

Tesis de Posgrado

Influencia de la microestructura en las propiedades mecánicas dinámicas de caucho natural y estireno butadieno vulcanizados

Cervený, Silvina

2000

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Físicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Cervený, Silvina. (2000). Influencia de la microestructura en las propiedades mecánicas dinámicas de caucho natural y estireno butadieno vulcanizados. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3293_Cervený.pdf

Cita tipo Chicago:

Cervený, Silvina. "Influencia de la microestructura en las propiedades mecánicas dinámicas de caucho natural y estireno butadieno vulcanizados". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2000.

http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_3293_Cervený.pdf



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE FISICA

***Influencia de la microestructura en las
propiedades mecánicas dinámicas de caucho
natural y estireno butadieno vulcanizados***

Autora

Silvina Cervený

Director de Tesis

Dr. Angel José Marzocca

***Lugar de Trabajo
Departamento de Física
Facultad de Ciencias Exactas
Universidad de Buenos Aires***

- 2000 -

Trabajo de tesis para optar por el título de Doctor en Ciencias Físicas

Indice

| | |
|----------------------|---|
| <i>Resumen</i> | 1 |
|----------------------|---|

Parte 1

I. Vulcanización - Propiedades de redes elastoméricas

| | |
|--|----|
| 1.1 Conceptos básicos en elastómeros | 6 |
| 1.1.1 Preparación y estructura de una red | 6 |
| 1.1.2 Vulcanización por Azufre | 7 |
| 1.2 Mecanismos de vulcanización por azufre | 8 |
| 1.2.1 Reactivos de la vulcanización | 8 |
| 1.2.2 Vulcanización acelerada | 10 |
| 1.3 Curvas Reométricas | 12 |

II. Estructura microscópica y macroscópica de los Materiales Poliméricos

| | |
|--|----|
| 2.1 Estructura microscópica | 16 |
| 2.2 Relajaciones en polímeros – Características Generales | 19 |
| 2.2.1 Proceso de Relajación Principal (Transición Vítrea)..... | 19 |
| 2.2.2 Procesos de relajación secundarios | 21 |
| 2.3 Origen molecular de las transiciones secundarias | 23 |
| 2.4 Transiciones principales y secundarias en elastómeros – Antecedentes | 26 |
| 2.4.1 Análisis Mecánico Dinámico – Transición Vítrea | 26 |
| 2.4.2 Transiciones secundarias | 28 |

III. Propiedades Viscoelásticas de Redes

| | |
|--|----|
| 3.1 Dinámica de Cadenas Lineales - Modelo de <i>Rouse</i> | 32 |
| 3.2 Teoría del tubo | 34 |
| 3.2.1 Interacciones debidas a entrecruzamientos | 35 |
| 3.3 Modelo del tubo- Relación tensión-deformación (comportamiento cuasiestático) | 37 |

| | |
|---|----|
| 3.4 Modelo de Red Polimérica Ramificada (KMF)- Espectro de relajación para redes Gaussianas | 39 |
| 3.5 Ecuaciones Fenomenológicas. Distribuciones de tiempos de relajación | 43 |

Parte 2

IV. Técnicas Experimentales

| | |
|---|----|
| 4.1 Ensayos de tracción | 48 |
| 4.2 Métodos de relajación | 53 |
| 4.2.1 Relajación mecánica dinámica | 56 |
| 4.2.2 Relajación dieléctrica | 60 |
| 4.2.3 Resonancia magnética nuclear (RMN) | 61 |
| 4.3 Ensayos de Hinchamiento por solvente | 62 |
| 4.4 Espectroscopía de Aniquilación por Positrones | 64 |

V. Caucho natural vulcanizado

| | |
|--|----|
| Introducción | 67 |
| 5.1 Caracterización del Caucho natural en crudo (no vulcanizado) | 68 |
| 5.2 Caracterización del material vulcanizado | 68 |
| 5.3 Modelo del Tubo - Ensayos de tracción | 71 |
| 5.3.1 Determinación de parámetros de red | 76 |
| 5.3.2 Parámetros relacionados con las restricciones físicas (<i>entanglements</i>) | 76 |
| 5.3.3 Parámetros relacionados con las restricciones químicas (<i>crosslinks</i>) | 78 |
| 5.3.4 Variación de la densidad de crosslinks con el tiempo de cura | 80 |
| 5.4 Densidad de puentes químicos - Ensayos de Hinchamiento por solvente | 82 |
| 5.4.1 Distribución de <i>crosslinks</i> mono-, poli- y di-sulfídricos | 85 |
| 5.5 Modelo KMF - Ensayos Mecánicos Dinámicos | 88 |
| 5.5.1 Variación del coeficiente de fricción monomérico en función del tiempo de cura | 93 |
| 5.6 Ensayos de Resonancia Magnética Nuclear | 96 |

| | |
|--|-----|
| VI. Análisis Mecánico Dinámico en SBR vulcanizado | |
| 6.1 Caracterización de los polímeros | 110 |
| 6.2 Relajaciones mecánicas para polímeros con diferente contenido de <i>vinil</i> | 115 |
| 6.3 Coeficiente de fricción monomérico – Efectos del contenido de <i>vinil</i> | 124 |
| VII. Relajaciones estructurales en copolímeros de Estireno-Butadieno | |
| 7.1 Relajaciones Estructurales copolímeros de estireno-butadieno sin vulcanizar. Mediciones de Permitividad Dieléctrica | 128 |
| 7.2 Relajación β en copolímeros de estireno-butadieno vulcanizados. Influencia del nivel de cura | 137 |
| 7.3 Relajaciones mecánicas dinámicas en compuestos de estireno-butadieno vulcanizados. Variación de la microestructura..... | 138 |
| VIII. Volumen Libre en copolímeros de Estireno-Butadieno | |
| 8.1 Volumen libre – Variación con el avance de la reacción de cura | 145 |
| 8.1.2 Cálculo del volumen libre a partir de mediciones mecánicas dinámicas..... | 151 |
| 8.2 Cálculo del Volumen libre a partir de mediciones de aniquilación de positrones | 154 |
| IX. Conclusiones | 162 |
| Apéndice 1 | 166 |
| Apéndice 2 | 170 |
| Agradecimientos | 174 |

Resumen

En este trabajo se realiza un estudio experimental del comportamiento mecánico dinámico de compuestos elastoméricos vulcanizados mediante el sistema acelerante/azufre. El conocimiento de las variaciones que se provocan en los parámetros microestructurales de los elastómeros con el grado de vulcanización, es una herramienta imprescindible para la predicción de su comportamiento mecánico. Los materiales estudiados en este trabajo, caucho natural y estireno-butadieno, han sido seleccionados dada su importancia tecnológica actual.

En los estudios realizados en caucho natural, se analizó el comportamiento del material con distinto grado de cura mediante ensayos de tracción axial y torsión.

Los resultados de tracción, analizados dentro del modelo de reptación adaptado a redes poliméricas de alto peso molecular, permitió separar las componentes del módulo elástico proveniente de los entrecruzamientos físicos de la red y de los entrecruzamientos químicos (*crosslinks*). Se establecieron el peso molecular entre *crosslinks* y la densidad de *crosslinks* elásticamente activos en función del tiempo de cura y se interpretó este resultado de acuerdo a las reacciones predominantes durante la vulcanización.

En el caso de los ensayos dinámicos los resultados se analizaron mediante el modelo KMF que considera la estructura polimérica como una red de cadenas gaussianas ramificadas tipo árbol. A partir del modelo se obtuvo el espectro de relajación estableciendo el tiempo de relajación medio y se calculó la variación del coeficiente de fricción monomérico con el grado y temperatura de cura. Con la finalidad de discernir si los cambios observados en el coeficiente de fricción se atribuyen totalmente a la presencia de *crosslinks* elásticamente activos, se realizaron ensayos de hinchamiento por solvente (*swelling*) y resonancia magnética nuclear (RMN) para caracterizar la estructura formada durante la cura. Se observaron, además de los tipos de *crosslinks* antes mencionados, la presencia de grupos laterales y estructuras que no contribuyen a la elasticidad

Por otro lado, se realizaron ensayos en estireno-butadieno variando su microestructura (contenido *cis*, *trans*, *vinil* y estirenos) y su tiempo de vulcanización. En este caso se efectuaron ensayos dinámicos y dieléctricos, en un amplio rango de temperaturas y frecuencias, con la

finalidad de analizar la influencia de la microestructura y el avance de la cura sobre las propiedades mecánicas.

Utilizando ensayos mecánico-dinámicos se analizó la influencia del contenido de vinilo sobre muestras de estireno-butadieno en la zona de la transición vítrea. Los datos experimentales se analizaron dentro del marco de la función de Havriliak-Negami que permite modelar materiales que exhiben una distribución de tiempos de relajación muy extensa. A partir del análisis se encontró que la presencia de *crosslinks*, en redes altamente entrecruzadas, afecta la dinámica local del polímero. Se estableció la variación del coeficiente de fricción monomérico con el grado de cura y con el contenido de vinilo.

Los resultados dieléctricos permitieron localizar una transición secundaria (relajación β) en copolímeros de estireno-butadieno. Los resultados muestran que, para polímeros sin vulcanizar, esta relajación es un proceso local que está influenciado por el entorno local de cada unidad monomérica sin fuerte interacción entre grupos vecinos. Además se analizaron la influencia del grado de cura y microestructura sobre esta relajación. Los resultados indican que el nivel de cura afecta la dinámica local del polímero, cuando las redes se encuentran altamente entrecruzadas.

Finalmente, hemos podido cuantificar la variación del volumen libre con el grado de cura mediante la introducción de la técnica de aniquilación de positrones. Los resultados confirman las estimaciones indirectas sobre la fracción de volumen libre que hasta el presente se realizan por medio de técnicas mecánico-dinámicas.

Palabras claves: Caucho Natural, Estireno-Butadieno, vulcanización, transiciones principal y secundarias, propiedades mecánicas dinámicas, tracción, hinchamiento por solvente, RMN, Positrones

Abstract

An experimental study of the dynamic mechanical behavior of elastomeric compounds vulcanized with a sulfur/accelerator system was carried out. The knowledge of the variations of the microstructural parameters of elastomeric compounds with the cure degree, is an indispensable tool for the prediction of its mechanical behavior. The materials studied in this work, natural rubber and styrene-butadiene rubber, have been selected by their current technological interest.

In the case of natural rubber, the network structure during vulcanization was analyzed by means of measurements of torsion and axial traction.

The traction results, analyzed using the tube model adapted to polymeric networks of high molecular weight, allow the separation of constraint and crosslinks contributions. The molecular weight of network chain and crosslink density was calculated as a function of the cure degree. These results were interpreted according to the predominant reactions during the vulcanization.

The dynamic mechanical results were analyzed in the frame of KMF model that considers the polymer as a symmetrically tree-like network. From this model the mean relaxation time and the monomeric friction coefficient was obtained for each cure condition. By means of swelling and solid state NMR techniques the network structure was also analyzed in order to distinguish the kinds of sulfur bridges formed during vulcanization. The results showed the presence of lateral groups and structures that do not contribute to the elasticity.

On the other hand, we analyzed styrene-butadiene rubber (SBR) with different composition of 1,2 cis, 1,4 trans, 1,2 vinyl and styrene units. Also we analyzed different cure conditions for different compounds of this family.

The influence of vinyl content was characterized by means of mechanical dynamical measurements. The experimental data were analyzed in the frame of Havriliak-Negami equation. From the fitting parameters, it was observed that the crosslinks, in highly crosslink networks, affects the local dynamic of the polymer. Also, the variation of the monomeric friction coefficient with the cure degree and vinyl content was calculated.

From dielectric measurements of vulcanized SBR, a relaxation process appears at high frequency. This process, the β relaxation, shows an Arrhenius behavior. From our results, it can be assumed that the β relaxation is a local process influenced by the local environment of each monomeric unit without strong interaction between neighboring groups. The influence of the degree cure and microstructure was also analyzed on this relaxation. The results indicate that cure level affects the local dynamics of the polymer, when the networks are highly crosslinked.

Finally, an experimental investigation was performed using positron annihilation spectroscopy in order to study the effect of the crosslinking reaction in the polymer free volume. The results confirm the increase free volume size when the crosslinking takes place.

Keywords: Natural Rubber, Styrene-Butadiene rubber, vulcanization, main and secondary relaxations, mechanical properties, traction, swelling, MNR, positron annihilation spectroscopy

Capítulo I

Vulcanización - Propiedades de redes elastoméricas

En este capítulo se presenta una introducción de la preparación de una red elastomérica mediante el procesado de vulcanización. Para comenzar se desarrollan conceptos básicos de vulcanización (agentes de la vulcanización, vulcanización acelerada y mecanismos de vulcanización con azufre). Además se presentan los principales resultados de la literatura referidos a las propiedades mecánicas de elastómeros vulcanizados.

Introducción

Los materiales que serán discutidos en este trabajo son conocidos con una gran variedad de nombres. El más antiguo de todos ellos es *goma*, el cual no es representativo de su comportamiento y solo se refiere a su capacidad relativa de borrar la tinta de una lapicera. En este caso se hace referencia a las propiedades abrasivas que presentan estos materiales. Otro término, que posee más importancia, es *elastómero*. También se los conoce como *materiales tipo-goma (rubberlike materials)*, lo cual hace énfasis en las sustancias que poseen gran similitud con la goma natural y con otras sustancias que son obtenidas a partir del árbol de *Hevea*.

Los *materiales tipo-goma* tienen extraordinarias propiedades y se utilizan para fabricar desde cubiertas de automóviles, bandas transportadoras o aislantes eléctricos hasta válvulas cardíacas y recubrimientos de aviones supersónicos.

Los materiales que exhiben el comportamiento *tipo-goma* tienen dos características importantes: 1) Su elevada elasticidad, es decir, su capacidad de experimentar deformaciones considerables bajo esfuerzos relativamente débiles, y 2) Poseen la capacidad de recuperar espontánea y rápidamente la forma y sus dimensiones originales cuando cesa de actuar la fuerza

deformante, restituyendo la energía almacenada durante la deformación. Este tipo de sustancias está compuesta de largas cadenas poliméricas que adquieren una configuración irregular y aleatoria en el estado no deformado. Estas cadenas se elongan durante la deformación, disminuyendo la entropía del sistema, y retornan a su estado aleatorio luego de la retracción. La fuerza de retracción está básicamente asociada con el cambio de entropía debido a que el estiramiento de la cadena conduce a configuraciones más ordenadas. Para que estos procesos puedan ocurrir, la movilidad y la flexibilidad de las cadenas poliméricas debe ser alta [1].

La llamativa naturaleza de las propiedades elásticas han atraído la atención de numerosos físicos, químicos y tecnólogos interesados en establecer una relación entre la estructura molecular y sus propiedades [2-5].

1.1 Conceptos básicos en elastómeros

1.1.1 Preparación y estructura de una red

Una red se obtiene uniendo la cadena polimérica en distintos puntos permanentemente en la forma de una estructura tridimensional tal como la que se muestra en la figura 1.1 Este proceso se conoce con el nombre de vulcanización o cura (en inglés *crosslinking*) [6]. Los puntos de unión, pueden estar aleatoriamente distribuidos a lo largo de toda la cadena o encontrarse en puntos específicos de la red tal como sus extremos. Esta unión de las cadenas puede llevarse a cabo mediante reacciones químicas o por agregado físico de unidades a partir de dos o más cadenas. La primera técnica es muy sencilla de implementar y provee estructuras permanentes que poseen grandes ventajas para algunas aplicaciones. La principal ventaja de la segunda técnica es la reprocesabilidad de los elastómeros.

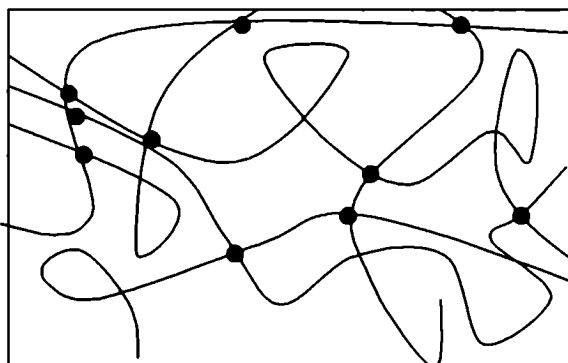


Figura 1.1 Esquema de una red elastomérica típica

1.1.2 Vulcanización por Azufre

La vulcanización fue descubierta por Charles Goodyear y Nathaniel Hayward en 1839. Curiosamente, y por fortuna, fue a dar con el agente vulcanizante por excelencia, el azufre, que aún hoy, después de un siglo y medio, es el empleado en la inmensa mayoría de las vulcanizaciones. Su método consistió en calentar goma natural (NR) mezclada con azufre y diferentes solventes. Hoy en día, el azufre predomina sobre otros agentes vulcanizadores (tales como peróxidos orgánicos) ya que se obtienen mejores propiedades a menor costo y con un alto grado de control. Al agregar estos elementos se logra un producto con propiedades diferentes a los de la goma natural. Ya hemos dicho que los elastómeros tienen la característica de recuperar su forma original luego de aplicárseles una gran deformación mecánica. La vulcanización aumenta la fuerza de recuperación reduciendo la deformación permanente que persiste luego de que se elimina la deformación. Es decir, la vulcanización aumenta la elasticidad y decrece la plasticidad del material.

A escala molecular, un elastómero consta de una red de cadenas poliméricas lineales unidas por *crosslinks**. La fuerza de recuperación para soportar una deformación aplicada es proporcional al número de cadenas poliméricas de la red por unidad de volumen del elastómero. Aumentando el número de uniones se aumenta el número de cadenas de apoyo. La vulcanización es el proceso químico que produce uniones en la red insertando puntos de anclaje (*crosslinks*) entre las cadenas poliméricas. Cuando el agente de la vulcanización es azufre, un *crosslink* puede consistir en uno o más átomos de azufre.

El azufre se utiliza básicamente con elastómeros que poseen numerosos grupos no saturados (por ejemplo aquellos que se presentan en las unidades repetitivas del polisopreno y polibutadieno) [6]. La adición de azufre da como resultado una corta cadena de x átomos de azufre que unen dos cadenas elastoméricas tal como que se muestra en la figura 1.2.

Las estructuras de los elastómeros vulcanizados por azufre han sido determinadas por espectroscopia (IR, UV, ESR y Raman) [7, 8, 9] y por métodos químicos [10]. En la figura 1.2 se muestran diferentes tipos de grupos estructurales que han sido propuestos para redes de elastómeros vulcanizados. Estos incluyen: unidades de azufre cíclicos y grupos laterales pendientes.

* La palabra inglesa *crosslink* puede traducirse al castellano como entrecruzamiento. Pero un entrecruzamiento puede tener origen químico o físico (por ejemplo anudamientos entre cadenas). Debido a la posible confusión que se genera con el uso del término entrecruzamiento, en esta tesis se utilizará la palabra inglesa "*crosslink*" para designar entrecruzamientos químicos mientras que la palabra "*entanglement*" designará entrecruzamiento físico.

También se han realizado estudios de resonancia magnética nuclear de estado sólido (^{13}C RMN) para caracterizar las estructuras que se forman en el proceso de vulcanización [11]. Las estructuras de los compuestos vulcanizados deducidas a partir de estos estudios pueden resumirse en lo que sigue

1. No existen crosslinks del tipo C-C
2. Hay tres tipos de *crosslinks* generados por la combinación con azufre: C-S-C, C-S₂-C y C-S_x-C. El porcentaje de estos tres tipos de *crosslinks* y el valor de x depende de la relación acelerante/azufre, reactivos auxiliares y de las condiciones de reacción tales como tiempo y temperatura de cura.
3. En el estado inicial de la reacción, surgen más enlaces del tipo C-S_x-C (con $x = 4$ o 5) que en el estado final de la reacción donde los enlaces se convierten en puentes monosulfídricos cíclicos o en enlaces con menores valores de x .
4. Los puentes monosulfídricos se forman principalmente cuando la cantidad de acelerador es mayor que la de azufre.
5. Los puentes polisulfídricos son térmicamente menos estables que los puentes mono- o disulfídricos. Los puentes polisulfídricos causan reversión, lo cual resulta en una reducción de las propiedades mecánicas cuando el proceso de cura es llevado a cabo a altas temperaturas y por largos tiempos.

1.2 Mecanismos de vulcanización por azufre

A pesar de que la vulcanización se descubrió hace más de 150 años, sus mecanismos no se conocen completamente. De hecho, una de las cuestiones fundamentales, en el estudio de la vulcanización, es conocer si la reacción predominante es por vía iónica o por radicales libres o por ambas.

1.2.1 Reactivos de la vulcanización

Se han desarrollado muchos reactivos asociados con el proceso de vulcanización. Estos reactivos se clasifican en el marco de la vulcanización como: aceleradores, activadores, retardadores e inhibidores de la vulcanización. Los reactivos de la vulcanización incluyen azufre elemental (azufre insoluble) o azufre orgánico donante tal como el tetrathylthiuram

disulfídrico (TMTD). Las clases más importantes de acelerantes son aquellos basados en sulfamidas, benzotiazoles y guanadinas. Los activadores (algunas veces también llamados aceleradores secundarios) pueden usarse como aceleradores potenciados. El uso de activadores incluye el óxido de zinc, ácidos grasos y nitrógenos que contienen bases. Los retardadores e inhibidores de la vulcanización se agregan para obtener procesos más largos en el tiempo evitando vulcanización prematura (*scorch*). Dentro de los retardadores podemos incluir compuestos ácidos (ácidos benzoicos) y compuestos nitrosos.

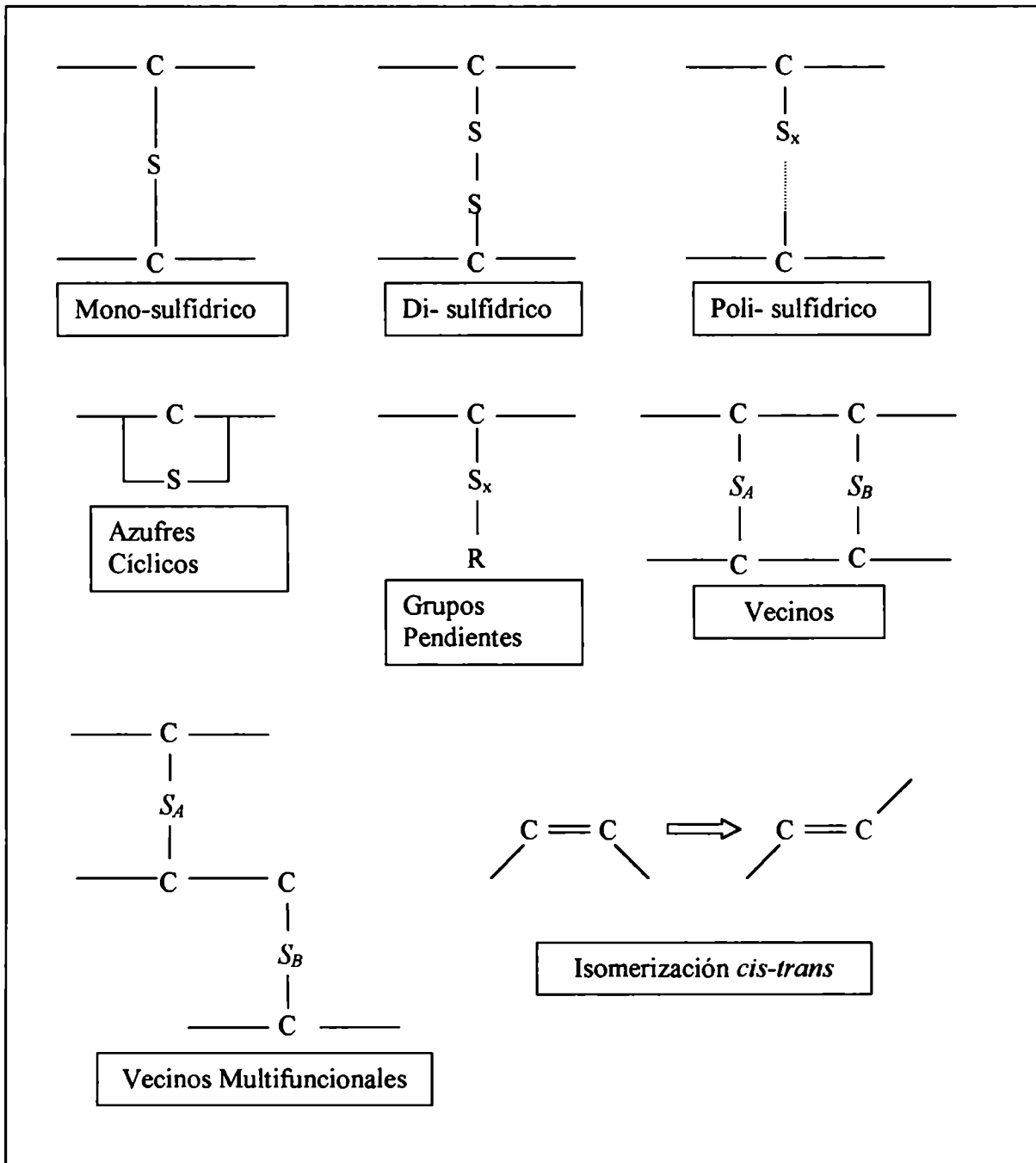


Figura 1.2 Estructuras generadas en la vulcanización por azufre [11]

1.2.2 Vulcanización acelerada

La vulcanización con azufre, sin el uso de aceleradores, insume muchas horas y no tiene relevancia comercial. Con el uso de aceleradores, la óptima cura puede alcanzarse en períodos de algunos minutos dependiendo de la tecnología del proceso. Normalmente estas temperaturas se sitúan entre 100 y 200 °C aproximadamente. Este tipo de vulcanización puede aplicarse tanto a la goma natural (NR) como a su contraparte sintética (IR) y también a otros elastómeros sintéticos tales como el polibutadieno (BR) o estireno-butadieno (SBR) [12].

Una formulación básica [13] para la vulcanización por azufre debe incluir azufre (0.5 - 4 phr*), un acelerador o mezclas de aceleradores como el óxido de zinc (2 - 10 phr) y ácido esteárico (1 - 4 phr). Las variables principales, en cuanto a tipo y nivel, son los azufres y los aceleradores. Por ésto los sistemas de vulcanización se clasifican en convencionales, semi-eficientes (semi-EV) y eficientes (EV), dependiendo de la relación de acelerante/azufre presentada en la composición como se muestra en la tabla 1.1.

Los sistemas EV utilizan bajos niveles de azufre y altos niveles de acelerantes. Este tipo de sistema de cura utiliza eficazmente el azufre para formar una red en la cual se desarrollan principalmente *crosslinks* monosulfídricos y en general exhiben un bajo grado de modificación de la cadena principal [14]. El uso de sistema EV en NR reduce o elimina la reversión, excepto a temperaturas de cura muy altas [14]. Así, el compuesto vulcanizado resultante, muestra una alta resistencia al envejecimiento oxidativo. En la tabla 1.2 se expone una comparación general entre los tres sistemas de cura presentados [15].

| <i>Tipo</i> | <i>Azufre (S, phr)</i> | <i>Acelerador (A, phr)</i> | <i>Relación A/S</i> |
|--------------|------------------------|----------------------------|---------------------|
| Convencional | 2.0-3.5 | 1.2-0.4 | 0.1-0.5 |
| Semi-EV | 1.0-1.7 | 2.5-1.2 | 0.6-2.5 |
| EV | 0.4-0.8 | 5.0-2.0 | 2.5-12 |

Tabla 1.1 Composición de sistemas de cura: convencionales, Semi-eficiente (Semi-EV) y eficiente (EV).

* phr significa partes en peso por cien de caucho

| | <i>Convencional</i> | <i>Semi-EV</i> | <i>EV</i> |
|--|---------------------|----------------|-----------|
| <i>Crosslinks poli y di-sulfidricos</i> | 95 % | 50 % | 20 % |
| <i>Crosslinks monosulfidricos</i> | 5 % | 50 % | 80 % |
| <i>Concentración de azufre ciclico</i> | alta | media | bajo |
| <i>Resistencia al envejecimiento por calor</i> | baja | media | alta |
| <i>Resistencia a la reversión</i> | baja | media | alta |

Tabla 1.2 Estructura de la vulcanización y propiedades para los tres sistemas de cura por azufre. Cabe destacar que los porcentajes de crosslink pueden variar de acuerdo a la temperatura y tiempo de cura.

Finalmente la función de los ácidos grasos utilizados como activadores, tales como el ácido esteárico, es solubilizar el óxido de zinc. Un activador presenta, como efecto secundario, el aumento de la cantidad de sulfuro de zinc producido en el proceso de vulcanización.

La importancia de comprender la estructura de la red en elastómeros vulcanizados puede analizarse mediante la información de las tablas 1.3 a 1.5. Estos resultados detallan relaciones empíricas entre el grado y el tipo de crosslink y/o la estructura de la sulfurización, así como las propiedades para su uso [16, 17]. Idealmente, las formulaciones para fabricar un compuesto deberían elegirse basándose en el producto final deseado. Actualmente, esta operación se lleva a cabo sobre la base de resultados anteriores y a la experiencia. Así, el objetivo de comprender la química de la vulcanización es lograr establecer formulaciones para producir determinadas propiedades mecánicas y químicas. Si se consigue establecer una relación entre la química de la vulcanización y los resultados de la red entonces se logrará el objetivo.

| Propiedad | Cambio con el aumento de la densidad de crosslink |
|---|--|
| <i>Propiedades que dependen solamente del grado de crosslink</i> | |
| Rigidez (<i>stiffness</i>) | Aumenta |
| Dureza (<i>hardness</i>) | Aumenta |
| <i>Propiedades que dependen parcialmente del grado de crosslink</i> | |
| Elongación a rotura | Disminuye |
| Hinchamiento por solvente (<i>swelling</i>) | Disminuye |
| Termofluencia, relajación de tensiones | Disminuye |
| Fatiga | Aumenta |

Tabla 1.3 Influencia del grado de crosslink sobre las propiedades físicas de elastómeros vulcanizados.

| <i>Propiedad</i> | <i>Cambio con el aumento de la proporción de los di- y poli- sulfídricos</i> |
|--|--|
| Termofluencia, relajación de tensiones | Aumenta |
| Aumento de hinchamiento | Aumenta |
| Resilencia | Aumenta |
| Resistencia al envejecimiento térmico | Disminuye |
| Resistencia al calor | Disminuye |
| Fatiga | Disminuye |

Tabla 1.4 *Influencia de los crosslinks Di- y Poli- azufre sobre las propiedades mecánicas*

| <i>Propiedad</i> | Cambio con aumento en grado de modificación | | |
|---|---|------------------|-------------------|
| | Oleofinicos | Azufres Cíclicos | Grupos Pendientes |
| Resilencia | Decrece | decrece | poco efecto? |
| Fatiga | decrece? | decrece? | poco efecto? |
| Resistencia al envejecimiento oxidativo | decrece | decrece | decrece? |
| Cristalización de baja temperatura | rate decrece | rate decrece | poco efecto |

Tabla 1.5 *Influencia de las modificaciones en la cadena principal sobre las propiedades mecánicas*

1.3 Curvas Reométricas

Con la finalidad de evaluar el comportamiento durante la vulcanización se utilizan diferentes modelos de equipamientos, denominados reómetros. En ellos la mezcla elastomérica se mantiene en una cámara regulada a temperatura constante mientras se la somete a esfuerzos de corte de poca amplitud y alternantes según un ciclo sinusoidal, midiéndose la resistencia ofrecida por la mezcla frente a tales esfuerzos y su variación en función del tiempo de calentamiento. El equipo más conocido es el reómetro desarrollado por Monsanto, en el cual la mezcla se dispone en una cámara en cuyo interior un rotor bicónico oscila con una amplitud fija y a una frecuencia determinada. Del registro del torque resistente (ver figura 1.3) se puede extraer una serie de parámetros útiles:

el torque mínimo, da una indicación de la viscosidad de la mezcla

el torque máximo, es proporcional a la rigidez del vulcanizado.

la diferencia entre el torque mínimo y el torque máximo da una idea del grado de reticulación alcanzado

el tiempo en alcanzar el 90 % de reticulación final, esto es el tiempo para que el valor del torque alcance, sobre el valor mínimo registrado, un aumento equivalente al 90 % de la diferencia entre torque máximo y torque mínimo, designado por t_{90} , se considera generalmente como “tiempo óptimo” de vulcanización a la temperatura considerada.

En la figura 1.3 se observa el registro del torque resistente indicando en ella las tres regiones principales del proceso de cura [18]. La primera región es el periodo de *inducción* (*scorch*) en el cual toma lugar la química del acelerador. La segunda es el período de *curado* (o *crosslinking*) en la cual se forman las primeras estructuras de la red y se consume el acelerador intermedio. Finalmente se encuentra el estado de *sobrecurado* o período de reversión en el cual se produce la maduración de la red resultando en el deterioro de la ella.

En la figura 1.4 se presenta un esquema global de la vulcanización definido por Morrison y Porter [16]. Este esquema resume los pasos de las reacciones que se producen en el proceso de la vulcanización acelerada con azufre.

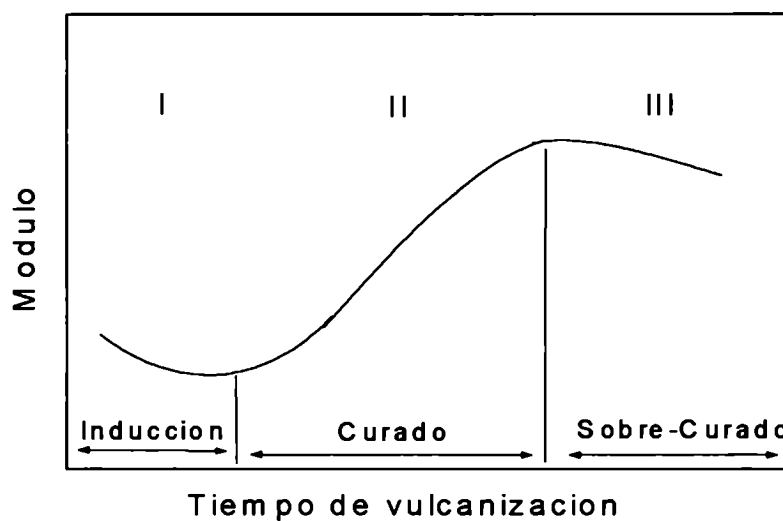


Figura 1.3 – Curva típica que ilustra las tres regiones principales de la vulcanización

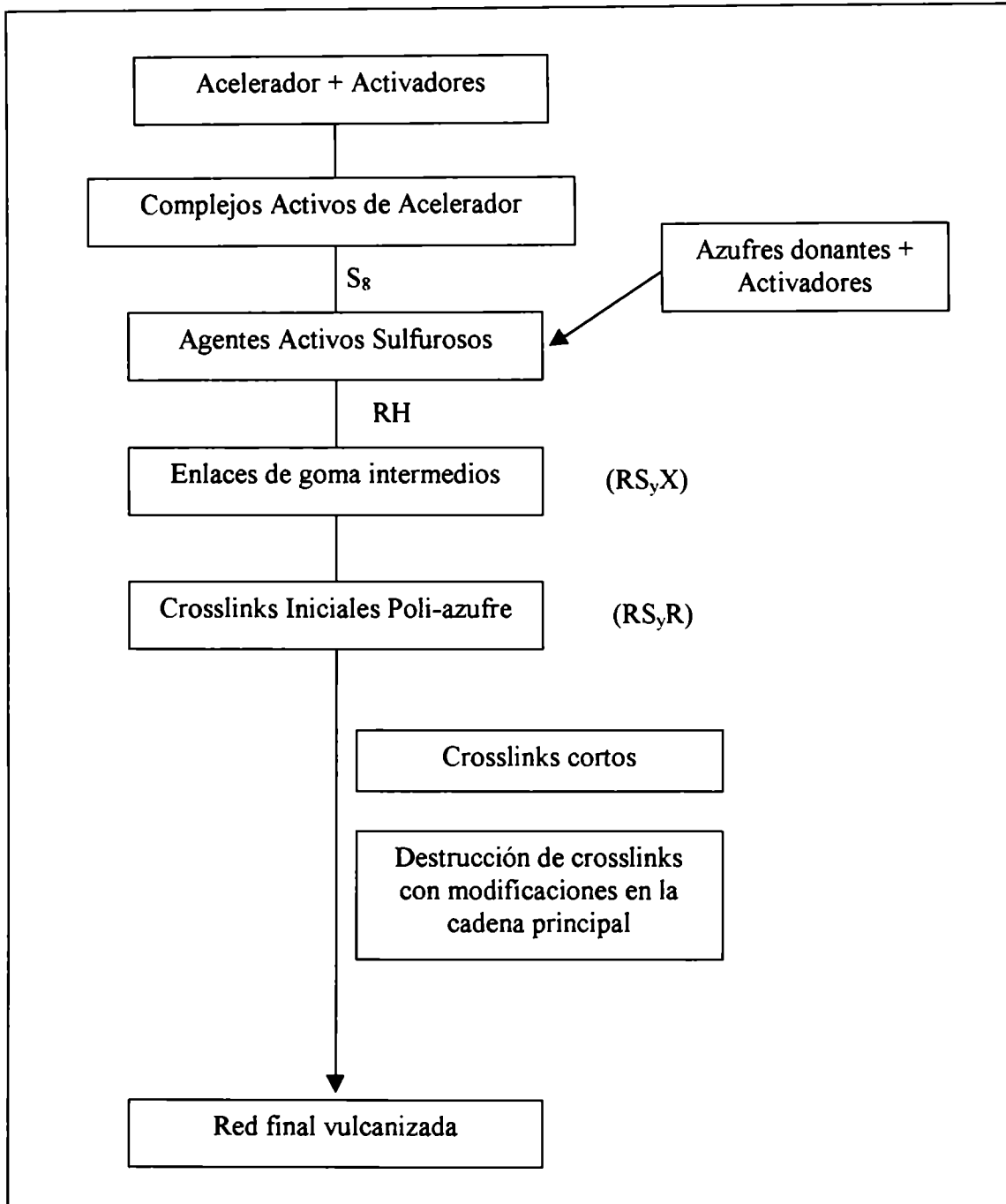


Figura 1.4 Mecanismo generalizado de vulcanización
R = Cadena de goma H = protón alílico X = Acelerador residual.

En el siguiente capítulo, nos introduciremos en las relaciones entre la estructura micro y macroscópica y las propiedades mecánicas de los materiales poliméricos. Luego, nos centraremos en los antecedentes referidos a esta materia para elastómeros.

REFERENCIAS

1. J. E. Mark y A. L. Andradý, *Rubber Chem. and Technol.* **54** (1981) 366.
2. P. J. Flory, (1953) *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York.
3. L. R. G. Treloar, (1975) *The Physics of Rubber Elasticity*, 3^{era} edición, Clarendon Press, Oxford.
4. M. Doi y S. F. Edwards, (1988) *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, Oxford.
5. J. E. Mark y B. Erman, (1988) *Rubberlike Elasticity a Molecular Primer*, John Wiley & Sons, New York.
6. A. Y. Coran, (1978) *Science and Technology of Rubber*, Ed. F. R. Eirich, Academic Press, New York.
7. K. Kurozaki, *Nippon Gomu Kyokaishi* **56** (1983), 601
8. K. D. O. Jackson, M. J. R. Loadman, C. H. Jones y G. Ellis, *Spectrochim. Acta* **46** (1990), 217
9. G. Ellis, P.J. Hencha y M.J. R. Loadman, *Kautsch. Gummi Kunst.* **43(2)** (1990), 118
10. D.J.P. Harrison y W.R. Yates, *J. Macromol. Sci. C* **25** (1985), 481
11. A. M. Zaper y J. L. Koenig, *Rubber Chem. Technol.* **64** (1991), 325
12. W. Hofman, (1967) *Vulcanization and Vulcanizing Agents*. Palmerton Publishing Co, New York.
13. R. P. Quirk, *Prog. Rubber Plast. Technol.* **4** (1988), 31
14. M. Akiba y A. S. Hashim, *Prog. Polym Sci.* **22**, (1997), 475
15. M.R. Krejsa y J.L. Koenig, *Rubb. Chem. Technol.* **66** (1993), 376
16. N. J. Morrison y M. Porter, *Rubber Chem. Technol.* **57** (1984), 63
17. M. Nasir y G. K. Teh, *Eur. Polym. J.* **24** (1988), 733
18. A. B. Sullivan y R.W. Wise, (1987) *Rubber Technology*, 3^{era} Edición, Editor: M. Morton, New York.

Capítulo II

Estructura Microscópica y Macroscópica de los materiales poliméricos

La caracterización mecánica y térmica de los materiales poliméricos recorre muchos aspectos de la ciencia de los materiales, ingeniería química, química orgánica y química física. En este capítulo se expondrán los conceptos básicos requeridos para el análisis mecánico y térmico de las macromoléculas y los antecedentes para el caso particular de materiales elastoméricos.

2.1 Estructura microscópica

Para la descripción de la materia pueden utilizarse dos aproximaciones: *la descripción microscópica*, que considera la materia a escala atómica; y *la descripción macroscópica*, la cual se relaciona directamente con fenómenos observables con nuestros sentidos.

Clasificación de sistemas

Podemos distinguir tres clases de moléculas:

- Clase 1: macromoléculas rígidas
- Clase 2: macromoléculas flexibles
- Clase 3: macromoléculas pequeñas.

El término macromolécula fue acuñado por Staudinger en 1950 [1]. Una macromolécula debe contener por lo menos 1000 átomos en una estructura fuertemente ligada e identificable.

Las macromoléculas rígidas pueden extender enlaces fuertes en 1, 2 o 3 direcciones del espacio. En la fusión, estas macromoléculas pierden su integridad molecular y una vez fundidas

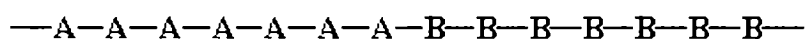
los enlaces no son permanentes. Por otro lado, debido a que los enlaces son muy fuertes, las temperaturas de fusión son relativamente elevadas. El número de moléculas distintas en esta clase de materia se determina por las variaciones en los átomos y los tipos de enlaces.

Las moléculas pequeñas son muy diferentes a las macromoléculas rígidas. Ellas se disponen en cristales reunidos por fuerzas débiles tales que, en la fusión, la integridad molecular frecuentemente se preserva y por lo tanto las temperaturas de fusión son bajas. Existen aproximadamente 10^7 moléculas conocidas en esta clase.

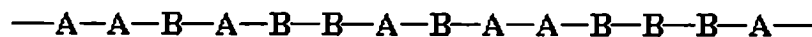
Las macromoléculas flexibles son intermedias entre las dos anteriores. Su estructura es lineal, lo que permite obtener la flexibilidad necesaria para permitir la rotación alrededor de sus enlaces. Las macromoléculas flexibles pueden, a menudo, disolverse o fundirse sin pérdida de integridad molecular y por lo tanto sus temperaturas de fusión son intermedias. El número de macromoléculas flexibles es prácticamente ilimitado. La estructura molecular se describe por medio de sus unidades repetitivas (llamados *monómeros*). Cualquier número de monómeros pueden agruparse en muchas formas diferentes para crear diferentes macromoléculas. Si sólo se toman 20 monómeros diferentes, y se los une en macromoléculas lineales de 100 unidades, se pueden obtener 20^{100} (o equivalentemente 10^{130}) moléculas distinguibles. Este es un número tan grande que todos los átomos en el universo conocido no serán suficientes para hacer una molécula de cada una.

La estructura química de macromoléculas lineales

Una macromolécula está constituida por un esqueleto de enlaces covalentes que pueden contener grupos laterales vinculados a él. Tomando en cuenta las restricciones de valencia, longitud de enlace y tipo de enlace, pueden construirse diferentes macromoléculas. Las macromoléculas con una única unidad repetitiva se llaman *homopolímeros*. En cambio, si se enlazan diferentes unidades repetitivas, se las llama *copolímeros*. Los copolímeros pueden ser aleatorios (*random copolymers*) en los cuales los monómeros del tipo A y B están distribuidos al azar o por bloques donde las unidades repetitivas del tipo A se agrupan en un bloque, mientras que las B hacen lo propio en otro bloque, siendo la distribución de estos bloques aleatorios. Esquemáticamente sería



Copolímero en Bloques



Copolimero Aleatorio

Forma de las macromoléculas

Estrictamente las macromoléculas lineales pueden especificarse por su masa molar. En la figura 2.1 se muestran una serie de macromoléculas que se desvían de la linealidad. En estos casos debe conocerse información acerca de la longitud, puntos de ramificación y estructura de la red. Estas macromoléculas flexibles y no lineales poseen un comportamiento diferente al de sus análogas lineales. La deformación de estas moléculas será cada vez más dificultosa (a-c) o bien la flexibilidad se verá reducida (d). Para una muestra *crosslinkada*, todas las cadenas están conectadas para formar una red gigante (e). Si las distancias entre los puntos de la red son suficientemente grandes, el material mostrará una elasticidad considerable.

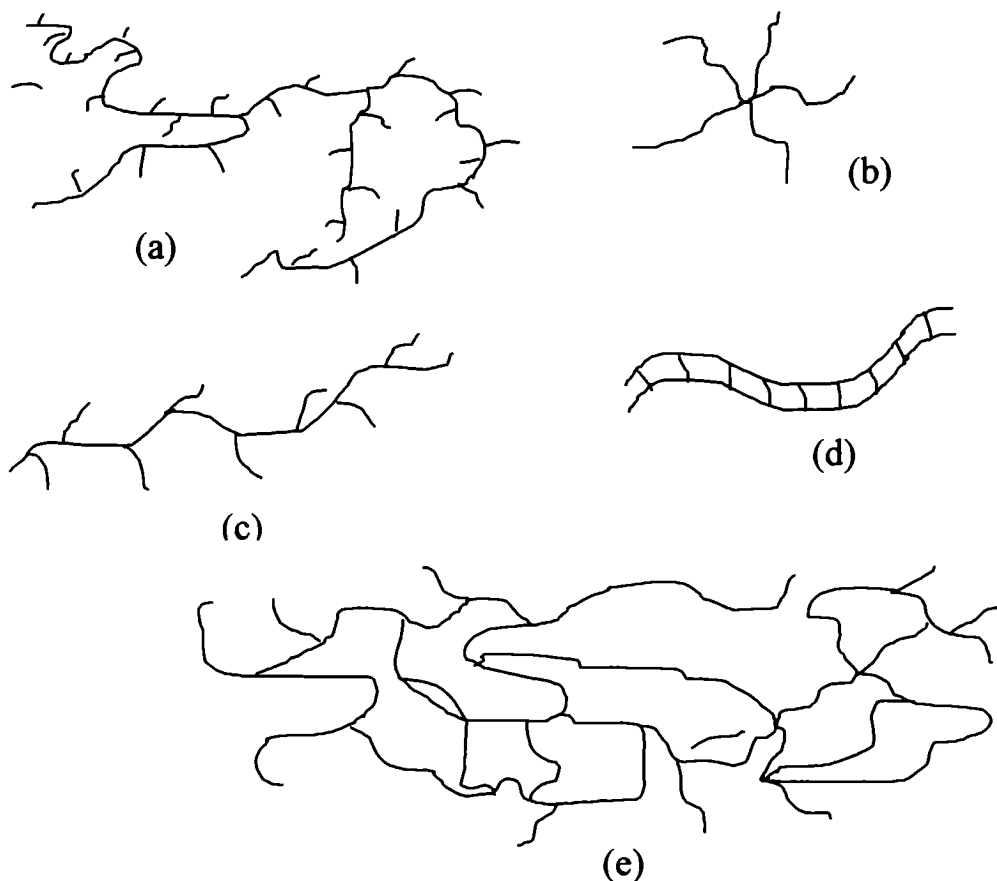


Figura 2.1 Ejemplos de macromoléculas flexibles que no son lineales. (a) macromolécula ramificada; (b) macromolécula tipo estrecha; (c) copolímero; (d) polímero tipo escalera; (e) red polimérica (elastómero).

2.2 Relajaciones en polímeros – Características generales

2.2.1 Proceso de Relajación Principal (Transición Vitrea)

Cuando un líquido se enfría, éste normalmente cristaliza a su temperatura de fusión, T_m , o a una un poco menor. La cristalización es una transición de primer orden en la cual las moléculas se mueven aleatoriamente en posiciones que corresponden a un mínimo de energía potencial. La estructura resultante está ordenada y tiene una periodicidad de largo rango. Sin embargo, todos los líquidos no se congelan en estas estructuras periódicas ordenadas, por ejemplo se conoce que muchos polímeros nunca cristalizan.

Justo debajo de T_m , la probabilidad de cristalización alcanza su máximo. Cuando la temperatura decrece, la probabilidad también decrece debido a que los movimientos moleculares se vuelven más lentos. Si el rango de temperatura de alta probabilidad de cristalización se transita a una velocidad más rápida que la velocidad de nucleación, la cristalización puede evitarse. El sistema cae, entonces, en un estado líquido *supercongelado*. En el régimen supercongelado la viscosidad η aumenta rápidamente cuando decrece la temperatura, siguiendo generalmente un comportamiento Volger-Fulcher-Tavman (VFT) [2, 3]

$$\eta = \eta_o \exp\left(\frac{DT_o}{T - T_o}\right) \quad (\text{II.1})$$

donde η_o es la viscosidad a la temperatura T_o , D es una constante empírica y T es la temperatura absoluta.

A viscosidades por encima de 10^{13} Poise (Poise = 10^{12} N s m⁻²) el líquido se presenta como un tipo-sólido y se lo llama “*glass*” [4]. Sobre la escala molecular un “*glass*” tiene una estructura aleatoria similar a la de un líquido no presentando un orden de largo rango.

La arbitrariedad de la definición de un *glass* es obvia. Aún se usa comúnmente para definir la temperatura de transición líquido-glass, es decir, $T_g = T(\eta = 10^{13} \text{ Poise})$. En realidad, la determinación experimental de T_g coincide con la temperatura a la cual aparecen otros cambios de las propiedades del sistema, tal como un cambio de pendiente en la entropía, entalpía y volumen en función del tiempo (ver figura 2.2). En el estado supercongelado estas cantidades tienen un valor mucho mayor que en el estado cristalino y siguen la misma dependencia en temperatura que en el estado líquido. Extrapolando la curva de entropía de un líquido supercongelado, a temperaturas mucho menores que T_g , se alcanza la temperatura donde

se cruza la curva correspondiente al cristal. La paradoja de esta situación, es decir, un estado amorfo con la entropía correspondiente al cristal, fue señalada por Kauzmann [5]. La temperatura para la cual ocurre la crisis de entropía fue denotada como temperatura de *Kauzmann*, T_K , y comúnmente se refiere a ella como la temperatura de transición vítrea ideal (*glass transition*). Normalmente, se encuentra que T_K es muy cercana a T_o de la ecuación (II.1) que es la temperatura donde la viscosidad es extrapolada al infinito. En realidad la crisis de entropía se evita debido a la intervención de la transición líquido-glass. La temperatura de transición vítrea experimental, T_g , es dependiente de la velocidad de enfriamiento (a menor velocidad de enfriamiento, menor T_g). Sin embargo, no importa cuán rápido se enfríe el líquido, éste volverá a *glass* luego de que se alcanzó T_K .

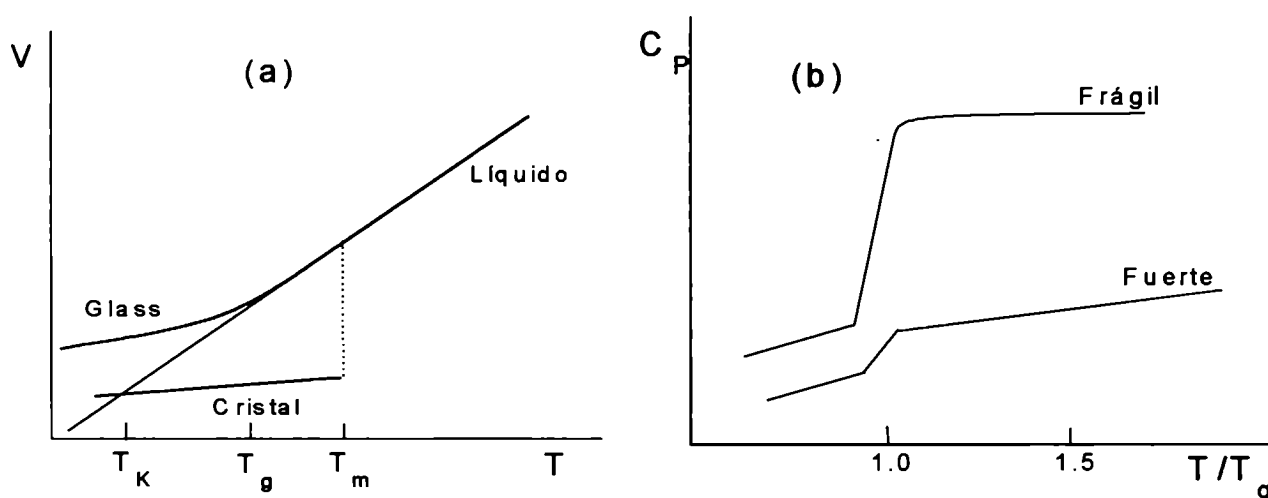


Figura 2.2 (a) Dependencia del volumen con la temperatura para un glass. (b) Comportamiento fuerte y frágil del calor específico en una transición líquido-glass

El cambio de pendiente que se muestra en la figura 2.2 a) cercano a T_g es suave y, con esto, la capacidad calorífica C_p en función de la temperatura disminuye abruptamente, exhibiendo una discontinuidad (ver figura 2.2 b). Por esto, la transición líquido-glass no es una verdadera transición de fase de segundo orden. Sin embargo, la caída en la capacidad calorífica es generalmente aguda y a menudo se usa para determinar T_g .

La transición líquido-glass puede ser caracterizada como un proceso de relajación estructural. En algunos líquidos, especialmente en polímeros, han sido identificados diferentes procesos de relajación separados con diferente evolución en tiempo y temperatura. Esta tesis tiene incumbencia exclusivamente con procesos de relajación los cuales están relacionados a

fenómenos de transición líquido-*glass*, comúnmente llamados proceso primario α y proceso secundario β .

2.2.2 Procesos de relajación secundarios

La figura 2.3 muestra un esquema de la dependencia del módulo y la tangente de pérdida ($\tan \delta$) o fricción interna de un polímero en función de la temperatura. En esta figura podemos observar la transición principal o transición vítrea (T_g) en la cual el módulo cambia en 3 órdenes de magnitud. En la región de esta transición el material pasa del estado vítreo a elástico. Esta transición está acompañada por un pico de pérdida muy alto cuyo máximo (en el caso de elastómeros) está generalmente entre 1 y 3. Usualmente esta transición es llamada pico α .

Además de esta transición, aparecen otras transiciones menores en la región vítrea en la cual el módulo decrece en un factor, por ejemplo, de no más de 2. Sin embargo, estas *transiciones secundarias* o menores pueden tener un marcado efecto sobre el comportamiento mecánico: algunas veces un material es frágil por debajo y dúctil por encima de esta transición secundaria [6]. En la figura 2.3 podemos observar que esta transición se manifiesta más claramente en el pico de pérdida que en el módulo; el pico de pérdida muestra un máximo secundario mientras que la curva de módulo solo muestra un pequeño escalón.

Cuando hay más de una transición secundaria, éstas usualmente se enumeran desde temperaturas altas a menores con las sucesivas letras del alfabeto griego: α , β , γ ,

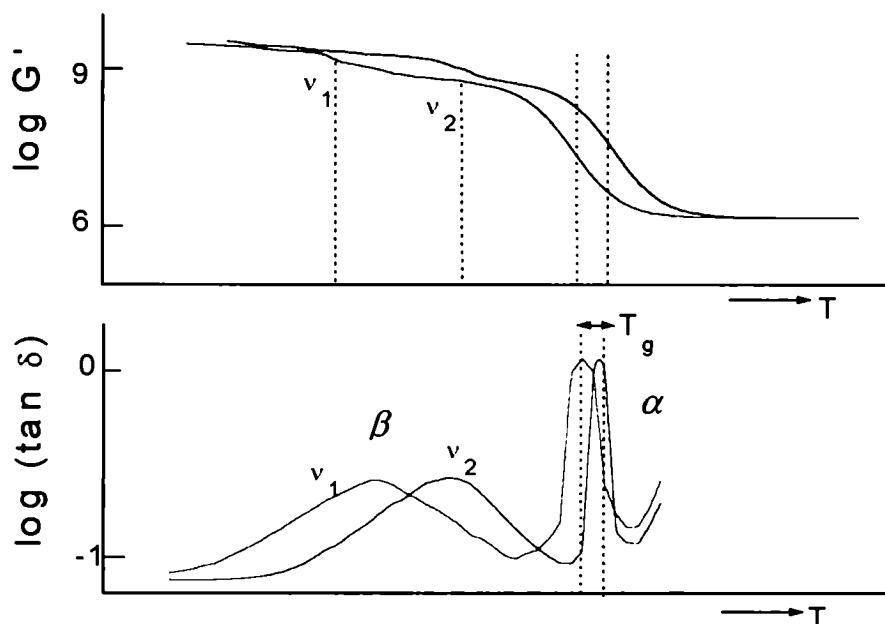


Figura 2.3 Módulo de almacenamiento (G') y tangente de pérdida ($\tan \delta$) como función de la temperatura T a dos frecuencias (ν_1 y ν_2) para un polímero amorfo (figura esquemática).

Las propiedades mecánicas de los polímeros dependen de la frecuencia, como se indica en la figura 2.4.

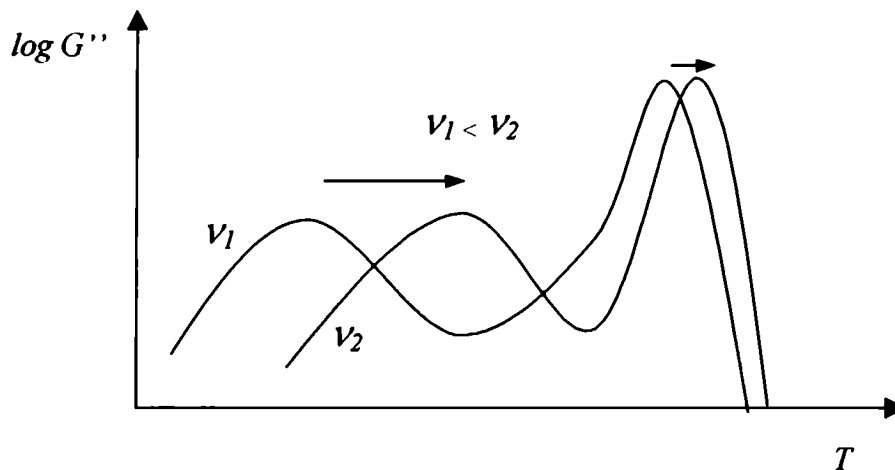


Figura 2.4 Módulo de pérdida como función de la temperatura T a dos frecuencias, ν_1 y ν_2 para un polímero amorfo. Las curvas pertenecen a los mismos datos (hipotéticos) que los de la figura 2.3

Las dos curvas son del mismo material pero medidas a diferentes frecuencias ($\nu_1 < \nu_2$). El principal efecto de aumentar la frecuencia, es el desplazamiento de la curva hacia la derecha (es decir, a mayores temperaturas). Notemos que una transición secundaria se desplaza más rápidamente que la transición vítrea, tal que a muy altas frecuencias ambas transiciones emergen a temperaturas similares. Por esta razón es preferible analizar los datos experimentales de G'' en lugar de $\tan \delta$ ya que la separación entre ambos picos puede visualizarse mucho mejor.

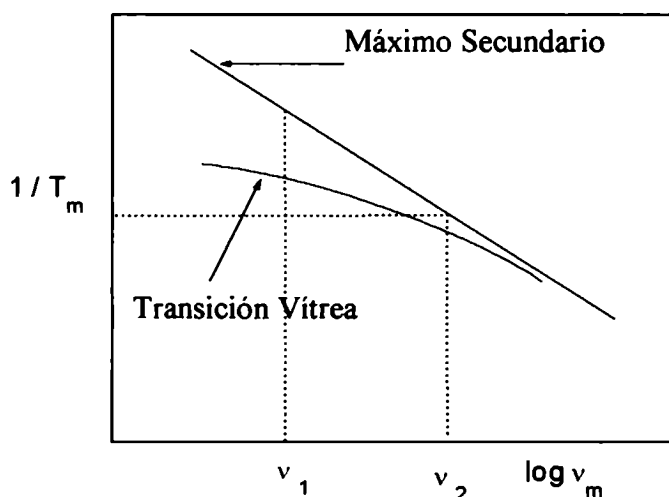


Figura 2.5 Dibujo esquemático del curso de la transición vítrea

La figura 2.5 muestra la localización relativa del máximo secundario y la transición vítrea en un gráfico de *Arrhenius*. En este gráfico la pendiente de la transición secundaria es mayor que la de la transición vítrea. Esto indica que la mejor separación del máximo de pérdida se obtiene a bajas frecuencias.

2.3 Origen molecular de las transiciones secundarias

Con la finalidad de relacionar los procesos de pérdida con su origen molecular, consideremos los tipos de posibles movimientos de polímero amorfo a temperaturas por debajo de su transición vítrea. Recordemos que, en la transición vítrea, los movimientos involucrados son movimientos cooperativos de gran escala e involucran a un gran número de segmentos de la cadena. Por debajo de T_g estos movimientos se encuentran congelados. Dado que estos movimientos requieren un gran volumen libre, es razonable suponer que, debajo de T_g , el volumen libre disponible es lo suficientemente grande para permitir el movimiento de pequeños grupos.

Los potenciales mecanismos de relajación asociados con las transiciones secundarias fueron clasificados por Heijboer en el año 1976 [6]. En la figura 2.6 se muestra un resumen de los cuatro tipos de movimiento (A, B, C y D) posibles por debajo de T_g . Cualquiera de ellos pueden dar origen a los picos de pérdida secundarios.

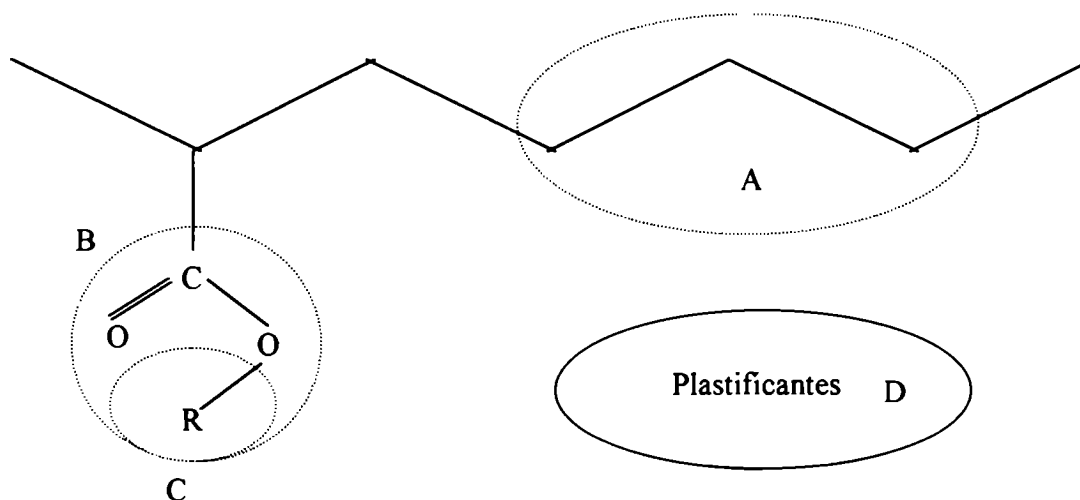


Figura 2.6 Diferentes tipos de grupos cuyos movimientos pueden dar origen al pico de pérdida secundario.

Tipo A: Este es un movimiento que ocurre dentro de la cadena principal, pero de manera mucho más restringida que el movimiento correspondiente al de la transición vítrea. Ejemplo: transición β del Poli-cloruro de vinilo (PVC) rígido [7] Este tipo de transición, frecuentemente indica la transición de un material frágil a uno dúctil.

Tipo B: Dentro de este tipo se encuentran las rotaciones de los grupos laterales alrededor de sus enlaces con la cadena principal. El grupo lateral se mueve en conjunto; su rotación no necesita ser completa, y de hecho puede analizarse como el paso de una posición de equilibrio a otra. Un ejemplo típico es la transición β del polimetilmetacrilato (PMMA) [8].

Tipo C: Este tipo de movimiento, es un movimiento interno dentro del propio grupo lateral, sin interacción con la cadena principal y sin interferencia de ella. Un ejemplo típico son los movimientos internos del grupo $-\text{COOR}$ en el PMMA.

Tipo D: Este es un movimiento que toma lugar dentro de una pequeña molécula disuelta en el polímero. Como ejemplo puede mencionarse el movimiento dentro de una pequeña molécula (por ejemplo el aceite en los elastómeros) o de un diluyente disuelto en el polímero.

Consideraremos ahora la dependencia con la frecuencia del pico secundario originado a partir de diferentes tipos de movimientos moleculares. El módulo de pérdida (G'') puede determinarse a frecuencia constante como función de la temperatura y a partir del resultado de esta curva puede calcularse la temperatura T_m correspondiente al máximo. En la figura 2.7 puede observarse un gráfico de *Arrhenius* en el cual se grafica la inversa de T_m versus el logaritmo de la frecuencia, ν .

Los valores medidos se ajustan por medio de la ecuación de Arrhenius

$$\ln \nu = \ln \nu_o - \frac{1}{T} \frac{E_a}{k_B} \quad (\text{II.2})$$

donde E_a es la energía de activación y k_B la constante de Boltzmann, mientras que ν_o puede relacionarse con la frecuencia de vibración molecular.

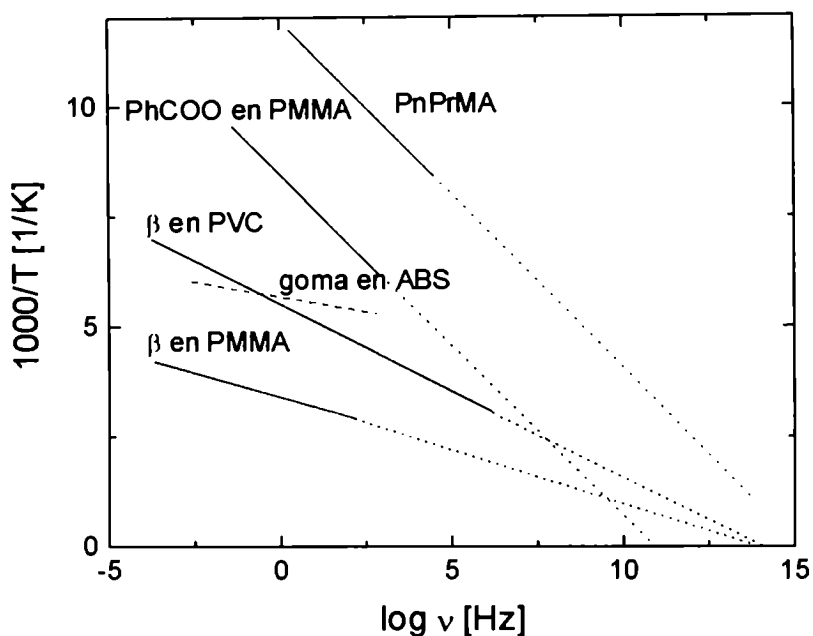


Figura 2.7 Gráfico de Arrhenius de los máximos secundarios en el pico de pérdida para PMMA, PVC y PnPrMA .

La imagen molecular detrás de un proceso térmicamente activado descrito por la ecuación de Arrhenius es el siguiente: supongamos que el mecanismo involucra dos potenciales separados por una barrera mucho más alta que kT (ver figura 2.8).

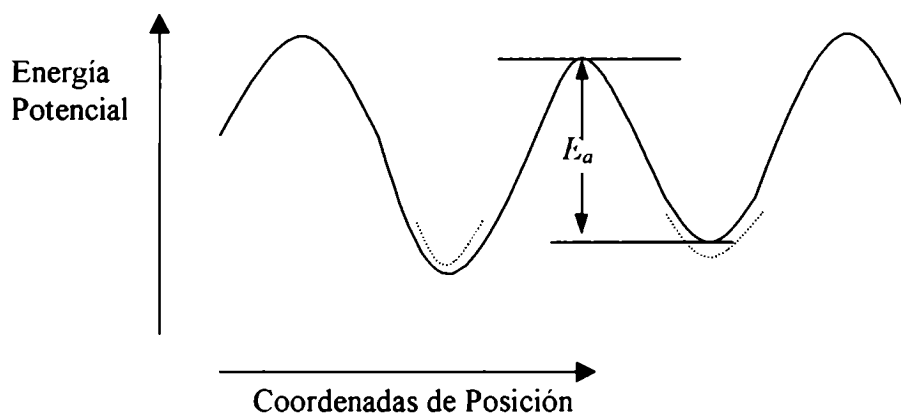


Figura 2.8. Modelo de Potencial de dos pozos. E_a es la energía de activación.

Cada grupo vibra a su frecuencia molecular en un pozo, y algunos logran saltar a través de la barrera para ocupar otra posición. Si la diferencia de entropía entre dos posiciones se desprecia, el número relativo de los grupos en cada una de las dos posiciones en el estado de equilibrio se determina por la ecuación de Boltzmann. La aplicación de tensiones causa

diferencia en la profundidad de ambos pozos. De esta forma se rompe el equilibrio y se produce una redistribución de los grupos sobre las dos posiciones iniciales. La velocidad de redistribución se determina por la temperatura y el alto de la barrera, el cual corresponde a la energía de activación, E_a . Durante el tiempo de redistribución los campos de tensiones cambian su dirección y la energía se disipa. Esta imagen molecular implica que la localización del pico secundario de pérdida está determinado por la barrera local dentro de la molécula [6].

2.4 Transiciones principales y secundarias en elastómeros – Antecedentes

2.4.1 Análisis Mecánico Dinámico-Transición vítrea

La transición vítrea es una característica importante para los materiales elastoméricos debido a que se relaciona con muchas de sus propiedades mecánicas. Para un elastómero puro (sin el agregado de aditivos), la transición se produce en un rango de temperaturas muy pequeño, mientras que para elastómeros que contienen cargas o son mezclas de elastómeros puede ser mucho más amplio e incluso presentar dos o más transiciones.

La transición vítrea en un elastómero es un proceso de relajación. Como tal, depende del tiempo y de la temperatura. En la región vítrea ($T < T_g$) la energía térmica no es suficiente para permitir la rotación de enlaces. Consecuentemente, los movimientos de los segmentos de la macromolécula no pueden tener lugar sobre una gran escala. Como las moléculas no pueden disipar la tensión aplicada como calor interno, la respuesta del material, ante la aplicación de una fuerza, se torna quebradiza. Cuando la temperatura aumenta, el aumento de volumen libre es suficiente para permitir los movimientos de segmentos moleculares grandes. La evidencia de estos movimientos puede detectarse en un experimento de análisis térmico.

El análisis mecánico dinámico es una técnica ampliamente usada para la determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g) de una muestra elastomérica. En el caso de un elastómero, al atravesar la región de la transición vítrea, el módulo (ya sea E' o G') cambia en aproximadamente 3 órdenes de magnitud y esta transición es acompañada por con un gran pico de pérdida ($\tan \delta$) o fricción interna. La figura 2.9 muestra una curva típica para un film de SBR [9].

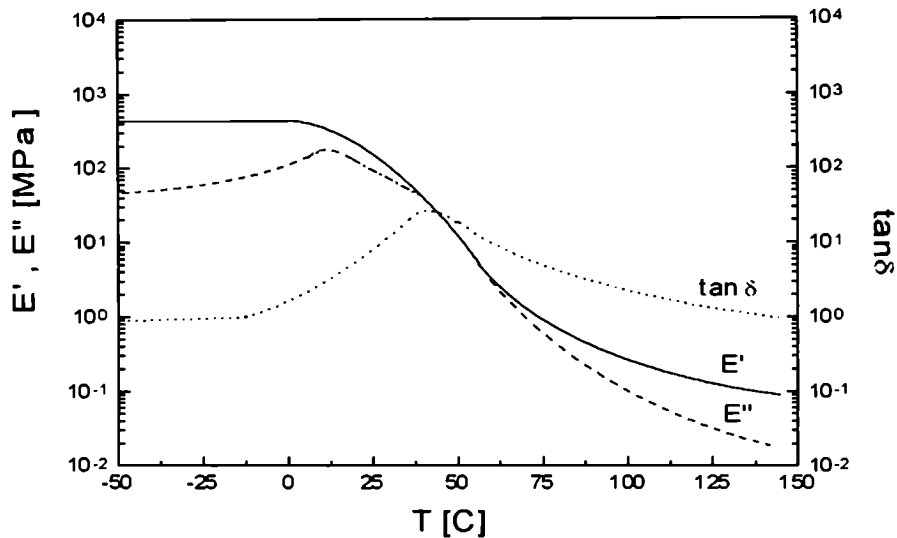


Figura 2.9. Dependencia típica para E' , E'' y $\tan \delta$ para un film de látex de SBR a 1Hz.

Además de la determinación de T_g , los tópicos más estudiados en elastómeros utilizando análisis mecánico dinámico son:

- Efectos de la orientación molecular
- Efectos de la composición (microestructura o aditivos)
- Caracterización de la vulcanización o cura
- Caracterización de elastómeros cargados

Efectos de la orientación molecular: Dentro de los trabajos más importantes podemos mencionar los de Wetton y colaboradores [10], quienes ilustran el efecto de aumentar el nivel de orientación del NR sobre su T_g .

Efectos de la composición (microestructura o aditivos): Foster y colaboradores [11], analizan las curvas de polibutadieno (BR) variando su estructura. Ellos han determinado la influencia del contenido de unidades vinilo sobre la T_g del BR. Estudios similares [12] en SBR extendido al aceite y con diferentes contenidos de estirenos, muestran que la T_g crece cuando el contenido de

estirenos aumenta. Es posible diferenciar diferentes SBR en solución (que contienen similares microestructuras) en función de T_g vs. el contenido de estirenos.

Caracterización de la vulcanización o cura: En la industria del caucho, la técnica más común para determinar las características de la vulcanización son las curvas reométricas. Sin embargo, el gráfico del módulo de corte vs. tiempo muestra las mismas características y puede ser utilizado para evaluar la cura en el material.

Caracterización de elastómeros cargados: En muchas aplicaciones, la formulación de compuestos elastoméricos incluyen cargas para reforzar los compuestos. Las cargas más utilizadas son negro de humo (*carbon black*) y la sílice. La introducción de cargas tiene grandes implicaciones en las propiedades dinámicas de elastómeros ya que estas propiedades dependen de la amplitud de deformación. Medalia [13] ha publicado un compendio (*review*) muy detallado sobre el efecto del negro de humo en las propiedades mecánicas-dinámicas de los elastómeros vulcanizados, incluyendo técnicas de medición, los efectos de aumentar la amplitud de la deformación sobre las propiedades mecánicas (efectos de temperatura y frecuencia) y el desarrollo histórico en esta materia. Los trabajos que han dominado en este campo durante los años 60 fueron desarrollados por Payne y colaboradores [14-17], quienes describieron los mecanismos tanto como las implicaciones del efecto de amplitud. Más tarde las contribuciones más importantes en este campo han sido realizadas por Voet y Cook [18], Medalia [19] y Wang y Lyman [20]

Dentro de los efectos más importantes del negro de humo sobre los parámetros de pérdida pueden mencionarse que el espectro de relajación aumenta su ancho y por ende la dependencia de las propiedades dinámicas sobre temperatura y frecuencia también producen el mismo comportamiento. Además, las propiedades dinámicas presentan dependencia con la deformación aplicada.

2.4.2 Transiciones secundarias

No existe en la literatura mucha información a las respecto de transiciones secundarias en elastómeros debido que las temperaturas involucradas en estos procesos de relajación son muy bajas ($\sim 100\text{K}$) y por lo tanto es necesario contar con equipamiento adecuado para trabajar a estas temperaturas. Namboodiri y colaboradores [21] han reportado transiciones secundarias

en EPDM mientras que Dutta y Tripathy [22] reportan transiciones para BIIR y Dupont [23] para SBR.

Dentro de los materiales que serán analizados en esta tesis (NR, SBR y BR) podemos citar el trabajo de Angelo y colaboradores [24] quienes analizan las relajaciones secundarias de PS, BR y SBR y Twombly [25] quien observa la relajación β para NR y EPDM por análisis mecánico dinámico.

Roy y colaboradores [26] observan las transiciones α , β y γ para goma natural epoxidizada (50%) a -1°C , -51°C y -105°C respectivamente. La relajación α , a -1°C , es la temperatura de transición vítrea. La relajación β , a -51°C , ha sido atribuida a movimientos laterales de los grupos carbonilos formados en la reacción secundaria durante el proceso de epoxidación. Finalmente, la relajación γ , a -105°C , se relacionó con los movimientos de los grupos $-\text{CH}_3$ adheridos al esqueleto. El cambio de muchas propiedades físicas (especialmente la fuerza al impacto) puede correlacionarse con las transiciones secundarias [27].

Finalmente podemos mencionar un temprano trabajo de Bartenev y colaboradores [28], quienes observan transiciones secundarias en caucho natural y copolímeros de estireno butadieno realizando experiencias mecánicas dinámicas y eléctricas, pero sin realizar una interpretación molecular de estas transiciones.

REFERENCIAS

1. H. Staudinger (1950) “*Organische Kolloidchemie*”, 3 edición Vieweg Verlag, Braunschweig.
2. G. Tammann y W Hesse, *An. All. Chem.* **156** (1926), 245
3. G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* **8** (1952), 339
4. C.A. Angell (1985), “*Relaxation in Complex Systems*”, Ed. K.L. Ngai and G.B. Wright, Springfield p.3
5. W. Kauzmann, *Chem. Rev.* **43** (1948), 219
6. J. Heijboer (1978), “*Molecular Basis of Transitions and Relaxations*”, Ed. J. Meier (Gordon and Breach Science Publishers, London) p. 75
7. N. G. McCrum, B.E. Read y G. Williams, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids* (John Wiley, London, 1967) p. 434
8. N. G. McCrum, B.E. Read y G. Williams, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymer Solids* (John Wiley, London, 1967) p. 242
9. J. Richard, *Polymer* **33** (1992), 562
10. R.E Wetton, R.D.L Marsh y J. D. Van-de-Velde, *Thermochim. Acta* **175** (1991), 1-11.
11. G. M. Foster, J. Duncan, y R.E. Wetton. *Elastomer Microestructure-Dynamic Properties Correlation*, Thermal Science, Boston (1991)
12. N. Nakajima y J. J. Scobbo, *Rubber Chem Technol.* **60** (1987), 742
13. A. I. Medalia, *Rubber Chem Technol.* **51** (1978), 437
14. A. R. Payne, *Mat. Res. Stand.* **1** (1961), 942
15. A. R. Payne, *Rubber Chem Technol.* **36** (1963), 422
16. A. R. Payne, *J. Appl. Polym. Sci.* **8** (1964), 2661
17. A. R. Payne, *J. Appl. Polym. Sci.* **7** (1973), 873
18. A. Voet y F. R. Cook, *Rubber Chem Technol.* **41** (1968), 1215
19. A. I. Medalia, *Rubber Chem Technol.* **64** (1991), 481
20. T. L. D. Wang y D. J. Lyman, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **31** (1993) 1983
21. C.S.S. Namboodiri, D.K. Tripathy y P.L. Salinkar, *Plast. Rubber Compos. Process. Appl.* **16** (1991) 95-101.
22. N. K. Dutta y D.K. Tripathy, *J. Elastomer Plast.* **25** (1993) 158-179.
23. P. Borroughs, Informe interno de la Compañía Dupont.
24. R.J. Angelo, R.M. Ikeda y M.L. Wallach *J. Appl. Polym. Sci.* **8** (1964), 141

25. B. Twombly, *Proc. North Am. Therm. Anal. Soc. Conf. 20th* (1991), 28
26. S. Roy, R. Santra, G. B. Nando y B. R. Gupta, *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **32** (1993), 343
27. R. F. Boyer, *Polym. Eng. Sci.* **8** (1968), 161
28. G. M. Bartenev y J. V. Zelenev, *Physics of non-crystalline solids*, 1964, **15**, 294

Capítulo III

Propiedades Viscoelásticas de Redes Poliméricas

En este capítulo se presenta una introducción de los principales resultados de la literatura referidos a las propiedades viscoelásticas de polímeros. En primer lugar se presentarán los resultados de la teoría clásica de las gomas y posteriormente se analizarán los modelos teóricos utilizados en el desarrollo de esta tesis tanto para las propiedades mecánicas dinámicas como para las cuasiestáticas.

3.1 Dinámica de Cadenas Lineales - Modelo de Rouse

Rouse [1,2] propone un modelo para explicar la dinámica de los sistemas poliméricos en el cual se considera a la cadena polimérica como una red de cadenas Gaussianas tipo árbol. Rouse divide la macromolécula en N submoléculas iguales donde cada submolécula es una porción de una cadena polimérica lo suficientemente larga para que, en el equilibrio, la separación de sus extremos obedezca, a primer orden, una distribución de probabilidad Gaussiana. La configuración de una molécula compuesta de una serie de submoléculas se describe especificando los componentes de cada uno de los N vectores que señalan la posición del extremo de cada submolécula con respecto al extremo de la molécula que lo precede.

De acuerdo al modelo de Rouse, los módulos de relajación $G(t)$, de almacenamiento $G'(\omega)$ y de pérdida $G''(\omega)$ de un sistema de cadenas aisladas se pueden representar como [3].

$$G(t) = nkT \sum_{i=1}^N e^{-t/\tau_i} \quad (\text{III.1})$$

$$G'(\omega) = nkT \sum_{i=1}^N \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (\text{III.2})$$

$$G''(\omega) = nkT \sum_{i=1}^N \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (\text{III.3})$$

donde n es el número de cadenas por unidad de volumen, N el número de submoléculas por molécula y τ_i los tiempos característicos de relajación

$$\tau_i = \frac{P \xi_o r_0^2}{24 N^2 \sin^2(\pi i / 2N)} \quad (\text{III.4})$$

donde P es el grado de polimerización, ξ_o es el coeficiente de fricción monomérico y r_0^2 es la distancia cuadrática promedio extremo-extremo de la cadena. En la región terminal (tiempos grandes), para $i < N/5$ la última ecuación se puede aproximar a

$$\tau_i = \frac{\tau_R}{i^2} \quad (\text{III.5})$$

donde τ_R es el tiempo de relajación terminal del modelo de Rouse y está dado por

$$\tau_i = \frac{P \xi_o r_0^2}{6 \pi^2 k T} \quad (\text{III.6})$$

Como $r_0^2 \sim P$, el tiempo de relajación terminal τ_1 resulta

$$\tau_1 \sim M^2 \quad (\text{III.7})$$

donde M es la masa molecular de la cadena.

Este modelo fue desarrollado inicialmente para polímeros en solución, sin embargo, las características de los movimientos moleculares son análogos en soluciones muy concentradas o incluso en sistemas sin diluir [4]. Sin embargo, el rango de aplicación del modelo es limitado a

masas moleculares suficientemente bajas como para que el polímero no participe de interacciones topológicas con otras cadenas (entrecruzamientos).

Por otro lado cuando la masa molecular del polímero es muy grande los resultados experimentales muestran que el tiempo de relajación escala como $\tau_1 \sim M^{3.3-3.6}$ y que el módulo de almacenamiento alcanza un valor de equilibrio G_e^0 (módulo *plateau*) independiente de la masa molecular de la macromolécula [4, 5]. En términos de la masa molecular, la transición del exponente 2 a 3.3-3.6 se da para una masa molecular característica M_E , que es interpretada como la masa entre uniones físicas (entrecruzamientos). Para masas moleculares $M > 2M_e$ se forma una red física de cadenas entrecruzadas y el movimiento difusivo de la cadena se vuelve mucho más lento.

El cambio del exponente de M de 2 para cadenas de poco peso molecular a (3.3 – 3.6) para cadenas de alta masa molecular fue explicado mediante el modelo de tubo. En un sistema fuertemente enlazado de macromoléculas las restricciones topológicas que surgen como consecuencia de que dos cadenas no pueden cruzarse sin romperse conduce a la formación de un tubo dentro del cual cada cadena realiza movimientos de relajación difusiva (reptación).

Por otro lado, el modelo del tubo asume que los movimientos segmentales de la cadena dentro del tubo pueden ser descriptos por el modelo de Rouse. Para movimientos segmentales que involucren desplazamientos del orden del diámetro del tubo, las restricciones topológicas son irrelevantes y se tiene una dinámica de Rouse ($t < \tau_R$ o $M < M_e$).

En el modelo original de Rouse las fuerzas hidrodinámicas no fueron consideradas. Estas fueron incluidas por Zimm [6] para describir mejor la dinámica de la cadena. El modelo de Rouse-Zimm predice adecuadamente el comportamiento de relajación de la cadena a bajas frecuencias.

3.2 Teoría del tubo

Las teorías presentadas hasta aquí sobre polímeros contuvieron grandes simplificaciones. Por ejemplo consideraban que las cadenas pueden moverse libremente sin ningún tipo de restricción, ni de cadenas vecinas, ni de cadenas unidas a sus extremos. Estos modelos resultaban poco realistas ya que un polímero es un sistema altamente concentrado en el

cual las cadenas están muy próximas unas de otras y las restricciones topológicas resultan muy importantes.

3.2.1 Interacciones debidas a entrecruzamientos

La interacción debida a los entrecruzamientos o entrelazamientos está basada en el hecho de que una cadena de polímero no puede atravesar a otra cortándola. Como ejemplo observemos las dos configuraciones mostradas en la figura 3.1. Claramente, la subcadena A-B del gráfico (a) nunca podrá acceder a la configuración mostrada en el gráfico (b). Esto ocurre porque las cadenas de polímero son cadenas unidimensionales que no pueden atravesarse unas a otras como “fantasmas” [7].

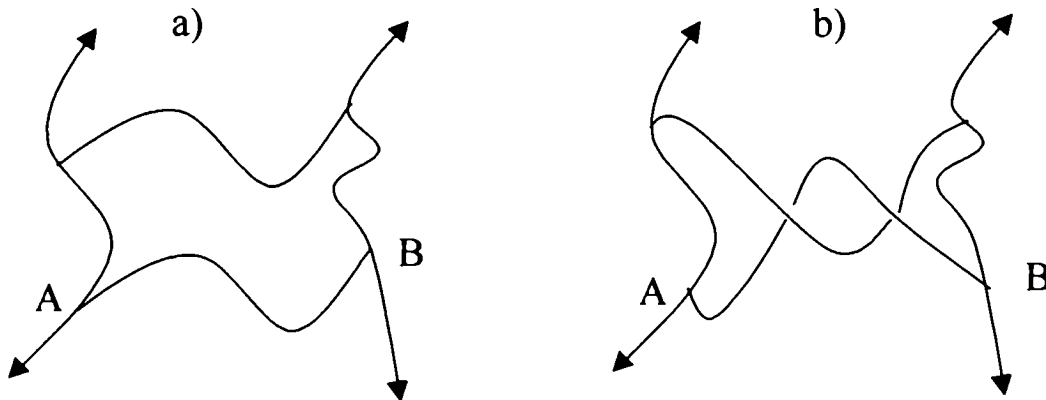


Figura 3.1 a) y b). Efecto de entrecruzamientos entre una subcadena A-B y la red. Las cadenas con flechas están conectadas a la red infinita y son consideradas cadenas fijas.

Las interacciones debidas a esta restricción se denominan entrecruzamientos y los modelos que no consideran este tipo de restricción se denominan “*modelos o teoría fantasma*” [8].

El tratamiento de los entrecruzamientos es extremadamente complejo y no tiene, actualmente, una solución rigurosa. Los entrecruzamientos están presentes aún en ausencia de efectos de volumen excluido y no pueden ser expresados a través de un potencial de interacción. Sin embargo, P. de Gennes y S. Edwards introdujeron el *modelo del tubo*, que permitió que el problema fuera tratado en forma teórica rigurosa, aunque con un conjunto importante de hipótesis simplificadoras [4, 5, 9-12]. Discutiremos ahora el efecto de la interacción debido a entrecruzamientos en el marco del modelo tubo.

Consideremos un elastómero constituido por cadenas extremadamente largas conectadas por una pequeña cantidad de entrecruzamientos. El número de configuraciones permitidas a una cadena de elastómero es mucho menor que para una cadena ideal moviéndose en el espacio libre. Entonces, ¿Cómo se modifica el número de configuraciones de una subcadena dentro de la red?

En la figura 3.2 se muestra un esquema de una subcadena ubicada en el plano de la hoja, con extremos fijos A y B. Los puntos en esta figura representan las “secciones eficaces” de otras subcadenas que cortan el plano. Asumiremos que la subcadena A-B no puede atravesar estos puntos y por simplicidad, consideraremos que los puntos están fijos en el plano. El problema consiste entonces en evaluar cuál es el número de configuraciones accesible a la subcadena de la figura 3.2 a)

Se detalla a continuación el razonamiento de De Gennes y Edwards para tratar este problema: Como la mayoría del tiempo la subcadena A-B permanecerá en la región tubular indicada en la figura 3.2 b) con línea de puntos, podemos reemplazar la red por el tubo mostrado en la figura 3.2 c) y suponer que la cadena está atrapada dentro de ese tubo. El diámetro del tubo, será aproximadamente igual al espaciado de la red, que notaremos con la letra d_0 . Esta representación se conoce como modelo del tubo y fue propuesta por primera vez por de Gennes y posteriormente formalizada por Edwards [9-12].

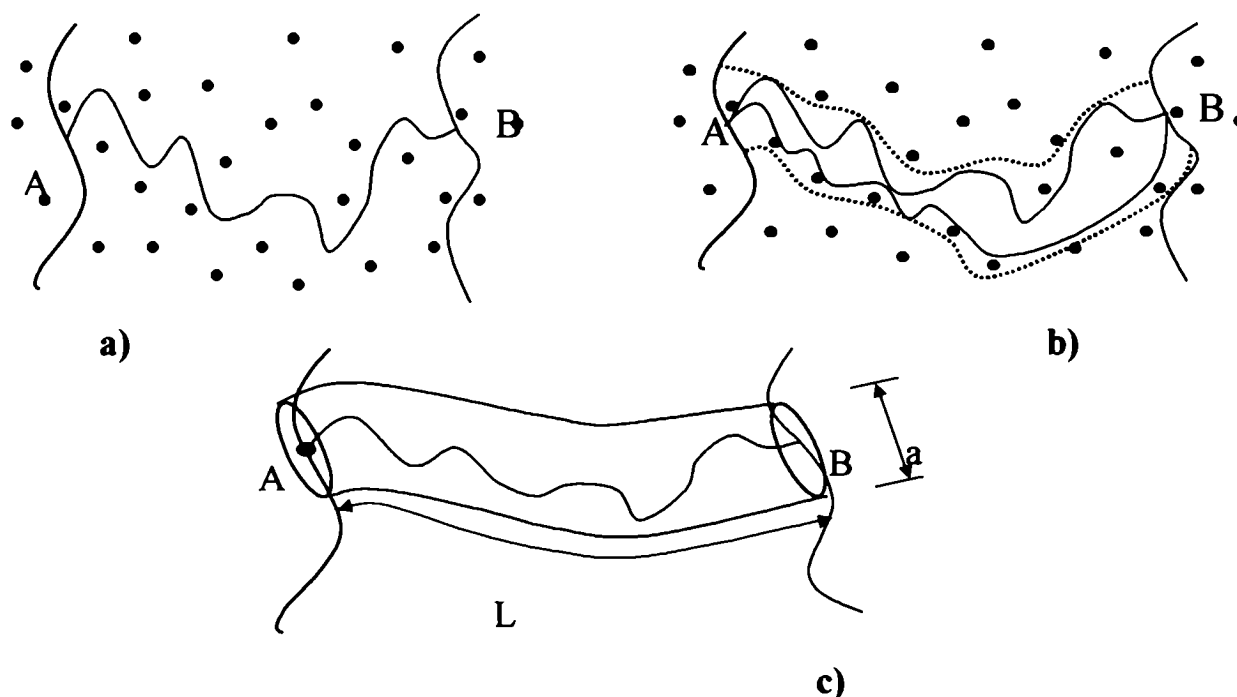


Figura 3.2 Modelo del tubo.

3.3 Modelo del Tubo - Relación tensión-deformación (comportamiento cuasiestático)

El modelo de tubo, presentado en la sección anterior, supone que, debido a las restricciones topológicas, el movimiento de la cadena está esencialmente confinado a reptar en una región tipo-tubo rodeada de polímero. Para el caso de elastómeros levemente entrecruzados, basándose en el modelo del tubo, Heinrich y colaboradores [13, 14] presentaron una relación para analizar el comportamiento mecánico al someter al sistema a una tensión, σ . En este modelo, la ecuación constitutiva para la deformación uniaxial de una muestra incompresible es de la forma

$$\sigma_M = \frac{\sigma}{(\lambda - \lambda^{-2})} = G_c + G_n f(\lambda) \quad (\text{III.8})$$

con

$$f(\lambda) = 2 \frac{\lambda^{0.5\beta} - \lambda^{-\beta}}{\beta (\lambda^2 - \lambda^{-1})} \quad (\text{III.9})$$

donde σ_M es llamada la tensión Mooney, λ es la relación de expansión, $(1 - \varepsilon)$, y β describe la relación existente entre el tubo de deformado y el no deformado correspondiente al estado de equilibrio [14].

G_c y G_n , representan la contribución al módulo debido a los *crosslink* y a las restricciones topológicas (*entanglements*) respectivamente. Ellos están conectados con los parámetros moleculares de la red por medio de las ecuaciones [14]

$$G_c = A k T \left\{ \nu_c - \frac{2 \rho N_A}{(\phi - 2) M_n} \right\} \quad (\text{III.10})$$

$$G_n = \frac{kT}{4 \cdot 6} \beta^2 n_{st} \left(\frac{l_{st}}{d_o} \right)^2 \quad (\text{III.11})$$

$$\frac{d_o}{l_{st}} = \alpha (n_{st} l_{st}^3)^{-1/2} \quad (\text{III.12})$$

donde n_{st} es la densidad del segmento estadístico, l_{st} es la longitud del segmento estadístico, y d_o es el rango de fluctuaciones de un segmento de la cadena. ν_c es la densidad de la red de cadenas.

M_n , ρ , y ϕ son el peso molecular promedio en número de la cadena primaria, la densidad del polímero y la funcionalidad respectivamente.

N_A , k y T son el número de Avogadro, la constante de Boltzmann y la temperatura absoluta. A es el factor de microestructura que depende de la relación entre el rango de fluctuaciones d_c de un crosslink y la distancia extremo a extremo, R_c de una red de cadenas. A fue definido por Kastner [15] como

$$A = 1 - \frac{2}{\phi} \left[1 - \frac{2 K \exp(K^2)}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf}(K)} \right] \quad (\text{III.13})$$

con

$$K = \left(\frac{3\phi}{2} \right)^{1/2} \frac{d_c}{R_c} \quad (\text{III.14})$$

De acuerdo con Heinrich y colaboradores [13, 14], la ecuación (III.8) toma en cuenta el hecho que las restricciones (*constraints*) que actúan sobre un *crosslink* son más fuertes que las restricciones que actúan sobre los segmentos de la red de cadenas distantes de un *crosslink*.

El parámetro α permite la relación entre el módulo G_n con el módulo *plateau* G_N^0 de el polímero no-*crosslinkado*. La relación fue propuesta como [13, 16]

$$\alpha = 3.04 \left(\frac{G_N^0}{G_n} \right)^{1/2} \quad (\text{III.15})$$

Usando las ecuaciones (III.10), (III.12) y (III.15) n_{st} puede obtenerse como [17]

$$n_{st} = 1.56 \left(\frac{G_n}{l_{st}^3} \right)^{1/2} \left(\frac{2\alpha}{\beta} \right) = \left(\frac{4.74}{0.5\beta} \right) \left(\frac{G_N^0}{l_{st}^3 kT} \right)^{1/2} \quad (\text{III.16})$$

y también el rango de fluctuación del segmento, d_o como

$$d_o = 0.8(0.5\alpha\beta)^{1/2} \left(\frac{k T l_{st}}{G_n} \right)^{1/4} \quad (\text{III.17})$$

La distancia extremo a extremo (*end-to-end*) de la red, R_c , se expresa por

$$R_c = l_{st} \left(\frac{M_{ct}}{M_{st}} \right)^{1/2} \quad (\text{III.18})$$

Podemos entonces, introducir la masa molecular de la red, M_{ct} , como la masa molecular entre dos crosslinks conectadas por una cadena polimérica definida como

$$M_{ct} = \frac{(1 - \omega_s) M_{co}}{\left(1 + \frac{2M_{co}}{M_n} \right)} \quad (\text{III.19})$$

donde $M_{co} = \rho N_A / \nu_c$, ω_s es la fracción sol de la muestra y ν_c es obtenida como resultado de la ecuación (III.10).

3.4 Modelo de Red Polimérica Ramificada (KMF)- Espectro de relajación para redes Gaussianas

Klockzkowski, Mark y Frish [18] presentaron un modelo basado en los trabajos de Rouse [1-2] y Graessley [19] para explicar la dinámica de cadenas poliméricas más complejas que la red propuesta por Rouse. La matriz polimérica es considerada como una red de cadenas Gaussianas la cual forma una estructura tipo árbol, incluyendo así la posibilidad de multifuncionalidad de las cuentas de la cadena. Otra aproximación que se tiene en cuenta es la consideración de cadenas tipo fantasma.

El modelo es una extensión de trabajo de Graessley [19] pero incluyendo n uniones bifuncionales entre las ϕ -funcionales. En general puede haber juntas bifuncionales entre las ϕ

multifuncionales, las cuales representan la cantidad de segmentos monoméricos entre *crosslinks* (figura 3.3).

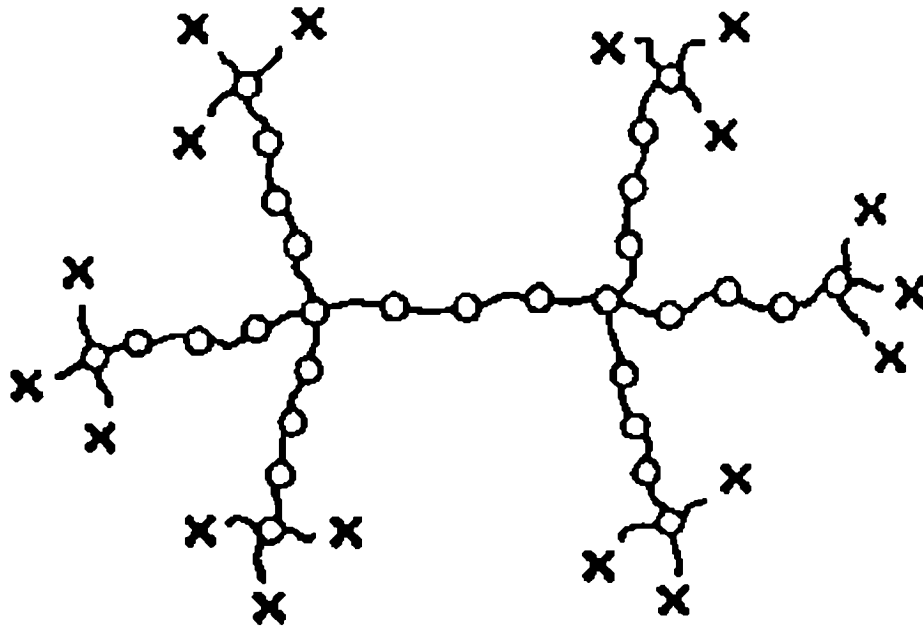


Figura 3.3 Microred tipo árbol de crecimiento simétrico con funcionalidad $\phi = 4$. Cada cadena consta de $n = 4$ subcadenas separadas por $n - 1 = 3$ uniones bifuncionales. Las uniones periféricas ϕ -funcionales están unidas a uniones fijas, que no fluctúan.

El modelo toma en consideración el movimiento de los *crosslinks* junto con el movimiento de las subcadenas. Suponiendo que el comportamiento de la red está gobernado por el movimiento de cada unión, la ecuación de movimiento resulta

$$-\xi_o \frac{d\{R_n\}}{dt} - K \Gamma \{R_n\} + \{f_n\} = 0 \tag{III.20}$$

donde ξ_o es el coeficiente de fricción monomérico, $\{R_n\}$ es el conjunto de las posiciones de las cuentas ya sean bifuncionales como multifuncionales y K la constante elástica definida por:

$$K = \frac{2k_B T}{r_o^2} \tag{III.21}$$

donde Γ es la matriz de conectividad y r_0^2 es la longitud cuadrática media de la subcadena relajada.

El espectro de relajación se determina a partir de los autovalores de la matriz de conectividad en el límite cuando $n \rightarrow \infty$

$$\det (\Gamma - \lambda I_N) = 0 \tag{III.22}$$

donde I_N es la matriz identidad de orden N .

Cada autovalor λ_i está asociado con el tiempo de relajación del i -ésimo modo por

$$\tau_i = \frac{\tau_o}{\lambda_i} \tag{III.23}$$

donde τ_o es el tiempo de relajación de una única subcadena.

La distribución de autovalores $\lambda(\xi)$ puede ser descripta por medio de una variable continua ξ y el espectro de relajación queda definido por

$$H(\tau) = -\nu k_B T \frac{d(\xi)}{d \ln \tau} \tag{III.24}$$

donde ν es el número de uniones por unidad de volumen, k_B es la constante de Boltzman y T la temperatura.

El módulo de relajación, $G(t)$ se define como

$$G(t) = G_o + \int_{-\infty}^{\infty} H(\tau) e^{-t/\tau} d(\ln \tau) \tag{III.25}$$

donde G_o es el módulo relajado.

La dificultad del cálculo se presenta en la determinación de $H(\tau)$ y en la resolución de la ecuación de autovalores. Sólo en algunos casos este modelo da resultados analíticos.

El espectro de relajación resulta:

$$H(\tau) = \frac{\nu k_B T \tau_o}{2\pi\tau} \frac{y'(x)}{1-y^2(x)} \tag{III.26}$$

donde ν es el número de uniones por unidad de volumen, k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura y τ_0 es el tiempo de relajación de una única cadena. La función $y(x)$ es

$$y(x) = [U_n(x) + (\phi - 2)U_{n-1}(x) + \frac{(\phi - 1)U_{n-2}(x)}{[2\phi - 1]}] \quad (\text{III.27})$$

con $x = 1 - \tau_0 / 2\tau$. $U_n(x)$ son los polinomios de Chebyshev de segundo tipo y n el número de subcadenas.

Del espectro de relajación se puede definir:

$$\delta G = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) d \ln \tau \quad (\text{III.28})$$

δG puede utilizarse para normalizar el espectro, definiendo:

$$\psi(\tau) = \frac{H(\tau)}{\delta G} \quad (\text{III.29})$$

Una vez obtenido el espectro de relajación, la tangente de pérdida puede calcularse a partir de la relación entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento como

$$\tan \delta = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau)}{\frac{1}{\Delta} + \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau)} \quad (\text{III.30})$$

donde ω es la frecuencia y Δ es la intensidad de relajación. La influencia de la temperatura puede introducirse utilizando la ecuación WLF [20] en la estimación de τ y Δ .

El número de subcadenas entre dos puntos de anclaje, por ejemplo entre dos *crosslinks*, se puede estimar como el cociente entre el peso molecular medio entre *crosslinks* M_C y el peso molecular del segmento estadístico M_{st} [21]

$$n = \frac{M_c}{M_{st}} \quad (\text{III.31})$$

En el caso en que el número de *entanglements* sea el que gobierne el comportamiento mecánico, por ejemplo para baja densidad de crosslinks, el valor puede estimarse como:

$$n = \frac{M_e}{M_{st}} \quad (\text{III.32})$$

donde M_e es el peso molecular medio entre *entanglements*.

Si bien este modelo mejora ampliamente a los modelos anteriores tiene algunas críticas, las cuales se pueden resumir a continuación:

- 1) La red considerada es ideal en forma de árbol, sin lazos y sin cadenas colgantes
- 2) Las uniones periféricas están ancladas a uniones que no fluctúan
- 3) Las cadenas son gaussianas y tipo fantasma

3.5 Ecuaciones Fenomenológicas – Distribuciones de tiempos de Relajación

La ecuación empírica de Havriliak-Negami (HN) [22] es utilizada, muy frecuentemente, para analizar la forma del espectro dieléctrico. Hace algunos años han sido publicados varios trabajos [23-26] que correlacionan los parámetros de esta ecuación con los movimientos moleculares de la cadena polimérica.

La ecuación HN se parametriza como [22]

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (j\omega\tau)^\alpha]^\beta} \quad (\text{III.33})$$

donde ε_∞ y ε_s son los límites de la parte real de la función dieléctrica para frecuencia infinita y cero respectivamente. Esta ecuación contiene dos parámetros de forma, α y β ($0 < \alpha \leq 1$, y $0 < \beta \leq 1$).

El primer modelo para la permitividad dieléctrica fue desarrollado por Debye [27]. Sin embargo, el tratamiento desarrollado predice que la molécula debería exhibir solo un tiempo de relajación. Para un único tiempo de relajación la respuesta dieléctrica puede describirse usando la ecuación (III.33) con $\alpha = 1$ y $\beta = 1$. Cole-Cole [28], reconociendo las limitaciones de este modelo, re-formulan el tratamiento de Debye eligiendo $\beta = 1$ y permitiendo que α varíe entre 0 y 1. Esta función, modela materiales que exhiben una distribución de tiempos de relajación muy ancha, pero simétrica. Si bien hay muchas moléculas que verifican estas propiedades existen otros muchos materiales, especialmente polímeros, que exhiben un comportamiento no simétrico.

Para describir materiales con una distribución de tiempos de relajación asimétrica, Davidson y Cole [29-30], modifican la ecuación (III.33) tal que $\alpha = 1$ y β varía entre 0 y 1. Parametrizando el modelo en esta forma es posible ajustar datos que exhiben colas de alta frecuencia.

Para describir curvas de relajación muy anchas y asimétricas, Havriliak y Negami [22] combinan la ecuación Cole-Cole y Davidson-Cole. En este modelo α y β varían entre 0 y 1. El valor de α permite describir el ancho del espectro mientras que, el valor de β se correlaciona con la naturaleza asimétrica de a curva de relajación.

En la figura 3.4 comparamos las características de las tres formas espectrales mencionadas.

Recientemente, la relación HN fue aplicada con éxito para describir el comportamiento del espectro mecánico en barridas isócronas [31-32]. Por otro lado, se ha mostrado que la ecuación HN ajusta el espectro de relajación mecánico tan bien como el dieléctrico incluyendo barridos isocrónicos [33-26].

Para la relajación mecánica, la ecuación HN que relaciona el módulo complejo $E^* = E' + iE''$, (donde E' y E'' son los módulos de almacenamiento y pérdida medidos mediante tracción axial) se modifica como

$$E^* = E_u + \frac{(E_r - E_u)}{[1 + (i\omega\tau_o)^\alpha]^\beta} \quad (\text{III.34})$$

donde E_u y E_r son los módulos no relajados y relajados respectivamente, τ_o es el tiempo medio de relajación y ω es la frecuencia angular. Nuevamente, $0 < \alpha \leq 1$, y $0 < \beta \leq 1$.

Los parámetros de la ecuación HN se determinan a partir del espectro isotérmico. Otra forma de alcanzar los mismos resultados, es considerar los parámetros como una función lineal de la temperatura [31,32]:

$$E_u = E_u^o + E_s^o (T - T_u) \quad (\text{III.35})$$

$$E_r = E_r^o + E_r^s (T - T_r) \quad (\text{III.36})$$

$$\alpha = \alpha^o + \alpha^s (T - T_\alpha) \quad (\text{III.37})$$

$$\beta = \beta^o + \beta^s (T - T_\beta) \quad (\text{III.38})$$

donde T_u , T_r , T_α , y T_β son temperaturas arbitrarias de referencia. El subíndice o indica el valor a una temperatura T_p elegida arbitrariamente y el subíndice s indica un coeficiente lineal con la temperatura.

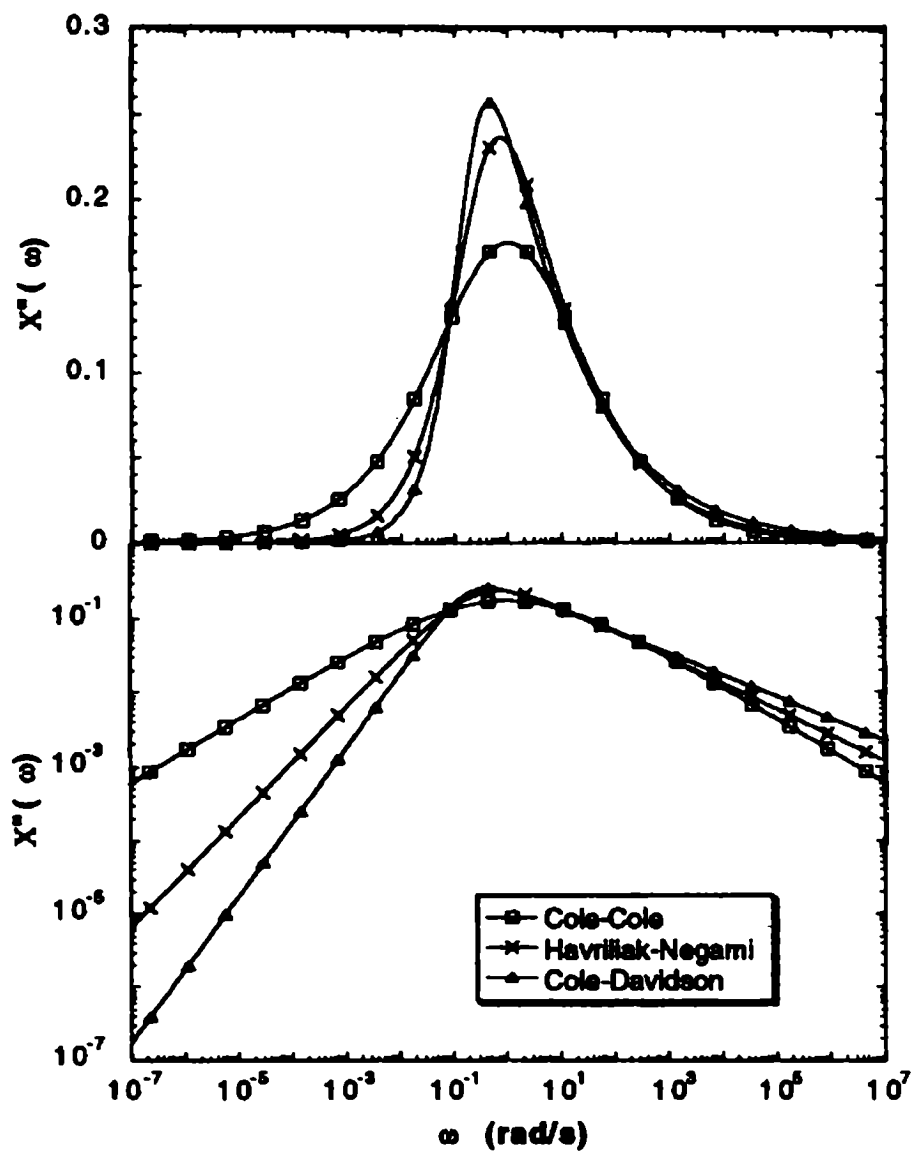


Figura 3.4 Comparación de las funciones usadas frecuentemente para describir el comportamiento de relajación en función de la frecuencia.

REFERENCIAS

1. J.P. Rouse, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 1272.
2. J. J. Aklonis, W. J. Macknight y M. Shen, *Introduction to Polymer Viscoelasticity*, John Wiley & Sons, New York (1983).
3. J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3^{ra} Ed. John Wiley, USA (1980).
4. M. Doi, *Introduction to Polymer Physics*, Cornell University press, Oxford (1996).
5. S. Edwards y M. Doi, *The Theory of Polymer Dynamics*, Oxford University Press (1986).
6. B.H. Zimm, *J. Chem Phys.* **24** (1956), 269.
7. M. Doi y S.F. Edwards, *The Theory of Polymer Dynamics*, Clarendon Press, Oxford (1992).
8. L. Treloar, *The Physics of Rubber Elasticity*, Oxford (1997)
9. P. G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University press, Ithaca, (1979).
10. S. Edwards y M. Doi, *Faraday Transactions II* **74** (1978), 1789
11. S. Edwards y M. Doi, *Faraday Transactions II* **74** (1978), 1802
12. S. Edwards y M. Doi, *Faraday Transactions II* **74** (1978), 1818
13. G. Heinrich, E. Straube y G. Helms, *Adv. Polym. Sci.* **85**, 33 (1988).
14. E. Straube y G. Heinrich, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **44**, 734 (1991).
15. S. Kastner, *Colloid Polym. Sci.* **259** (1981) 499
16. G. Heinrich y T. A. Viglis, *Macromolecules* **26**, 1109 (1993).
17. A. J. Marzocca, *J. Appl. Polym. Sci.* **58** (1995) 1839.
18. A. Klockzkowski, J.E. Mark y H. L. Frish, *Macromolecules* **23** (1990) páginas
19. H. Grassley, *Macromolecules* **13** (1980), 372
20. M. Williams, R. Landel y J. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, (1955), 3701
21. A.J. Marzocca, C.L. Matteo, J.J. Gonzalez y R.B. Raimondo, *Journal de Physique IV* **C8** (1996), 583.
22. S. Havriliak y S. Negami, *J Polym. Sci. Polym. Symp.* **14** (1966) 89.
23. A. Schonhals y E. Schlosser, *Collect. Polym. Sci.* **267** (1989), 125
24. A. Schonhals y E. Schlosser, *Collect. Polym. Sci.* **267** (1989), 133
25. C. M. Roland y K.L. Ngai, *Macromolecules* **24** (1991), 5315
26. C. M. Roland, *Macromolecules* **25** (1992), 7031
27. P. Debye, *Polar Molecules*, Chemical Catalogue Company, New York, (1929)
28. R.H. Cole y K.S Cole, *J Chem Phys.* **9** (1941) 341

29. D.W. Davidson y R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **18** (1950), 1417.
30. D.W. Davidson y R. H. Cole, *J. Chem. Phys.* **19** (1951), 1484
31. Liao W. B. y Cheng K. C. *Polymer*, **39** (1998), 6007.
32. Liao, W.B, *Polymer*, **40** (1999) 599.
33. H. Hofmann, A. Alegria, J. Colmenero, L. Wilner, E. Buscaglia y N. Hadjichristidis, *Macromolecules*, **29** (1996) 129.

Capítulo IV

Técnicas experimentales

Diversas técnicas permiten la cuantificación de las variaciones en los parámetros característicos de la microestructura de los elastómeros producidas por la aplicación de procesos térmicos, mecánicos y químicos.

Las técnicas utilizadas en esta tesis son:

- 1) Ensayos de tracción uniaxial (sección 4.1)
- 2) Métodos de relajación (sección 4.2)
 - 2.1.1) Ensayos mecánicos-dinámicos (sección 4.2.1)
 - 2.1.2) Ensayos dieléctricos (sección 4.2.2)
 - 2.1.3) Ensayos de Resonancia magnética nuclear. (sección 4.2.3)
- 3) Ensayos de hinchamiento (*swelling*) (sección 4.3).
- 4) Espectroscopia de Aniquilación de Positrones (sección 4.4).

4.1 Ensayos de tracción

Las características de tracción son, junto con la dureza, las que con mayor frecuencia se incluyen en las especificaciones o en la evaluación de la calidad de un elastómero. Su amplia difusión se debe a que es un excelente indicador de la calidad.

Los ensayos de deformación tensil se pueden realizar manteniendo constante la velocidad de desplazamiento o la fuerza aplicada. En los ensayos realizados a velocidad constante se mide la fuerza aplicada sobre la probeta, en función del desplazamiento del cabezal de la máquina de ensayos. Esta fuerza se transforma en la tensión dividiéndola por la sección de la probeta.

La figura 3-1 muestra una curva típica de tensión (σ) en función de la deformación (ϵ) a temperatura constante para caucho natural vulcanizado [1].

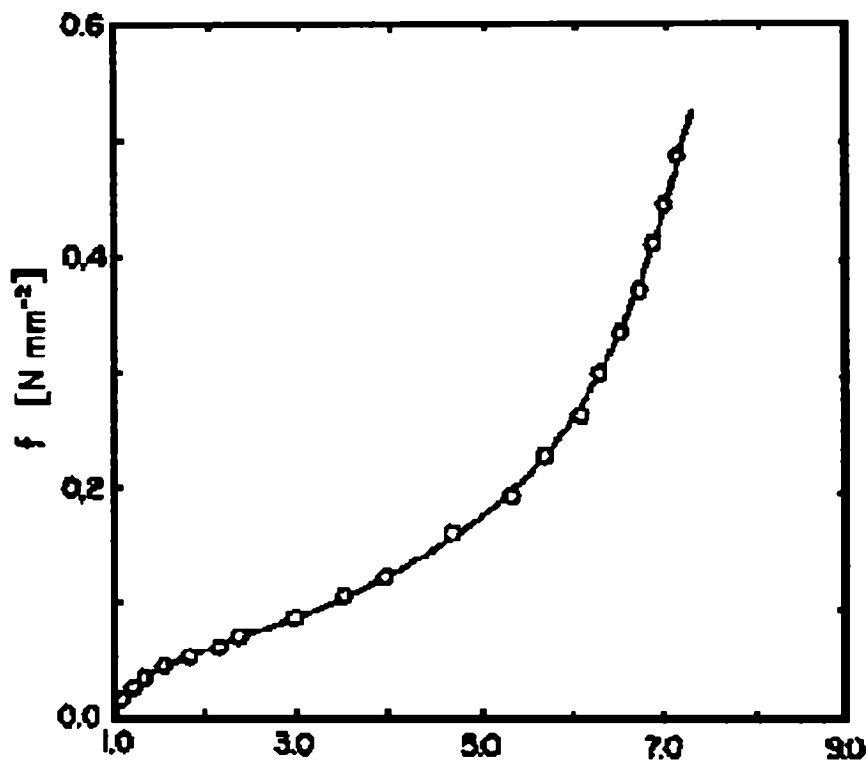


Figura 4.1 Curva típica de tensión-deformación [1]

En esta tesis se han realizado mediciones de tracción a temperatura ambiente utilizando una máquina de ensayos INSTRON 4201 como la que se ve en la figura 4.2. Con ella se pueden realizar ensayos mecánicos en las más variadas condiciones dada la versatilidad que presenta este equipo.

El dispositivo de carga de la máquina Instron está constituido por una estructura metálica rígida con un cabezal fijo en la parte inferior y otro móvil que puede desplazarse verticalmente. Los extremos de la probeta se sujetan mediante mordazas apropiadas a los cabezales y el movimiento de uno de ellos respecto del otro es lo que permite deformar la muestra.

Esta máquina de ensayos permite variar la velocidad de desplazamiento del carro, pudiéndose elegir la más adecuada de acuerdo a las propiedades que uno desee revelar. En esta tesis se utilizaron velocidades de deformación bajas de $\dot{\epsilon} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Utilizando baja velocidad de deformación se logra evitar el efecto de relajación de tensiones que se produce a velocidades de deformación altas.

La medición de la carga aplicada sobre la probeta se efectúa mediante la celda de carga que consiste, esencialmente, en un transductor fuerza-voltaje. El elemento transductor es un

medidor de deformación que varía su forma proporcionalmente a la carga aplicada. La celda de carga utilizada fue de 50N. De esta forma es posible obtener buena sensibilidad.

En la figura 4.3 podemos observar un detalle de las mordazas de sujeción. Las grandes deformaciones sufridas por las muestras elastoméricas exigen que se coloque un extensómetro (INSTROL XL) con la finalidad de medir el nivel de deformación en forma continua. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente.

Las probetas utilizadas en los ensayos fueron preparadas según norma ASTM D412 y su forma puede verse en la figura 4.4



Figura 4.2 Máquina de ensayos INSTRON.

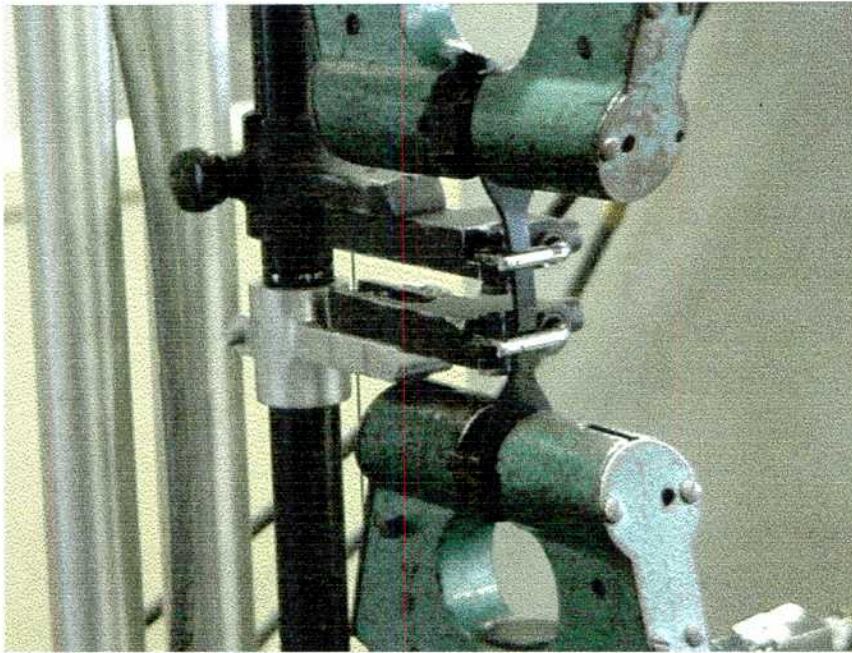


Figura 4.3 Detalle de la sujeción de las probetas y extensómetro



Figura 4.4 Forma de las probetas para ensayos de tracción.

4.2 Métodos de relajación

La mayoría de los materiales (entre los que se incluyen los elastómeros estudiados en este trabajo) presentan, aún dentro del rango que se entiende por elástico, cierta histéresis en la función tensión (σ) versus deformación (ϵ), o lo que es lo mismo, una disipación de energía mecánica en calor hacia el medio ambiente, cuando se los somete a tensiones cíclicas. Este efecto se denomina “fricción interna” (FI) o “tangente de pérdida” ($\tan \delta$). Una definición más cuantitativa de $\tan \delta$, establece que la misma es proporcional a la relación entre energía disipada

por unidad de volumen y por ciclo ante deformaciones espacialmente uniformes, ΔE_I , y la energía almacenada por unidad de volumen, también ante ε uniformes, a la máxima deformación (o energía mecánica total almacenada en ese ciclo), E_I . El subíndice I indica que dichas cantidades pueden considerarse como “intrínsecas” o características del material.

La importancia del análisis mecánico-dinámico se debe a que es posible relacionar en forma directa el experimento con el comportamiento mecánico de los materiales, mientras que la dificultad de la técnica radica en analizar las mediciones macroscópicas desde el punto de vista del origen microscópico. Todos los métodos de relajación para estudiar transiciones tienen una base común: en todos ellos se aplica un campo externo sobre el material y se mide la respuesta del material al estímulo externo. La respuesta puede observarse como función de la variación de la frecuencia del campo externo o de la variación en el tiempo del campo. Los datos obtenidos por ambos métodos pueden reconvertirse por el apropiado uso de la transformada de Fourier. En todos los experimentos de este tipo, el proceso físico involucrado es la conversión de energía adquirida por la muestra en calor.

Un campo sinusoidal de deformación del tipo $f = f_o \text{sen}(\omega t)$ induce una tensión en la muestra

$$\sigma = \sigma_o \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (\text{IV.1})$$

Si la respuesta del material es mucho más rápida que el período del campo externo entonces, el campo aplicado y la deformación permanecen en fase ($\delta = 0$), pero si la respuesta del sistema es lenta, se produce un retraso en la fase. Si la respuesta del sistema está caracterizada por un tiempo de relajación τ entonces cuando $\omega < \tau^{-1}$, δ es pequeña, pero aumenta a su máximo valor cuando $\tau \sim \omega$ y decrece nuevamente cuando $\omega > \tau^{-1}$. La relación de la amplitud del campo externo aplicado y la tensión resultante se define como una cantidad X cuando la respuesta del sistema es muy rápida. En la región donde la respuesta es lenta X se transforma en una cantidad compleja, la cual puede resolverse en una componente en fase (X') y otra fuera de fase (X'')

$$X^* = X' + i X'' \quad (\text{IV.2})$$

donde

$$X' = \frac{X}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

$$X'' = \frac{X \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

En la figura 4.5 a) puede observarse el comportamiento de los sistemas sobre un amplio rango de frecuencias. El valor máximo de X'' indica la frecuencia en la cual la respuesta del material es del orden del tiempo de la escala del experimento. En una muestra polimérica se espera que τ decrezca cuando la temperatura del experimento baje. Así, si inspeccionamos una muestra a frecuencia constante, podemos esperar que transite a través del intervalo de temperaturas donde $\tau \sim \omega$ y, de esta forma, se obtiene el tipo de curvas mostradas en la figura 4.5 b). El máximo de X'' se desplazará hacia altas temperaturas cuando la frecuencia aumenta.

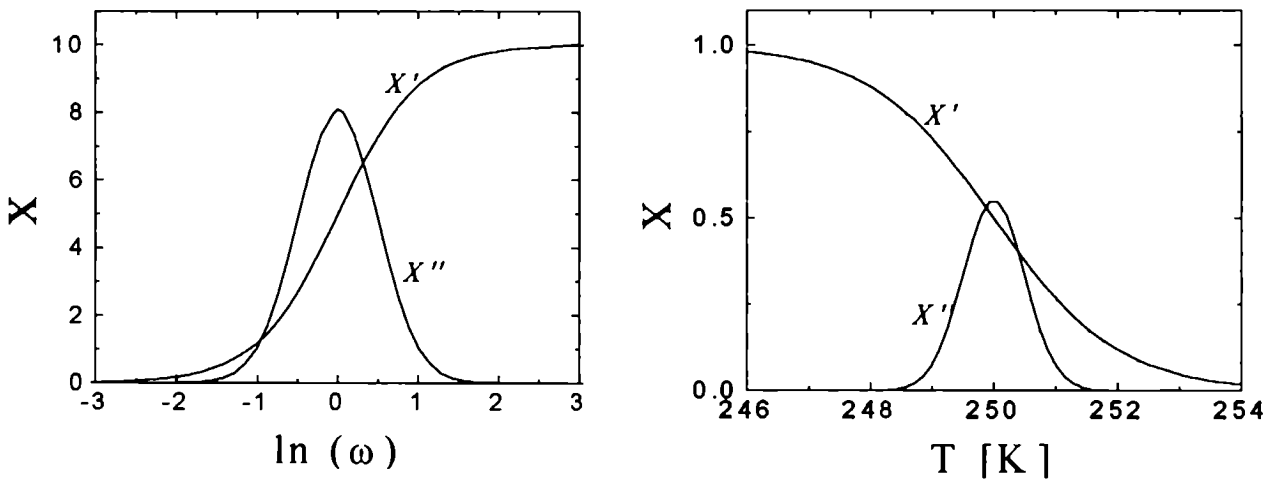


Figura 4.5 a) X' y X'' como función de la frecuencia en un experimento dinámico a temperatura constante, para un sistema caracterizado por un único tiempo de relajación $\tau \sim 1s$. b) X' y X'' como funciones de la temperatura a frecuencia constante para el mismo sistema.

Las técnicas de relajación son ampliamente usadas para un gran número de propósitos resumidos en la tabla 4.1

Aplicación del análisis mecánico dinámico

1. Determinación de propiedades mecánicas (módulos y fricción interna sobre un amplio rango de frecuencias y temperaturas)
2. Detección de movimientos moleculares.
3. Desarrollo de relaciones estructura – propiedades

Caracterización polimérica estructura – propiedades

1. Transición vítrea
2. Transiciones secundarias
3. Cristalinidad
4. Separación de fases (mezclas de polímeros, copolímeros, ec.)
5. Compuestos
6. Envejecimiento (físico y químico)
7. Cura de redes
8. Efectos de aditivos

Tabla 4.1 Posibles usos para mediciones de viscoelásticas [2]**Técnicas de Relajación**

Las técnicas de relajación más comúnmente aplicadas al estudio de materiales poliméricos pueden dividirse en tres grupos

- 1) Relajación mecánica
- 2) Relajación dieléctrica
- 3) Resonancia magnética nuclear

4.2.1 Relajación mecánica dinámica

Las técnicas mecánicas dinámicas que incluyen: péndulo de torsión de oscilaciones libres, oscilaciones forzadas y métodos resonantes, permiten medir del módulo de corte complejo de polímeros amorfos y cristalinos ($G^* = G' + iG''$) sobre un amplio rango de frecuencias y temperaturas. La excitación mecánica crea fonones coherentes a la frecuencia del experimento los cuales pueden excitar mecanismos moleculares en el material. La excitación

decae ya sea por emisión de fonones coherentes con la radiación o por emisión de fonones de diferente fase llevando a la disipación de la energía en forma de calor.

En la figura 4.6 se presenta [3] como ejemplo una típica curva para polimetilmetacrilato de metilo (PMMA) a 1 Hz. Notar que en ella se presentan diferentes fenómenos de relajación según lo discutido en el capítulo II. Si la frecuencia del ensayo aumenta, todos los picos de pérdida se desplazarán hacia mayores temperaturas, aunque en diferente relación. Así todas las relajaciones muestran el comportamiento característico de procesos activados.

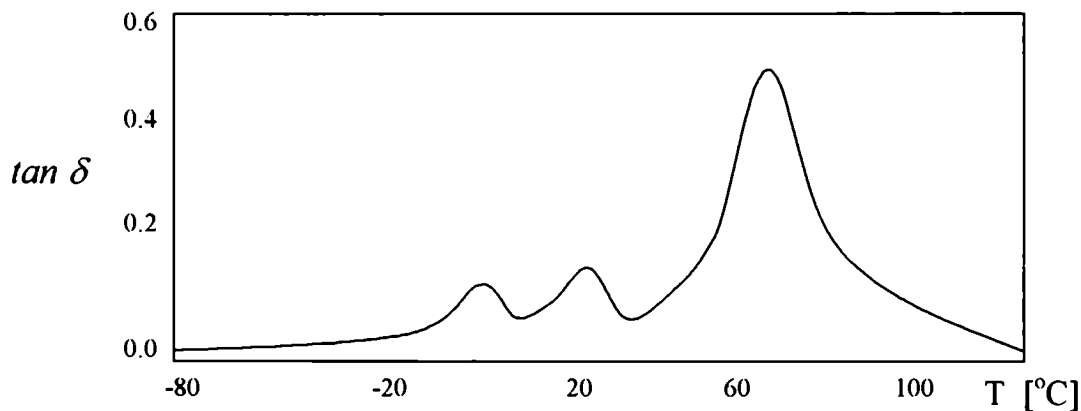


Figura 4.6 Curvas de relajación para poli-metilmetacrilato de metilo (PMMA) a 1Hz [3].

En esta tesis se utilizaron tres equipos diferentes para las mediciones de propiedades mecánicas dinámicas.

El primero de ellos es un péndulo de oscilaciones libres que posee el Laboratorio de Polímeros de la Facultad de Ciencias Exactas. En la figura 4.7 es posible observar una vista general del equipo y una vista parcial del sistema de excitación. Esencialmente se puede describir al dispositivo como una máquina que sujeta verticalmente una probeta del material a analizar entre dos mordazas, una fija y la otra solidaria al eje de inercia, de manera que ésta se mueva al excitar al sistema. En un ensayo dinámico el movimiento del eje de inercia es oscilatorio y se pretende obtener la respuesta de la probeta frente a una excitación. En el apéndice I puede encontrarse una descripción teórica del funcionamiento de este péndulo.

Este equipo permite trabajar en vacío o en atmósfera controlada. Esto permite evitar los efectos de condensación u oxidación sobre la muestra. Además cuenta con un sistema de enfriamiento que permite alcanzar temperaturas de -120°C y un sistema de calefacción con el cual es posible realizar mediciones hasta 150°C .

El segundo equipo utilizado es un equipo comercial cuya marca es Metravib. Este equipo, de oscilaciones forzadas, permite medir módulos dinámicos y tangente de pérdida en un

rango de temperaturas de -60 a 100 °C. Una fotografía de este equipo, puede verse en la figura 4.8. El modo de deformación utilizado fue tensión-compresión con baja amplitud de desplazamiento para asegurar el rango viscoelástico lineal. La forma de las probetas utilizadas fueron cintas de $19 \times 5 \times 2$ mm.

El tercero, es un péndulo de oscilaciones forzadas que permite medir módulo de corte y tangente de pérdidas en un rango de temperaturas desde -200 a 600 °C. Un esquema de este dispositivo se puede ver en la figura 4.9. Este equipo fue seleccionado para medir relajaciones secundarias que, en el caso de los elastómeros, se presentan a muy bajas temperaturas (~ -150 °C) y por esto es necesario contar con equipamiento adecuado.

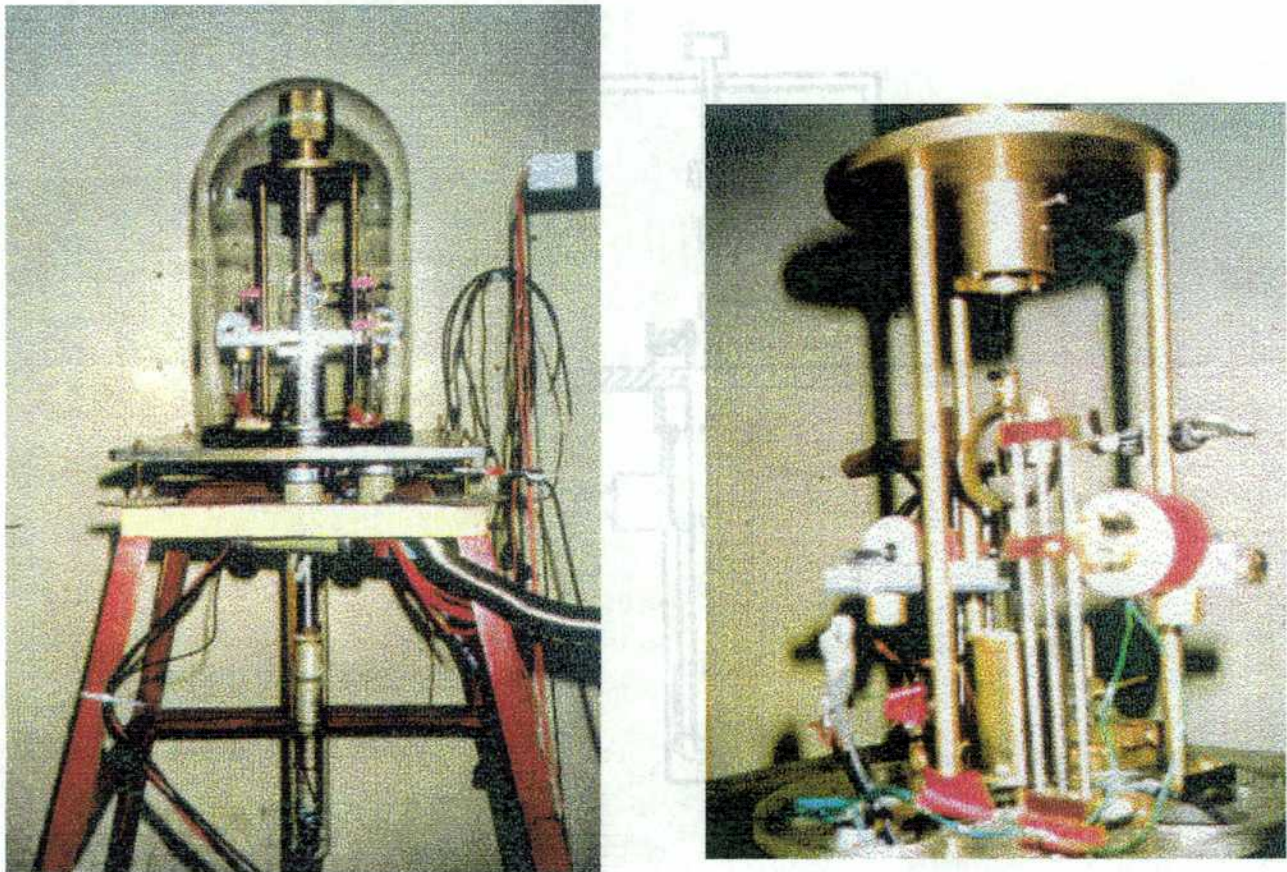


Figura 4.7 Esquema del péndulo de oscilaciones libres utilizado en este trabajo.



Figura 4.8 Vista del equipo Metravib.

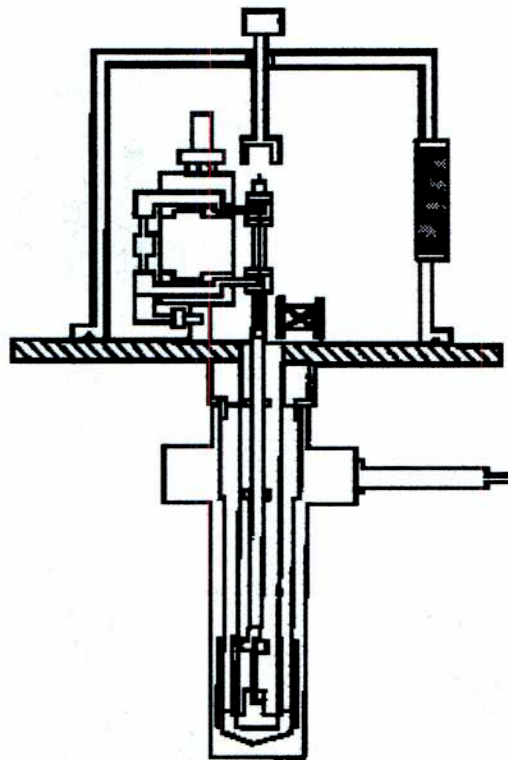


Figura 4.9 Esquema del péndulo de oscilaciones forzadas utilizado en este trabajo

4.2.2 Relajación dieléctrica

Las técnicas de relajación dieléctrica están disponibles en un amplio rango de temperatura y frecuencia pero ellas se restringen a materiales polares. La permitividad compleja

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i \varepsilon'' \quad (\text{IV.3})$$

puede medirse por métodos de onda continuos en el rango de $10^9 - 10$ Hz para materiales poliméricos. La relajación dieléctrica puede analizarse desde el punto de vista de la dependencia del tiempo de la orientación de los dipolos moleculares en la muestra.

La constante dieléctrica ε , es una medida de la polarización del medio entre dos cargas cuando se lo somete a un campo eléctrico. Grandes valores de ε implican mayor polarización del medio entre dos cargas. La constante dieléctrica de un material no conductor se define, generalmente como la relación entre la capacidad de un capacitor de placas paralelas con y sin material entre las placas.

La constante dieléctrica de un polímero es función de las siguientes variables [4]:

- 1) Temperatura del experimento
- 2) Frecuencia del experimento
- 3) Estructura del polímero (especialmente si contiene grupos polares)
- 4) Impurezas, cargas y otros aditivos en el polímero.

La figura 4.10 muestra un espectro de pérdida dieléctrico para PMMA [3] a 20 Hz. Comparando esta figura con el correspondiente al espectro mecánico (figura 4.3) el proceso de relajación cae en temperaturas más altas debido al aumento de frecuencia del experimento. Notar que las intensidades relativas de las transiciones son diferentes en los dos experimentos. Este punto es importante en el análisis de los fenómenos moleculares.

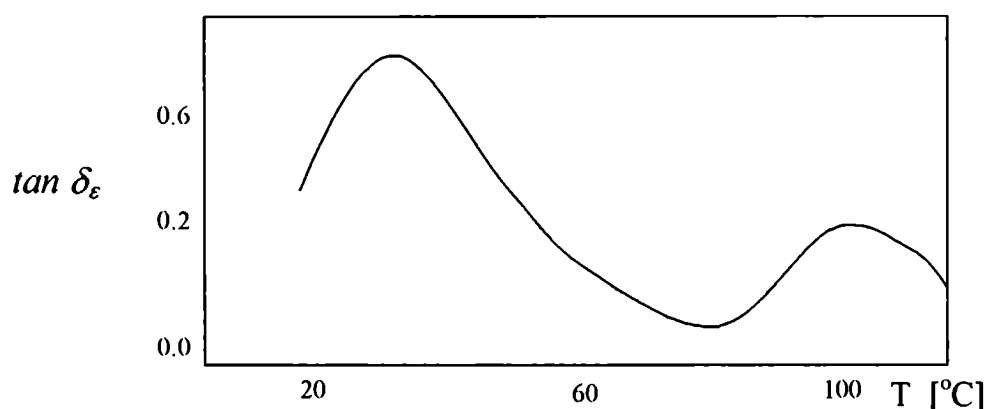


Figura 4.10 Curvas de relajación dieléctrica para poli-metilmetacrilato de metilo (PMMA) [3]

Las mediciones dieléctricas fueron realizadas con un equipo Novocontrol BDS 20 que cubre un rango de frecuencias de 10^{-2} a 10^6 Hz y posee una exactitud en $(\tan \delta) < 10^{-4}$. Debido a que este equipo debe detectar una corriente muy pequeña, posee una impedancia de entrada muy grande sobre todo el rango de frecuencias. Los espectros se realizaron a temperatura constante. El error en la determinación de la temperatura es menor a 0.02 °C.

4.2.3 Resonancia magnética nuclear (RMN)

La espectroscopia por resonancia magnética nuclear (RMN) es una técnica bien establecida para la caracterización de las estructuras poliméricas. Comenzó aplicándose en los años '60 para determinar la microestructura de numerosos sistemas poliméricos [5-6]. En los años '70 se renovó el interés en esta técnica como resultado de la aplicación de ^{13}C RMN que, acoplada con la tecnología de la transformada de Fourier, provee información más detallada para homopolímeros y copolímeros [7] no sólo acerca de su microestructura sino de la estructura física del estado sólido [8].

El espectro de ^{13}C RMN consiste en un conjunto de resonancias (o líneas espectrales) que corresponden a diferentes tipos de átomos de carbono en la muestra a analizar. Existen tres mediciones básicas que pueden obtenerse a partir de un conjunto de resonancias:

- 1) El *área* bajo la resonancia, la cual es proporcional a la cantidad de especies presentes en la muestra.

- 2) La posición de la resonancia o *desplazamiento químico*, que es indicativo de la identidad de las especies.
- 3) El *ancho de la línea* de la resonancia que se relaciona con el entorno molecular del ^{13}C .

Distintas características del núcleo ^{13}C hacen que sea atractivo para el estudio de polímeros. La primera es que ^{13}C es un núcleo poco común (tiene una abundancia natural del 1.1%). La segunda es que los parámetros de relajación del ^{13}C son diferentes para carbonos estructuralmente distintos en el polímero y así puede proveer información directa acerca de los detalles de movimientos moleculares para cada entorno del carbono [9].

Las mediciones de RMN ^{13}C de sólidos fueron realizadas en un espectrómetro Bruker MSL-300 de 300 MHz en protones a temperatura ambiente.

4.3 Ensayos de Hinchamiento por solvente

Cuando cualquier red biológica o sintética se pone en contacto con un solvente de bajo peso molecular se hincha. El grado de hinchamiento en el equilibrio depende de diversos factores como la temperatura, la longitud de la cadena, el tamaño de las moléculas del solvente y finalmente de la energía proveniente de la interacción termodinámica entre la cadena polimérica y las moléculas del solvente.

La termodinámica del sistema puede describirse en términos del cambio en la energía libre de Gibbs, ΔG , del sistema. El producto presión-volumen no cambia significativamente en el hinchamiento, pero, sin embargo, podemos reemplazarlo por el cambio en la energía libre de Helmholtz, ΔA . El cambio total de la energía resulta del cambio en la energía libre elástica, ΔA_{el} , de la red en dilatación isotrópica con la introducción del solvente, y del cambio en la energía libre de la mezcla, ΔA_{mez} , de las moléculas del solvente.

Si suponemos [10, 11] que el cambio total de la energía libre es la suma directa de ΔA_{el} y ΔA_{mez} tendremos

$$\Delta A = \Delta A_{el} + \Delta A_{mez} \quad (\text{IV.4})$$

La introducción de moléculas de solvente en un sistema resulta en

- un aumento en ΔA_{el} debido al decrecimiento de la entropía de la red en dilatación
- un decrecimiento en ΔA_{mez} debido al aumento en la entropía de la mezcla de las moléculas del solvente con la red de cadenas.

En el hinchamiento se obtiene un estado de equilibrio cuando los dos cambios se balancean entre sí. Matemáticamente esto puede expresarse como

$$\left(\frac{\partial \Delta A}{\partial n_1}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \Delta A_{mez}}{\partial n_1}\right)_{T,p} + \left(\frac{\partial \Delta A_{el}}{\partial n_1}\right)_{T,p} = 0 \quad (IV.5)$$

donde los subíndices T y p indican que la derivación debe realizarse a temperatura y presión constante. Realizando la derivada, se obtiene, para una red tipo fantasma [1]:

$$\ln(1 - v_{2m}) + \chi v_{2m}^2 + v_{2m} + B \left(\frac{v_{2m}}{v_{2c}}\right)^{1/3} = 0 \quad (IV.6)$$

donde $B = \left(\frac{V_1}{kT}\right) \left(\frac{\xi kT}{V_o}\right)$

La ecuación (IV.6) puede usarse para estimar la masa molecular entre crosslinks M_c .

Utilizando la relación $\left(\frac{\xi kT}{V_o}\right) = (1 - 2\phi) \frac{\rho RT}{M_c}$ y resolviendo la ecuación (IV.6) para M_c se

llega a

$$M_c = - \frac{\rho (1 - 2/\phi) V_1 v_{2c}^{2/3} v_{2m}^{1/3}}{\ln(1 - v_{2m}) + \chi v_{2m}^2 + v_{2m}} \quad (IV.7)$$

donde ρ es la densidad de la red de cadenas, v_{2m} la fracción en volumen alcanzada por el polímero en el punto de equilibrio del proceso de hinchamiento y V_1 es el volumen molar del solvente.

El parámetro v_{2C} , se define por la relación v_d/v_o donde v_d el volumen de la red húmeda y v_o representa el volumen total del polímero. χ es un parámetro de interacción entre el polímero y el agente del hinchamiento.

El método químico utilizado en esta tesis es el basado en el método de Cunnen y Russell [12]. En el apéndice 2 se detalla la técnica completa.

4.4 Espectroscopía de Aniquilación por Positrones

Usualmente, con una medición de espectroscopía por aniquilación de positrones es posible determinar el volumen libre y el tamaño de poros en diversos materiales tales como macromoléculas biológicas o polímeros. La determinación del volumen libre para estos materiales constituye un paso muy importante en la caracterización y entendimiento de las propiedades mecánicas y dinámicas debido a que el volumen libre disponible en el polímero puede influir sobre sus propiedades reológicas [13].

Una de las técnicas más poderosas para determinar el volumen libre en materiales es la espectroscopía por aniquilación de positrones, especialmente la espectroscopía temporal por aniquilación de positrones. Esta técnica ha demostrado ser fundamental para la caracterización de defectos y huecos en polímeros dado que se observan variaciones importantes en los espectros temporales cuando se varía la temperatura, presión, tiempo de envejecimiento y grado de cristalinidad. Debido al tamaño del átomo de positronio (estado metaestable del tipo hidrogenoide) (1.59 Å), las técnicas positrónicas son particularmente sensibles a la presencia de pequeños huecos y de volúmenes libres de dimensiones del orden de los Å³ y para tiempos de movimiento molecular mayores o iguales a 10⁻¹⁰s.

En este caso las mediciones se realizaron en un espectrómetro del tipo *fast-fast* con una resolución en tiempo de 255 ps.

REFERENCIAS

1. J. E. Mark y B. Erman, *Rubberlike Elasticity: A Molecular Primer*, John Willey & Sons, New York, (1988).
2. R. P. Chartoff, *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, Ed. E. Turi, Academic Press, (1997)
3. G. Allen, "Molecular Basis of Transitions and Relaxations", Ed. J. Meier - Gordon and Breach Science Publishers, London (1978).
4. J. Bicerano, *Prediction of Polymer Properties*, Marcel Dekken Inc., New York, (1995).
5. F. A. Bovey, *High Resolution NMR of Macromolecules*, Academic, New York, (1972).
6. J. L. Koenig, *Microestructure of Polymers*, Willey, New York, (1982).
7. J. C. Randal, *Polymer Sequence Determination*, Academic, New York, (1977).
8. C. A. Fyfe, *Solid State RMN for Chemists*, C.F. C. Press, Guelph, Canada (1984).
9. J. Schaefer, E. O. Stejskal y R. Buchdahl, *Macromolecules* **8** (1973), 294
10. P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, (1953)
11. J. P. Queslel y J. E. Mark, *Adv. Polymer Sci.* **71** (1985) 229
12. J. I. Cunner y R.M. Russell, *Rubber Chem. Technol.* **43** (1970), 1215
13. J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3^{era}. Ed. John Wiley, USA (1980).

Capítulo V

Caucho Natural Vulcanizado

El estudio de sistemas de vulcanización por azufre aplicado a elastómeros ha dominado diversas investigaciones en los últimos años. Las propiedades físicas de un material vulcanizado se ven afectadas por la reactividad del azufre y dependen fuertemente de la cantidad de puentes mono-, di- y poli-sulfídricos principalmente formados durante la cura del material. Además, la distribución y densidad de *crosslinks* depende del tipo de acelerador, de la relación acelerante/azufre, de la temperatura de la reacción y del tiempo de cura.

En este capítulo se presentarán los resultados obtenidos para caucho natural (NR) vulcanizado. El material en crudo se caracterizará indicando su peso molecular y densidad. El material vulcanizado será caracterizado por medio de curvas reométricas para determinar el grado de avance de la reacción de cura.

Los parámetros moleculares del polímero fueron obtenidos analizando resultados de ensayos de tracción en el material vulcanizado dentro de un modelo. Se calculó la variación del módulo debido a los *crosslinks* y *entanglements* presentes en las muestras y se estableció la densidad de *crosslinks* elásticamente activos en función del tiempo de cura. Además se presenta un modelo para la variación de la densidad de *crosslinks* elásticamente activos que tiene en cuenta las reacciones predominantes durante la vulcanización.

Mediante la técnica de hinchamiento por solvente se determinó la densidad de *crosslinks* químicos en cada muestra y se estableció una relación entre la densidad de *crosslinks* químicos y los elásticos, calculados a través de mediciones mecánicas.

A partir de las curvas de tangente de pérdida se obtuvo el espectro de relajación, y se estableció el tiempo de relajación utilizando el modelo KMF. A partir de él, se calculó la variación del coeficiente de fricción monomérico con el nivel y temperatura de cura.

Con la finalidad de distinguir diferencias en la estructura de *crosslinks* en las muestras, se realizaron ensayos de resonancia magnética nuclear (RMN). Los resultados obtenidos se correlacionaron con comportamiento mecánico dinámico del elastómero.

Una característica a la que el caucho natural debe gran parte de sus excelentes propiedades y que a su vez es consecuencia de su regularidad estructural, es su tendencia a la cristalización. Cuando el caucho natural es estirado, adquiere en parte un carácter cuasi-cristalino, reconocible, por ejemplo, por difracción de rayos X. Estas zonas cuasi-cristalinas, actúan reforzando considerablemente el material, y a ello se atribuye la buena tenacidad de las mezclas crudas y la elevada resistencia mecánica de las mezclas sin carga.

El buen comportamiento del caucho natural, con y sin carga, permite obtener compuestos con elevadas prestaciones mecánicas en una gama muy amplia de durezas. Estas buenas propiedades de resistencia mecánica se mantienen a niveles aceptables en un margen de temperatura más amplio que en el caso de la mayoría de los cauchos sintéticos. Asimismo, al poder limitar la proporción de carga, se pueden obtener vulcanizados con muy baja histéresis y con ello se obtiene poca generación de calor en el caso de deformaciones cíclicas.

Otra característica destacable del caucho natural vulcanizado es su resistencia a la fatiga. En el caso de la fatiga por flexión, su resistencia al agrietamiento es inferior a la del SBR o BR, pero en cambio es mucho mayor su resistencia a la propagación de las grietas iniciadas.

Su resistencia a las temperaturas muy bajas, es decir la temperatura límite de no fragilidad, sólo es superada por el BR y los cauchos de silicona.

Como limitaciones encontramos su sensibilidad a la oxidación y al ataque por ozono. Asimismo, como todos los cauchos no polares, se hincha apreciablemente en contacto con disolventes (gasolinas, aceites minerales, etc.); cuando está hinchado, su resistencia mecánica se reduce considerablemente y aumenta su susceptibilidad a la degradación.

En cuanto a sus aplicaciones, son tan variadas que su mera enumeración saldría de los límites de esta exposición. Mencionaremos los neumáticos de gran tamaño, tales como los de camión o tractor, o que han de trabajar en condiciones particularmente severas, como los de avión o de competición, en los que su combinación de baja histéresis y gran resistencia mecánica lo hacen insustituible.

5.1 Caracterización del Caucho natural en crudo (no vulcanizado)

El caucho utilizado en este trabajo es SMR (*Standard Malaysian Rubber*) de grado 20, cuyo monómero se muestra en la figura 5.1. El grado indica el grado de impurezas (por ejemplo cenizas) que presenta el material.

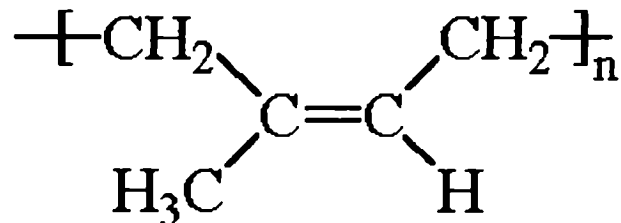


Figura 5.1 Monómero de caucho natural (NR)

El peso molecular promedio en número, M_n , fue medido por Cromatografía por Permeación de Geles (GPC) en el Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI). El equipo utilizado fue un sistema cromatográfico líquido, Shimadzu L-6a. El valor obtenido fue $M_n = 174750 \text{ g/mol}$. La densidad del caucho natural resultó de $\rho = 0.956 \text{ g/cm}^3$.

El caucho natural en crudo también fue caracterizado por el valor del módulo *plateau*, G_N^o . Este valor fue medido utilizando un péndulo de torsión automatizado a temperatura ambiente y a 60 Torr en atmósfera de argón. El valor resultante fue $G_N^o = 0.508 \text{ MPa}$.

5.2 Caracterización del material vulcanizado

Formulación de los compuestos

La formulación de los compuestos utilizados en este trabajo se presentan en la tabla 5.1. Los compuestos fueron preparados con diferente relación acelerante/azufre (Ω). Para el primer caso, tenemos un sistema convencional con $\Omega = 0.33$, mientras que para la segunda formulación tenemos un sistema semi-EV con $\Omega = 0.7$.

| | $\Omega = 0.7$ Muestras A y B | $\Omega = 0.33$ Muestras C y D |
|--------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| Ingrediente | Phr | Phr |
| SMR-20 | 100.0 | 100.0 |
| Oxido de Zinc | 5.0 | 5.0 |
| Acido esteárico | 2.0 | 2.0 |
| Antioxidante | 1.0 | 1.0 |
| TBSS | 1.0 | 0.5 |
| Azufre | 1.5 | 1.5 |

Tabla 5.1 Formulación de los compuestos de caucho natural en partes por cien de caucho (phr).

Preparación de los Compuestos

Todos los compuestos fueron preparados en un mezclador interno de laboratorio a 296K utilizando agua como refrigerante. El rotor del mezclador gira a 77 rev/min y la presión aplicada fue de 700kPa. Se utilizó el siguiente ciclo: en el minuto cero se incorporó el elastómero para comenzar el mezclado. Al minuto 1 se incorporó el resto de los ingredientes (azufre, ácido esteárico, acelerante, óxido de zinc y antioxidante). Finalmente se descargó la mezcla a los 4 minutos, siendo la temperatura de descarga de 378K

Caracterización de los materiales vulcanizados

Una vez preparados los compuestos, se estableció el nivel de cura alcanzado por cada muestra utilizando curvas reométricas. Estas fueron medidas en un reómetro Monsanto MDR2000 a dos temperaturas: 414 K y 433 K. A partir de estas curvas se obtuvo el tiempo de cura, t_δ para alcanzar cierto grado de vulcanización considerando la relación que representa el grado de cura [1]

$$\delta = \frac{\tau_\delta - \tau_o}{\tau_{max} - \tau_o} \quad (V.1)$$

donde τ_{max} y τ_o son el torque máximo y mínimo respectivamente, y τ_δ es el torque al tiempo τ_δ

Por otro lado, con la finalidad de evaluar el calor de reacción de cada muestra producido durante la vulcanización, se realizaron ensayos de calorimetría diferencial de barrido con un Mettler TA10 con una celda DSC20. Cada muestra fue encapsulada en un receptáculo de aluminio y se realizó un barrido a 10K/min desde 303K a 573K en N_2 . El calor de reacción global, Q_o , y el calor de reacción al tiempo t , $Q(t)$, fueron medidos sobre las muestras curadas y no curadas. La conversión de calor al tiempo t fue calculada según

$$\gamma(t) = \frac{(Q_o - Q(t))}{Q_o} \quad (V.2)$$

En las tablas 5.2 y 5.3 pueden observarse las condiciones de cura: tiempo y temperatura de cura, fracción sol, ω_s , nivel de cura, γ y nivel de cura estimado a partir de las curvas reométricas, δ , para cada muestra.

| Muestra | Temperatura de Cura [K] | Tiempo de Cura [min.] | ω_s | δ | γ |
|---------|-------------------------|-----------------------|------------|----------|----------|
| A1 | 414 | 28 | 3.75 | 0.50 | 0.40 |
| A2 | 414 | 32 | 4.84 | 0.90 | 0.61 |
| A3 | 414 | 50 | 4.54 | 1.00 | 0.98 |
| A4 | 414 | 100 | 5.15 | (a) | 1 |
| B1 | 433 | 6 | 6.53 | 0.15 | 0.44 |
| B2 | 433 | 7 | 6.64 | 0.50 | 0.45 |
| B3 | 433 | 9 | 6.3 | 0.90 | 0.61 |
| B4 | 433 | 12 | 5.49 | 1.00 | 0.77 |
| B5 | 433 | 24 | 5.15 | (a) | 1.00 |

Tabla 5.2. Condiciones de Cura para las muestras con una relación acelerante/azufre de $\Omega = 0.7$ (a) indica muestras sobrecuradas

| Muestra | Temperatura de Cura [K] | Tiempo de Cura [min.] | ω_s | δ | γ |
|---------|-------------------------|-----------------------|------------|----------|----------|
| C1 | 414 | 26 | 6.51 | 0.50 | 0.30 |
| C2 | 414 | 34 | 5.14 | 0.90 | 0.73 |
| C3 | 414 | 45 | 5.07 | 1.00 | 0.75 |
| C4 | 414 | 90 | 5.06 | (a) | 1.00 |
| D1 | 433 | 5 | 5.74 | 0.50 | 0.26 |
| D2 | 433 | 8 | 4.11 | 0.90 | 0.65 |
| D3 | 433 | 10 | 4.10 | 1.00 | 0.76 |
| D4 | 433 | 20 | 4.23 | (a) | 1.00 |

Tabla 5.3. Condiciones de Cura para las muestras con una relación azufre/acelerante de $\Omega = 0.33$ (a) indica muestras sobrecuradas

5.3 Modelo del tubo - Ensayos de tracción

Las mediciones de tracción fueron realizadas con una máquina de ensayos INSTRON 4201 a temperatura ambiente con una velocidad de deformación de $\dot{\epsilon} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Se utilizó baja velocidad de deformación para evitar el efecto de relajación de tensiones que se produce a velocidades altas de deformación. La fuerza se midió con una celda de carga de 50 N con la cual es posible obtener una buena sensibilidad. La deformación fue medida con un extensómetro (INSTROL XL). Las curvas tensión-deformación fueron obtenidas como un promedio de 3 mediciones de tres muestras diferentes. La desviación estándar en la tensión de los 3 ensayos resultó menor que 0.015 MPa mientras que, para la deformación resultó despreciable. Las probetas fueron preparadas según norma ASTM D412 para test de tracción.

En las figuras 5.2 y 5.3 se muestran las curvas tensión–deformación obtenidas para NR a distintos tiempos y temperaturas de cura y para dos relaciones acelerante/azufre (Ω). En todos los casos se observan los puntos experimentales junto con el ajuste obtenido utilizando las ecuaciones que relacionan la tensión, σ , con la deformación, ϵ , basadas en el modelo de tubo [2, 3] (ver capítulo III)

con

$$f(\lambda) = 2 \frac{\lambda^{0.5\beta} - \lambda^{-\beta}}{\beta (\lambda^2 - \lambda^{-1})}$$

donde σ_M es la tensión Mooney, λ es la relación de expansión, $(1+\varepsilon)$. β describe la relación existente entre el tubo deformado y el no deformado correspondiente al estado de equilibrio. G_c y G_n , representan la contribución al módulo debido a los *crosslinks* y a las restricciones topológicas (*entanglements*) respectivamente.

El procedimiento que se utilizó para la evaluación de los parámetros de la red es el siguiente:

- 1) Partiendo de la curva σ_M vs. $f(\lambda)$ se determinó G_n y G_c por cuadrados mínimos comenzando con $\beta = 1$.
- 2) Luego, con los valores obtenidos para G_n y G_c se re-calculó β .
- 3) Repetir 1) y 2) hasta convergencia.

Utilizando este procedimiento, el error del ajuste (χ^2) resultó menor que 10^{-4} . De esta forma es posible determinar las contribuciones al módulo debido a los *crosslinks*, G_c y la contribución debido a las restricciones físicas (*entanglements*), G_n . El error obtenido en la determinación de G_n y G_c fue menor que 10^{-3} MPa y 0.01 para β .

Los valores de los parámetros moleculares (G_n , G_c y β), obtenidos a partir del ajuste para cada muestra, se muestran en la Tabla 5.4 para el caso de una relación acelerante/azufre, $\Omega = 0.7$ y en la Tabla 5.5 para el caso de $\Omega = 0.33$.

Si comparamos las curvas de tensión-deformación a los distintos niveles de cura con el caso sobrecurado notamos que aparece una reducción en las propiedades tensiles a altas deformaciones. Es probable que este comportamiento esté asociado a la distribución de *crosslinks* y no a cortes de cadenas (*chain scission*). Este resultado se relacionará con las observaciones realizadas por resonancia magnética nuclear en la sección 5.6.

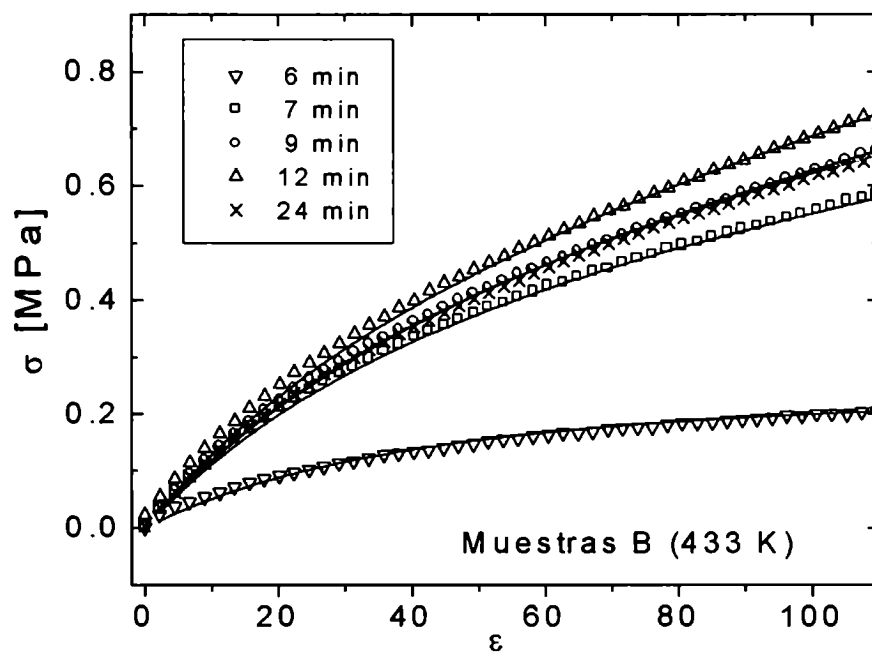
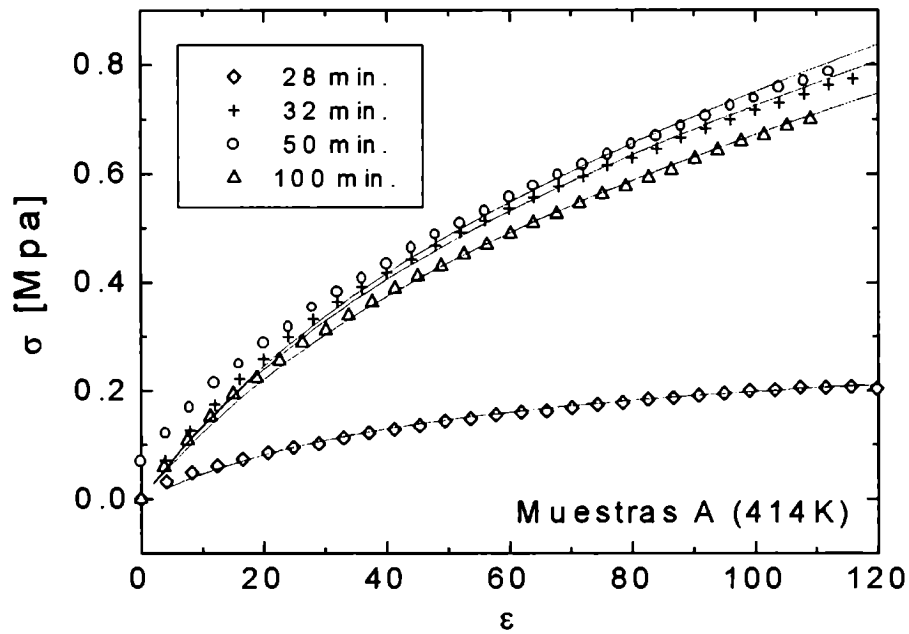


Figura 5.2 a y b. Curvas de tensión-deformación para NR, a dos temperaturas de cura (a) 414K y b) 433 K) y para una relación acelerante/azufre, $\Omega = 0.7$

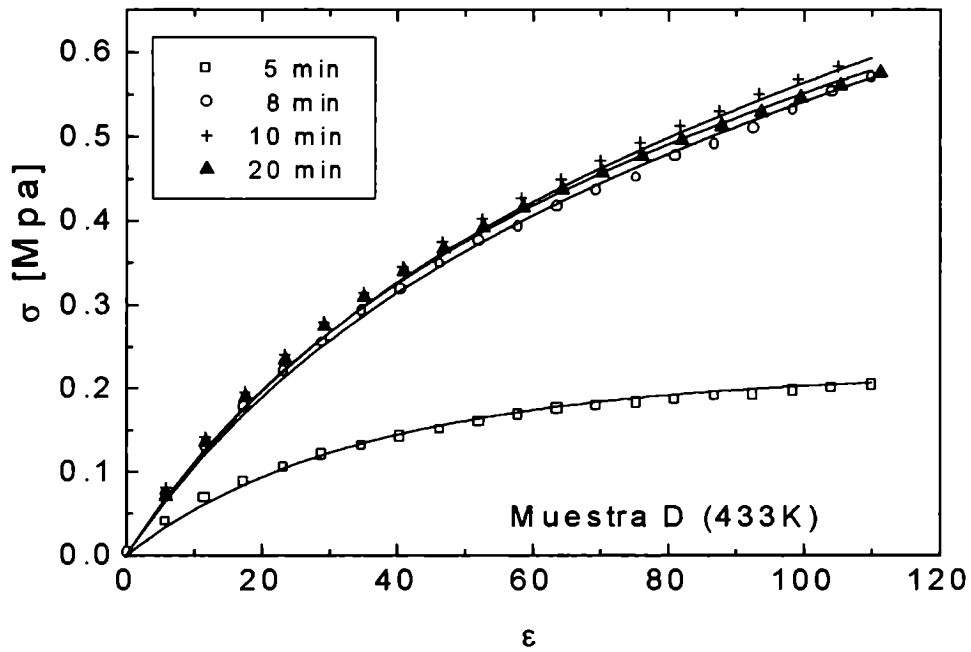
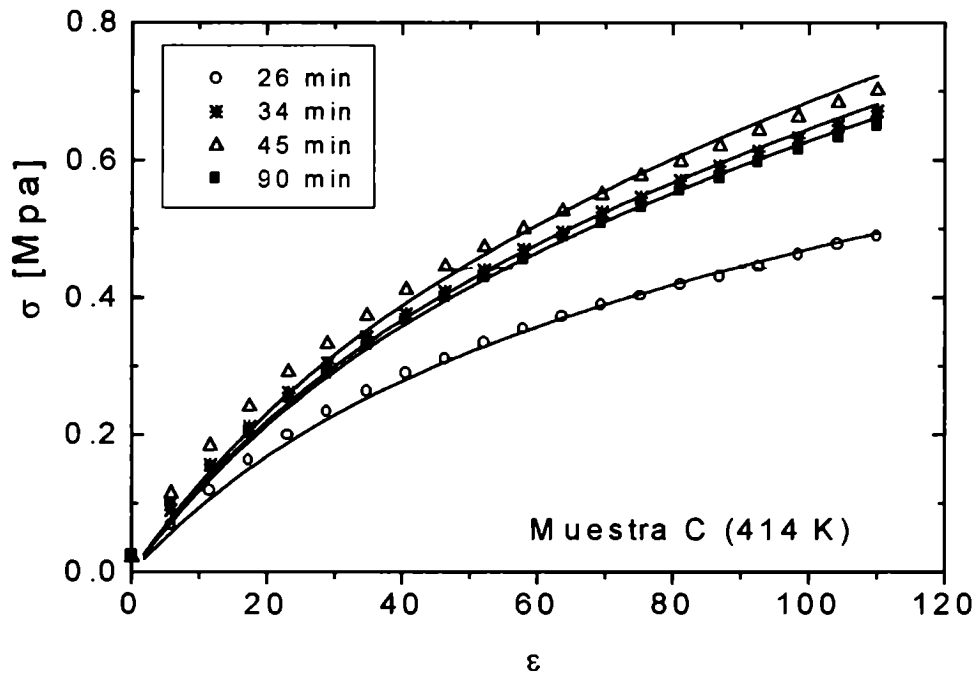


Figura 5.3 a y b. Curvas de tensión-deformación para NR, a dos temperaturas de cura (a) 414K y b) 433 K) y para una relación acelerante/azufre, $\Omega = 0.33$

| Muestra | $t^{(a)}$ [min] | G_c [Mpa] | G_n [Mpa] | β | α | d_o [nm] | M_{co} [g/mol] | v_c [nm ⁻³] | R_c [nm] | A |
|---------|--------------------|----------------|----------------|---------|----------|---------------|---------------------|------------------------------|---------------|------|
| A1 | 28 | 0.04 | 0.14 | 0.999 | 5.81 | 3.07 | 40030 | 0.018 | 12 | 0.88 |
| A2 | 32 | 0.31 | 0.18 | 1 | 5.10 | 2.70 | 4578 | 0.125 | 4.75 | 0.62 |
| A3 | 50 | 0.32 | 0.17 | 1 | 5.25 | 2.77 | 4294 | 0.130 | 4.62 | 0.59 |
| A4 | 100 | 0.30 | 0.16 | 1 | 5.41 | 2.86 | 4560 | 0.126 | 4.74 | 0.59 |
| B1 | 6 | 0.022 | 0.17 | 0.999 | 5.25 | 2.77 | 62160 | 0.009 | 13.6 | 0.92 |
| B2 | 7 | 0.20 | 0.22 | 1 | 4.62 | 2.44 | 8565 | 0.067 | 6.30 | 0.76 |
| B3 | 9 | 0.25 | 0.20 | 1 | 4.84 | 2.56 | 6309 | 0.091 | 5.48 | 0.69 |
| B4 | 12 | 0.29 | 0.18 | 1 | 5.11 | 2.70 | 4816 | 0.110 | 4.86 | 0.63 |
| B5 | 24 | 0.27 | 0.17 | 1 | 5.27 | 2.78 | 5393 | 0.106 | 5.13 | 0.64 |

Tabla 5.4 Variación de los parámetros moleculares del modelo con el grado de cura para las muestras A y B. ^(a) tiempo de cura.

| Muestra | $t^{(a)}$ [min] | G_c [Mpa] | G_n [Mpa] | α | d_o [nm] | M_{co} [g/mol] | v_c [nm ⁻³] | R_c [nm] | A |
|---------|--------------------|----------------|----------------|----------|---------------|---------------------|------------------------------|---------------|------|
| C1 | 26 | 0.170 | 0.190 | 4.97 | 2.62 | 9974 | 0.058 | 6.76 | 0.76 |
| C2 | 34 | 0.270 | 0.190 | 4.97 | 2.62 | 5621 | 0.102 | 5.23 | 0.66 |
| C3 | 45 | 0.290 | 0.195 | 4.90 | 2.59 | 5166 | 0.111 | 5.03 | 0.65 |
| C4 | 90 | 0.260 | 0.190 | 4.97 | 2.62 | 5910 | 0.097 | 5.35 | 0.67 |
| D1 | 5 | 0.012 | 0.199 | 4.84 | 2.56 | 90727 | 0.006 | 15.1 | 0.94 |
| D2 | 8 | 0.220 | 0.195 | 4.90 | 2.59 | 7854 | 0.073 | 6.14 | 0.73 |
| D3 | 10 | 0.220 | 0.200 | 4.84 | 2.56 | 7475 | 0.077 | 6.00 | 0.73 |
| D4 | 20 | 0.200 | 0.220 | 4.61 | 2.44 | 8624 | 0.066 | 6.41 | 0.74 |

Tabla 5.5 Variación de los parámetros moleculares del modelo con el grado de cura para las muestras C y D. En este caso se utilizó $\beta = 1$ para todas las muestras. ^(a) tiempo de cura.

5.3.1 Determinación de parámetros de red

En las figuras 5.4 (a y b) se muestra el efecto del tiempo de cura y de la relación acelerante/azufre (Ω) sobre la contribución al módulo de *crosslinks* G_c , a 414K y 433K respectivamente. Independientemente del sistema de cura y formulación, G_c aumenta hasta alcanzar un máximo y luego disminuye ligeramente. Esto se corresponde con el grado de avance de la reacción de cura mientras que la disminución corresponde a la reversión que presenta el caucho natural para tiempos de cura mayores que t_{90} .

Comparando los diferentes niveles de cura los resultados muestran que aumentando la concentración de acelerador se presentan valores mayores de G_c .

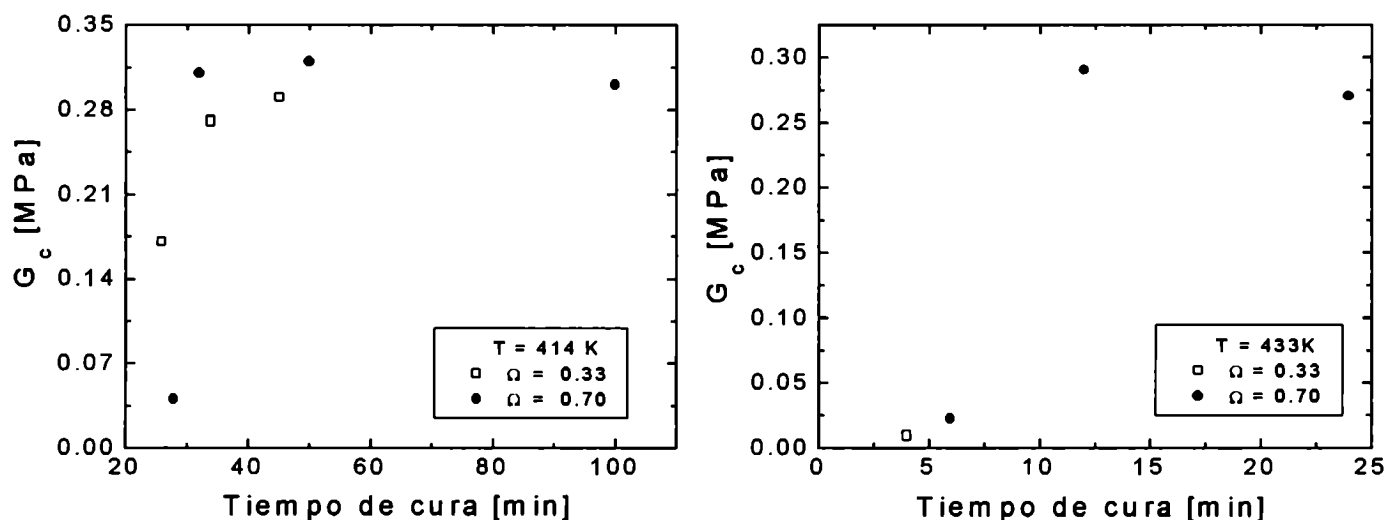


Figura 5.4 a) y b). Efecto del tiempo de cura y de la relación acelerante/azufre (Ω) sobre la contribución al módulo de *crosslinks* a 414K y 433K respectivamente.

5.3.2 Parámetros relacionados con las restricciones físicas (entanglements)

A partir de los valores obtenidos para la contribución al módulo provenientes de los *entanglements*, G_n , resulta evidente que el nivel de restricciones físicas en el material no depende del nivel de cura (tiempo y temperatura) ni del sistema de cura. Los valores medios para G_n , resultan ser 0.16, 0.19, 0.19 y 0.20 MPa (con un error de 10^{-3}) para las muestras A, B, C y D respectivamente. Resultados similares, en cuanto a la variación con el grado de cura, han sido encontrados para copolímeros de estireno-butadieno [4,5,6].

A partir de los valores G_c y G_n , es posible obtener los parámetros estructurales de cada material. Para la estimación de los parámetros asociados con las restricciones físicas es necesario conocer el valor de la longitud del segmento estadístico, l_{st} para el NR. Este valor fue tomado de la literatura [7] siendo $l_{st} = 0.88$ nm. De esta manera, puede calcularse el valor del diámetro del tubo, d_o como $d_o = \alpha l_{st} (n_{st} l_{st}^3)^{-1/2}$. Los valores obtenidos pueden verse en la tabla 5.4 y 5.5.

Por otro lado, si conocemos n_{st} , es posible evaluar la masa molecular del segmento estadístico como $M_{st} = \rho N_A / n_{st}$. Se obtiene entonces $n_{st} = 4.06$ nm⁻³ y $M_{st} = 141.6$ g/mol para todas las muestras analizadas.

Utilizando la ecuación

$$\alpha = 3.04 \left(\frac{G_N^o}{G_n} \right)^{1/2}$$

junto con el valor de G_N^o medido para NR, se pueden calcular los valores de α que se observan en las tablas 5.4 y 5.5. El valor de α está asociado con la relación de las dimensiones laterales del tubo en el fundido (*melt*) y el correspondiente a la red, $\kappa = \frac{d_o^{melt}}{d_o^{red}}$. Es fácil mostrar que [2,8]

$$\kappa = \frac{8.44}{\alpha}$$

Los valores de κ indican que el diámetro del tubo de la red *crosslinkada* es menor que en el caso de la muestra no-curada. Esto demuestra el hecho que los *crosslinks* otorgan una contribución adicional al potencial debido a las restricciones físicas.

Tal como se mencionó previamente, la variación del diámetro del tubo, d_o con el grado de cura puede observarse en las tablas 5.4 y 5.5. En el caso de las muestras A y B se observa que, a bajos niveles de cura, donde solamente están presentes algunos puentes azufre, los valores de d_o son altos. Una vez que el sistema comienza a entrecruzarse el valor de d_o cae y luego, a altos niveles de cura, el diámetro del tubo aumenta. De acuerdo con Doi y Edwards [9], el diámetro del tubo está determinado por las condiciones locales de la red de polímero. De esta manera, puede observarse que cuando los *crosslinks* aparecen en la red, ésta se vuelve más corta

y tiende a alinearse más cuando se la estira. En este caso, las restricciones conformacionales resultan menos efectivas y se observa un ligero aumento en el diámetro del tubo.

En el caso de las muestras C y D no se observa este comportamiento. El diámetro del tubo parece no estar relacionado con el tiempo de cura. Para estas muestras se obtuvo un valor medio para d_o de 2.61 y 2.54 nm. Este comportamiento se explicará junto con los resultados de densidad de *crosslinks* en la siguiente sección.

5.3.3 Parámetros relacionados con las restricciones químicas (*crosslinks*)

Utilizando los valores de G_c , es posible estimar los parámetros moleculares relativos a los *crosslinks*. A partir de la ecuación (III.10) y considerando el caso de una red de funcionalidad 4 se calcula el valor de la densidad de *crosslinks* elásticamente activos, ν_c y la masa molecular de la red M_{ct} . Como estas ecuaciones involucran el factor de microestructura, A , M_{ct} y ν_c se calculan mediante un proceso iterativo utilizando las ecuaciones (III.13) y (III.14). El procedimiento para calcular ν_c es el siguiente

1. Suponer un dado valor de ν_c y calcular M_{ct} utilizando la ecuación $M_{ct} = \rho N_A / \nu_c$
2. Resolver la ecuación (III.19) y calcular R_c a partir de la ecuación (III.18)
3. Calcular el valor de A usando las ecuaciones (III.13) y (III.14)
4. Con el nuevo valor de A y la ecuación (III.10), obtener un nuevo valor de ν_c
5. Con este valor de ν_c se puede, iterativamente, recalcularse ν_c hasta la convergencia.

En las figuras 5.5 y 5.6 se puede analizar la influencia del tiempo de vulcanización sobre ν_c para cada temperatura de cura utilizada. Podemos observar que la densidad de *crosslink* se ve modificada por la relación acelerante/azufre ya que ν_c crece cuando ésta aumenta. Además es interesante notar que a menor temperatura de cura, y aunque la cantidad de azufre permanece constante, la eficiencia de la vulcanización cae y este efecto es mayor cuando el tiempo de cura es más largo. Walker y Helt [10] han reportado resultados similares para el mismo elastómero pero con otro acelerante (CBS).

En las tablas 5.4 y 5.5 se muestra la variación de R_c con el tiempo de cura para todas las muestras. A partir de los resultados de R_c podemos obtener que $l_{st} < d_o < R_c$ para cada curva

analizada. Este tipo de comportamiento fue reportado por diferentes autores en estudios sobre elastómeros [2, 8, 11].

La variación del factor de microestructura A con el grado de cura se muestra en las mismas tablas. Este parámetro decrece a altos niveles de cura alcanzando un valor asintótico. Straube y Heinrich [3] han encontrado valores similares para SBR-1500 vulcanizado. En esos trabajos, se encuentra que A es menor cuando se alcanza mayor cantidad de *crosslinks* con diferentes concentraciones de acelerador.

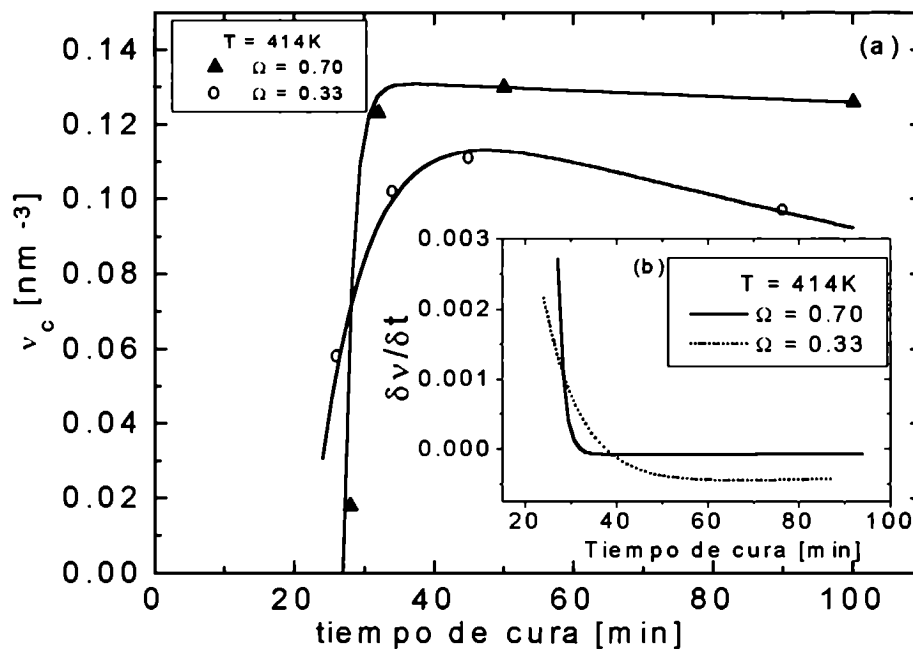


Figura 5.5 Comparación entre la densidad de crosslinks elásticamente activos, v_c y el ajuste de las curvas usando la ecuación (V.3) y $\delta v_c / \delta t$ para las muestras A y C vulcanizadas a 414 K

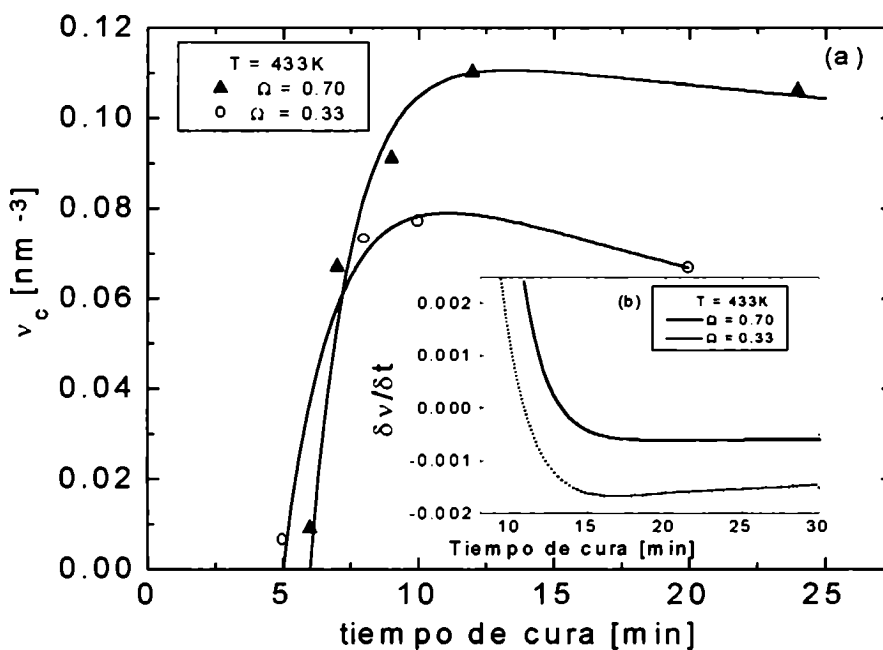


Figura 5.6 Comparación entre la densidad de crosslinks elásticamente activos, v_c y el ajuste de las curvas usando la ecuación (V.3) y $\delta v_c / \delta t$ para las muestras B y D vulcanizadas a 433 K

5.3.4 Variación de la densidad de crosslinks con el tiempo de cura

Durante la vulcanización tienen lugar muchas reacciones químicas, pero las que predominan el proceso son la degradación y el entrecruzamiento (*crosslinking*). Para estimar las constantes cinéticas de la reacción generalmente se utiliza la dependencia de la curva torque-tiempo medida con un reómetro suponiendo que el *crosslinking* es una reacción de primer orden [12]. Dado que la concentración de dobles enlaces permanece constante durante la vulcanización, la velocidad de *crosslinking* dependerá, principalmente, de los curativos y de la relación acelerante/azufre.

Estamos interesados en analizar la evolución de la densidad de *crosslinks* con el tiempo de cura tomando en cuenta estos dos procesos, es decir, la formación y degradación de *crosslinks*. Si consideramos que no hay *crosslinks* químicos cuando comienza la reacción de cura, v_c podría ajustarse por una función del tiempo de cura, t , de la forma

$$v_c = A \left(1 - e^{-\psi_1(t-t_0)}\right) - B \left(1 - e^{-\psi_2(t-t_0)}\right) \quad (V.3)$$

donde Ψ_1 y Ψ_2 están asociados con la velocidad de entrecruzamiento (*crosslinking*) y degradación respectivamente. t_0 es el tiempo de inducción y, A y B , representan la intensidad de cada proceso (es decir la cantidad de *crosslinks* que se forman y la cantidad de *crosslinks* que se degradan).

A partir de las figuras 5.5 y 5.6 se observa que el modelo provee un buen ajuste de los valores de v_c para ambas temperaturas de cura y valores de Ω . En la tabla 5.6 se pueden observar los valores de los parámetros Ψ_1 , Ψ_2 , A y B para cada nivel de cura y relación acelerante/azufre.

| | Ψ_1 [min ⁻¹] | | Ψ_2 [min ⁻¹] | | A [nm ⁻³] | | B [nm ⁻³] | |
|-------------|-------------------------------|-------|-------------------------------|-------|-------------------------|-------|-------------------------|-------|
| T_c [K] | 414 | 433 | 414 | 433 | 414 | 433 | 414 | 433 |
| Ω | | | | | | | | |
| 0.70 | 0.684 | 0.080 | 0.002 | 0.022 | 0.132 | 0.108 | 0.038 | 0.035 |
| 0.33 | 0.268 | 0.750 | 0.006 | 0.057 | 0.119 | 0.089 | 0.070 | 0.038 |

Tabla 5.6 Variación de los parámetros de la ecuación (V.3) con la temperatura de cura y Ω

Los subgráficos en las figuras 5.5 y 5.6 ilustran la relación $\delta v_c / \delta t$ para cada caso analizado.

Notemos que la velocidad de *crosslinking*, Ψ_1 , aumenta con la temperatura de cura y con el valor de Ω . La velocidad de degradación, Ψ_2 , es menor cuando se tiene más acelerante y aumenta con la temperatura de cura.

La intensidad relacionada con el entrecruzamiento, A , aumenta con la cantidad de acelerante y disminuye con la temperatura, mientras que B , la intensidad relacionada con la degradación, disminuye con la cantidad de acelerante y con la temperatura.

Para los compuestos analizados en este trabajo se observa que las muestras que poseen mayor concentración de acelerante ($\Omega = 0.70$) otorgan una estructura más estable para las muestras sobre-curadas a ambas temperaturas analizadas. Este resultado está en correspondencia con el paso de un sistema de cura convencional a un sistema de cura eficiente donde el rompimiento de los *crosslinks* poli-sulfídricos es muy rápido y existe poca eliminación de *crosslinks* o modificaciones en la cadena principal [13].

5.4 Densidad de crosslinks - Ensayos de Hinchamiento por solvente

Con la finalidad de verificar la validez de los resultados obtenidos para la densidad de *crosslinks* obtenidos a través de las mediciones mecánicas, se realizaron mediciones de hinchamiento por solvente (*swelling*) para determinar la densidad de *crosslinks* en la red.

Estas mediciones fueron realizadas utilizando el método descrito por Cunnen y Russell [14]. Una descripción completa de este método se encuentra en el apéndice 2.

Todas las muestras de NR fueron sometidas a este tratamiento con la finalidad de determinar la concentración de *crosslinks* químicos. El solvente usado para el hinchamiento fue n-Decano cuya densidad es $\rho_{dec} = 0.73$ g/mol.

El peso molecular de una red de cadenas entre *crosslinks* para una red fantasma puede expresarse como [15, 16]

$$M_{cs} = - \frac{\rho(1 - 2/\phi)V_1 v_{2C}^{2/3} v_{2m}^{1/3}}{\ln(1 - v_{2m}) + \chi v_{2m}^2 + v_{2m}} \quad (V.4)$$

donde ρ es la densidad de la red de cadenas, v_{2m} es la fracción de volumen del polímero en el equilibrio y V_1 la fracción molar del solvente.

El parámetro v_{2C} , se define como la relación entre v_d/v_o donde v_d es el volumen de la red húmeda y v_o representa el volumen total del polímero. χ representa la interacción entre el polímero y el agente del hinchamiento. De acuerdo con la literatura [14] un valor de $\chi = 0.43$ puede utilizarse para NR y v_{2C} puede considerarse como 1. Utilizando la ecuación (V.4), M_{cs} fue evaluado para todas las muestras.

Los resultados obtenidos por hinchamiento por solvente para el peso molecular entre *crosslinks*, M_{cs} , pueden observarse en la tabla 5.7 para las muestras A y B y en la tabla 5.8 para las muestras C y D.

Para comparar los resultados obtenidos por el método mecánico y de hinchamiento, se calculó la densidad de *crosslink* elásticamente activos, μ_c . En una red de funcionalidad 4, μ_c se relaciona con la densidad de la red completa, v_o , como

$$v_o = 2\mu_c + v_n \quad (\text{V.5})$$

donde v_n es la densidad de la cadena antes de la vulcanización. v_o y v_n , pueden transformarse a densidades utilizando los pesos moleculares por $v_o = \rho / M_c$ y $v_n = \rho / M_n$. Así, μ_c se define como

$$\mu_c = \frac{\rho}{2} \left(\frac{1}{M_c} - \frac{1}{M_n} \right) \quad (\text{V.6})$$

donde M_c es la masa molecular de la red de cadenas.

Si reemplazamos M_c por M_{ct} en la ecuación (V.6), obtendremos la densidad de *crosslinks* elásticamente activos calculados a partir de las mediciones de tensión-deformación, μ_{ct} .

Por otro lado, si usamos el valor de M_{cs} , obtendremos la densidad de *crosslinks* elásticamente activos a partir de las mediciones de hinchamiento, μ_{cs} .

| Muestra | Temperatura de Cura [K] | Tiempo de Cura [min.] | M_{ct} [g/mol] | M_{cs} [g/mol] |
|---------|-------------------------|-----------------------|------------------|------------------|
| A1 | 413 | 28 | 26425 | 15919 |
| A2 | 413 | 32 | 4140 | 4140 |
| A3 | 413 | 50 | 3907 | 3662 |
| A4 | 413 | 100 | 4111 | 3665 |
| B1 | 433 | 6 | 33948 | 18798 |
| B2 | 433 | 7 | 7283 | 7929 |
| B3 | 433 | 9 | 5513 | 5489 |
| B4 | 433 | 12 | 4331 | 4194 |
| B5 | 433 | 24 | 4817 | 4354 |

Tabla 5.7 Peso molecular de una red de cadenas obtenido a partir del análisis de datos de tensión-deformación y por mediciones de hinchamiento por solvente para una relación acelerante/azufre de $\Omega = 0.7$

| Muestra | Temperatura de Cura [K] | Tiempo de Cura [min.] | M_{ct} [g/mol] | M_{cs} [g/mol] |
|---------|-------------------------|-----------------------|------------------|------------------|
| C1 | 413 | 26 | 8369 | 8009 |
| C2 | 413 | 34 | 5010 | 4791 |
| C3 | 413 | 45 | 4630 | 4708 |
| C4 | 413 | 90 | 5255 | 5048 |
| D1 | 433 | 5 | 41954 | 38600 |
| D2 | 433 | 8 | 6910 | 5810 |
| D3 | 433 | 10 | 6604 | 5340 |
| D4 | 433 | 20 | 7517 | 5921 |

Tabla 5.8 Peso molecular de una red de cadenas obtenido a partir del análisis de datos de tensión-deformación y por mediciones de hinchamiento por solvente para una relación acelerante/azufre de $\Omega = 0.33$

En la figura 5.7 se grafica μ_{cs} vs. μ_{ct} para todas las muestras. Es obvio que puede establecerse una relación lineal entre ambas densidades. Los datos fueron ajustados por una función lineal cuya pendiente resultó en 0.95 ± 0.05 y coeficiente de correlación 0.96. Este hecho indica que hay una buena correspondencia entre los valores obtenidos por ambos métodos (mecánico y químico).

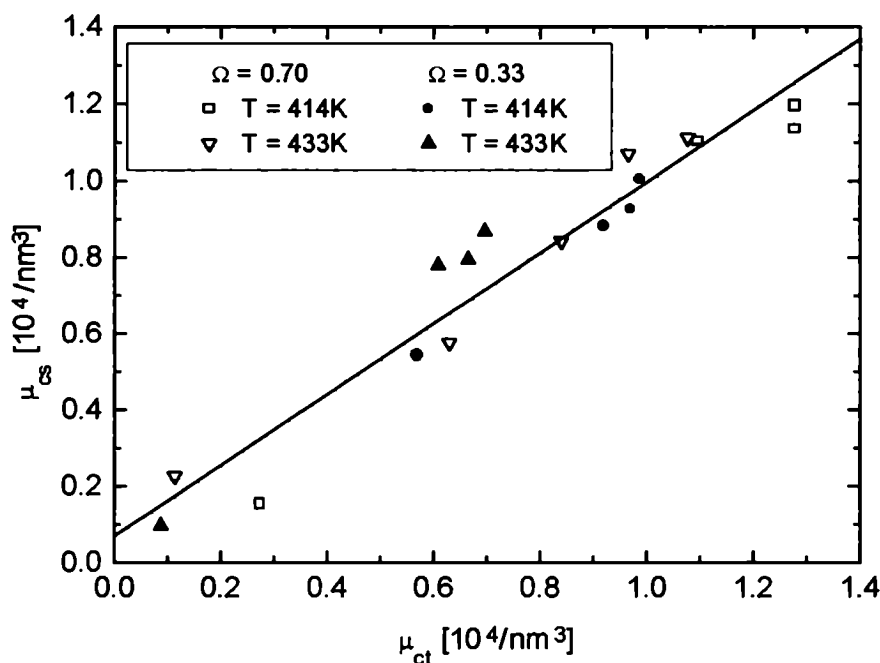


Figura 5.7 Densidad de crosslinks elásticamente activos obtenidos a partir del análisis de datos tensión-deformación, μ_{ct} , versus los calculados a partir de las mediciones de hinchamiento, μ_{cs} para $\Omega = 0.7$ y 0.33

Gronsky y colaboradores [17] han calculado la densidad de crosslinks determinada por ^{13}C y ^1H RMN pero no encuentran una buena correspondencia con los valores obtenidos a partir de ensayos mecánicos de tensión-deformación analizados dentro del modelo de tubo. Simon y colaboradores [18] no obtienen una buena correspondencia entre la densidad de *crosslinks* determinada por ^1H -NMR y el análisis de datos mecánicos para SBR vulcanizado. En esos trabajos, la velocidad de deformación aplicada a las muestras en el test tensil fue del orden de 10^{-2} s^{-1} , es decir 2 órdenes mayores que la velocidad de deformación usada en nuestras mediciones. A altas velocidades de deformación, el efecto de la relajación de tensiones es más importante y los parámetros obtenidos, cuando los datos experimentales se ajustan por la ecuación (III.8), son diferentes a los calculados a baja velocidad de deformación. Este hecho incrementa los valores de G_c y G_n y, por lo tanto, los valores de densidad de *crosslink* calculados se ven afectados en igual forma.

5.4.1 Distribución de *crosslinks* mono-, poli- y di-sulfídricos

Con la finalidad de analizar los resultados obtenidos para la densidad química de *crosslinks* totales es deseable examinar, a distintos tiempos de cura, como la temperatura de vulcanización influye sobre la concentración de cada tipo de *crosslink*. De esta manera, se realizaron mediciones de hinchamiento por solvente para determinar la distribución de *crosslinks* mono-, poli- y di-sulfídricos en las muestras A y B. El método aplicado es el de Cunen y Russel [14] descrito en el apéndice 2.

Las figuras 5.8 y 5.9 resumen los resultados de esta investigación. En ellas se muestran la densidad de *crosslinks* mono-, poli- y di-sulfídricos para las muestras C y D durante el transcurso de la vulcanización.

Los resultados muestran que para temperaturas de 414 y 433 K los *crosslinks* formados al inicio de la vulcanización son poli-sulfídricos. Cuando el proceso de vulcanización se prolonga, la cantidad de *crosslinks* poli-sulfídricos decrece mientras se forma una proporción de *crosslinks* mono- y di-sulfídricos en la red. Esta conclusión es consistente con las investigaciones realizadas por Loo [19] quién analizó el mismo material pero utilizando otro acelerador.

El análisis de las dos figuras muestran una reducción en la densidad de *crosslinks* químicos totales con el aumento de la temperatura. Esto se debe a una caída considerable en el número de *crosslinks* poli-sulfídricos y a una moderada caída en el número de *crosslinks* di-sulfídricos. Para las dos temperaturas, la concentración de mono-sulfídricos aumenta para curas prolongadas indicando que, para largos tiempos de cura, existe en ambos casos una transformación de *crosslinks* poli- y di- en mono-sulfídricos. Este resultado indica que la estabilidad térmica de cada tipo de *crosslink* decrece siguiendo el orden $S_1 > S_2 > S_n$. Además, este resultado sugiere que, para altos niveles de cura, no todos los *crosslinks* poli- y di- se han transformado en mono-, sino que debe existir en la red una determinada cantidad de cadenas pendientes. Este resultado se explicará junto con las mediciones de RMN que se desarrollan en la sección 5.6.

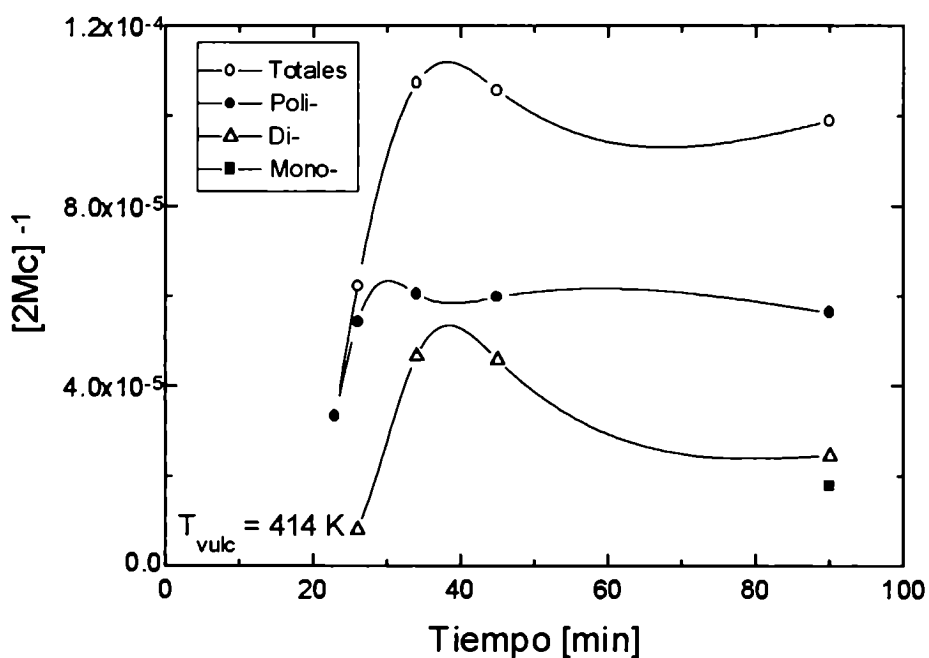


Figura 5.8 Distribución de crosslinks totales, poli-, mono- y di-sulfídricos como función del tiempo de cura a una temperatura de vulcanización de 414 K. Muestras A.

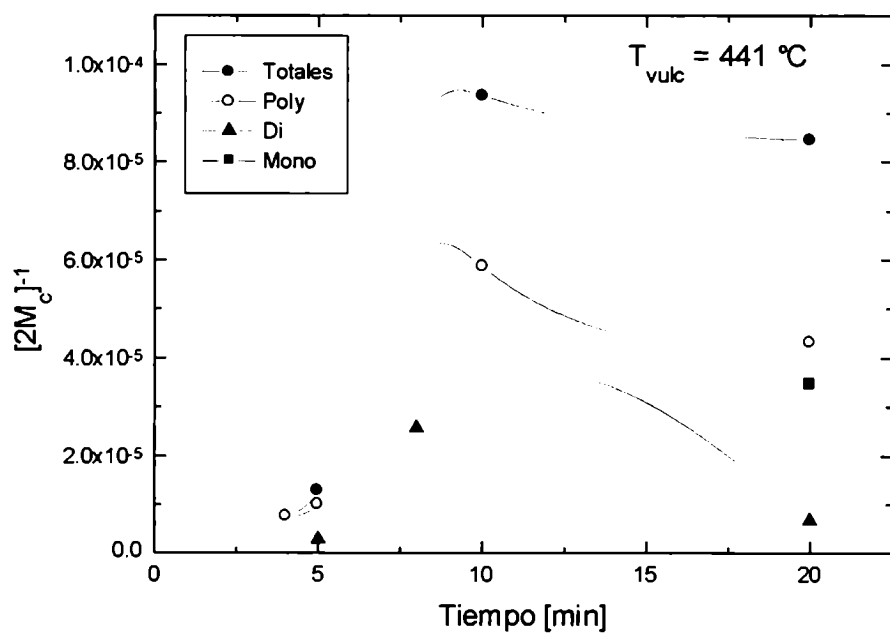


Figura 5.9 Distribución de crosslinks totales, poli-, mono- y di-sulfídricos como función del tiempo de cura a una temperatura de vulcanización de 433 K. Muestras B.

5.5 Modelo KMF - Ensayos Mecánicos Dinámicos

La determinación del módulo de corte y fricción interna correspondiente a un ensayo mecánico dinámico de un material viscoelástico se realiza, usualmente, utilizando un péndulo de torsión (ver capítulo IV).

Los ensayos mecánicos dinámicos fueron realizados con un péndulo de torsión automatizado de oscilaciones libres, que posee el Laboratorio de Propiedades Mecánicas de Polímeros y Materiales Compuestos, en atmósfera de argón a 60 Torr y a frecuencias entre 0.28 y 2 Hz. La velocidad de calentamiento utilizada fue de 1K/min para temperaturas entre 150K y 300K. La máxima deformación de corte aplicada fue menor que $5 \cdot 10^{-3}$ para asegurar el comportamiento viscoelástico lineal del material. Las probetas utilizadas en los ensayos fueron cintas de 12 x 2 x 2.8 mm.

Los datos experimentales de fricción interna y el módulo de corte en función de la temperatura para los materiales C y D puede observarse en la figura 5.9 y 5.10 respectivamente. En el caso de las muestras A y B los datos de fricción interna y módulo de corte son tomados de la referencia [20, 21]. Cabe aclarar que en el caso de un péndulo de oscilaciones libres los datos de la zona de transición no aparecen porque, para ese rango de temperaturas, el material no realiza oscilaciones.

Se puede notar que la posición del máximo de la curva de $\tan \delta$ se desplaza hacia la derecha cuando aumenta el tiempo de cura de cada muestra. Sin embargo, en el caso de la muestra C5 (sobrecurada) se observa un ligero desplazamiento hacia la izquierda indicando la degradación de esta muestra.

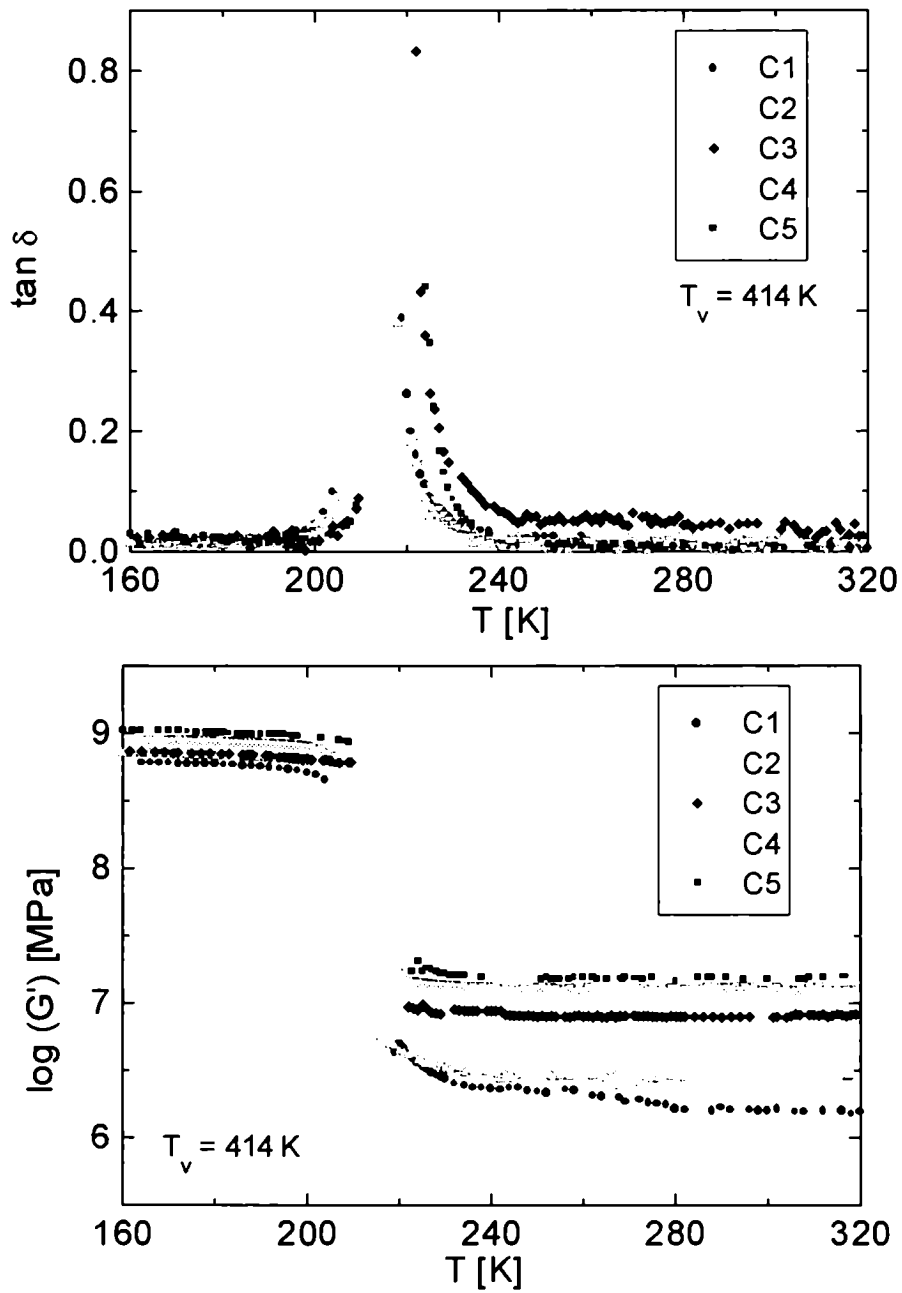


Figura 5.10 Datos de tangente de pérdida ($\tan \delta$) y módulo de corte (G') para las muestras C a una temperatura de vulcanización de 414K

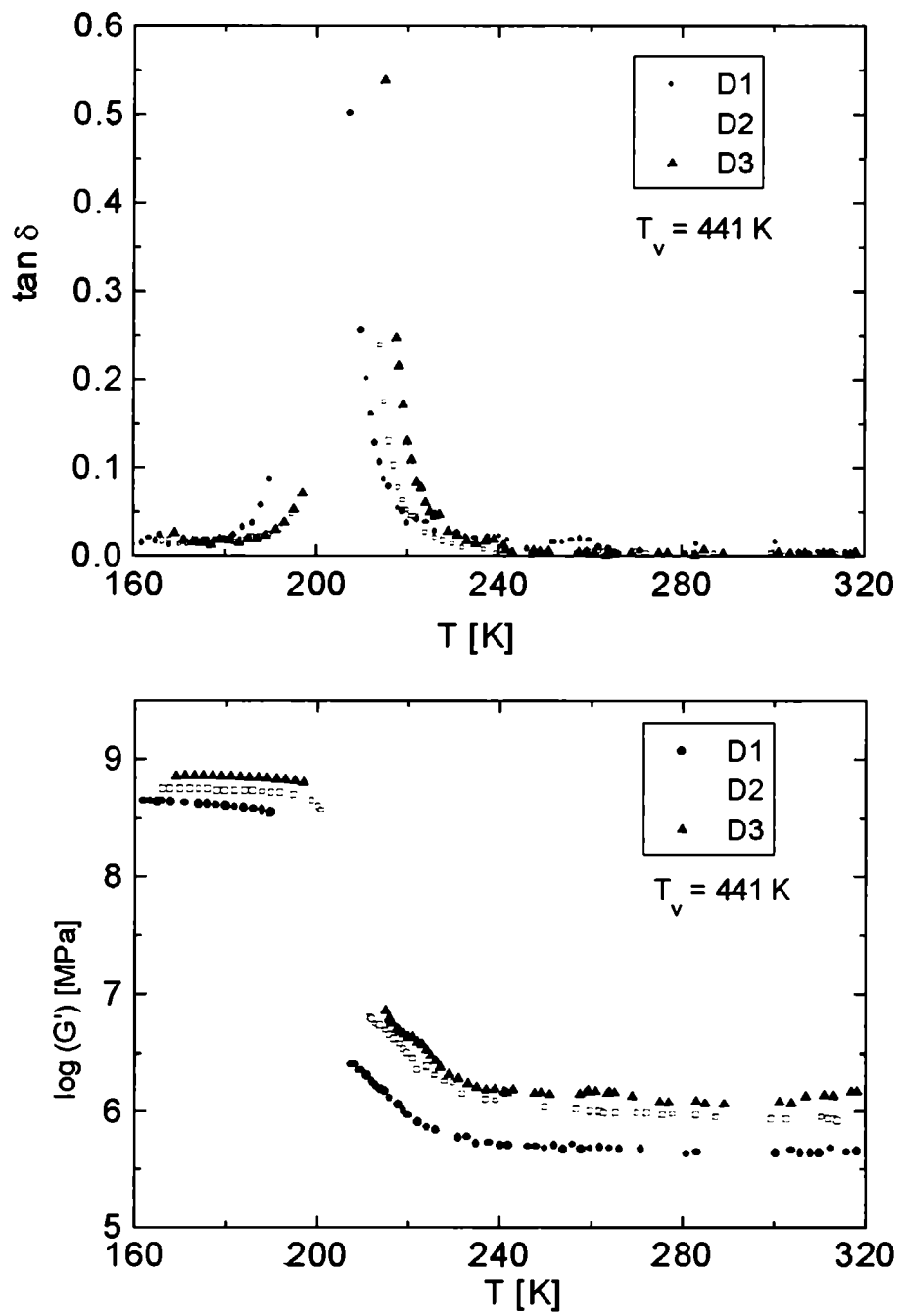


Figura 5.11 Tangente de pérdida ($\tan \delta$) y módulo de corte (G') para las muestras D a una temperatura de vulcanización de 441K

Utilizando el método de cuadrados mínimos, desarrollamos un método numérico que utiliza el conjunto de ecuaciones (ver capítulo III)

$$H(\tau) = \frac{\nu k_B T \tau_o}{2\pi\tau} \frac{y'(x)}{1-y^2(x)} \quad (\text{III.26})$$

$$y(x) = [U_n(x) + (\phi - 2)U_{n-1}(x) + \frac{(\phi - 1)U_{n-2}(x)}{2\phi - 1}] \quad (\text{III.27})$$

$$\delta G = \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) d \ln \tau \quad (\text{III.28})$$

$$\psi(\tau) = \frac{H(\tau)}{\delta G} \quad (\text{III.29})$$

$$\tan \delta = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau)}{\Delta + \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau)} \quad (\text{III.30})$$

para ajustar los datos experimentales de fricción interna con la teoría KMF.

La influencia de la temperatura en la ecuación (III.30) puede introducirse utilizando la ecuación WLF en la estimación de τ y Δ . Este método aplica un factor de desplazamiento, a_T a la frecuencia de medición de los datos de $\tan \delta$, la que fue medida a diferentes temperaturas. Es decir

$$\tan \delta(\omega a_T, T_o) = \tan \delta(\omega, T)$$

Esta relación implica que la tangente de pérdida puede expresarse, a una dada temperatura de referencia T_o , en términos de los datos medidos a diferentes temperaturas T , pero una frecuencia específica relacionada con la frecuencia medida como $\omega(T_o) = \omega(T) a_T$

El factor de desplazamiento, a_T , se define como [22]

$$\log a_T = -\frac{C_1(T - T_o)}{C_2 + T - T_o}$$

donde C_1 y C_2 son coeficientes que dependen de la temperatura de referencia.

Para realizar los cálculos, se eligió una temperatura de referencia de $T_o = 298$ K. Finalmente, los valores de n utilizados para los cálculos según la ecuación

$$n = \frac{M_c}{M_{st}} \quad (\text{III.31})$$

para cada muestra fueron estimados usando los valores de M_c y M_{st} calculados a partir de los ensayos de tracción (sección 5.2).

Como resultado del ajuste se obtuvieron los valores de Δ y τ_o que optimizan el ajuste del modelo teórico con los datos experimentales. Estos valores pueden verse en la tabla 5.9. Además, los parámetros C_1 y C_2 de la ecuación WLF para cada compuesto se estimaron a partir del ajuste y se pueden observar en la misma tabla. Estos resultados son similares a los reportados en la literatura para NR [22].

En la figura 5.12 se muestra la curva maestra a 298K de la tangente de pérdida ($\tan \delta$) como función de la frecuencia reducida, ωa_T , para los distintos tiempos de cura junto con los ajustes del modelo. Podemos observar que existe un buen acuerdo entre el modelo KMF y los datos experimentales teniendo en cuenta que el modelo KMF fue desarrollado para la zona vítrea y de transición y por ésto el ajuste en la zona de alta frecuencia no es relevante.

| Muestra | $\log \tau_o [s^{-1}]$ | $\log \xi_o [Ns/m]$ | Δ | $\tan \delta_{max}$ | c_1 | c_2 |
|---------|------------------------|---------------------|----------|---------------------|-------|-------|
| C1 | -6.637 | -8.434 | 11.55 | 0.592 | 180.1 | 5.9 |
| C2 | -6.230 | -8.027 | 11.23 | 0.584 | 178.0 | 6.1 |
| C3 | -5.897 | -7.695 | 4.10 | 0.466 | 183.1 | 5.9 |
| C4 | -5.946 | -7.495 | 4.34 | 0.443 | 180.5 | 6.1 |
| D1 | -7.645 | -7.645 | 10.13 | 0.59 | 180.2 | 5.9 |
| D2 | -7.049 | -7.049 | 5.55 | 0.54 | 179.0 | 6.0 |
| D3 | -6.449 | -6.449 | 5.07 | 0.51 | 181.7 | 5.9 |

Tabla 5.9. Parámetros obtenidos a partir del modelo KMF para las muestras C y D y variación del coeficiente de fricción monomérico, ξ_o , calculado con estos parámetros.

5.5.1 Variación del coeficiente de fricción monomérico en función del tiempo de cura

A partir de τ_o es posible obtener el coeficiente de fricción monomérico como [22]

$$\xi_o = \frac{12 k_B T \tau_o}{z^2 l_{st}^2} \quad (V.5)$$

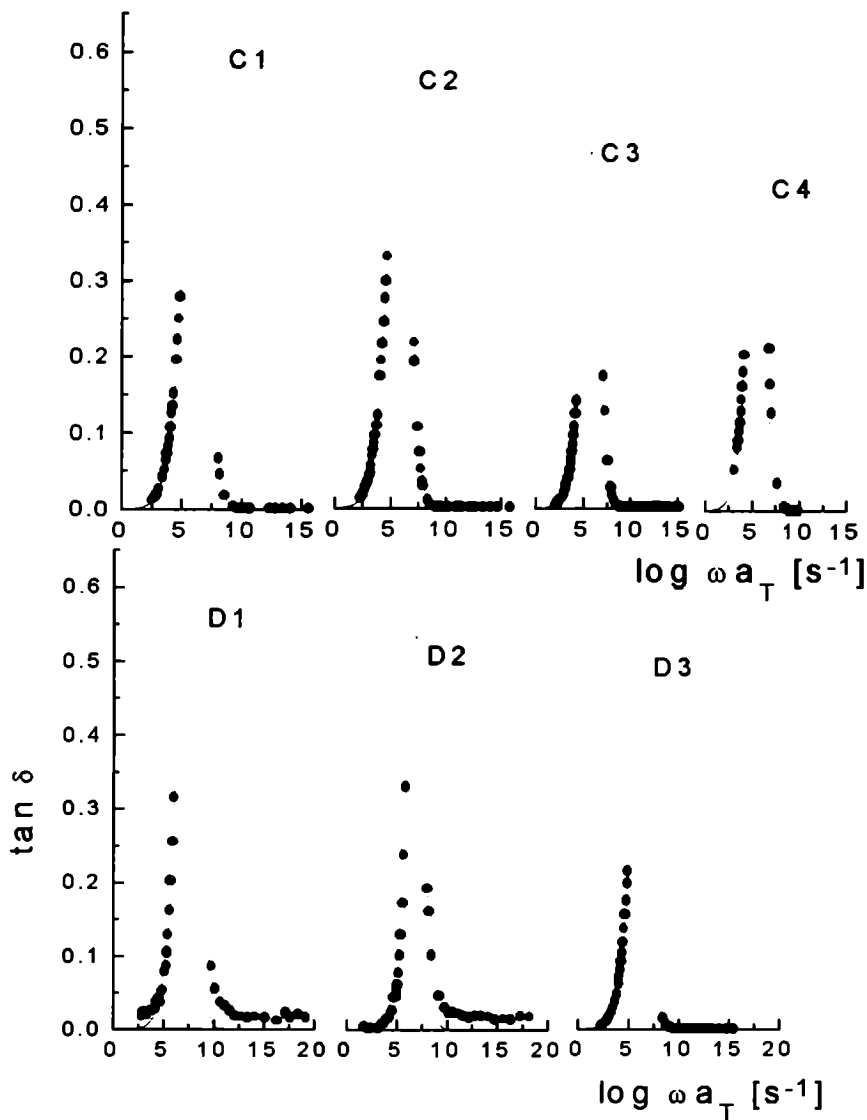
donde l_{st} es la longitud del segmento estadístico de Kuhn y z es el número de monómeros dentro del segmento estadístico. Para caucho natural, $l_{st} = 0.88$ nm [7]. El valor de z , fue calculado a partir de los valores de $M_{st} = 142.6$ g/mol y considerando que $M = 68$ g/mol. Así se estima un valores de $z = 2.08$ para este material.

Los valores obtenidos para el coeficiente de fricción monomérico, ξ_o , para las distintas condiciones de cura se indican en la tabla 5.9. Podemos observar que el coeficiente de fricción monomérico aumenta con el grado de cura indicando que la red polimérica se vuelve más compacta a mayor tiempo de vulcanización. Este comportamiento está de acuerdo con el aumento en la densidad de *crosslinks* observado para estas muestras por mediciones de hinchamiento por solvente. En el caso de la muestra sobrecurada (muestra C5) se observa que el valor de ξ_o disminuye ligeramente indicando la degradación del compuesto.

En un trabajo reciente [20], calculamos la variación del coeficiente de fricción monomérico con el tiempo y temperatura de cura para el mismo material pero con una relación

acelerante/azufre $\Omega = 0.7$ manteniendo la cantidad de azufre constante. Los resultados comparativos se muestran en la figura 5.11

Resulta evidente que a mayor relación acelerante/azufre los valores de ξ_0 aumentan. Esto indica que la red polimérica se presenta más abierta cuando aumenta la cantidad de acelerante presente en las muestras. Este resultado debería confirmarse por mediciones de resonancia magnética nuclear (RMN) para observar los tipos de puentes azufres creados en cada caso debido a que durante la vulcanización con azufre se tienen reacciones laterales que aumentan el coeficiente de fricción.



Figuras 5.12. Tangente de Pérdida para NR a diferentes grados de cura. a) $T_{cura} = 414\text{ K}$. b) $T_{cura} = 433\text{ K}$. Las líneas representan el ajuste por KMF.

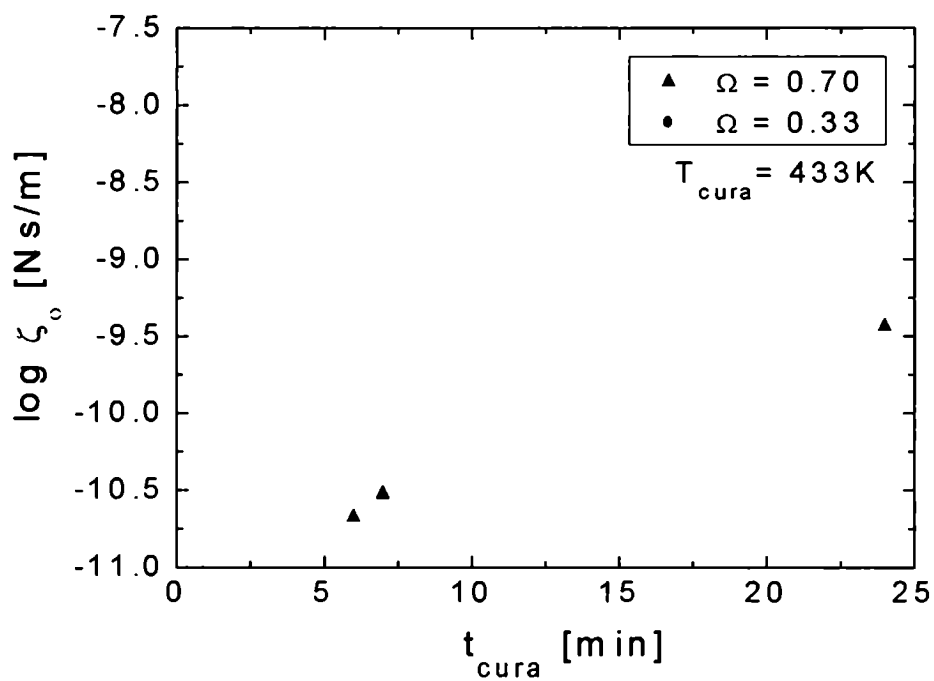
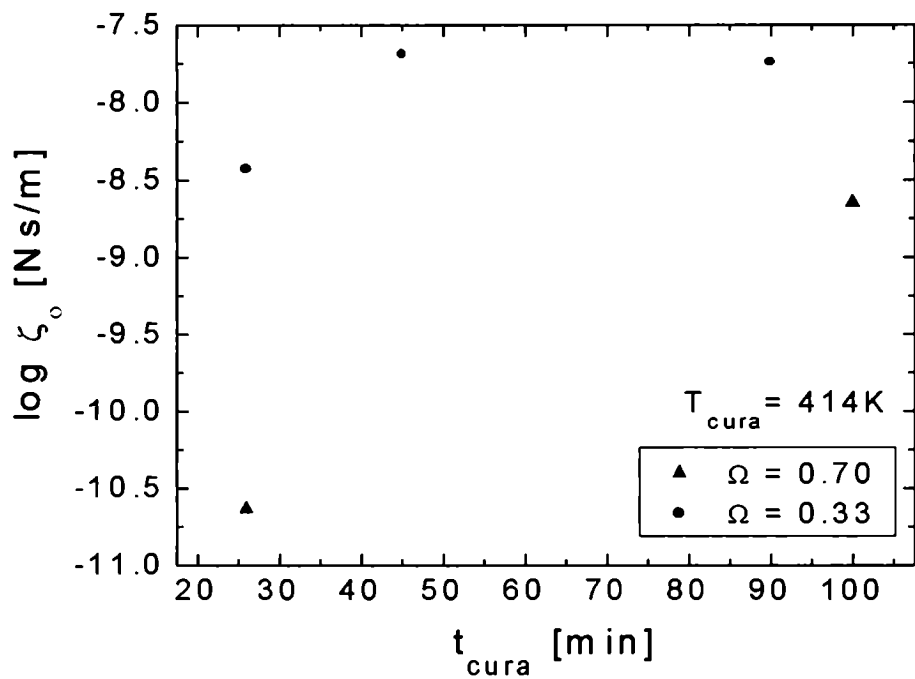


Figura 5.13 Variación del coeficiente de fricción monomérico con el tiempo de cura.
 a) $T_{cura} = 414\text{K}$ b) $T_{cura} = 433\text{K}$

5.6 Ensayos de Resonancia Magnética Nuclear

Una de las ventajas de la resonancia magnética nuclear (RMN) de estado sólido es la capacidad de estudiar sistemas insolubles tales como redes [23] formadas por polimerización y vulcanización [24]. La sensibilidad de la técnica de RMN de estado sólido sobre la estructura química de elastómeros vulcanizados conduce a una serie de estudios que ayudan a definir la estructura de un gran número de elastómeros vulcanizados [25-27]. Además es una técnica apropiada para caracterizar productos químicos que se producen durante las reacciones de vulcanización.

Las muestras A y B fueron caracterizadas por RMN de ^{13}C . Dado que las muestras están producidas con distintos tiempos de vulcanización se puede obtener información sobre los puentes azufre formados durante el transcurso de la vulcanización. Posteriormente, se estudiará la relación entre los puentes azufre y las propiedades mecánicas dinámicas del material.

Las mediciones de RMN ^{13}C de sólidos fueron realizadas en un espectrómetro Bruker MSL-300 de 300 MHz en protones (frecuencia de $^{13}\text{C} = 75.47$ MHz) a temperatura ambiente en el LANAIS RMN de la Universidad Nacional de Córdoba. Las técnicas de medición que se utilizaron fueron las siguientes:

- a) polarización cruzada/ desacoplamiento dipolar/ rotación en el ángulo mágico (CP/DD/MAS)
- b) desacoplamiento dipolar con baja potencia / rotación en el ángulo mágico (LPDD/MAS)

5.6.1 Presentación de resultados y discusión

Los espectros de RMN obtenidos para los compuestos A y B se muestran en la figura 5.14. Este espectro presenta 5 picos que corresponden a los carbonos de la unidad monomérica. Cuando los espectros se amplifican, alrededor de 50 veces, se revelan nuevas características relacionadas con las estructuras generadas durante el transcurso de la vulcanización que pueden verse, para la muestra A4 a modo de ejemplo, en la figura 5.15.

Con la finalidad de caracterizar estas estructuras adoptamos el código de Mori y Koenig [28] que se muestra en la figura 5.16. La primera letra y número denotan la posición de la sustitución de azufre en la molécula de NR.

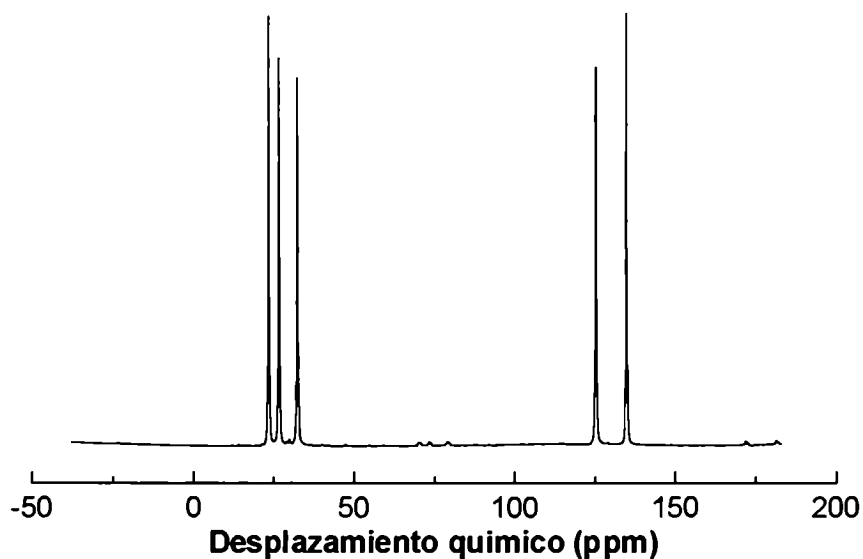


Figura 5.14 Espectro de RMN ¹³C muestra C0.

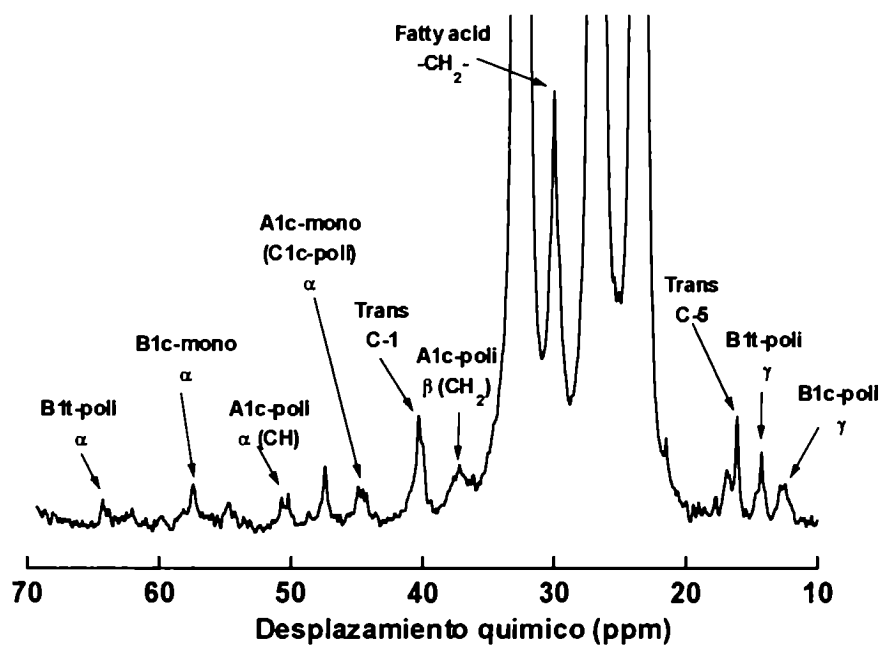
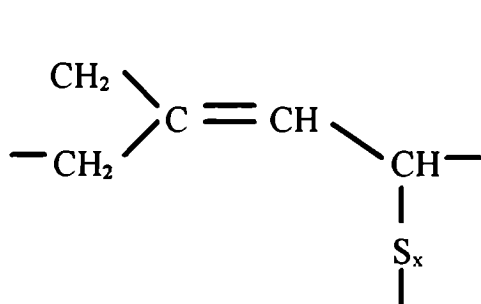
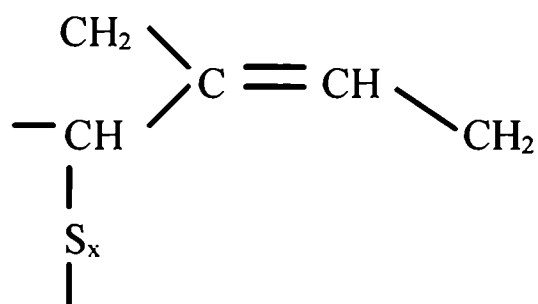


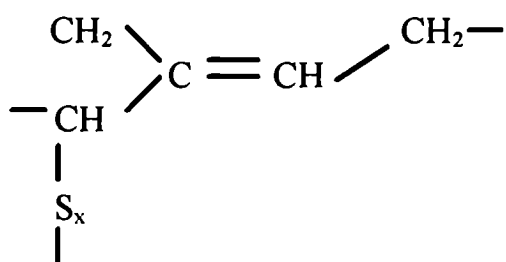
Figura 5.15 Espectro de RMN ¹³C en la región de 10 a 70 ppm para la muestra C4.



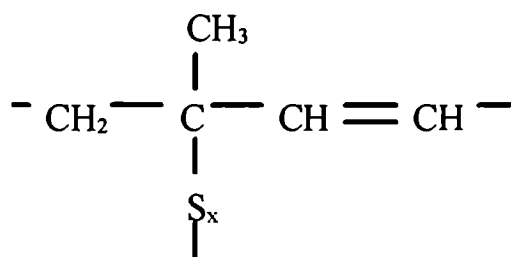
A1 cis



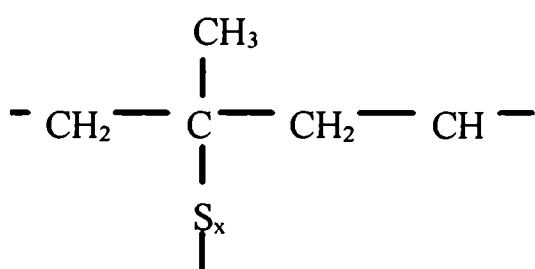
B1 cis



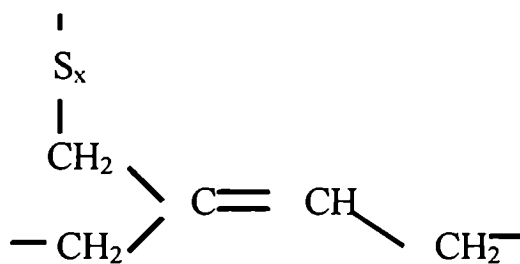
B1 trans



No saturado A2



A2 Saturado



C1 cis

Figura 5.16 Código de Mori y Koenig para caracterización de estructuras [28].

Las intensidades relativas de los picos relacionados con las estructuras generadas durante la vulcanización fueron calculadas como el área de cada pico dividida al área del pico de 32.5 ppm (grupo $-\text{CH}_2$).

En la figura 5.17, se muestra la contribución *trans*-1,4 (α) a 16 ppm como función del grado de cura para las muestras A y B. A partir de $\delta = 0.9$ se observa un cambio significativo en la intensidad relativa. Este comportamiento, atribuido a la isomerización *cis*-*trans*, fue asociado al proceso de reversión que se produce en las muestras sobrecuradas [29]

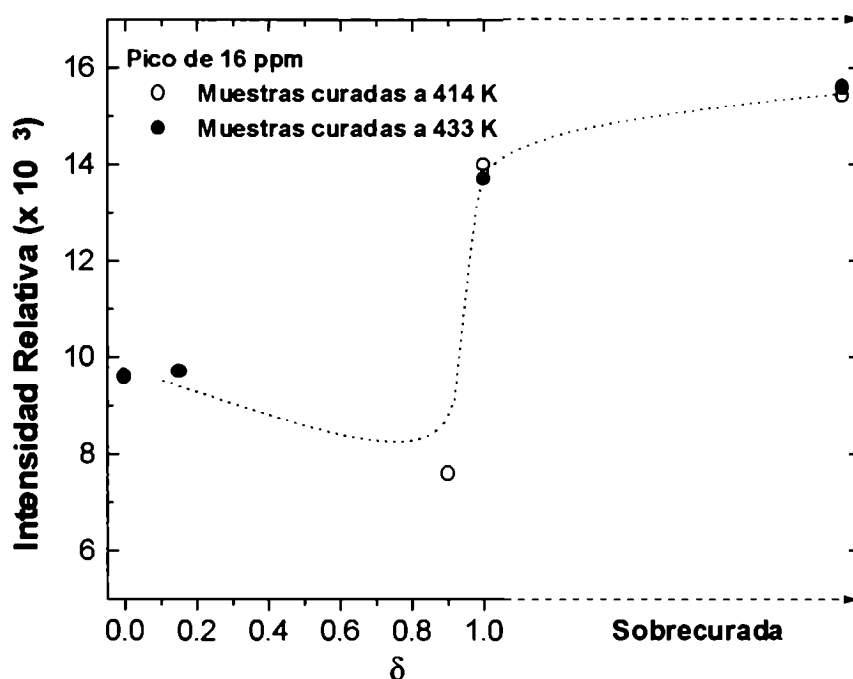


Figura 5.17 Intensidad relativa del pico de 16ppm del espectro de RMN como función del grado de cura para las muestras curadas a 414 K y 433 K. Las intensidades son relativas al grupo $-\text{CH}_2$ a 32.5 ppm

En las figuras 5.18 (a y b) se muestra la región de 35 a 70 ppm del espectro de RMN para las muestras curadas a 414K y 433 K respectivamente. Las características más importantes de la formación de la red de *crosslinks* se resume en las figuras 5.19, 5.20 y 5.21.

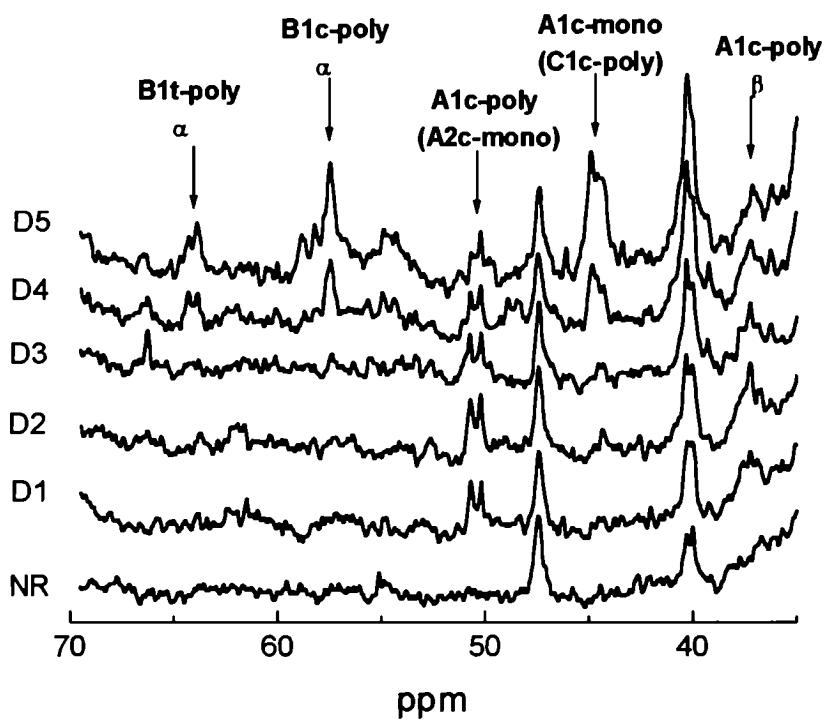
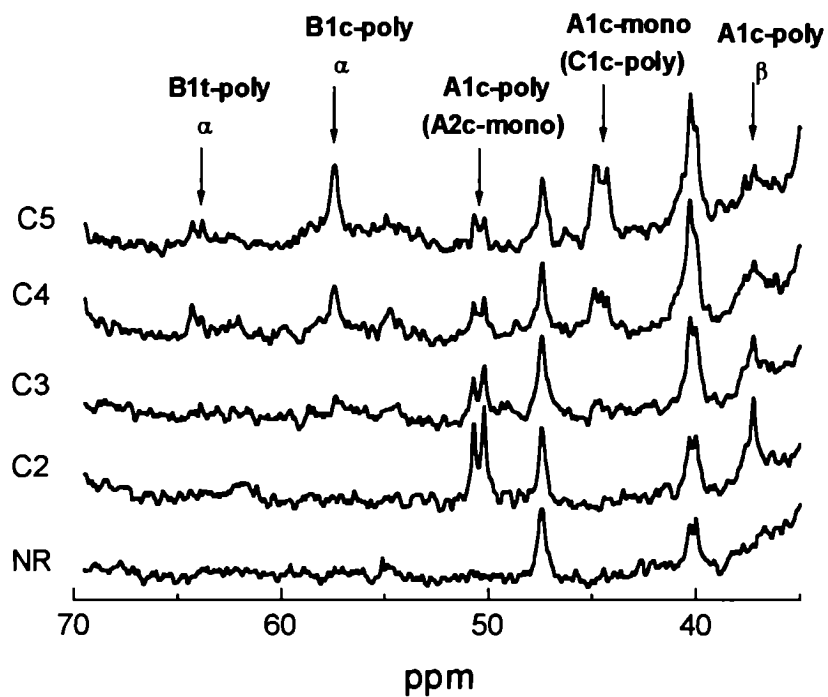


Figura 5.18 (a y b). Espectro de RMN para la región de 35 a 70 ppm
 a) $T_{vulc} = 414\text{ K}$ b) $T_{vulc} = 433\text{ K}$

El doble pico en la región de 51 ppm (asignado al A1 *cis* poli-sulfídrico [28]) muestra importantes diferencias entre las muestras vulcanizadas a 414 K y 433 K. Como se muestra en la figura 5.19, para ambas temperaturas de cura, la intensidad relativa del pico alcanzó un máximo a niveles de cura intermedios y luego decrece. Es evidente que la velocidad de degradación de estos enlaces poli-sulfídricos es mayor para las muestras curadas a 414 K. También la resonancia a 37 ppm refleja la presencia de una estructura poli-sulfídrica A1 *cis* tal cual se observa en la figura 5.18 (a y b). Es evidente que la intensidad de estos picos alcanzó un máximo para cortos tiempos de cura y luego decrece cuando está sobrecurada.

En los primeros pasos de la vulcanización (antes del tiempo de *scorch*, o sea el tiempo en el cual comienzan a producirse los *crosslinks* elásticamente activos) tienen lugar solo las reacciones sin entrecruzamiento entre cadenas [30]. Los productos más abundantes durante este período, son complejos del acelerador (azufre pendiente). Una vez superado el tiempo de *scorch*, estos complejos reaccionan con otras cadenas poliméricas para formar *crosslinks* intermoleculares y estos son, en su mayoría, poli-sulfídricos. Las altas intensidades obtenidas en los espectros de RMN, para las muestras curadas a 414 K confirman que la temperatura de cura permite regular el tipo de estructura formada. Es interesante destacar que cuando ambas muestras están sobrecuradas, la intensidad del pico a 51 ppm es casi la misma tal cual se aprecia en la figura 5.19. Sin embargo, no es posible distinguir la jerarquía de estos enlaces.

La disminución en los valores de la intensidad relativa de las uniones tipo-A poli-sulfídricas es simultánea con la aparición de las uniones mono-sulfídricas del tipo A1 *cis*, A2 *cis* y C1 *cis* poli-sulfídricos asignados al pico de 45 ppm [28]. Esta resonancia aparece cuando se alcanzan niveles de cura intermedios en las muestras A y B como puede verse en la figura 5.20. No hay diferencia entre las muestras curadas a 414 y 433 K. La caída en el número de *crosslinks* poli- y la moderada caída en el número de *crosslinks* di- con el consecuente aumento en el número de enlaces mono-sulfídricos es la misma que observamos en las mediciones de hinchamiento por solvente en la sección 5.5.

A partir de las figuras 5.18 (a y b) puede observarse la aparición de picos tipo-B a niveles de cura mayores que $\delta > 0.5$. Estos picos se asignan a los B1 *cis* mono-sulfídrico (58 ppm) [31] y B1 *trans* poli-sulfídrico (63 y 64 ppm) [28]. Siguiendo las investigaciones de Parker y Koenig [31], estos picos corresponden a la presencia de sales de zinc del BtSH que provienen de los activos del acelerador, formando principalmente una estructura B1 que puede sufrir isomerización *cis-trans* durante su formación [32,33]. La figura 5.20 muestra el

incremento del pico de 58 ppm. Es interesante notar que esta estructura aparece con más intensidad en el caso de las muestras curadas a 414 K.

La concentración de Alcis mono-sulfídrico, evidente en el pico de 45 ppm, y la concentración de B1 cis mono-sulfídrico, observada en el pico de 58 ppm, aumentan significativamente en la región sobrecurada. Sin embargo, como vemos en la figura 5.8, la concentración química de *crosslinks* elásticamente activos se mantiene constante o decrece ligeramente. Esto significa que, en el compuesto, hay azufres no-efectivos, azufre intramoleculares (azufres cíclicos) y estructuras vecinales presentes en el compuesto.

Algunas características se ponen en evidencia cuando los cambios en el valor del coeficiente de fricción monoméricos con el nivel de cura son analizados considerando la información obtenida a través de las mediciones de RMN. En el análisis incluimos tres zonas:

1) $0 < \delta < 0.5$

Analizando en detalle la figura 5.13 y la tabla 5.7 podemos apreciar que ξ_o presenta un moderado aumento a mayores valores de δ para las dos temperaturas. En esta fase, solo se observan las resonancias en la zona de 51 ppm y 38 ppm (figuras 5.17 a y b). Estos picos corresponden a las uniones poli-sulfídricas tipo-A y hay una importante concentración de ellas en el caso de las muestras curadas a menores temperaturas (414K) como se muestra en la figura 5.18. Además, en la concentración de *crosslinks* químicos, χ_c , se observa un aumento importante en el comienzo del proceso de vulcanización (figura 5.8). Entonces, los cambios en ξ_o se deben al aumento en la densidad de *crosslinks* y al aumento en la concentración de uniones poli-sulfídricas tipo-A.

2) $0.5 < \delta < 1.0$

En este rango de niveles de cura, la situación es diferente a la descrita anteriormente. ξ_o aumenta con δ , pero aparecen diferencias entre ambas temperaturas de cura.

Como mostramos en la figura 5.19, la concentración de uniones poli-sulfídricas tipo-A decrece, con un consecuente aumento en la presencia de uniones mono-sulfídricas del tipo A1c y A2c (pico de 45 ppm) como se muestra en la figura 5.20.

El alto aumento de estas uniones poli- y mono-sulfídricas no se refleja en un aumento de la densidad de *crosslinks*. De hecho, la variación en χ_c es moderada para estos valores de δ como se muestra en la figura 5.9. Entonces, podemos concluir que una parte importante de estas uniones no contribuyen a la elasticidad de los compuestos y ellos deberían formar estructuras cíclicas (ciclización intramolecular) y azufres pendientes.

Es interesante notar que el pico de 58 ppm muestra una intensidad relativa más alta a la temperatura de cura de 414 K que a la de 433 K. Si esto implica una mayor cantidad de reacciones laterales, esto producirá un valor de ξ_o mayor, como se ve en la figura 5.13

La intensidad relativa del pico C-5 trans localizado a 16ppm muestra un cambio importante para el nivel de cura de $\alpha \cong 0.9$. El cambio en la distribución de este pico es isomerización cis-trans según fue reportado en otras investigaciones [34].

Podemos concluir que para estos niveles de cura, el aumento en el coeficiente de fricción monomérico es principalmente afectado por la presencia de reacciones laterales, mientras que la influencia de la densidad de crosslinks es menor.

3) Muestras sobrecuradas

En el caso de las muestras sobrecuradas, ξ_o permanece aproximadamente constante o decrece ligeramente comparando con los compuestos completamente curados ($\alpha = 1$). Por otro lado, la cantidad de uniones A1c mono-sulfídricas continua aumentando, pero las uniones B1 mono- y las B1c poli-sulfídricas solo aumentan ligeramente. Debido a que la temperatura de cura no afecta la intensidad relativa del pico a 45 ppm (figura 5.19) y se produce una diferencia en el pico de 58 ppm (figura 5.20), podemos inferir que el tipo de reacciones laterales deberían ser las responsables de la variación de ξ_o .

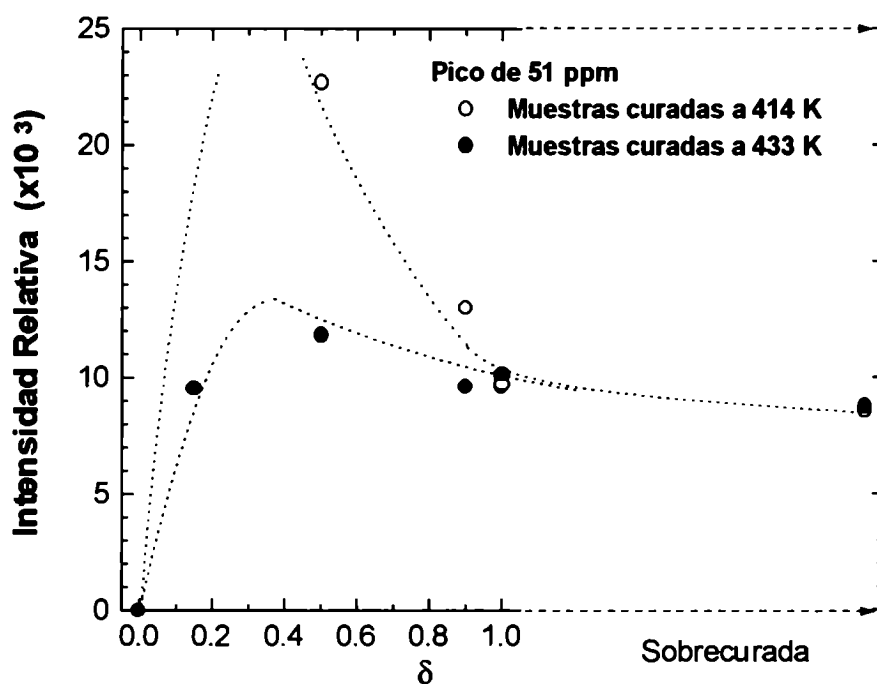


Figura 5.19 Intensidad relativa del pico del espectro de RMN a 51 ppm (A1c poli-) como función del grado de cura para las muestras vulcanizadas a 414 y 433 K. . Las intensidades son relativas al grupo $-CH_2$ a 32.5 ppm

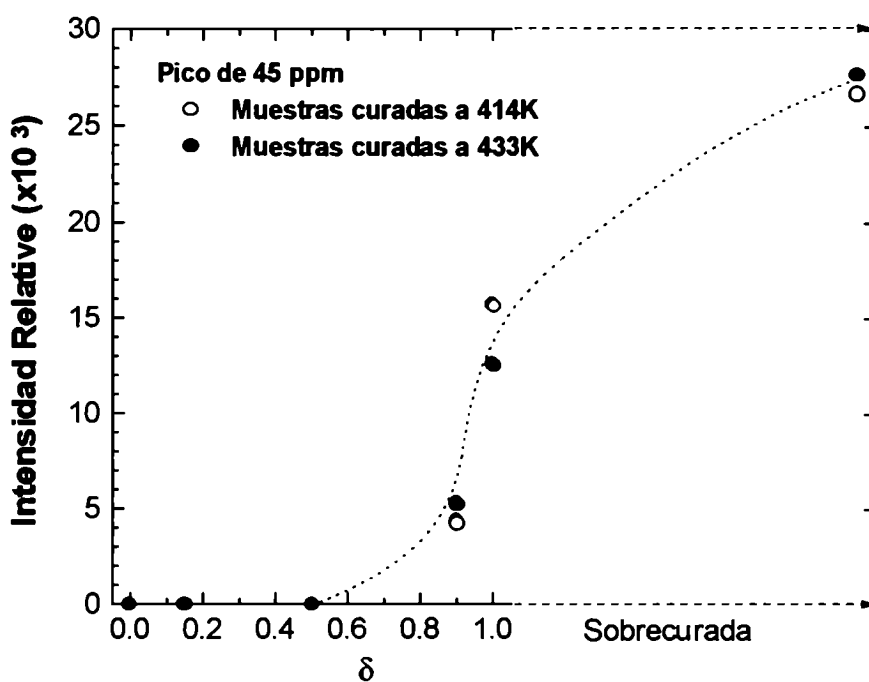


Figura 5.20 Intensidad relativa del pico del espectro de RMN a 45 ppm (A1c mono-) como función del grado de cura para las muestras vulcanizadas a 414 y 433 K. . Las intensidades son relativas al grupo $-CH_2$ a 32.5 ppm

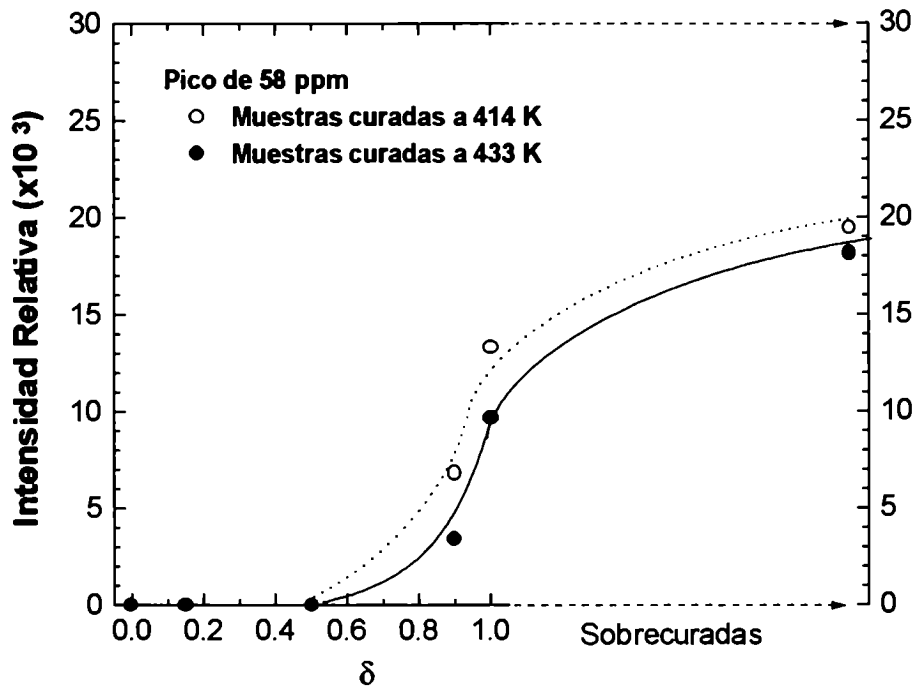


Figura 5.21 Intensidad relativa del pico del espectro de RMN a 58 ppm (B1c mono-) como función del grado de cura para las muestras vulcanizadas a 414 y 433 K. . Las intensidades son relativas al grupo $-\text{CH}_2$ a 32.5 ppm

REFERENCIAS

1. D. A. Hill, *Heat Transfer & Vulcanization of Rubbers*; Elsevier, London (1971), p 98
2. G. Heinrich, E. Straube y G. Helms *Adv. Polym. Sci.*, **85** (1988), 33.
3. E. Straube y G. Heinrich, *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **44** (1991), 734.
4. T. Loo, *Polymer* **15** (1974), 357.
5. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953, p. 120
6. J.P. Quesley y J. E. Mark, *Adv. Polym. Sci.* **71** (1985), 229.
7. S. Aharoni, *Macromolecules* **19** (1986), 42
8. G. Heinrich y T.A. Vilgis *Macromolecules.* **26** (1993), 1109.
9. M. Doi y S. F. Edwards, *The theory of Polymer Dynamics*, Oxford U.P., Oxford, Reino Unido, 1989.
10. L.A. Walker y W.F. Helt. *Rubber Chem Technol* **59** (1986), 285
11. A. J. Marzocca, *J. Appl. Polym. Sci* **58** (1995), 58
12. G.M. Doyle, R.E. Humphereys y R. M. Russell, *Rubber Chem Technol* **15** (1972), 1052
13. B. Jurkowski y J. Kubis *Kautsch. Gummi Kunstst.*, **38** (1985), 515.
14. J. I. Cunner y R.M. Russell, *Rubber Chem. Technol.* **43** (1970), 1215
15. J. P. Quesley y J. E. Mark, *J. Chem. Phys.* **82** (1985), 3449
16. J. E. Mark y B. Erman , *Rubberlike Elasticity: A Molecular Primer*, John Wiley & Sons, New York, 1988, p.51
17. W. Gronski, V. Hoffmann; G. Simon, A. Wutzler y E. Straube *Rubber Chemistry and Technology* **65** (1991), 63.
18. G. Simon, B. Gotschmann, D. Matzen y H. Schneider, *Polym. Bull* **21** (1989), 475.
19. C. T. Loo, *Polymer* **15** (1974) 357.
20. A. J. Marzocca, C. L. Matteo, J. J. Gonzalez y R. Raimondo, *J. de Physique IV C8* **6** (1996), 583.
21. R. Raimondo, *Tesis de Licenciatura*, Universidad de Buenos Aires (1996).
22. J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Willey & Sons, New York, 1980.
23. L. A. Weisenberger y J. L. Koenig, *J. Polym. Sci. Phys. Ed.* **26** (1988) 771
24. D. J. Patterson y J.L. Koenig, *Appl. Spectrosc.* **41** (1987), 491
25. J.L. Koenig y D. J. Patterson, *Elastom. Rubber Tech.* **32** (1987), 31
26. A. M. Zaper y J.L. Koenig, *Rubber Chem. Tech.* **60** (1987), 252
27. A. M. Zaper y J.L. Koenig, *Rubber Chem. Tech.* **60** (1987), 278

28. M. Mori y J.L. Koenig, *Rubber Chem. Tech.* **68** (1995), 551
29. B. Klei y J.L. Koenig, *Rubber Chem. Technol.* **70** (1997), 231.
30. R.H. Campbell y R.W. Wise, *Rubber Chem. Technol.* **37** (1964), 635.
31. Parker D.D. y J.L. Koenig, *J.Appl. Polymer Sci.* **70** (1999), 1371.
32. M.R. Krejsa, J.L. Koenig y A. B. Sullivan, *Rubber Chem. Technol.* **67** (1994), 348
33. R.H. Campbell y R.W. Wise, *Rubber Chem. Technol.* **37** (1964), 650

Capítulo VI

Análisis Mecánico Dinámico en SBR vulcanizado

En este capítulo y los siguientes se analizará el comportamiento dinámico de un copolímero de estireno-butadieno, cuya abreviatura comercial es SBR (*styrene-butadiene rubber*). Debido a la gran cantidad y variedad de ensayos que se han realizado en este material, se prefirió dividir la presentación en tres capítulos. En este capítulo se caracterizarán todos los materiales y se analizará el efecto de la microestructura sobre las propiedades mecánicas dinámicas en la zona de la transición vítrea. En el capítulo VII se analizarán las relajaciones en un rango más amplio de temperaturas, incluyendo entonces las relajaciones secundarias para diferentes polímeros y compuestos. Finalmente, en el capítulo VIII, se analizarán las variaciones de volumen libre para uno de estos copolímeros.

En el presente capítulo se analizará el efecto de la estructura local de la cadena sobre el comportamiento mecánico-dinámico, en la región de la transición vítrea, para tres polímeros vulcanizados. Además, el comportamiento de relajación será comparado para diferentes tiempos de cura con la finalidad de comprender los efectos de la estructura sobre los movimientos moleculares. A partir de los datos de relajación mecánica en función de la temperatura, se calcularán los tiempos de relajación utilizando el formalismo de Havriliak-Negami. Este modelo, que usualmente se utiliza en espectros dieléctricos isotérmicos, ha sido aplicado con éxito en espectros isócronos en diferentes materiales poliméricos.

A partir del tiempo de relajación, se estimó la variación del coeficiente de fricción monomérico con las variaciones en la microestructura y con el tiempo de vulcanización. Las observaciones indican que el coeficiente de fricción monomérico varía con el contenido de *vinil* y se ve afectado por el tiempo de cura.

Introducción

Los copolímeros de estireno-butadieno, junto con el poli-isopreno sintético y el poli-butadieno, constituyen actualmente el grupo de caucho sintético de mayor volumen de consumo a escala mundial. Los demás cauchos sintéticos se usan principalmente en razón de alguna característica especial, que los hacen idóneos para una aplicación determinada, aunque son de un costo muy superior a los de uso general. Con ellos, es posible construir una amplia variedad de polímeros diferentes debido a la presencia de las 3 unidades estructurales que presenta el butadieno. La mayor utilización de estos compuestos es como componentes estructurales en diversos tipos de cubiertas.

Existen diferencias significativas en estos polímeros dependiendo de los diferentes contenidos de cada unidad estructural (*cis*, *trans* o *vinil*). Por ejemplo, en compuestos con alto contenido de *cis-1,4* y *trans-1,4* se obtendrán polímeros que cristalizan. Variaciones en la cantidad relativa de las unidades estructurales pueden afectar la polaridad y la flexibilidad de la cadena. Las variaciones en la polaridad se reflejarán en cambios del índice de refracción mientras que cambios en la flexibilidad de la cadena serán observados en el comportamiento mecánico y temperatura de transición vítrea. Finalmente, los compuestos de alto contenido de *vinil-1,2* producirán una baja resistencia a la rodadura y, por esto, son utilizados en cubiertas de automóviles con la finalidad de ahorro de combustible.

Con la integración del estireno en el butadieno se incrementa la polaridad y disminuye la flexibilidad de la cadena. Estos dos efectos están asociados con la incorporación del anillo de benceno cuya influencia en el primer caso es aumentar la polaridad debido a su carácter aromático, mientras que en el segundo es aumentar la barrera asociada a la energía rotacional. De esta forma los copolímeros de estireno-butadieno presentan temperaturas de transición más elevadas que los polibutadienos.

6.1 Caracterización de los polímeros

El SBR (*estirene butadiene rubber*) es un copolímero de estireno (o vinil benceno: $CH_2=CH-C_6H_5$) y butadieno ($CH_2=CH-CH=CH_2$). Con excepción de algunos grados especiales, el contenido de estireno presente en el SBR es alrededor de 23.5%, es decir una proporción molecular en la cadena de un estireno cada 6 o 7 butadienos. Los monómeros se presentan en la cadena en un arreglo aleatorio. La estructura de su unidad repetitiva puede observarse en la figura 6.1 a) para el butadieno y 6.1 b) para el estireno. En la figura 6.2 se puede observar como se compone la cadena de estos copolímeros.

Se analizaron 6 tipos de caucho sintético, cuatro de ellos vulcanizados: SBR-1502, SBR-1712 (provistos por Pasa), VSL-1950 y VSL 1955 (provistos por Bayer); y dos de ellos sin vulcanizar, cuya denominación comercial es D709 y D711 (provistos por Goodyear). En la tabla 6.1 se presenta la microestructura correspondiente a cada tipo de SBR. Notemos que el SBR-1502 y el SBR-1712 poseen igual microestructura. Ellos difieren en que el SBR-1712 es extendido en aceite. Este aceite aromático es incorporado durante la polimerización con la finalidad de mejorar la elaboración de compuestos cargados a escala industrial.

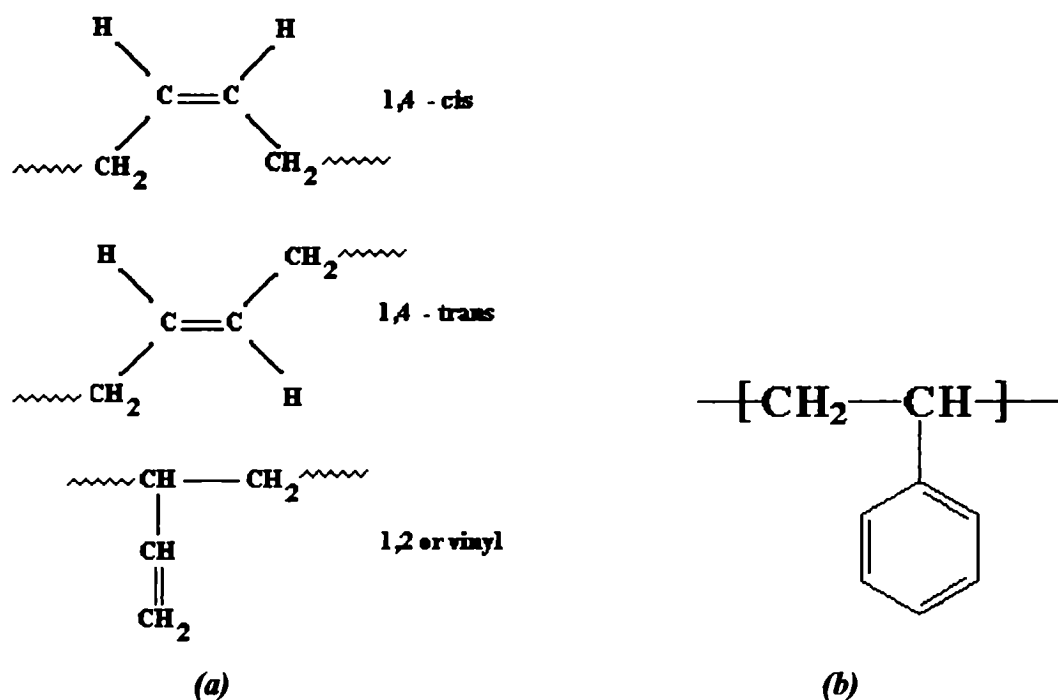


Figura 6.1. Monómero de BR (a) y Estireno (b)

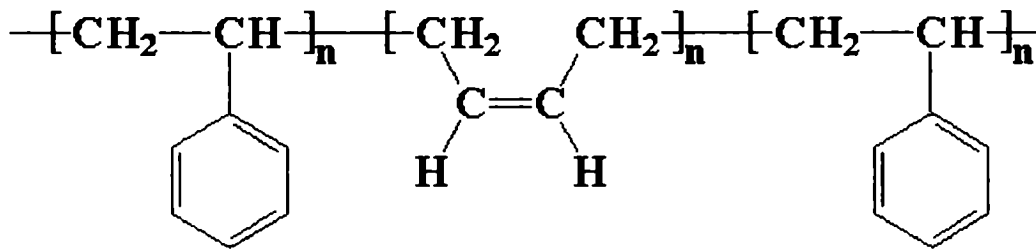


Figura 6.2 Cadena de caucho sintético (SBR)

| Identificación | Material | Microestructura al 100% BR | | | |
|----------------|----------|----------------------------|-------------|----------|----------|
| | | % 1,2-vinil | % 1,4-trans | %1,4-cis | Estireno |
| SBR1 | SBR-1502 | 16 | 72 | 12 | 23.5 |
| SBR2 | SBR-1712 | 16 | 72 | 12 | 23.5 |
| SBR3 | SBR-1950 | 67 | 20 | 13 | 25 |
| SBR4 | SBR-1955 | 73 | 17 | 10 | 25 |
| SBR5 | D 711 | 11 | 54 | 35 | 35 |
| SBR6 | D 709 | 11 | 54 | 35 | 18 |

Tabla 6.1. Microestructura de los diferentes copolímeros de estireno-butadieno utilizados en este trabajo.

Los materiales fueron caracterizados por su peso molecular, los valores para cada material se muestran en la tabla 7.2

| Material | M_n [g/mol] | M_w [g/mol] | Polidispersividad |
|----------|---------------|---------------|-------------------|
| SBR-1502 | 176.000 | 508.640 | 2.89 (1) |
| SBR-1712 | 188.200 | 570.600 | 3.03 (2) |
| VSL-1950 | 230.000 | 376.000 | 1.60 (1) |
| VSL-1955 | 263.000 | 461.000 | 1.75 (1) |
| D 711 | 140.000 | 280.000 | 2.00 (3) |
| D709 | 120.000 | 260.000 | 2.17 (3) |

Tabla 7.2 Pesos Moleculares promedio en peso (M_n), peso molecular promedio en número (M_w) y polidispersividad. (1): Fabricante (Bayer), (2): Literatura [1], (3) Fabricante (Goodyear)

Formulación de los compuestos

La formulación de los compuestos utilizados en este trabajo se presenta en la tabla 6.3.

| Muestra | SBR 1502 | SBR 1712 | VSL 1950 | VSL 1955 | Azufre | TBBS | Acido Esteárico | ZnO | Antioxidante |
|---------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------|------|--------------------|-----|--------------|
| SBR1 | 100 | - | - | - | 1.8 | 1.2 | 2 | 5 | 1.2 |
| SBR2 | - | 137.5 | - | - | 1.8 | 1.2 | 2 | 5 | 1.2 |
| SBR3 | - | - | 137.5 | - | 1.8 | 1.2 | 2 | 5 | 1.2 |
| SBR4 | - | - | - | 137.5 | 1.8 | 1.2 | 2 | 5 | 1.2 |

Tabla 6.3 Formulación de los diversos cauchos sintéticos.

Preparación de los Compuestos

Todos los compuestos fueron preparados en un mezclador interno de laboratorio a 296K utilizando agua como refrigerante. El rotor del mezclador gira a 77 rev/min y la presión aplicada fue de 700kPa. Se utilizó el siguiente ciclo: en el minuto cero se incorporó el elastómero para comenzar el mezclado. Al minuto 1 se incorporó el resto de los ingredientes (azufre, ácido esteárico, acelerante, óxido de zinc y antioxidante). Finalmente se descargó la mezcla a 378K (aproximadamente a los 4 minutos).

Caracterización de los materiales vulcanizados

Una vez preparados los compuestos, se estableció el nivel de cura alcanzado por cada compuesto utilizando curvas reométricas. Estas fueron medidas en un reómetro Monsanto MDR2000 a 433 K. A partir de estas curvas se obtuvo el tiempo de cura, t_δ para alcanzar cierto grado de vulcanización considerando la relación que representa el grado de cura [2]

$$\delta = \frac{\tau_\delta - \tau_o}{\tau_{max} - \tau_o} \quad (V.1)$$

donde τ_{max} y τ_o son el torque máximo y mínimo respectivamente, y τ_δ es el torque al tiempo τ_δ

Por otro lado, con la finalidad de conocer la temperatura de transición vítrea, T_g , se realizaron ensayos de calorimetría diferencial de barrido en un Mettler TA4000. Se utilizaron

cápsulas convencionales de aluminio y nitrógeno como gas de purga. Las condiciones de barrido fueron de -120 a 100 °C a una velocidad de calentamiento de 10 grados/min. En la figura 6.3 pueden observarse estas mediciones y en la tabla 6.4 los valores obtenidos para T_g .

| Muestra | SBR1 | | | SBR2 | | | SBR3 | | | SBR4 | | |
|---------|-----------|------------------|----------|-----------|------------------|----------|-----------|------------------|----------|-----------|------------------|----------|
| | T_g [K] | t_{cura} [min] | δ | T_g [K] | t_{cura} [min] | δ | T_g [K] | t_{cura} [min] | δ | T_g [K] | t_{cura} [min] | δ |
| A | 226.6 | 12.6 | 0.5 | 228.7 | 10.3 | 0.5 | 257.7 | 16.8 | 0.5 | 257.7 | 17.3 | 0.5 |
| B | 227.6 | 15.1 | 0.7 | 230.5 | 13.0 | 0.7 | 258.8 | 20.5 | 0.7 | 257.7 | 21.5 | 0.7 |
| C | 228.7 | 18.7 | 0.9 | 231.7 | 16.5 | 0.9 | 258.7 | 26.9 | 0.9 | 258.7 | 28.6 | 0.9 |
| D | 229.7 | 31.2 | 1 | 230.8 | 27.7 | 1 | 259.7 | 51.5 | 1 | 259.8 | 59.6 | 1 |

Tabla 6.4 Tiempo de cura (t_{cura}), nivel de cura (δ) y temperatura de transición (T_g) a partir de mediciones de DSC. Los errores en los valores de T_g son 0.1 para todas las mediciones.

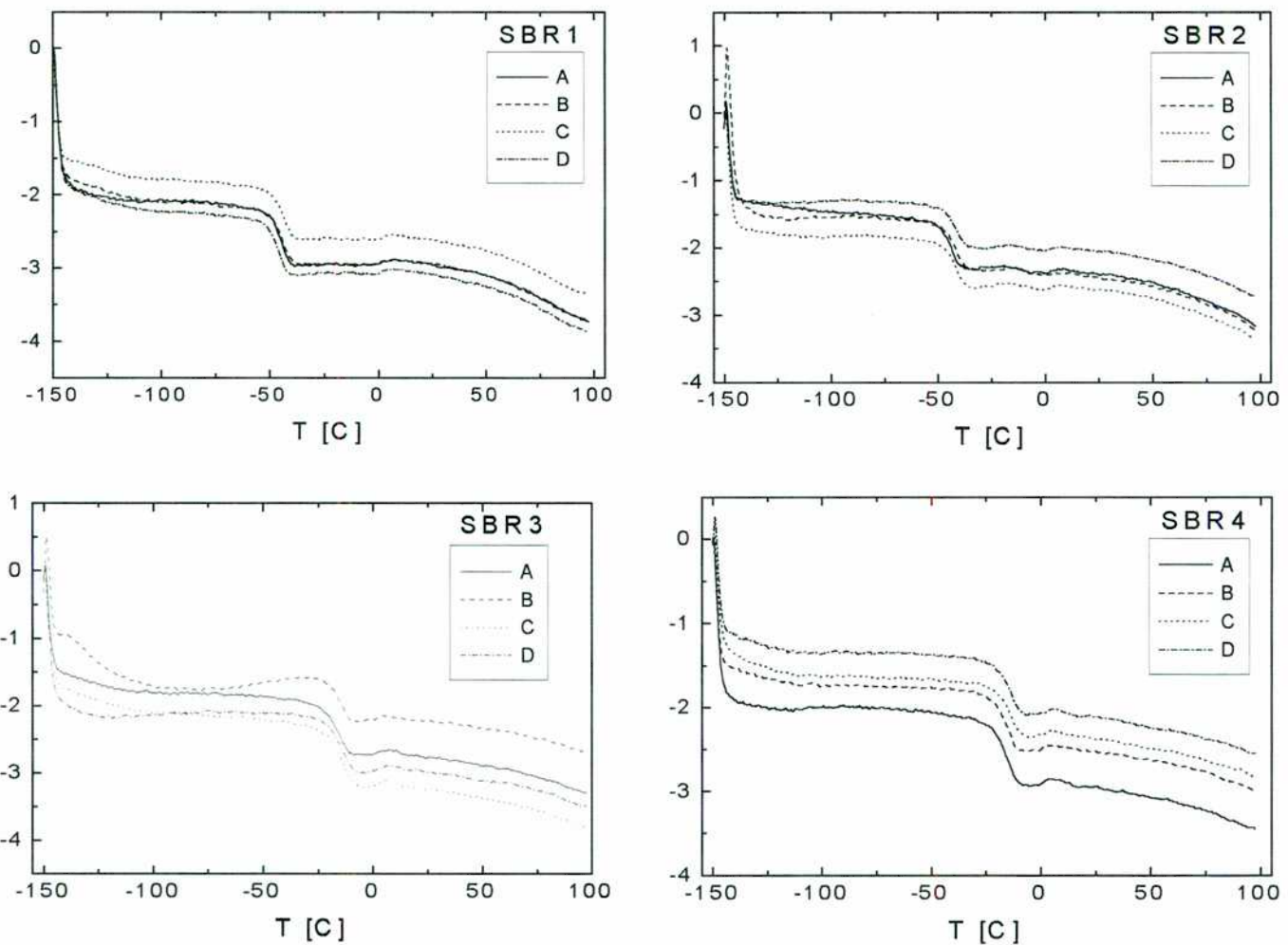


Figura 6.3 Curvas de DSC correspondientes a los compuestos SBR1, SBR2, SBR3 y SBR4 para los tiempos de cura que aparecen en la tabla 6.4

Densidad de crosslinks

Los compuestos vulcanizados se caracterizaron por su densidad de *crosslinks* mediante ensayos de hinchamiento por solvente según la técnica de Cunnen y Russel [3]. El procedimiento experimental se detalla en el apéndice 2. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 6.4.

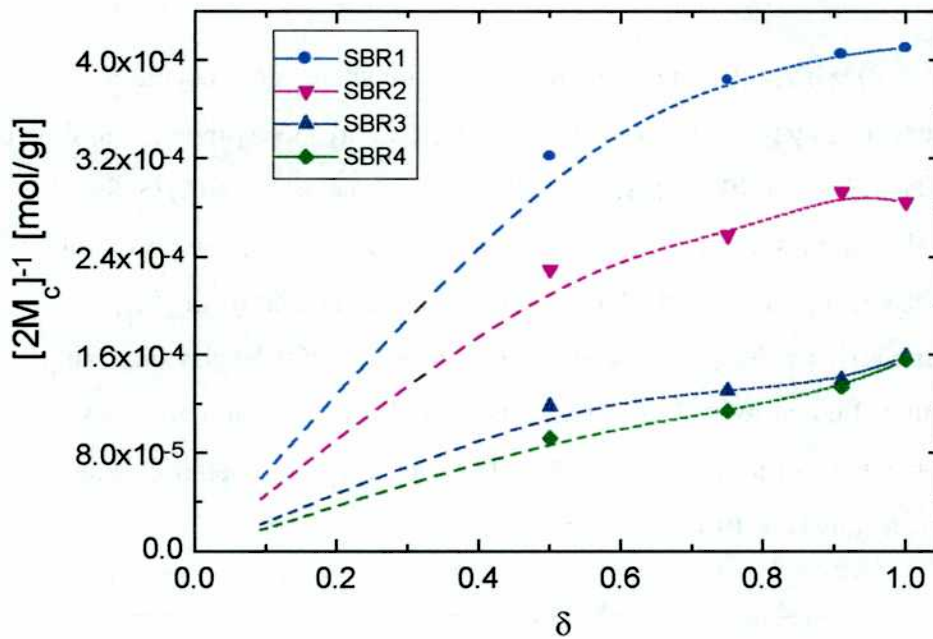


Figura 6.4 Masa molecular entre crosslinks para las muestras SBR1, SBR2, SBR3 y SBR4 en función del nivel de cura.

A partir de esta figura podemos observar que

- 1) A medida que aumenta el contenido de *vinil* en las muestras, la densidad de *crosslinks* disminuye. Es evidente que este comportamiento se debe al aumento de los grupos *vinilos* presentes en las muestras 3 y 4. Los grupos *cis* y *trans*, en el butadieno, son más reactivos que los grupos *vinil* [4]. En las muestras 3 y 4 la cantidad de unidades *vinil* aumenta a expensas de las unidades *cis* y *trans* con la consecuente disminución de sitios reactivos para la vulcanización.

- 2) Comparando el comportamiento de las muestras 1 y 2 podemos notar la influencia del aceite sobre la densidad de *crosslinks*. Existen dos posibles explicaciones para este comportamiento: el aceite se presenta como un inhibidor de la vulcanización o, la proporción de curativos modifica la densidad de *crosslinks*. Más análisis son necesarios para dilucidar este punto.

6.2 Relajación mecánica para polímeros con diferente contenido de vinil

En las figuras 6.5 a) y b) se presentan los datos experimentales de tangente de pérdida ($\tan \delta$), módulo de almacenamiento (E') y módulo de corte (E'') respectivamente, en función de la temperatura para las muestras SBR2, SBR3 y SBR4 a una frecuencia de 10Hz. Se excluye de esta comparación el compuesto SBR1 por no presentar aceite en su composición. Las mediciones fueron realizadas en un equipo Metravib (utilizado en el Centro de Tecnología de Polímeros, Madrid, España) en el rango de temperatura entre 200-300 K con una rampa de calentamiento de 5 K/min. Los ensayos fueron realizados en el modo tensión-compresión con una amplitud de desplazamiento fija de 3 μm para asegurar el rango viscoelástico lineal. Las muestras utilizadas fueron cintas de 19 x 5 x 2 mm.

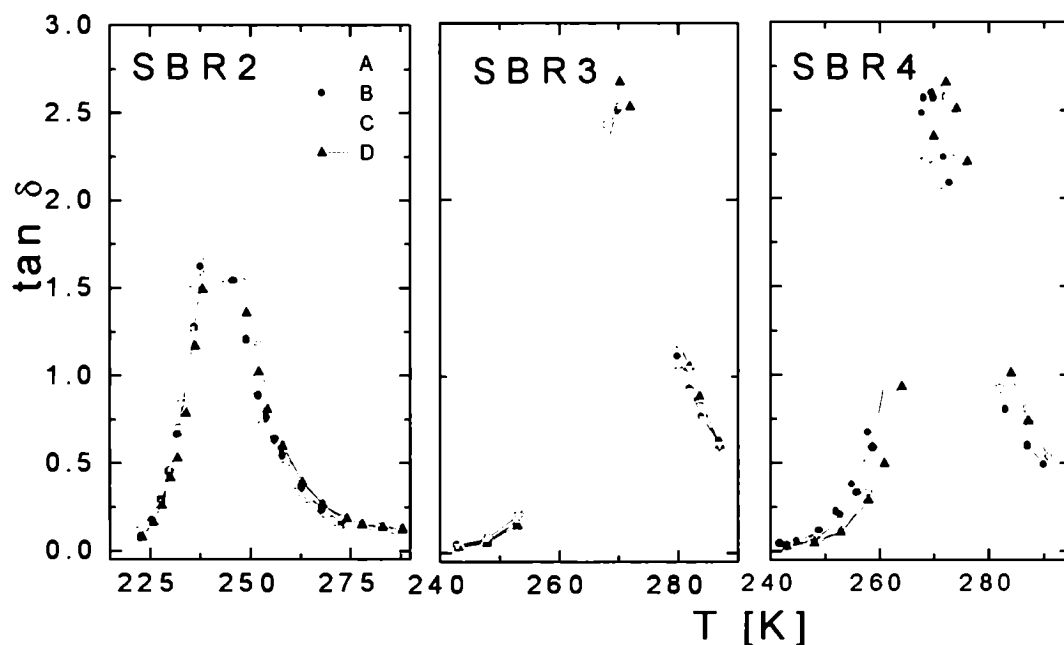


Figura 6.5 a) Tangente de Pérdida ($\tan \delta$) en función de la temperatura a 10 Hz para las muestras SBR2, SBR3 y SBR4 a diferentes tiempos de cura.

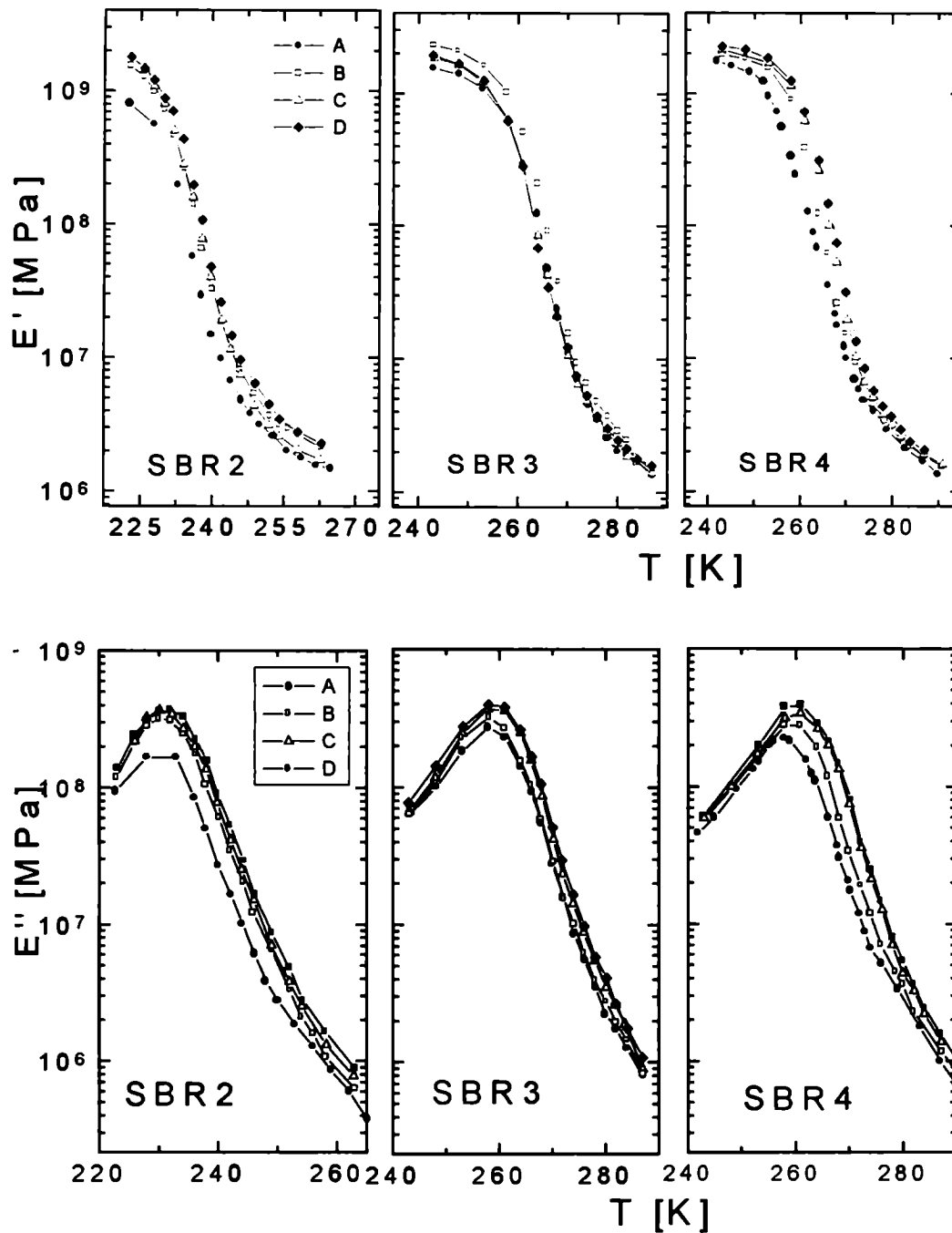


Figura 6.5 b) Módulo de almacenamiento (E') y módulo de corte (E'') en función de la temperatura a 10 Hz para las muestra SBR2, SBR3 y SBR4 a diferentes tiempos de vulcanización.

Por simple inspección de los datos de la figura 6.5 (a) podemos ver que la tangente de pérdida es dominada por un pico muy ancho que se desplaza ligeramente hacia temperaturas más altas cuando aumenta el tiempo de cura. Esto está de acuerdo con las mediciones de densidad de *crosslinks* presentada en la figura 6.4.

Por otro lado, en la figura 6.6 mostramos la principal influencia del contenido de *vinil* sobre la temperatura de transición vítrea. Como se espera, se observa que el valor de T_g aumenta a medida que aumenta el contenido de *vinil*. A pesar que solo mostramos un tiempo de vulcanización esta tendencia se mantiene durante toda la cura del material.

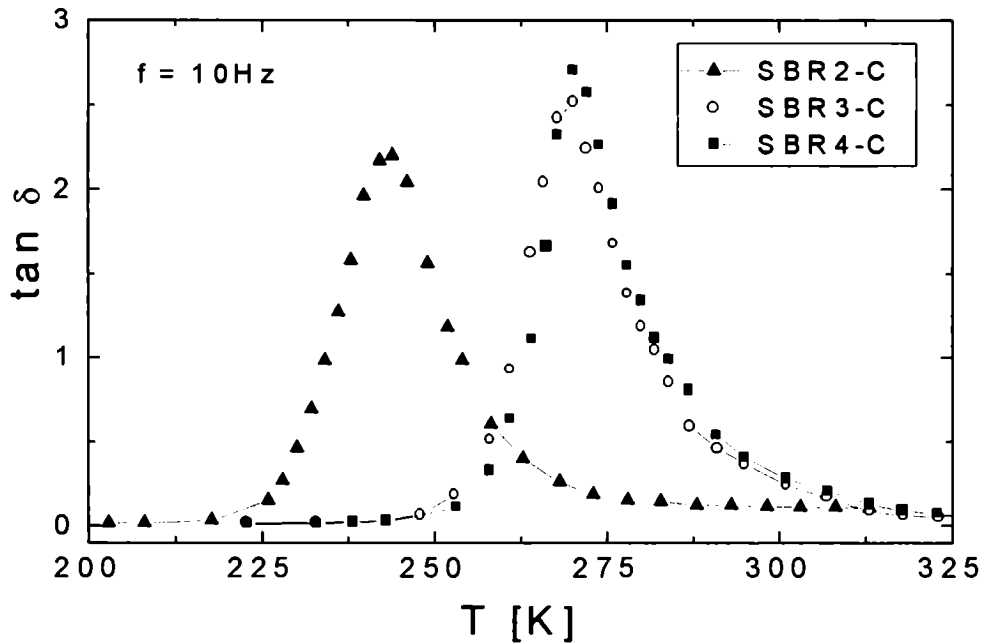


Figura 6.6. Tangente de Pérdida en función de la temperatura a 10 Hz para para las muestras SBR2, SBR3 y SBR4 al mismo nivel de cura

Ajuste de datos mediante el formalismo de Havriliak-Negami

El modelo reológico de Havriliak-Negami (HN) [5] fue descrito en la sección 3.5. Recordando las ecuaciones, para el espectro mecánico la ecuación HN resulta

$$E^* = E_u + \frac{(E_r - E_u)}{[1 + (i\omega\tau_o)^\alpha]^\beta} \tag{III.34}$$

donde E_u y E_r son los módulos no relajados y relajados respectivamente, τ_o es el tiempo medio de relajación y ω es la frecuencia angular. α y β son parámetros ajustables con $0 < \alpha, \beta < 1$.

Usualmente, los parámetros E_u , E_r , α y β de la ecuación HN, se determinan a partir de espectros de relajación isotérmicos. Sin embargo, la relajación del polímero es tan ancha en frecuencia que, incluso para un amplio rango de frecuencias, las mediciones isotérmicas sólo cubren una pequeña parte de la relajación. Consideremos además que, en el caso mediciones mecánicas, el rango de frecuencias posibles se reducen a 3 o 4 órdenes de magnitud. Este no es el caso de mediciones dieléctricas donde el rango de frecuencias medibles se amplía considerablemente a 10 o más órdenes de magnitud. Otra forma de alcanzar el mismo resultado consiste en considerar a los parámetros E_u , E_r , α y β funciones lineales de la temperatura [6,7,8]

$$E_u = E_u^o + E_s^o (T - T_u) \quad (\text{III.35})$$

$$E_r = E_r^o + E_r^s (T - T_r) \quad (\text{III.36})$$

$$\alpha = \alpha^o + \alpha^s (T - T_\alpha) \quad (\text{III.37})$$

$$\beta = \beta^o + \beta^s (T - T_\beta) \quad (\text{III.38})$$

donde T_u , T_r , T_α y T_β son temperaturas arbitrarias de referencia. El índice o indica el valor a una temperatura T_p elegida arbitrariamente y el subíndice s indica un coeficiente lineal con la temperatura. Los tiempos de relajación, τ_o , siguen la relación WLF [9]

$$\log \tau_o = \frac{A}{(T - T_\infty)} + B \quad (\text{III.39})$$

Con la finalidad de correlacionar los parámetros de la ecuación HN con los movimientos moleculares y la estructura de la cadena polimérica, se llevó a cabo el ajuste de todas las curvas de E'' utilizando un método de optimización no lineal de cuadrados mínimos. En este estudio, la discusión se concentra sobre la zona de la transición vítrea. La función para la minimización fue escrita como

$$f = \sum (\log E_{calc}''(i) - \log E_{exp}''(i)) \quad (\text{VI.1})$$

donde E'' es el módulo de pérdida y los subíndices “*calc*” y “*exp*” indican los valores calculados por medio de la ecuación (III.34) y los valores experimentales respectivamente. La

minimización de la función f se llevó a cabo con el método de Marquardt. Los resultados del ajuste pueden observarse en la tabla 6.5. En la figura 6.7 pueden observarse los datos experimentales de E'' junto con el ajuste obtenido (en línea sólida).

| Muestra | E_u | $E_r (x10^3)$ | A | B | α | β | T_∞ | $\log(\tau_0)$ |
|---------|-------|---------------|--------|-------|----------|---------|------------|----------------|
| SBR2-A | 0.85 | 3.15 | 495.1 | -11.1 | 0.88 | 0.30 | 180.0 | -6.9 |
| SBR2-B | 1.68 | 4.80 | 507.3 | -11.0 | 0.93 | 0.20 | 180.0 | -6.7 |
| SBR2-C | 1.80 | 3.92 | 480.8 | -10.7 | 0.93 | 0.25 | 180.0 | -6.6 |
| SBR2-D | 1.95 | 5.79 | 494.4 | -10.8 | 0.92 | 0.29 | 180.0 | -6.6 |
| SBR3-A | 1.46 | 1.60 | 1015.3 | -16.0 | 0.76 | 0.30 | 190.0 | -6.6 |
| SBR3-B | 2.22 | 1.73 | 1057.2 | -16.4 | 0.77 | 0.26 | 190.0 | -6.6 |
| SBR3-C | 2.21 | 1.71 | 1049.5 | -16.2 | 0.77 | 0.25 | 190.0 | -6.5 |
| SBR3-D | 1.83 | 1.72 | 918.4 | -14.8 | 0.80 | 0.27 | 190.0 | -6.3 |
| SBR4-A | 1.14 | 2.23 | 921.3 | -15.1 | 0.72 | 0.39 | 190.0 | -6.6 |
| SBR4-B | 2.16 | 2.17 | 990.1 | -15.7 | 0.77 | 0.32 | 190.0 | -6.5 |
| SBR4-C | 2.32 | 1.98 | 1099.6 | -16.6 | 0.79 | 0.20 | 190.0 | -6.4 |
| SBR4-D | 2.03 | 2.09 | 1080.0 | -16.3 | 0.80 | 0.24 | 190.0 | -6.3 |

Tabla 6.5 Parámetros del ajuste. Las unidades para E_u y E_r son GPa, las unidades para A y T_∞ son K, las unidades para τ_0 son s y para ξ_0 , Ns/m². El valor de $\log(\tau_0)$ fue calculado a 298 K. Los errores para A y B resultaron de ± 0.1 , para α y β menores al 1%. El error en τ_0 resultó de 0.1

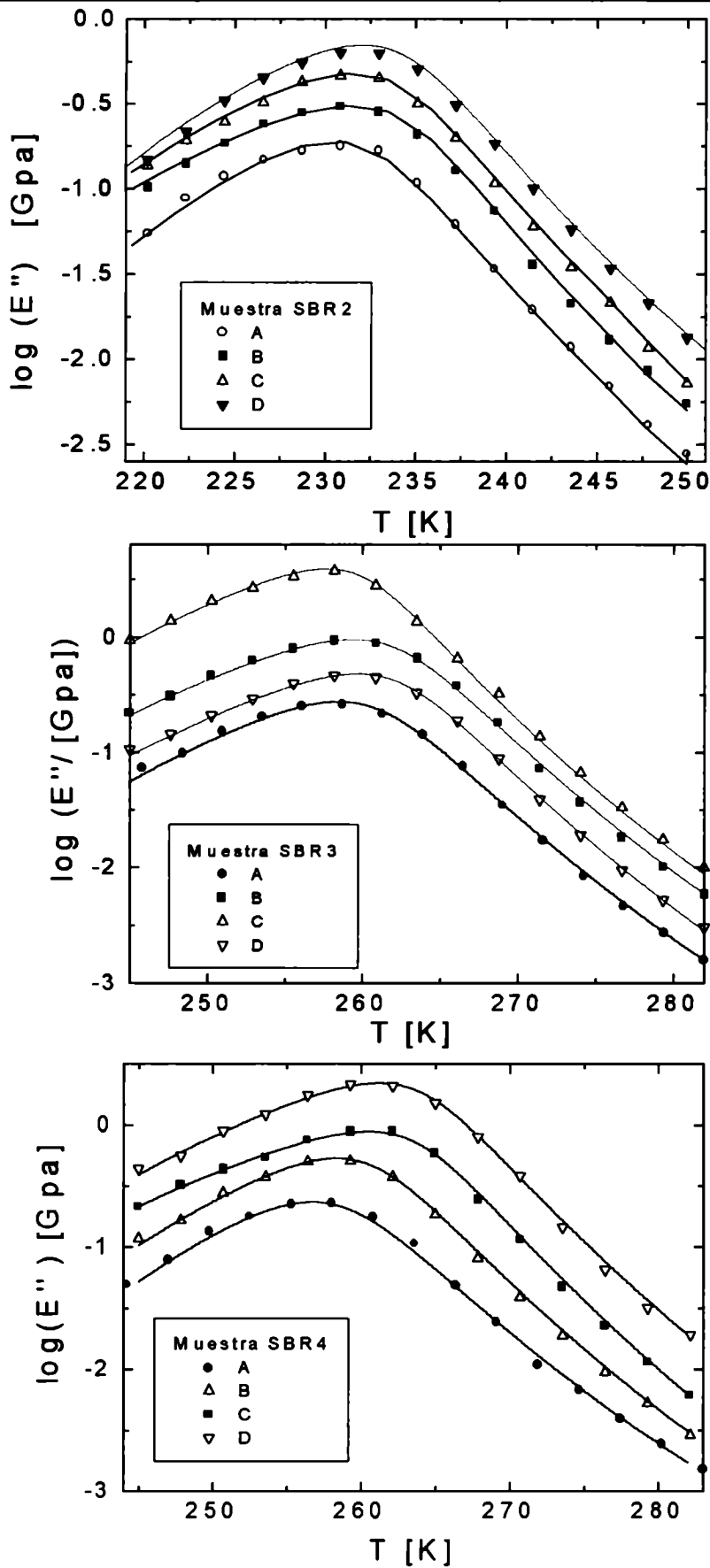


Figura 6.7 Módulo de Pérdida en función de la temperatura. La línea sólida representa el ajuste por la ecuación (III.34). Las curvas B, C y D fueron trasladadas verticalmente en 0.1, 0.2 y 0.3 respectivamente para mejor visualización de los datos.

Para polímeros con distinta estructura química y física, las interacciones intra- e inter-moleculares son diferentes. Por otro lado, los movimientos moleculares del polímero en la región de la transición vítrea son controlados por ambas interacciones. Las interacciones intra- e inter-moleculares determinan las transformaciones conformacionales y modifican los tiempos de relajación. Por lo tanto, los efectos de la estructura sobre la relajación, pueden examinarse observando los tiempos de relajación de los movimientos moleculares. Debido a que, para diferentes polímeros, la región de transición vítrea ocurre a diferentes temperaturas, es necesario utilizar un esquema de normalización que involucre el efecto de la temperatura sobre el tiempo de relajación. Este esquema fue propuesto por Angell [10]. El tiempo de relajación, τ , se analiza como función de la temperatura normalizada por la temperatura de transición vítrea (T_g). Este esquema ha sido aplicado con éxito en con anterioridad en caucho natural [7,8] y en diversos plásticos [11].

El tiempo de relajación fue calculado a partir de la ecuación (III.39) usando los parámetros A y B del ajuste con la ecuación HN. El tiempo de relajación se graficó como función de la temperatura normalizada por la temperatura de transición vítrea medida por DSC. En la figura 6.8 se muestran los tiempos de relajación para tres polímeros diferentes (SBR2, SBR3, SBR4). En cada gráfico se muestra un polímero para distintos niveles de cura. Para la escala mostrada en la figura, pareciera que no hay diferencias en los tiempos de relajación para diferentes niveles de cura. Pero, examinando detalladamente los valores de $\log(\tau)$ en dos zonas diferentes de las curvas (para $T/T_g < 1$ y para $T/T_g > 1$), apreciamos que la variación en los tiempos de relajación es apreciable y monótona para los distintos niveles de cura, como se muestra a modo de ejemplo en la tabla 6.6. Este resultado confirma que el comportamiento de relajación, en la zona de T_g , se ve influenciado por la presencia de *crosslinks*.

| <i>Muestra</i> | $\log(\tau)$ <i>[$T/T_g = 0.86$]</i> | $\log(\tau)$ <i>[$T/T_g = 1.1$]</i> |
|----------------|--|---|
| SBR2 – A | -6.6 ± 0.1 | 6.1 ± 0.1 |
| SBR2 – B | -6.5 ± 0.1 | 7.4 ± 0.1 |
| SBR2 – C | -6.4 ± 0.1 | 8.8 ± 0.1 |
| SBR2 – D | -6.3 ± 0.1 | 8.9 ± 0.1 |

Tabla 6.6 *Tiempos de relajación para la muestra SBR2 obtenidos a partir de las curvas de la figura 6.8 para dos relaciones T_g/T .*

Analicemos los resultados de la tabla 6.6. En la región de alta temperatura ($T_g/T < 1$) se esperan movimientos moleculares de gran escala y de naturaleza inter-molecular. Por otro lado, en la región de baja temperatura, los movimientos moleculares son de escala pequeña y de naturaleza muy local. El resultado mostrado, indica que los puntos de *crosslinks* (para altas densidades como el caso aquí presentado) afectan los movimientos moleculares en ambas regiones y el efecto es más apreciable a bajas temperaturas.

En la figura 6.9 se muestran los tiempos de relajación para los tres polímeros (con diferente microestructura) y para el mismo nivel de cura (el mismo comportamiento se mantiene para otros niveles de cura). Como se muestra en la figura, los tiempos de relajación para las muestras SBR3 y SBR4, en las cuales el contenido de *vinil* es similar y alto, no varía apreciablemente. En cambio, comparando los tiempos de relajación de muestra SBR2, en la cual el contenido de *vinil* es bajo, con las muestras SBR3 y SBR4 es claro que aparecen modificaciones. En la región de bajas temperaturas ($1 < T_g/T < 1.3$), donde los movimientos moleculares son de naturaleza muy local, los tiempos de relajación son mayores en el caso de las muestras con alto contenido de *vinil*. Este resultado indica que el contenido de *vinil* modifica el comportamiento de relajación tal como fue reportado por White y Lee [12] quienes analizan la variación del índice de refracción, la densidad y la temperatura de transición vítrea como función de la microestructura en copolímeros de estireno-butadieno sin vulcanizar.

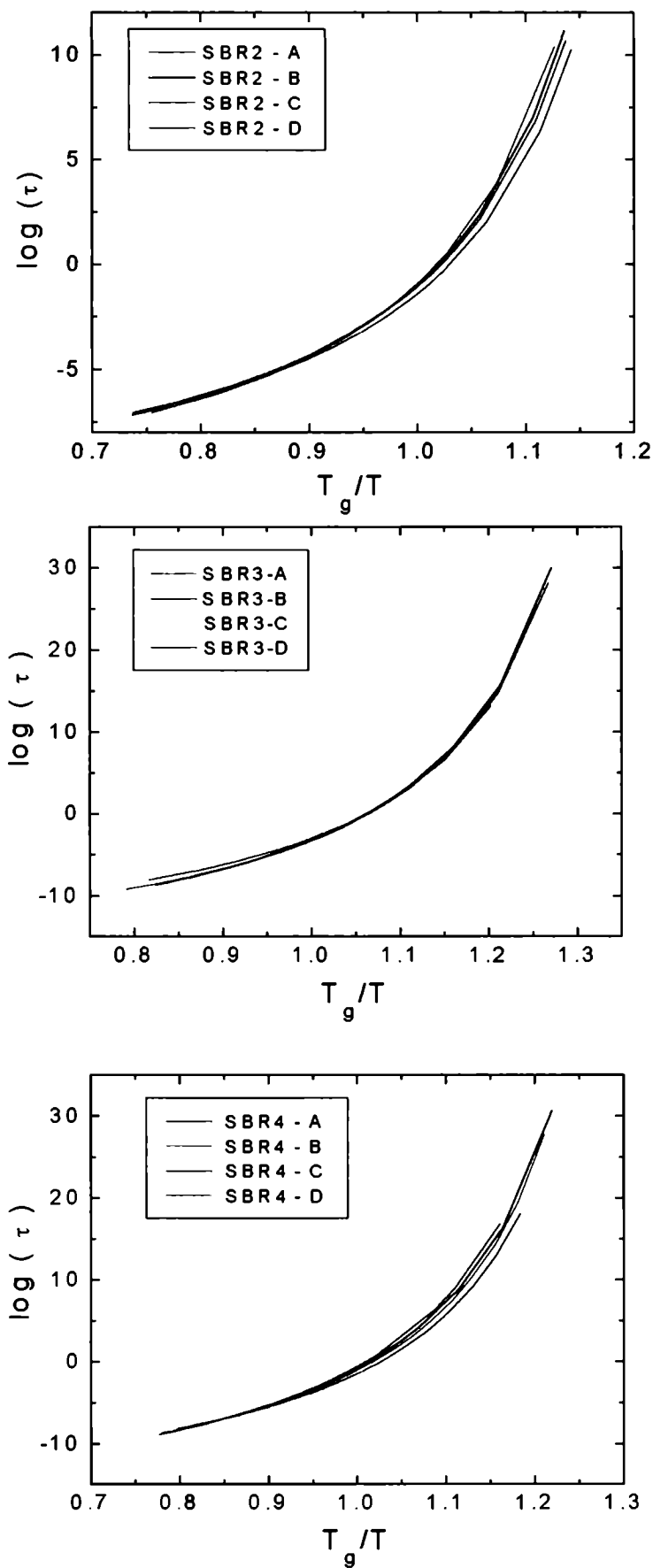


Figura 6.8. *Tiempos de relajación en función de la temperatura normalizada para las muestras SBR2, SBR3 y SBR4 para diferente nivel de cura.*

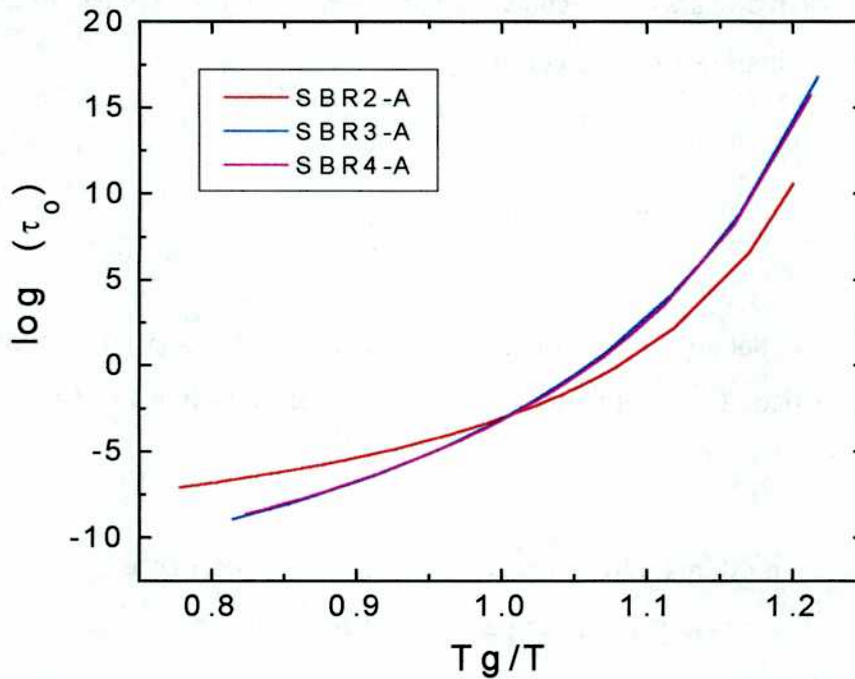


Figura 6.9. Tiempos de relajación en función de la temperatura normalizada para las muestras SBR2-A, SBR3-A y SBR4-A.

6.3 Coeficiente de Fricción monomérico - Efecto del contenido de vinil

El análisis del comportamiento reológico de sistemas poliméricos es de importancia fundamental en los estudios de procesos dinámicos que ocurren durante la transición vítrea. El coeficiente de fricción monomérico, ξ_0 , juega un papel crucial en la dinámica polimérica. Por ejemplo, en la teoría molecular de la viscoelasticidad Doi-Edwards [13], la dinámica de todos los modos de movimiento de la cadena “escala” con el coeficiente de fricción monomérico. Este coeficiente representa la resistencia encontrada por una unidad repetitiva moviéndose a través de su entorno. Sin embargo, según lo discutido en la sección anterior, esperamos que la microestructura de la cadena polimérica y la densidad de *crosslinks* influyan sobre el comportamiento reológico del polímero y, en particular, sobre el coeficiente de fricción monomérico.

Algunos valores del coeficiente de fricción monomérico han sido reportados en la literatura [14], pero no se han efectuado estudios sistemáticos a partir propiedades viscoelásticas y tampoco se ha estudiado la variación de este coeficiente con el nivel de cura. Solo podemos mencionar el trabajo de Klopffer y colaboradores [15] quienes analizan los efectos de la microestructura sobre muestras de polibutadieno sin vulcanizar sobre el coeficiente de fricción.

A partir del valor obtenido para τ_0 de acuerdo al ajuste del espectro mecánico, es posible obtener el coeficiente de fricción monomérico como [9]

$$\xi_0 = \frac{12 k_B T \tau_0}{z^2 l_{st}^2} \tag{VI.2}$$

donde l_{st} es la longitud del segmento estadístico de Kuhn, z es el número de monómeros dentro del segmento estadístico, T la temperatura y k_B la constante de Boltzman. Para SBR se tiene que $l_{st} = 1.09$ nm y $z = 2.7$ [16].

Estamos interesados en estudiar el coeficiente de fricción monomérico a 298 K (25 °C) debido a que la $\tan \delta$ medida a 10 Hz y a una temperatura bastante superior a T_g , demuestra ser la propiedad material significativa que relaciona la energía disipada por ciclo de deformación en un neumático rodante [14].

En la figura 6.10 puede observarse la variación del coeficiente de fricción monomérico calculado a partir del tiempo de relajación para una temperatura de 298K. Es claro que ξ_0 aumenta con el nivel de cura de cada compuesto. Esto indica que el nivel de *crosslinks* vuelve a la red más compacta, afectando el movimiento de pequeños segmentos de la cadena polimérica.

Por otro lado, a grado de cura constante, observamos que el coeficiente de fricción aumenta. Esto se debe al incremento en el contenido de *vinil* de los distintos polímeros. De esta forma, vemos que la microestructura afecta el movimiento monoméricos.

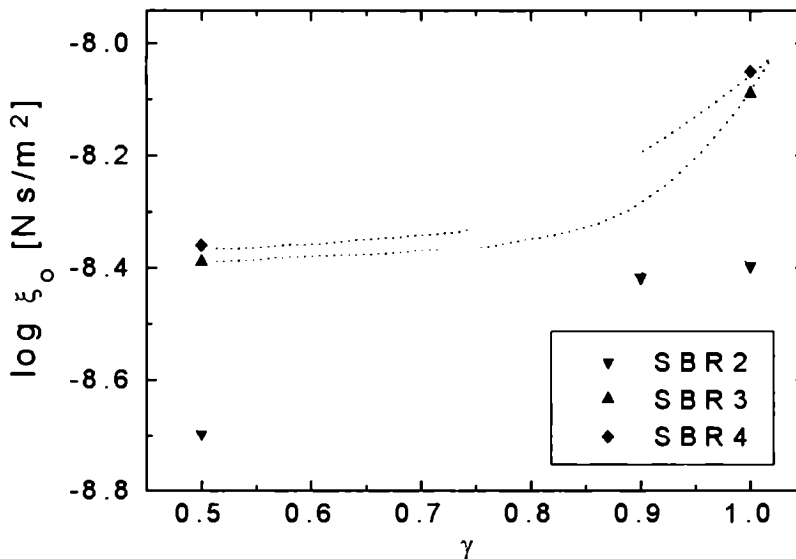


Figura 6.10 Coeficiente de fricción monomérico para las muestras SBR2, SBR3, SBR4.

REFERENCIAS

1. J. A. Deiber, M. B. Peirotti y R.A. Bortolozzi, *J. Elast. and Plastic* **25** (1993), 22.
2. D. A. Hill, *Heat Transfer & Vulcanization of Rubers*; Elsevier, London (1971), p 98
3. J. I. Cunner y R.M. Russell, *Rubber Chem. Technol.* **43** (1970), 1215
4. G. Alliger y I. J. Sjothum, *Vulcanization of Elastomer*, Robert E. Krieger Publishing Company, New York, (1978)
5. Havriliak S. y Negami S. , *J Polym. Sci. Polym. Symp.* **14** (1966) 89
6. J. K. Glatz-Reichenbach, L. J. Sorriero y J. J. Fitzgeral, *Macromolecules* **27** (1994), 1338
7. W. B. Liao y K. C. Cheng, *Polymer*, **39** (1998), 6007
8. W. B. Liao, *Polymer*, **40** (1999) 599
9. J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Willey & Sons, New York, 1980.
10. C.A. Angell, *J. Non-Cryst Solids* **13** (1991), 131
11. C. M. Roland, *Macromolecules* **25** (1992), 7031
12. J. L. White y S. Lee, *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **43** (1990), 482.
13. M. Doi y S.F. Edwards, *J. Chem. Soc. Faraday Trans II* **74** (1978), 1789
14. G. Heinrich, *Prog. Colloid Polym Sci* **90** (1992), 16
15. M. H. Klopffer, L. Bokobza y L. Monnerie, *Polymer* **39** (1998), 3445
16. A. J. Marzocca, *J Appl. Polym. Sci.* **58** (1995), 1839

Capítulo VII

Relajaciones estructurales en Copolímeros de Estireno-Butadieno

La espectroscopía dieléctrica es una herramienta muy útil para caracterizar el comportamiento de sistemas poliméricos debido a que puede revelar fenómenos generales en estos sistemas [1]. Por ejemplo: la caracterización de los movimientos segmentales de una cadena polimérica puede obtenerse en términos de tiempos de relajación y energías de activación a partir de estas mediciones.

A pesar que los copolímeros aleatorios de estireno-butadieno vulcanizados, han sido ampliamente caracterizados en la zona de la transición vítrea utilizando mediciones mecánicas dinámicas [2-3] o dieléctricas [4], muy pocos estudios se han realizado sobre este polímero sin vulcanizar.

En este capítulo se presentan mediciones dieléctricas y mecánicas dinámicas sobre copolímeros de estireno butadieno con diferente composición de unidades 1,2-*cis*, 1,4-*trans*, 1,2-*vinil* y estirenos. Mostraremos que el tiempo de relajación (para la relajación α o relajación vítrea) sigue un comportamiento de Voger-Fulcher-Tavman (VFT).

En las mediciones dieléctricas, otro proceso de relajación aparece a alta frecuencia. Este proceso, la relajación β , muestra un comportamiento tipo Arrhenius. A partir de estos resultados mostraremos que la relajación β es un proceso local.

Por otro lado analizaremos dos muestras con igual microestructura, pero con distinto nivel de cura. De esta manera podemos evaluar si los *crosslinks* presentes en las muestras afectan la relajación secundaria. Las observaciones indican que, para estas redes altamente entrecruzadas, el nivel de cura afecta esta relajación.

La aparición de la relajación β en estos materiales será confirmada por mediciones dinámicas mecánicas para materiales vulcanizados con diferente contenido de vinil. A partir de estas mediciones se estimará, la energía de activación de este proceso.

7.1 Relajaciones Estructurales en copolímeros de Estireno-Butadieno sin vulcanizar. Mediciones de permitividad dieléctrica

Las mediciones dieléctricas fueron realizadas con un equipo Novocontrol (Universidad Tecnológica de Chalmers, Gotteborg, Suecia) que permite medir las constantes dieléctricas, ϵ' y ϵ'' , en función de la frecuencia y para diferentes temperaturas. El rango de frecuencia utilizado fue de 10^{-2} a 10^6 Hz. Cada barrido en frecuencia se realizó en forma isotérmica para temperaturas entre 150 y 280 K manteniendo la temperatura constante con una estabilidad de 0.02 grados. Las muestras utilizadas en este caso son las identificadas como muestra SBR5 y SBR6. Las probetas fueron utilizadas en forma de disco de 30 mm de diámetro y .5 mm de espesor.

La figura 7.1 muestra un conjunto de datos representativos en el dominio de frecuencia para distintas temperatura de la muestra 5 (D709). En esta figura, el espectro de pérdida (ϵ''), revela un típico ejemplo de la dependencia con la temperatura para los polímeros estudiados. A 250 K, la curva de relajación muestra solamente un pico. A partir de la figura 7.1 vemos que, el ancho de este pico, disminuye con el aumento de la temperatura. Cuando la temperatura decrece, (ver por ejemplo la curva a 230K), sobre el lado de alta frecuencia del pico de ϵ'' , se nota la aparición de un pico secundario. Dos procesos de relajación bien separados, pueden distinguirse a 220 K. Finalmente, a 180K observamos solamente el pico secundario en nuestra ventana de medición. Los datos medidos para otras temperaturas, para las muestras 5 y 6, pueden verse en el apéndice 3.

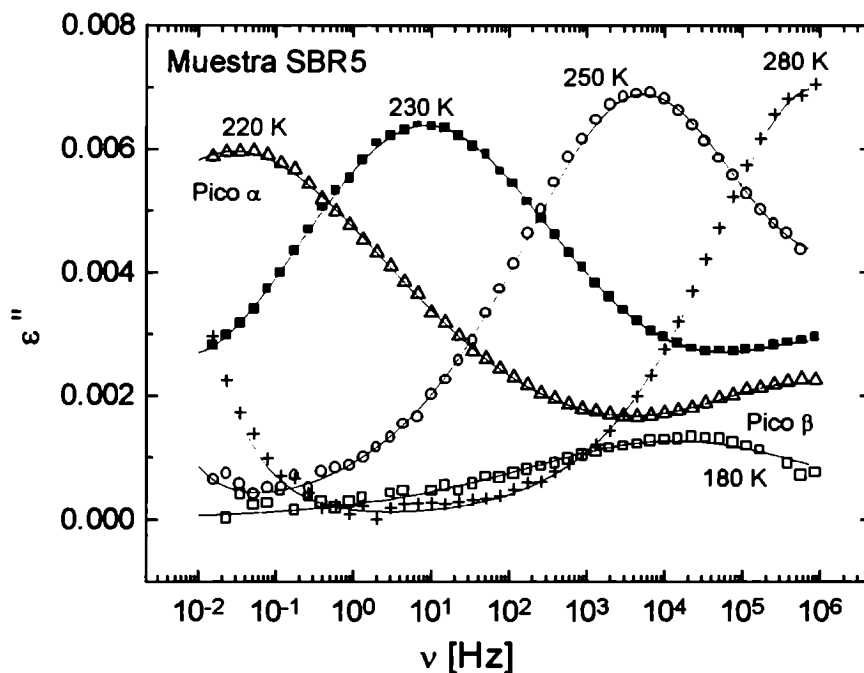


Figura 7.1 Espectro de pérdida para la muestra SBR5. Las líneas llenas corresponden al ajuste realizado con la ecuación (VII.1)

Como ya hemos dicho, los datos muestran dos máximos, el primero relacionado con la relajación α (ver curva a 220 K) y el segundo, un pico más pequeño visible en la zona de alta frecuencia, que relacionamos con la relajación β en estos copolímeros.

Ajuste de los datos dieléctricos

Con el objetivo de cuantificar las diferentes contribuciones a la función dieléctrica, describimos la relajación α por la función Havriliak-Negami (HN) [5]

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau_{HN})^\alpha]^\beta} \tag{VII.1}$$

donde ϵ_∞ y ϵ_0 son los valores los límites de la parte real de la función dieléctrica para frecuencia ∞ y 0 respectivamente, τ_{HN} es el tiempo medio de relajación y ω es la frecuencia angular. En la ecuación (VII.1) α y β son parámetros de ajuste ($0 < \alpha, \beta \leq 1$).

Por otro lado, la relajación β fue descrita por la función simétrica *Cole-Cole* [6]. La función *Cole-Cole* (CC) es un caso especial de la ecuación (VII.1) con $\beta = 1$. Más información sobre estas funciones puede verse en el capítulo 3 de esta tesis.

Con la finalidad de caracterizar los dos procesos de relajación, los picos de pérdida medidos, fueron ajustados por la suma de la parte imaginaria de las funciones CC y HN. En la figura 7.2 se muestran, a modo de ejemplo, el ajuste obtenido, en línea sólida, a una temperatura.

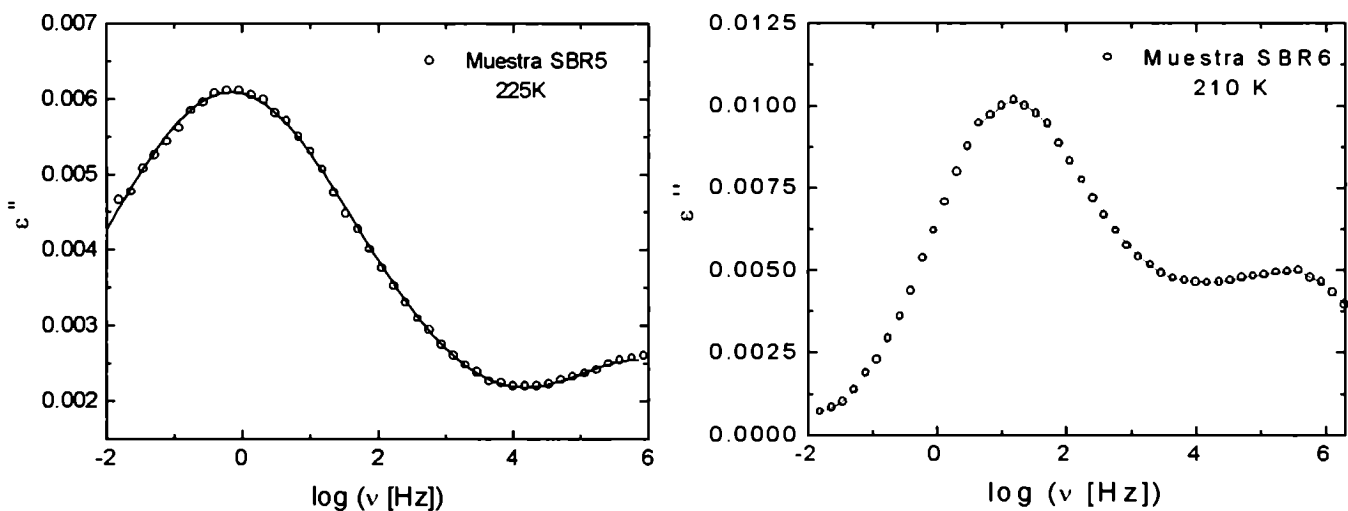


Figura 7.2 Espectro de relajación dieléctrico para las muestras 1 y 2 a una temperatura de 225 K y 210 K respectivamente.

Relajación α

El análisis de la relajación α revela los siguientes resultados:

1) A partir del ajuste se calculó la dependencia con la temperatura de los tiempos de relajación, τ_α . Estos tiempos de relajación se muestran en la figura 7.3. El tiempo de relajación sigue un comportamiento *no-Arrhenius*, el cual es normalmente descrito por la ecuación de *Volger-Fulcher-Tavman* (VFT)

$$\tau_\alpha = \tau_o \exp\left(\frac{DT_o}{T - T_o}\right) \tag{VII.2}$$

donde D es una medida de la fragilidad definida por Angell [7]. La extrapolación de esta fórmula a los tiempos de relajación grandes (por ejemplo 100s) nos da una estimación dieléctrica de la temperatura de transición vítrea. Estos resultados, así como los parámetros de la ecuación (VII.2) se pueden observar en la tabla 7.1.

| Muestra | D | T_o | $\log(\tau_o)$ | $T_{g,100s}(K)$ |
|---------|---------------|-----------------|-------------------|-----------------|
| SBR 5 | 4.2 ± 0.5 | 189.9 ± 2.0 | -10.42 ± 0.41 | 218 |
| SBR 6 | 9.0 ± 0.7 | 155.5 ± 2.0 | -12.92 ± 0.40 | 196 |

Tabla 7.1. Resultados del ajuste para la relajación α para las muestras 5 y 6.

2) Por otro lado, las muestras investigadas sólo presentan una relajación α . Este resultado difiere del lo obtenido para copolímeros de dos bloques (*di-block*) [8], para quienes se distinguen dos relajaciones principales. Este resultado sugiere que los copolímeros aleatorios usados en este trabajo son lo suficientemente homogéneos sobre la longitud de escala de la relajación α .

3) No hay suficientes datos para analizar la variación del parámetro D . Pensamos que este parámetro está fuertemente relacionado con el contenido de *vinil* pero es necesario realizar más experiencias para dilucidar este punto.

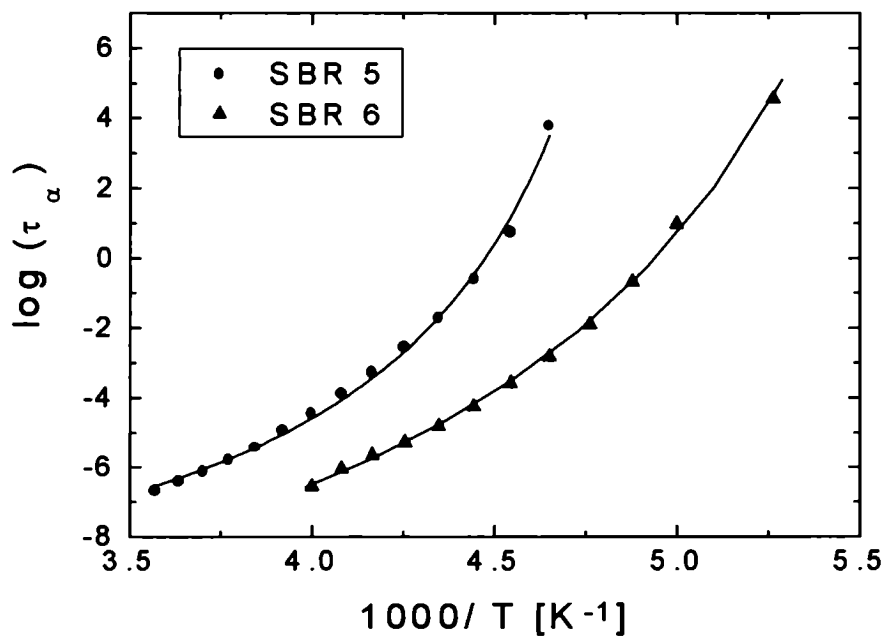


Figura 7.3 Tiempos de relajación en función de $1000/T$. La línea sólida representa el ajuste por la ecuación VFT

Relajación β

Ya hemos dicho que nuestras mediciones dieléctricas, para este copolímero, muestran la presencia de una relajación secundaria, β . Esta relajación es mucho más débil que la relajación α . Para altas temperaturas o cercanas a T_g , es casi imposible separar ambos procesos. Por esto, analizaremos el espectro β a bajas temperaturas, donde la relajación α está fuera de la ventana de medición y por lo tanto la influencia de la relajación α sobre la relajación β es menor.

La figura 7.4 muestra el espectro β , a una temperatura de 180 K, para ambas muestras. Como ya hemos dicho, dado que los datos para esta relajación presentan una forma simétrica, cada espectro fue ajustado por una función *Cole-Cole* [6]. A pesar de la baja intensidad de este proceso, es posible analizar la dependencia del ancho del espectro con la temperatura. En la figura 7.5 se muestra el parámetro α en función de la temperatura de medición. El ancho aumenta ligeramente con la temperatura.

Por otro lado, en la figura 7.6 mostramos la relajación β para la muestra SBR6 para diferentes temperaturas. Es claro que la amplitud de esta relajación aumenta con la temperatura. Este aumento se observa normalmente para la relajación de diversos materiales [9] y puede deberse al aumento en la amplitud de los movimientos de los dipolos cuando se dispone de más volumen libre.

A partir del ajuste es posible obtener el tiempo de relajación, τ_β . En la figura 7.7 podemos ver que este tiempo de relajación muestra un comportamiento tipo *Arrhenius*, en contraposición de las características no-*Arrhenius* para la relajación α . De esta forma, los tiempos de relajación varían según la ecuación

$$\log(\tau_\beta) = \log(\tau_o) + 0.4343 \frac{\Delta H}{kT} \quad (\text{VII.3})$$

donde ΔH es la energía de activación aparente del proceso, k la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta y τ_o un factor pre-exponencial.

Por lo tanto, a partir de las pendientes de las líneas de la figura 7.7, podemos obtener la energía de activación para cada proceso. Estos resultados son: (7.9 ± 0.2) y (8.1 ± 0.2) Kcal/mol para las muestras 5 y 6 respectivamente.

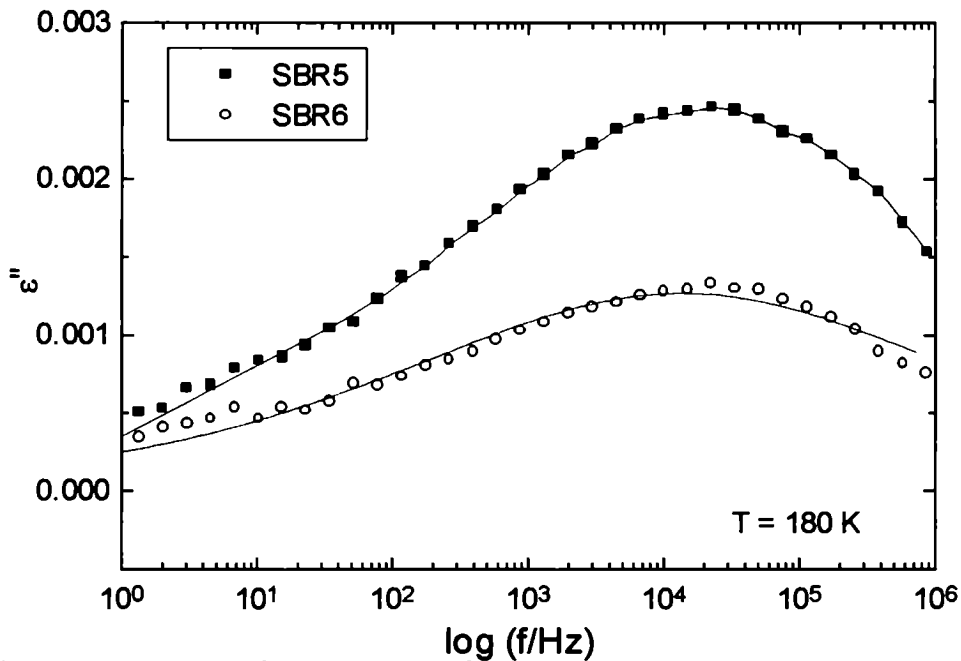


Figura 7.4 Espectro dieléctrico para las muestras 5 y 6 a una temperatura de 180K. La línea llena representa el ajuste obtenido por la parte imaginaria de la ecuación (VII.1)

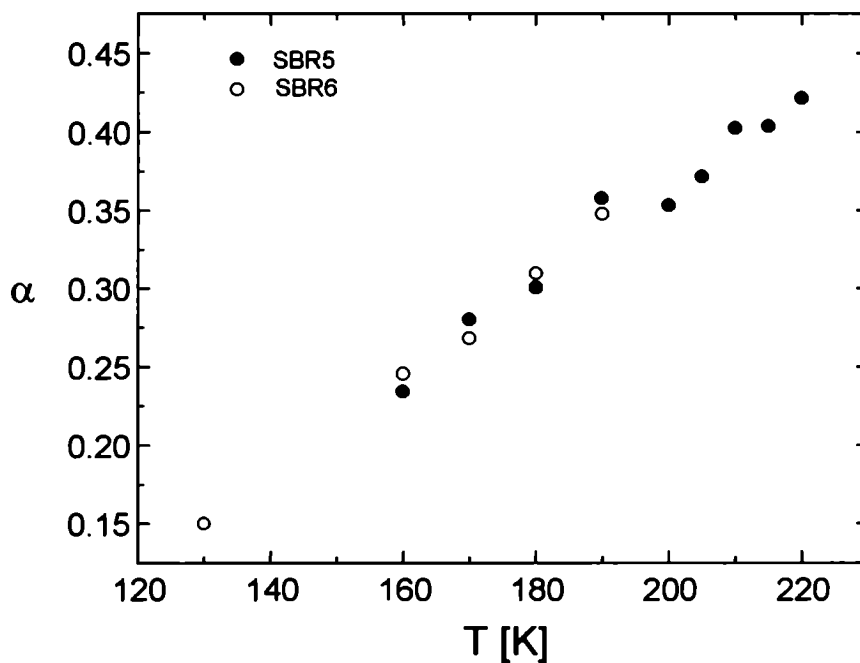


Figura 7.5 Variación de α con la temperatura de medición.

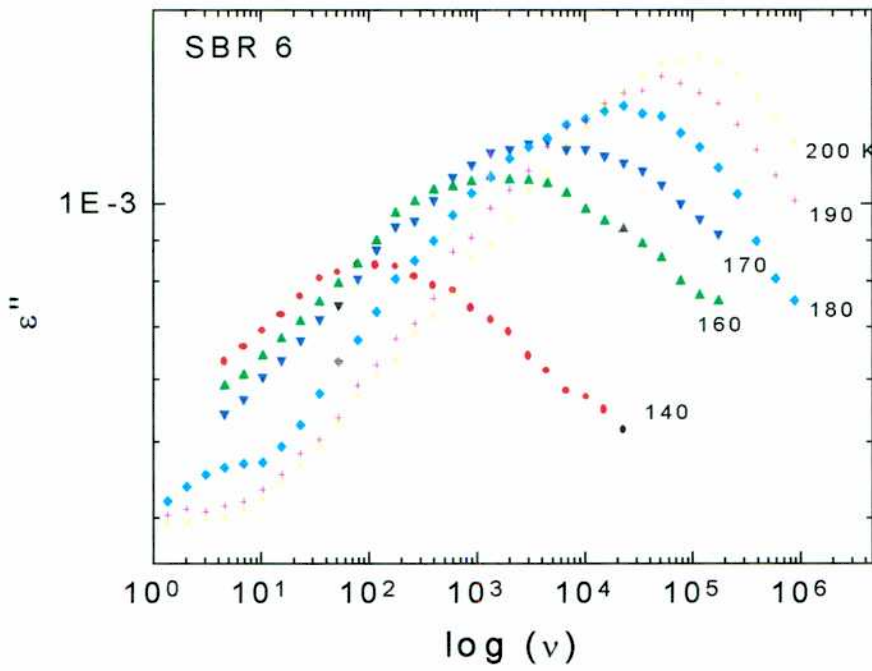


Figura 7.6 Espectro dieléctrico en función de la frecuencia para diferentes temperaturas.

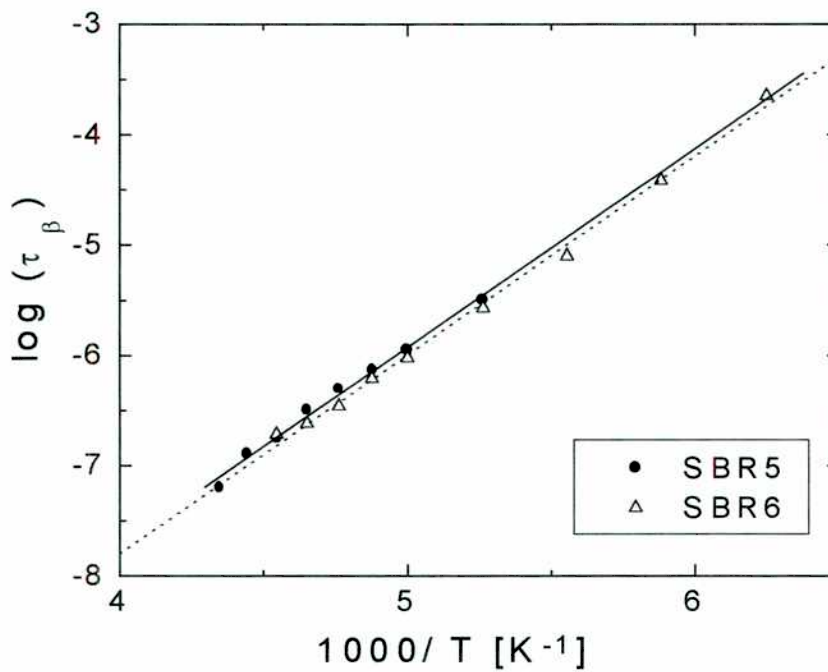


Figura 7.7 Tiempos de relajación, τ_{β} , para las muestras 5 y 6.

Relajación β - Tiempos de relajación y Comparación con Polibutadieno

La finalidad de ese trabajo es conocer si es posible identificar la relajación β con la reorientación local de una subunidad de la molécula.

Una molécula de estireno-butadieno contiene cuatro grupos laterales que pueden contribuir al pico de pérdida secundario. Estos son los grupos *vinil*, *cis*, *trans* y estirenos. Sin embargo, el grupo *trans* no presenta momento dipolar y por esto no contribuye a la pérdida dieléctrica. Por otro lado, es conocido que las unidades *cis* y *vinil*, presentan el mismo momento dipolar (1-buteno y *cis*-2-buteno tiene un momento dipolar de aproximadamente 0.3 D) y este momento es mayor que el momento dipolar del estireno [10]. Por lo tanto es razonable inferir que las unidades *cis* y *vinil* son las que contribuirán a la pérdida dieléctrica.

Por otro lado, la molécula aleatoria de polibutadieno presenta grandes similitudes con el copolímero de estireno-butadieno, ya que solo difieren en la presencia de estirenos. La molécula de polibutadieno fue estudiada por diferentes técnicas tales como espectroscopía dieléctrica [11-12], *light scattering* [13] y Resonancia magnética nuclear [14]. Los resultados, a partir de las mediciones dieléctricas, para esta molécula muestran que:

- 1) En el espectro dieléctrico del polibutadieno aleatorio, aparecen dos picos. Ellos fueron asociados a las relajaciones α y β [11-13].
- 2) El pico α es descrito por medio de las funciones HN en el dominio de frecuencia. El tiempo de relajación, τ_α , sigue un comportamiento VFT. La principal influencia de τ_α es el contenido de *vinil* [11].
- 3) La evolución con la temperatura del pico de pérdida secundario, sigue un comportamiento tipo *Arrhenius* [11-12]. El origen molecular del pico β para polibutadieno, aún no está claro en la literatura. Algunos autores han relacionado el origen de este pico con movimientos de grupos laterales en el esqueleto polimérico [11], mientras otros autores concluyen que la relajación β es independiente del cambio de microestructura y que ella es una propiedad intrínseca del estado vítreo [1].

Debido a la similitud que presentan ambas moléculas, es interesante comparar los tiempos de relajación, τ_β , de ambos materiales. En la figura 7.8 incluimos datos de tiempo de

relajación para polibutadieno no vulcanizado de bajo contenido de *vinil* (como las muestras estudiadas aquí) de otras referencias: *scattering* de neutrones (Δ , Ref. 15) y mediciones dieléctricas (\times , Ref 11, o Ref.16). La similitud en temperatura y pendiente para todos los resultados confirman que, el entorno molecular visto por el monómero en un copolímero aleatorio de estireno-butadieno debe ser casi idéntico al entorno visto por el monómero en el polibutadieno. Este resultado muestra que la relajación β es un proceso muy local que está influenciado por el entorno local de cada unidad monomérica sin fuerte interacción entre grupos vecinos. Además el contenido de estirenos da una contribución muy baja a este proceso.

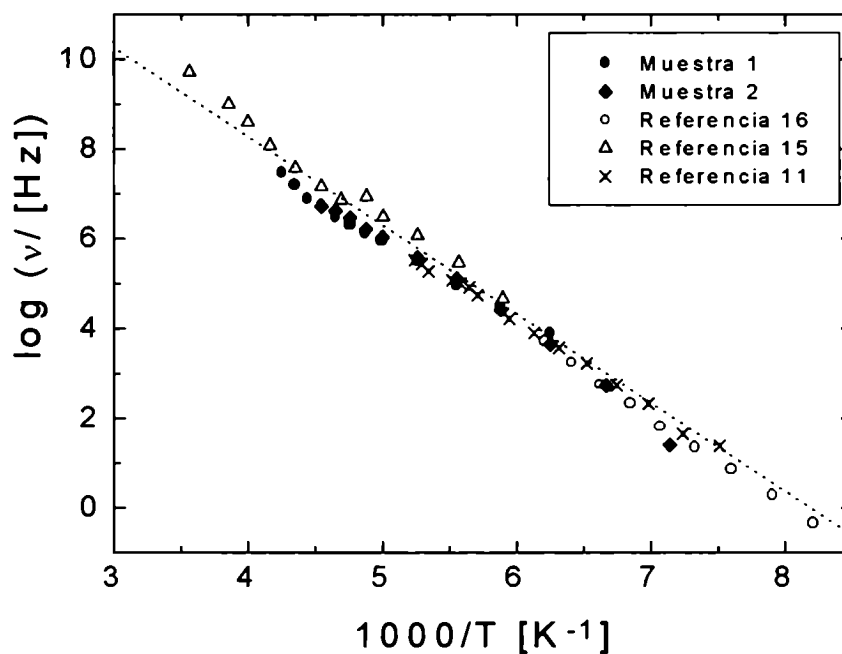


Figura 7.8 Tiempos de relajación para SBR y polibutadieno

7.2 Relajación β en copolímeros de Estireno-Butadieno vulcanizados. Influencia del nivel de cura

Con la finalidad de analizar si la presencia de *crosslink* influye sobre la relajación β , analizamos dos muestras vulcanizadas a tiempos de cura diferentes. Se trata de las muestras identificadas con SBR1-A y SBR1-D.

Sobre estas muestras, se midieron las propiedades dieléctricas con el mismo método y equipo mencionado en la sección 7.1. En la figura 7.9 mostramos los resultados obtenidos en función de la frecuencia para distintas temperaturas.

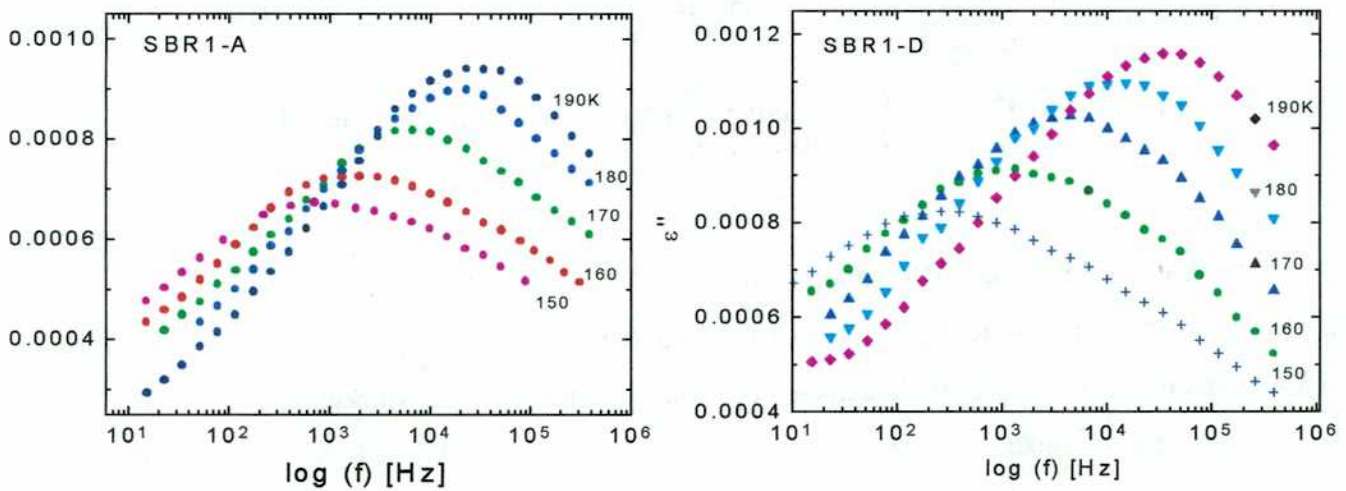


Figura 7.9 Relajación β . Espectro dieléctrico en función de la frecuencia

Estos espectros fueron descritos por la ecuación Cole-Cole de igual modo a lo descrito en la sección anterior.

Analizando los tiempos de relajación, obtenidos a partir del ajuste, obtenemos el resultado que se muestra en la figura 7.10.

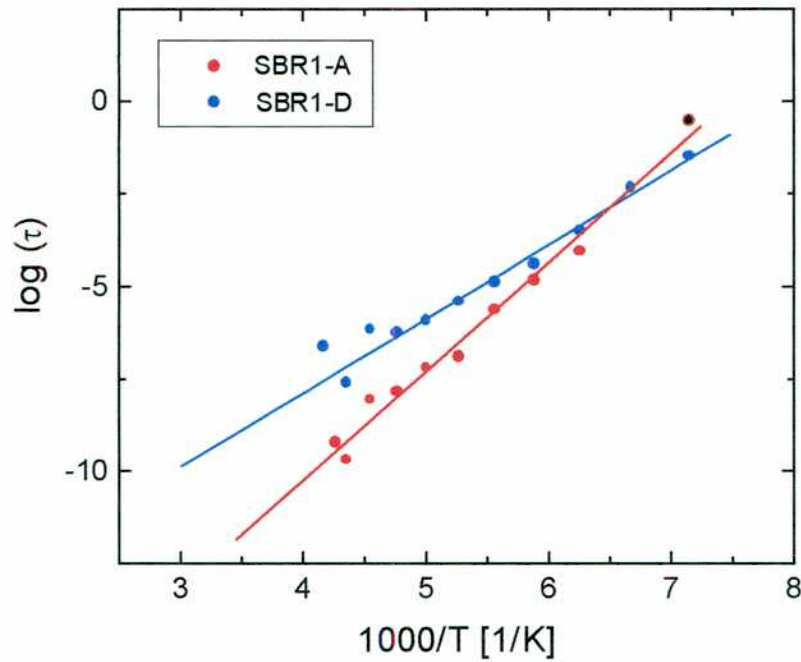


Figura 7.10 Tiempos de relajación correspondientes a la relajación β para las muestras SBR1-A y SBR1-D.

Este gráfico indica que los tiempos de relajación siguen una relación de *Arrhenius*, con una energía de activación de 12.1 ± 0.6 y 9.4 ± 0.3 respectivamente para las muestras SBR1-A y SBR1-D. Notemos que la energía de activación, cuando la muestra está vulcanizada es mayor que en el caso sin vulcanizar. Esto es consistente con la idea de que, en la red *crosslinkada*, la energía para mover una pequeña sección de la cadena debe ser mayor. Sin embargo la energía de activación es menor en el caso de la muestra más vulcanizada (SBR1-D). Este fenómeno puede estar relacionado con elementos de la formulación que aún no han reaccionado. En la muestra menos curada hay, por ejemplo, azufre libre que está ocupando volumen y con ello el volumen libre disponible es menor en la muestra menos vulcanizada y por esto la energía de activación es mayor. No obstante deben realizarse más análisis para explicar este comportamiento.

7.3 Relaciones mecánicas dinámicas en compuestos de estireno-butadieno vulcanizados. Variación de la microestructura.

Con el objetivo de caracterizar las relajaciones principal y secundaria en estos copolímeros se realizaron ensayos mecánicos dinámicos en materiales vulcanizados. Se

analizaron 3 muestras vulcanizadas (identificadas como SBR2-D, SBR3-D y SBR4-D) a su óptimo tiempo de cura según se describió en la sección 6.1

Lo que se pretende con estas mediciones es confirmar la presencia de la relajación β en estos copolímeros.

La tangente de pérdida ($\tan \delta$) fue medida en un péndulo de torsión de oscilaciones forzadas sub-resonante que posee el Laboratorio de Fricción Interna del Centro Atómico Bariloche. Las muestras fueron mantenidas en atmósfera de He a 0.2 Torr durante toda la medición. La amplitud de deformación, ε_0 , utilizada fue de $5 \cdot 10^{-5}$ constante durante cada test. Este valor de deformación garantiza el comportamiento viscoelástico lineal.

Se realizaron dos tipos de mediciones. Primero se midió la $\tan \delta$ a frecuencia constante de 1 Hz con una rampa de temperatura de 0.25K/min en el rango de 80 a 260K con la finalidad de conocer a que temperatura se presenta la relajación secundaria. Luego, $\tan \delta$ fue evaluada dentro del rango de temperatura de 80 a 160K a frecuencias entre 1 a 30 Hz.

La figura 7.11 muestra el gráfico de $\tan \delta$ para las cuatro muestras estudiadas como función de la temperatura a una frecuencia de 1Hz. A partir de esta figura es posible observar un pico muy alto asociado a la relajación principal (α) y cuya posición se relaciona con la temperatura de transición vítrea, T_g , del compuesto. Además a bajas temperaturas aparece la transición secundaria para estos compuestos.

De la figura 7.11 podemos estimar la temperatura de transición vítrea, T_g , y la temperatura T_β para los cuatro materiales. Los valores obtenidos se encuentran en la tabla 7.2

| <i>Muestra</i> | T_g [K] | T_β [K] | ΔH [Kcal/mol] |
|----------------|-------------|---------------|-----------------------|
| SBR2 – D | 237 ± 1 | 127 ± 1 | 9.0 ± 0.2 |
| SBR3 – D | 264 ± 1 | 114 ± 1 | 7.3 ± 0.2 |
| SBR4 – D | 266 ± 1 | 112 ± 1 | 5.8 ± 0.2 |

Tabla 7.2 Temperatura de transición vítrea, T_g , temperatura de transición secundaria, T_β y energía de activación calculadas a partir de mediciones mecánicas.

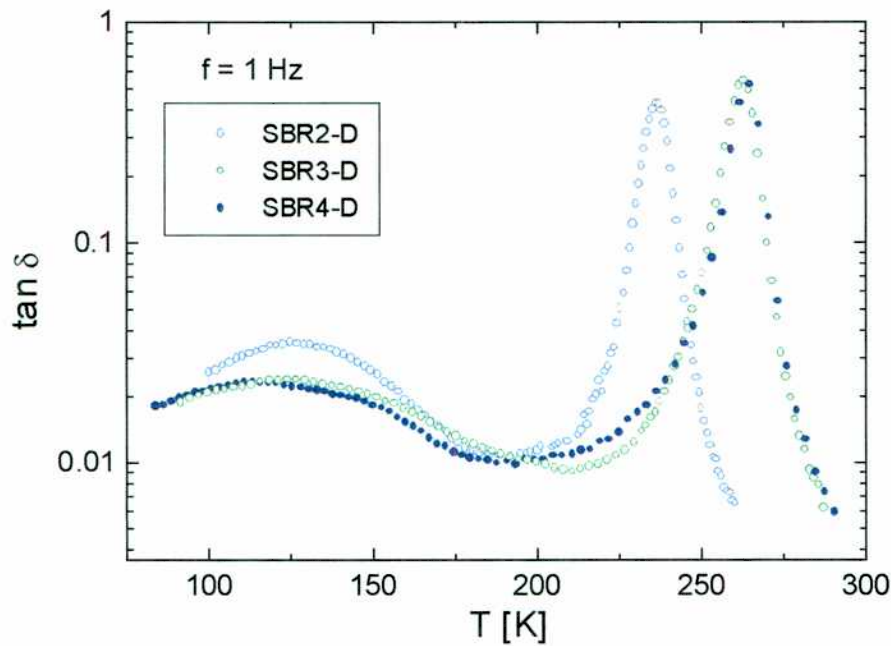


Figura 7.11 Tangente de pérdida ($\tan \delta$) en función de la temperatura para una frecuencia de 1 Hz .

En la figura 7.12 se muestran los datos medidos para la transición secundaria a diferentes frecuencias. A partir de estas mediciones es posible comparar los tiempos de relajación para todos los materiales. Es claro que con el aumento de la frecuencia del ensayo el máximo del pico β se desplaza hacia temperaturas más altas. En la figura 7.13 mostramos el gráfico de $\log(v_p)$ en función de $1000/T$. Al igual que en las mediciones dieléctricas, podemos expresar la dependencia de $\log(v_p)$ en función de la inversa de la temperatura en la forma Arrhenius

$$\log(v_p) = \log(v_o) - 0.4343 \frac{\Delta H}{k T}$$

Los valores de energía de activación para este proceso se encuentran en la tabla 7.2

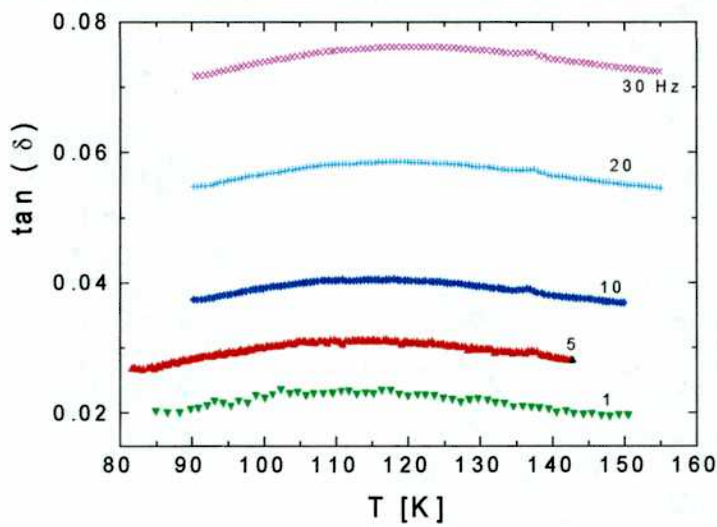
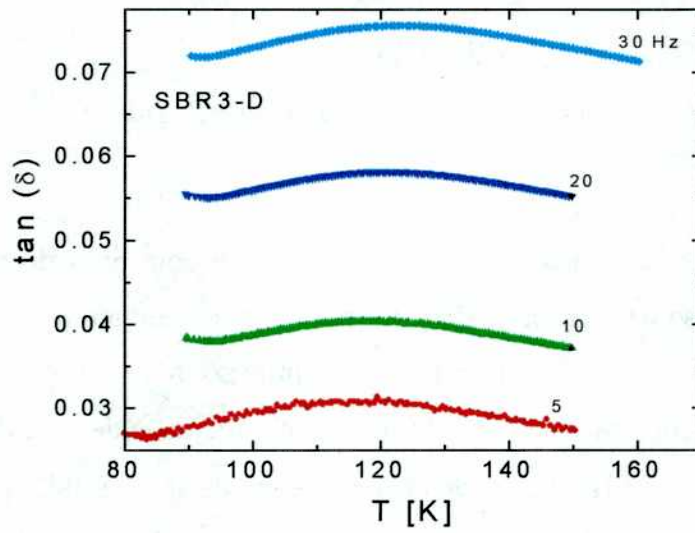
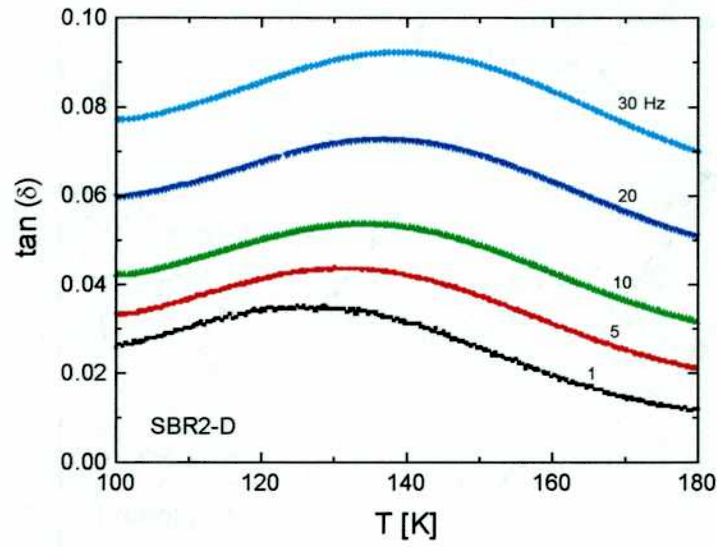


Figura 7.12 Tangente de pérdida en función de la temperatura para frecuencias entre 1 y 30 Hz

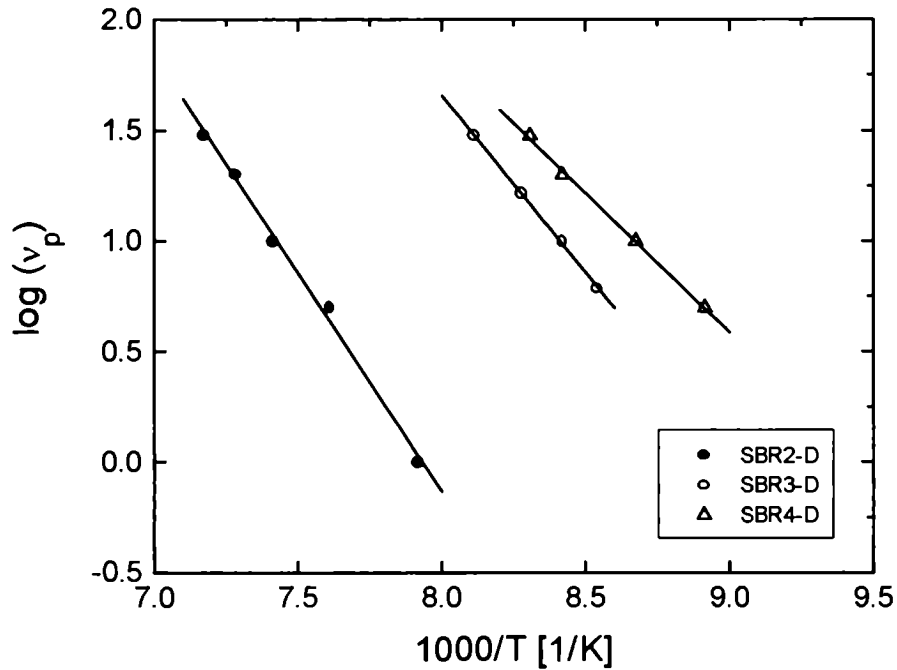


Figura 7.13 Frecuencia del máximo en función de $1000/T$.

A partir de este gráfico podemos ver que al aumentar el contenido de *vinil* en las muestras, obtenemos un proceso de relajación secundario de diferente origen al encontrado en las muestras de bajo contenido de *vinil*. Es posible que este proceso de relajación provenga de dos relajaciones separadas tal como ha sido observado para el proceso β del PMMA [17]. Es decir, el origen de la relajación β en la muestra de bajo contenido de *vinil* (SBR2-D) se origina en la reorientación de los grupos *cis*, mientras que para altos contenidos de *vinil*, se origina en la reorientación de estos últimos grupos.

REFERENCIAS

1. N. G. McCrum, B.E. Read y G. Williams, *Anelastic and Dielectric effects in polymeric solids*, Willey, London, (1967)
2. A.H. Jorgensen, L. A. Chandler y E. A. Collins, *Rubber Chem. Technol.*, **46** (1973) 1087
3. A. A. Mansour, S. El-Sabagh y A.A. Yehia, *J. Elastomers Plast.* **26** (1994) 367
4. E. Catsiff y A.V. Tobolsky, *J. Appl. Phys.* **25** (1954), 1092
5. S. Havriliak y S. Negami, *J. Polym. Sci. Part C* **14** (1966), 99
6. R.H. Cole y K.S. Cole, *J. Chem. Phys.* **10** (1942), 98
7. C.A. Angell, *J. Non-Cryst Solids* **13** (1991), 131
8. X. Quan, G.E. Johnson, E.W. Anderson y F.S. Bates, *Macromolecules* **22** (1989), 2451
9. G. Aylward y T. Findlay, *Chemical Data*, Wiley, Australia (1998).
10. R. Bergman, F. Alvarez, A. Alegria y J. Colmenero, *J. of Chem. Physics* **109** (1998), 7546.
11. A. Hofmann, A. Alegria, C. Colmenero, L. Willner, E. Buscaglia y N. Hadjichristidis *Macromolecules* **29** (1996), 129
12. R. Zorn, F.I. Mopsik, G.B. McKenna, L. Willner y D. Richter, *J. Chem. Phys.* **107** (1997), 3645
13. D. Fioretto, L. Palmieri, G. Socino y L. Verdini, *Physical Review B* **50** (1994), 605
14. M. Krajewski-Bertrand y F. Lauprete, *Macromolecules* **29** (1996), 7616
15. D. Richter, R. Zorn, B. Farago, B. Frick y L.J. Fetters, *Phys. Rev. Lett.* **68**, (1992) 71
16. R. D. Deegan y S. R. Nagel, *Phys. Rev. B* **52** (1995), 5653
17. Y. J. Ishida, *J. Polym.Sci. Part B* **5** (1967), 745.

Capítulo VIII

Volumen Libre en Copolímeros de Estireno-Butadieno

Las nuevas teorías acerca de las distintas características de los materiales poliméricos, tales como la viscosidad y las propiedades mecánicas, están basadas sobre la teoría del volumen libre. La determinación experimental de los agujeros microscópicos de volumen libre, es de gran importancia tanto para el análisis teórico del comportamiento de polímeros como para aplicaciones prácticas tales como el desarrollo de polímeros con propiedades controladas. De hecho, no existe una definición inequívoca del volumen libre. Esto no solo implica que no es fácil definir el volumen libre cuantitativamente sino que es difícil evaluarlo experimentalmente. En este capítulo discutiremos como evaluar el volumen libre a partir de dos técnicas experimentales: mediciones mecánicas dinámicas y a partir de aniquilación de positrones.

Mediante el modelo de Williams, Landel y Ferry y el factor de corrimiento en frecuencia se determinó la fracción de volumen libre en función del tiempo de cura para un copolímero de estireno-butadieno.

Sobre las mismas muestras se realizaron ensayos de aniquilación de positrones. A partir de estas mediciones se calculó la fracción de volumen libre y se compararon los resultados con los obtenidos a partir de las mediciones dinámicas. Se encontró una correlación entre ambos resultados, indicando que la fracción de volumen libre aumenta a medida que avanza la reacción de cura.

8.1 Volumen libre – Variación con el avance de la reacción de cura

Muchas de las propiedades de los líquidos, sean estos poliméricos o no, demuestran la presencia de una proporción importante de volumen libre dentro de la muestra. Este volumen libre puede estar formado por huecos del orden de las dimensiones moleculares (monoméricas) o por pequeños huecos debidos a irregularidades de empaquetamiento. Una forma de determinar la fracción de volumen libre es por medio del factor de desplazamiento, a_T , evaluado a partir del análisis de la dependencia del módulo de almacenamiento con la frecuencia y temperatura aplicando la relación WLF [2]. Si bien durante mucho tiempo la fracción de volumen libre por gramo, v_f , permaneció como un concepto semicuantitativo pobremente definido, con el desarrollo de la técnica de espectroscopía de aniquilación de positrones (PALS), en los últimos años, este concepto ha cobrado importancia [1, 3-6]. Esta técnica presenta la ventaja de realizar una única medición directa a partir de la cual se puede calcular el volumen libre.

En estas secciones evaluaremos la variación del volumen libre de acuerdo al avance de la reacción de cura. Determinaremos esta variación por medio de ambas técnicas con la finalidad de establecer el uso de la espectroscopía por aniquilación de positrones para el cálculo del volumen libre.

8.1.1 Curva maestra para un copolímero de estireno-butadieno a diferentes tiempos de cura

Es conocido que, cuando aumenta el nivel de cura en elastómeros vulcanizados con azufre, la respuesta mecánica dinámica (estimada por medio de la variación del módulo dinámico con la frecuencia) muestra un desplazamiento de la zona de transición a bajas frecuencias [7-9]. En el caso de caucho natural vulcanizado este desplazamiento se debe, principalmente, a la presencia de reacciones laterales y también al aumento en la densidad de *crosslinks* [10-12]. La consecuencia directa de este comportamiento es el impedimento de la movilidad de la cadena y el ensanchamiento de las curvas de relajación mecánicas [13-14]. Este hecho se asocia a la variación del volumen libre de estos sistemas [14].

En las figuras 8.2 a 8.4 se presentan los datos experimentales de tangente de pérdida ($\tan \delta$) y módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura para SBR-1502 a diferentes frecuencias. Los datos corresponden a un tiempo de cura de 12, 15, 18 y 31 min respectivamente para las muestras SBR1-A, SBR1-B, SBR1-C y SBR1-D. Las mediciones fueron realizadas en un equipo Metravib en el rango de frecuencias de 5 a 80 Hz y para temperaturas entre 200-300 K con una rampa de calentamiento de 5 K/min. Los ensayos fueron realizados en el modo tensión-compresión con una amplitud de desplazamiento fija de $2 \mu\text{m}$ para asegurar el rango viscoelástico lineal. Las muestras utilizadas fueron cintas de $19 \times 5 \times 2$ mm.

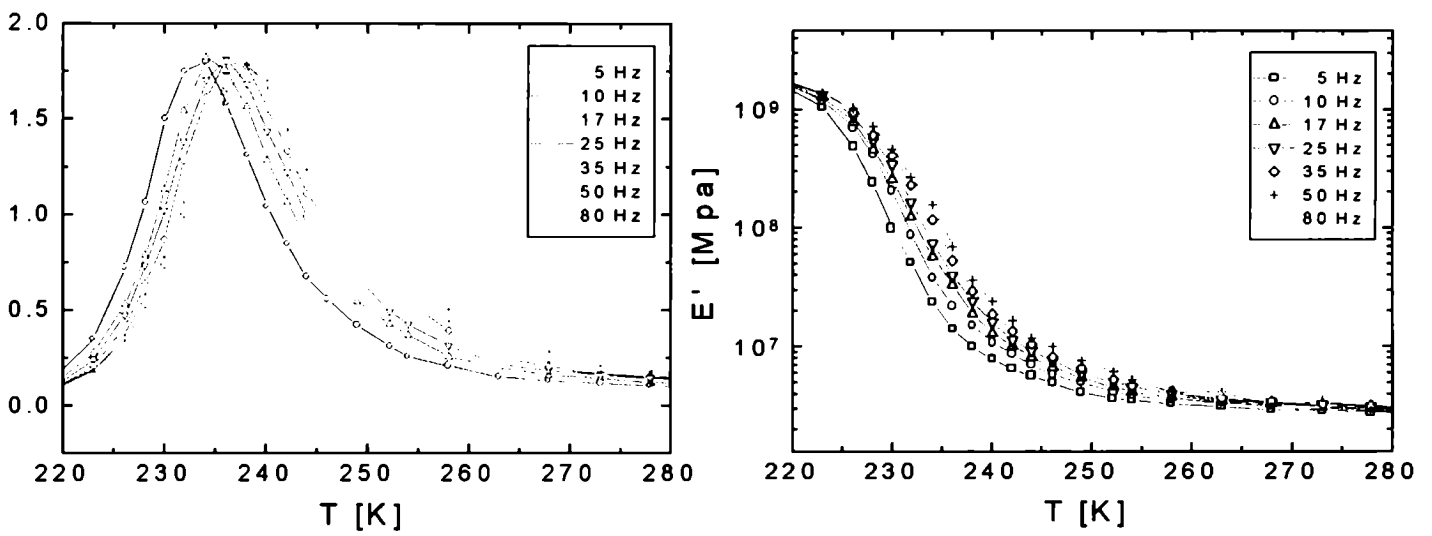


Figura 8.2 Tangente de Pérdida ($\tan \delta$) y Módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura y para diferentes frecuencias de la muestra SBR1-A.

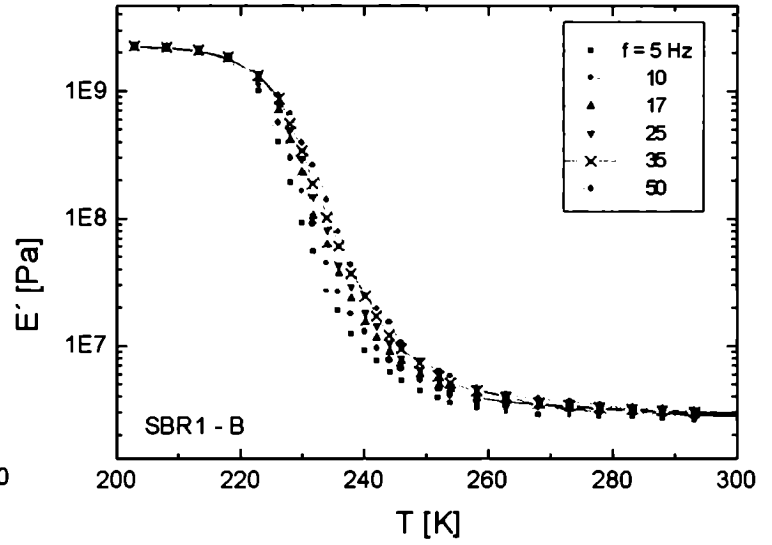
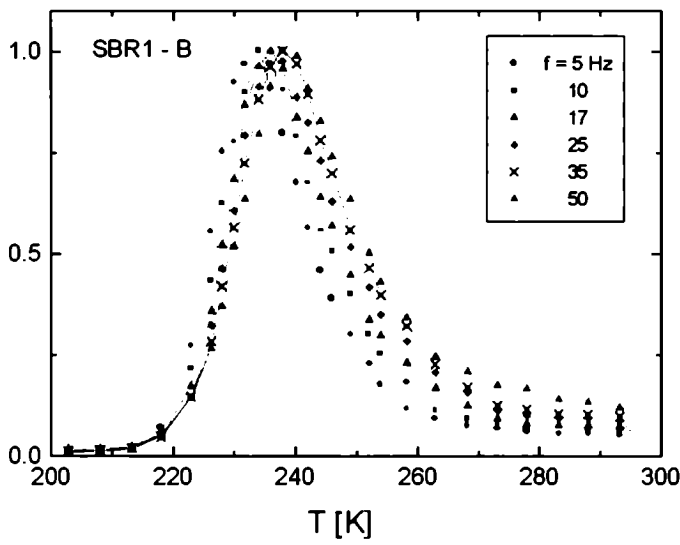


Figura 8.3 Tangente de Pérdida ($\tan \delta$) y Módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura y para diferentes frecuencias de la muestra SBR1-B.

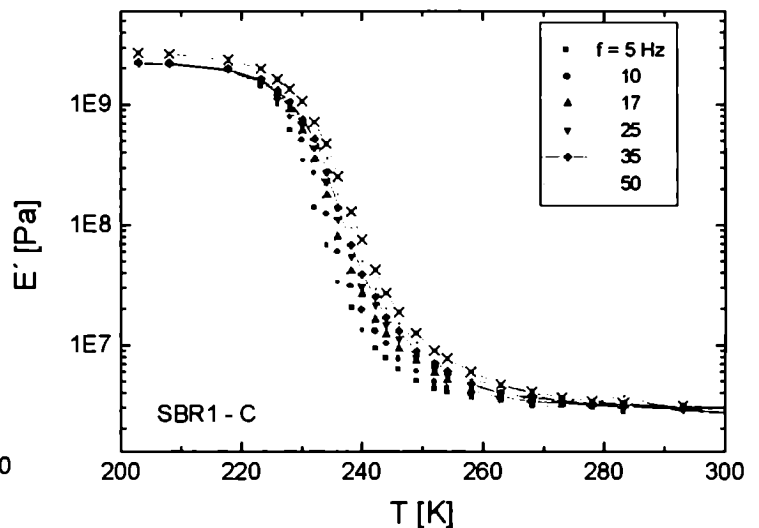
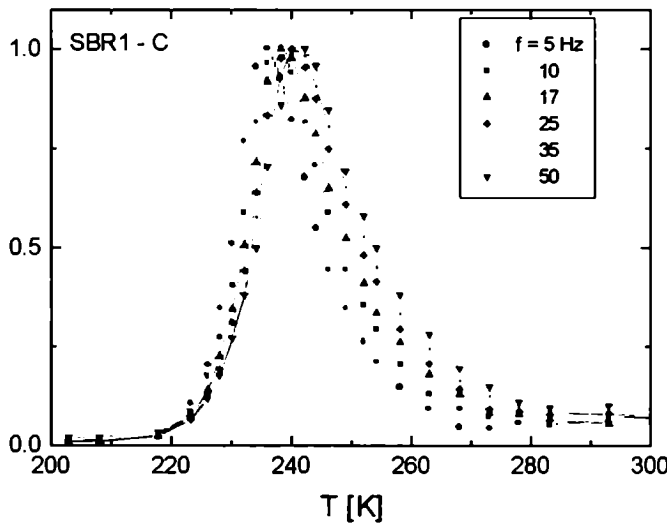


Figura 8.4 Tangente de Pérdida ($\tan \delta$) y Módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura y para diferentes frecuencias de la muestra SBR1-C.

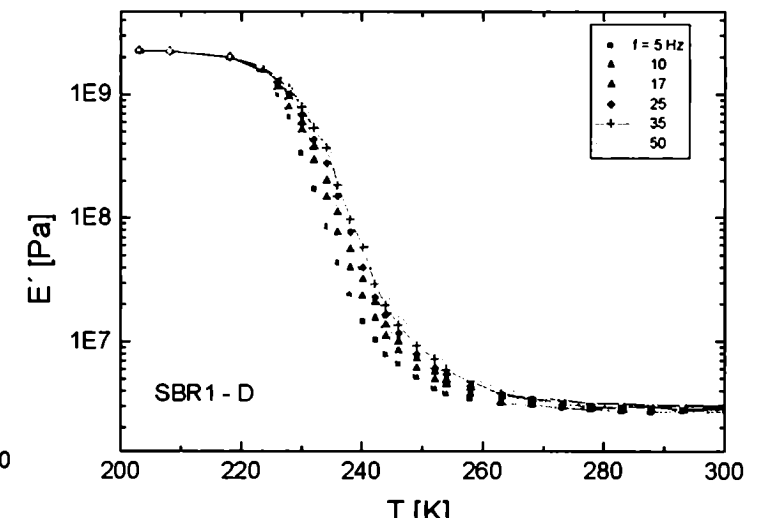
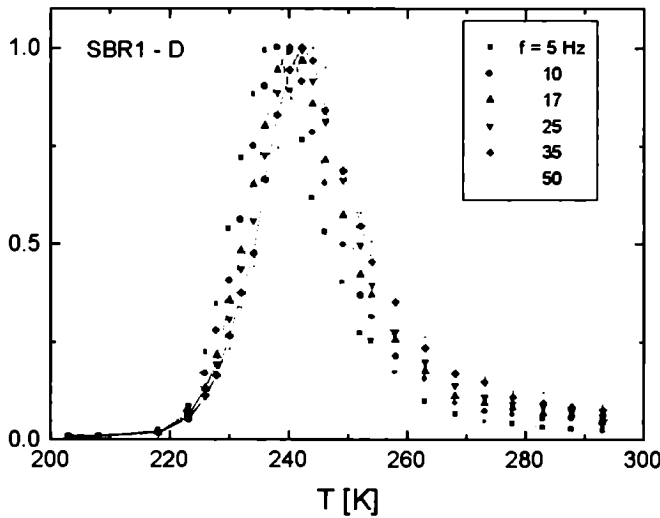


Figura 8.5 Tangente de Pérdida ($\tan \delta$) y Módulo de almacenamiento (E') en función de la temperatura y para diferentes frecuencias de la muestra SBR1-D.

Mediante el principio de superposición tiempo-temperatura [2], se determinaron las curvas maestras a partir de estos datos experimentales para todos los tiempos de cura. Primero se determinaron las curvas maestras correspondientes los módulos de almacenamiento y pérdida y finalmente se calculó la curva correspondiente a la tangente de pérdida.

Williams, Landel y Ferry [15] han propuesto una ecuación empírica que describe la dependencia con la temperatura de los tiempos de relajación en la región de la transición vítrea. Esta ecuación, conocida como WLF, puede expresarse como

$$\log a_T = -\frac{C_1^0 (T - T_0)}{C_2^0 + T - T_0} \quad (\text{VIII.1})$$

donde T es la temperatura absoluta, T_0 una temperatura arbitraria de referencia y C_1^0 y C_2^0 son dos constantes independientes de la temperatura. A partir de la superposición se encontró el factor de desplazamiento en frecuencia a_T y mediante la ecuación de Williams, Landel y Ferry (WLF), se obtuvieron los coeficientes de traslación c_1 y c_2 . En la tabla 8.3 se muestran las constantes obtenidas a partir del ajuste para todas las muestras y en la figura 8.6 se pueden observar los resultados experimentales para a_T y el ajuste mediante la ecuación WLF para la muestra SBR1-A. Similares resultados se obtuvieron para todas las muestras.

La superposición se realizó a una temperatura de referencia de $T_0 = 236, 234, 236$ y 238.1K para las muestras SBR1-A, SBR1-B, SBR1-C y SBR1-D respectivamente. Las curvas maestras para $E'(\omega)$ y $E''(\omega)$ se determinaron mediante un *software* realizado especialmente en lenguaje C.

En la figura 8.7 se pueden observar los resultados obtenidos para la traslación en las curvas de $\tan \delta$ y E' (en el gráfico de $\tan \delta$ las curvas para SBR1-B, SBR1-C y SBR1-D fueron trasladadas verticalmente en 0.02, 0.04 y 0.06 respectivamente, mientras que en el módulo, las curvas fueron desplazadas hacia la izquierda en 0.4, 0.8 y 1.2 respectivamente para mejor visualización de los gráficos).

| Muestra | c_1 | c_2 | T_0 [K] |
|----------|-----------------|----------------|-----------|
| SBR1 - A | 8.44 ± 0.28 | 45.9 ± 1.5 | 236.1 |
| SBR1 - B | 8.72 ± 0.32 | 45.6 ± 1.5 | 234 |
| SBR1 - C | 8.90 ± 0.10 | 44.4 ± 0.7 | 236 |
| SBR1 - D | 9.05 ± 0.90 | 50.2 ± 1.9 | 238.1 |

Tabla 8.3 Constantes de la ecuación WLF para la temperatura de referencia T_0

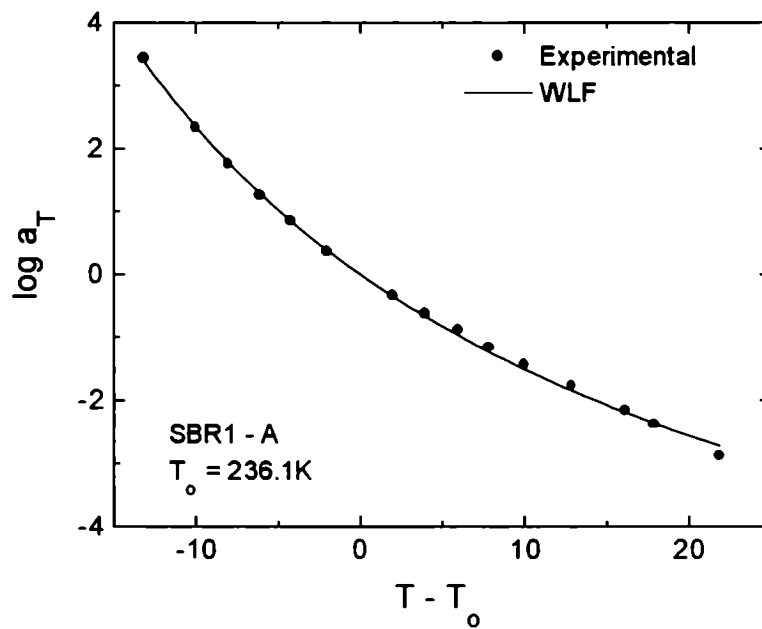


Figura 8.6 Factor de desplazamiento, a_T , para la muestra SBR1-A

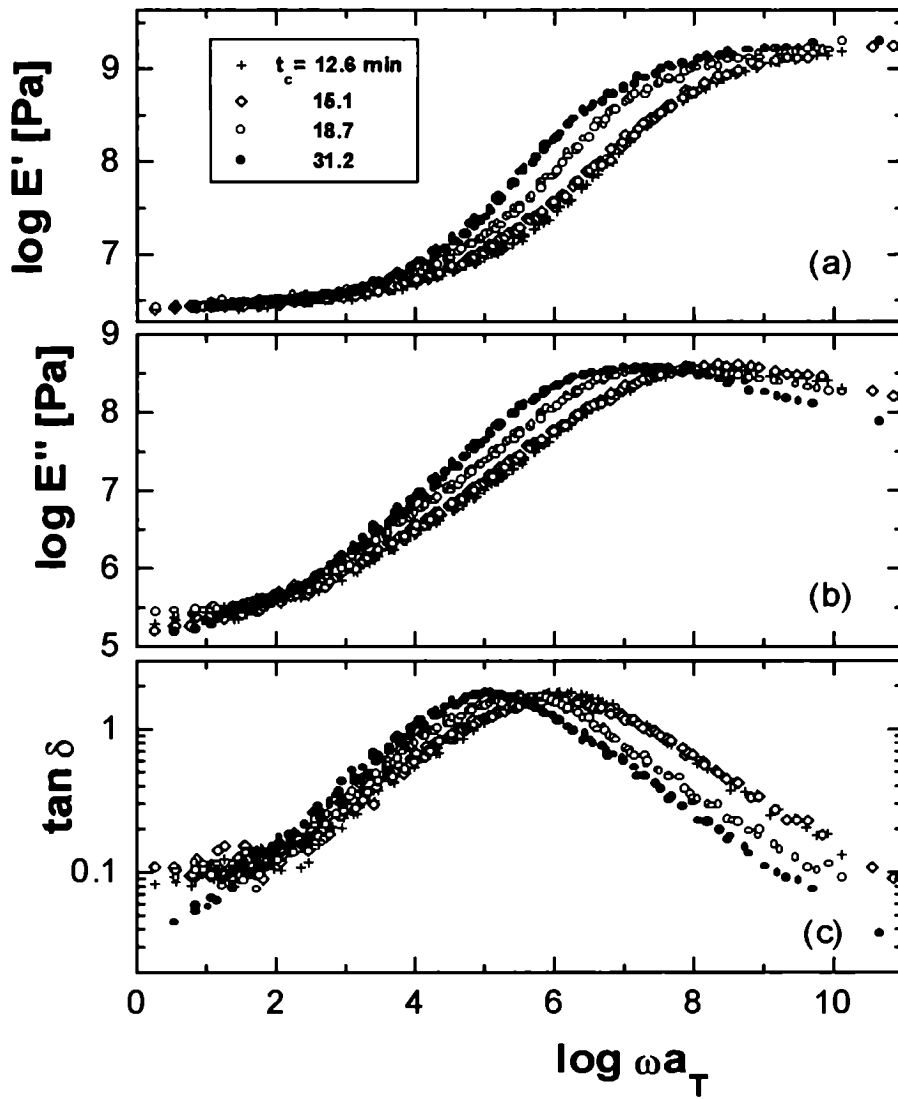


Figura 8.7 Curvas maestras para la tangente de Pérdida ($\tan \delta$) y el módulo de almacenamiento (E') y módulo de pérdida a partir del modelo WLF para $T_o = 298$ K.

8.1.2 Cálculo del Volumen libre a partir de mediciones mecánicas dinámicas

De acuerdo con Glasstone, Laidler y Eyring [16], el volumen libre puede considerarse como el volumen en el cual cada molécula de un líquido se mueve en un campo de potencial promedio debido a sus vecinos. Una definición de volumen libre, frecuentemente usada en estudios de sistemas poliméricos es la empleada por Doolittle [17,18]

$$V_f = V - V_o \quad (\text{VIII.2})$$

donde V_f es el volumen libre por gramo y V es el volumen específico del polímero medido a la temperatura T . V_o fue llamado el “volumen ocupado”. En los estudios de Doolittle, V_o fue tomado como el valor de V extrapolado a 0°K y, por esto, fue considerada una constante independiente de la temperatura.

El volumen libre es una cantidad promediada en el tiempo la cual puede determinarse a partir de experimentos de equilibrio. Sin embargo, en sistemas tipo-líquido, el volumen libre se redistribuye continuamente a través del medio y esta redistribución ocurre simultáneamente con los movimientos térmicos de las moléculas. La idea fundamental que subyace bajo la aproximación del volumen libre en fenómenos de relajación es que la movilidad molecular a cualquier temperatura es dependiente del volumen libre disponible a esa temperatura. Cuando la temperatura aumenta, el volumen libre aumenta y los movimientos moleculares se vuelven más rápidos. Pocas teorías han sido propuestas basadas en el concepto de volumen libre, con el objetivo de relacionar las cantidades dinámicas tales como el coeficiente de difusión, la viscosidad o el tiempo de relajación con el volumen libre. Estas teorías son aplicables a estados tipo-líquidos y por lo tanto pueden aplicarse a polímeros amorfos a temperaturas del orden o por encima de la temperatura de transición vítrea, T_g .

Sin embargo, la teoría del volumen libre, propuesta en la década del '50, permitió explicar el movimiento molecular y el comportamiento físico de los estados líquidos y vítreos. Se define como la fracción de volumen libre como:

$$f_v = \frac{V_f}{V_T} \quad (\text{VIII.3})$$

En polímeros, siempre se tiene $f_v \leq 20\%$ [18]

Siguiendo a Williams, Landel y Ferry [3] y considerando que la ecuación WLF está basada en los cambios de densidad y volumen libre que sufre una muestra cuando se modifica la temperatura [2], podemos expresarla en términos del volumen libre como

$$\log a_T = \frac{B}{2.303} \left(\frac{1}{f_v} - \frac{1}{f_{v0}} \right) \quad (\text{VIII.4})$$

donde B es una constante del orden de la unidad para materiales poliméricos y f_{v0} es la fracción de volumen libre a una temperatura de referencia T_0 (en esta expresión se han despreciado las variaciones de densidad con la temperatura). Suponiendo que la fracción de volumen libre aumenta linealmente con la temperatura de acuerdo con

$$f_v = f_{v0} + \alpha_f (T - T_0) \quad (\text{VIII.5})$$

y a partir de las ecuaciones (VIII.4) en (VIII.5) y comparando con (VIII.1) resulta [1]

$$C_1^0 = \frac{B}{2.303 f_{v0}} \quad (\text{VIII.6})$$

$$C_2^0 = \frac{f_{v0}}{\alpha_f} \quad (\text{VIII.7})$$

y

$$\alpha_f = \frac{B}{2.303 C_1^0 C_2^0} \quad (\text{VIII.8})$$

donde α_f es el coeficiente de expansión térmica de volumen libre relativo al volumen total.

Por otro lado, las constantes de la ecuación WLF pueden evaluarse a una nueva temperatura de referencia T_1 , si se conocen a otra temperatura T_0 , a través de las relaciones [2]

$$C_1^1 = \frac{-C_1^0 C_2^0}{C_2^0 + T_1 - T_o} \quad (\text{VIII.9})$$

$$C_2^1 = C_2^0 + T_1 - T_o \quad (\text{VIII.10})$$

Con la finalidad de comparar estos resultados con los obtenidos mediante PALS (en la siguiente sección), se utilizó como temperatura de referencia $T_o = 298\text{K}$. Los valores resultantes de las constantes c_1 y c_2 se pueden observar en la tabla 8.4 junto con los resultados de volumen libre según la ecuación (VIII.6) considerando $B = 1$ [2].

| <i>Muestra</i> | c_1 | c_2 [deg] | f_{vo} | α_f/B [deg ⁻¹ x 10 ⁻⁴] |
|----------------|---------------|----------------|---------------|---|
| SBR1 – A | 3.600 ± 0.122 | 107.7 ± 3.6 | 0.121 ± 0.006 | 11.2 |
| SBR1 – B | 3.636 ± 0.075 | 109.3 ± 2.9 | 0.119 ± 0.005 | 10.9 |
| SBR1 – C | 3.380 ± 0.030 | 105.3 ± 2.2 | 0.128 ± 0.003 | 12.2 |
| SBR1 – D | 4.126 ± 0.035 | 104.7 ± 5.9 | 0.139 ± 0.012 | 13.3 |

Tabla 8.4 *Parámetros de la ecuación WLF para una temperatura referencia $T_o = 298\text{K}$, volumen libre calculado a partir de la ecuación (VIII.6) y α_f/B calculado a partir de la ecuación (VIII.8)*

De la tabla 8.4 podemos observar la variación de volumen libre con el tiempo de cura. Claramente se nota que el volumen libre permanece casi constante entre $\gamma = 0.5$ y 0.75 y aumenta a altos niveles de cura. Este hecho se asocia no solo a la creación de nuevos *crosslinks* creados durante la cura, sino que pueden asociarse a reacciones laterales producidas durante la vulcanización por azufre [11].

Usando la ecuación (VIII.8) podemos estimar el parámetro α_f . Sus valores se muestran en la tabla 8.4. Los valores son cercanos a los reportados en la literatura para el mismo elastómero [2] y éste aumenta con el grado de cura. Estos resultados se analizarán junto con los resultados de aniquilación por positrones en la siguiente sección.

8.2 Cálculo del Volumen libre a partir de mediciones de aniquilación de positrones

Una de las principales respuestas que se buscan en el estudio dinámico de polímeros es cuantificar la relación entre el volumen libre y la dinámica molecular. La espectroscopía de aniquilación de positrones, en especial la espectroscopía temporal de aniquilación de positrones, ha demostrado ser una técnica fundamental para la caracterización de defectos y huecos en polímeros dado que se observan variaciones importantes de espectros temporales cuando se varía la temperatura, presión o grado de cristalinidad. Debido al tamaño del átomo de positronio (estado metaestable del tipo hidrógenoide) (1.59 \AA^0), las técnicas positrónicas son particularmente sensibles a la presencia de pequeños huecos y de volúmenes libres de dimensiones del orden de los \AA^3 y para tiempos de movimiento moleculares mayores o iguales a 10^{-10} seg.

En el Instituto de Materiales de la Facultad de Ciencias Exactas de Tandil, se analizaron por PALS (espectroscopía de tiempo de vida media de aniquilación de positrones) las muestras SBR1-A, SBR1-B, SBR1-C y SBR1-D.

Un positrón inyectado en un material polimérico puede tomar un electrón del material y formar una partícula neutra llamada positronio (Ps) la cual puede presentar dos estados: para-positronio (p-P) y orto-positronio (o-Ps). Estos dos estados se forman según la relación 1:3 entre p-Ps y o-Ps respectivamente. La probabilidad de formación de Ps depende de las propiedades físicas y químicas del material. Precisamente, a partir del proceso de aniquilación del Ps, es posible obtener información con respecto a la distribución del volumen libre. De hecho, el tiempo de vida del p-Ps (0.123 ns en vacío) es muy corto para ser influenciado por factores de volumen. Como el tiempo de vida medio característico del o-Ps es suficientemente largo (140 ns en vacío), es posible que el positrón del o-Ps pueda aniquilarse con un electrón más que con su pareja, siguiendo un proceso llamado aniquilación *pick-off* (ver referencia [4] para más detalles).

Existe una aproximación empírica que permite describir la correlación entre el tamaño del volumen libre y la componente del tiempo de vida correspondiente al o-Ps. En la aproximación propuesta por Tao [19] y Eldrup y colaboradores [20] se supone que el o-Ps

reside en un pozo de potencial, tal como un pozo de potencial esférico de radio R que tiene una barrera infinita. La expresión usada por estos autores es

$$\tau_{o-Ps} = 0.5 \left[1 - \frac{R}{R + \delta R} + \frac{1}{2\pi} \operatorname{sen} \left(\frac{2\pi R}{R + \delta R} \right) \right]^{-1} \quad (\text{VIII.11})$$

donde δR es el espesor (0,166 ns) de la capa electrónica que constituye la pared del agujero y puede solaparse con la función de onda. En algunos casos, la componente de larga vida resulta en una distribución de tiempos de vida; como consecuencia se obtiene una distribución de volumen libre [3, 21].

El número de agujeros en el material se representa por la intensidad relativa I_{o-Ps} correspondiente a la componente o-Ps, τ_{o-Ps} . Se supone que la fracción de volumen libre f en un polímero será proporcional a la densidad de agujeros y al volumen promedio de cada agujero. Entonces puede usarse la siguiente ecuación semi-empírica

$$f = Av_h I_{o-Ps} \quad (\text{VIII.12})$$

donde v_h es el volumen de un agujero y A es una constante.

Las mediciones fueron realizadas a temperatura ambiente sobre muestras con forma de disco de ~2mm de espesor y ~15 mm de diámetro. Las mediciones de PALS se realizaron con un espectrómetro del tipo *fast-fast* con una resolución en tiempo (FWHM) de 255 ps utilizando el código RESOLUTION [22]. La fuente emisora de positrones, preparada depositando aproximadamente 20 μ Ci de $^{22}\text{NaCl}$ en solución sobre una folia de kapton, (7.5 μ m de espesor), se colocó entre dos muestras idénticas del material a analizar. Las muestras utilizadas son las mismas que las usadas para los tests mecánicos dinámicos de la sección anterior. Bajo cada espectro se acumuló un área de alrededor de $2-3 \cdot 10^6$ eventos, en un tiempo de conteo de aproximadamente 100 cps. Los espectros (realizados a temperatura ambiente) se analizaron con el programa de uso estándar LT [23]; en todos los casos se obtuvieron ajustes satisfactorios descomponiéndolos en tres componentes temporales, de las cuales la vida media más larga es la que habitualmente se asocia a la formación del orto Positronio (o-Ps) y, por ello, es la que

permite obtener información acerca de las distribuciones de tamaños y relación con el volumen libre [23].

A partir de las mediciones y utilizando la ecuación (VIII.11), puede calcularse el volumen promedio del agujero $v_h = 4\pi^3 R^3 / 3$ en aproximación esférica. Los valores de intensidades normalizadas, I_{o-Ps} y el volumen libre medio v_h para todas las muestras analizadas se dan en la tabla 8.5. En esta tabla el valor de f/A está de acuerdo con la ecuación (VIII.12).

| <i>Muestra</i> | γ | v_h [A^3] | I_{o-Ps} [%] |
|----------------|----------|--------------------|-------------------|
| SBR1 – 0 | 0 | 122.6 ± 2.5 | 24.4 ± 0.8 |
| SBR1 – A | 0.50 | 118.2 ± 1.6 | 23.3 ± 0.9 |
| SBR1 – B | 0.75 | 118.7 ± 2.1 | 21.9 ± 1.1 |
| SBR1 – C | 0.90 | 119.7 ± 1.9 | 24.4 ± 1.0 |
| SBR1 – D | 1.00 | 120.2 ± 1.2 | 26.8 ± 0.8 |

Tabla 8.5 *Parámetros de positrones para todas las probetas analizadas.*

Analizando los espectros de PALS, puede estimarse la distribución de la inversa del tiempo de vida $\xi(1/\tau_{o-Ps})$. Esta distribución se relaciona con el radio de la distribución $f(R)$ como [24]

$$f(R) = 2\delta R \left(\cos \frac{2\pi R}{R + \delta R} - 1 \right) \frac{\xi(1/\tau_{o-Ps})}{(R + \delta R)^2} \tag{VIII.13}$$

Así, es fácil obtener la distribución de volumen libre como $g(v_h) = f(R)/4\pi R^2$. La fracción de positrones aniquilados en la cavidad con volúmenes entre v_h y $v_h + dv_h$ es $g(v_h) dv_h$ [3].

La dependencia de $g(v_h)$ con el tiempo de cura en las muestras de SBR curadas se puede observar en la figura 8.8. Todas las distribuciones consisten de un pico sesgado y extendido entre 20 A^3 y 450 A^3 aproximadamente.

Podemos mencionar algunas características analizando estos gráficos. Primero, el comportamiento del tamaño de volumen libre más probable con el tiempo de cura se muestra en la figura 8.10. Este valor decrece significativamente al comienzo de la reacción y aumenta ligeramente a altos niveles de cura. Este hecho implica que los movimientos de los segmentos macromoleculares en el estado curado respecto a la muestra no curada son menores. Entonces podemos concluir que, con la presencia de *crosslinks*, el volumen libre en la muestra decrece. La confirmación de esta afirmación puede apreciarse en detalle en la figura 8.9 donde la distribución de volumen libre de cada muestra curada fue restada contribución de la muestra no curada. Es interesante notar que hay un aumento de volumen libre de bajo tamaño a expensas del volumen libre entre 80 A^3 y 220 A^3 aproximadamente y la cantidad de estos decrece cuando la reacción de cura avanza. El otro hecho remarcable es el aumento de volumen libre mayor a 220 A^3 en las muestras vulcanizadas. Una posible explicación para este hecho es que en la muestra no curada hay elementos de la formulación que ocupan el espacio del volumen libre. Cuando la reacción de cura avanza y se forma la red de *crosslinks* estos elementos se consumen resultando en zonas de alto volumen libre [25].

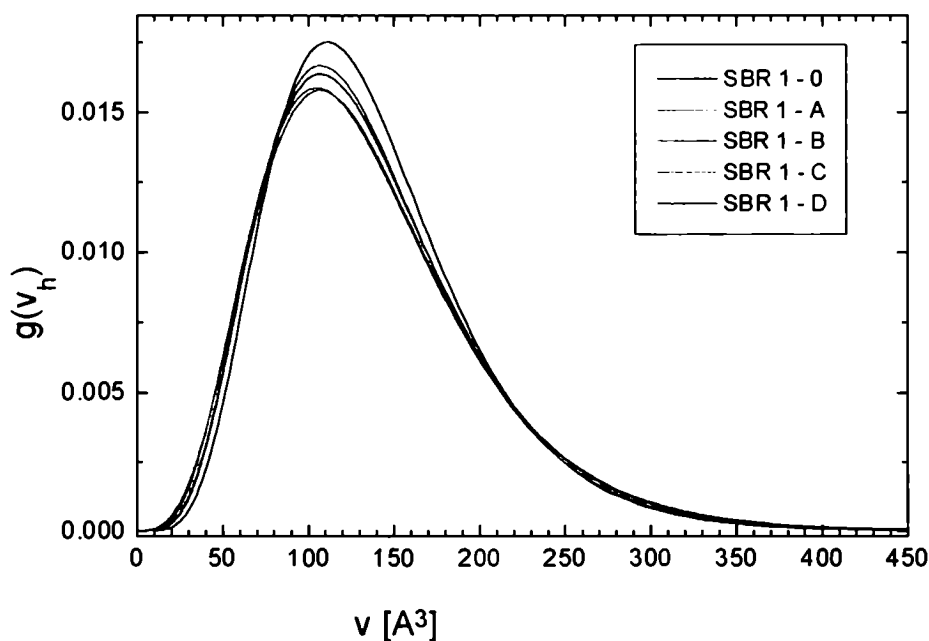


Figura 8.8 Dependencia de $g(v_h)$ con el tiempo de cura. A cada distribución se le restó la contribución de la muestra no curada

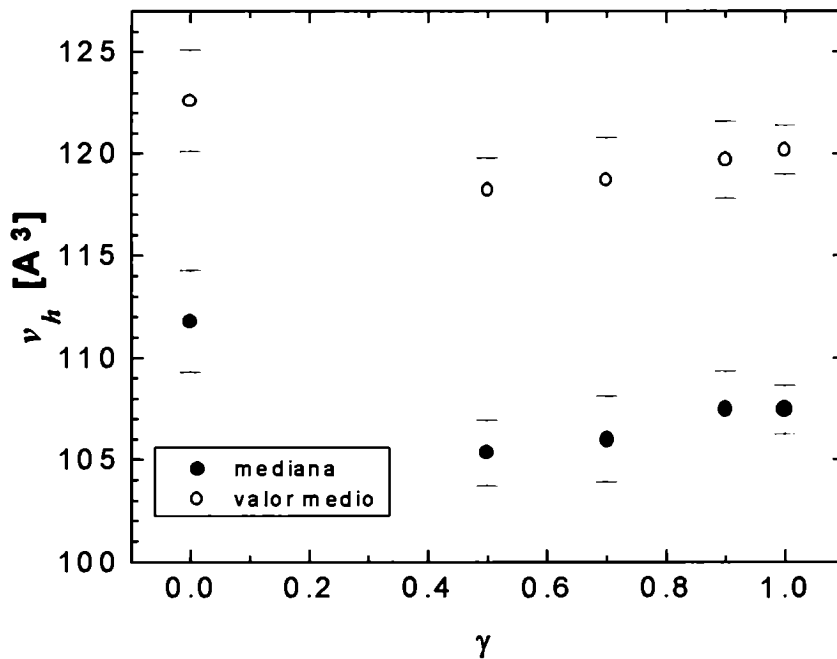


Figura 8.9 Variación del volumen libre más probable con el tiempo de cura

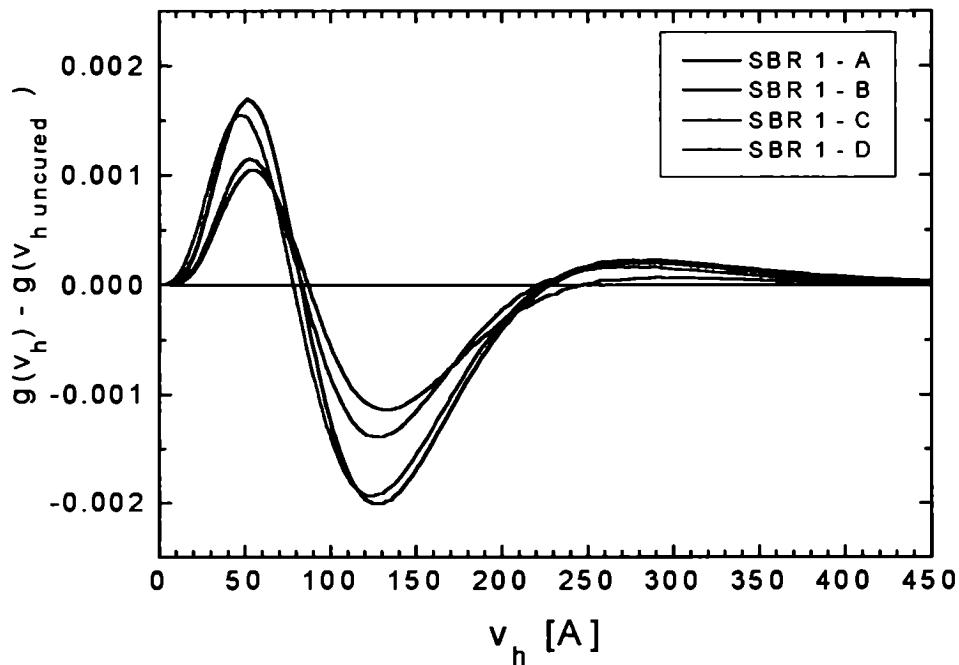


Figura 8.10 Distribución de volumen libre neta.

Como puede verse a partir de las figuras 8.8–8.10, el otro hecho interesante es el ensanchamiento de la distribución de volumen libre cuando se compara la muestra no curada con las muestras curadas. Esto confirma el temprano análisis de Mason [26] quién infirió que, el

ensanchamiento de las curvas de relajación mecánica de caucho natural con el aumento del grado de entrecruzamientos era debido al ensanchamiento de la distribución de volumen libre en el polímero.

Recientemente, Banduzuch y colaboradores [27], han reportado un estudio utilizando la información de PALS y datos de viscosidad de elastómeros no vulcanizados en el cual fue evaluada la fracción de volumen libre y el coeficiente de expansión térmica. En este trabajo se concluye que una combinación de ambas técnicas, ofrece más información acerca del comportamiento del volumen libre en polímeros y la dinámica asociada a este volumen libre.

Con el objetivo de utilizar la información obtenida por PALS junto con la de los ensayos mecánicos dinámicos es sencillo obtener, a partir de las ecuaciones (VIII.6) y (VIII.12)

$$c_1^o = \frac{B}{2.303 A I_{o-Ps} v_h} \tag{VIII.14}$$

Cuando comparamos el parámetro c_1^o , obtenido utilizando la relación WLF en los ensayos dinámicos mecánicos con los de positrones para todas las muestras curadas tenemos una buena correlación como puede verse en la figura 8.11. Sobre la base de esta información podemos concluir que ambas técnicas recogen la misma información.

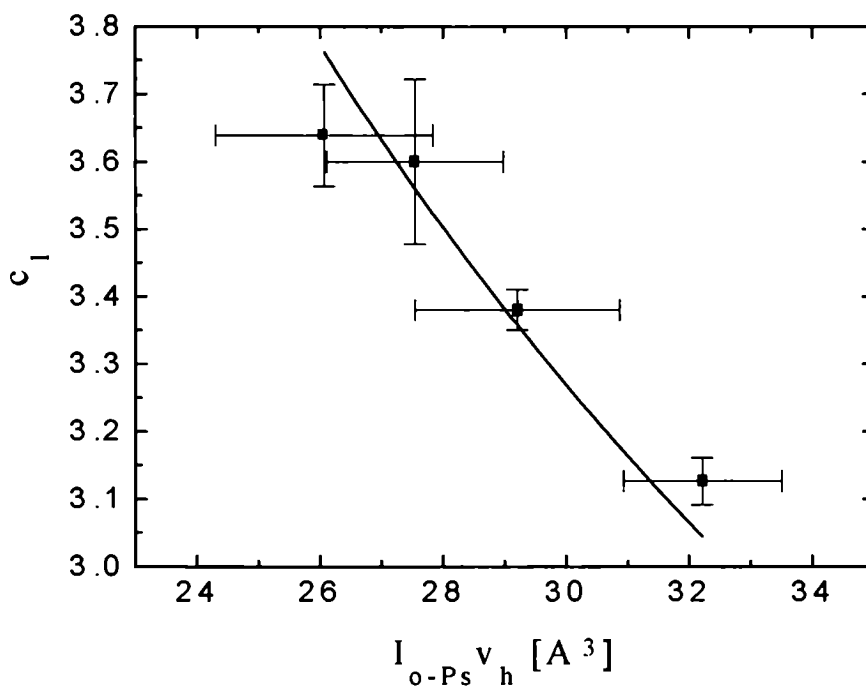


Figura 8.11 Comparación del parámetro c_1^o obtenido a partir de las mediciones mecánicas dinámicas y las mediciones por PALS.

REFERENCIAS

1. Y. C. Jean, *Positron and Psitronium Chemistry*, Ed. Y.C. Jean, World Scientific, Singapore (1990)
2. J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, (John Wiley & Sons, New York) 1980.
3. R.B Gregory, *J.Appl.Phys.* **70** (1991), 4665.
4. Y.C. Jean, *Microchem. J.* **42** (1990), 72; *Mater. Sci. Forum* **175-178** (1995), 59.
5. G. Dlubek, H.M. Fretwell y M.A. Alam, *Macromol.* **33** (2000), 87.
6. O.E. Mogensen, *Positron Annihilation in Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, (1995).
7. J.D. Ferry, R.G. Mancke, E. Maekawa, Y. Oyanagi y R.A. Dickie, *J. Phys. Chem.* **68** (1964), 3414.
8. A.R. Payne, *Reinforcement of Elastomers* (edited by G.Kraus, Interscience Pu., New York, 1965), p.64.
9. A.J. Marzocca, C.L. Matteo, J.J. Gonzalez y R.B. Raimondo, *Journal de Physique IV C8* (1996), 583.
10. H.D. Heinze, K. Schmieder, G. Schnell y K.A. Wolf, *Kaut. Gummi Kunstst.* **14** (1961), 208.
11. O. Krames, S. Hvidt y J.D. Ferry, *Science and Technology of Rubber* (edited by J.E.Mark, B. Erman y F.R. Eirich, Academic Press, San Diego (1994) p.228.
12. M. Mori y J.L. Koenig, *Rubber Chem. Technol.*, **68** (1995), 551.
13. N.G .McCrum, B.E. Read y G. Williams, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids* (Dover Pu. Inc., New York, 1991), p.398.
14. P. Mason, *Polymer* **5** (1964), 625.
15. M. L. Williams, R.F. Landel y J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955), 3701
16. S. Glasstone, K. L. Laidler y H. Eyring, *The Theory of Rate Process*, Mc Graw-Hill, New York, 1941.
17. A. K. Doolittle, *J. Appl. Phys.* **22** (1951), 1471.
18. A. K. Doolittle, *J. Appl. Phys.* **23** (1952), 236.
19. S. Tao, *Chem. Phys.* **56** (1972), 5499.
20. M. Eldrup, D. Lightbody y N. Sherwood, *J. Chem. Phys.* **63** (1981), 51.
21. C. Wastlund y F.H.J. Maurer, *Macromolecules* **30** (1997), 5870.
22. P. Kirkegaard, N. J. Pedersen y M. Eldrup, *PATFIT Program Risø-M-2740 (RNL, Roskilde, Denmark, 1989)*.
23. J. Kansy, *Nucl. Instr. Meth. A* **374** (1996), 235.

24. T. Kanaya, T. Tsukushi, K. Kaji, J. Bartos y J. Kristiak, *Phys. Rev. E* **60** (1999), 1906.
25. T. Hayashi, H. Nakamura y T. Suzuki, *Polymer* **40** (1999), 1053.
26. P. Mason, *Polymer* **5** (1964), 625.
27. P. Bandzuch, J. Kristiak, O. Sausa y J. Zrubcova, *Phys. Rev. B* **61** (2000), 8784.

Capítulo IX

Conclusiones

1) Las mediciones de tracción a baja velocidad de deformación, en un conjunto de muestras de caucho natural vulcanizado, permitieron evaluar los parámetros moleculares este polímero. Se estudiaron muestras con diferente microestructura. Esto se logró variando el tiempo y la temperatura de vulcanización y la relación acelerante/azufre.

Se determinó que la contribución al módulo proveniente de los *crosslinks* aumenta con la relación acelerante/azufre y varía de acuerdo al nivel de cura de las muestras. En cambio, para la contribución al módulo proveniente de los *entanglements*, el nivel de restricciones físicas en el material no depende del nivel de cura.

Se estableció la densidad de *crosslinks* a través de mediciones mecánicas y a través de ella se determinó la masa molecular entre *crosslinks* a medida que avanza la reacción de cura.

2) Con la finalidad de establecer si la densidad de *crosslinks* calculada a través de mediciones mecánicas se corresponde con las calculadas por métodos habituales como hinchamiento por solvente, se procedió a realizar estas experiencias. Los resultados indicaron que existe una perfecta correspondencia entre ambos resultados, a diferencia de los resultados presentados en la bibliografía. La diferencia radica en la velocidad de deformación usada en el test tensil. A altas velocidades de deformación el efecto de la relajación de tensiones es más importante que a bajas velocidades, como la usada en este trabajo.

3) Se analizó el desarrollo de la vulcanización por medio de ensayos de hinchamiento por solvente. Los *crosslinks* formados al inicio de la vulcanización son poli-sulfídricos. Cuando el proceso de vulcanización se prolonga, la cantidad de *crosslinks* poli-sulfídricos decrece mientras se forma una proporción de *crosslinks* mono- y di-sulfídricos en la red. Los resultados mostraron que, para altos niveles de cura, no todos los *crosslinks* poli- y di- se han transformado en mono-, sino que podría existir en la red una determinada cantidad de cadenas pendientes. Esto se confirmó por ensayos de resonancia magnética nuclear.

4) A través de las mediciones de tangente de pérdida, se obtuvo el espectro de relajación, y se estableció el tiempo de relajación medio utilizando el modelo KMF. A partir de él, se calculó la variación del coeficiente de fricción monomérico con el nivel y temperatura de cura. El coeficiente de fricción monomérico aumenta con el grado de cura y con la relación acelerante/azufre indicando que la red polimérica se vuelve más compacta a mayor tiempo de vulcanización. Este comportamiento está de acuerdo con el aumento en la densidad de *crosslinks* observado para estas muestras por mediciones de hinchamiento por solvente.

5) Por resonancia magnética nuclear se observaron las estructuras que se desarrollan durante el transcurso de la vulcanización. Con el uso de esta técnica fue posible explicar las variaciones en el coeficiente de fricción monomérico durante la vulcanización. A bajos niveles de cura, los cambios en el coeficiente de fricción monomérico se atribuyeron al aumento en la densidad de *crosslinks* y al aumento de la concentración de uniones poli-sulfídricas tipo A. El aumento a niveles de cura intermedios está afectado, principalmente, por reacciones laterales. Finalmente, en el caso de muestras sobrecuradas, también las reacciones laterales son las responsables de las variaciones en el coeficiente de fricción.

6) Se analizó el efecto de la estructura local de la cadena polimérica sobre el comportamiento mecánico-dinámico, en la región de la transición vítrea, para copolímeros de estireno-butadieno. Las observaciones indicaron que el coeficiente de fricción monomérico varía con el contenido de *vinil* y se ve afectado por el tiempo de cura.

7) Para copolímeros de estireno butadieno se encontró que tiempo de relajación (para la relajación α o relajación vítrea) sigue un comportamiento de Voger-Fulcher-Tavman (VFT). Otro proceso de relajación, identificado con la relajación β , mostró un comportamiento tipo Arrhenius. Se mostró que esta relajación, para copolímeros de estireno-butadieno no vulcanizados, es un proceso que depende del entorno local sin fuerte interacción entre grupos vecinos. Se calculó la energía de activación para este proceso.

8) Se analizó la relajación β para dos muestras con igual microestructura, pero con distinto nivel de cura. De esta manera se evaluó que, para redes altamente entrecruzadas, el nivel de cura afecta esta relajación.

9) La aparición de la relajación β fue confirmada por mediciones dinámicas mecánicas para materiales vulcanizados. Se propuso que el proceso de relajación involucrado en la relajación β es suma de dos procesos independientes: la reorientación de los grupos *cis* y de los grupos *vinil* presentes en las muestras.

10) Finalmente, se determinó en forma directa la fracción de volumen libre mediante la técnica de aniquilación de positrones. Esta medición es la primera que se realiza para copolímeros de estireno-butadieno. Se encontró que la fracción de volumen libre aumenta a medida que avanza la reacción de cura.

Apéndice 1

Descripción teórica del funcionamiento del péndulo de torsión de oscilaciones libres

La ecuación de movimiento de este sistema oscilante es:

$$I \ddot{\theta} + B \cdot \dot{\theta} + D \cdot \theta = C(t) \quad (1)$$

donde θ es el ángulo de torsión medido en el plano perpendicular al eje de torsión, I es el momento de inercia del péndulo, B es la constante de amortiguamiento y D es la constante de restitución de la probeta sometida a torsión (factor que depende de la geometría y del módulo G') y $C(t)$ es la cupla externa que puede aplicarse al péndulo.

Si mediante el sistema de excitación se aplica una cupla y luego se la retira para $t=0$, se origina un ángulo de deformación inicial $\theta(0) = \theta_M$. El movimiento continúa sin cupla externa aplicada. Se puede representar tomando $C(t=0) = 0$ en la ecuación (1), con lo cual su solución es

$$\theta(t) = \theta_M \cdot e^{-bt} \cdot \cos(\omega t) \quad (2)$$

donde $b = B/2I$ y $\omega^2 = \frac{D}{I} \left(1 - \frac{B^2}{4DI}\right) = (\omega_0^2 - b^2)$ con $\omega_0^2 = \frac{D}{I}$ tal que ω_0 sea mayor que b .

El decremento logarítmico se define como:

$$\Delta = \ln \frac{\theta_n}{\theta_{n-1}} \quad (3)$$

donde θ_n, θ_{n-1} son amplitudes máximas sucesivas de la oscilación. De las expresiones para la energía y energía disipada por ciclo se obtiene:

$$\frac{E_{diss}^{(c)}}{E} = 2 \cdot \pi \cdot \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad (4)$$

La energía de un movimiento oscilatorio es proporcional al cuadrado de la amplitud de oscilación es decir que para este caso: $E^{(c)} \approx \theta^2$. De modo que:

$$\Delta = \ln \left(\frac{\theta_n}{\theta_{n-1}} \right) = \ln \left(\frac{E_n}{E_{n-1}} \right)^{1/2} \quad (5)$$

$$\Delta = \frac{1}{2} \ln \left(\frac{E_{n-1} + E_{diss}}{E_{n-1}} \right) = \frac{1}{2} \ln \left(1 + \frac{E_{diss}}{E_{n-1}} \right)$$

En el caso de que G'' sea menor que G' , puede aproximarse el logaritmo por su desarrollo en serie a primer orden, resultando de esta manera:

$$\Delta = \frac{E_{diss}}{2 \cdot E_{alm}} = \pi \cdot \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \quad (6)$$

de aquí resulta:

$$G''(\omega) = \frac{\Delta}{\pi} \cdot G'(\omega) \quad (7)$$

si además se tiene en cuenta que

$$\Delta = \ln \frac{\theta(t=0)}{\theta(t=T)} = bT = b \frac{2 \cdot \pi}{\omega} \quad (8)$$

donde T es el periodo de oscilación. Entonces:

$$b = \frac{\Delta\omega}{2\pi} \quad (9)$$

Luego la expresión (2) se escribe:

$$\theta(t) = \theta_M \cdot \exp\left(\frac{-\omega \cdot \Delta t}{2 \cdot \pi}\right) \cdot \cos(\omega \cdot t) \quad (10)$$

Si se define $f = \omega/2\pi$, de la definición de ω y de la relación (7) resulta:

$$f = \frac{f_0}{\left(1 + \frac{\Delta^2}{4\pi^2}\right)^{1/2}} \quad (11)$$

donde $f_0 = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{D}{I}}$. La expresión de D para una probeta de sección rectangular es:

$$D = \frac{\bar{\mu} \cdot e^3 \cdot a \cdot G'}{16 \cdot L} \quad (12)$$

en la cual e es el espesor de la probeta, a el ancho, L el largo y $\bar{\mu}$ es una función del cociente a/e tabulada según las normas ASTM.

Por lo tanto, de las expresiones (6), (9), (10) resulta finalmente:

$$G'(\omega) = \frac{64\pi^2 L(a^2 + e^2) I f^2}{\mu a^3 e^3} \cdot \left(1 + \frac{\Delta^2}{4\pi^2}\right) \quad (13)$$

$$G''(\omega) = \frac{\Delta}{\pi} G'(\omega)$$

La condición $\omega_0 > b$ implica $\Delta < \pi$ hecho que se ha cumplido en el presente trabajo.

Apéndice 2

Procedimiento Experimental para la Determinación de la Densidad de Crosslinks

En este apéndice se describen los procedimientos para la determinación de la densidad de *crosslinks* y el tipo de *crosslinks* (mono-, poli- y di-sulfídricos). Este método es una adaptación del descrito en el artículo de Cunnen y Russel, *Rubber Chemistry and Technology* **43** (1970) 1215.

Además se incluye el procedimiento de extracción que debe realizarse previamente cuando las muestras contienen aceite.

1. Procedimiento de extracción

Muestra: Circulo o rectángulo de aproximadamente 3mm de espesor, con un peso de alrededor de 0.5g

Agentes

1. Piridina
2. Acetona

Procedimiento

1. Determinar el peso total de todas las muestras a 0.1mg
2. Colocar la muestra en una botella de vidrio de 60ml, equipada con una tapa de teflón. Agregar 20ml de piridina en cada botella. Permitir que las muestras se empapen por 24Hs a temperatura ambiente
3. Después de las 24 Hs, decantar la piridina y extraer las muestras (al menos 8 horas) en un Soxhlet con acetona.
4. Luego de la extracción, secar las muestras en vacío a 80°C
5. Permitir que las muestras se enfríen en un desecador y re-pesar a 0.1 mg

NOTA: En este procedimiento y en todos los que siguen, el valor del peso es crítico. Por esto debería asegurarse que las muestras estén secas antes de pesarlas.

6. Calcular el % de extractables a partir de la pérdida de peso como

$$\%Extractables = \frac{(W_o - W_f) * 100}{W_o}$$

donde W_o = Peso original
 W_f = Peso final

2. Determinación de la densidad total de crosslink

Las muestras son hinchadas en n-decano. El cambio de volumen que se produce se utiliza para determinar el número total de crosslinks presentes

Agentes

1. n-Decano

Procedimiento

1. Pesar una pieza de cada muestra a ± 0.1 mg. Colocar cada pieza en una botella de 30 ml de vidrio equipada con tapón de teflón.
2. Agregar 15 ml de n-decano en cada botella, sellar y dejar las muestras por 48 horas a temperatura ambiente.
3. Sacar la muestras y secar el exceso de decano de las superficies de las muestras. Re-pezar a ± 0.1 mg.

Cálculos

1. Calcular el peso de la red de goma en la muestra

$$W_r = W_s * WF(rn)$$

donde

W_s = es la peso de la muestra NO hinchada

$WF(rn)$ = fracción en peso de la red de goma cuando hay negro de humo.

2. Calcular el volumen de la red de goma en la muestra

$$V_r = \frac{W_r}{dr}$$

donde dr = es la densidad de la red de goma (supuesta en 0.93 gr/ml)

3. Calcular el volumen de decano en la muestra hinchada

$$V_d = \frac{(W_s - W_o)}{dd}$$

donde W_s = peso de la muestra hinchada
 W_o = peso de la muestra original
 dd = densidad del n-Decano (0.73gr/ml)

4. Calcular la fracción en volumen de la red de goma

$$vr = \frac{Vr}{(Vr + Vd)}$$

5. Corregir la fracción de goma en la red (vr) por la presencia de negro de humo

$$vro = vr (0.56 * e^{-z} + 0.44)$$

donde z = la fracción en peso de negro de humo en la muestra
 Si la muestra no tiene negro de humo, $vro = vr$

6. Calcular la constante elástica ($C1$) a partir de la ecuación

$$-\ln(1 - vro) - vro - X vro^2 = \frac{2 C1 V_{od} vro^{1/3}}{RT}$$

Resolviendo la ecuación para $C1$

$$C1 = \frac{[-\ln(1 - vro) - vro - X vro^2] RT}{2 V_{od} vro^{1/3}}$$

donde

v_{ro} = La fracción en volumen de red de goma corregida

X = el parámetro de interacción entre la red de goma y el agente de hinchamiento (supuesta en 0.43)

R = 83144255.25 (Constante de los gases en unidades de Dyna ml/ cm² mole deg K)

T = 298.15 K (temperatura ambiente)

V_{od} = 194.9 (volumen molar del n-decano en ml/mole)

7. Calcular la concentración de crosslinks químicos (M_c), usualmente expresada como $\{1/(2M_c)\}$, usando la ecuación

$$C1 = \left(\left(\frac{\rho RT}{2M_c} \right) + 0.7810^6 \right) \left(1 - \frac{2.3M_c}{M_n} \right)$$

donde

ρ = 0.93gr/ml = es la densidad de la red de goma

R = 83144255.25 (Constante de los gases)

T = 298.15 K

M_n = $2.19 \cdot 10^5$ = Peso molecular promedio en número de la goma antes de la vulcanización.

Resolviendo la ecuación para $\{1/(2M_c)\}$ usando la fórmula cuadrática y combinando la constante

donde: $a = 5.1918$
 $b = 6.5894 \cdot 10^5$
 $c = 3.7771 \cdot 10^{11}$

Las unidades de $\{1/(2Mc)\}$ son gr-moles de crosslink por mililitro de red de goma.

3. Determinación de densidad de crosslink mono- y poli-sulfídricos

Las muestras son tratadas con una solución de propano-2-thiol y piperidina la cual divide solamente los crosslinks poli-azufre. Las muestras se secan en vacío para extraer todas las soluciones y entonces hincharla con n-Decano. La concentración de este tipo de crosslink puede determinarse a partir de las diferencias en el hinchamiento antes y después del tratamiento.

Agentes

1. n-Hexano
2. Propano-2-thiol
3. Piperidina

Procedimiento

Determinar el peso total de todas las muestras pre-extractadas a ± 0.1 mg. Colocar todas las muestras en botellas de 30ml equipadas con tapa de teflon.

2. Agregar 10 ml de n-Hexano. Dejar las muestras por 16 horas a T ambiente.
3. Preparar una solución 0.8 M de Propano-2-thiol y piperidina en n-Hexano. (Agregar 6.1 gr de propano-2-thiol y 6.8 gr de piperidina en un frasco volumétrico y diluir en volumen con n-Hexano)
4. Luego de las 16 horas, agregar 10 ml de la solución fabricada en 3) a cada muestra. Sacar el aire de cada botella. Dejarlas cerradas por 2 horas a temperatura ambiente.
5. Luego de las dos horas, decantar la solución, lavar la muestra con n-Hexano y secar en vacío a 50 C.
6. Re-ponder cada muestra a ± 0.1 mg. Si alguna muestra ha perdido más de un 2% de su peso original, entonces la fracción en peso de la red de goma debe determinarse como se describe en la sección II.

Cálculos

Determinar la concentración de crosslinks químicos $\{1/(2Mc)\}$ como se describe en la sección anterior.

Agradecimientos

Al Dr. Angel J. Marzocca, por su estímulo y apoyo permanentes, por su optimismo cotidiano y por enseñarme que ser un excelente científico y docente no es incompatible con ser una buena persona.

A la Dra. Ada Ghilarducci y al Dr. H. Salva por haberme permitido realizar mediciones en su laboratorio de la Comisión Nacional de Energía Atómica, Bariloche; por haberme ayudado con los "secretos" del péndulo de torsión y por la gran hospitalidad que me brindaron junto con su familia.

Al Dr. Luis González y al Dr. Rikard Bergman, del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, Madrid, España, y de la Universidad Tecnológica de Chalmers, Gotteborg, Suecia, respectivamente, por haberme permitido trabajar junto a ellos en sus laboratorios.

Al Lic. Walter Salgueiro por las mediciones de aniquilación de positrones.

A todo el grupo del Laboratorio de Propiedades Mecánicas de Polímeros, los que están: Claudia, Silvia, Isabel, Diego, Marina y Gerardo (a Gustavo lo "ubico" en otro lugar por razones obvias) y los que estuvieron: Jorge y Yanil.

A Gus, un agradecimiento íntimo, por todo el amor, amistad, aguante y pasión de estos 10 años juntos.

A mi Papá, Salus, Miriam, Facundo y Sofía (el orden es sólo un accidente cronológico) por acompañarme en todos los momentos de mi vida.

Lista de Publicaciones a las que dieron origen esta tesis

Trabajos Publicados

1. ***Influence of the blend composition in the internal friction of NR/SBR compounds*** A. Ghilarducci, S. Cervený, H. Salva, C. L. Matteo y A. J. Marzocca Aceptado en *Kautsch. Gummi Kunststoffe*. Número de Páginas: 15
2. ***Glass-transition and Secondary Relaxation in SBR-1502 from Dynamic Mechanical Data*** S. Cervený, A. Ghilarducci, H. Salva and A. J. Marzocca. *Polymer* **41** (2000), 2227-2230.
3. ***Analysis of the variation of molecular parameters of Natural Rubber during vulcanization in conformational tube model. II-Influence of sulfur/accelerator ratio.*** S. Cervený and A. J. Marzocca. *Journal of Applied Polymer Science*. **74** (1999) 2747-2755.
4. ***Analysis of the variation of molecular parameters of NR during vulcanization in the frame of the conformational tube model.*** A. J. Marzocca, S. Cervený y R. Raimondo. *Journal of Applied Polymer Science*, **66** (1997) 1085-1092.

Trabajos Enviados, aún no aceptados

1. ***Influence of the crosslinking in the monomeric friction coefficient of NR vulcanizates*** A.J. Marzocca , C.A. Steren, R.B. Raimondo y S. Cervený. Enviado a *Rubber Chemistry and Technology*. Número de páginas: 17.
2. ***Characterization of free volume during vulcanization of styrene butadiene rubber by means of positron annihilation lifetime spectroscopy and dynamic mechanical tests.*** A.J. Marzocca, S. Cervený y W. Salgueiro. Enviado a *Physical Review B*.