

# Pegado de láminas elastómero Nitrilo/Retamo Liso: Empleo de adhesivos ecológicos con silano y halógeno

## Bonding of Sheets nitrile elastomer/Retamo Liso: Use of ecological adhesives with silane and halogen

Oscar Buitrago-Suescún, Arnoldo Delgado-Tobón

Universidad Militar Nueva Granada. Facultad de Ingeniería. Bogotá, Colombia

Correo electrónico: [oscar.buitrago@unimilitar.edu.co](mailto:oscar.buitrago@unimilitar.edu.co)

Recibido: 24 de agosto de 2016

Aceptado: 12 de diciembre de 2016

### Resumen

Se estudió la junta de láminas de compuesto de caucho nitrilo butadieno y harina de Retamo liso (*Teline Monspessulana*) mercerizada en proporción de 50 phr con el objetivo de probar alternativas ecológicas de adhesión. Fueron utilizados dos adhesivos, catalogados como ecológicos: Poliuretano y cloropreno ambos en base agua. En los mecanismos utilizados para juntar las láminas de elastómero nitrilo/fibra de retamo liso con el adhesivo se probaron *primers* de adhesión: 3-aminopropiltriethoxisilano y vinyltrimethoxisilano y primer clorados. Para estudiar la fuerza de adhesión de las juntas de las láminas se realizaron pruebas de

pelado. Luego se caracterizaron las muestras con espectroscopia infrarroja con el fin de establecer el mecanismo con el que se adhirieron las láminas. Los análisis permiten establecer que el uso de silanoviniltrimetoxisilano como primer de adhesión le confirió a la unión de elastómero de nitrilo con fibra de retamo liso y poliuretano como adhesivo el mayor valor de resistencia al pelado.

**Palabras claves:** teline monspessulana, NBR, primers, poliuretano base agua, cloropreno base agua.

### Abstract

Bonded joint of composite sheets of nitrile butadiene rubber with Teline Monspessulana flour mercerized in proportion of 50 phr was studied, with the objective of testing ecological alternatives of adhesion. Two adhesives were used: water-based polyurethane and chloroprene dispersions, known as environmentally friendly. In the mechanisms used to bonding joint substrates of composites rubber/flour with adhesive, three surface treatments were tested: 3-aminopropyltriethoxysilane, vinyltrimethoxysilane and chlorinate based primers. To study the adhesion strength of the bonded joints, peel tests were performed. The specimens were then characterized

by infrared spectroscopy FT-IR in order to establish the mechanism by which the adhesion of substrates. Analyses showed that the based-vinyltrimethoxysilane primer presented a better performance in adhesive bonding of polyurethane on the surface of the substrates, which was observed in the highest values of peel strength.

**Key words:** teline monspessulana, NBR, primers, water-based polyurethane, water-based chloroprene.

### Introducción

Recientemente se han desarrollado nuevos materiales que comprenden la combinación de polímeros con fibras naturales, estos materiales tienen ventajas mecánicas y medioambientales. Pero la baja compatibilidad entre el carácter hidrófilo de la matriz polimérica e hidrófobo de la fibra natural conllevan a unos valores bajos de las propiedades mecánicas. Diferentes estudios han desarrollado mecanismos que permiten una mejor adherencia entre las fibras y la matriz polimérica. Los tratamientos químicos incluyen mercerización, uso de silanos, acetilación, benzoilación, acrilación, uso de agentes de acoplamiento maleato, isocianatos, permanganatos entre otros. No obstante la mercerización es el tratamiento químico más utilizado para modificar la superficie de la fibra natural [1,2].

En este trabajo se eligió caucho de nitrilo (NBR) porque es uno de los más importantes en la industria y se usa en juntas tóricas que requieren severidad de aceites y combustibles, empaquetaduras, sellantes, mangueras y tanques, aviones, etc. Tiene una adecuada respuesta a tensiones dinámicas. Cuando se refuerza con fibras cortas el material compuesto de caucho adquiere propiedades mecánicas únicas que combinan la rigidez de la fibra y la elasticidad del caucho [3]. Estudios han dado cuenta de la importancia de la unión de NBR a diferentes fibras [4,5].

Industrias como la automotriz, la de neumáticos, aeronáutica y de calzado utilizan partes hechas de caucho dentro de sus productos, es por ello que la adhesión caucho-caucho tiene gran importancia [6]. La adhesión del caucho es limitada debido a su naturaleza no polar y la presencia de aditivos en la formulación (procesamiento de aceites, agentes de moldeo, plastificantes, ceras antiozonante, ayudas técnicas de vulcanización, etc.) [7]. El uso de la cloración como primer en la industria de neumáticos se debe a su alta eficacia en la mejora de la adhesión, bajo precio y su fácil aplicación [8,9].

Los silanos por su parte permiten crear vínculos fuertes entre el adhesivo y sustratos no poliméricos como el metal, el vidrio, fibras naturales entre otros. Su fórmula general es  $XRSi(OR)_3$ , donde X es el radical que reacciona con la fase orgánica correspondiente al polímero del adhesivo y OR1 el grupo que se puede hidrolizar y condensar para formar enlaces Si-O-Si de siloxano con grupos silanol en la superficie del sustrato inorgánico [10,11].

En este estudio se realizaron diferentes procedimientos con el objetivo de probar alternativas ecológicas de adhesión entre dos láminas compuestas de NBR/HRL (harina de retamo liso), mediante el uso de adhesivos ecológicos: Poliuretano y cloropreno. Se realizó modificación de la superficie antes de aplicar el adhesivo, empleando tratamientos con 3-aminopropil-trietoxisilano (APTS), viniltrimetoxisilano (VMTS) y halogenación. La fuerza de adhesión entre las láminas fue evaluada a través de resistencia al pelado

## Métodos y Materiales

Las láminas de caucho de nitrilo butadieno/harina de retamo liso (NBR/HRL) se elaboraron utilizando fibra natural de Retamo Liso mercerizada (RL), con tamaño de partícula de la fibra de 500-750  $\mu m$  y contenido de humedad de 0,2 %. Se utilizó caucho de nitrilo-butadieno (NBR) Krynac<sup>®</sup> 33110F, fabricado por industrias Lanxess<sup>TM</sup>. La información sobre los adhesivos ecológicos empleados se reporta en la [tabla 1](#).

**Tabla 1.** Propiedades de los adhesivos empleados

Adhesivo	Poliuretano en base agua (PU)	Cloropreno en base agua (CP)
Procedencia	Hidropul 500 <sup>®</sup>	Acuapren Plus <sup>®</sup>
Contenido de sólidos	48,4 %	60,1 %
Viscosidad	5100 cps	400 s
Fuerza de adhesión	>8,49 kN/m	No reportado

La información sobre marcas y purezas de otros reactivos e insumos se presenta en la [tabla 2](#).

**Tabla 2.** Información sobre otros reactivos

Insumo	Referencia/Origen	Pureza
Silano APTES	YAC A110 <sup>®</sup> / Nanjing LanyaChem	98,41 %
Silano VTMS	SCA 972/Struktol <sup>®</sup>	> 98,60 %
Cloro sólido granular	BauxChemical	91,00 %
Agente de entrecruzamiento DCP	Perkados <sup>®</sup> BC FF /Akzo Nobel <sup>®</sup>	>99,00 %
Resina Tacktificante	Unilene <sup>®</sup> A100/BasileQuimica <sup>TM</sup>	No aplica
Ayuda de proceso	WB 16 <sup>®</sup> /Struktol <sup>®</sup>	No aplica
Antioxidante	Irganox <sup>®</sup> 1076/ BASF <sup>®</sup>	No aplica

### Caracterización y tratamiento de la fibra

Tratamiento de la fibra y preparación de NBR/HRL: El tamaño de la fibra de RL se consiguió en un molino de martillo NOGUEIRA<sup>®</sup>, modelo DPM junior. Se mercerizó en una solución de NaOH al 30 % durante 2 horas, a 23 °C [12].

Se elaboraron las placas de NBR/HRL en un molino de rodillos de cámara abierta, a una temperatura de 120 °C durante 10 minutos. La mezcla es integrada por: NBR = 100 phr, HRL = 50 phr, resina tacktificante, antioxidante, ayuda de proceso y DCP con 1 phr en cada caso. Se elaboraron las placas en un molde con dimensiones de 16 cm x 16 cm con espesor de 3,45 mm a 160  $\pm$  1 °C, presión específica de 5,24 MPa durante 6 minutos. De cada placa obtenida, [figura 1 \(a\)](#) se troquelaron dos láminas (probetas) correspondientes a un tratamiento, con dimensión de 2,5 cm x 15 cm (se aplica el adhesivo sobre 12 cm de al menos 10 cm que exige la norma), [figura 1 \(b\)](#).



**Fig. 1.** (a) Placas de material compuesto. (b) Láminas obtenidas de las placas para hacer los ensayos

### Diseño experimental

Se definió como tratamiento la combinación adhesivo/modificación superficial y se empleó un nivel de confianza del 95 %. Al considerar el efecto de cuatro modificaciones superficiales y dos adhesivos ecológicos

se tiene un total de ocho tratamientos, los cuales fueron replicados una vez. Se requieren dos placas por tratamiento (incluyendo la correspondiente replica) para un total de 16 y al ser necesario extraer dos láminas por placa, en el estudio se utilizaron un total de 32 láminas. Las combinaciones de cada tratamiento y su nomenclatura se muestran en la [tabla 3](#).

**Tabla 3.** Descripción de ensayos

Adhesivo	Modificación de superficie			
	VTMS	APTÉS	CLORADO	SIN PRIMER
Poliuretano	P-V	P-A	P-H	P-S
Cloropreno	C-V	C-A	C-H	C-S

### Modificación de la superficie de la lámina de compuesto NBR/HTM

Abrasión de la superficie de la lámina de compuesto NBR/HRL: se utilizó una lijadora neumática de banda, marca TOPKES modelo CY-39330, velocidad libre de 13000 rpm con dimensión de la correa 30 mm x 540 mm. En la abrasión de la superficie se utilizó una lija de grano de zirconio de tamaño A100.

Aplicación del primers: En 100 ml de una solución de etanol/agua (80/20, v/v) se disolvió 6 g de agente de acoplamiento silano (SCA) por 1 hora a 25 °C. En la solución se sumergieron las probetas por 4 horas, para luego introducirlas en el horno a 55 °C por 24 horas. Al término de este tiempo, se incrementó la temperatura del horno a 120 °C durante 2 horas. En este punto, se logra la incorporación del SCA en el sustrato.

El primer halogenado se preparó disolviendo en 97,8 g de acetato de etilo 2,2 g de cloro granulado, se esparció una capa sobre la superficie de la lámina luego de 24 horas de preparada la solución y se secó en un ambiente a 23 °C.

Aplicación del adhesivo: El adhesivo de PU o CP se prepara mezclando 3 g de toluen-disocianato en 100 g de PU o CP según el caso. Se imprimen dos capas del adhesivo sobre cada lámina a unir, con un intervalo de 15 minutos. El agua se evapora y se introducen en un horno a 120°C durante 2 minutos, inmediatamente se juntan con una prensa hidráulica a 30 kgf/cm<sup>2</sup> durante 12 segundos.

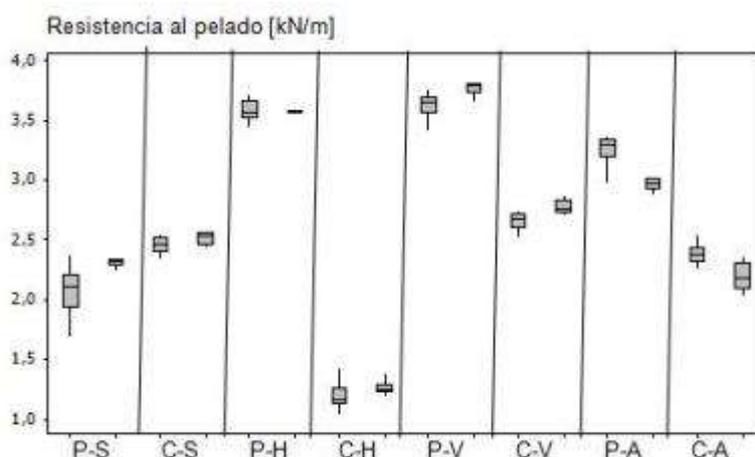
### Métodos de ensayo

Resistencia al pelado: se utilizó un equipo universal de ensayos Shimadzu® AGS-X, velocidad de desplazamiento de 50 mm/min, temperatura de 24 °C y humedad relativa de 54 %. De acuerdo con el diseño experimental definido para esta investigación se consideró suficiente replicar una vez cada tratamiento, puesto que de esta forma se cuenta con suficientes grados de libertad. Por ende para cada formulación presentada en la [tabla 3](#) se utilizaron dos (2) probetas provenientes de placas diferentes y los ensayos se realizaron de acuerdo a lo establecido en la norma ASTM C794-15A [13].

Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR): los espectros fueron obtenidos en el equipo NICOLET iS10® en el rango de longitud de onda de 4000 cm<sup>-1</sup> a 400 cm<sup>-1</sup>. Se mezclaron 1 mg de material en polvo con 80 mg de bromuro de potasio para obtener ventanas de KBr por presión.

## Resultados y Discusión

Resistencia al pelado: en la [figura 2](#) se aprecian los resultados de resistencia al pelado de cada uno de los ensayos. Los valores más altos fueron alcanzados por los ensayos de P-H y P-V con 3,66 y 3,74 kN/m respectivamente. En el primer caso se modifica con el cloro la superficie integrada por el polímero de NBR y en el segundo la modificación se establece por el VTMS en la superficie compuesta por HRL.

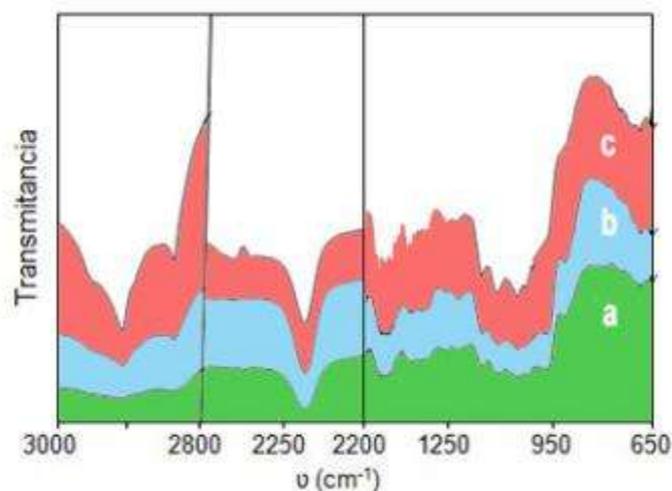


**Fig. 2.** Valores de resistencia al pelado de los diferentes métodos utilizados en la junta de placas NBR/HRL

El PU como adhesivo parece presentar mejor desempeño que el CP, lo cual se visualiza en cada uno de los ensayos en donde se comparan con las mismas especificaciones de tratamiento, [figura 2](#). El valor más alto alcanzado por el uso de CP como adhesivo es de 2,76 kN/m en el ensayo C-V y el más bajo de 1,16 kN/m (C-H). El valor del tratamiento C-H es inclusive menor al valor que presenta el ensayo C-S al que no se le realizó tratamiento superficial. Estadísticamente se confirma este resultado, pues con el valor  $p = 0.0149$  (vs  $\alpha = 0.05$ ) arrojado por los datos experimentales se concluye que la media de los tratamientos con PU como adhesivo es mayor que la de los tratamientos con CP.

La diferencia de los valores de resistencia al pelado de los ensayos en donde se usó SCA es evidente entre VTMS y APTS. Los valores de P-V y C-V son superiores a P-A y C-A, posiblemente debido a que el doble enlace del grupo vinilo del VTMS favorece la formación de enlace entre la fibra y el caucho por encima de la contribución que podría tener el grupo amino del APTES [14].

Análisis por FT-IR: En la [figura 3](#) se aprecian los espectros FT-IR de los compuestos para NBR/HRL, [figura 3a](#) P-A, [figura 3b](#) y P-Ajunta (después de que se despegan las dos probetas). En 2915 y 2847  $\text{cm}^{-1}$  se presentan los estiramientos de C-H (grupos  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ) propios del butadieno, también vemos en 2237  $\text{cm}^{-1}$  un pico que corresponde al estiramiento del grupo nitrilo (CN), estos grupos que son propios del NBR se presentan en los tres espectros.



**Fig. 3.** Espectro de FT-IR de superficie de:  
a) NBR/HRL, b) P-A y c) P-Ajunta

En la [figura 3b](#), se tiene un pico característico de estiramiento de grupo  $-\text{Si-O-celulosa}$  a 1200  $\text{cm}^{-1}$  lo que indica que existió injertación del silano APTS en la harina de Retamo. En la figura 3c se muestra el espectro típico de la fibra natural de retamo liso, lo que señala que durante el desprendimiento se removió la capa de adhesivo.

Aunque no se pudo medir la energía libre superficial, los resultados obtenidos son importantes porque proporcionan una forma más ecológica (libre de solventes) para la adhesión de compuestos NBR/HRL y al ser esta una especie invasora, es necesario disponer de alternativas para utilizar el material sobrante en su erradicación. La comparación entre PU y CP también es útil porque estos dos adhesivos son de los más utilizados en la industria del caucho.

## Agradecimientos

Este estudio es derivado del proyecto de investigación INV-ING-1902 financiado por la Vicerrectoría de Investigaciones de la Universidad Militar Nueva Granada - Vigencia año 2015.

## Conclusiones

Se consiguió juntar las láminas de NBR/HRL usando PU y CP como adhesivos base agua. Los valores más altos se consiguieron mediante el uso de primer de silano VTMS y halógeno clorado y el uso de PU como adhesivo. El CP presenta una fuerza de adherencia menor que el PU, lo que se aprecia en todas las pruebas en las que se aplica primer (en la prueba de C-H prácticamente no hay adhesión). También se destaca el mejor desempeño que como primer presenta el VTMS frente al APTS debido al doble enlace del grupo vinilo del VTMS con respecto al grupo amino del APTS.

## Referencias

1. Bakar NA, Chee CY, Abdullah LC, et al. Thermal and dynamic mechanical properties of grafted kenaf filled poly (vinil choline)/ethylene vinyl acetate composites. *Materials and Design*. 2015;65:204-11.
2. Li X, Tabil L. G., Panigrahi S. Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review. *Journal Polymers and the Environment*. 2007;15(1):25-33.
3. Wisittanawat U, Thanawan S, Amornsakchai T. Mechanical properties of highly aligned short pine apple leaf fiber reinforced Nitrile rubber composites: Effect of fiber content and Bonding Agent. *Polymer Testing*. 2014;35:20-7.
4. Santiago R, Ismail H, Hussin K. Mechanical properties, Water Absorption, and Swelling Behaviour of Rice Husk Powder Filled Polypropylene/Recycled Acrylonitrile Butadiene Rubber (PP/NBR/RHP) Biocomposite using Silane as a Coupling Agent. *Bioresources*. 2011;6(4):3714-1726.
5. Wisittanawat U, Thanawan S, Amornsakchai T. Remarkable improvement of failure strength of preferentially aligned short pine apple leaf fiber reinforced nitrile rubber composites with silane hybridization. *Polymer Testing*. 2014;38:91-9.
6. Desai SD, Patel JV, Patel MR, et al. PET waste based polyurethane adhesive for rubber joints. *Indian Journal of Chemical Technology*. 2005;12:82-7.
7. Pastor MM, Torregosa R, Martin JM, et al. Failure analysis of Surface-treated nonvulcanized SBS rubber/polyurethane adhesive joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 1997;17(2):133-41.
8. Romero MD, Pastor MM, Martin JM. Environmental friendly surface treatments of styrene-butadiene-styrene rubber: alternatives to the solvent-based halogenations treatment. *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2005;25(1):19-29.
9. Pastor MM, M. MJ, Boerio FJ. Mechanisms of adhesion in surface chlorinated thermoplastic rubber/thermoplastic polyurethane adhesive joints. *Rubber Chemistry Technology*. 2002;75(5):825-38.
10. Fang L, Chang L, Guo W, et al. Influence of silane surface modification of veneer on interfacial adhesion of wood-plastic plywood. *Applied Surface Science*. 2014;2014:682-9.
11. Thao TP, Bénézet JC, Bergeret A. Rice and Einkorn wheat husks reinforced poly(lactic acid) (PLA) biocomposites: Effects of alkaline and silane surface treatments of husks. *Industrial Crops and Products*. 2014;58:111-24.
12. Buitrago O, Delgado A, Aperador W. Surface treatment of straight retamo fiber (Telinne Monspessulana) by silane coupling agents (SCA). *Ciencia E Técnica Vitivinícola*. 2014;29(12):11-23.
13. ASTM. Standard Test Method for Adhesion-in-Peel of Elastomeric Joint Sealants. ASTM C794-15. West Conshohocken, PA: ASTM International. 2015.
14. Xie Y, Hill A, Xiao S, et al. Silane coupling agent used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites: Part A*. 2010;41:806-19.