

COPOLIMEROS DE ESTIRENO-BUTADIENO PARA LLANTAS DE ALTO DESEMPEÑO

STYRENE-BUTADIENE COPOLYMERS FOR HIGH PERFORMANCE TIRES

M. García-Ramírez¹ y V.A. Escobar-Barrios^{2*}

¹ Centro de Investigación y Desarrollo, Dynasol Elastómeros S.A. de C. V., Carretera Tampico Mante km. 28.5, Altamira, Tamaulipas. CP. 89600, México

² Laboratorio de Investigación y Desarrollo, 3M México S.A. de C.V., Av CFE 520, Zona Industrial del Potosí, San Luis Potosí, SLP. CP 78395, México

Recibido 26 Enero 2005; Aceptado 6 Junio 2005

Resumen

El objetivo de este estudio es sintetizar copolímeros estireno-butadieno aleatorizados a partir de los cuales se obtengan llantas de alto desempeño. Se sintetizaron, para ello, mediante polimerización aniónica en solución, copolímeros con diferentes porcentajes de acoplamiento y de enlaces vinílicos. Estos copolímeros se caracterizaron en términos de su macro y microestructura. Por otra parte, con esos copolímeros se prepararon compuestos para piso de llanta y se evaluó su desempeño a través de la determinación de la resiliencia, geometría y comportamiento dinámico-mecánico. Los resultados indican que el torque se reduce y que los tiempos de seguridad se amplían al incrementar el porcentaje de acoplado en los copolímeros. Por otra parte, la generación de calor es menor cuando el copolímero presenta alto contenido de vinilos. La tracción en húmedo se mejora y la resistencia al rodado no aumenta combinando adecuadamente tanto el porcentaje de acoplamiento como el contenido de enlaces vinílicos en el copolímero.

Palabras clave: copolímeros estireno-butadieno, polimerización aniónica, llantas, tracción en húmedo, resistencia al rodado, comportamiento dinámico-mecánico.

Abstract

Random styrene-butadiene copolymers were synthesized in order to obtain good performance tire treads. The copolymers were prepared by anionic solution polymerization with different coupling and vinyl content. The macro and microstructure of copolymers were analytically determined. Tire treads were prepared from these copolymers and their performance was evaluated by means of the resilience, rheometry and dynamic mechanical behavior. Results show that torque decreases and scorch time increases with higher coupled polymer content. On the other hand, heat build-up is lower at high vinyl content. Wet traction is improved and rolling resistance is almost constant at a suitable combination between the coupled and vinyl contents.

Keywords: styrene butadiene copolymers, anionic polymerization, tires, wet traction, rolling resistance, dynamic mechanical behavior.

1. Introducción

El tratar de mejorar el desempeño de las llantas ha sido un reto que se ha perseguido mediante vías diversas. El objetivo que con ello se busca es alcanzar el balance óptimo entre la reducción en el consumo de combustible y la seguridad de los vehículos. Muchos esfuerzos se han hecho al respecto y uno de los principales recae en el diseño de los hules con los que se elaboran los

neumáticos como lo ha mencionado por ejemplo Nagata *y col.* (1987) y Tsutsumi *y col.* (1990). Ruíz *y col.* (1997) y Hess *y col.* (1983) han reportado que los compuestos llanteros preparados con estos polímeros deben tener, en general, dos características principales: baja resistencia al rodado y alta resistencia al deslizamiento en húmedo/tracción). Los materiales que presentan alta resistencia al deslizamiento en

*Autor para la correspondencia. E-mail: vaescobarbarrios@mmm.com
Fax: (44) 4836 46 22

húmedo deben tener un valor alto de tangente δ ($\tan \delta$), mientras que aquéllos con baja resistencia al rodado deben tener un valor bajo de $\tan \delta$. Ambas propiedades están directamente relacionadas con su comportamiento viscoelástico. En efecto, en una condición de deslizamiento en húmedo, el material experimenta una deformación a frecuencias altas a temperaturas relativamente bajas. Por otra parte, en una condición de rodado, el compuesto experimenta una deformación a frecuencias bajas a temperaturas relativamente altas (50-80°C), de tal forma que un polímero que exhiba una alta tracción en húmedo, debe estar diseñado para tener una alta temperatura de transición vítrea (T_g) y por lo tanto, alta $\tan \delta$ a temperaturas relativamente bajas. El polímero de alta T_g generalmente presenta gran pérdida de histéresis y por consiguiente, alto consumo de combustible. Por esta razón se dice que la alta tracción en húmedo y la baja resistencia al rodado son contradictorias entre sí.

Oshima y col. (1986) han propuesto dos materiales polimerizados en solución, polibutadienos de altos vinilos y hules químicamente modificados, para solucionar la contradicción antes mencionada. El polibutadieno de altos vinilos presenta un mejor balance entre alta resistencia al deslizamiento en húmedo y baja resistencia al rodado a pesar de su relativamente alta T_g (-30°C). Por otro lado, la modificación química se ha llevado a cabo modificando los extremos de cadena polimérica usando sistemas catalíticos con base al litio sin cambiar la estructura de la cadena principal. Esta modificación química consiste en la adición, durante la polimerización, de compuestos polares tanto en polibutadienos como en SBR (copolímeros de estireno butadieno). Otra alternativa en la mejora de los SSBR (SBR en solución) ha consistido en tener enlaces estaño-polímero de diferentes clases como son estéril, butadienil, isoprenil. Compañías como Japan Syntehtic Rubber Co.

Han desarrollado polímeros de este tipo. En el presente estudio se ha planteado, como opción para incrementar el desempeño de las llantas, sintetizar SSBR de alto contenido de vinilos (superior a 40 %) y alto acoplado. La combinación de ambos efectos puede conducir a alcanzar una buena tracción en húmedo y una menor resistencia al rodado, y en consecuencia lograr mayor seguridad y reducir el consumo de combustible.

2. Metodología experimental

2.1 Síntesis de los copolímeros

Se sintetizaron tres copolímeros estireno-butadieno mediante polimerización aniónica en solución. De cada uno de los tres copolímeros se sintetizaron 300g. El contenido de estireno fue del 10% en peso. El disolvente utilizado fue ciclohexano en una relación en peso de 5a 1 respecto al contenido total de monómeros y el iniciador fue el *n*-butil litio, el cual se utilizó en la cantidad necesaria para reaccionar con los elementos que desactivan la polimerización e inicie ésta para obtener el peso molecular requerido. La tetrametil etilen diamina (TMEDA) se utilizó como modificador de microestructura, en relaciones molares de 1.3a 1.7 veces la cantidad de iniciador activo y el tetracloruro de estaño como agente de acoplamiento, en una relación molar de 4a 1 respecto al iniciador activo.

La reacción se llevó a cabo en un reactor de vidrio quasiadiabático con capacidad de 2L equipado con un sistema de calentamiento/enfriamiento.

Todas las reacciones se llevaron a cabo con una temperatura inicial de 60°C y una presión de 1.3 atmósferas.

2.2 Caracterización de los materiales

El contenido de enlaces vinílicos y de estireno se determinó mediante espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier en un espectómetro FTIR modelo

Magna 560 (Nicolet). Los pesos moleculares se determinaron por cromatografía de permeación en gel (GPC) empleando un cromatógrafo modelo Alliance 2690 (Waters). El aparato está equipado con un detector de índice de refracción y tres columnas Shodex KF803, KF804 y KF805. El THF (Burdick and Jackson) se usó como disolvente. Los estándares de calibración fueron de poliestireno.

Las propiedades de vulcanizado de los compuestos se midieron en un reómetro ODR100 (arco de 1°) a una temperatura de 160°C de acuerdo a la norma ASTM D2084. La viscosidad Mooney ($M_{L 1+4}$) se determinó en un viscosímetro modelo MV2000 (Monsanto) de acuerdo a la norma ATM D1646. La resiliencia vertical se determinó a = y 50°C en un resiliómetro vertical modelo SR-1 (The Shore Instrument & MFG, Co) según la norma ASTM D2632.

Tabla 1. Formulación para piso de llanta.

Producto	phr ^a
SSBR	100
Negro de humo N234	60
Aceite	10
ZnO	3
Acido esteárico	2
Azufre	2
Acelerante Delac NS	1.25
Acelerante MBTS	0.25

^a partes por cada 100 partes de hule

El incremento de temperatura, o generación de calor, se midió de acuerdo a la norma ASTM D623 en un flexómetro Goodrich con una carga de prueba de 24 lb durante 25 minutos a 190°C.

El comportamiento dinámico mecánico se determinó en un espectrómetro universal modelo UDS2000 (Paar Physica) en el intervalo de temperatura de -90° a 100°C a una frecuencia de 10 rad/s. La deformación inicial fue de 0.1 % y el barrido de temperatura se realizó a 3°C/min. La geometría que se utilizó fue la de pinzas de torsión.

La temperatura de transición vítrea se midió en un calorímetro diferencial de barrido DSC 2910 (TA Instruments). La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min. La medición se realizó en atmósfera de

nitrógeno. Los compuestos para piso de llanta se prepararon en un mezclador Banbury de acuerdo a la formulación indicada en la Tabla 1.

3. Resultados y discusión

Previamente a la discusión de los resultados obtenidos, se considera importante señalar el efecto de las condiciones de reacción en el contenido de vinilos resultante para cada uno de los copolímeros sintetizados, aun sin ser este parámetro lo que se pretende analizar en el presente trabajo, pero si es una variable importante en el desempeño de los materiales como posteriormente se describe y discute.

La cantidad de enlaces vinílicos en la porción elastomérica de un copolímero puede modificarse mediante la manipulación

básicamente de los siguientes aspectos (Escobar, 1992 y Hargis y col., 1987):

Temperatura inicial de polimerización.
Menor temperatura inicial mayor contenido de vinilos.

Presencia de modificadores de microestructura. Algunos compuestos con características estructurales que sean capaces de crear un efecto complejante sobre el ión del iniciador, dará lugar a una mayor distancia de enlace entre el ión y el contraión, incrementando el carácter polar de dicho enlace, y consecuentemente se incrementa el contenido de enlaces vinílicos resultante.

Cantidad de modificador de microestructura. A mayor cantidad de modificador de microestructura mayor contenido de enlaces vinílicos, hasta un máximo de una relación molar respecto al iniciador de 2 a 3, ya que después de ello el incremento de enlaces vinílicos es mínimo o nulo, pero además se reduce la velocidad de polimerización.

Carácter polar del medio de reacción (disolvente). Entre mayor sea el carácter polar del disolvente mayor será el contenido de vinilos resultante. En el caso del presente trabajo, la única variable que se modificó fue la cantidad de modificador de microestructura (TMEDA), la cual fue de 1.3, 1.5 y 1.7 veces la cantidad molar de iniciador activo para el SSBR1, SSBR2 y SSBR, respectivamente. El disolvente fue ciclohexano cuyo efecto es nulo sobre el contenido de vinilos, y la temperatura inicial para todas las polimerizaciones fue de 60 °C. De tal forma, que el contenido de enlaces vinílicos fue producto exclusivamente del contenido de TMEDA y con los valores señalados en la Tabla 2. En la Tabla 2 se agrupan los resultados de la caracterización de los copolímeros sintetizados. El peso molecular (Mp) que se reporta corresponde a aquel del pico obtenido por GPC.

Tabla 2. Características de los copolímeros sintetizados.

Muestra	Mp/10 ³ (g/mol)	Acoplamiento (%)	Enlaces Vinílicos (%)	M _{L 1+4}	Tg (°C)
SSBR1	280	38	35	72	- 65
SSBR2	258	65	43	87	- 59
SSBR3	245	66	48	71	- 52

Tabla 3. Propiedades de los compuestos vulcanizados.

Propiedad	SSBR1	SSBR2	SSBR3
Torque mínimo (lb-in)	11.8	5.9	5.8
Torque máximo (lb-in)	50.9	44.5	49.1
Tc _{90%} (min)	11.1	11.5	14.0
Generación de calor (°C)	28.5	26.8	24.4

Los copolímeros sintetizados difieren en el contenido de acoplado (38 y 65 %) y en el contenido de enlaces vinílicos (35, 43 y 48 %). De esta manera se puede analizar el efecto de la variación del acoplado comparando el SSBR1 y el SSBR3; y por otra parte, se pueden comparar el SSBR2 y SSBR3 que tienen el mismo acoplamiento pero diferente contenido de enlaces vinílicos. Si bien los copolímeros no tienen el mismo peso molecular en su parte lineal, cabe señalar dos aspectos importantes; primero: la comparación entre el SSBR1 y el SSBR3 es válida dado que cumplen con la viscosidad Mooney que denon desarrollar los copolímeros estireno/butadieno de composición 10/90 (en peso), 72 ± 5 y segundo: la comparación entre el SSBR2 y el SSBR3 en cuanto al efecto que pueda tener la cantidad de enlaces vinílicos también es válida, ya que es el valor de la Tg el que será afectado por dichos enlaces y el efecto que tiene el peso molecular en esta temperatura es mínimo en comparación al que ejerce el contenido de vinilos.

Los resultados de la caracterización de los copolímeros muestran que el contenido de enlaces vinílicos es directamente proporcional a la temperatura de transición vítrea (Tg), a mayor contenido de enlaces vinílicos mayor Tg. Esta proporcionalidad ha sido también señalada por Hargis y col. (1987).

En cuanto a las propiedades de los compuestos vulcanizados, la Tabla 3 agrupa los resultados obtenidos de su caracterización. De la Tabla anterior se aprecia una reducción del torque y un aumento en el tiempo de vulcanizado al incrementarse el contenido de vinilos en los copolímeros. Resultados similares han sido reportados por Ayala y col. (1995) y Martínez y col. (1996). Estas características confieren ventajas en cuanto al procesado de estos materiales con respecto al copolímero SSDBR1. Por otra parte, la generación de calor también es menor en los copolímeros

con mayor porcentaje de acoplamiento y por lo tanto es de esperarse que la resistencia al rodado sea similar o menor en los copolímeros SSBR2 y SSBR3 en comparación con el copolímero SSBR1; ya que la reducción del número de cadenas libres modifica el volumen de las moléculas poliméricas, haciéndolas más compactas y en consecuencia exhiben menor resistencia al rodado. La Fig. 1 representa la variación de la resiliencia a 0° y 50°C de las tres muestras analizadas. De acuerdo a lo reportado en diversos artículos (Ayala y col., 1995 y Martínez y col., 1996), la resiliencia a 0°C está relacionada con la tracción en húmedo, entre menor sea la resiliencia mejor es la tracción; mientras que la resiliencia a 50°C está relacionada con la resistencia al rodado, a mayor resiliencia menor resistencia al rodado. Con base a estos señalamientos, el incremento del contenido de acoplamiento y de vinilos mejora notoriamente la tracción en húmedo en los materiales sin que exista una disminución importante en la resistencia al rodado. Por lo tanto, los SSBR2 y SSBR3 presentan mejor desempeño que el obtenido con el SSBR1, como consecuencia del adecuado equilibrio entre el contenido de vinilos y el porcentaje de acoplamiento.

En cuanto al análisis de l comportamiento dinámico mecánico, en la Fig. 2 se presenta la variación de la tangente δ ($\tan \delta$) en función de la temperatura de los materiales vulcanizados, empleando el SSBR1 y el SSBR3, que son los dos polímeros cuyas características de micro y macroestructura difieren de forma importante y que sin embargo, ambos exhiben valores similares de viscosidad Mooney, una de las variables de control empleada ampliamente en la industria llantera.

El análisis de este comportamiento requiere del valor de la $\tan \delta$ a 0°C, 50°C y en el máximo del pico, para poder asociar los resultados con la tracción en húmedo y con la resistencia al rodado. En la Tabla 4 se agrupan dichos datos.

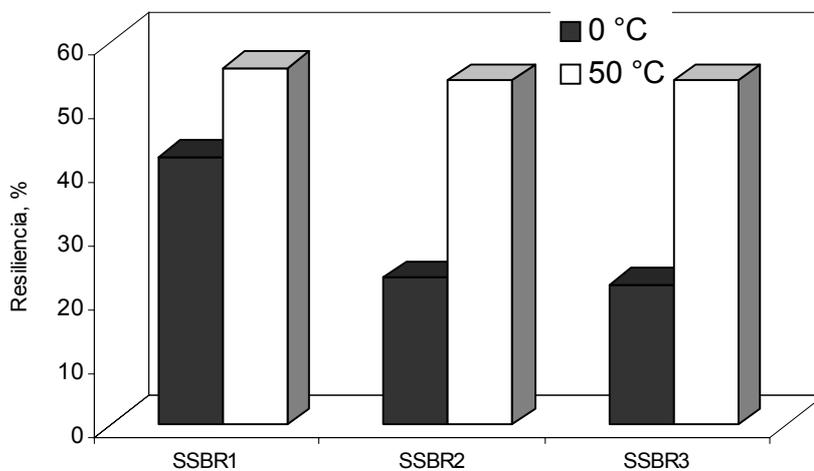


Fig. 1. Variación de la resiliencia en función de la temperatura.

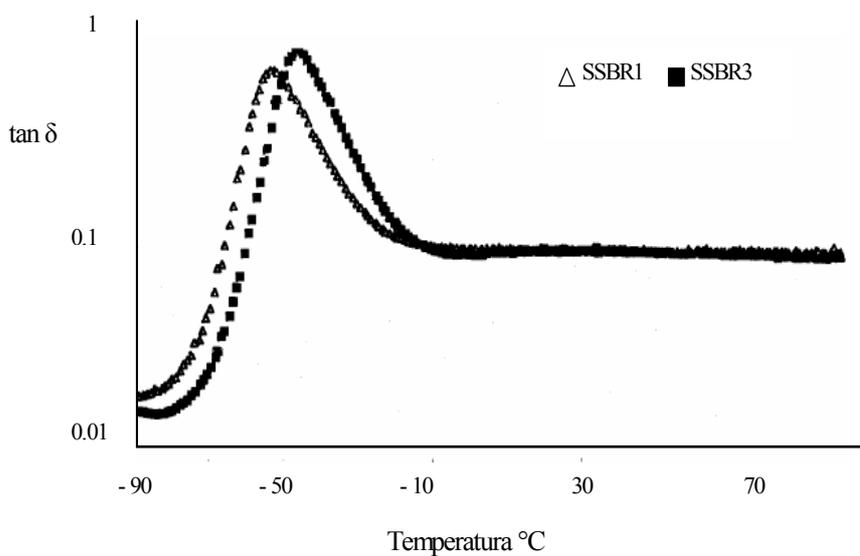


Fig. 2. Variación de la tangente δ en función de la temperatura.

Tabla 4. Valor de la $\tan \delta$ de los compuestos.

Tipo de copolímero en el compuesto	$\tan \delta$ máxima	Temperatura @ $\tan \delta$ máxima (°C)	$\tan \delta$ @ 0°C	$\tan \delta$ @ 50 °C
SSBR1	0.659	-53.3	0.0984	0.0959
SSBR3	0.797	-45.6	0.0947	0.0945

En el máximo de la $\tan \delta$ se aprecian diferencias importantes entre los compuestos empelando el SSBR1 y SSBR3. Por una parte, la temperatura en el máximo de la $\tan \delta$, relacionada con la Tg del copolímero, es superior para el caso del SSBR3. Hargis (1987) ha reportado que existe una correlación directa entre la temperatura de transición vítrea y el contenido de enlaces vinílicos en el polímero. En consecuencia a mayor contenido de enlaces vinílicos mayor Tg, lo que explica el comportamiento del compuesto con el SSBR3. Además se observa que el valor de la $\tan \delta$ es también superior para el SSBR3 lo que indica, de acuerdo a lo reportado por Oshima y col. (1986) y Sierra y col. (1995), que la tracción en húmedo es mayor para este compuesto que para aquel preparado con el SSBR1. Al incrementarse la temperatura, los valores de la $\tan \delta$ presenta diferencias mínimas por lo que puede considerarse que la resistencia al rodado es igual en ambos compuestos. Si bien las modificaciones hechas al copolímero SSBR3 no mejoran la resistencia la rodado, esta propiedad conserva su nivel.

Resulta interesante observar que al incrementar la proporción de enlaces vinílicos y reducir el peso molecular (Mp) en el polímero se obtenga una mejor tracción en húmedo sin deteriorar la resistencia al rodado.

Conclusiones

La modificación de la macroestructura (arquitectura) de copolímeros de butadieno-estireno juega un papel importante en el desempeño de compuestos con aplicaciones llaneras, ya que, al momento en que se reducen el número de cadenas libres mediante el acoplamiento de éstas, se generan moléculas poliméricas más compactas.

El incremento de la cantidad de enlaces vinílicos en la porción elastomérica de copolímeros de butadieno-estireno, da como

resultado el incremento en la tracción en húmedo de compuestos llaneros.

Es posible obtener un SSBR que exhiba un adecuado balance en el desempeño de compuestos llaneros. Dicho balance (alta tracción en húmedo y baja resistencia al rodado) se puede lograr al incrementar el contenido de enlaces vinílicos así como el porcentaje de acoplamiento del polímero.

El incremento en el porcentaje de acoplamiento ayuda a reducir el efecto negativo que tiene el incremento de enlaces vinílicos sobre la resistencia al rodado, haciendo posible mantener cierto nivel de resistencia al rodado aun cuando la cantidad de enlaces vinílicos sea incrementada sustancialmente.

Referencias

- Ayala, J.A., Zúñiga, A. y López, J. (1995). *Comparison of the elastomer filled interaction between chemically modified and emulsion SBR with carbon black and silica fillers*, 148th Meeting of the Rubber Division, ACS, Cleveland, Ohio.
- Escobar, V.A. (1992). *Síntesis de polibutadienos y copolímeros butadieno-estireno con microestructura controlada*. Tesis Profesional, Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., México.
- Hargis, I.G., Livigni, R.A. y Aggarwal, S.L. (1987). Developments in Synthetic Rubbers by Anionic Polymerization. En: *Developments in Rubber Technology 4*, (Whelan, A. y Lee, K.S. eds.), Pp. 1-54. Elsevier Applied Science, Londres.
- Hess, W.M. y Klamp, W.K. (1983), The effects of carbon black and other compounding variables on tire rolling resistance and traction. *Rubber Chemistry Technology* 56, 390-417.
- Martínez, E., Ayala, J.A., García, M. y Cervantes, P. (1996). Tensile and dynamic properties of tin-coupled SSBR/NR blends in compounds with silica and carbon black. 37th IISRP, Bath, Inglaterra.
- Nagata, N., Kobatake, T., Watanabe, H., Ueda, A. y Yoshioka, A. (1987). Effect of chemical modification of solution-polymerized

rubber on dynamic mechanical properties in carbon black-filled vulcanizates. *Rubber Chemistry Technology* 60, 837-855.

- Oshima, N., Sakakibara, M. y Tsutsumi, F. (1986). *Newly developed solution SBRs for low rolling resistance tires*. 27th IISRP, Buenos Aires, Argentina.
- Ruiz-Santa Quiteria, V., Sierra, C.A., Gómez-Fatou, J.M., Galán, C. y Fraga, L.M. (1997). Tin-coupled styrene-butadiene rubbers (SBBRs). *Die Angew Makromoleculare Chemie* 246, 85-96.
- Sierra, C.A., Galán, C., Gómez-Fatou, J.M. y Ruiz-Santa Quiteria, V. (1995). Dynamic-mechanical properties of tin-coupled SBRs. *Rubber Chemistry Technoogy*, 68, 259-266.
- Tsutsumi, F., Sakakibara, M. y Oshima, N. (1990). Structure and dynamic properties of solution SBR coupled with tin compounds. *Rubber Chemistry Technology* 63, 8-22.