. L. Koenig, M. Mori, "Correlation of <sup>13</sup>C NMR Analysis and Physical Testing Results for Natural Rubber", Rubber Chem & Tech., vol. 76, pp. 212, 2003.
- [7] Norma ASTM 3677 "Rubber Identification by Infrared Spectrophotometry".
- [8] A. Mejía Gallón, "Caracterización de la microestructura de mezclas de elastómeros y sílicas mesoporosas", Proyecto F.2, Grupos Colombianos de Investigación Científica y Tecnológica e Innovación, 2002.
- [8] W. Simons, M. Zanger, "The Sadler Guide to the NMR Spectra of Polymers", Sadler Research Laboratories Inc., Philadelphia, Pens., 1973.

Para mayor información contactarse con:  
nombre del autor de contacto - [martac@inti.gov.ar](mailto:martac@inti.gov.ar)