

Organobentonita como sustituto de negro de carbono en formulaciones de caucho

M. A. LÓPEZ MANCHADO¹, M. ARROYO, B. HERRERO, R. VICENTE
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, C.S.I.C. 28006-Madrid (España)

Se han preparado y caracterizado nanocomposites de caucho natural reforzados con bentonita modificada orgánicamente con una sal de amonio. Se pretende evaluar la posibilidad de utilizar estas cargas claras como sustitutos del negro de carbono en las formulaciones de caucho natural. Las curvas de vulcanización muestran que tanto la bentonita organofilizada como el negro de carbono aceleran la reacción de vulcanización y además, dan lugar a un considerable incremento en el torque. No obstante, es interesante destacar que estos efectos son más marcados en el caso de la organobentonita. Por su parte, la caracterización mecánica muestra el fuerte efecto reforzante de ambas cargas, si bien este efecto es nuevamente más acusado en presencia de la organobentonita. Es importante señalar que las propiedades mecánicas del nanocomposite reforzado con 10 partes de organobentonita son similares a las del composite con 40 partes de negro de carbono.

Palabras claves: nanocomposites, organobentonita, negro de carbono, caucho natural

Organobentonite as substitute of carbon black in rubber compounds

Rubber compounds based on natural rubber reinforced with ammonium salt modified bentonite have been prepared and characterized. It pretends to evaluate the possibility of using these white fillers as substitute of carbon black in natural rubber compounds. Vulcanometric curves show that the organoclay and carbon black accelerate the vulcanization reaction and, furthermore, give rise to a marked increase in the torque. However, it is of interest to point out that these effects are more marked in the case of the organoclay. In addition, the mechanical characterization show the strong reinforcing effect of both fillers, but this effect is newly more sensible when the organoclay is added to the NR. It is worthy to note that the mechanical properties of 10% organoclay-NR nanocomposite are comparable to the 40 phr carbon black filled compound.

Keywords: nanocomposites, organobentonite, carbon black, natural rubber

1. INTRODUCCIÓN

Los negros de carbono son las cargas por excelencia en la industria del caucho. Sin embargo, a causa de su procedencia petroquímica, presenta problemas medioambientales, excesivo coste y monótono color negro del material final. Por ello, durante los últimos años, se ha pretendido sustituir al negro de carbono por cargas claras inorgánicas. Sin embargo, aunque se han conseguido productos inorgánicos con un tamaño de partícula similar al de los negros de carbono más finos, su efecto reforzante es muy inferior al de éstos, debido al carácter orgánico del negro de carbono.

No obstante una nueva vía ha sido abierta, gracias a las investigaciones desarrolladas por el grupo de Toyota (1-4), sobre la preparación de nanocomposites de poliamida intercaladas con silicatos de arcilla. Un nanocomposite se define como un composite donde el silicato se dispersa dentro del polímero a escala nanométrica. Estos nanocomposites exhiben excelentes propiedades físicas, químicas, mecánicas, propiedades barrera, excelente estabilidad térmica e inflamabilidad.

La estructura cristalina de las arcillas consiste en dos capas bidimensionales, donde una lámina octaédrica central de alúmina o magnesita está unida por los extremos a dos tetraedros externos de sílice. El espesor de la capa es de alrededor de 1 nm y las dimensiones laterales oscilan entre los 300 Å a varias micras (5). Estas capas se organizan entre sí, formando apilamientos con un espaciado regular entre ellas conocido como intercapas o galerías. En este espacio se encuentran cationes metálicos de Na⁺, Ca⁺⁺, K⁺ (6), que son fácilmente intercambiables por cationes surfactantes como las sales de alquilamonio (7), de modo que la arcilla se vuelve más organofílica, favoreciendo la compatibilidad con los polímeros. De este modo, se han preparado nanocomposites por simple mezclado en fundido con matrices ingenieriles

tales como poliamida-6 (8), poliamida-12 (9), polipropileno (10), poliestireno (11), poliuretanos (12), resinas epoxi (13), polietilentereftalato (14), etc. Sin embargo, no existen trabajos sobre nanocomposites con matrices de caucho natural.

El objetivo del presente trabajo es preparar y analizar las propiedades de nanocomposites de caucho natural intercalados con una organobentonita. Además, se pretende evaluar la posibilidad de reemplazar al negro de carbono en las formulaciones de caucho natural.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Se han utilizado caucho natural suministrado por Malasyam Rubber bajo el sobrenombre de CV 60 (Viscosidad Mooney, ML (1+4) 100 °C 60) y bentonita-Na⁺ provista por Tolsa, S.A. con una capacidad de intercambio iónico de 70 meq/100 g. La octadecilamina surtida por Aldrich se usó como modificador orgánico.

2.2. Organofilización de la bentonita

20 gramos de bentonita-Na⁺ se dispersaron en 1000 ml de agua caliente (80 °C). La octadecilamina (7.7 g, 115 mmol) y ácido clorhídrico (2.9 ml) se disolvieron en 500 ml de agua caliente (80 °C). Entonces, esta disolución se añadió a la solución de bentonita, durante 1 hora con fuerte agitación. Transcurrido este tiempo se obtiene un precipitado de

color blanco, el cual se lava repetidas veces con agua caliente (80 °C) y se deja secar a vacío.

2.3. Preparación de los nanocomposites

Los nanocomposites se prepararon en rodillos a temperatura ambiente. Los sistemas de vulcanización se añaden al elastómero antes de incorporar la carga y por último, se añade el azúfre. Las formulaciones estudiadas se describen en la tabla 1. Las condiciones de vulcanización (temperatura y tiempo) se determinaron en un reómetro Monsanto MDR 2000. Los materiales se vulcanizaron en una prensa a 150 °C y el tiempo de vulcanización se corresponde con el tiempo óptimo de cura (t_{97}).

TABLA 1. FORMULACIÓN DE LOS COMPOSITOS

Caucho natural	100	100	100	100	100
Oxido de zinc	5	5	5	5	5
Acido esteárico	1	1	1	1	1
Azúfre	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
MBTS ¹	1	1	1	1	1
PBN ²	1	1	1	1	1
Bentonita-Na ⁺	----	10	----	---	---
Organobentonita	----	----	10	----	----
Negro de carbono	----	----	----	10	40

¹ Disulfuro de benzotiacilo

² Fenil-beta-naftilamina

2.4. Caracterización

Los espectros FTIR se determinaron en un espectrofotómetro infrarrojo Perkin-Elmer System Spectrum One. El análisis por rayos X se llevó a cabo en un difractor Phillips a una longitud de onda $\text{CuK}\alpha=1.54 \text{ \AA}$, con un voltaje de 40 kV y una corriente de 25 mA. El análisis termogravimétrico se realizó en un analizador termogravimétrico modelo SDTA 851, con un programa de temperatura de 30-600 °C a 10°C/min, bajo flujo de nitrógeno.

Las propiedades a tracción se midieron en un Instron modelo 4204, según la norma ISO 37-1977. Las medidas de compresión remanente se determinaron conforme a la norma ISO 815-1972. La resistencia a desgarro se midió según la norma ISO 816-1983. La resiliencia se determinó en un péndulo Schob según la norma ISO 4662-1978. La dureza se midió en un durómetro Bareiss de acuerdo con la norma ASTM D-2240.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Evidencia de la organofilización de la bentonita

La modificación orgánica de la bentonita con octadecilamina se evaluó mediante rayos X, FTIR y análisis termogravimétrico. En la Figura 1, se aprecian los difractogramas de rayos X de la bentonita-Na⁺ (a) y organobentonita (b). La bentonita-Na⁺ muestra un pico característico a $2\theta=7$, correspondiente al espaciado interlaminar. Aplicando la ecuación de Bragg, $\lambda=2d \sin \theta$, se obtiene un espaciado entre láminas de 12.6 Å. Al añadir la sal de amonio se desplaza el pico hacia menores ángulos, $2\theta=5$, lo que se corresponde con una separación entre las láminas de 17.6 Å.

La Figura 2 muestra los espectros infrarrojos de la bentonita-Na⁺ y bentonita organofilizada. La bentonita-Na⁺ muestra dos bandas de absorción, a 969 cm^{-1} debida a las tensiones de los grupos Si-O y a 1633

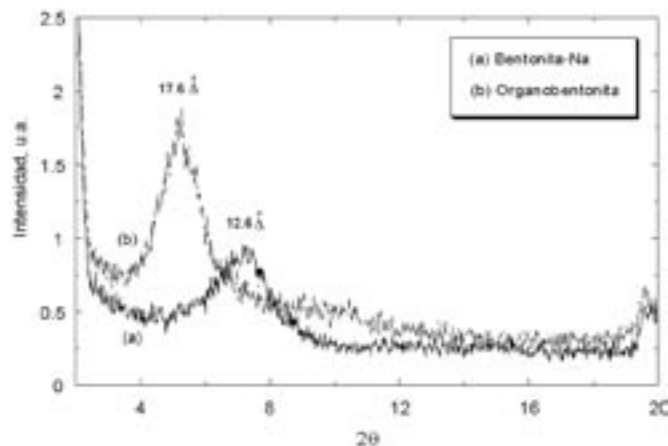


Figura 1. Difracción de rayos X de la bentonita-Na⁺ (a) y organobentonita (b)

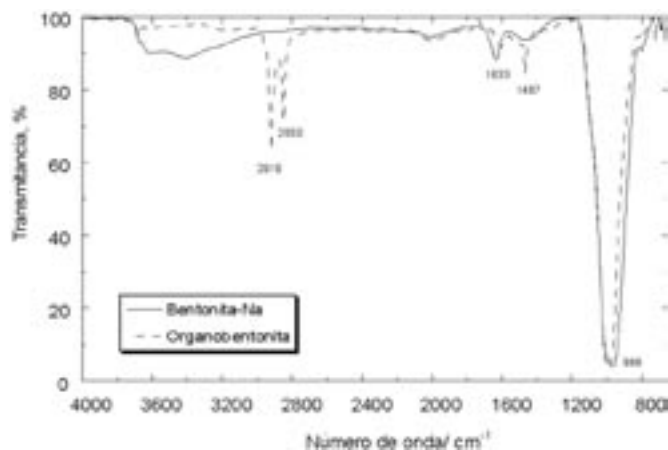


Figura 2. Espectros infrarrojos de la bentonita-Na⁺ y organobentonita

cm^{-1} correspondiente a las deformaciones del agua interlaminar. Por su parte, la organobentonita muestra 3 nuevos picos correspondientes a la sal de amonio: las bandas a 2918 y 2850 cm^{-1} se asignan a las tensiones simétrica y asimétrica, mientras la banda a 1467 cm^{-1} se asigna a la deformación.

La descomposición térmica de la bentonita-Na⁺ y organobentonita se representa en la Figura 3. La bentonita-Na⁺ pierde un 4% en peso antes de los 200 °C, debido al agua superficial e interlaminar absorbida. Por encima de los 400 °C, se elimina el agua resultante de los grupos hidroxilo estructurales. De este modo, a los 600 °C, la bentonita-Na⁺ pierde alrededor de un 6% en peso. Al intercalarse la octadecilamina, se observa que la descomposición de la bentonita comienza a los 150 °C, ya que el agua absorbida prácticamente ha desaparecido debido al carácter organofílico de la organobentonita. El constituyente orgánico de la bentonita organofilizada descompone entre los 200 y 400 °C. La existencia de dos claras caídas en la pérdida en peso del material indican que la descomposición de las sustancias orgánicas ocurren en diferentes mecanismos. En general, todas las arcillas modificadas orgánicamente descomponen de un modo similar, e incluso, determinados autores han indicado descomposiciones en tres y cuatro etapas. Por encima de los 500 °C, se aprecia la deshidroxilación de los aluminosilicatos. La pérdida en peso total de la organobentonita es aproximadamente del 30%.

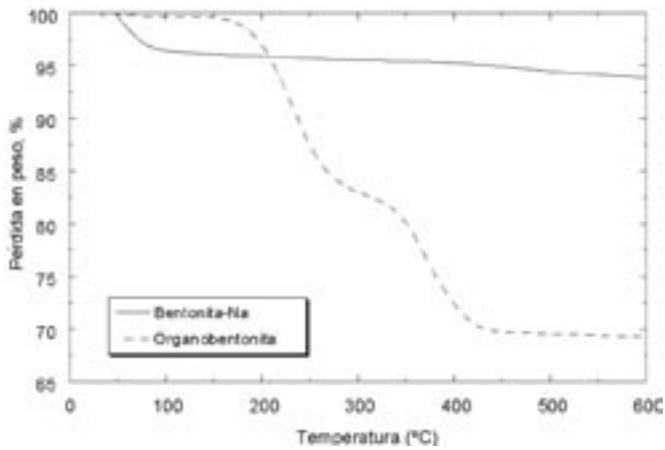


Figura 3. Termogramas de la bentonita-Na⁺ y organobentonita

3.2. Caracterización de los nanocomposites

La Figura 4 muestra los difractómetros de rayos X de los composites de NR reforzados con bentonita-Na⁺ (a), y organobentonita: antes (b) y después (c) de la vulcanización. El composite NR-bentonita-Na⁺ muestra un pico a 2θ=7, correspondiente al espaciado interlamilar de la bentonita, indicando la formación de un composite convencional a escala microscópica, donde el polímero es incapaz de insertarse entre las láminas de la arcilla. Por su parte, en el caso del nanocomposite NR-organobentonita no aparece ningún pico debido a un mayor espaciado interlamilar. Esto indica que el elastómero se intercala entre las láminas de la organobentonita, formando una estructura monolítica a escala nanométrica, es decir, las cadenas del elastómero se confinan dentro de las láminas de la arcilla. Es importante destacar que el proceso de intercalación de las cadenas elastoméricas entre las láminas de silicato se ve favorecido por la reacción de vulcanización.

Las características de vulcanización de los composites estudiados se indican en la Tabla 2. Se deduce, que la bentonita-Na⁺ apenas varía las características de vulcanización del caucho natural, sin embargo, tanto la organobentonita como el negro de carbono aceleran notablemente el proceso de vulcanización, siendo este efecto más notable en el caso de la organobentonita. Este efecto se atribuye a los grupos amino presentes en la estructura del silicato.

TABLA 2. CARACTERÍSTICAS DE VULCANIZACIÓN DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS

Material	T ^a vulcanización, °C	Tiempo inducción, min	Tiempo de cura, t ₉₇ , min	S _{max} ' dNm	S _{min} ' dNm	ΔS=S _{max} '-S _{min} ' dNm
NR	150	8.00	19.97	4.78	0.31	4.46
	160	4.10	9.48	4.59	0.29	4.30
NR-bentonita-Na ⁺ (10pcc)	150	6.50	17.74	3.17	0.07	3.10
	160	3.20	9.10	2.91	0.06	2.85
NR-organobentonita (10 pcc)	150	1.30	4.09	9.04	0.06	8.98
	160	0.60	2.34	8.77	0.06	8.71
NR-negro de carbono (10 pcc)	150	6.10	16.64	5.02	0.09	4.93
	160	3.10	7.76	3.99	0.08	3.91
NR-negro de carbono (40 pcc)	150	4.10	14.66	6.56	0.05	6.51
	160	2.20	6.80	5.17	0.05	5.12

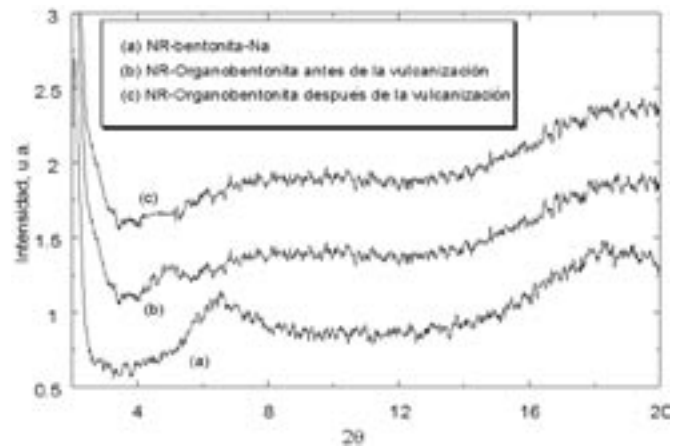


Figura 4. Difracción de rayos X de los composites de NR reforzados con bentonita-Na⁺ (a) y organobentonita: antes (b) y después (c) del proceso de vulcanización

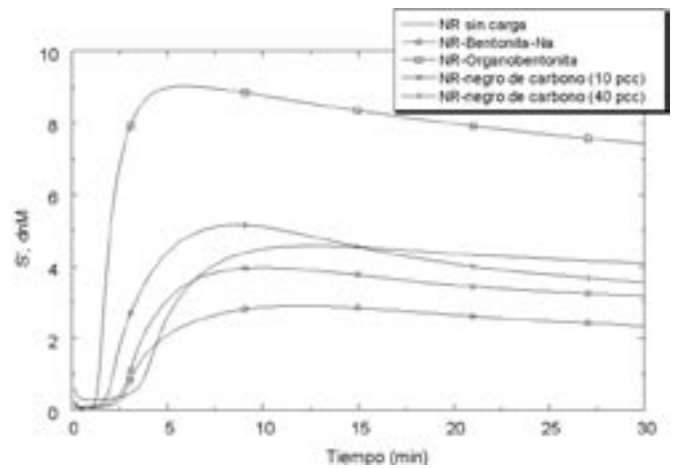


Figura 5. Reogramas de los composites estudiados

El torque aumenta considerablemente con ambas cargas, si bien la organobentonita es la más efectiva. El torque se puede relacionar con el grado de entrecruzamiento, por lo que se deduce que los nanocomposites con organobentonita presentan un mayor número de entrecruzamientos.

Estos resultados se contrastaron mediante las medidas de hinchamiento en tolueno a 30 °C. Parks (15) sugirió que la densidad de entrecruzamiento se puede calcular mediante la siguiente expresión:

$$Q = \frac{\text{Peso humedecida} - \text{Peso seca}}{\text{Peso original} * 100/\text{peso composite}}$$

Los valores de 1/Q indicados en la tabla 3, confirman que los nanocomposites NR-organobentonita tienen un mayor grado de entrecruzamiento.

TABLA 3. GRADO DE ENTRECruzAMIENTO DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS

Material	1/Q
NR	0.38
NR-bentonita-Na ⁺ (10 pcc)	0.28
NR-organobentonita (10 pcc)	0.48
NR-negro de carbono (10 pcc)	0.41
NR-negro de carbono (40 pcc)	0.45

TABLA 4. PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS COMPOSITES ESTUDIADOS

	NR	NR-bentonita-Na ⁺ (10 pcc)	NR-organobentonita (10 pcc)	NR-negro de carbono (10 pcc)	NR-negro de carbono (40 pcc)
Módulo 100%, MPa	0.59	0.53	1.72	0.83	1.60
Módulo 300%, MPa	1.33	1.38	4.31	2.53	5.52
Módulo 500%, MPa	2.60	2.90	9.73	---	---
Resistencia máxima, MPa	4.25	3.60	15.0	4.93	10.3
Elongación a rotura, %	> 700	555	> 700	464	434
Dureza, Shore A	28.8	20.7	43.5	30.5	38.3
Resiliencia, %	63.0	58.0	62.5	58.5	50.5
Compresión remanente, %	17.5	27.9	22.4	28.7	42.8
Densidad, g/cm ³	0.975	1.030	1.004	1.014	1.081

Las propiedades mecánicas se muestran en la tabla 4. Se deduce que la bentonita-Na⁺ no refuerza al caucho natural, lo que se refleja en un sensible descenso tanto del módulo a diferentes elongaciones como de la dureza, indicando la formación de un composite de fases separadas. Sin embargo, la organobentonita aumenta considerablemente las propiedades del caucho, alcanzándose aumentos de hasta un 400% en el valor del módulo. Estos resultados indican que las láminas del silicato se encuentran uniformemente dispersas en la matriz polimérica formando una estructura exfoliada o delaminada. Es interesante resaltar que las propiedades mecánicas del nanocomposite reforzado con 10 phr de organobentonita son comparables a las del composite con 40 partes de negro. Además, esta mejora de propiedades se obtiene sin disminuir la elasticidad del material.

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se han preparado nanocomposites de caucho natural donde las láminas de la organobentonita se encuentran uniformemente dispersas en la matriz polimérica, formando una estructura exfoliada o delaminada, es decir, el polímero es nanoscópicamente confinado. Los resultados obtenidos permiten pensar en la posibilidad de reemplazar al negro de carbono por estas cargas claras, en las formulaciones de cauchos. Así, el grado de entrecruzamiento y las propiedades mecánicas de los nanocomposites reforzados con tan solo 10 partes de organobentonita son comparables a las de los composites con 40 partes de negro de carbono.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CICYT, MAT 2001-1634 por su ayuda económica. Dr. López Manchado agradece al Ministerio de Ciencia y Tecnología de Polímeros la concesión del contrato Ramón y Cajal.

BIBLIOGRAFÍA

1. A. Usuki, M. Kawasumi, Y. Kojima, A. Okada, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Swelling behavior of montmorillonite cation exchange for W-amino acids by ϵ -caprolactam. *J. Mater Res.* **8** 1174-1178 (1993)
2. A. Okada, Y. Kojima, M. Kawasumi, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Synthesis of nylon 6-clay hybrid. *J. Mater Res.* **8** 1179-1184 (1993)
3. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, O. Kamigaito. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *J. Mater. Res.* **8** 1185-1189 (1993)
4. A. Okada, A. Usuki, The chemistry of polymer-clay hybrids. *Mater. Sci. Eng. C3.* 109-115 (1995)
5. M. Alexandre, P. Dubois, Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater Sci Eng R.* **28** 1-63 (2000)
6. T.J. Pinnavaia, Intercalated clay catalysts. *Science (Wasghinton).* **220** 365-371 (1983)
7. G. Lagaly, K. Beneke, Intercalation and exchange reactions of clay minerals and non-clay layer compounds. *Colloid Polym Sci.* **269** 1198-1211 (1991)
8. Y. Fukushima, A. Okada, M. Kawasumi, T. Kurauchi, O. Kamigaito, Swelling behavior of montmorillonite by poly-6-amide. *Clay Miner.* **23** 27-34 (1988)
9. P. Reichert, J. Kressler, R. Thomann, R. Mülhaupt, G. Stöppelmann, Nanocomposites based on a synthetic layer silicate and polyamide-12. *Acta Polym.* **49** 116-123 (1998)
10. M. Kawasumi, N. Hasegawa, M. Kato, A. Usuki, A. Okada, Preparation and mechanical properties of polypropylene-clay hybrids. *Macromolecules.* **30** 6333-6338 (1997)
11. E.P. Giannelis, Polymer layered silicate nanocomposites. *Adv Mater.* **8** 29-35 (1996)
12. M.S. Wang, T.J. Pinnavaia, Nanolayer reinforcement of elastomeric polyurethane. *Chem Mater.* **10** 3769-3771 (1998)
13. C. Zilg, R. Thomann, R. Mülhaupt, J. Finter, Morphology and toughness/stiffness balance of nanocomposites based upon anhydride-cured epoxy resins and layered silicates. *Macromol Chem. Phys.* **200** 661-670 (1999)
14. K. Yangchuan, L. Chafen, Q. Zongneng, Crystallization properties and crystal and nanoscale morphology of PET-clay nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **71** 1139-1146 (1997)
15. C.R. Parks, Brass powder in rubber vulcanizates. *Rubber Chem. Techn.* **55** 1170-1179 (1982)

Recibido: 1.2.03

Aceptado: 30.11.03