

Tesis Doctoral

Influencia de la microestructura en las propiedades mecánicas y térmicas de mezclas de caucho natural y caucho estireno butadieno

Mansilla, Marcela Angela

2012

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:

Mansilla, Marcela Angela. (2012). Influencia de la microestructura en las propiedades mecánicas y térmicas de mezclas de caucho natural y caucho estireno butadieno. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Cita tipo Chicago:

Mansilla, Marcela Angela. "Influencia de la microestructura en las propiedades mecánicas y térmicas de mezclas de caucho natural y caucho estireno butadieno". Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2012.

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires



UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Física

Influencia de la microestructura en las propiedades mecánicas y térmicas de mezclas de caucho natural y caucho estireno butadieno

Tesis presentada para optar al título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires en el área Ciencias Físicas

Lic. Marcela Ángela Mansilla

Director de Tesis: Dr. Ángel José Marzocca

Consejero de Estudios: Dra. Silvia Goyanes

Lugar de Trabajo: Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos

Departamento de Física

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Universidad de Buenos Aires

Buenos Aires, 2012

RESUMEN

El trabajo de Tesis aquí expuesto representa la investigación de un tema de gran interés tanto científico como tecnológico como es el estudio de mezclas elastoméricas vulcanizadas compuestas por caucho natural NR y caucho estireno butadieno SBR. Se tratan de dos de los elastómeros más utilizados a escala global para distintas aplicaciones industriales, en particular como compuestos en diferentes tipos de neumáticos.

Se ha desarrollado una técnica para preparar mezclas a escala de laboratorio utilizando la técnica de disolución en un solvente adecuado de ambos elastómeros, incorporación de curativos, mezclado y posterior evaporación. De esta forma se fabricaron 11 compuestos con diferentes proporciones de NR/SBR. También se utilizaron mezclas similares preparadas en un molino de laboratorio. Justamente la diferencia en el método de mezclado de estas muestras llevó a diferentes comportamientos mecánicos y térmicos, producto de las subestructuras obtenidas.

Los compuestos fueron preparados con un sistema de cura basado en azufre y acelerante, y vulcanizados a 160 °C que es una temperatura de interés tecnológico. De esta forma, en función de las distintas composiciones estudiadas se lograron diferentes subestructuras, debido a la distribución de las fases obtenidas y a la diferencia en la densidad de entrecruzamiento (*crosslinks*).

Se efectuaron ensayos de hinchamiento (*swelling*) a temperatura ambiente con la finalidad de cuantificar la densidad de puentes azufre (*crosslinks*) formados durante la reacción de vulcanización. Luego las muestras fueron caracterizadas por ensayos mecánico-dinámicos, calorimetría diferencial de barrido (DSC), dispersión de rayos X a bajos ángulos (SAXS), Espectroscopía de tiempo de aniquilación de positrones (PALS), Espectroscopía Infrarroja (FT-IR) y Microscopía electrónica de Barrido (SEM). Los resultados obtenidos mediante estas técnicas en las muestras vulcanizadas son analizados considerando la composición de la muestra y la influencia de los puentes formados.

Muchos de los resultados obtenidos de las mezclas fabricadas a partir de soluciones de los cauchos fueron comparados con otras mezclas similares fabricadas mecánicamente en un molino de laboratorio. Las micrografías SEM revelaron importantes diferencias morfológicas que indican una mayor miscibilidad en las mezclas fabricadas por solución. Las mediciones reométricas y viscosimétricas revelaron resultados que evidencian una fuerte influencia de los nudos topológicos (*entanglements*) en las propiedades físicas y mecánicas de las muestras. Se observó que dicha influencia es reducida si las mezclas son fabricadas a partir de soluciones de los cauchos, y el efecto de reducción es más acentuado en mezclas compuestas mayormente por NR.

Mediante los resultados de mediciones de DSC efectuados en las mezclas preparadas por solución se pudo evaluar las temperaturas de transición vítrea de cada fase en las mezclas. También fue posible evidenciar la presencia de una interfase cuando ésta técnica se aplico a un estudio en la mezcla de composición 50NR/50SBR.

Las mediciones mecánica-dinámicas efectuadas en un péndulo de torsión de oscilaciones forzadas permitieron caracterizar la transición del estado vítreo al elástico de las mezclas vulcanizadas por ambos métodos de fabricación. Los resultados evidenciaron una mayor miscibilidad en las mezclas preparadas por solución.

Los resultados obtenidos permitieron caracterizar la estructura de cada una de las mezclas vulcanizadas estudiadas y establecer un vínculo con las propiedades mecánicas y térmicas, en particular como varía con la composición del compuesto y la estructura de fases formada.

Palabras clave: caucho natural, caucho estireno butadieno, vulcanización, mezclas poliméricas, miscibilidad, propiedades mecánicas.

Influence of the microstructure on the mechanical and thermal properties of Natural Rubber and Styrene Butadiene Rubber

ABSTRACT

The thesis work here exposed represents the investigation on a subject of great interest both scientific as technologically, as is the study of vulcanized elastomer blends composed by natural rubber NR and styrene butadiene rubber SBR. They are about of the most used elastomer globally for various industrial applications, particularly as compounds in different types of tires.

It has been developed a technique for preparing elastomer blends at laboratory scale by dissolving in a suitable solvent both elastomer, incorporation of curatives, mixing and subsequent evaporation. In this way 11 compounds were made with different proportions of NR/SBR. Also similar mixtures were used, prepared in a laboratory mill. Precisely the difference in the method of mixing of these samples led to different mechanical and thermal behavior, as a product of the obtained substructures.

The compounds were prepared using a cure system based on sulphur and accelerator, and vulcanized at 160°C which is a temperature value of technological interest. Thus, according to the variation in the composition, different substructures were achieved, due to the phase distribution obtained with the crosslink density.

Swelling tests were carried out at room temperature in order to quantify the sulphur crosslink density formed during the vulcanization reaction. Then the samples were characterized by dynamic mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC), small angle X-ray scattering (SAXS), positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS), infrared spectroscopy (FT-IR) and scanning electron microscopy (SEM). The obtained results using these techniques in the cure samples were analyzed by considering the composition of the sample and the influence of the crosslinks.

Many of the results obtained from the blends made from rubbers solutions were compared with other similar compounds fabricated mechanically in a laboratory roll mill. SEM micrographs showed significant morphological differences that indicate a higher miscibility in the blends made by solution. Viscometric and rheometric measurements revealed results that evidence a strong influence of topological knots (entanglements) in the physical and mechanical properties of the samples. It was observed that such influence is reduced if the mixtures are made from solutions of the rubbers, and the effect is more pronounced in mixtures composed mostly of NR.

Through the results of DSC measurements made in the blends prepared by solution it was possible to evaluate the glass transition temperatures of each phase in the blends. Also, it was possible to detect the presence of an interface when this technique is applied to a study on the compound of composition 50NR/50SBR.

Dynamic mechanical measurements made in a torsion forced pendulum allowed to characterize the transition from the glassy to the rubbery state in the vulcanized blends prepared by both methods of manufacture. The results demonstrated a higher miscibility in the blends prepared by solution.

The obtained results allowed to characterize the structure of each of the vulcanized blends studied and establish a link with the mechanical and thermal properties, in particular, how it varies with the composition of the compound and the formed phase structure.

Keywords: Natural rubber, styrene butadiene rubber, vulcanization, polymer blends, miscibility, mechanical properties.

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Ángel Marzocca por tantos años de transmitir su conocimiento, por su tiempo, dedicación, consejos, esfuerzo y paciencia.

A los Dres. Ada Ghilarducci y Horacio Salva del Centro Atómico Bariloche (Comisión Nacional de Energía Atómica) por haber facilitado el péndulo de torsión para la caracterización dinámica y por la dedicación y calidez que me dedicaron durante las dos estadías.

A los Dres. Alberto Somoza y Walter Salgueiro del Instituto de Física de Materiales (IFIMAT) de Tandil por la disponibilidad para realizar las mediciones del volumen libre.

A la Dra. Iris Torriani del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón de Campiñas, Brasil, gracias a la cual se han podido realizar las mediciones de la técnica de Dispersión de rayos X a Bajos Ángulos.

Al Dr. Miguel Ángel López Manchado del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros en Madrid por facilitar las imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión.

Al Dr. Michael Braeuer por realizar las mediciones de distribución de peso molecular en Continental AG, Alemania.

A la empresa FATE S.A.I.C.I por facilitar los equipos para la medición de viscosidad *Mooney* y la caracterización reométrica.

A la Dra. Silvia Goyanes por sus consejos y empuje constante.

A Todos los integrantes del Laboratorio, los que han pasado, los que están (somos muchos!) y por los que vendrán! Es grato formar parte de un lugar que creció en todos los sentidos, incluyendo en la calidez humana.

A los compañeros de vida y aventuras por el apoyo y las buenas vibras constantes: Rosi, Tom, Aleci, Vic, Martín...

A mis sobrinos Francisco y Lautaro por “recargar mis pilas” cada vez que los veo y por la alegría que me contagian.

A mis padres por haberme dado siempre la libertad de poder elegir, su constante apoyo y por ser como son!

A Edgardo por ser mi cable a tierra, sobre todo en los últimos meses. Por todo lo que recorrimos y aprendimos juntos, y por lo que vendrá.

A la Educación Pública y Gratuita, la cual me instruyo desde siempre y sin la cual difícilmente podría haber escrito estas líneas.

INDICE

Hoja de Ruta.....	1
Capítulo 1 – Polímeros: Nociones Básicas.....	3
1.1 Estructura de la cadena polimérica.....	3
1.2 Distribución de peso molecular.....	4
1.3 Topología de la cadena polimérica.....	5
1.4 Cauchos naturales y sintéticos.....	5
1.5 Mecanismos de polimerización.....	7
1.6 Técnicas de polimerización.....	8
1.7 Nomenclatura de polímeros.....	9
1.8 Cristalinidad en los polímeros.....	10
1.9 Transiciones térmicas.....	11
1.10 Referencias.....	13
Capítulo 2 – Elastómeros y su vulcanización.....	15
2.1 Caucho Natural (NR)	15
2.2 Caucho Estireno Butadieno (SBR)	18
2.3 Propiedades de redes elastoméricas vulcanizadas	20
2.3.a Reactivos de la vulcanización	21
2.3.b Química del proceso de vulcanización.....	23
2.3.c Identificación de puentes	25
2.4 Referencias.....	27
Capítulo 3 – Propiedades Viscoelásticas de Redes Poliméricas.....	29
3.1 Viscoelasticidad Lineal.....	29
3.2 Modelo de Rouse para la dinámica de cadenas lineales.....	31
3.3 Modelo de red polimérica ramificada – Espectro de Relajación para redes gaussianas	32
3.4 Efecto de los Entrecruzamientos.....	34
3.5 Dependencia de la dinámica con la temperatura.....	36
3.6 Modelo de Flory-Rehner: Hinchamiento de una red elastomérica en un solvente.....	37
3.7 Referencias.....	38
Capítulo 4 – Mezclas Elastoméricas.....	41
4.1 Miscibilidad de una mezcla de elastómeros.....	42
4.2 Termodinámica de una mezcla polimérica.....	43
4.3 Referencias.....	46
TRABAJO EXPERIMENTAL	
Capítulo 5 – Técnicas Experimentales.....	47

Determinación de las muestras a estudiar	
5.1 Distribución del Peso Molecular.....	47
5.2 Determinación de la densidad.....	47
5.3 Viscosimetría de las soluciones elastoméricas.....	48
5.4 Formulación y Preparación de las Muestras.....	49
5.5 Caracterización del proceso de vulcanización mediante curvas reométricas.....	50
5.6 Método de Vulcanización de las probetas.....	52
Técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras vulcanizadas	
5.7 Ensayo de Hinchamiento en solvente (<i>Swelling</i>).....	56
5.8 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	58
5.9 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	59
5.10 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	59
5.11 Espectroscopía Infrarroja (FT-IR).....	60
5.12 Ensayos Mecánico-Dinámicos.....	61
5.13 Dispersión de Rayos X a Bajos Ángulos (SAXS).....	64
5.14 Espectroscopia de Tiempo de Aniquilación de Positrones (PALS).....	65
5.15 Referencias.....	68
Capítulo 6 – Resultados.....	71
6.1 Distribución del Peso Molecular.....	71
6.2 Viscosimetría de las soluciones elastoméricas.....	72
6.2.a) Viscosidad Mooney.....	72
6.2.b) Viscosidad de soluciones elastoméricas.....	73
6.2.c) Microscopía Óptica	73
6.3 Mediciones Reométricas – Cinética de la reacción de vulcanización.....	77
6.4 Ensayo de Hinchamiento en solvente (<i>Swelling</i>)	83
6.5 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	85
6.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	87
6.7 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	88
6.8 Espectroscopía Infrarroja (FT-IR).....	92
6.9 Ensayos Mecánicos Dinámicos.....	94
6.10 Dispersión de Rayos X a Bajos Ángulos (SAXS).....	108
6.11 Espectroscopia de Tiempo de Aniquilación de Positrones (PALS).....	112
6.12 Referencias.....	119
Capítulo 7 - Conclusiones.....	123
Apéndice.....	129

HOJA DE RUTA

La presente tesis tiene su inicio con el Capítulo 1 en donde se repasan brevemente algunos de los conceptos básicos para caracterizar un material polimérico. En particular se han seleccionado aquellos temas cuyos conceptos son utilizados a lo largo del trabajo.

En el Capítulo 2 se trata en particular con el tipo de polímeros que se trabaja en esta tesis, que son los elastómeros. Se presentan los materiales elastoméricos que se utilizaron en el trabajo que son el Caucho Natural (NR) y el Caucho Estireno Butadieno (SBR). Debido a que los mismos adquieren destacadas propiedades mecánicas cuando son vulcanizados, en éste capítulo se realiza una presentación del proceso de vulcanización. Se describe que componentes son necesarios para obtener un compuesto reticulable, como se caracteriza el proceso de vulcanización así como se puede caracterizar la estructura formada para luego relacionarla con las propiedades mecánicas.

En el Capítulo 3 se presentan algunos modelos teóricos para la descripción de diferentes fenómenos asociados al comportamiento viscoelástico de un elastómero. Se muestra el caso más sencillo que es una respuesta lineal ante una deformación oscilatoria con el fin de introducir parámetros que son de utilidad durante el trabajo. Debido a la compleja dinámica que poseen los materiales poliméricos, existen numerosos modelos para explicar el comportamiento viscoelástico. Aquí se exponen los modelos más simples como ser el Modelo de Rouse, el modelo de red polimérica ramificada KMF y la dependencia de la dinámica con la temperatura a través del modelo WLF. Por otro lado se introduce el Modelo de Tubo que tiene en cuenta la interacción entre cadenas debido a la presencia de los nudos topológicos o *entanglements*. Se concluye con un enfoque termodinámico para explicar el fenómeno de hinchamiento de una red polimérica cuando está en contacto con un solvente.

Ya en el Capítulo 5 se realiza un enfoque en el trabajo experimental realizado, comenzando con una primer parte en donde se describen los pasos seguidos para determinar las muestras a estudiar en base, principalmente, a un análisis de la viscosidad de soluciones elastoméricas con diferentes concentraciones. Luego se describe el método de preparación de las muestras, su caracterización reométrica y el sistema de vulcanización desarrollado en el Laboratorio. La segunda parte de éste Capítulo describe las técnicas usuales de caracterización en la ciencia de los materiales, como ser técnicas de microscopía (SEM, TEM), análisis mecánico dinámico (DMA), espectroscopia infrarroja y de tiempo de aniquilación de positrones (FT-IR, PALS), calorimetría diferencial de barrido (DSC), dispersión de Rayos X a bajos ángulos (SAXS) e hinchamiento en solvente.

En el Capítulo 6 se presentan los resultados obtenidos mediante las diversas técnicas. Se realiza un análisis de los mismos tratando de relacionarlos para encontrar correlaciones entre la estructura reticulada formada mediante el proceso de vulcanización con las respuestas mecánicas.

Finalmente en el Capítulo 7 se presentan las conclusiones de esta tesis.

CAPÍTULO 1 – POLÍMEROS: NOCIONES BÁSICAS

Los polímeros, también conocidos como macromoléculas, están compuestos por un gran número de unidades moleculares unidas entre sí a través de enlaces covalentes. Son representados mayormente por compuestos orgánicos que contienen carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, halógenos, etc. Ejemplos de polímeros naturales se encuentran en las proteínas, los carbohidratos, los ácidos nucleicos, y las fibras como ser la madera, el algodón, la lana y la seda, entre otros ejemplos. En la vida cotidiana se utilizan más los polímeros sintéticos, los cuales son sintetizados químicamente a partir de derivados petroquímicos. Los de uso más común son los plásticos entre los que se encuentran el polietileno, el acrílico (polimetacrilato de metilo), el poliestireno, el policloruro de vinilo, etc.

Dentro de los polímeros existe un grupo con propiedades muy particulares denominados elastómeros o cauchos. Lo que diferencia a los elastómeros de los otros polímeros, como ser los plásticos o las fibras, es que sus cadenas moleculares tienen una configuración irregular y aleatoria, son más flexibles y las interacciones entre ellas son mucho más débiles. Cuando se ejerce una deformación las cadenas se elongan y adquieren una configuración más ordenada, con una consecuente disminución de la entropía del sistema. Por lo tanto la principal característica de los elastómeros es su elevada elasticidad a temperatura ambiente, es decir su capacidad de experimentar deformaciones considerables a esfuerzos relativamente bajos, y recuperar rápidamente la forma y tamaño originales cuando cesa de actuar la fuerza externa.

Existen muchos otros materiales que poseen un rango pequeño de elasticidad, como ser los metales o el vidrio, los cuales están más próximos al sólido elástico ideal desde el punto de vista físico. Sin embargo, ninguno iguala a los elastómeros en cuanto a la deformación alcanzable.

Debido a las particulares propiedades elásticas de los elastómeros, es amplia la aplicación que se les da en la vida cotidiana y como consecuencia, son materiales que son profundamente investigados con el objetivo de optimizar sus propiedades físicas a través de la fabricación de compuestos con elastómeros como matriz. En esta tesis se trabaja sobre muestras compuestas por dos elastómeros: el caucho natural y el caucho estireno butadieno.

A continuación se presentan algunos conceptos básicos de la ciencia de los polímeros, en particular enfocados a aquellos mencionados a lo largo de la tesis.

1.1 ESTRUCTURA DE LA CADENA POLIMÉRICA

Un polímero puede ser representado a través de su unidad molecular repetitiva, usualmente llamada monómero, la cual se puede pensar como el eslabón de una cadena polimérica. La cantidad de monómeros que posee una cadena polimérica es el denominado grado de polimerización. El monómero es suficiente para representar a toda la molécula polimérica. Por ejemplo en la Figura 1.1 se puede observar a la izquierda el monómero de etileno C_2H_4 , el cual mediante la polimerización se obtiene el polietileno con un grado de polimerización n , el cual se esquematiza a la derecha de la figura.

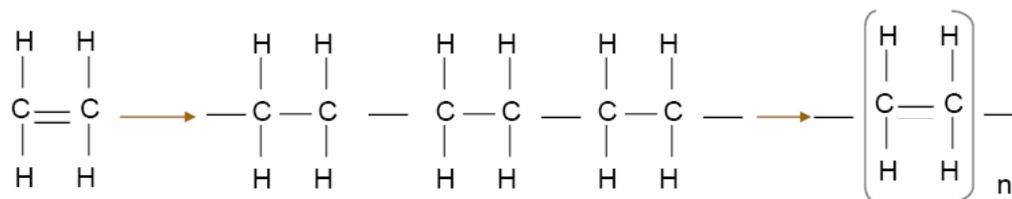


Figura 1.1: Representación del monómero de etileno, la cadena polimérica de polietileno y su representación final de la cadena con un grado de polimerización n .

Cuando un polímero puede representarse mediante un único monómero se lo denomina homopolímero, mientras que si está constituido por más de una unidad polimérica estamos en el caso de un heteropolímero o copolímero. Dentro de los copolímeros los mismos se pueden clasificar según la disposición de los diferentes monómeros que lo constituyen. En la Figura 1.2 se representan las disposiciones más generales para el caso de un copolímero compuesto por 2 monómeros. Éstos últimos se pueden disponer en forma alternada, al azar, en bloque o puede haber una cadena principal de uno de ellos y el otro monómero se une en forma de injertos.

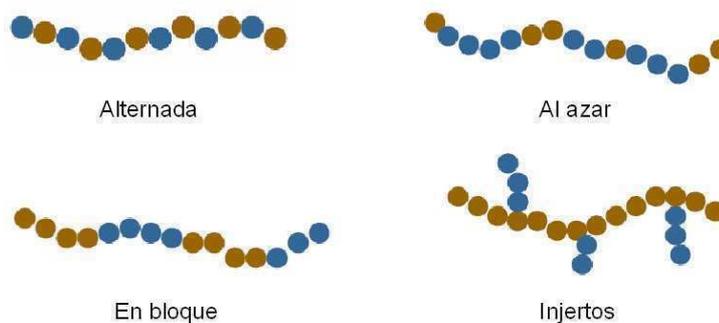


Figura 1.2: Representación más general de los diferentes tipos de copolímeros compuestos por dos monómeros diferentes, donde cada color representa a cada uno.

1.2 DISTRIBUCIÓN DE PESO MOLECULAR

Para conformar la cadena polimérica los monómeros se unen a través de enlaces covalentes. Pasando al caso de polímeros sintéticos, éstos son obtenidos a través de una síntesis de compuestos reactivos de bajo peso molecular. El grado de polimerización n puede tomar un amplio rango de valores, desde 50 a más de 10000 unidades repetitivas, lo cual hace que las cadenas poliméricas tengan un alto peso molecular, y puede ser controlado en su polimerización. En el caso de los elastómeros de uso industrial el rango de pesos moleculares se ubica entre 10^4 y 10^6 g/mol.

Dado un material polimérico el peso molecular de todas sus cadenas no es el mismo. Veamos el caso de compuestos orgánicos simples como el hexano $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ y el heptano $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ con pesos moleculares 86 y 100g/mol respectivamente. Estos dos compuestos poseen propiedades diferentes, y una mezcla de ellos no actúa ni como hexano puro o heptano puro. En el caso de los polímeros, por ejemplo en el polietileno $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, cuando n es grande no importa que el mismo pueda variar en un rango, que n sea 50000 o 50002 no afecta en las propiedades del material. Surge entonces el concepto de *Distribución de Peso Molecular*. Esta distribución puede ilustrarse graficando el número de cadenas

poliméricas de un dado peso molecular versus el valor del peso molecular, como se muestra en la Figura 1.3. Las propiedades características de los polímeros se deben a su elevado peso molecular y varían considerablemente con el mismo, el cual puede ser controlado en la polimerización.

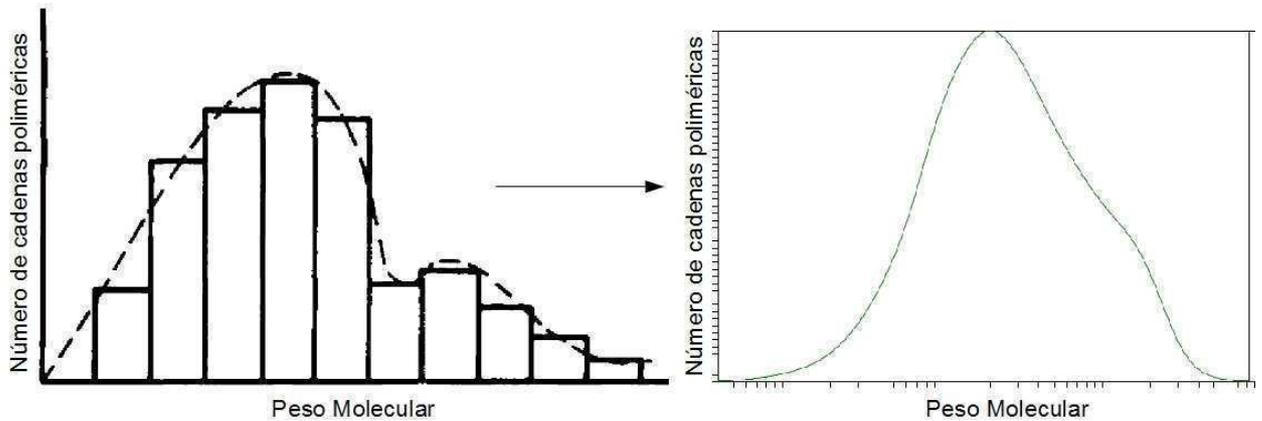


Figura 1.3: Representación esquemática de la distribución del peso molecular en un polímero.

1.3 TOPOLOGÍA DE LA CADENA POLIMÉRICA

La topología de la estructura de la cadena polimérica puede ser de distintos tipos, los más característicos se representan en la Figura 1.4. Son de estructura lineal cuando los monómeros se unen con el mismo tipo de enlace. Pueden ser ramificados cuando a la cadena principal se le unen cadenas laterales. También puede resultar un polímero entrecruzado cuando entre cadenas vecinas se forman enlaces, pudiendo ser éstos últimos entre las mismas cadenas o a través de un injerto. A partir de cadenas lineales o ramificadas se puede obtener un polímero entrecruzado a través del proceso de curado en donde se introducen puentes entre las cadenas, llamados usualmente *crosslinks*.

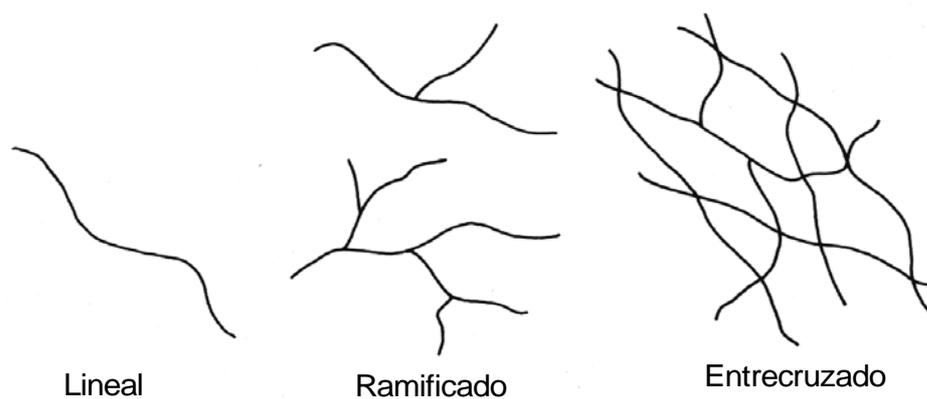


Figura 1.4: Representación de las principales estructuras topológicas de un polímero.

1.4 CAUCHOS NATURALES Y SINTÉTICOS

La característica principal que distingue al grupo de los cauchos entre polímeros es su alto grado de recuperación, y recuperable, es decir su alto grado de deformación ante una tensión relativamente

pequeña. El surgimiento del caucho natural ocurrió en 1736 durante una expedición europea en Sudamérica cuando los científicos Charles Marie de la Condamine y Francois Fresneau incluyeron en sus informes a la Academia Francesa referencias acerca de un material que los nativos llamaban *caoutchouc*. Éste término, que significa llanto de la madera, derivó en el nombre caucho. En dicho informe se describen por primera vez las características del material y sus potenciales aplicaciones para la época. En 1770 Joseph Priestley en Inglaterra descubrió que el caucho natural servía para remover marcas de lápiz sobre un papel, evento a partir del cual también se lo llama goma. En 1826 Faraday estableció que el caucho natural es esencialmente un hidrocarburo al establecer su composición química como $(C_5H_8)_n$ [Patterson 2012].

En el lenguaje cotidiano el término goma no está restringido únicamente al que tiene origen natural, sino que es aplicado a cualquier material que posea propiedades mecánicas muy similares a las del caucho natural, independientemente de su composición química. El término elastómero, que es más reciente, es empleado para incluir a los materiales sintéticos que poseen propiedades similares a las del caucho [Treolar 2005].

Los cauchos de origen natural se obtienen a través de una variedad de diversos arboles tropicales en los cuales se realiza una incisión en el tronco y del mismo emana un látex, es decir, un sistema coloidal de partículas de caucho en una fase acuosa. El líquido emergente es recolectado y se lo deja secar o se lo coagula con ácido fórmico. El monómero que lo compone es el isopreno (C_5H_8) el cual se esquematiza en la Figura 1.5.

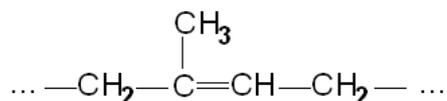


Fig 1.5: El monómero de isopreno que forma el polímero de origen natural

El caucho natural en bruto está compuesto por un 94% de moléculas de isopreno y un 6% de impurezas, que incluyen: proteínas (2,2%), fosfolípidos y lípidos neutros (3,4%), carbohidratos (0,4%), metales, sales y óxidos (0,2%) entre otros (0,1%). Estas impurezas le infieren al caucho natural propiedades particulares respecto a su variante sintética que está compuesta 100% por moléculas de isopreno [Toki y col. 2008].

La sucesión de unidades de isopreno en la cadena polimérica es perfectamente regular, teniendo cada cuatro átomos de carbono un grupo metilo CH_3 como grupo lateral. La presencia del doble enlace es de gran importancia ya que determina la reactividad química de la molécula, como ser su capacidad de reactividad con azufre u otros agentes del proceso de vulcanización, el cual se explica en el siguiente Capítulo.

Cuando en forma natural se polimeriza el monómero de isopreno se pueden presentar en dos variantes isoméricas cuya diferencia es el arreglo de los enlaces simples C-C con respecto al enlace doble del la cadena principal. La primer variante es el caucho natural que se obtiene del árbol *Hevea brasiliensis*. Posee una estructura poli-cis-1,4-isopreno, en donde los enlaces simples se encuentran de un mismo lado del enlace doble. La otra variante natural del isopreno es la llamada gutta percha o balata, que proviene del árbol *Palaquium gutta*, y posee una estructura poli-trans-1,4-isopreno en donde los

enlaces simples se encuentran en lados opuestos respecto al doble enlace. La estructura de ambas variantes se pueden observar en la Figura 1.6.

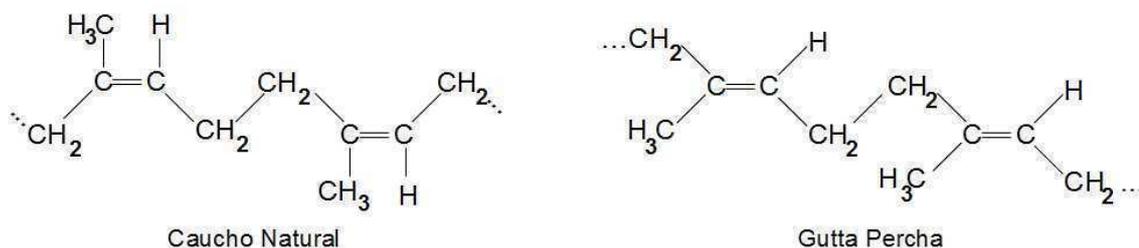


Figura 1.6: Variantes de la polimerización del monómero de isopreno natural.

Las propiedades físicas del caucho natural y de la gutta percha son bien diferentes. El caucho natural posee estructura amorfa, un comportamiento elástico a temperatura ambiente, fluye por encima de los 60°C y mediante su estiramiento se puede inducir una cristalización. En cambio la gutta percha es altamente cristalina a temperatura ambiente. Las diferencias son debidas a la mayor simetría que posee la cadena de gutta percha respecto a la del caucho natural [McCrum y col. 1967].

Los polímeros sintéticos tienen su origen en el año 1847 cuando el químico sueco Berzelius produce el primer polímero por condensación, un poliéster a partir de glicerina y de ácido tartárico. En 1895 el químico austriaco Herman Mark desarrolló un proceso para la producción de caucho estireno a partir de etilbenceno lo que redujo el costo de producción. Durante los inicios del siglo XX la síntesis de polímeros tuvo un desarrollo notable.

La producción de caucho sintético tuvo un auge en los Estados Unidos durante la Segunda Guerra mundial. Debido al bloqueo mantenido sobre grandes productores asiáticos de Caucho Natural, se vio mermada la disponibilidad de dicho recurso muy demandado por ejemplo en la industria de neumáticos. Fue entonces que los Estados Unidos y otros estados afectados realizaron investigaciones para identificar otras especies de plantas que produzcan un caucho similar en propiedades al del *Hevea brasiliensis*. Actualmente se conocen aproximadamente 1800 especies que sintetizan caucho natural, pero solo pocas de ellas son capaces de producir un caucho natural de alto peso molecular, o sea, un valor mayor a 10⁵ g/mol [Bushman y col. 2006]. Simultáneamente se implementó la creación de plantas de producción de caucho sintético para suplir la demanda de caucho natural. A continuación se explican brevemente los mecanismos y técnicas de la síntesis del proceso de polimerización.

1.5 MECANISMOS DE POLIMERIZACIÓN

Los polímeros también pueden clasificarse según su mecanismo de polimerización entre polimerización por pasos o polimerización en cadena [Odian 1981], clasificación que fue generalizada por Flory en 1953. Las características de cada método son bien diferentes, pero la más destacable es el tiempo necesario para completar el crecimiento de las cadenas, siendo menor en el caso de la polimerización en cadena. Las principales características de cada método son:

Polimerización por Pasos: El proceso se inicia mediante la reacción de grupos funcionales en los monómeros, los cuales se consumen rápidamente. Luego cualquier par de especies moleculares reaccionan entre sí y luego de un tiempo prolongado se obtiene un polímero de alto peso molecular. El proceso puede ejemplificarse así:



etc.

La cantidad de cadenas y el peso molecular aumentan con el tiempo de reacción y es alto al final del proceso de conversión.

Polimerización en cadena: Requiere de un iniciador con el cual se produce un centro reactivo que puede ser un catión, un anión o un radical libre. La polimerización ocurre por la propagación del centro reactivo en la adición sucesiva de monómeros en un tiempo del orden de un segundo. Cualquiera sea el tiempo de la reacción solo habrá monómeros, centros reactivos y polímeros de alto peso molecular. Lo que aumenta con el tiempo es la cantidad de cadenas poliméricas. El crecimiento de la cadena polimérica se detiene cuando se destruye el centro reactivo por alguno de las posibles reacciones de terminación.

1.6 TÉCNICAS DE POLIMERIZACIÓN

Para iniciar la reacción de polimerización es necesario contar con un “generador” de radicales libres que puede ser radiación (térmica, UV, γ , etc), un sistema redox, o por ruptura homolítica. Una vez generados, los radicales libres van a reaccionar los monómeros, formando así centros reactivos que se van a propagar reaccionando con más monómeros de forma tal de producir cadenas de polímero. Finalmente, la recombinación de radicales libres, es decir la reacción entre dos cadenas en crecimiento o entre una cadena en crecimiento y un centro reactivo va a poner fin al proceso de polimerización

Existen cuatro técnicas de polimerización: la polimerización en bloque (o masa), en solución, en suspensión y en emulsión. Cada una de éstas técnicas tiene condiciones específicas y dan origen a polímeros con características diferentes. , las cuales se explican brevemente a continuación.

Polimerización en Masa (o Bloque): Es una técnica simple que parte de un sistema compuesto solo por monómero y un iniciador. En el caso que la polimerización sea iniciada por radiación solo habrá monómero en el medio de reacción. Por lo tanto ésta técnica es económica y produce polímeros con un alto grado de pureza. La desventaja es que es una polimerización altamente exotérmica, en donde es complicado controlar la temperatura debido a que el sistema se vuelve altamente viscoso desde el principio de la reacción, dificultando una agitación homogénea. Además esta técnica no es aplicable a

cualquier monómero. El producto final queda con la forma del molde y algunos ejemplos de aplicación son prótesis dentales y lentes plásticas.

Polimerización en Solución: El sistema está compuesto por el monómero, el iniciador y un solvente de ambos para así formar un sistema homogéneo. La presencia de éste último hace que el sistema se encuentre en una fase líquida y homogénea, ofreciendo la ventaja de que por simple agitación se logre una temperatura pareja. El peso molecular del polímero puede regularse con la relación monómero/iniciador. Las desventajas son el costo del solvente y el tiempo de reacción, que es superior a las otras técnicas. Idealmente el solvente debe ser de bajo punto de ebullición para facilitar su separación del producto final. Si el polímero logrado es insoluble en el solvente utilizado se lo separa por filtración. Si en cambio es soluble, se utiliza un no disolvente para precipitarlo en forma de polvo o fibras.

Polimerización en Emulsión: El sistema está compuesto por el monómero, el iniciador, un medio líquido y una serie de aditivos como ser un emulgente, un regulador de tensión superficial, etc. En ésta polimerización el iniciador es soluble y el monómero lo es parcialmente. El emulgente posee una parte hidrofóbica y una hidrofílica y su objetivo es formar miscelas de tamaño regulable según el emulgente y su concentración. Usualmente poseen un tamaño entre 1nm y 1mm y en ellas se contienen los monómeros, mientras que el iniciador queda en la fase acuosa. La reacción comienza cuando ingresa dentro de la miscela un iniciador, y hace crecer la cadena polimérica dentro de la misma. Una vez agotados los monómeros, se separa el polímero obtenido mediante precipitación, ebullición y lavado final. La ventaja que ofrece este método es que se puede regular el peso molecular del polímero con el tamaño de la miscela, por lo que se obtiene una distribución de peso molecular monodispersa. Otras ventajas de ésta técnica son la rapidez de reacción y el fácil control de la temperatura debido a que es posible realizar una agitación continua. La desventaja es que el producto final posee muchas impurezas debido a la cantidad de aditivos necesarios. Una de sus mayores aplicaciones es la producción de pinturas, en donde no es necesario retirar el solvente, ya que se usa directamente el látex resultante.

Polimerización en Suspensión: En esta técnica, también conocida como polimerización en perlas, se tiene un sistema heterogéneo en donde el monómero y el iniciador son insolubles en un medio dispersante que usualmente es agua. Inicialmente se mezclan el monómero, el iniciador y un tensioactivo cuya función es auxiliar la suspensión del polímero en formación y evitar la adhesión de las partículas y su posterior precipitación, lo que haría que las perlas no se formen. Dicha mezcla es colocada en el medio dispersante bajo agitación constante para mantener la suspensión y con la velocidad de agitación se puede regular el tamaño de las perlas de las cadenas poliméricas en formación. Una vez finalizado el proceso las perlas son filtradas y lavadas. Las ventajas de éste método son: un buen control de la temperatura y que se logra un alto peso molecular, aunque disperso.

1.7 NOMENCLATURA DE POLIMEROS

La nomenclatura utilizada para otorgar un nombre a cada estructura polimérica se basa diferentes criterios debido a la gran diversidad de la ciencia de los polímeros. Fue necesario uniformizar una nomenclatura a fin de evitar confusiones en el ámbito científico. A pesar de que la International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC, posee una comisión permanente dedicada a la nomenclatura de polímeros, muchos de los nombres sugeridos no logran establecerse, ya que se imponen los que fueron y

son comúnmente utilizados [Seymour y Carraher 2002]. A continuación se detallan brevemente los criterios más utilizados:

Basado en la fuente: Es la nomenclatura más simple y se aplica principalmente a polímeros sintetizados a partir de un único monómero, al que solo se agrega el prefijo “poli”. Si el monómero en su nombre es muy largo, posee múltiples palabras o menciona sustituyentes, se lo coloca entre paréntesis luego del prefijo y omitirlo puede inducir a error en la identificación del monómero real.

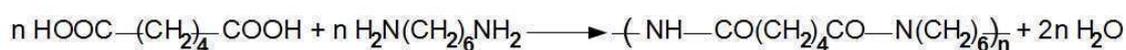
Basada en la estructura (no IUPAC): Se utiliza en la mayoría de los polímeros sintetizados a partir de dos monómeros diferentes. Se nombran los componentes de la unidad repetitiva en un orden establecido.

Basada en la estructura (según IUPAC): Las nomenclaturas anteriores no son adecuadas cuando la síntesis es más compleja. Se identifica la unidad estructural repetitiva y se utiliza la nomenclatura IUPAC para pequeños compuestos orgánicos, que establece un orden de prioridad para mencionarlos. Muchas veces esta nomenclatura lleva a nombres complicados y largos, por lo que no son prácticos, por lo cual la IUPAC acepta los nombres ya establecidos. Algunos ejemplos sencillos se muestran en la Tabla 1.1.

<i>Unidad Estructural Repetitiva</i>	<i>Nombre Establecido</i>	<i>Nombre IUPAC</i>
$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n$	Polietileno	Poli(metileno)
$-(\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2)_n$	Poliestireno	Poli(1-fenil etileno)
$-(\text{OCH}_2)_n$	Polifolmaldehído	Poli(oximetileno)

Tabla 1.1: Ejemplos de diferentes nomenclaturas para el mismo polímero.

Nombre usual o comercial: Los ejemplos más frecuentes son el caso del teflón (politetrafluoroetileno) y del nylon, donde éste último representa a un grupo de las poliamidas. Dentro de éste grupo se puede hacer una distinción, la cual se realiza agregando dos números a la palabra nylon. Por ejemplo, el nylon 6,6 se obtiene a partir del ácido adípico y de la hexametildiamina. El primer número indica la cantidad de metilenos en la diamina, y el segundo señala la cantidad de carbonos en el ácido:



1.8 CRISTALINIDAD EN LOS POLÍMEROS

Los polímeros abarcan una gama desde completamente amorfos hasta moderadamente o altamente cristalinos, y no los hay completamente cristalinos. Se definen dominios donde las cadenas se disponen de manera amorfa y otros en las que se presentan estiradas y plegadas definiéndose un

ordenamiento, como se puede observar en la representación de la Figura 1.7. La disposición de cadenas plegadas para las regiones cristalinas fue propuesta por primera vez por Storks en 1938 [Gedde 1995].



Figura 1.7: Representación esquemática de un polímero parcialmente cristalino en donde se indican un dominio cristalino y uno amorfo.

El grado de cristalización de un material polimérico es un parámetro muy importante para establecer su aplicación, ya que define sus propiedades térmicas y mecánicas.

Un polímero va a tener mayor tendencia a cristalizar cuando mayor sean las fuerzas intermoleculares, ya que las mismas facilitan el ordenamiento de las cadenas poliméricas. Por ejemplo un polímero no polar es menos cristalino que uno polar, ya que en estos últimos las fuerzas dipolo-dipolo favorecen al ordenamiento. El caso de las poliamidas como el nylon 6 y el 6,6 son polímeros altamente cristalinos debido a que el grupo amida es altamente polar y forma puentes hidrógeno entre las cadenas, induciendo una cristalización.

1.9 TRANSICIONES TÉRMICAS

Una de las características más importantes de los materiales elastoméricos es la transición desde un comportamiento elástico a un estado vítreo por debajo de un valor de temperatura conocida como temperatura de transición vítrea T_g . Este comportamiento debe ser tenido en cuenta al considerar las posibles aplicaciones de éstos materiales.

Para valores de temperatura menores a la T_g la cadena principal de las moléculas se torna rígida y no hay un desplazamiento relativo entre ellas lo cual hace que pierda su carácter elástico. Por lo tanto a mayor facilidad de movimiento de las cadenas poliméricas menor será el valor de T_g . Los factores que afectan la movilidad de la cadena son la estructura de la unidad repetitiva y los de grupos laterales.

La transición vítrea también genera cambios drásticos en diversos parámetros físicos como el coeficiente de expansión térmica, el calor específico y su dureza. Debido a estos cambios existen diferentes técnicas experimentales para caracterizar la transición vítrea, entre las más usuales se encuentra la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y el Análisis Dinámico-Mecánico (DMA) [Gracia-Fernández y col. 2010].

En la calorimetría diferencial de barrido (DSC) en donde se mide el flujo de calor en función de la temperatura. La presencia de un punto de inflexión en la curva indica un cambio en la capacidad calorífica del material debido a cambios estructurales en el material asociados a la T_g . [Gallagher 1997]. El cambio en la capacidad calorífica, a través del cambio de pendiente en la curva de calor en función de temperatura, se produce sin cesar el aumento de la temperatura, es decir, no hay un calor latente en la transición vítrea por lo cual se la define como una transición de segundo orden. Si el polímero posee un grado de cristalinidad se presenta también la transición de fusión de los dominios cristalinos a una temperatura de fusión T_m en la que sí se observa un calor latente asociado. El caso de estas transiciones con calor latente son las llamadas transiciones de primer orden.

Otra de las técnicas experimentales para observar las transiciones es el análisis mecánico-dinámico (DMA) que consiste en someter a la muestra a una deformación oscilatoria bajo diferentes condiciones, siendo las más usuales: a temperatura fija variando la frecuencia o a frecuencia fija barriendo en temperatura. Los parámetros que se registran son el módulo elástico E' que refleja la capacidad elástica del material, el módulo de pérdida o disipación E'' relacionado con la energía disipada por ciclo, y la tangente del ángulo de desfase δ entre la deformación aplicada y la tensión. Supongamos que estamos aplicando sobre un polímero una deformación oscilatoria con frecuencia de 1Hz y que partimos de su estado elástico, y lo vamos enfriando a un ritmo constante. Las moléculas van reduciendo su movilidad a medida que la temperatura disminuye. Cuando la constante de tiempo τ para que la cadena realice un movimiento a gran escala se aproxima a 1 segundo (el período de la oscilación impuesta) se observa un punto de inflexión en la curva del módulo elástico E' en función de la temperatura. Esta es la denominada transición α , la que limita el estado elástico del material con el estado vítreo. Ya en el estado vítreo la cadena principal de las moléculas permanece inmóvil pero los grupos laterales de la molécula pueden seguir rotando. A T_g la constante de tiempo τ de la rotación de los grupos laterales es del orden de los microsegundos. Si se sigue enfriando el material, el valor de τ aumenta y cuando llega a ser del orden del período de la oscilación se presenta otro punto de inflexión en el módulo elástico, dicha transición es la denominada transición β [McCrum 1967].

Por lo tanto las transiciones α y β se presentan cuando la constante de tiempo para un movimiento molecular específico atraviesa el valor de la constante de tiempo de la tensión externa impuesta.

La espectroscopia mecánica posee una resolución muy superior respecto a la calorimetría diferencial de barrido, ya que ésta última muestra muy poca precisión por debajo de la transición vítrea. En la Figura 1.8 se esquematizan los resultados obtenidos a partir de un barrido de temperatura en una espectroscopia mecánica, en donde se grafica el logaritmo de E' y la fricción interna como $\tan\delta$. Desde cero absoluto normalmente se encuentran 3 transiciones. La transición γ se asigna a un movimiento angular cooperativo para generar cambios en la configuración a nivel local como ser una rotación de un enlace simple. La transición β , como se explico anteriormente, está relacionada a movimientos de los grupos laterales de la cadena principal. Durante la transición a el valor de E' puede variar del orden de 10^4 por lo cual es más práctico graficarlo en escala logarítmica en vez de lineal.

Si el material posee un grado de cristalinidad también se va a presentar una transición α_m que esta relacionada con la fusión de los dominios cristalinos. El valor de la temperatura de transición de ésta

relajación es independiente de la frecuencia del ensayo, lo que no ocurre con el valor de T_g que sí cambia con la frecuencia del ensayo en un barrido de temperaturas [Gaering 1999].

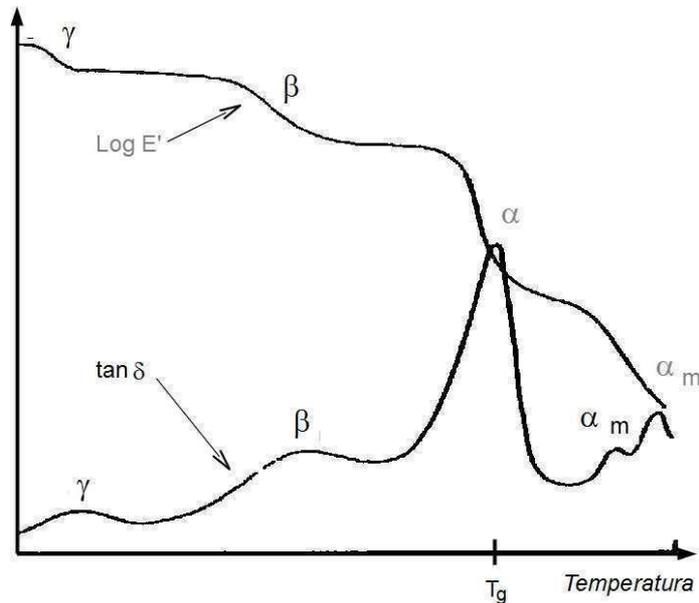


Figura 1.8: Procesos de relajación típicos en un polímero semicristalino. α es la relajación a T_g . El subíndice m refiere a la fase cristalina.

La relajación β es también llamada relajación Johari-Goldstein (J-G) y es un comportamiento universal y es de particular importancia en el sobreenfriamiento de la materia condensada [Ngai 2003], aunque en algunos polímeros no se la llega a detectar con otras técnicas convencionales.

En el caucho estireno butadieno, como el utilizado en la presente tesis, la relajación β es bien detectada mediante ensayos de espectroscopia mecánica-dinámica, y se observa que dicha transición no depende de la densidad de puentes [Ghilarducci y col. 2009]. En el caso del caucho natural la relajación β no es detectada por espectroscopia mecánica-dinámica.

1.10 Referencias

Bushman, B.S.; Scholte, A.A.; Cornish, K.; Scott, D.J.; Brichta, J.L.K Vederas, J.C.; Ochoa, O.; Michelmore, R.W.; Shintani, D.K. y Knapp, S.J. "Identification and comparison of natural rubber from two *Lactuca* species" *Phytochemistry* 67 (2006) 2590.

Gaering, "Handbook of Polymer Testing. Physical Methods" Editado por Brown, R. Marcel Dekker, Inc. (1999).

Gallagher, P.K. "Thermal Characterization of Polymeric Materials" Editado por Turi, E.A. Academic Press: New York, (1997).

Gedde, U.W. "Polymer Physics" Chapman and Hall (1995).

- Ghilarducci, A.; Salva, H.; Marzocca, A.J. "About the Activation Energies of the Main and Secondary Relaxations in Cured Styrene Butadiene Rubber" *J. Appl. Polym. Sci.* 113 (2009) 2361.
- Gracia-Fernández, C.A.; Gómez-Barreiro, S.; López-Beceiro, J.; Saavedra, J.T., Naya; S. y Artiaga, R. "Comparative study of the dynamic glass transition temperatura by DMA and TMDSC" *Polymer Testing* 29 (2010) 1002.
- McCrum, N.G.; Read, B.E. y Williams, G. "Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids" Dover (1991).
- Ngai, K.L. "An extended coupling model description of the evolution of dynamics with time in supercooled liquids and ionic conductors" *J. Phys. Condens. Matter* 15 (2003) S1107.
- Odian, G. "Principles of polymerization" 2^{da} ed. John Wiley & Sons (1981).
- Patterson, G. "A prehistory of polymer Science" Springer (2012).
- Seymour, R.B. y Carraher, C.E. "Introducción a la Química de los Polímeros" 2^{da} ed. Editorial Reverté (2002).
- Toki, S.; Burger, C.; Hsiao, B.S.; Amnuaypornsi, S.; Sakdapipanich, J. y Tanaka, Y. "Multi-Scaled microstructures in natural rubber characterized by Synchrotron X-Ray Scattering and Optical Microscopy" *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 46 (2008) 2456.
- Treolar, L.R.G. "The Physics of Rubber Elasticity" 3ra ed. Oxford University Press (2005).

CAPÍTULO 2 – ELASTÓMEROS Y SU VULCANIZACIÓN

El caucho natural y el caucho estireno butadieno conforman la base de los materiales preparados y analizados en ésta tesis. Éstos elastómeros, en su estado puro, poseen pobres propiedades mecánicas y en dicha condición prácticamente no tienen aplicación tecnológica alguna. Cuando sobre los elastómeros se aplica el proceso de vulcanización se producen profundos cambios a nivel molecular, ya que las cadenas poliméricas son reticuladas conformándose una estructura de red. Ésta modificación produce importantes cambios en las propiedades físicas. El material pasa de ser blando, débil y con una alta componente viscosa a ser uno con una alta elasticidad, con menor adherencia e insoluble y más resistente al deterioro causado por luz, calor u otros factores de envejecimiento. Desde el descubrimiento de la vulcanización en 1839 extensas investigaciones se han realizado estudiando el efecto de la vulcanización en elastómeros y sus mezclas, analizando las diferentes variables posibles con el propósito de optimizar las propiedades de un material [Zhan y col. 2010].

A continuación se describen los elastómeros utilizados en ésta tesis, como se los vulcaniza, un análisis químico del proceso, los diferentes tipos de puentes que se pueden generar entre las cadenas y sus efectos sobre las propiedades.

2.1 CAUCHO NATURAL (NR)

Como su nombre lo indica el caucho natural, NR; es un homopolímero natural que se obtiene a partir del látex, una emulsión lechosa de algunas plantas. En particular la planta más utilizada es la variante *Hevea brasiliensis*, un árbol nativo de la cuenca del Río Amazonas. La obtención se realiza a través de una incisión en la corteza del árbol, de la cual emana un látex (Figura 2.1) en el cual el caucho se encuentra suspendido en forma de pequeños glóbulos de diámetros entre 0,1 a 1 μm . El material es recolectado y se lo deja secar o se lo coagula con ácido fórmico. A partir de 60 litros de látex, luego de un proceso de secado y extrusión se obtienen aproximadamente 12 Kg de caucho. El período de maduración de un ejemplar de *Hevea brasiliensis* para que comience a producir caucho es de 7 años, para tener 25 años de fase productiva. Las especies que producen caucho natural crecen en ambientes húmedos con alta temperatura, por ello se los cultiva en países ubicados entre los Trópicos.

Los principales productores de caucho natural son Tailandia, Indonesia, Malasia, India, Vietnam, China, cuyos porcentajes de producción se pueden observar en la Figura 2.2. Como se puede observar, Asia y Oceanía proveyeron el 93% de la producción mundial de NR durante el 2010 que fue de poco más de 10 millones de toneladas [www.anrpc.org, www.ucxindia.com/Rubber/M__36]. Algunos países productores de Latinoamérica son Ecuador, Colombia, Bolivia, Brasil, Guatemala y México.

Asia y Oceanía, donde se encuentran los principales productores, también son los mayores consumidores debido al gran desarrollo industrial de países como India y China, siendo éste último el mayor consumidor de la producción de NR. Los porcentajes del consumo de éste recurso según continentes se pueden observar en la Figura 2.2.



Figura 2.1: Extracción del Caucho Natural del árbol de *Hevea brasiliensis*.

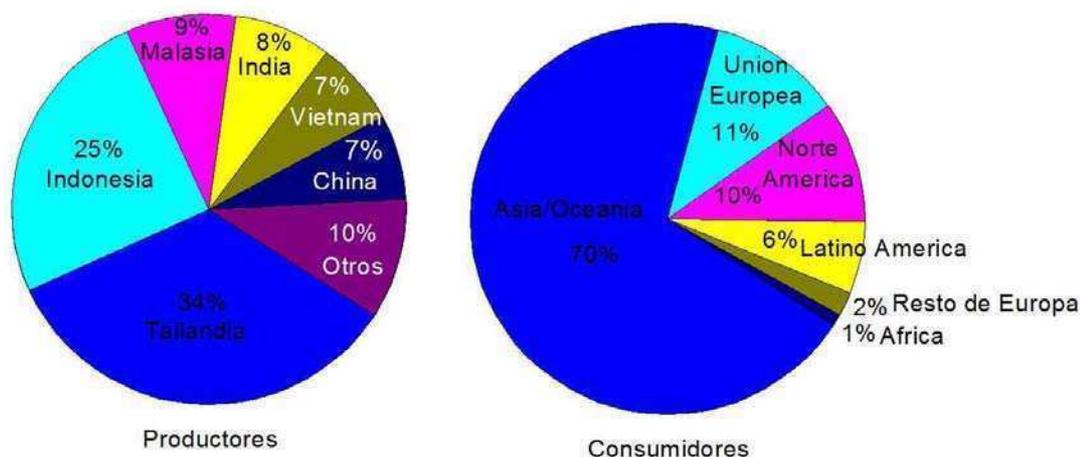


Figura 2.2: Distribución mundial de la producción y el consumo de caucho natural durante el 2010 [http://www.rubberstudy.com/statistics.aspx].

La progresión del volumen de producción del caucho natural comparado con el de caucho sintético a nivel mundial desde principios del siglo pasado puede observarse en la Figura 2.3. Los datos correspondientes para el año 2009 y 2010 son de 9,7 y 10,4 millones de toneladas respectivamente [http://www.rubberstudy.com/statistics.aspx].

Las principales características del NR son su bajo costo de producción, si es vulcanizado posee muy buena respuesta elástica, resistencia mecánica y a la abrasión, mayor que la de los cauchos sintéticos. Por ejemplo los neumáticos utilizados en ruedas de camiones, tractores o aviones son capaces de resistir fuerzas de corte extremadamente altas y bruscos cambios de temperatura, propiedades que hacen del NR un material insustituible, convirtiéndolo en un recurso estratégico. Otra ventaja que ofrece es que se obtiene a partir de un recurso renovable, diferente al caso de los cauchos sintéticos que se obtienen a partir de derivados del petróleo [Ciesielski 2000]. En la Figura 2.4 pueden observarse los productos finales basados en NR.

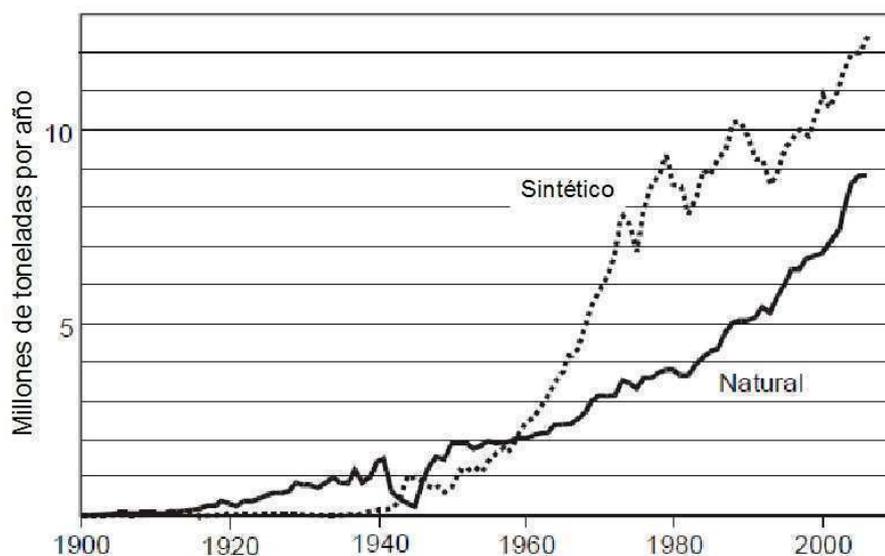


Figura 2.3: Volumen de producción de caucho natural y sintético a nivel mundial [http://www.rubberstudy.com/statistics.aspx].

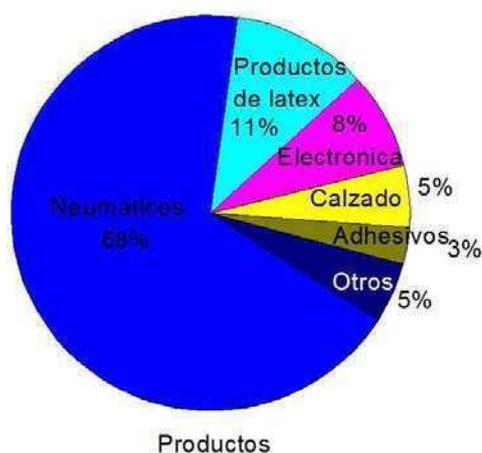


Figura 2.4: Productos finales basados en caucho natural.

Como se explica en la sección 1.4 del Capítulo 1 el caucho natural puede polimerizar en dos variantes isoméricas. En ésta tesis se trabaja con la variante cis-1,4, cuya estructura se esquematiza en la Figura 2.5. El peso molecular de la cadena polimérica de caucho natural es del orden de 10^5 g/mol.

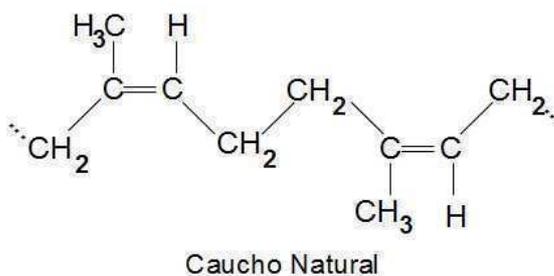


Fig. 2.5: Esquema estructural de la cadena de Caucho natural.

2.2 CAUCHO ESTIRENO BUTADIENO (SBR)

El caucho estireno butadieno SBR es un copolímero sintético obtenido a través de una polimerización del estireno y el butadieno. Es el más importante ya que representa la mitad de la producción del caucho sintético a nivel mundial debido a su buena resistencia a la abrasión, al envejecimiento y a la iniciación y propagación de grietas, representando la mitad de una producción de 14 millones de toneladas en el 2010 [<http://www.rubberstudy.com/statistics.aspx>]. La industria del neumático es el sector de mayor destino, en donde se complementa con el NR, consumiendo aproximadamente el 70% de su producción [Thomas y Stephen 2010]. Como se explico en la sección 1.4 del Capítulo 1 los cauchos sintéticos tuvieron su crecimiento repentino durante la Segunda Guerra Mundial, debido a que Japón tomó control sobre los países asiáticos productores de NR y los Estados Unidos y Alemania tuvieron que hallar la alternativa para tal recurso. El programa de los Estados Unidos eligió el copolímero de estireno-butadieno para reemplazar al NR y se le asignó el nombre de Caucho Estireno Gubernamental (GR-S *Government Rubber Styrene*). La sigla SBR reemplazo a GR-S cuando las plantas fueron vendidas a empresas privadas en 1955 [Henderson 1987]. En la Figura 2.6 se puede observar la distribución del volumen de consumo y de producción del SBR a nivel mundial durante el 2010.

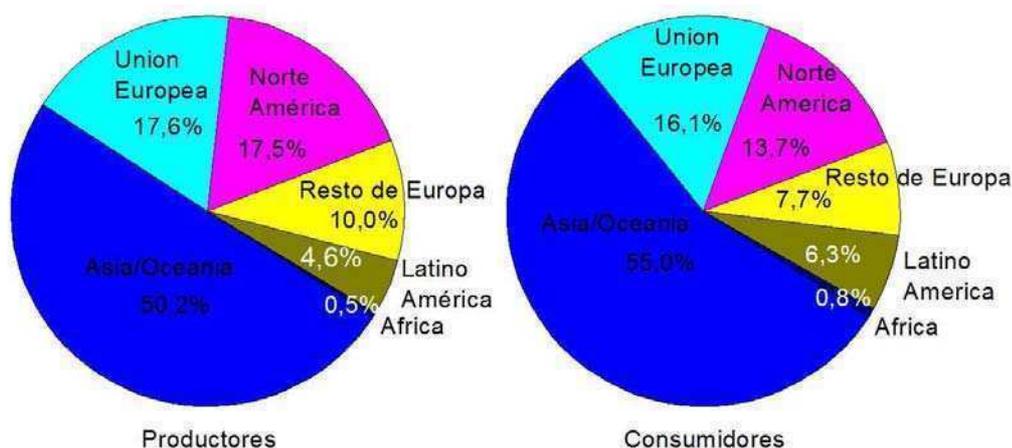


Figura 2.6: Distribución mundial de la producción y el consumo de estireno butadieno durante el 2010 [<http://www.rubberstudy.com/statistics.aspx>].

El SBR incluye una variedad de diferentes cauchos que se diferencian en la proporción de estireno y butadieno, la cantidad de aditivos necesarios para el procesamiento y el tipo de polimerización por el cual los hace. El SBR puede producirse mediante dos técnicas de polimerización: en solución (S-SBR) o en emulsión (E-SBR). La relación estireno/butadieno tiene gran influencia en el valor de la T_g , que es el factor más importante en determinar la tracción y el desgaste del material.

La polimerización por emulsión del SBR a través de radicales libres se desarrollo en la década del 40', mientras que la polimerización por solución se utiliza desde principios de los 60'. El S-SBR posee las siguientes diferencias respecto al E-SBR:

- Peso molecular controlable y una angosta distribución de peso molecular.
- Poca o ninguna ramificación.

- Mayor concentración de elastómero en el producto final debido a que es menor la cantidad de aditivos necesarios.

Estas diferencias no se consideran ventajas ya que para optimizar el procesamiento y prevenir que el caucho crudo fluya durante su almacenamiento es mejor que haya un grado de ramificación y que la distribución de peso molecular sea ancha. Éstas últimas características las posee el caucho estireno butadieno polimerizado por emulsión, por lo tanto es apropiado para compuestos que deben ser procesados industrialmente. En la Tabla 2.1 se resumen las diferencias del SBR polimerizado por emulsión y por solución.

	SBR Solución	SBR Emulsión
Nivel de Estireno (%)	18-25	23-40
Nivel de vinilos (%)	10-80	15-20
Distribución de Estirenos	En bloque o al azar	Al azar
Peso Molecular	Controlado	No controlado
Distribución de Peso Molec.	Estrecha	Ancha
Ramificación de Cadena	Leve	Apreciable

Tabla 2.1: Las diferencias más características del SBR polimerizado por solución y por emulsión.

La estructura química de los monómeros de butadieno y estireno puede observarse en la Figura 2.7 (a) y (b) respectivamente, mientras que en la Figura 2.8 se muestra un sector de la cadena polimérica de SBR.

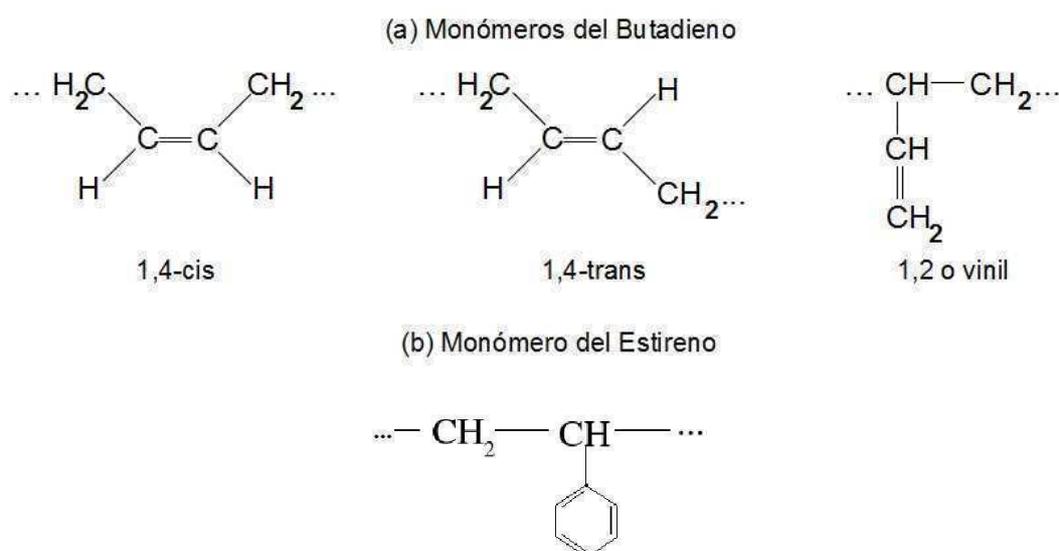


Figura 2.7: (a) Monómeros de Butadieno; (b) Monómeros de Estireno.

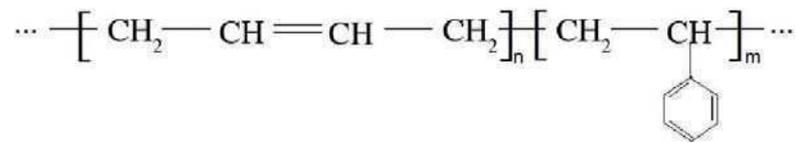


Figura 2.8: Subunidad molecular de SBR

Se puede notar que las unidades 1,4-cis y 1,4-trans del butadieno aportan cada una un doble enlace a la cadena principal, éste tipo de enlaces son los involucrados en el proceso de vulcanización. Mientras las unidades vinil del butadieno y el monómero de estireno solo aportan enlaces simples. La proporción de cada una de estas unidades tiene influencia en las propiedades físicas y reológicas del material.

Otras aplicaciones menores del SBR, aparte de los neumáticos que es la principal, son tacos y suelas de zapatos, juntas e incluso chicles.

En ésta tesis se utiliza para componer la mezcla con el NR una de las variantes más usadas del estireno butadieno, que es el polimerizado por emulsión E-SBR 1502.

2.3 PROPIEDADES DE LAS REDES ELASTOMÉRICAS VULCANIZADAS

Un elastómero en su estado bruto, sin ningún tratamiento, es un polímero compuesto por cadenas lineales entrelazadas (Figura 2.9(a)) con escasas aplicaciones tecnológicas, por lo cual en dicho estado no es de gran aplicación práctica. El proceso de curado produce profundos cambios a nivel molecular. Luego de dicho proceso las moléculas lineales están reticuladas conformando una estructura de red tridimensional (Figura 2.9(b)), mejorando en forma absoluta las propiedades mecánicas. El caucho pasa de ser un material blando y débil a uno con una alta elasticidad, sin pegajosidad, insoluble a los solventes y más resistente al deterioro debido al calor, luz u otros factores [Zhang y col. 2010].

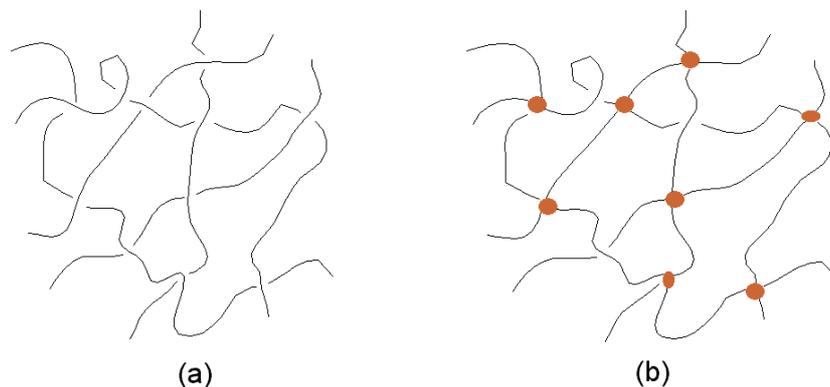


Figura 2.9: Esquema de una red polimérica antes y después del proceso de vulcanización. Los círculos representan los puentes.

La deformación característica que se puede ejercer sobre un material elastomérico se debe al desplazamiento relativo entre las cadenas, las que se encuentran entrelazadas en una configuración irregular y aleatoria en el estado no deformado. El tiempo que tarda el material en reestablecer su forma

y tamaño original al retirar la tensión puede ser corto (del orden de segundos) o infinito en el caso que quede una deformación permanente. En ciertas aplicaciones, en donde se quiere un material con una forma estable, se desea que el tiempo de restitución lo menor posible. Para lograrlo se puede modificar la estructura interna mediante el proceso de curado a través de la introducción de ligaduras entre las cadenas, llamados puentes químicos o *crosslinks*. La consecuencia es un aumento en la elasticidad y una disminución en la plasticidad del material debido a que las cadenas pasan a conformar una red tridimensional.

En un elastómero curado la fuerza de recuperación luego de imponer una deformación esta relacionada a la cantidad de puentes en la red por unidad de volumen [Coran 1995]. Aumentando el número de puentes se aumenta el número de cadenas de apoyo. Cuando se utiliza azufre como el elemento químico para producir la reacción de cura, se suele hablar del proceso de vulcanización más que el de curado. Se utiliza azufre debido a que da las mejores propiedades al menor costo y con un alto grado de control, y es el elemento reticulante utilizado en ésta tesis.

Para lograr un elastómero vulcanizado que posea determinadas propiedades se puede mezclar al caucho con una variedad de ingredientes como ser reforzantes, plastificantes, agentes de procesado y de vulcanización, acelerantes y antioxidantes. Se los mezcla en las proporciones adecuadas y una vez obtenida la mezcla final se lo coloca en un molde que le da su forma definitiva y se lo somete a temperatura y presión con el fin de generar la reticulación. En este proceso se logra un material con propiedades físicas y mecánicas diferentes a los del elastómero original. Los efectos producidos por esta reacción química se encuentran ampliamente documentados. Por ejemplo en [Coran 2005] se tiene una recopilación sobre los conceptos básicos del proceso de vulcanización, como se realiza y se caracteriza dicho proceso y las diferentes variantes de compuestos posibles, junto con una descripción de los acelerantes disponibles. En [Akiba y Hashim 1997] se tiene un trabajo que muestra las características de los diferentes tipos de vulcanización, ya sea con azufre o peróxidos, o cuando el proceso es inducido por otro tipo de radiación que no sea térmica. En [Chapman y Porter 1988] se realiza una descripción profunda de la química de la vulcanización. Otras referencias relevantes son [Payne 1965], [Abd-El-Messieh y Abd-El-Nour 2003] y en [Marzocca y Mansilla 2006] se analiza la variación de la cinética de vulcanización del caucho SBR vulcanizado con diferentes contenidos de azufre y TBBS.

Una de las formas más utilizadas para fabricar un compuesto elastomérico (elastómeros y reactivos de vulcanización) es utilizando un molino de laboratorio. Debido a que en general los cauchos usados en procesos tecnológicos poseen alta viscosidad es complicado asegurar una distribución homogénea de los ingredientes. Además los reactivos de vulcanización pueden distribuirse de manera preferencial en alguna de las fases, dependiendo de las características de la superficie o polaridad del aditivo [Mangaraj 2002]. Éste efecto puede modificar la morfología y propiedades físicas, por lo tanto es importante tener en cuenta esta característica a la hora de formular un compuesto.

2.3.a - Reactivos de la vulcanización

Para vulcanizar un elastómero, se debe agregar al material determinados productos químicos, los cuales pueden ser divididos en dos categorías: reactivos e inertes. Los reactivos son los que forman parte de la reacción de cura y son el azufre, acelerante, ultra acelerantes, activadores e inhibidores. Los agentes

inertes incluyen a los plastificantes, reforzantes, agentes de procesamiento y antioxidantes. Los últimos dos son agregados en bajas cantidades, muy por debajo del nivel de saturación.

A continuación se describen las funciones específicas de algunos de los reactivos de vulcanización:

Acelerantes

La vulcanización con azufre sin acelerantes podría demandar horas, haciendo ineficaz el proceso de producción. Mediante su uso, el óptimo curado puede alcanzarse en minutos dependiendo de la tecnología en uso. Los acelerantes más usados son aquellos basados en sulfamidas, benzotiazoles y guanadina.

Activadores (o aceleradores secundarios)

Se utilizan para potenciar a los acelerantes. Ellos son el óxido de zinc, ácidos grasos y nitrógenos que contienen bases.

Retardadores e inhibidores:

Su función es dilatar el tiempo de inicio del proceso de vulcanización. Esto es útil en los casos en los que previamente a ser vulcanizado el compuesto debe ser trabajado a una dada temperatura, por ejemplo un proceso de extrusión o calandrado. Dentro de los retardadores se incluyen los compuestos ácidos y los nitrosos.

El sistema de vulcanización puede clasificarse según el cociente acelerante/azufre como convencional (CV), semi-eficiente (semi-EV) y eficiente (EV) como se puede observar en la Tabla 2.2, en donde la composición se da en unidades de phr (*parts per hundred rubber*), partes por cien de caucho.

Tipo	Azufre (S, phr)	Acelerante (A, phr)	Cociente A/S
Convencional	2.0-3.5	1.2-0.4	0.1-0.6
Semi-Eficiente	1.0-1.7	2.5-1.2	0.7-2.5
Eficiente	0.4-0.8	5.0-2.0	2.5-12

Tabla 2.2: Composición de los sistemas de vulcanización: Convencional, semi-eficiente y Eficiente. Composición en phr: partes por cien de caucho [Akiba y Hashim 1997].

El acelerante utilizado en esta tesis es N-t-butil-benzotiazol sulfenamida (TBBS) cuya estructura química se muestra en la Figura 2.10.

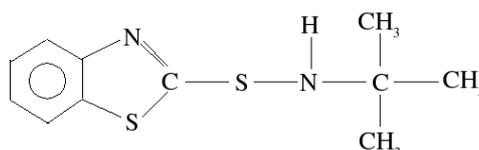


Figura 2.10: Estructura del acelerante (TBBS) utilizado en el trabajo.

Este acelerante multipropósito combina una rápida velocidad de cura con un retardo inicial y un muy buen nivel de módulo elástico producido en los compuestos vulcanizados. Utilizado en dosis adecuadas, este acelerante mejora las propiedades de envejecimiento térmico de los compuestos. Sus efectos sobre la vulcanización en SBR fueron estudiados por la autora durante su trabajo de tesis de Licenciatura y fueron publicados [Marzocca y Mansilla 2006, Marzocca y Mansilla 2007].

La cantidad presente de cada uno de estos reactivos en un compuesto tendrá efectos en las propiedades físicas del material. Por lo tanto es importante establecer una relación entre la química de vulcanización y las propiedades de la red resultante.

2.3.b – Química del proceso de vulcanización

A pesar de que la vulcanización de caucho natural se descubrió hace más de 160 años, el mecanismo aún no fué completamente dilucidado [Akiba y Hashim 1997]. El estudio del mecanismo de vulcanización por azufre acelerada data del año 1946. El mecanismo de vulcanización resulta complejo debido en parte a la gran cantidad y variedad de ingredientes utilizados en el compuesto a vulcanizar, y por otro lado debido a la competencia entre las numerosas reacciones químicas que se llevan a cabo. Si bien muchos esquemas de la reacción han sido propuestos desde inicios de la década del 60 [Bateman y col. 1963] en general se puede describir el mecanismo de la siguiente manera, el cual se esquematiza en la Figura 2.11 [Ding y Leonov, 1996; Chough y Chang, 1996]:

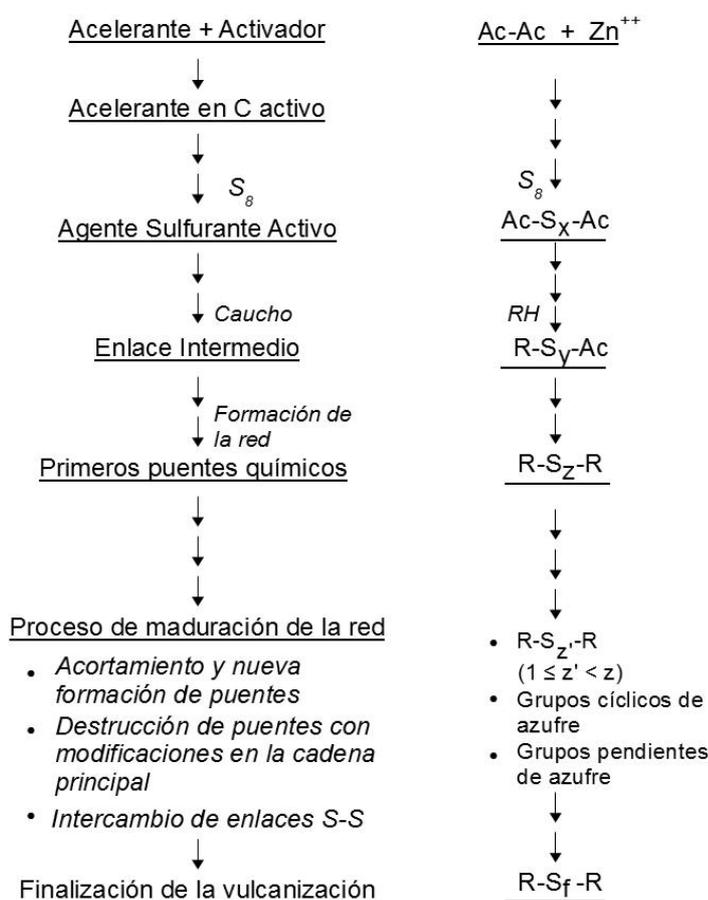


Figura 2.11: Esquema general de las reacciones que ocurren durante la vulcanización por azufre acelerada. R: cadena elastomérica, H: Hidrógeno alílico.

- El acelerante se activa con el estearato de zinc, el cual se produce del ácido esteárico y el óxido de zinc junto con la aplicación de calor. Se generan entonces radicales al romperse el enlace –S-N- del acelerante, cuya energía de disociación es 35Kcal/mol. Dicho enlace es fácil de romper cuando la vulcanización se realiza a una temperatura superior a 140°C. Se generan entonces radicales –S* y *N- que realizan un ataque nucleofílico al anillo de azufre, cuyos enlaces son más débiles que los de la cadena polimérica (54 y 77Kcal/mol respectivamente), generándose radicales –S_x*.
- Los radicales –S_x* atacan a los hidrógenos alílicos y benzílicos de la cadena polimérica, con energía de disociación 77 y 77,5Kcal/mol respectivamente, y generan precursores de puentes polisulfídricos.

En general la reactividad de los hidrógenos en la cadena polimérica crece en el siguiente orden: primario, secundario y terciario. Por otro lado los hidrógenos alílicos y benzílicos son más reactivos que los hidrógenos de un carbono debido a estabilización por resonancia (Figura 2.12). Estadísticamente las unidades repetitivas de NR y SBR poseen 7 y 3,3 hidrógenos alílicos respectivamente, por lo cual es de esperar que el NR tenga mayor reactividad a la vulcanización que el SBR [Chough y Chang, 1996].

	Energía de Disociación [KJ/mol]
$\begin{array}{c} \\ \text{C}-\text{H} \\ \\ \text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	} Hidrógeno Vinílico 431.0
$-\text{C}-\text{H}$	Hidrógeno Alílico 355.6
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \end{array}$	Hidrógeno Terciario 380.7
$-\text{C}-\text{H}$	Hidrógeno Secundario 395.4
$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	Hidrógeno Terciario 410.0

Figura 2.12: Esquema y energías de disociación de los átomos de Hidrógeno.

- A la vez ocurren procesos de descomposición y desulfuración de los precursores, disminuyendo la eficiencia para crosslinkear. También se generan reacciones laterales que generan grupos cíclicos y grupos pendientes que no contribuyen a la elasticidad.
- Finalmente la red evoluciona dando lugar a la formación de puentes polisulfídricos, y los di y monosulfídricos surgen por acortamientos de los primeros que son menos térmicamente estables.
- Durante el proceso de vulcanización podemos decir que hay 3 reacciones que compiten entre sí: crosslinking, desulfuración y reacciones de descomposición. El balance de las 3 reacciones depende principalmente de la temperatura y del tipo y concentración de acelerante [Ding y Leonov, 1996].

El método experimental más utilizado para caracterizar el proceso de vulcanización es a través de las curvas reométricas, cuya técnica se describe en la Sección 5.5 correspondiente al capítulo de Técnicas Experimentales.

2.3.c - Identificación de puentes

Los puentes creados en el proceso de la vulcanización por azufre pueden ser de diferentes tipos, los cuales dependen principalmente del elastómero, del sistema químico de vulcanización y del tiempo y temperatura de cura.

Las posibles estructuras que se generan en la vulcanización se pueden observar en la Figura 2.13, las cuales han sido determinadas mediante análisis espectroscópicos como IR; UV, Raman y RMN y [Marzocca y col. 2004, Groves 1998, Jackson y col. 1990; Zaper y Koenig 1987] y por métodos químicos [Harrison y col. 1985; Marzocca y Mansilla 2007].

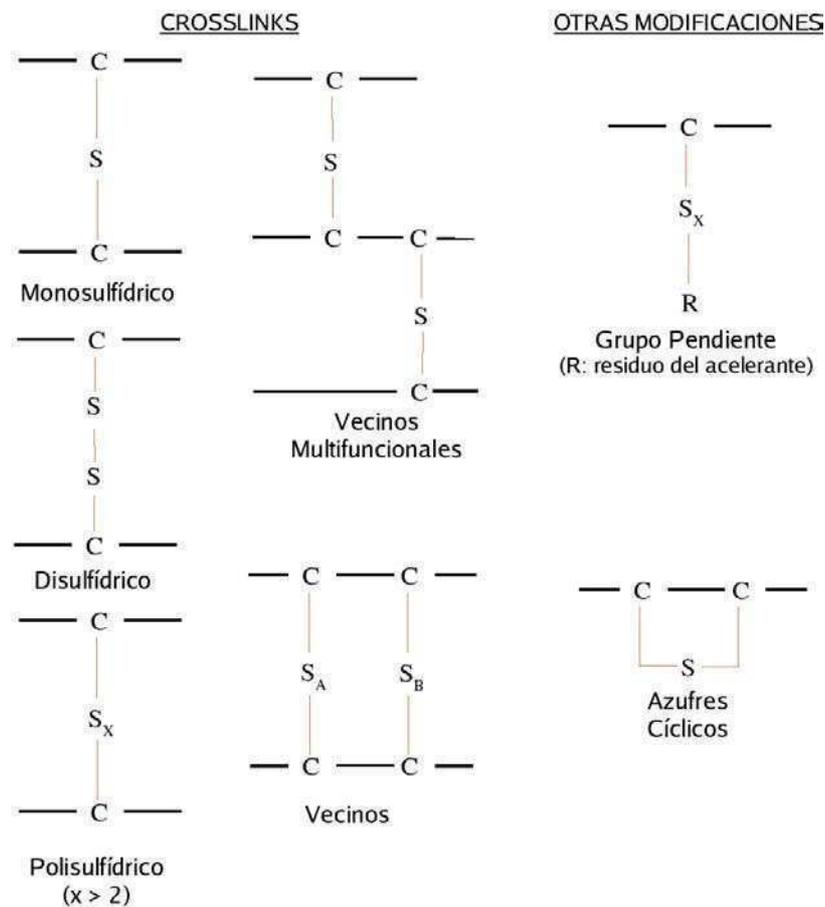


Figura 2.13: Tipos de puentes que se pueden producir en la vulcanización [Akiba y Hashim 1997].

De las estructuras esquematizadas en la Figura 2.13 se observa que hay 3 tipos de crosslinks: mono sulfídrico C-S-C, disulfídrico C-S₂-C y polisulfídrico C-S_x-C. El porcentaje de cada uno de ellos y el valor de x depende de la relación azufre/acelerante, reactivos auxiliares y de las condiciones de vulcanización tales como tiempo y temperatura [Akiba y Hashim 1997, Marzocca y Mansilla 2007]. Por

ejemplo en la Tabla 2.3 se puede observar los tipos de puentes predominantes y algunas propiedades que varían según el sistema de vulcanización utilizado.

	Convencional	Semi-Eficiente	Eficiente
Crosslinks poli y disulfúricos [%]	95	50	20
Crosslinks monosulfúricos [%]	5	50	80
Concentración de sulfuros cíclicos	Alta	Media	Baja
Resistencia al envejecimiento térmico	Baja	Media	Alta
Resistencia a la reversión	Baja	Media	Alta

Tabla 2.3: Tipos de puentes predominantes y algunas propiedades que varían según el sistema de vulcanización utilizado [Akiba y Hashim 1997].

Se ha demostrado en varios elastómeros, incluyendo al NR y SBR, que a mayor temperatura de cura mayor es el grado de reversión de la estructura reticulada y disminuye la densidad de puentes con la consecuente pérdida de propiedades. Por lo tanto la temperatura es un factor más importante que el tiempo total de vulcanización para definir la estructura de reticulación. En la Figura 2.14 se puede observar el resultado de un trabajo realizado por Loo [Loo 1974] en donde se analiza caucho natural vulcanizado con otro tipo de acelerante, el CBS o N-ciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida. Se obtuvo que a medida que la temperatura de vulcanización aumenta la densidad de puentes cae, a la vez que la temperatura es el factor más importante para determinar el grado de reticulación alcanzado.

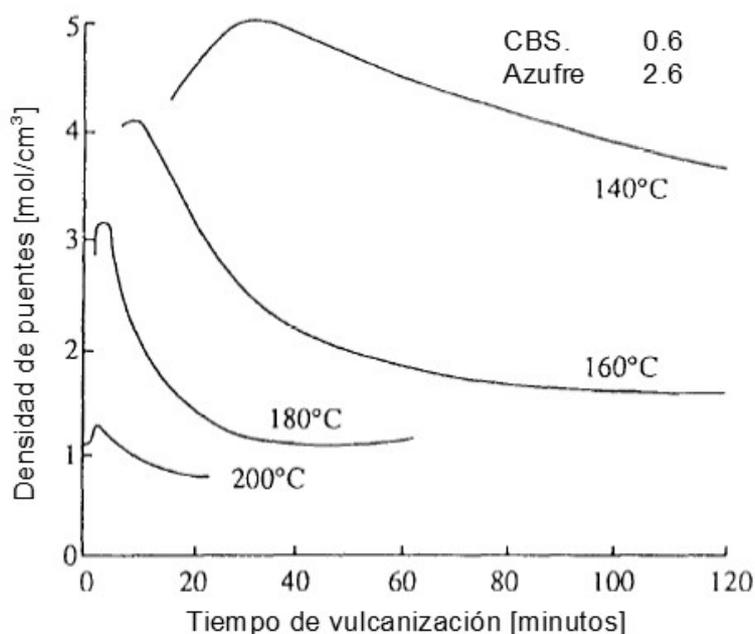


Figura 2.14: Influencia de la temperatura de cura en la densidad de puentes [Loo 1974].

Existen maneras de evitar la pérdida de elasticidad por degradación de la estructura al vulcanizar a altas temperaturas. Una forma es optimizando la relación azufre/acelerante y/o agregar retardadores.

2.4 REFERENCIAS

Abd-El-Messieh, S.L.; Abd-El-Nour, K.N. "Effect of curing time and sulfur content on the dielectric relaxation of styrene butadiene rubber" *J. Appl. Polymer Sci.* 88 (2003) 1613.

Akiba, M.; Hashim, A.S. "Vulcanization and crosslinking in elastomers" *Progress in Polymer Science* 22 (1997) 475.

Bateman, L.; Moore, C.G.; Porter, M. y Saville, B. "The Chemistry and Physics of Rubber-Like Substances", Ed. por Bateman, L.; Capítulo 15. Maclaren and Sons Ltd., Londres (1963).

Ciesielski "An introduction to rubber technology" Rapra Technology Limited (2000).

Chapman, A.V. y Porter, M. "Sulphur vulcanization chemistry" en "Natural Rubber Science and Technology" Ed. por Roberts, A.D. Oxford Science Publications (1998).

Chough y Chang "Kinetics of Sulfur Vulcanization of NR, BR, SBR, and Their Blends Using a Rheometer and DSC" *J. Appl. Polymer Sci.* 61 (1996) 449.

Coran, A. "Vulcanization: Conventional and Dynamic" *Rubber Chem. Technol.* 68 (1995) 351.

Coran, A.Y. "Vulcanization" en "Science and Technology of Rubber" Ed. por Mark, J.E.; Erman, B. y Eirich, F.R. 3er Ed. Elsevier Academic Press (2005).

Ding, R. y Leonov, I. "A Kinetic Model for Sulfur Accelerated Vulcanization of a Natural Rubber Compound" *J. Appl. Polymer Sci.* 61 (1996) 455.

Groves, S.A. "Crosslink Density Distribution in NR/BR blends: Effect of Cure Temperature and Time" *Rubber Chem. Technol.* 71 (1998) 958.

Harrison, D.J.P.; Yates, W.R. y Johnson, J.F. "Techniques for the analysis of crosslinked polymers" *J. Macromolecular Sci. C* 25 (1985) 481.

Herdenson, J.N. "Styrene-Butadiene Rubbers" Editado por Morton, M. en "Rubber Technology" 3ra Ed. Van Nostrand Reinhold, New York (1987).

Jackson, K.D.O.; Loadman, M.J.R.; Jones, C.H. y Ellis, G. "Fourier transform Raman spectroscopy of elastomer: An overview" *Spectrochim Acta A: Molecular Spectroscopy* 46 (1990) 217.

Loo, C.T. "High temperature vulcanization of elastomers: 3. Network structure of efficiently vulcanized natural rubber mixes" *Polymer* 15 (1974) 729.

Mangaraj, D. "Elastomer Blends" *Rubber Chem. Technol.* 75 (2002) 365.

Marzocca, A.J. "Estimation by Mechanical Analysis of the Molecular Parameters of SBR Vulcanizates at Different Cure Conditions" *J. Appl. Polym. Sci.* 58 (1995) 1839.

Marzocca, A.J.; Steren, C.A.; Raimondo, R.B. y Cerveny, S. "Influence of the cure level on the monomeric friction coefficient of natural rubber vulcanizates" *Polym Int* 56 (2004) 646.

Marzocca, A.J. y Mansilla, M.A. "Vulcanization Kinetic of Styrene-Butadiene Rubber of Sulfur/TBBS" J. Appl. Polym. Sci., 101 (2006), 35.

Marzocca, A.J y Mansilla, M.A. "Analysis of Network Structure Formed in Styrene-Butadiene Rubber Cured with Sulphur/TBBS System" J. Appl. Polym. Sci. 103 (2007) 1105.

Payne, A.R. "Reinforcement of Elastomers", Kraus G. Ed; Intescience Pub. New York 1965.

Thomas, S. y Stephen, R. "Rubber Nanocomposites. Preparation, properties and applications" Wiley 2010.

Zaper, A.M. y Koenig, J.L. "Solid State Carbon-13 NMR studies of vulcanized elastomers, II, Sulfur Vulcanization of Natural Rubber" Rubber Chem. Technol. 60 (1987) 252.

Zhang, P.; Zhao, F.; Yuan, Y.; Shi, X. y Zhao, S. "Network evolution based on general-purpose diene rubbers/sulfur/TBBS system during vulcanization (I)" Polymer 51 (2010) 257.

CAPÍTULO 3: PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS DE REDES POLIMÉRICAS

En este capítulo se presenta una introducción de los modelos principales referidos a las propiedades viscoelásticas de polímeros. La viscoelasticidad lineal es un aspecto esencial en el comportamiento reológico de los polímeros, ya que refleja en forma precisa la distribución de tiempos de relajación de los procesos. Además tiene una estrecha relación con la estructura molecular, el peso molecular y su distribución. Por lo tanto el comportamiento viscoelástico lineal proporciona una visión de la relación entre la estructura y el comportamiento dinámico.

3.1 VISCOELASTICIDAD LINEAL

La mayoría de los materiales, entre los que se incluyen los elastómeros, presentan, aún dentro del rango que se entiende como comportamiento elástico, cierta histéresis en la función tensión σ en función de la deformación γ . Dicha histéresis es debida a una disipación de energía mecánica en calor hacia el medio ambiente. Cuando se somete al material a tensiones cíclicas éste efecto es denominado Fricción Interna (IF) o tangente de pérdida ($\tan \delta$).

Si la respuesta del material ante una deformación oscilatoria, de frecuencia ω , es mucho más rápida que el período, la deformación estará en fase ($\delta=0$), mientras que si la respuesta es lenta habrá un retraso en la fase de la deformación. Se puede caracterizar la respuesta del sistema mediante un tiempo de relajación τ . Entonces cuando $\omega < \tau^{-1}$, el desfase δ es pequeño, pero alcanza su valor máximo cuando $\omega < \tau^{-1}$ y decrece nuevamente cuando $\omega > \tau^{-1}$.

A continuación se describe el principio básico del método experimental utilizado y se definen los parámetros para su caracterización.

Sobre el material se impone una deformación periódica γ de amplitud γ_0 y frecuencia angular ω :

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (3.1)$$

por lo tanto la muestra experimenta una tensión σ , que si la deformación es baja, también resulta oscilatoria y con la misma frecuencia, pero con un desfase δ respecto a la deformación:

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (3.2)$$

con amplitud σ_0 . En la Figura 3.1 (a) se puede observar un esquema de la situación planteada.

Desarrollando la suma dentro del argumento de la Ec.(3.2) se llega a:

$$\sigma = \sigma_0 \cos \delta \text{sen}(\omega t) + \sigma_0 \text{sen} \delta \cos(\omega t) \quad (3.3)$$

Con lo cual se puede ver que la tensión sobre el material posee dos componentes: una contribución que está en fase con la deformación (primer término) y otra que está desfasada en 90° (segundo término). Se puede establecer la siguiente relación entre la tensión y la deformación:

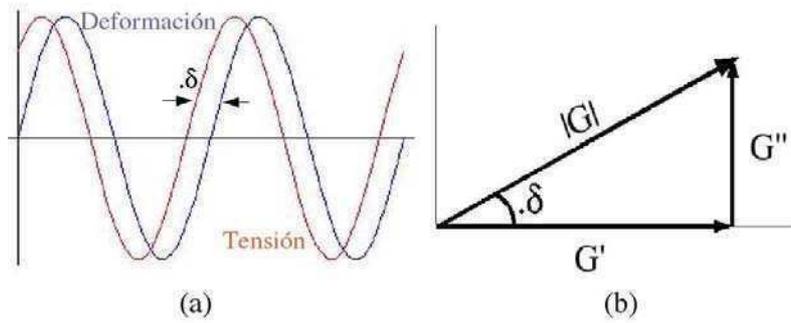


Figura 3.1: Desfasaje δ entre la deformación y la tensión aplicada. (b) Diagrama del módulo de elasticidad G en el formalismo complejo.

$$\sigma = \gamma_0 [G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)] \quad (3.4)$$

donde se han definido las constantes:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta, \quad G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (3.5)$$

conocidas como módulo elástico o de almacenamiento G' y módulo de pérdida G'' . Dicha descripción puede representarse en el plano complejo, como se esquematiza en la Figura 3.1 (b). Con éste formalismo la deformación y la tensión quedan representados como:

$$\begin{aligned} \gamma^* &= \gamma_0 \exp(i\omega t) \\ \sigma^* &= \sigma_0 \exp[i(\omega t + \delta)] \end{aligned} \quad (3.6)$$

Si se realiza el cociente entre la tensión y la deformación compleja se llega al módulo complejo G^* :

$$\frac{\sigma^*}{\gamma^*} = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \exp(i\delta) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} (\cos \delta + i \sin \delta) = G' + iG'' = G^* \quad (3.7)$$

La tangente del ángulo de fase es la denominada fricción interna y es la energía pérdida por ciclo. Observar a través de la Ec.(3.5) que se cumple la siguiente relación:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}. \quad (3.8)$$

Para sólidos completamente elásticos la $\tan \delta = 0$. Los metales, por ejemplo, están muy cerca de éste ideal [McCrum 1988]. Los polímeros, en cambio, tienen valores de δ del orden de unos cuantos grados. Por ejemplo en un amplio rango de temperaturas, como puede ser pasar del estado vítreo al elástico, δ puede variar unos 20° .

3.2 MODELO DE ROUSE PARA LA DINÁMICA DE CADENAS LINEALES.

El primer modelo apropiado para la descripción del fenómeno viscoelástico lineal fue desarrollado por Rouse en 1953 [Rouse 1953, Rubinstein y Colby 2003]. En el modelo de Rouse una cadena polimérica de n monómeros es representada por n cuentas conectadas por resortes de tamaño cuadrático medio l , como se muestra en la Figura 3.2. La longitud l es lo suficientemente grande como para que, en el equilibrio, la separación de los extremos del resorte obedezcan, al menos a primer orden, una distribución de probabilidad gaussiana. Cada cuenta esta caracterizada por un coeficiente de fricción nomomérico ζ_0 .

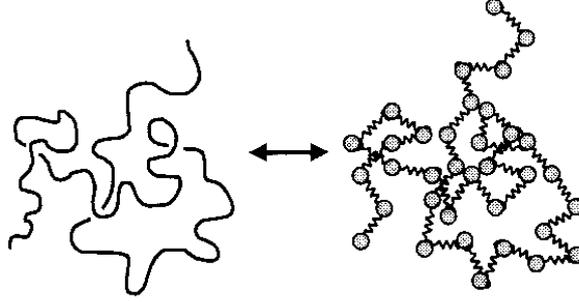


Figura 3.2: Modelo de Rouse. Una cadena de n monómeros es representada por n cuentas unidas por resortes.

De acuerdo al modelo de Rouse es posible hallar la coordinación de los movimientos de las cuentas en una serie de modos i caracterizados por un tiempo de relajación τ_i . 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:

$$G(t) = nkT \left[1 + \sum_{i=1}^N \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \right] \quad (3.9)$$

$$G'(\omega) = nkT \left[1 + \sum_{i=1}^N \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \right] \quad (3.10)$$

$$G''(\omega) = nkT \sum_{i=1}^N \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (3.11)$$

Por lo tanto el ángulo de desfase entre la deformación y la tensión aplicada queda expresada como:

$$\tan \delta(\omega) = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2}}{1 + \sum_{i=1}^N \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2}} \quad (3.12)$$

donde n es el número de cadenas por unidad de volumen, k la constante de Boltzmann, T la temperatura, N el número de submoléculas por molécula y ω la frecuencia angular. Para los tiempos de relajación más grandes, que conforman la denominada región terminal, y si $i < N/5$, se cumple que [McCrum y col. 1967]:

$$\tau_i = \frac{n^2 l^2 \zeta_0}{6\pi^2 k T i^2} = \frac{\tau_1}{i^2} \quad (3.13)$$

Donde a τ_l se le suele denominar como tiempo de relajación de Rouse y esta dado por:

$$\tau_1 = \frac{n^2 l^2 \zeta_0}{6\pi^2 kT} \quad (3.14)$$

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 [Doi 1996]. El modelo permite obtener una relación entre el peso molecular M y el tiempo de relajación $\tau_l \sim M^2$. Sin embargo experimentalmente se observa que la relación es $\tau_l \sim M^{3.3-3.6}$. La discrepancia se comienza a observar cuando los pesos moleculares no son lo suficientemente bajos como para poder omitir las interacciones topológicas con otras cadenas. La transición se da en función de una masa molecular característica M_E , que es la masa entre los entrecruzamientos. Para masas molares $M > 2 M_E$ se forma una red física de cadenas entrecruzadas, por lo que el movimiento difusivo de la cadena se torna mucho mas lento. La siguiente sección se basa en los modelos a partir de la consideración de dichas interacciones.

3.3 MODELO DE RED POLIMÉRICA RAMIFICADA – ESPECTRO DE RELAJACIÓN PARA REDES GAUSSIANAS.

Kloczkowski, Mark y Frish [1990] presentaron un modelo basado en los trabajos de Rouse [1953] y Graessley [1980] 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, es decir, no se tienen en cuenta los nudos topológicos.

El modelo es una extensión del trabajo de Graessley. En el modelo KMF la cadena, que se encuentra entre uniones de tipo ϕ funcionales, se la divide en n subcadenas mediante uniones bifuncionales. Todas las subcadenas poseen igual longitud. Este esquema representa a una red vulcanizada en donde la cadena se encuentra entre *crosslinks* 4-funcionales y las subdivisiones son los segmentos monoméricos, un ejemplo se puede observar en la Figura 3.3. De esta forma, el modelo considera el movimiento de los *crosslinks* junto con el de los segmentos monoméricos.

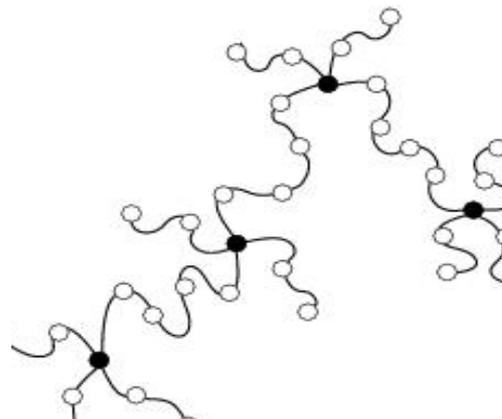


Figura 3.3: Estructura de un polímero reticulada con estructura de árbol. En éste esquema la cadena se encuentra entre uniones de funcionalidad $\phi=4$, y cada una consta de 4 subcadenas unidas bifuncionalmente.

El número de subcadenas entre dos puntos de anclaje puede estimarse con el cociente entre el peso molecular medio entre *crosslinks* M_c y el peso molecular del segmento estadístico M_{st} [Marzocca 1996]. En el caso que el número de nudos topológicos sea el que gobierne el comportamiento mecánico, por ejemplo, para baja densidad de *crosslinks*, el valor se estima como M_e/M_{st} , siendo M_e el peso molecular medio entre nudos topológicos.

Suponiendo que el comportamiento de la red está gobernado por el movimiento de cada unión, la ecuación de movimiento resulta:

$$-\zeta_0 \frac{d\{R_n\}}{dt} - K\Gamma\{R_n\} + \{f_n\} = 0 \quad (3.15)$$

donde $\{R_n\}$ es el conjunto de las posiciones de las cuentas ya sean bifuncionales como multifuncionales, Γ es la matriz de conectividad y K es la constante elástica definida por:

$$K = \frac{3kT}{\langle r_0^2 \rangle} \quad (3.16)$$

en donde $\langle r_0^2 \rangle$ es la longitud cuadrática media de la subcadena relajada.

El espectro de relajación se determina a partir de los autovalores λ de la matriz de conectividad en el límite cuando $n \rightarrow \infty$, cada autovalor λ_i está asociado con el tiempo de relajación del i -ésimo modo por:

$$\tau_i = \frac{\tau_1}{\lambda_i} \quad (3.17)$$

donde τ_i es el tiempo de relajación de una subcadena.

La distribución de autovalores $\lambda(\xi)$ puede ser descripta por medio de una variable continua ξ , quedando el espectro de relajación $H(\tau)$ definido por:

$$H(\tau) = -vkT \frac{d\xi}{d(\ln \tau)} \quad (3.18)$$

Donde v es el número de uniones por unidad de volumen.

El modulo de relajación $G(t)$ se define como:

$$G(t) = G_0 + \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) e^{-t/\tau} d(\ln \tau) \quad (3.19)$$

Donde G_0 es el módulo relajado.

La dificultad del cálculo se presenta en la determinación de la función del espectro de relajación $H(\tau)$ y en la resolución de la ecuación de autovalores. Sólo en algunos casos se llegan a soluciones analíticamente resolubles.

El espectro de relajación resulta:

$$H(\tau) = \frac{vkT\tau_1}{2\pi\tau} \frac{y'(x)}{\sqrt{1-y^2(x)}} \quad (3.20)$$

La función $y(x)$ es:

$$y(x) = U_n(x) + (\phi - 2)U_{n-1}(x) + \frac{(\phi - 1)U_{n-2}(x)}{2\sqrt{\phi - 1}} \quad (3.21)$$

con $x = 1 - \tau_0/2\tau$ y $U_n(x)$ son los polinomios de Chebyshev de segundo tipo y n es el número de subcadenas. Del módulo de relajación se puede definir:

$$\delta G = G_0 + \int_{-\infty}^{+\infty} H(\tau) d(\ln \tau) \quad (3.22)$$

Utilizado para normalizar el espectro de la siguiente forma:

$$\psi(\tau) = \frac{H(\tau)}{\delta G} \quad (3.23)$$

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:

$$\tan \delta = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi(\tau) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau)}{\frac{1}{\Delta} + \int_{-\infty}^{\infty} \Psi(\tau) \frac{\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} d(\ln \tau)} \quad (3.24)$$

donde Δ es la intensidad de la relajación. Puede observarse que esta ecuación es una versión continua de la ec. (3.12) del modelo de Rouse.

3.4 EFECTO DE LOS ENTRECruzAMIENTOS.

Los entrecruzamientos son una de las principales características en los elastómeros. Debido a la gran interpenetración entre las cadenas, que es proporcional al peso molecular, las macromoléculas en un polímero están muy entrecruzadas. Dicho efecto genera una restricción en el movimiento de las cadenas, ya que no pueden atravesarse entre ellas como si fuesen “fantasmas”. Dicha situación se evidencia claramente en el esquema básico de la Figura 3.4. La cadena A-B del esquema (1) no puede adquirir la configuración que se muestra en la situación (2).

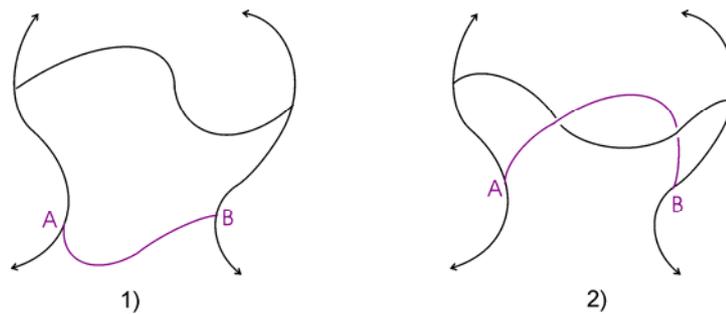


Figura 3.4: Restricción en el movimiento de la subcadena A-B. Su configuración en 1) no puede pasar a la mostrada en 2). Las cadenas con flechas se consideran fijas y conectadas a la red infinita.

Una restricción como la de la Figura 3.4 (2) llamada nudo topológico o “*entanglement*” limita principalmente el desplazamiento relativo de la cadena A respecto a la B. La importancia de los entanglements se comenzó a discutir en 1940 y desde entonces se han propuesto varios modelos para incluir sus efectos. El modelo más aceptado inicialmente, y luego mejorado es el propuesto por P. de Gennes y S. Edwards. Consiste esencialmente en pensar que la cadena se mueve reptando dentro de un tubo compuesto por las cadenas adyacentes, que obstaculizan el movimiento lateral, acotándolo a un rango definido [de Gennes 1979; Edwards y Doi 1978]. El movimiento de reptación es debido a fluctuaciones térmicas del orden de kT en cada monómero y dentro del tubo los entrecruzamientos son irrelevantes, por lo que los movimientos segmentales de la cadena se pueden describir con el modelo de Rouse [Rubintein y Colby 2003]. El modelo no contempla las interacciones entre las cadenas reptantes, el cual es un problema de muchos cuerpos de difícil resolución, pero aún así es ampliamente aceptado y utilizado con buenos resultados.

Consideremos un elastómero constituido por cadenas poliméricas extensas que poseen entrecruzamientos. El número de configuraciones permitidas de una cadena elastomérica es mucho menor que para una cadena ideal moviéndose en el espacio libremente.

Tomemos una subcadena de extremos A-B, la cual puede observarse en la Figura 3.5 (1), que se halla sobre el plano de la hoja. Los puntos en dicha figura representan las secciones transversales de las otras cadenas que la rodean, las cuales se consideran fijas en el espacio.

El razonamiento de Edwards y de Gennes se basa en que la subcadena A-B se encuentra confinada a una región tubular, compuesta por las cadenas que la rodean, la cual puede observarse en la Figura 3.5 (2) en línea de puntos. Finalmente, en la Figura 3.5 (3) se reemplaza la red circundante por un tubo en donde la subcadena A-B queda atrapada. El diámetro del tubo será del orden del espaciado de la red d_0 .

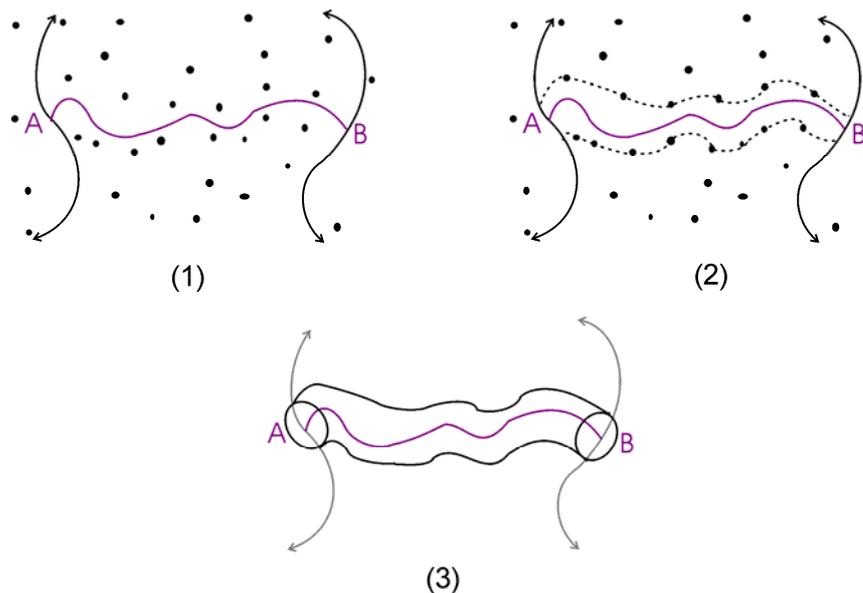


Figura 3.5: Modelo de tubo

3.5 DEPENDENCIA DE LA DINÁMICA CON LA TEMPERATURA.

Principio de superposición temperatura-tiempo

Diversos modelos dinámicos, entre ellos el de Rouse y el de reptación, asumen que cada uno de los tiempos de relajación asociados a un modo tienen la misma dependencia con la temperatura. Esto se debe a que cada tiempo de relajación asociado a un modo i es proporcional al primer tiempo de relajación τ_i , que está controlado principalmente por el cociente del ζ_0 y la temperatura T . Debido a lo sensible que es el tiempo de relajación con la temperatura, cerca de la transición vítrea se tiene que el ζ_0 puede cambiar en un factor 10 cuando la temperatura solo cambia 1°C. Mientras que lejos de la transición, cuando $T > T_g + 100^\circ\text{C}$, para generar un cambio de factor 10 en ζ_0 se debe tener un cambio de al menos 25°C en la temperatura [Rubinstein y Colby 2003].

Una consecuencia importante de que los tiempos de relajación de todos los modos tengan la misma dependencia con la temperatura es que es posible superponer datos viscoelásticos lineales medidos a diferentes temperaturas. Ésta característica es conocida como *el principio de superposición temperatura-tiempo*. Tanto los módulos de pérdida como los de almacenamiento medidos a una dada temperatura T y multiplicados por $a_T = T_0/T$, pueden superponerse, mediante un desplazamiento horizontal, a un conjunto de datos adquiridos a una temperatura de referencia T_0 . Si se grafica los módulos en función de la frecuencia en doble escala logarítmica, la magnitud del desplazamiento horizontal denominado $\log(a_T(T, T_0))$ depende de la temperatura T de ensayo de los datos que se desean desplazar. Entonces es un principio que permite extender el rango de datos en función de la frecuencia (o el tiempo) a una dada temperatura. La curva que resulta de las superposiciones es la denominada *curva maestra*, para un dado polímero a la temperatura de referencia T_0 elegida.

El principio de superposición temperatura-tiempo tiene origen fenomenológico y fue enunciado por Williams, Landel y Ferry [1955], los cuales propusieron una forma funcional para el desplazamiento $\log(a_T(T, T_0))$ mediante la denominada ecuación WLF:

$$\log a_T = -\frac{c_1^0(T - T_0)}{c_2^0 + T - T_0} \quad (3.25)$$

Siendo c_1^0 y c_2^0 constantes que dependen de la temperatura de referencia T_0 y del polímero.

La fuerza del método radica en el hecho que, para medir una función viscoelásticas a una dada temperatura en un rango de frecuencias que esté fuera del alcance del instrumental o que no sea práctico (por ejemplo frecuencias muy bajas), basta con variar la temperatura en forma conveniente y efectuar las mediciones en el rango de frecuencias disponible del dispositivo experimental.

La ecuación WLF (3.25) está basada en cambios de densidad y volumen libre f en la muestra cuando se modifica la temperatura [Ferry 1980], por lo que puede expresarse en términos del volumen libre como:

$$\log a_T = \frac{B}{2.303} \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_0} \right) \quad (3.26)$$

donde B es una constante del orden de la unidad para materiales poliméricos y f_0 es la fracción de volumen libre a la temperatura de referencia T_0 . En ésta expresión se han despreciado las variaciones de

la densidad con la temperatura. Suponiendo que la fracción de volumen libre aumenta con la temperatura de acuerdo con:

$$f=f_0+\alpha(T- T_0) \quad (3.27)$$

en donde α es el coeficiente de expansión térmica del volumen libre relativo al volumen total. Al introducir la ec. (3.27) en la (3.26) y al comparar con la ec. (3.25) se llega a [Jean 1990]:

$$C_1^0 = \frac{B}{2.303f} \quad (3.28)$$

$$C_2^0 = \frac{f}{\alpha} \quad (3.29)$$

$$\alpha = \frac{B}{2.303C_1^0C_2^0} \quad (3.30)$$

3.6 MODELO DE FLORY REHNER: HINCHAMIENTO DE UNA RED ELASTOMÉRICA EN UN SOLVENTE.

El modelo busca conocer parámetros característicos de la red elastomérica a partir del fenómeno de que toda red sintética o biológica se hincha cuando se pone en contacto con un solvente de bajo peso molecular. El grado de hinchamiento o absorción en el estado de equilibrio depende principalmente de factores como la naturaleza química de los polímeros y el grado de reticulación de los mismos, de la intensidad de la interacción entre las cadenas y las moléculas del solvente y de la temperatura, entre otros. Diversos modelos se han planteado, los cuales se encuentran ampliamente documentadas [Treolar 2005; Strobl 2007]. Una de las teorías más aceptadas para estimar la densidad de puentes en una red elastomérica es la de Flory y Rehner [Flory, P.H. y Rehner, J. 1943] y es el que se describe a continuación.

En el formalismo termodinámico, que es el que se utiliza en la mayoría de las teorías para modelar éste fenómeno, el equilibrio del sistema se establece cuando la energía libre es mínima con respecto a cambios en la composición en la fase mixta (polímero hinchado por el solvente). Esto significa que es nulo el cambio de la energía de Gibbs G del sistema para realizar un intercambio de una cantidad pequeña de solvente desde su fase pura a la mixta:

$$\Delta G=0 \quad (3.31)$$

la cual puede escribirse en función del cambio de la entalpía ΔH y de la entropía ΔS de dilución:

$$\Delta G=\Delta H-T\Delta S \quad (3.32)$$

Donde

$$\Delta H=\Delta U+\Delta(PV) \quad (3.33)$$

La variación del producto de presión P y Volumen V es despreciable durante el proceso de hinchamiento, por lo cual la energía de Gibbs queda:

$$\Delta G=\Delta U-T\Delta S \quad (3.34)$$

Por lo tanto puede reemplazarse por la energía libre de Helmholtz $A=U-TS$ si se considera que la temperatura no varía;

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \quad (3.35)$$

El cambio total de la energía de Helmholtz ésta dado por dos contribuciones: una debida a la dilatación isotrópica de la red debido al ingreso del solvente, denominada energía elástica ΔA_{el} y la otra es debida al cambio en la energía libre de las moléculas del solvente al mezclarse con el polímero, indicada como ΔA_{mez} , por lo tanto queda para el sistema polímero-solvente:

$$\Delta A = \Delta A_{el} + \Delta A_{mez} \quad (3.36)$$

La introducción de moléculas de solvente en una red polimérica resulta en:

- un aumento en ΔA_{el} debido al decrecimiento de la entropía de la red al dilatarse.
- Una disminución en ΔA_{mez} debido al aumento de la entropía de las moléculas del solvente al mezclarse con la red de cadenas.

El estado de equilibrio se da cuando se alcanza el máximo grado de hinchamiento y resulta cuando ambos cambios se balancean entre sí. Esto puede expresarse matemáticamente como:

$$\left(\frac{\partial \Delta A}{\partial n_1} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \Delta A_{el}}{\partial n_1} \right)_{T,p} + \left(\frac{\partial \Delta A_{mez}}{\partial n_1} \right)_{T,p} = 0 \quad (3.37)$$

Donde n_1 son las moléculas de solvente. Realizando la derivada se llega a [Mark y Erman 1988]:

$$\ln(1 - v_{2m}) + \chi v_{2m}^2 + v_{2m} + \left(\frac{V_1}{kT} \right) \left(\frac{\zeta kT}{V_0} \right) \left(\frac{v_{2m}}{v_{2C}} \right)^{1/3} = 0 \quad (3.38)$$

Donde v_{2m} es la fracción de volumen del polímero al máximo grado de hinchamiento con solvente, χ el parámetro de interacción polímero-solvente, V_1 el volumen molar del solvente, ζ el coeficiente de fricción monomérica y v_{2C} es el cociente entre el volumen de la red hinchada y el volumen total del polímero.

Utilizando la relación $\frac{\zeta kT}{V_0} = (1 - 2\phi) \frac{\rho RT}{M_{CS}}$, donde ρ es la densidad de la red de cadenas, ϕ la

funcionalidad del entrecruzamiento y resolviendo para M_{CS} que es el peso molecular M_{CS} entre puentes de una red de cadenas poliméricas se llega a:

$$M_{cs} = - \frac{\rho(1 - 2/\phi)V_1 v_{2m}^{1/3}}{\ln(1 - v_{2m}) + \chi v_{2m}^2 + v_{2m}} \quad (3.39)$$

En el caso de los elastómeros vulcanizados, uno de métodos más utilizados para determinar la fracción de volumen de polímero al máximo grado de hinchamiento v_{2m} se debe a Cunneen y Russell [1970], el cual se describe en detalle en el Apéndice A.4.

3.7 REFERENCIAS

Cunneen, J.I. y Russell R.M. "Occurrence and Prevention of Changes in the Chemical Structure of Natural Rubber Tire Tread Vulcanizates during Service" Rubber Chem. Technol. 43 (1970)1215.

de Gennes, P.G. "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell University Press, Ithaca (1979).

Doi, M. "Introduction to polymer physics" Cornell University Press (1996).

Edwards, S. y Doi, M. "Dynamics of rod-like macromolecules in concentrated solution. Part 1" J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 74 (1978) 560.

Ferry, J.D. "Viscoelastic properties of polymers" 3ra. Edición. John Wiley & Sons (1980). Pág. 330.

Flory, P.J. y Rehner, J. "Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks. I. Rubberlike Elasticity" J. Chem. Phys. 11 (1943) 512.

Graessley, W.W. "Linea viscoelasticity in Gaussian networks" Macromolecules 13 (1980) 372.

Jean, Y.C. "Positron and positronium chemistry" Editor Jean, Y.C. World Scientific (1990).

Kloczkowski, A.; Mark, J.E. y Frisch, H.L. "The relaxation spectrum for Gaussian networks" Macromolecules 23 (1990)3481.

Mark, J.E. y Erman, B. "Rubberlike elasticity a molecular primer". 1988, Ed. Wiley

Marzocca, A.J.; Matteo, C.L.; Gonzalez, J.J. y Raimondo, R.B. "Analysis of the monomeric friction coefficient of elastomers by means of dynamic mechanical properties" J. Physique IV C8 (1996) 583.

McCrum, N.G.; Buckley, C.P. y Buchnall, C.B. "Principles of polymer engineering" first ed., Oxford University Press, New York, 1988.

Rouse, J.P. "A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers" J. Chem. Phys. 21 (1953) 1272

Rubinstein, M. y Colby, R.H. "Polymer Physics" Oxford University Press (2003).

Strobl, G. "The Physics of Polymer" 2007 Springer.

Treolar, L.G.R. "The Physics of Rubber Elasticity" 2005 Oxford University Press

Williams, M.L.; Landel, R.F. y Ferry, J.D. "The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids" J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 3701.

CAPITULO 4: MEZCLAS ELASTOMÉRICAS

Existen razones fundamentales por las que resulta conveniente combinar polímeros y generar una mezcla. La más importante es que puede lograrse una combinación de las propiedades presentes de cada polímero, generándose un nuevo compuesto con propiedades mejoradas respecto a la de sus constituyentes. Esta es una de las técnicas más utilizadas a la hora de producir nuevos materiales para aplicaciones que requieren cada vez propiedades más específicas. A partir de la implementación de mezclas poliméricas en muchos casos se ven reducidos costos y dificultades del proceso de fabricación ya que no es necesario diseñar un nuevo proceso de síntesis para llegar a un material con las propiedades de la mezcla.

Debido a la complejidad de los sistemas es difícil controlar la uniformidad del mezclado, con el fin de generar muestras de un mismo compuesto. Como consecuencia se obtienen muestras con variaciones en su morfología, o sea, habrá variaciones en sus propiedades. Entonces resulta importante identificar factores potenciales del mezclado y caracterizar la mezcla resultante con el fin de reducir dichas variaciones.

A medida que se fueron desarrollando los elastómeros vulcanizados se fueron realizando nuevas aplicaciones siempre tratando de optimizar su comportamiento. En el caso particular de los cauchos con valores de temperatura de transición vítrea entre -70 y -50°C , se observó que deben ser mezclados al menos otro caucho cuando se quiere llegar a un producto final que va a ser sometido a rodamiento, como es el caso de los neumáticos [Henderson 1987].

Las mezclas elastoméricas pueden generar una fase homogénea o, en el caso de una mezcla de dos elastómeros inmiscibles o parcialmente miscibles, tener la formación de fases. En este caso el tamaño de los dominios de cada fase elastomérica depende de diversos factores como la temperatura, método de mezclado, viscosidad de cada componente, etc.

Debido a que esta tesis se centra en el estudio de ciertas propiedades físicas de un tipo particular de mezclas como son las de caucho natural (NR) y caucho estireno butadieno (SBR) en éste capítulo se describen las nociones básicas de las mezclas.

Numerosos y extensos artículos abarcan en forma amplia el estudio de las mezclas elastoméricas en general. Por ejemplo el artículo de Roland [1989] describe la termodinámica de las mezclas, la formación de la estructura morfológica, su caracterización, la miscibilidad y mezclas heterogéneas. El correspondiente a Hess y col. [1993] centra el estudio en la homogeneidad de una mezcla, la morfología de las fases y la distribución de los reforzantes en mezclas elastoméricas inmiscibles, además describe diferentes técnicas de mezclado. Otro estudio destacado es el correspondiente a Mangaraj [2002] en el que describe la miscibilidad entre polímeros, la distribución de los ingredientes en las fases, técnicas de preparación de las mezclas, la caracterización, analiza la distribución de los ingredientes y la compatibilidad de los elastómeros y sus propiedades, para finalizar con las aplicaciones comerciales.

4.1 MISCIBILIDAD DE UNA MEZCLA DE ELASTOMEROS

Una mezcla polimérica es una mezcla física de polímeros estructuralmente diferentes que interactúan a través de fuerzas secundarias sin enlaces covalentes. Las propiedades mecánicas, térmicas y reológicas, entre otras, dependen fuertemente del grado de miscibilidad de los polímeros constituyentes de la mezcla. Este último puede evaluarse a partir del estudio de la morfología resultante de una mezcla de diferentes polímeros a partir de sus soluciones, ya que si se trabaja con los cauchos en el estado sólido es difícil alcanzar el equilibrio termodinámico debido a la lenta difusión en dicho estado.

Para la mayoría de las aplicaciones tecnológicas de mezclas elastoméricas vulcanizadas no es necesaria la condición de miscibilidad, ya que se desea algún grado de micro heterogeneidad para mantener las propiedades individuales de los componentes. Por lo tanto se generan fases dentro de la mezcla y resulta importante la adhesión entre las distintas fases poliméricas.

Un interesante estudio realizado sobre mezclas elastoméricas vulcanizadas de caucho natural y caucho butadieno fue realizado por Groves con el objetivo de estudiar la influencia de la temperatura y tiempo de curado en la distribución de la densidad de puentes en las fases. El mismo se realizó utilizando la técnica de RMN. Dicho trabajo afirma que existe una localización preferencial de los curativos en alguna de las fases constituyentes que se da durante el mezclado del material. Durante el proceso de curado, que es determinante en sus propiedades, ocurre un proceso de difusión con coeficientes en el rango de 10^{-7} - 10^{-8} $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ [Groves 1998]. Entonces es común que uno de sus componentes tenga una reacción mayor durante el proceso, generándose diferentes estados de reticulación en cada fase del material. Una consecuencia de tal comportamiento es que la interfase se debilite debido a una mayor concentración de puentes químicos o *crosslinks* cerca de ella, pero solo en una de las fases. Este efecto también genera una densidad de puentes (*crosslinks*) no homogénea en cada constituyente.

En un trabajo de Mallon y McGill [1999] en donde se estudian mezclas vulcanizadas de caucho isopreno (IR) y SBR. Se analizan diferentes maneras de incorporar los reactivos y vulcanizarlos a diferentes temperaturas. Los autores proponen 3 alternativas para el mezclado:

- 1) Mezclar los cauchos junto con los reactivos de una vez
- 2) Mezclar primeramente los reactivos con el IR, y luego incorporar el SBR
- 3) Mezclar primeramente los reactivos con el SBR y luego incorporar el IR.

Como consecuencia de la mayor reactividad durante la vulcanización del IR respecto al SBR se produce un rápido consumo de los curativos en la fase IR y un proceso de difusión de los mismos desde el SBR hacia el NR. Por lo tanto es de esperar que se desarrolle una zona de alta densidad de puentes en la fase NR cerca de la interfase. Por lo tanto éstos resultados evidencian el proceso de migración de curativos y del desarrollo de una interfase, los cuales son aplicables a las mezclas de NR y SBR que se estudian en ésta tesis.

El grado de miscibilidad puede reconocerse a partir de la observación de la temperatura de transición vítrea, T_g , de las dos fases en la mezcla. Los elastómeros completamente miscibles presentan una única temperatura de transición vítrea cuando se encuentran vulcanizados [Sircar 1997]. Tal es el caso de las mezclas de SBR con polibutadieno (BR).

Šebenik y col. [Šebenik y col. 2006] realizaron estudios reométricos y de propiedades térmicas sobre mezclas binarias compuestas a partir de tres elastómeros diferentes sin reactivos de curado. Las

combinaciones estudiadas en dicho trabajo son BR/SBR, BR/NR y NR/SBR. La investigación analiza el uso de una ley de mezclas lineal cuando se desea simular el comportamiento de una mezcla en función de su composición. Observa que la interacción entre las fases debe ser tomada en cuenta ya que las propiedades no se pueden calcular suponiendo solo los componentes netos. Por lo tanto es necesario introducir en la simulación un nuevo conjunto de parámetros que representen la presencia de una interfase. En el estudio se concluyó que las mezclas de BR/SBR y BR/NR presentan una interfase con fuerte interacción molecular, mayor que en las mezclas de NR/SBR.

Una mezcla vulcanizada de dos elastómeros que son levemente inmiscibles tiene una única T_g pero se extiende en un amplio rango de temperaturas. Si los elastómeros son inmiscibles, se observan dos T_g muy cercanas a la de los valores de los polímeros constituyentes. La diferencia entre las dos T_g es un indicador del grado de miscibilidad. Cuanto menor sea, más miscible resulta la mezcla. El compuesto NR/SBR se ubica en este grupo [Mansilla y col. 2012; Hourston y Song 2000].

4.2 TERMODINÁMICA DE UNA MEZCLA POLIMÉRICA.

En el estado de equilibrio la mezcla resultante puede ser homogénea o completamente miscible cuando sus componentes están entremezclados a escala molecular; mientras que resulta heterogénea, parcialmente miscible o inmiscible cuando hay presencia de fases, es decir, regiones con diferente composición. Ésta distribución morfológica está determinada por los cambios de entropía S y de energía U durante el mezclado. Si bien la entropía siempre favorece al mezclado, las interacciones energéticas entre las especies pueden promoverlo o inhibirlo.

Supongamos que se tiene un volumen V_A de una especie A que se quiere mezclar con un volumen V_B de una especie B , para conformar un compuesto de A y B con volumen total $V_A + V_B$. Suponiendo que el volumen de los componentes no cambia con el mezclado, la fracción de volumen ϕ de cada uno en la mezcla es:

$$\phi_A = \frac{V_A}{V_A + V_B} \quad \text{y} \quad \phi_B = \frac{V_B}{V_A + V_B} = 1 - \phi_A$$

Las moléculas de cada especie $i=A$ o B , que poseen N_i cuentas, ocuparán un volumen molecular $v_i = N_i v_0$, donde v_0 es el volumen de cada sitio que puede ser ocupado. Por lo tanto la cantidad de sitios ocupados es:

$$n = \frac{V_A + V_B}{v_0}$$

mientras que cada especie ocupa $V_i/v_0 = n \phi_i$.

Se presentan así 3 casos de interés:

- Soluciones regulares: Son mezclas de especies con bajo peso molecular, considerando $N_i = 1$.
- Soluciones poliméricas: Son macromoléculas ($N_A \gg 1$) disueltas en un solvente de bajo peso molecular ($N_B = 1$).
- Mezclas de polímeros: mezclas de macromoléculas de diferentes especies ($N_i \gg 1$)

La entropía es proporcional al logaritmo natural de la cantidad de estados o configuraciones posibles Ω de la molécula en el arreglo, $S=k \cdot \ln(\Omega)$, donde k es la constante de Boltzmann. En una mezcla homogénea de A y B la cantidad de estados posibles es la cantidad de total de sitios ocupados n , por lo tanto la entropía en la mezcla homogénea es:

$$S_{AB}=k \cdot \ln(n)$$

Mientras que la correspondiente a una de las especies está relacionada con la cantidad de sitios que ocupa:

$$S_i=k \cdot \ln(n \phi_i)$$

Por lo tanto el cambio de entropía ΔS_i de cada especie esta dado por:

$$\Delta S_i= S_{AB} - S_i=-k \cdot \ln(\phi_i)$$

Como la fracción de volumen $\phi_i < 1$ entonces siempre $\Delta S_i > 0$ por lo cual la contribución entrópica favorece al mezclado. Para calcular la variación de entropía total de mezclado ΔS_{mix} se suman las contribuciones de cada cuenta perteneciente a cada especie molecular:

$$\Delta S_{mix}= n_A \cdot \Delta S_A + n_B \cdot \Delta S_B = -k \cdot (n_A \cdot \ln(\phi_A) + n_B \cdot \ln(\phi_B))$$

Expresión que puede reescribirse para expresarla como el cambio de la entropía de mezclado por sitio

$$\overline{\Delta S}_{mix} = -k \left[\frac{\phi_A}{N_A} \ln(\phi_A) + \frac{\phi_B}{N_B} \ln(\phi_B) \right] \quad (4.1)$$

En mezclas poliméricas el valor de N_i es grande, por lo cual la entropía de mezclado es pequeña, aunque positiva, favoreciéndolo.

Respecto a la energía de mezclado, las interacciones entre las especies pueden ser atractivas o repulsivas. En vez de analizar el estado de la mezcla en el equilibrio, lo que equivaldría a un mínimo de la Energía de Gibbs G , como se explico en la sección de Hinchamiento en Solvente del Capítulo previo, bajo las condiciones de presión y volumen de los componentes constante, se estudia la Energía de Helmholtz del mezclado E_c (3.29).

La Energía de mezclado se escribe usualmente en términos de tres pares de energía de interacción: u_{AA} , u_{BB} y u_{AB} ($=u_{BA}$) entre sitios vecinos ocupados por cualquiera de las 2 especies. Sea un monómero de la especie A ocupando un sitio. La probabilidad de tener en uno de sus sitios vecinos a un monómero de la especie i es la fracción de volumen ϕ_i . Por lo tanto la energía de interacción promedio de un monómero A debido a su interacción con uno de sus vecinos es la energía de interacción pesada por la fracción de volumen correspondiente:

$$U_A= u_{AA} \cdot \phi_A + u_{AB} \cdot \phi_B \quad (4.2)$$

En forma análoga para un monómero de la especie B:

$$U_B= u_{BB} \cdot \phi_B + u_{AB} \cdot \phi_A \quad (4.3)$$

Cada sitio interacciona con z vecinos cercanos (por ejemplo 4 en una configuración cuadrada y 6 en una cúbica). Por lo tanto, la energía de interacción promedio para un monómero de especie i es $U_i z/2$, donde el factor 2 del denominador es para evitar que cada interacción se cuente en forma duplicada (una para el monómero en cuestión y otra contribución desde el monómero vecino). La cantidad de sitios

ocupados por la especie i es $n\phi$, por lo tanto, sumando la contribución de todos los monómeros se llega a la energía total de interacción de la mezcla:

$$U = \frac{zn}{2}(U_A\phi_A + U_B\phi_B) \quad (4.4)$$

Si se llama ϕ a ϕ_A , por lo tanto $\phi_B = (1-\phi)$ y reemplazando las ecuaciones (4.2) y (4.3) en (4.4) se llega la expresión:

$$U = \frac{zn}{2}(u_{AA}\phi^2 + 2u_{AB}\phi(1-\phi) + u_{BB}(1-\phi)^2)$$

Previo al mezclado, la energía de interacción inicial de cada componente i (que interacciona consigo mismo) es $u_{ii} z/2$. El número total de monómeros de la especie A y B es $n\phi$ y $n(1-\phi)$ respectivamente. Por lo tanto la energía total inicial U_0 previa al mezclado es la contribución de cada energía del estado puro de cada especie:

$$U_0 = \frac{zn}{2}(u_{AA}\phi + u_{BB}(1-\phi))$$

Entonces el cambio de energía $\Delta U/n = (U-U_0)/n$ debido al mezclado por sitio es:

$$\Delta\bar{U}_{mix} = \frac{z}{2}\phi(1-\phi)(2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB})$$

$$\boxed{\Delta\bar{U}_{mix} = \chi\phi(1-\phi)kT} \quad (4.5)$$

En donde χ es el denominado parámetro de interacción de Flory que caracteriza la diferencia de la energía de interacción en la mezcla:

$$\chi \equiv \frac{z}{2} \frac{(2u_{AB} - u_{AA} - u_{BB})}{kT}$$

Por lo tanto, combinando las ecuaciones (4.1) y (4.5) se llega a la variación de energía de Helmholtz por sitio en la mezcla:

$$\boxed{\Delta\bar{A}_{mix} = \Delta\bar{U}_{mix} - T\Delta\bar{S}_{mix} = kT \left[\frac{\phi}{N_A} \ln(\phi) + \frac{(1-\phi)}{N_B} \ln(1-\phi) + \chi\phi(1-\phi) \right]}$$

Esta expresión para la energía de mezclado fue calculada por primera vez por Huggins y luego, en forma independiente, también por Flory. Es llamada comúnmente la ecuación de Flory-Huggins.

Los primeros dos términos son de origen entrópico y se mencionó que siempre favorecen al mezclado, aunque de forma débil debido a los grandes valores de N_A y N_B . El último término es de origen energético y depende del signo de χ . Si hay una atracción neta entre especies $\chi < 0$ y se tiene una mezcla miscible, una única fase. Es más común el caso de una repulsión neta entre las especies, en ese caso $\chi > 0$. En éste caso el estado de equilibrio de la mezcla depende no solo del signo de $\Delta\bar{A}_{mix}$ a una dada

composición de interés, sino que tiene una dependencia funcional de $\overline{\Delta A_{mix}}$ con la composición y con el grado de polimerización de las moléculas [Rubinstein y Colby 2003].

El formalismo recién expuesto aplica en forma razonable en ausencia de interacciones polares.

El caso de mezclas NR y SBR que se estudian en esta tesis corresponde a un sistema heterogéneo.

4.3 REFERENCIAS

Groves, S.A. "Crosslink Density Distribution in NR/BR blends: Effect of Cure Temperature and Time" *Rubber Chem. Technol.* 71 (1998) 958.

Herdenson, J.N. "Styrene-Butadiene Rubbers" Editado por Morton, M. en "Rubber Technology" 3^{ra} Ed. Van Nostrand Reinhold, New York (1987).

Hess, W.M.; Herd, C.R. y Vegvari, P.C. "Characterization of miscible elastomer blends" *Rubber Chem. Technol.* 66 (1993) 329.

Hourston, D.J. y Song, M. "Quantitative Characterization of Interfaces in Rubber-Rubber Blends by Means of Modulated-Temperature DSC" *J.Appl.Polym.Sci.* 76 (2000) 1791.

Mallon, P.E. y McGill, W.J. "Polyisoprene, Poly(styrene-cobutadiene), and Their Blends. Part II. Vulcanization Reactions with 2-Bisbenzothiazole-2,2'-Disulfide/Sulfur" *J Appl. Polym. Sci.* 74 (1999) 1264.

Mangaraj, D. "Elastomer Blends" *Rubber Chem. Technol.* 75 (2002) 365.

Mansilla, M.A.; Silva, L.; Salgueiro, W.; Marzocca, A.J. y Somoza, A. "A Study about the Structure of Vulcanized Natural Rubber/Styrene Butadiene Rubber Blends and the Glass Transition Behavior" *J. Appl. Polymer Sci.* (2012) En prensa.

Roland, C.M. "Rubber Mixtures" *Rubber Chem. Technol.* 62 (1989) 456.

Rubinstein, M. y Colby, R.H. "Polymer Physics" Oxford University Press (2003).

Šebenik, U.; Zupančič-Valant, A y Kranjc, M. "Investigation of Rubber-Rubber Blends Miscibility" *Polym. Eng. Sci.* 46 (2006) 1650.

Sircar, A.K. "Thermal Characterization of Polymeric Materials" Ed. Turi, E.A. Academic Press, New York (1997) 887.

TRABAJO EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 5 - TECNICAS EXPERIMENTALES

Determinación de las muestras a estudiar

En el presente capítulo se presentan las consideraciones tomadas para definir las mezclas a fabricar, el método de preparación y las técnicas para caracterizarlas.

En esta tesis se desea analizar el comportamiento básico de mezclas elastoméricas de caucho natural y caucho estireno butadieno, por lo tanto se ha optado por no incluir ningún tipo de carga o reforzante (ya sea negro de humo o sílice) como normalmente son utilizados en aplicaciones industriales. Esta elección se debió al interés de estudiar primero en profundidad la matriz elastomérica sin la influencia de los reforzantes, los cuales pueden ser introducidos en análisis posteriores no incluidos en esta tesis.

El caucho natural utilizado corresponde a uno del tipo *Standard Malaysian NR-SMR20*, mientras que el caucho estireno butadieno que se utilizó es del tipo *Arpol E-SBR-1502*, una variante comercial polimerizada por emulsión, que contiene 23.5% de monómeros de estireno, mientras que la composición de monómeros de butadieno es 72% 1,4-trans, 12% 1,4-cis y 16% vinil. Su viscosidad Mooney a 100°C se encuentra en el rango de 48 a 56.

5.1 DISTRIBUCIÓN DE PESO MOLECULAR

El peso molecular y la distribución de peso molecular son parámetros que influyen fuertemente en las propiedades de los materiales poliméricos. La técnica más utilizada para observar dichos parámetros es la Cromatografía de Permeación por Gel (GPC), que es la que se aplico para caracterizar a los elastómeros de ésta tesis. Otros métodos para determinar el peso molecular están basados en los efectos de la viscosidad.

Las mediciones fueron realizadas mediante la técnica de GPC en un cromatógrafo *Shimadzu L-6A* utilizando tetrahidrofurano como disolvente para la elución, gracias a la colaboración de M. Braeauer en la empresa Continental (Alemania).

5.2 DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD

La densidad de las mezclas finales se determinó mediante el principio de Arquímedes, realizando las mediciones a temperatura ambiente. Para ello se cortaron trozos de material y se pesaron en aire y en alcohol ($\rho_{alc}=0.8\text{g/cm}^3$) en una balanza electrónica *Denver Instruments* con una precisión de 0.1mg. La densidad ρ de cada muestra fue calculada como:

$$\rho = \frac{m}{m - m_{alc}} \rho_{alc} \quad (5.1)$$

donde m es la masa en aire y m_{alc} la masa medida en alcohol. Durante las mediciones se espero el tiempo suficiente (pocos segundos) hasta que la lectura de la balanza haya estabilizado.

5.3 VISCOSIMETRÍA DE LAS SOLUCIONES ELASTOMÉRICAS

Una herramienta simple y sencilla para estudiar la compatibilidad de dos elastómeros constituyentes de una mezcla es comparando sus viscosidades iniciales. Varios trabajos se han dedicado a estimar la afinidad de diferentes pares de polímeros a partir de ésta técnica [Mathew y col. 1998, Tanaka 1996].

Debido a que las muestras a estudiar se preparan por solución, para estudiar la influencia de dicho tratamiento sobre la viscosidad se midió previamente se midió la viscosidad Mooney de cada uno de los cauchos NR y SBR sin haber pasado por el proceso de dilución y posterior evaporación del solvente. Las mediciones fueron realizadas en un viscosímetro Alpha MV 2000 (ML 1+3 100°C) según normas ASTM D1646-04.

Se ha demostrado que cuando se prepara una mezcla de soluciones elastoméricas a partir de soluciones de cada uno de los elastómeros en un mismo solvente, con diferentes viscosidades puede ocurrir una separación de fases [Kawazoe y Ishida 2008]. Según la composición se puede observar una fase dispersada formando dominios, de tamaño dependiente de su concentración, en una matriz de la otra fase [Jose y col. 2004]. En las teorías convencionales de separación de fases se asume implícitamente que los dos componentes se comportan dinámicamente de la misma forma. Sin embargo esto no ocurre cuando los componentes en una mezcla binaria poseen una asimetría en sus dinámicas intrínsecas [Tanaka 1996] como es el caso de polímeros, cuya topología molecular depende de la estructura química particular.

Se pueden dar situaciones como la existencia de continuidad de una de las fases que normalmente se obtiene con componentes de viscosidades diferentes. En ese caso se encuentra que el componente de menor viscosidad “encapsula” al de mayor viscosidad, convirtiéndose en la fase continua. Por lo tanto es posible conseguir una fase continua del componente que se desea partiendo de las viscosidades adecuadas, lo cual puede obtenerse variando la de concentración de la solución [Avgeropoulos y col. 1976]. En el trabajo citado y en otro de Nguyen y col. [Nguyen y col. 2000] también se demuestra que para un dado par de componentes, la morfología resultante de la mezcla depende de las características del mezclado, y también que la viscosidad de una solución elastomérica con una dada concentración depende del solvente utilizado. Si se utiliza un buen solvente es de esperarse que se obtenga una viscosidad menor que si el solvente es pobre. Un caso especial es el de las soluciones poliméricas muy diluidas: cuando se utiliza un solvente energéticamente favorable la molécula de polímero se desenrolla resultando una viscosidad mayor que si se utiliza un solvente pobre, que provoca un mayor enrollado de las cadenas poliméricas [Reynolds y Gebhart 1960].

El solvente que lleva a una solución polimérica a tener su menor valor de viscosidad es aquel que tenga más afinidad con el soluto. Tanto los solventes como los polímeros están caracterizados por su parámetro de solubilidad δ . La disolución de un polímero en un solvente es más factible cuanto más similares sean sus parámetros de solubilidad [Mangaraj 2002].

El parámetro de solubilidad δ del tolueno es $8.90 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$, mientras que el del NR es 8.35 y el del SBR vale 8.51 [Mark 2007]. Por lo tanto se ha considerado al tolueno como un solvente adecuado para preparar soluciones elastoméricas de NR y SBR con el fin de fabricar posteriormente las mezclas NR/SBR.

Se prepararon soluciones de SBR y NR en tolueno y se caracterizó la viscosidad de las mismas en función de la concentración, a temperatura fija. Las concentraciones utilizadas fueron: 10, 15, 20, 25, 30, 40 gramos/litro para el caso del SBR, y 6.84, 13.5, 18, 27 y 36 gramos/litro para el NR.

Cada solución elastomérica fue preparada disolviendo el elastómero en tolueno durante 48 horas a temperatura ambiente. Al inicio de la disolución y luego cada 20 horas se aplicaron sesiones de 1 hora en un agitador orbital a fin de favorecer la disolución. De cada solución se preparó una cantidad de aproximadamente 600 ml. Las mediciones de viscosidad fueron realizadas según norma ASTM D 2983-09 utilizando un viscosímetro *Brookfield* DVLV-III Ultra. Cada solución fue mantenida durante 24hs a una temperatura de $24\pm 1^\circ\text{C}$, luego de los cuales fue colocada en un baño termoestabilizado a $25.0\pm 0.5^\circ\text{C}$ otras 24hs. Previo a la medición la muestra fue agitada durante 35 segundos a 250rpm. La medición se realizó a 100rpm y el valor de viscosidad se registró luego de 2 minutos de haber iniciado.

Microscopía óptica de mezclas elastoméricas variando la viscosidad de las soluciones constituyentes

Como se mencionó previamente la morfología en una mezcla elastomérica depende entre otros parámetros, de la composición y viscosidad de cada fase. Para estudiar el fenómeno se prepararon cantidades pequeñas (unos 50ml) de mezclas con diferentes composiciones y viscosidades, las cuales se determinaron en base a los resultados obtenidos.

La preparación de las mezclas es similar a la de los compuestos finales que se analizan en ésta tesis pero sin reactivos de vulcanización. El método consistió en depositar una gota de la mezcla sobre un portaobjeto y esperar la evaporación del solvente. Inmediatamente, para evitar que se depositen impurezas, se lo coloca en la platina de un microscopio óptico *Olympus* BX60M que permite obtener las imágenes en formato digital.

5.4 FORMULACIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Se prepararon 11 mezclas con diferentes relaciones de peso entre el SBR y el NR, cuyas composiciones se detallan en la Tabla 5.1.

Composición	Muestra										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
NR	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	-
SBR	-	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100

Tabla 5.1 Formulación de las 11 mezclas en partes por 100 de caucho.

El sistema de cura utilizado se basó en el sistema azufre y acelerante, siendo éste último el N-t-butyl-2-benzothiazole sulfenamida (TBBS). Las proporciones utilizadas se indican en la Tabla 5.2, donde se puede observar que la relación entre el acelerante y el azufre, que vale 0.31, corresponde a un sistema de cura convencional como se describió en la Tabla 2.2.

Reactivos	Partes por 100 de caucho
Ácido Esteárico	2
Oxido de Zinc	5
Acelerante	0.7
Azufre	2.25

Tabla 5.2: Proporción utilizada para los reactivos de curado.

El proceso de preparación de cada mezcla, con una masa final alrededor de 20 gramos, fué el siguiente:

Se disolvió cada uno de los polímeros en tolueno durante 48 horas a temperatura ambiente, Figura 5.1. Luego fueron mezclados en las proporciones elegidas según la Tabla 5.1.

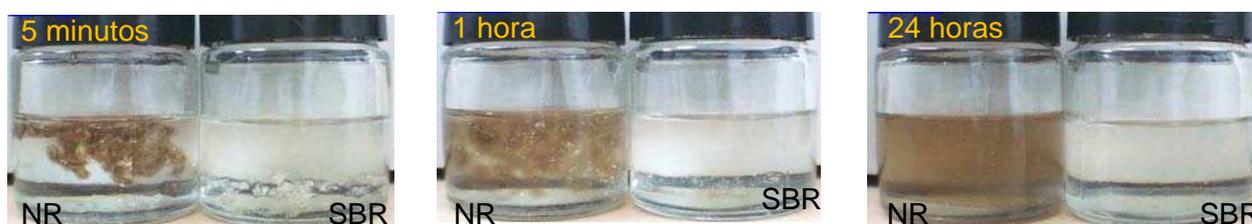


Figura 5.1: Se puede observar el proceso de dilución de los polímeros con el tiempo: a los 5 minutos ya se hincha, a 1 hora se obtiene un gel y a las 24 horas una solución de cada polímero.

1. En la solución mezcla obtenida se incorporaron los reactivos de curado en las cantidades indicadas en la Tabla 5.2, los cuales fueron pesados previamente con una precisión de décima de miligramo.
2. La solución final se uniformizó mediante agitación mecánica y lavado ultrasónico durante 7 minutos en cada proceso.
3. Luego se volcó la solución en bandejas de $(25 \times 25) \text{cm}^2$ para evaporar el solvente a temperatura ambiente hasta obtener un peso constante en la mezcla.

5.5 CARACTERIZACIÓN DEL PROCESO DE VULCANIZACIÓN MEDIANTE CURVAS REOMÉTRICAS

Durante el proceso de vulcanización existen parámetros críticos a tener en cuenta: (i) el tiempo que demora en comenzar la vulcanización; (ii) la velocidad a la cual ésta se lleva a cabo; y (iii) durante cuanto tiempo lo hace. Debe haber una demora suficiente antes que comience el proceso de vulcanización para permitir el procesamiento y moldeado del compuesto a vulcanizar.

Una forma de caracterizar el proceso de vulcanización es mediante la utilización de un equipo conocido como “reómetro”. Con el mismo se obtiene una curva isotérmica del torque aplicado sobre el material en función del tiempo al ejercer una deformación oscilatoria de ángulo máximo constante. Esta curva reométrica se obtiene al colocar un compuesto de caucho vulcanizable en una cavidad que se

encuentra previamente termalizada a la temperatura de vulcanización deseada. Luego es comprimida a una dada presión y la parte inferior comienza a oscilar aplicando una deformación de ángulo de corte constante. En la Figura 5.2 se puede observar un esquema del dispositivo donde se coloca la muestra, compatible con la norma ASTM D 5289.

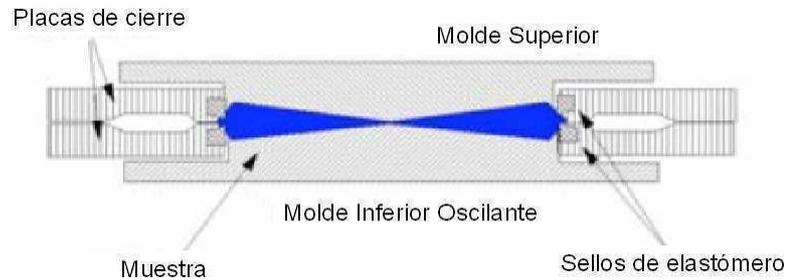


Figura 5.2: Cavidad oscilante donde se coloca la muestra para realizar un ensayo reométrico.

La curva de reómetro se obtiene al medir el torque necesario para mantener la amplitud de oscilación, la cual se fija a valores usuales entre 1° y 3° , a medida que avanza la reacción de cura en función del tiempo. En la Figura 5.3 se observa un esquema de una curva reométrica donde se señalan los parámetros más característicos del ensayo, los cuales son:

Torque mínimo ($\tau_{mín}$):

El mismo se alcanza luego de un tiempo $t_{mín}$ de iniciado el ensayo e indica el momento a partir del cual comienzan a generarse los puentes. La disminución del torque a tiempos menores se debe a la variación de la viscosidad de la muestra al someterla a temperatura.

Torque máximo ($\tau_{máx}$):

Es proporcional a la rigidez del material vulcanizado, y es alcanzado a un tiempo $t_{máx}$. En dicho tiempo la estructura de reticulación es la óptima a efectos de elasticidad del material.

A partir de dichos parámetros se puede calcular $\Delta\tau = \tau_{máx} - \tau_{mín}$, que da una indicación indirecta del grado de reticulación logrado.

En la Figura 5.3 se indican las tres fases principales del proceso de vulcanización. La primera es el período de *inducción*, en donde básicamente se producen las reacciones químicas que involucran al acelerante, y durante el cual se le da la forma deseada a la muestra. La segunda es el período de *curado* en la cual se produce la estructura de reticulación de las macromoléculas del elastómero y se consumen el acelerador y el azufre (en el caso de vulcanización por azufre). Finalmente se encuentra el período de maduración de la red y luego viene el sobrecurado, en donde se pueden encontrar los siguientes comportamientos según el compuesto: una reversión en donde la red madura y luego hay un progresivo deterioro, un incremento o se puede generar un equilibrio [Coran 1995].

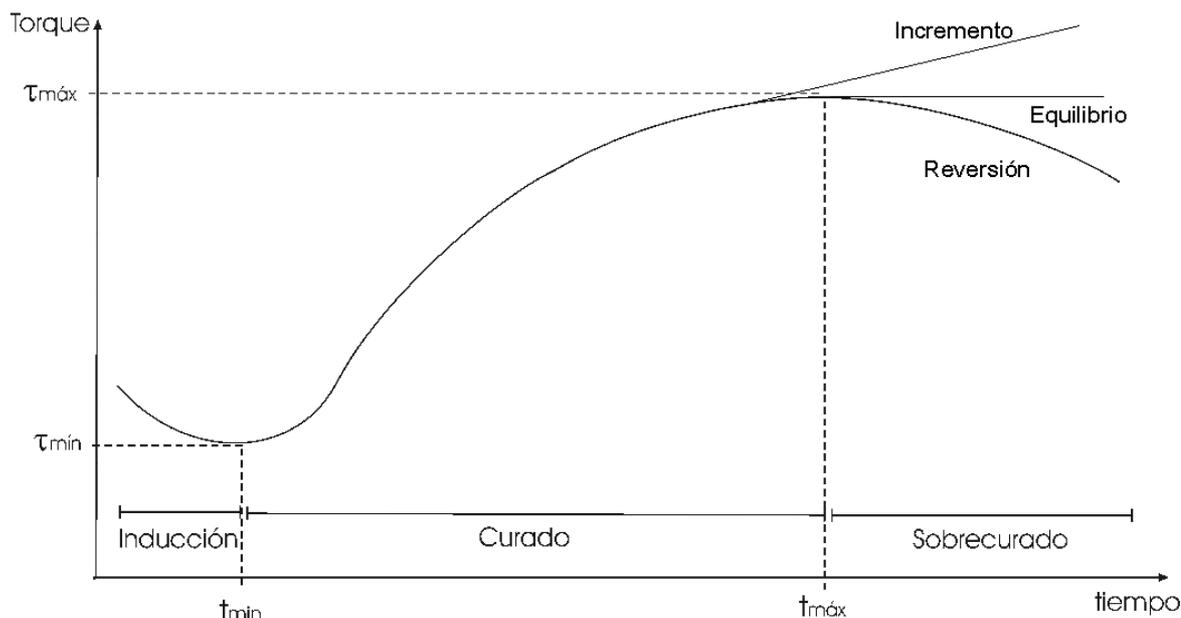


Figura 5.3: Curvas y parámetros característicos del ensayo reométrico.

La curva reométrica es sensible a los *crosslinks* elásticamente activos formados durante la reacción de vulcanización. Los puentes o *crosslinks* que forman estructuras cíclicas o cadenas pendientes no aportan a este proceso elástico y por lo tanto no pueden inferirse del estudio de estas curvas.

Se define el grado de cura o avance de la reacción θ como:

$$\theta = \frac{\tau_t - \tau_{Min}}{\tau_{Máx} - \tau_{Min}} \quad (5.2)$$

donde τ es el torque a tiempo t . En general se utiliza la expresión de la Ec. (5.2) para normalizar las curvas reométricas.

A cada mezcla preparada en éste trabajo por el método de mezclado en solución se la caracterizó mediante un ensayo reométrico a 160°C, que es la temperatura seleccionada para vulcanizar las muestras. Las mediciones fueron realizadas en un reómetro *Alpha MDR 2000*. Se midieron las curvas reométricas según el método ASTM D 5289 para las 11 mezclas utilizando probetas de $(6,0 \pm 0,1)$ gr. Las mismas pueden observarse en la Figura 5.4 (a) y (b). En la Figura 5.4 (c) y (d) se muestran las curvas correspondientes a compuestos de igual composición preparados en un molino de laboratorio [Mansilla, Tesis 2007]. Esto servirá a fin de comparar la influencia del método de mezclado en las curvas reométricas.

5.6 MÉTODO DE VULCANIZACIÓN DE LAS PROBETAS

Se diseñó un dispositivo para la vulcanización de las muestras compuesto por 2 placas calefactoras de acero adaptables a una prensa manual (Figura 5.5(a)). Cada placa, de dimensiones $(12 \times 12 \times 1.6)\text{cm}^3$, posee en su interior 5 cartuchos cilíndricos resistivos de 480Ω y dimensiones 9mm de diámetro y 10cm de largo, conectados en paralelo. La temperatura de cada placa es regulada mediante un controlador marca Dhacel modelo DH 101 y una termocupla tipo T. En la Figura 5.5 (b) se encuentra en detalle la

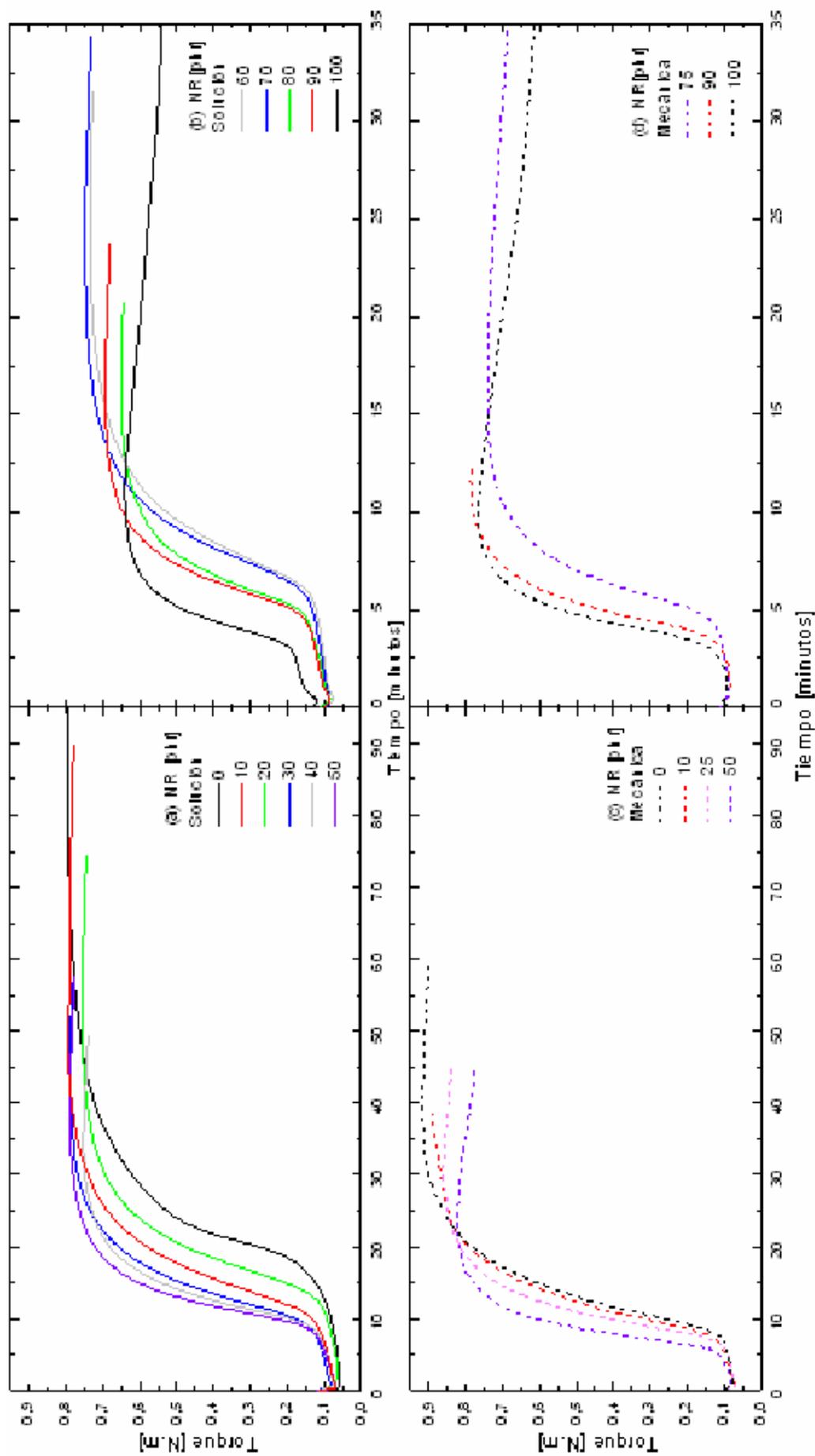


Figura 5.4: Curvas reométricas de torque en función del tiempo. Método de preparación de las muestras: (a) y (b) por solución; (c) y (d) en Molino de Laboratorio. (a) y (c) Muestras minoritariamente NR, (b) y (d) Muestras mayoritariamente NR.

zona de calefacción entre las dos placas, donde se coloca un molde de aluminio que contiene la muestra a vulcanizar, también diseñado para tal efecto. Los planos correspondientes a los dispositivos se encuentran en el Apéndice A.1.

En la Figura 5.6 (a) se observa en detalle el molde de vulcanización de muestras. El mismo esta compuesto por una pieza inferior donde se encastra la placa calada con la forma final de las muestras vulcanizadas, Figura 5.6 (b) y (c). En la pieza superior se realizó un orificio hasta el centro de la misma para introducir una termocupla tipo J con el fin de monitorear la temperatura lo más cerca posible de la muestra. Se obtienen así 2 tipos de probetas vulcanizadas: circulares de 17mm. de diámetro y 2mm. de espesor, y rectangulares de $(30 \times 4 \times 2)\text{mm}^3$. Las circulares se utilizaron para ensayos de hinchamiento y las rectangulares para ensayos mecánico-dinámicos.

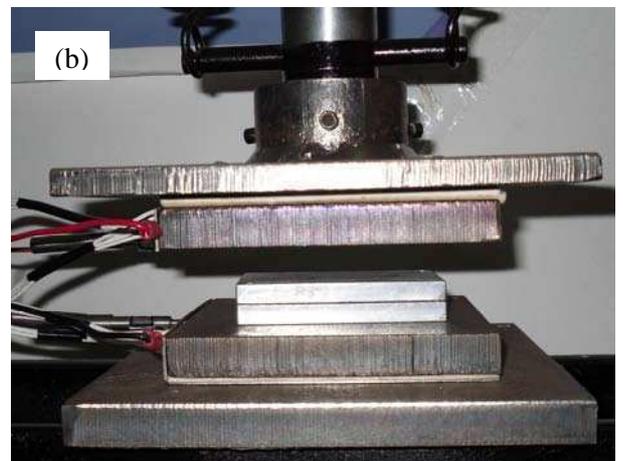


Figura 5.5: (a) Equipo utilizado para vulcanizar las muestras. (b) Detalle de la zona de calefacción del molde que contiene la muestra a vulcanizar.



Figura 5.6: (a) Vista del molde de vulcanización cerrado. (b) Vista de la placa calada con la forma final de las muestras, la cual se encastra en la pieza inferior. (c) Detalle de la placa calada.

Para caracterizar el dispositivo de vulcanización se levantaron curvas de calentamiento a 140°C, 150°C, 160°C (temperatura de vulcanización de las muestras), 170°C y 180°C, las cuales se pueden observar en la Figura 5.7. Para ello se introdujo una termocupla tipo J en el orificio de la tapa superior del molde, Figura 5.6 (a), y mediante un multímetro digital con conexión a PC se adquirieron los datos. Se observa un rápido calentamiento y que la temperatura deseada en el molde ya es estable a partir de los 20 minutos. En ésta instancia se procedió a extraer el molde y colocar la muestra a vulcanizar para luego volver a colocar el conjunto en la prensa para vulcanizar. Durante la operación de montar la muestra fuera de las placas calefactoras la temperatura del molde disminuye, no se mantiene estable en una isoterma de 160°C, con lo cual la temperatura inicial de vulcanización es inferior a 160°C. Esto es un inconveniente, ya que los tiempos $t_{100\%}$ estimados por los ensayos de reómetro corresponden a una situación isotérmica. Debido a ello fue necesario calcular el tiempo equivalente t_{equiv} para nuestro sistema de vulcanización con la cual se obtenga una óptima vulcanización, como la obtenida en la vulcanización isotérmica a 160°C durante $t_{100\%}$. Los tiempos equivalentes obtenidos y un desarrollo de como calcularlos se encuentran en la Tabla 5.3 y en el Apéndice A.2 respectivamente. Se puede observar que para una misma muestra la diferencia entre los tiempos $t_{100\%}$ y t_{equiv} es menor al 3%.

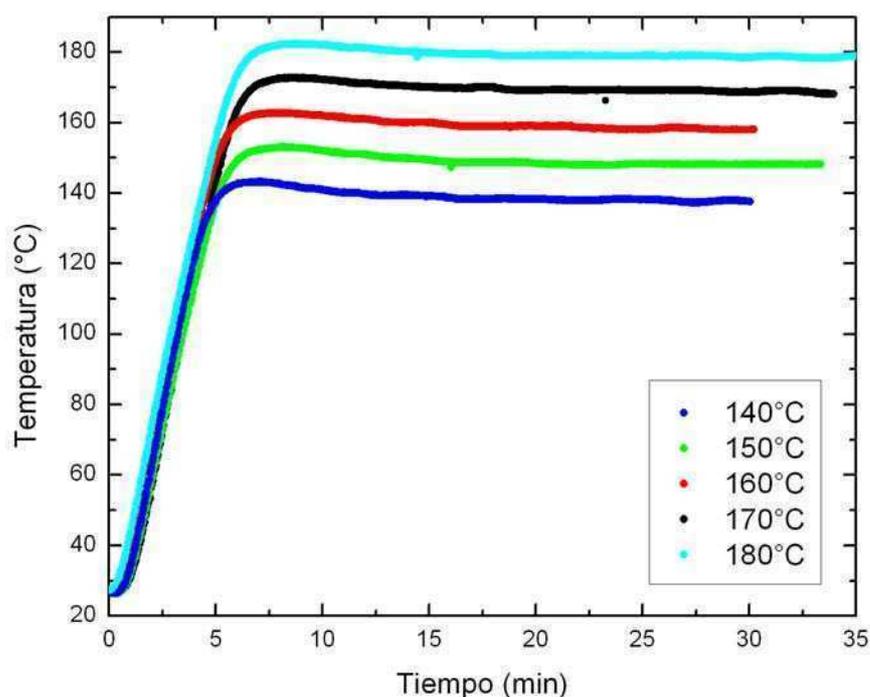


Figura 5.7: Curvas de calentamiento del dispositivo de vulcanización a 140°C, 150°C, 160°C (temperatura de vulcanización de las muestras), 170°C y 180°C.

Mezcla	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$t_{100\%}$ (min)	10.6	15.8	16.7	25.1	28.1	41.6	36.8	47.2	53.8	64.0	87.6
t_{equiv} (min)	10.9	16.2	17.1	25.6	28.6	42.3	37.6	48.1	54.8	65.2	89.1
Variación (%)	2.8	2.5	2.4	2.0	1.8	1.7	2.2	1.9	1.9	1.9	1.7

Tabla 5.3: Valores de $t_{100\%}$ y de t_{equiv} obtenidos para cada muestra.

Luego de vulcanizar las muestras en nuestro dispositivo durante un tiempo t_{equiv} se extrae rápidamente el molde de entre las placas calefactoras y se lo enfría en una mezcla de hielo y agua para detener el proceso de vulcanización.

Técnicas utilizadas para la caracterización de las muestras vulcanizadas

5.7 ENSAYO DE HINCHAMIENTO EN SOLVENTE (*SWELLING*)

El fenómeno de difusión de moléculas pequeñas en elastómeros ha sido extensamente estudiado y documentado durante varios años [Varkey y col. 1998; Hergenrother y Hilton, 2003; Valentín y col. 2008; Marzocca y col. 2010]. El análisis de la cinética del proceso de hinchamiento es importante ya que permite estimar la velocidad de difusión de las moléculas de un solvente dentro de un polímero, lo cual es importante para muchas aplicaciones.

Cuando se trabaja con mezclas elastoméricas compuestas por dos o más fases, si no se conoce la densidad del compuesto ρ , se la puede estimar a partir de una ley de mezclas [Gehma 1967]. La funcionalidad representa el número de cadenas que se reúnen en cada unión [Mark y Erman 1988] y el valor usual para elastómeros reticulado por azufre es 4.

En las experiencias abarcadas en esta tesis, el solvente que se utilizó es tolueno, cuyo volumen molar es 106.29ml/mol [Lide 1997]. El tolueno es un solvente afín con los dos elastómeros NR y SBR que componen las muestras.

Para estimar el peso molecular entre entrecruzamientos utilizó la ec. (3.33), en donde el parámetro de interacción χ fue evaluado utilizando una ley de mezclas a partir del valor de χ para los sistemas NR-tolueno y SBR-tolueno, los cuales son $\chi_{NR} = 0,43 + 0,05v_{2m}$ [Kraus 1957] y $\chi_{SBR} = 0,524 - 0,285v_{2m}$ [Marzocca 2007]. La ecuación usada fue del tipo $\chi = c_{SBR}\chi_{SBR} + c_{NR}\chi_{NR}$, donde c_i es la concentración de cada polímero.

Una vez que se determinó el peso molecular M_{CS} de la red, se puede calcular la densidad de puentes totales μ_{CS} como [Gronsky y col. 1992]:

$$\mu_{CS} = \frac{\rho}{2} \left(\frac{1}{M_{CS}} - \frac{1}{M_n} \right) \quad (5.3)$$

donde ρ y M_n son la densidad y peso molecular del polímero.

La determinación de la densidad de puentes se efectuó sobre todos los compuestos preparados por solución. Los resultados obtenidos se comparan con los de las muestras preparadas mediante un mezclado mecánico en un molino de laboratorio [Mansilla, Tesis 2007] con el fin de estudiar la influencia del método de preparación en la densidad de puentes.

Además de determinar la densidad de puentes en la estructura elastomérica generados por el proceso de vulcanización, se analizó la cinética del proceso de hinchamiento, lo cual está relacionado con la velocidad de difusión. Esto se realizó de manera fenomenológica fotografiando la muestra en forma periódica a medida que ésta se hincha. Para ello se utilizaron dos cámaras *webcam* que registraron

imágenes tanto de su aumento en diámetro como en espesor. El dispositivo se puede observar en la Figura 5.8. Las fotos fueron tomadas con el programa de adquisición de imágenes *Active Webcam*.

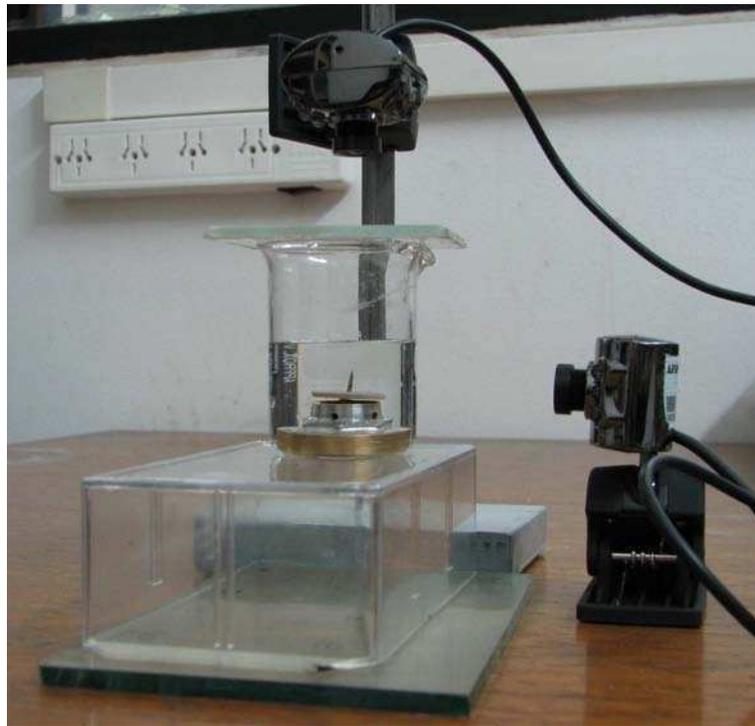


Figura 5.8: Dispositivo montado para fotografiar el hinchamiento en forma periódica.

En la toma de fotos, se privilegiaron los primeros momentos de la experiencia por lo tanto, las imágenes fueron tomadas a una frecuencia que iba disminuyendo con el tiempo. En cada fila de la Tabla 5.4 se indica el tiempo del ensayo hasta el cual se mantiene la respectiva frecuencia de captura de imagen en ambas cámaras.

A modo de ejemplo, en la Figura 5.9 se muestra una secuencia de imágenes tomadas tanto para el diámetro como el espesor puede observarse para los tiempos $t = 0\text{min.}$, $t = 20\text{min.}$, $t = 40\text{min.}$ y $t = 200\text{min.}$

Tiempo de ensayo [horas:minutos]	Frecuencia [minutos]
0:09	1/6
0:35	1/3
1:35	2/3
3:15	1
5:15	2
7:00	6
48:00	10

Tabla 5.4: Tiempo del ensayo de hinchamiento hasta el cual se mantiene la respectiva frecuencia de captura de imagen en ambas cámaras.

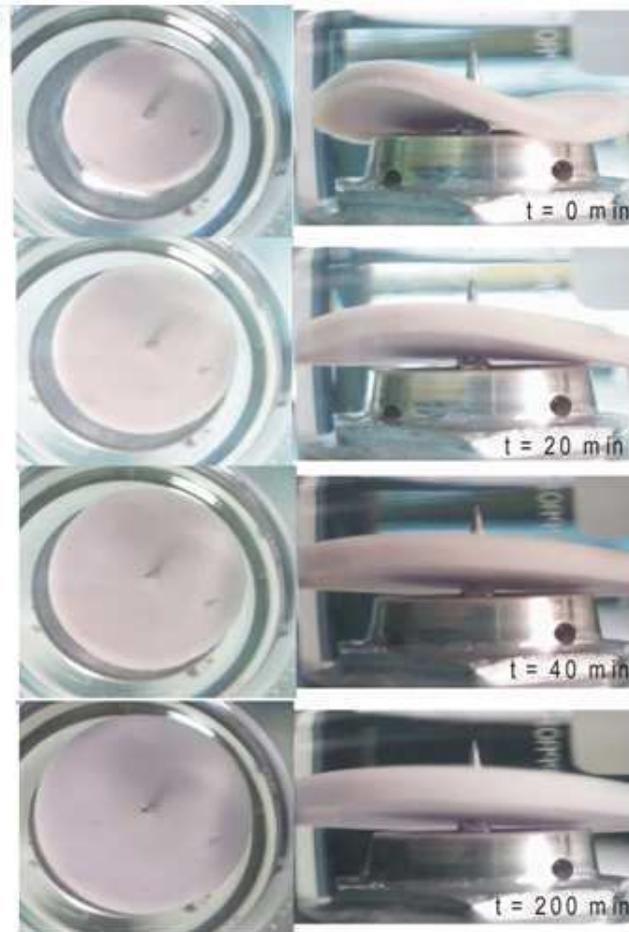


Figura 5.9: Secuencia de imágenes tomadas en forma periódica para analizar la cinética del ensayo de hinchamiento. Muestra NR50/SBR50.

Se analizó la cinética de hinchamiento de las muestras preparadas por solución y vulcanizadas al tiempo óptimo t_{100} de composición SBR, 70NR/30NR, 80NR/20SBR y NR. También se realizó el estudio sobre la composición 70NR/30NR preparando diferentes muestras subvulcanizadas a tiempos t_{40} , t_{60} y t_{80} para analizar su influencia sobre la cinética de hinchamiento.

5.8 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

La microscopía electrónica es una de las técnicas más útiles en la ciencia de los materiales, ya que posee mayor resolución que la microscopía óptica. Permite observar la morfología y elucidar mecanismos de deformación plástica y de fractura, entre otros. En el caso de las mezclas elastoméricas vulcanizadas que se estudian en esta tesis, al observar la morfología se puede caracterizar el grado de miscibilidad de los componentes de la mezcla.

La microscopía electrónica de barrido es útil para caracterizar la morfología. La preparación de la muestra consistió en microtomar la muestra en su estado vítreo de forma de obtener una lámina de espesor del orden de los 100nm. Las imágenes fueron captadas con un equipo *Philips* CM200 (200kV).

5.9 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La microscopía electrónica de barrido es útil para caracterizar una superficie. La preparación para la observación de cada muestra curada se basó en un artículo de Mallon y McGill [Mallon y McGill 1999]. Primeramente se la sumergió durante 72 horas en éter de petróleo a temperatura ambiente a fin de que el solvente diluya la fase SBR no vulcanizada y la extraiga, lo cual nos permite observar dominios asociados a dicha fase. Posteriormente la muestra es fracturada criogenicamente, para ello se sumerge el material hinchado en éter de petróleo bajo nitrógeno líquido y se lo fractura. Luego se deja evaporar el solvente y se coloca la muestra sobre un taco de aluminio de 1cm de diámetro y finalmente es bañada en oro.

Se obtuvieron micrografías de la superficie de fractura de cada muestra utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido Zeiss Supra™ 40.

5.10 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La reacción química de vulcanización también puede estudiarse utilizando un calorímetro diferencial de barrido. Sin embargo en el presente trabajo hemos hecho uso de esta técnica para caracterizar la temperatura de transición vítrea T_g de las mezclas vulcanizadas.

Para este fin se registró continuamente en un termograma el flujo de calor en el material en función de la temperatura. Generalmente se observan puntos de inflexión correspondientes a un proceso o transición térmicamente inducido, como el proceso de la transición vítrea, entre otros.

Si la temperatura de transición vítrea T_g es una transición de segundo orden, se debería manifestar en las curvas de DSC como un cambio abrupto que corresponde al cambio de la capacidad calorífica del sistema. Sin embargo, pocos elastómeros presentan este comportamiento ideal y muchas veces se observa un evento endotérmico del lado de más alta temperatura de la transición.

La microestructura generada en una mezcla elastomérica binaria depende de diversos factores, como ser los componentes, la viscosidad de cada uno de ellos, entre otros parámetros [Mathew y col 1998]. Como consecuencia puede o no haber una separación de fases en el compuesto. Entre las mezclas elastoméricas binarias hay casos en los que ambas fases son miscibles por lo tanto se observa una única temperatura de transición vítrea. En el caso de componentes inmiscibles normalmente se aprecian dos T_g correspondientes a cada uno de los componentes. Un corrimiento en el valor de T_g correspondiente a un elastómero en una mezcla respecto a su estado puro es un indicador de una solubilidad parcial con el otro componente [Sircar 1997]. En esos casos, el valor de la T_g correspondiente al elastómero con menor temperatura de transición aumenta y el correspondiente al polímero con mayor valor de temperatura de transición disminuye. Por lo tanto la diferencia entre las dos temperaturas de transición se reduce. El tamaño de tal reducción es un indicador del grado de miscibilidad de los componentes y en el caso de una mezcla miscible se presenta una única T_g .

Debido a que nuestro interés se centra en el estudio de la mezcla de dos elastómeros diferentes que son parcialmente inmiscibles [Hourston y Song 2000], es de esperar que se observen las dos temperaturas de transición vítrea de cada fase. En particular, uno de los objetivos del presente trabajo es estudiar la dependencia de la T_g con la composición de la mezcla.

Las mediciones del comportamiento térmico de las mezclas se realizaron en el Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT). Se utilizó un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Modelo *Q20-TA Instruments*. Para la calibración de flujo de calor y temperatura se usaron como referencia muestras de indio y mercurio. Las muestras, de aproximadamente 4mg (pesadas en una balanza *Sartorius* con 0.1mg de precisión) fueron sometidas a una secuencia de calentamiento /enfriamiento/calentamiento entre -90°C y 0°C a una tasa de 10°C/min. Las mediciones se realizaron bajo atmósfera inerte de argón a flujo constante de 50ml/min.

5.11 ESPECTROCOPIA INFRARROJA (FT-IR)

La técnica de espectroscopia infrarroja es uno de los métodos de análisis de materiales más usados. Es capaz de analizar materiales orgánicos e inorgánicos, en fase gaseosa, líquida o sólida. Ésta técnica es de especial valor en el análisis de elastómeros y otros polímeros debido a su relación directa con la estructura molecular presente. Además la preparación del material para realizar el estudio es de las más sencillas entre diversas técnicas.

La técnica consiste en incidir con un haz de número de onda $k=2\pi/\lambda$ en el rango del infrarrojo (400 a 4000 cm^{-1}) y de esa forma excitar modos vibracionales y rotacionales de los enlaces moleculares. La energía es absorbida cuando la frecuencia es tal que equivale a la diferencia energética de una transición vibracional. Dicha absorción debe producir cambios en el momento dipolar de la molécula, sino la señal no es detectada.

Las frecuencias resonantes dependen de la energía de enlace y de las masas de los átomos, así las frecuencias captadas pueden identificarse con un tipo particular de enlace que a la vez se asocian con los correspondientes grupos funcionales. Por ejemplo, los átomos del grupo CH_2 , que es muy común en compuestos orgánicos, pueden vibrar de seis formas diferentes: estiramientos simétricos y asimétricos, flexiones simétricas y asimétricas en el plano (*scissor* y *rock* respectivamente), y flexiones simétricas y asimétricas fuera del plano (*wag* y *twist* respectivamente), los cuales se muestran en la Figura 5.10.

El ancho y la amplitud de las bandas representan la manera en que las moléculas se relajan luego de haberse promovido a un estado vibracional excitado debido a la absorción de un fotón infrarrojo.

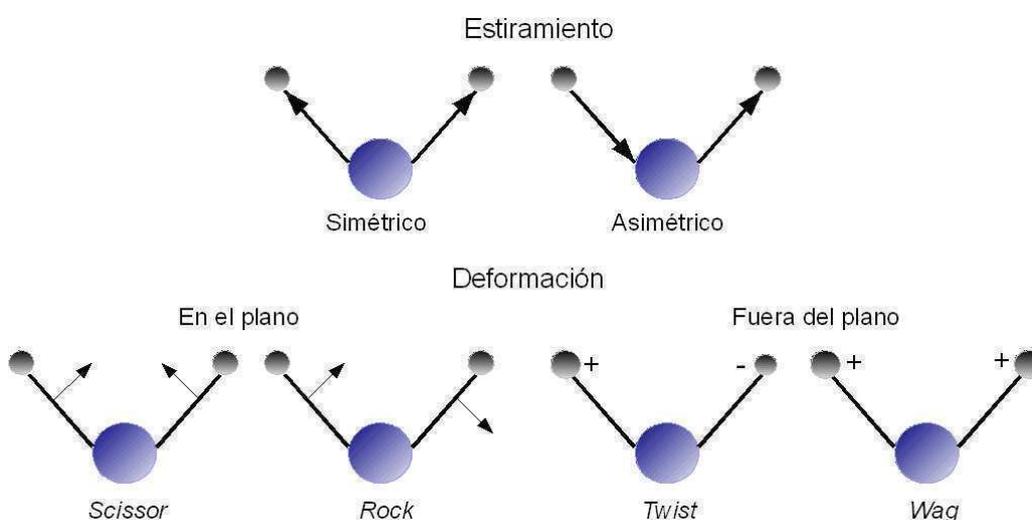


Figura 5.10: Modos de vibración típicos de la espectroscopia infrarroja.

El primer trabajo de espectroscopia infrarroja en cauchos es el de Stair y Coblenz [1935] en donde se muestran los espectros de diferentes cauchos.

Los espectros fueron realizados sobre muestras vulcanizadas que anteriormente han sido sometidas al ensayo de hinchamiento. Por lo tanto se han extraído los aditivos orgánicos (fracción gel) de cada muestra.

Se utilizó un espectrómetro *Nicolet 8700* en el modo de Reflectancia Total Atenuada (ATR) utilizando un accesorio *Smart Orbit*. El rango espectral fue de 4000 a 525 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} a temperatura ambiente y se promediaron 64 barridos para cada muestra.

5.12 ENSAYOS MECÁNICOS DINÁMICOS

Las mediciones de propiedades mecánicas son una excelente herramienta para caracterizar la estructura de materiales al analizar su respuesta mecánica dentro de modelos comprobados. En el caso particular de los materiales poliméricos, es de especial interés ya que los mismos poseen un comportamiento que es una combinación de propiedades elásticas y viscosas, por lo cual se los menciona como materiales viscoelásticos. Pero el comportamiento viscoelástico no es simplemente una combinación lineal de fuerzas elásticas y viscosas, sino que ambas están acopladas, lo que se denomina como fenómeno anelástico. Además la contribución de cada una de estas componentes depende fuertemente de la temperatura, por lo cual el rango de temperaturas para una cierta aplicación es limitado. A la hora de determinar la aplicación de un compuesto, es importante poder predecir si va a poseer una respuesta adecuada ante las deformaciones o tensiones a los que va a ser sometido.

Método de medición: Péndulo de Oscilaciones Forzadas

Existen diversos equipos para medir las propiedades dinámicas y caracterizar el fenómeno anelástico en sólidos. Uno de ellos es el péndulo de oscilaciones forzadas. En el caso de materiales poliméricos se debe usar el método subresonante ya que a bajas deformaciones la respuesta del material resulta lineal, acorde a la teoría viscoelástica propuesta. Además, ofrece la posibilidad de realizar las mediciones sobre un amplio rango de temperaturas a frecuencia constante (isócronas) o a diferentes frecuencias a una temperatura constante (isotermas) [D'Anna y Benoit 1990].

Un esquema del péndulo de torsión se muestra en la Figura 5.11, mientras que en la Figura 5.12 se puede observar imágenes del péndulo con algunos de los elementos indicados en la anterior figura.

La torsión se obtiene a través de la aplicación de una corriente armónica de baja frecuencia sobre las bobinas, y las oscilaciones son forzadas al graduar la intensidad de la corriente tal que la muestra esté sometida a una tensión constante.

El sistema de detección se basa en un láser que incide en un espejo que se encuentra solidario al eje del péndulo, cuya reflexión es detectada a través de un fotodetector. Entonces la tensión aplicada es proporcional a la corriente sobre las bobinas y el desplazamiento detectado por el fotosensor lo es respecto a la deformación de la muestra. Se mide el cociente entre tales amplitudes y el desfase entre las señales en función de la frecuencia, temperatura o el tiempo. La sensibilidad de la medición del

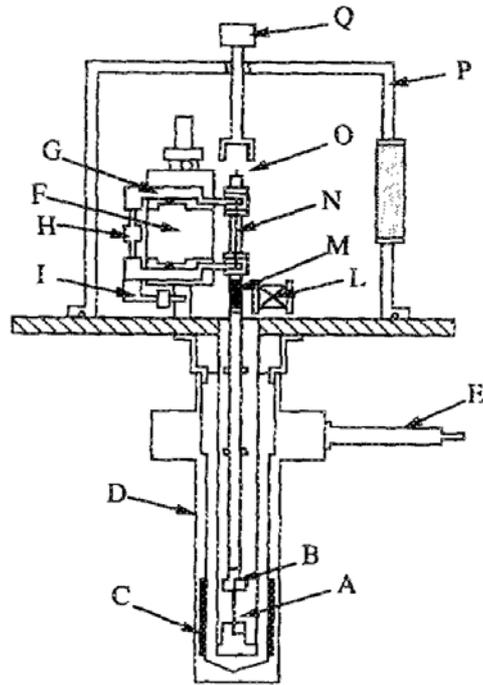


Figura 5.11: Esquema del péndulo de torsión de oscilaciones forzadas: (A) muestra; (B) mordazas; (C) horno; (D) criostato; (E) transferencia de líquido criogénico; (F) sistema de suspensión (G) brazo; (H) resorte; (I) contrapeso; (L) bobinas; (M) imanes; (N) alambre de tungsteno (O) espejo; (P) campana de vacío; (Q) sistema de deformación. [D'Anna y Benoit 1990].



Figura 5.12: Péndulo de torsión de oscilaciones forzadas utilizado para las mediciones. Se indican algunos elementos con las referencias dadas en la Figura 5.12.

ángulo de fase es del orden de 10^{-4} , y está limitada solo por la inestabilidad del péndulo, las cuales son reducidas al menor nivel posible a través de mecanismos anti-vibratorios.

El interés de este estudio se centra en el análisis de la influencia de la composición y método de preparación de las muestras sobre las propiedades mecánicas, con especial interés en detectar cada fase en las curvas de $\tan\delta$ vs. temperatura a través de las transiciones vítreas. Dicho análisis indica el grado de miscibilidad según la composición y el método de fabricación de los compuestos.

Los ensayos de espectroscopia mecánica-dinámica se realizaron sobre las siguientes muestras preparadas por solución: NR, 80NR/20SBR, 70NR/30SBR, 50NR/50SBR, 30NR/70SBR y SBR. Para estudiar cómo influye el método de fabricación en las propiedades mecánicas también se realizan mediciones sobre todas las muestras preparadas en un molino de laboratorio. Las composiciones de éstas últimas son: NR, 90NR/10SBR, 75NR/25SBR, 50NR/50SBR, 25NR/75SBR, 10NR/90SBR y SBR.

Las mediciones fueron realizadas en un péndulo de torsión forzado subresonante en atmosfera de He a 0.2 Torr perteneciente al Laboratorio de Fricción Interna del Instituto Balseiro (Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica). La amplitud de deformación fue de $5 \cdot 10^{-5}$, a fin de garantizar una conducta viscoelástica lineal. Se realizaron dos tipos de evaluaciones: la primera a una frecuencia fija de 1 Hz con una rampa de temperatura de 0.5 K/min entre 80 K y 300 K. Además en 4 de las muestras preparadas por solución (NR, 80NR/20SBR, 70NR/30SBR y SBR) se realizaron ensayos entre 0.01 Hz a 20 Hz a temperatura constante en el rango entre 210 K y 232 K. Los datos experimentales de $\tan\delta$ vs. temperatura se analizaron teniendo en cuenta un fondo que varía según la relación $\tan\delta = a_0 + (a_1/T)\exp(-H_B/RT)$ [Ghilarducci y col. 2009], y se calculó $a_0 = 0.027$, $a_1 = -17.3$ K y $H_B = 0.71$ kcal/mol, siendo R la constante Universal de los gases ideales y T la temperatura absoluta. Este fondo se sustrae de todos los datos de $\tan\delta$ vs. temperatura. A modo de ejemplo en la Figura 5.13 se puede observar, en el caso de la muestra 50NR/50SBR preparada por solución, la medición directa y la medición sin el fondo.

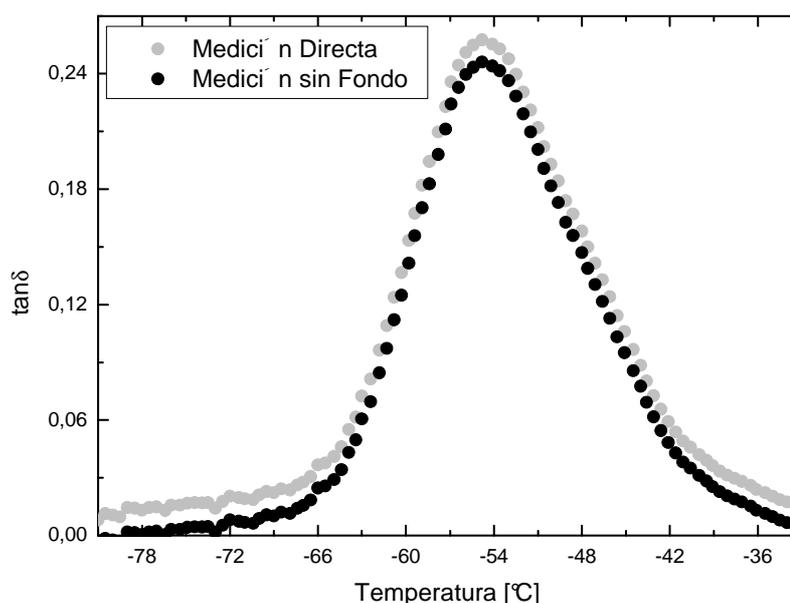


Figura 5.13: Ejemplo de una medición directa y luego de extraerle el fondo de la medición. Muestra 50NR/50SBR preparada por solución.

5.13 DISPERSIÓN DE RAYOS X A BAJOS ÁNGULOS (SAXS)

En los 40's Kratky y Porod investigaron la difracción de rayos X en ángulos pequeños como una técnica para el análisis estructural de macromoléculas. Ellos desarrollaron el método SAXS como una poderosa herramienta para la investigación estructural, particularmente en el campo de los polímeros y la biología molecular, ya que el espectro de dispersión está determinado por la forma, estructura y tamaño del material dispersante [Kratky y Porod, 1949].

La configuración básica de un experimento de dispersión se encuentra esquematizada en la Figura 5.14. Se tiene un haz incidente de radiación monocromática de longitud de onda λ y de intensidad I_0 , el cual es dispersado por una muestra que genera una intensidad I con las ondas dispersadas que son registradas por un detector D ubicado a una distancia A . Se define el vector de dispersión \bar{q} como la variación del vector de onda antes y después de la dispersión:

$$\bar{q} \equiv \bar{k}_f - \bar{k}_i \quad (5.4)$$

donde \bar{k}_f y \bar{k}_i son los vectores de onda plana dispersado e incidente respectivamente.

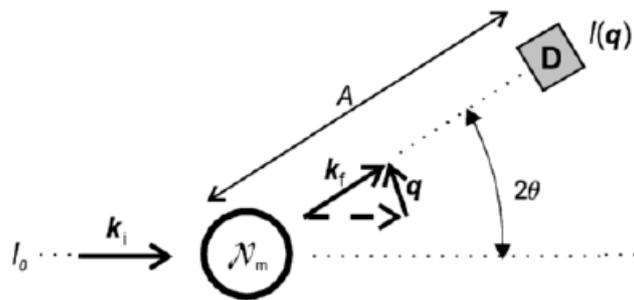


Figura 5.14: Configuración general de un experimento de dispersión.

El resultado de un experimento de dispersión se expresa usualmente en función de la distribución de intensidad en el espacio de \bar{q} , $I(\bar{q})$. En la mayoría de los experimentos de dispersión en polímeros la frecuencia de radiación se mantiene prácticamente sin cambios durante el proceso [Strobl 2007], lo que implica plantear:

$$|\bar{k}_f| \approx |\bar{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (5.5)$$

Los rayos X dispersados por los átomos del material generan el fenómeno de interferencia coherente cuyo patrón estará determinado por el tamaño, distribución y naturaleza de los objetos dispersantes. El módulo del vector de dispersión q se relaciona con el ángulo de dispersión de Bragg θ por:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta \quad (5.6)$$

Como se puede ver en la Figura 5.14, el ángulo θ es igual a la mitad del ángulo comprendido entre \bar{k}_f y \bar{k}_i . Aplicando la Ley de Bragg se puede derivar la distancia de correlación característica de la estructura ξ a partir de la posición del máximo de intensidad q_{max} [Strobl 2007]:

$$\xi = \frac{2\pi}{q_{max}} \quad (5.7)$$

Dicha ecuación es aceptada para polímeros formados por redes densas de macromoléculas, como es el caso de los compuestos estudiados en ésta tesis.

La técnica puede resolver estructuras en el rango de 1-100nm y sus principales ventajas son la rápida recolección de datos y que las muestras requieren poca o ninguna preparación previa para realizar la medición

Nuestro grupo de investigación ha publicado un trabajo en donde se aplica la técnica de SAXS sobre muestras de NR vulcanizadas a diferentes temperaturas (130, 150, 170 y 190°C) [Salgueiro y col. 2007]. Allí los elementos reticulantes son los mismos pero poseen menos cantidad de azufre (1.8 contra 2.25) y más de acelerante (1.2 contra 0.7). Por otro lado la misma técnica fue utilizada satisfactoriamente para investigar otros elastómeros [Morfin y col, 2006; Ehrburger-Dolle y col. 2003]. De acuerdo a los resultados reportados en esos trabajos se puede establecer una correlación entre la estructura de puentes generada por vulcanización y la intensidad del pico máximo del patrón de dispersión.

Las mediciones SAXS se realizaron en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotron (LNLS) de la ciudad de Campinas en Brasil. Las muestras analizadas son las preparadas mecánicamente [Mansilla 2007, Tesis], de las cuales se cortaron discos de 8mm de diámetro y 2 mm de espesor.

Los datos fueron tomados a temperatura ambiente y se seleccionó un haz incidente monocromático de longitud de onda $\lambda=1.608\text{\AA}$. La distribución de la radiación dispersada $I(q)$ en función del vector de dispersión \bar{q} fue obtenida en un rango entre ~ 0.02 y 0.40\AA^{-1} . Un espectro típico fue obtenido luego de medir durante 15 minutos, tiempo que es suficiente para obtener datos confiables, estando la muestra en vacío para evitar dispersiones parásitas.

5.14 ESPECTROSCOPIA DE TIEMPO DE ANIQUILACIÓN DE POSITRONES (PALS)

Aplicando la espectroscopia de tiempo de aniquilación de positrones (PALS) es posible analizar el volumen libre [Mallon 2003], que es un parámetro crítico para el entendimiento del comportamiento físico de los polímeros. La teoría del volumen libre en materiales [Eyring y Flory 1936, Fox 1951, Doolittle 1951] se basa en la idea de que el movimiento molecular depende de la presencia de huecos, vacancias o vacíos. Cuando la molécula se mueve, lo hace intercambiando el espacio físico con los huecos. En el caso de movimiento de una cadena polimérica sería necesario contar con más de un hueco. Entonces para que un segmento de polímero pueda moverse a un lugar vecino debe existir un volumen de huecos crítico tal que el movimiento sea posible. El punto importante es que el movimiento molecular (lo que implica muchas de las propiedades físicas que exhiben los polímeros) no puede ocurrir sin un volumen libre.

Una expresión simple para el volumen libre (V_f) puede escribirse como el volumen total (V_t) menos el “volumen ocupado” (V_{oc}):

$$V_f = V_t - V_{oc} \quad (5.8)$$

Los huecos del volumen libre afectan las propiedades mecánicas, térmicas y de relajación de los polímeros. A pesar de la importancia del volumen libre, se han reportado pocos trabajos que utilizan ésta técnica aplicada a diversos materiales. Esto se debe a la falta de muestras adecuadas que posean un volumen libre del orden de pocos \AA^3 y a la pequeña escala de tiempo de muchos de los huecos dinámicos (hasta del orden de 10^{-13} s). El tamaño de la partícula de prueba, el positronio, es de 1.59\AA . Mediante ésta técnica se pueden detectar huecos debidos a movimiento molecular (los llamados huecos dinámicos) con una resolución de 10^{-10} s.

Por otro lado la técnica de PALS cuenta con la ventaja de ser un método no destructivo y de la sencilla preparación de la muestra para realizar la medición.

Nuestro grupo de investigación ha publicado artículos previos en donde se aplica la técnica de PALS sobre SBR vulcanizado con el mismo sistema de cura que las muestras que se estudian en esta tesis. En el perteneciente a Marzocca y col. [Marzocca 2002] se analizan muestras que poseen diferentes tiempos de cura. Se observa que el menor volumen libre se da al comienzo del proceso de reticulación y que se va incrementando hasta alcanzar un valor de equilibrio cuando el polímero está óptimamente curado. En el trabajo de Salgueiro y col. [Salgueiro2004] se analizaron muestras completamente vulcanizadas a 160°C , la misma temperatura de vulcanización que las muestras de ésta tesis, pero se diferencian en el contenido de azufre. Se observó que la fracción de volumen libre decrece a mayor cantidad de puentes “crosslinks” en el compuesto.

Por último, los resultados expuestos correspondientes a ésta sección fueron publicados recientemente [Salgueiro y col. 2011].

Aspectos teóricos

Los positrones son emitidos de una fuente radioactiva (como ser ^{22}Na) y pueden ser enfocados sobre una matriz polimérica, en donde termalizan y pueden aniquilarse con los electrones o formar positronios (Ps). Un positronio es un estado fundamental compuesto por un electrón y un positrón. El para-positronio (p-Ps) se obtiene cuando el positrón y el electrón tienen espines opuestos y decae rápidamente debido a auto-aniquilación. El que tiene una vida mayor es el orto-positronio (o-Ps) en donde el positrón y el electrón poseen espines paralelos. El o-Ps es repelido por los núcleos iónicos de los átomos y moléculas circundantes debido a interacciones de intercambio, las cuales tienden a empujarlo a los sitios de menor densidad electrónica en donde se forman cavidades definiendo el volumen libre. El proceso de decaimiento del o-Ps se genera cuando se localiza en los huecos del volumen libre y se aniquila debido a las colisiones con los electrones de las moléculas que lo rodea, en un proceso que es denominado aniquilación “pick off”. En vacío el o-Ps tiene un tiempo de vida (τ_3) de $142,1\text{ns}$ y en una matriz polimérica se reduce a unos 2 a 4ns . Se observa que el tiempo de vida del o-Ps, τ_3 , depende de la inversa de la integral del producto de las densidades del electrón, $\rho_-(r)$, y del positrón, $\rho_+(r)$, en la región de aniquilación:

$$\tau_3 = \text{const.} \left[\int \rho_+(r) \rho_-(r) dr \right]^{-1} \quad (5.9)$$

donde la constante se determina mediante una normalización que relaciona el número de electrones involucrados en la aniquilación. Las densidades de carga se relacionan con el tamaño de la molécula, y mediante un modelo simple se puede llegar a una solución [Tao 1972]. Dicho modelo supone que la partícula positrónica está confinada en un recinto esférico de radio R . El recinto consiste en una barrera de potencial de profundidad finita. Por conveniencia numérica se asume que la profundidad es infinita pero el radio del hueco se incrementa a $R+\Delta R$, donde ΔR describe la longitud de penetración de la función de onda del positronio. Por lo tanto, la densidad electrónica es nula para $r < R$ y constante para $r > R$. Se llega a la siguiente relación analítica entre el tiempo de vida del o-Ps, τ_3 , y el radio del volumen libre R :

$$\tau_3 = 0,5 \cdot \left[\frac{\Delta R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \operatorname{sen} \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right]^{-1} \quad (5.10)$$

El parámetro empírico $\Delta R=0,166\text{nm}$ [Nakanishi 1988] tiene en cuenta la aniquilación del o-Ps con los electrones que pertenecen a la pared del hueco durante el proceso “pickoff”.

Por lo tanto, cambios en el volumen de los huecos, $v_h = \frac{4}{3}\pi R^3$, producidos por variaciones de parámetros externos como ser temperatura o deformación mecánica o por parámetros internos como la estructura, pueden registrarse mediante el tiempo de vida τ_3 del o-Ps en un espectro de aniquilación de positrones. Vale aclarar que los valores de R obtenidos a través de la Ec. (5.10) deben ser interpretados como una estimación, ya que los huecos reales tienen forma irregular. El modelo resulta adecuado para detectar huecos con un radio de hasta 1nm .

En polímeros se encuentra, en general, que el espectro de aniquilación de positrones puede resolverse en tres o cuatro componentes. Cuando se resuelven 3 tiempos de vida, cada una corresponde a una velocidad de aniquilación promedio del positrón en un estado diferente. El tiempo de vida más corto, $\tau_1 \approx 0,12\text{ns}$, es debido a un para-positronio en estado singlete. El tiempo de vida intermedio, $\tau_2 \approx 0,40\text{ns}$, se debe a positrones y a especies positrónicas de las moléculas. El tiempo de vida mayor, $\tau_3 \geq 0,5\text{ns}$, se debe al decaimiento del o-Ps localizado en los huecos del volumen libre. En el análisis de tiempo finito se usa solo el tiempo de vida más largo, τ_3 , para determinar el tamaño medio de los huecos en el volumen libre a través de su radio utilizando la Ec. (5.10).

Las mediciones de PALS formaron parte de una colaboración con el Grupo Radiaciones Nucleares Aplicadas (GRNA), en donde se realizaron los ensayos, del Instituto de Física de Materiales Tandil (IFIMAT) bajo la dirección del Dr. Alberto Somoza.

El espectro fue registrado en un rango de temperaturas de 160 a 330K con una estabilidad de $0,3\text{K}$ utilizando nitrógeno líquido [Salgueiro y col. 2011]. La función respuesta del espectro se evaluó utilizando el código LT [Kansy 2001]. Teniendo en cuenta una corrección adecuada por la aniquilación de los positrones en la misma fuente, se obtuvieron 3 las componentes discretas. Como se explicó en la introducción, para obtener información sobre el volumen libre se utiliza la componente correspondiente al tiempo de decaimiento mayor, τ_3 , que corresponde al decaimiento del orto-Positrón, o-Ps, en las cavidades del volumen libre.

5.15 REFERENCIAS

Aminabvi, T.M. y Phayde, H.T.S. "Molecular transport characteristics of Santoprene thermoplastic rubber in the presence of aliphatic alkanes over the temperature interval of 25 to 70°C" *Polymer* 36 (1995) 1023.

Avgeropoulos, G.N.; Weissert, F.C.; Biddison, P.H. y Böhm, G.G.A. "Heterogeneous blends of polymers. Rheology and morphology" *Rubber Chem. Technol.* 49 (1976) 93.

Coran, A.Y. "Vulcanization: Conventional and dynamic" *Rubber Chem Technol* 68 (1995) 351.

D'Anna, G. y Benoit, W. "Apparatus for dynamic and static measurements of mechanical properties of solids and of flux-lattice in type-II superconductors at low frequency (10-5-10Hz) and temperature (4.7-500K)" *Rev Sci Instrum* 61 (1990) 3821.

Doolittle, A.K. "Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space" *J. Appl. Phys.* 22 (1951) 1471.

Ehrburger-Dolle, F.; Bley, F.; Geissler, E.; Livet, F.; Morfin, I. y Rochas, C. "Filler networks in elastomers" *Macromol Symp* 200 (2003) 157.

Eyring, H. "Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates" *J. Chem. Phys.* 4 (1936) 283.

Fox, T.F.; Flory, P.J. "Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight" *J. Appl. Phys.* 21 (1950) 581.

Gehma, S.D. "Heat Transfer in Processing and Use of Rubber" *Rubber Chem.Technol.* 40 (1967) 36.

Ghilarducci, A; Salva, H. y Marzocca, A.J. "About the activation energies of the main and secondary relaxations in cured styrene butadiene rubber"; *J Appl Polym Sci* 113 (2009) 2361.

Gronsky, W.; Hoffman, U.; Simon, G.; Wutzler, A. y Straube, E. "Structure and Density of Crosslinks in Natural-Rubber Vulcanizates. A Combined Analysis by NMR Spectroscopy, Mechanical Measurements, and Rubber-Elastic Theory" *Rubber Chem. Technol.* 65 (1992) 63.

Hergenrother, W.L. y Hilton, A.S. "Use of g as a function of volume fraction of rubber to determine crosslink density by swelling" *Rubber Chem. Technol.* 76 (2003) 832.

Hourston, D.J. y Song, M. "Quantitative Characterization of Interfaces in Rubber-Rubber Blends by Means of Modulated-Temperature DSC" *J Appl Polym Sci* 76 (2000) 1791.

Jose, S.; Aprem, A.S.; Francies, B.; Chandy, M.C.; Werner, P.; Alstaedt, V. y Thomas, S. "Phase morphology, crystallisation behaviour and mechanical properties of isotactic polypropylene/high density polyethylene blends" *Eur. Polym. J.* 40 (2004) 2105.

Kansy, J. "Programs for Positron Lifetime Analysis Adjusted to the PC Windows Enviroment" *Mater. Sci. Forum* 363-365 (2001) 652.

Kawazoe, M. y Ishida, H. "A new concept for nanoparticle distribution in SBR/NBR blend solution and films via macromolecular confinement" *Macromolecules* 41 (2008) 2931.

Kraus, G. "Degree of cure in filler-reinforced vulcanizates by the swelling method" *Rubber Chem. Technol.* 30 (1957) 928.

Kratky, O. y Porod, G. "Diffuse small-angle scattering of x-rays in colloid systems" *J Colloid Sci* 68 (1949) 35.

Lide, D. R., Ed. "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 78th ed.; CRC Press: New York (1997) 3–55.

Mallon, P.E. - Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry, editado por Jean, Y.C; Mallon, P.E y Schrader, D.M. World Scientific, New Jersey, 2003. 253-280.

Mallon, P.E. y McGill, W.J. "Polyisoprene, Poly(styrene-cobutadiene), and Their Blends. I. Vulcanization Reactions with Tetramethylthiuram Disulfide/Sulfur" *J Appl. Polym. Sci.* 74 (1999) 1250.

Mangaraj, D. "Elastomer Blends" *Rubber Chem. Technol.* 75 (2002) 365.

Mansilla, M.A. Tesis de Licenciatura en Ciencias Físicas (2007)

Mark, J.E. Editor "Physical Properties of Polymer Handbook" Springer (2007) 289.

Mark, J.E. y Erman, B. "Rubberlike elasticity a molecular primer". 1988, Ed. Wiley

Marzocca, A.J.; Cerveny, S.; Salgueiro, W.; Somoza, A.; Gonzalez, L. "Characterization of the free volumen during vulcanization of styrene butadiene rubber by means of positron annihilation lifetime spectroscopy and dynamic mechanical test" *Phys. Rev. E* 65 (2002) 021801.

Marzocca, A.J. "Evaluation of the polymer–solvent interaction parameter χ for the system cured styrene butadiene rubber and toluene" *Eur Polym J* 43 (2007) 2682.

Marzocca, A.J. y Mansilla, M.A. "Analysis of Network Structure Formed in Styrene-Butadiene Rubber Cured with Sulphur/TBBS System" *J. Appl. Polym. Sci.* 103 (2007) 1105.

Marzocca, A.J.; Rodriguez Garraza, A.L. y Mansilla, M.A. "Evaluation of the polymer–solvent interaction parameter χ for the system cured polybutadiene rubber and toluene" *Polymer Testing* 29 (2010) 119.

Mathew, M.; Ninan, K.N. y Thomas, S. "Compatibility studies of polymer-polymer systems by viscometric techniques: nitrile-rubber-based polymer blends" *Polymer* 39 (1998) 6235.

Morfin, I.; Ehrburger-Dolle, F.; Grillo, I.; Livet, F.; Bley, F. "ASAXS, SAXS and SANS investigations of vulcanized elastomers filled with carbon black" *J Synchrotron Rad* 13 (2006) 445.

Nakanishi, H.; Wang, S.J.; Jean, Y.C. en *Positron Annihilation Studies of Fluids*, editado por Sharma, S.C. World Scientific, Singapore, 1988.

Nguyen, T.-Q.; Martini, I.B.; Liu, J. y Schwartz, B.J. "Controlling Interchain Interactions in Conjugated Polymers: The Effects of Chain Morphology on Exciton-Exciton Annihilation and Aggregation in MEH-PPV Films" *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 237.

Reynolds, W.W. y Gebhart, H.J. "Effect of Solvent Properties on the Viscosity of Concentrated Natural Rubber Solutions" *J. Chem. Engineer. Data* 5 (1960) 220.

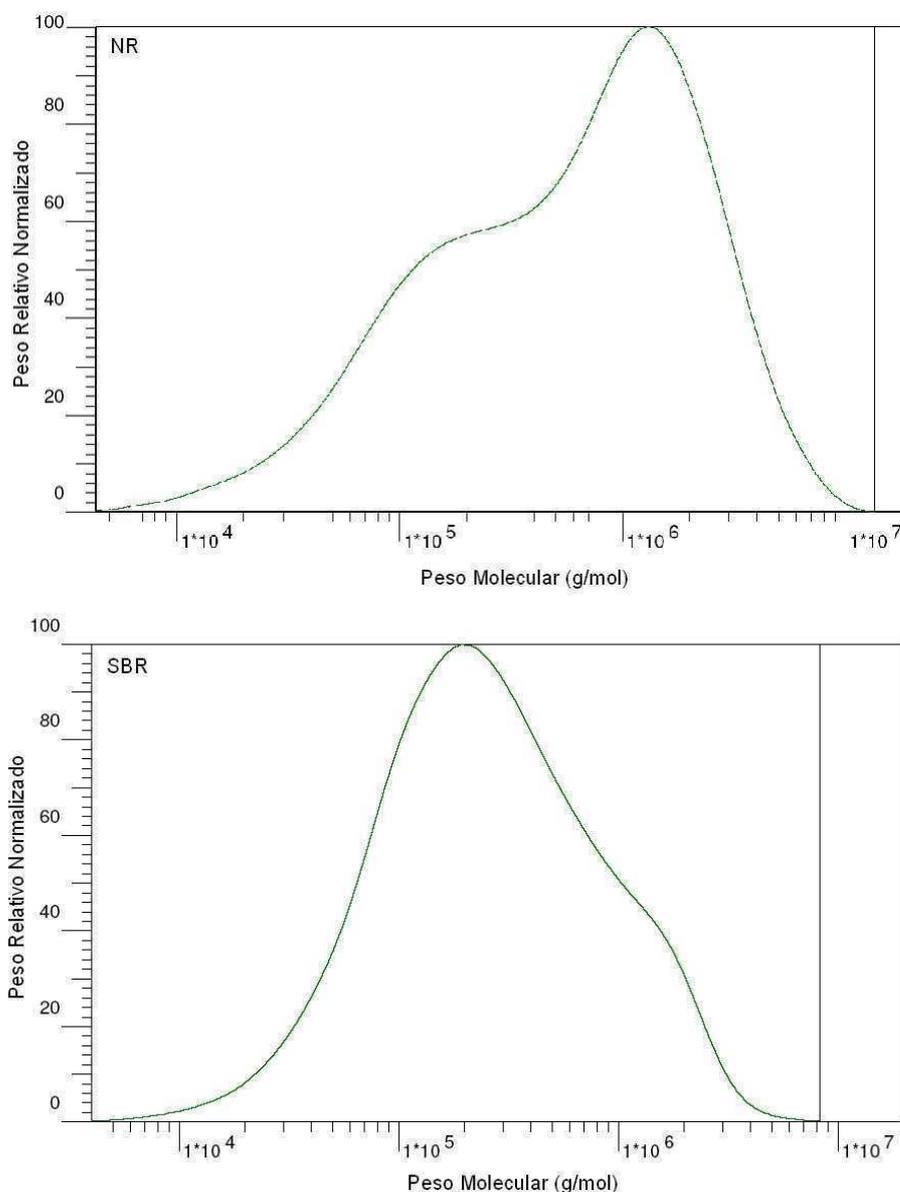
- Salgueiro, W.; Marzocca, A.J.; Somoza, A.; Consolati, G.; Cervený, S.; Quasso, F.; Goyanes, S. "Dependence of the network structure of cured styrene butadiene rubber on the sulphur content" *Polymer* 45 (2004) 6037.
- Salgueiro, W.; Somoza, A.; Torriani, I.L.; Marzocca, A.J. "Cure Temperature Influence on Natural Rubber – A Small Angle X-ray Scattering Study" *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 45 (2007) 2966.
- Salgueiro, W.; Somoza, A.; Silva, L.; Consolati, G.; Quasso, F.; Mansilla, M.A.; Marzocca, A.J. "Temperature dependence on free volume in cured natural rubber and styrene-butadiene rubber blends" *Phys. Rev. E* 83 (2011) 051805.
- Sircar, K. "Thermal Characterization of Polymeric materials" (Ed. Turi, E.A.); 1997, Academic Press, California, 887.
- Strobl, G. "The Physics of Polymer" 2007 Springer.
- Tanaka, H. "Universality of Viscoelastic Phase Separation in Dynamically Asymmetric Fluid Mixtures" *Phys Rev Lett* 76 (1996) 787.
- Tao, S.J. "Positronium Annihilation in Molecular Substances" *J. Chem. Phys.* 56, (1972) 5499.
- Treolar, L.G.R. "The Physics of Rubber Elasticity" 2005 Oxford University Press
- Valentín, J.L.; Carretero-González, J.; Mora-Barrantes, I.; Chassé, W. y Saalwächter, K. "Uncertainties in the Determination of Cross-Link Density by Equilibrium Swelling Experiments in Natural Rubber" *Macromolecules* 41 (2008) 4717.
- Varkey, J.T.; Thomas, S. y Rao, S.S. "Diffusion and Transport of Aromatic Solvents through Prevulcanised Natural Rubber/Styrene Butadiene Rubber Latex Blends" *Polymer & polymer composites* 6 (1998) 237.

CAPÍTULO 6 – RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En éste capítulo se realiza la recopilación de los resultados obtenidos mediante las diversas técnicas utilizadas para caracterizar las mezclas elastoméricas de NR/SBR preparadas por la técnica de solución. En particular en algunas técnicas dichos resultados son comparados con los hallados en mezclas similares pero preparados mediante la técnica convencional de molino de laboratorio.

6.1 DISTRIBUCIÓN DEL PESO MOLECULAR

En la Figura 6.1 se puede observar la distribución de pesos moleculares para el NR y el SBR.



Figuras 6.1: Curvas de distribución de peso molecular para el NR y el SBR determinadas mediante el método de cromatografía de permeación por gel.

Los valores característicos del ensayo de cromatografía, como el peso molecular en número M_n , el peso molecular en peso M_w , el peso molecular medio M_z y la polidispersión I , que indica cuan ancha es la campana de dispersión, se encuentran en la Tabla 6.1. En dicha tabla también se incluyen las densidades de los polímeros medidos mediante el método de Arquímedes.

	NR	SBR
$M_n \times 10^5$ (g/mol)	1.79	1.29
$M_w \times 10^5$ (g/mol)	11.35	4.87
$M_z \times 10^6$ (g/mol)	2.71	1.33
I	6.35	3.80
ρ (g/cm ³)	0.917	0.935

Tabla 6.1: Valores de los pesos moleculares de los polímeros y sus densidades.

6.2 VISCOSIMETRÍA DE LAS SOLUCIONES ELASTOMÉRICAS

6.2.a) Viscosidad Mooney

En esta sección se analizan los valores de la viscosidad *Mooney* de cada uno de los cauchos NR y SBR sin haber pasado por el proceso de dilución y luego de un proceso de dilución y posterior evaporación del solvente. Los valores obtenidos fueron: 87.8 MU para el NR sin procesar y 33.5 MU para el NR disuelto una vez y luego evaporado el solvente, cuya curva de medición se puede observar en la Figura 6.2. Para el SBR los valores fueron: 56.5 MU y 43.7 MU para el caucho sin procesar y luego del tratamiento de disolución.

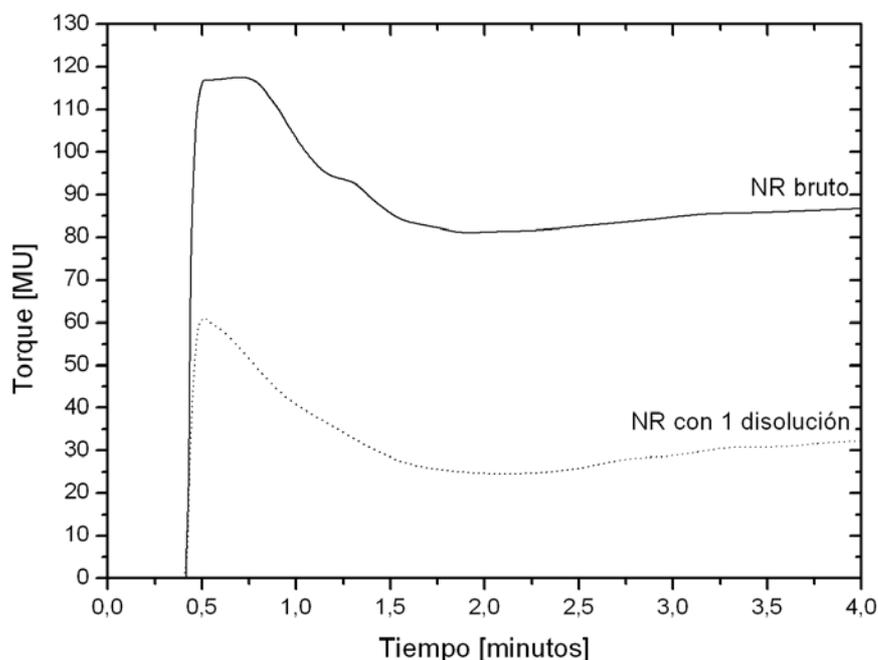


Figura 6.2: Medición de viscosidad Money (ML 1+3 100°C) para el NR bruto y el NR luego de una disolución.

De los valores obtenidos se observa que en el NR el valor de viscosidad Mooney presenta una mayor diferencia que en el SBR cuando el material es o no tratado con una disolución previa. En el caso

del NR la viscosidad Mooney se reduce un 61% si el material es disuelto, mientras que en el SBR la reducción es de solo un 15%.

Al observar los parámetros de solubilidad, el tolueno es más afín al SBR que al NR, lo cual se observó experimentalmente en el proceso de disolución de las muestras. Sin embargo el proceso de disolución genera una mayor diferencia en la viscosidad para el caso del NR. Esto se debería a que en el NR habría una mayor densidad de interacciones entre las cadenas e intramoleculares, además de tener un peso molecular mayor comparado con el SBR. El proceso de disolución genera una disminución de dichas interacciones manifestándose como un desenredamiento y desenrollamiento de las cadenas poliméricas [Wang y col. 2009]. Tal proceso termodinámico tiene como consecuencia una disminución de los puentes físicos “*entanglements*”. Cuando el material es vulcanizado y entre dos puentes químicos “*crosslinks*” quedan *entanglements* atrapados [Chenal y col. 2007] también contribuyen a la elasticidad. Por lo tanto la suma total de *crosslinks* y *entanglements* se modifica si el material fue previamente diluido y entonces las propiedades elásticas del material se ven afectadas por el proceso de fabricación. Los resultados de los ensayos reométricos y de hinchamiento en solvente manifiestan las diferencias al compararlos con los de muestras similares preparadas en un molino de laboratorio, como se mostrará en las siguientes secciones.

6.2.b) Viscosidad de soluciones elastoméricas

La Figura 6.3 muestra la variación de la viscosidad con la concentración de la solución y las partes de caucho usadas tanto para el NR como el SBR. Se infiere que, para concentraciones similares, la viscosidad de la solución NR/tolueno es mayor que la de SBR/tolueno. Los resultados obtenidos son los esperados debido a que el peso molecular M del NR es mayor que el del SBR, el cual está relacionado con la viscosidad a través de la relación de Mark-Houwink [Strobl 2007]:

$$[\eta] = K.M^a \quad (6.1)$$

donde $[\eta]$ es la viscosidad intrínseca de la solución, K es una constante característica del sistema polímero/solvente, que en nuestro caso valen $K^{SBR/tolueno} = 52.5 \times 10^5 \text{ ml/gr}$ y $K^{NR/tolueno} = 50,2 \times 10^5 \text{ ml/gr}$ [Mark 2007], y el parámetro a es función del empaquetamiento de la cadena polimérica en la solución que para cadenas flexibles vale entre 0.5 y 0.8. Los resultados obtenidos también reflejan que cuando la concentración aumenta hay un mayor empaquetamiento de la cadena polimérica, con lo cual el exponente a es mayor.

Los valores de concentración de las soluciones de los elastómeros puros elegidos para la fabricación de las mezclas por solución fueron 18gr/dm³ para el NR y de 20gr/dm³ para el SBR. Para dichas muestras los valores obtenidos de viscosidad fueron de 55cP para el NR y de 9.8cP para el SBR. Por lo tanto en el resto de ésta tesis se estudiarán mezclas fabricadas por solución a partir de soluciones de NR con una viscosidad mayor que la solución de SBR.

6.2.c) Microscopía óptica

Con el objetivo de analizar como la morfología de una mezcla depende de la composición y de la viscosidad de las fases que la componen se observaron por microscopía óptica las siguientes muestras:

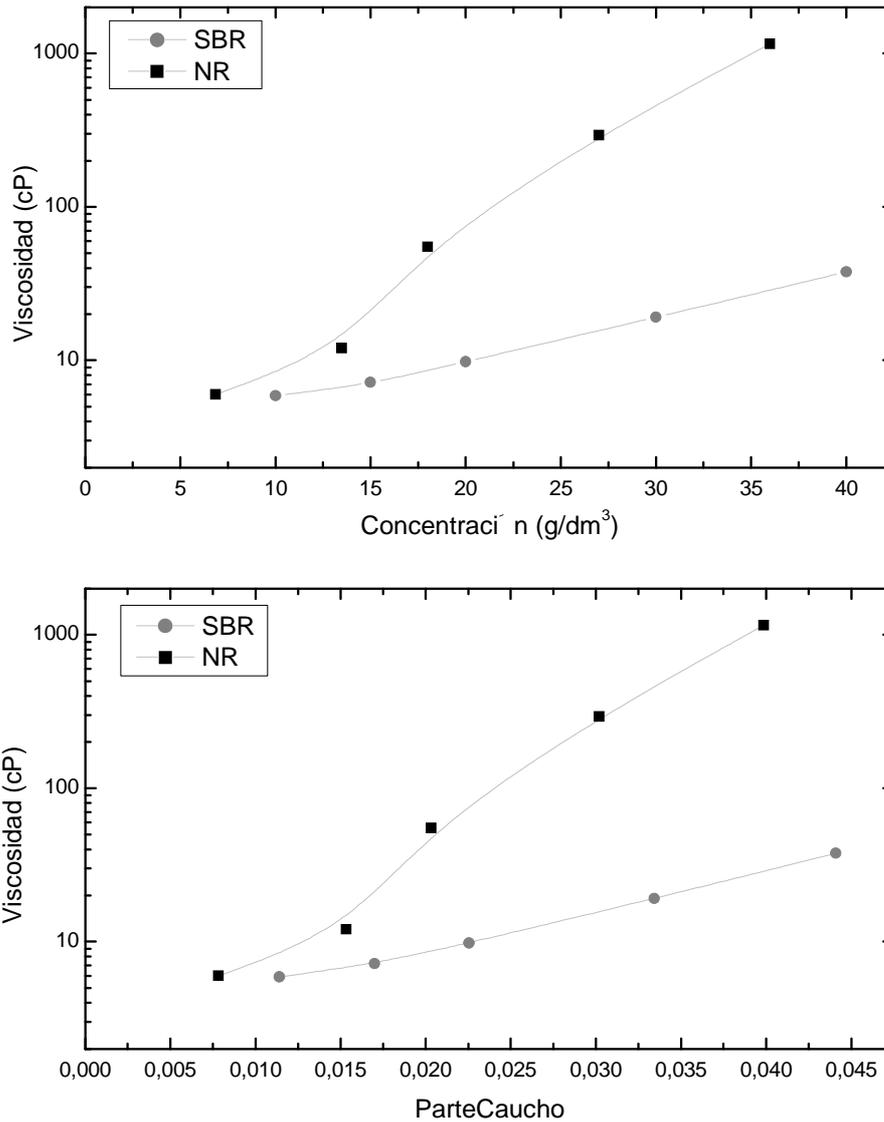


Figura 6.3: Viscosidad de las soluciones NR/tolueno y SBR/tolueno en función de la concentración y del contenido de caucho. La línea continua es una guía visual, no representa ningún ajuste.

Mezclas con $\eta^{NR} > \eta^{SBR}$:

Con valores de viscosidad de 55cP para el NR y de 9.8cP para el SBR se prepararon mezclas con las siguientes composiciones: 10NR/90SBR, 30NR/70SBR, 50NR/50SBR, 70NR/30SBR y 90NR/10SBR. Las imágenes correspondientes se encuentran en la Figura 6.4. Se observa, a medida que aumenta la cantidad de NR: en el compuesto 10NR/90SBR el tamaño de dominio de dicha fase es de unos 4 μ m, luego en la mezcla 30NR/70 SBR éstos comienzan a unirse y forman una matriz en la muestra 50NR/50SBR con dominios grandes y extensos de SBR. Cuando la mezcla es mayoritariamente NR el tamaño de dominio se reduce fuertemente, llegando a ser menor a 1 μ m. Se observa una asimetría en la morfología al invertir la composición de la muestra, como por ejemplo en el caso 10NR/90SBR y 90NR/10SBR, donde en el último no se llegan a definir dominios como sí ocurre en el primer caso.

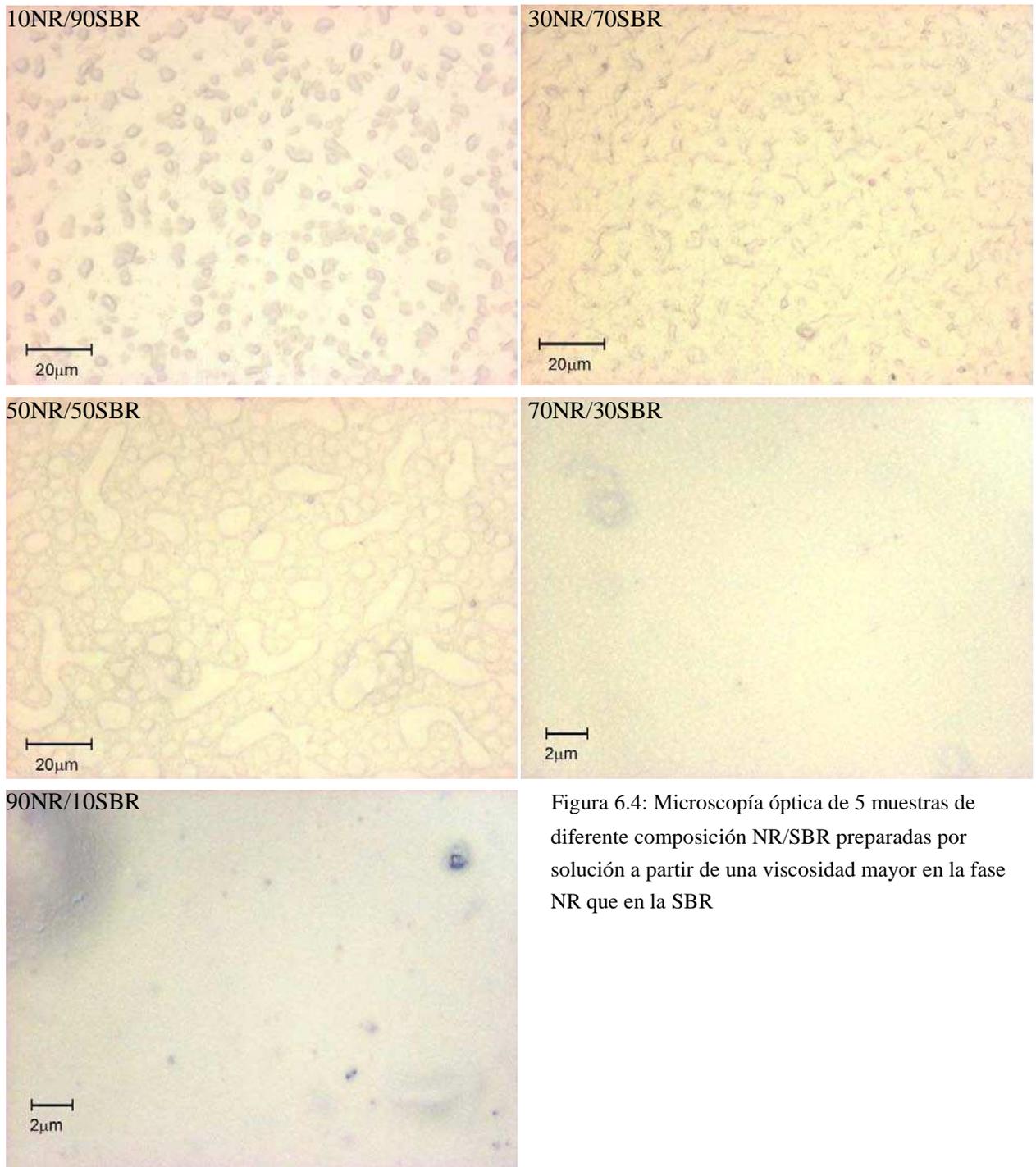


Figura 6.4: Microscopía óptica de 5 muestras de diferente composición NR/SBR preparadas por solución a partir de una viscosidad mayor en la fase NR que en la SBR

Mezclas con $\eta^{NR} = \eta^{SBR}$:

Con valores de viscosidad de 9.8cP para ambos elastómeros se prepararon mezclas de composiciones: 30NR/70SBR, 50NR/50SBR y 70NR/30SBR. Las imágenes correspondientes se encuentran en la Figura 6.5. Se observa que para las composiciones 30NR/70SBR y 70NR/30SBR no es posible distinguir dominios con claridad, al menos en la resolución del microscopio utilizado. Para la mezcla 50NR/50SBR se obtuvieron dominios de tamaño homogéneo de aproximadamente 1µm bien dispersados en una matriz.

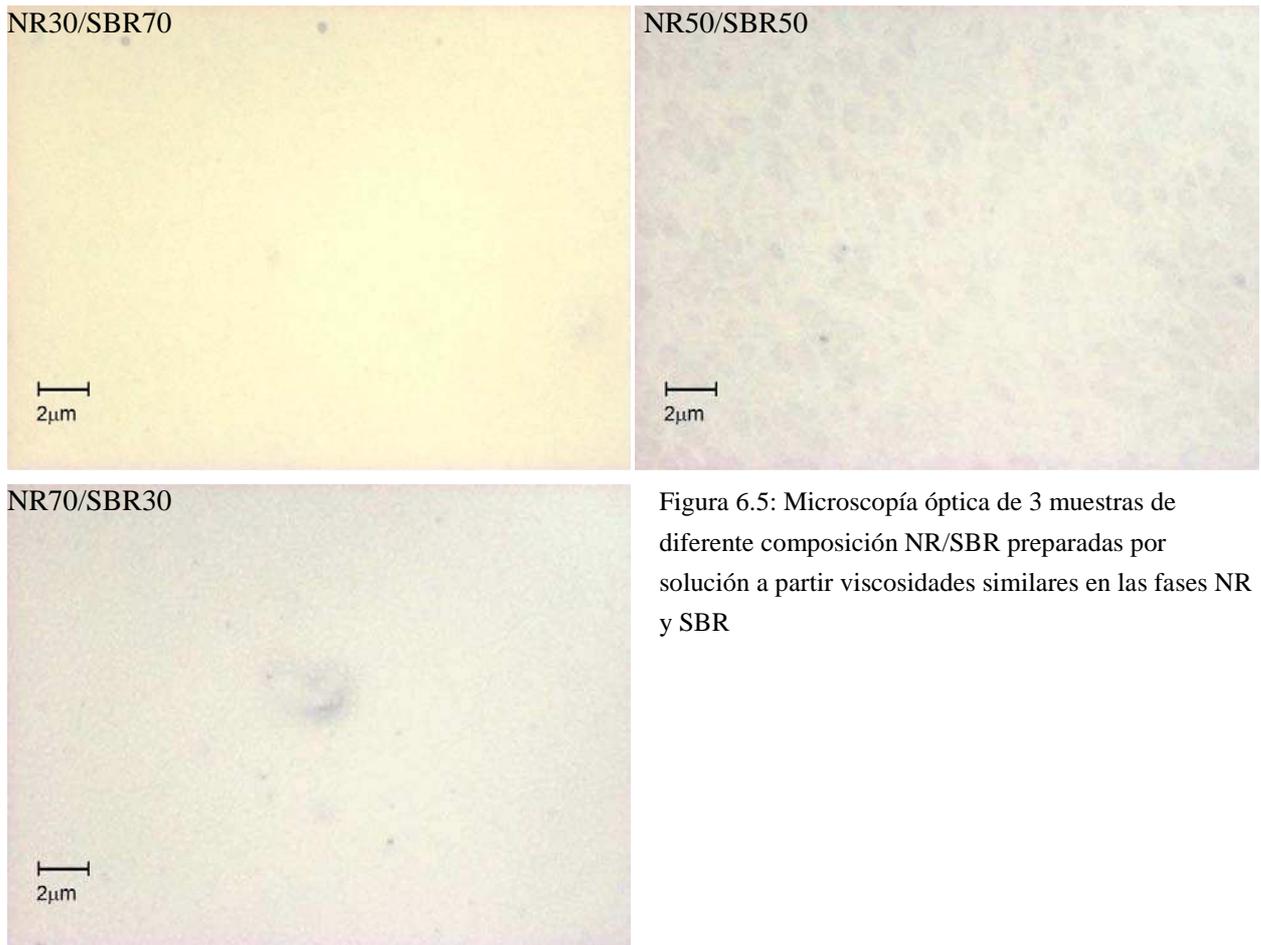


Figura 6.5: Microscopía óptica de 3 muestras de diferente composición NR/SBR preparadas por solución a partir viscosidades similares en las fases NR y SBR

Mezclas con $\eta^{NR} < \eta^{SBR}$:

Con valores de viscosidad de 6cP para el NR y de 34cP para el SBR se prepararon mezclas de composiciones: 30NR/70SBR, 50NR/50SBR y 70NR/30SBR. Las imágenes correspondientes se encuentran en la Figura 6.6. Para éste caso el comportamiento observado es muy similar al encontrado a las mezclas preparadas a partir de soluciones de igual viscosidad en cada fase, cuyas imágenes se encuentran en la Figura 6.5. Aunque en este caso para la muestra 50NR/50SBR los dominios no se pudieron llegar a distinguir con la misma resolución.

Al comparar las diferentes morfologías obtenidas en los 3 casos se observa que:

- Se presentan dominios distinguibles cuando $\eta^{NR} > \eta^{SBR}$ en 4 de los 5 compuestos estudiados.
- En el caso de la mezcla 50NR/50SBR se observa que se tienen dominios de tamaño del orden de $1\mu\text{m}$ y de forma homogénea si la viscosidad de la fase NR es menor o igual que la del SBR, mientras que en el caso mayor de la Figura 1 se obtienen dominios extensos y grandes en una matriz.

A partir de éste análisis se decide preparar mezclas a partir de soluciones en donde $\eta^{NR} > \eta^{SBR}$. Vale aclarar que las mezclas finales a estudiar van a diferir a las aquí observadas ya que van a ser

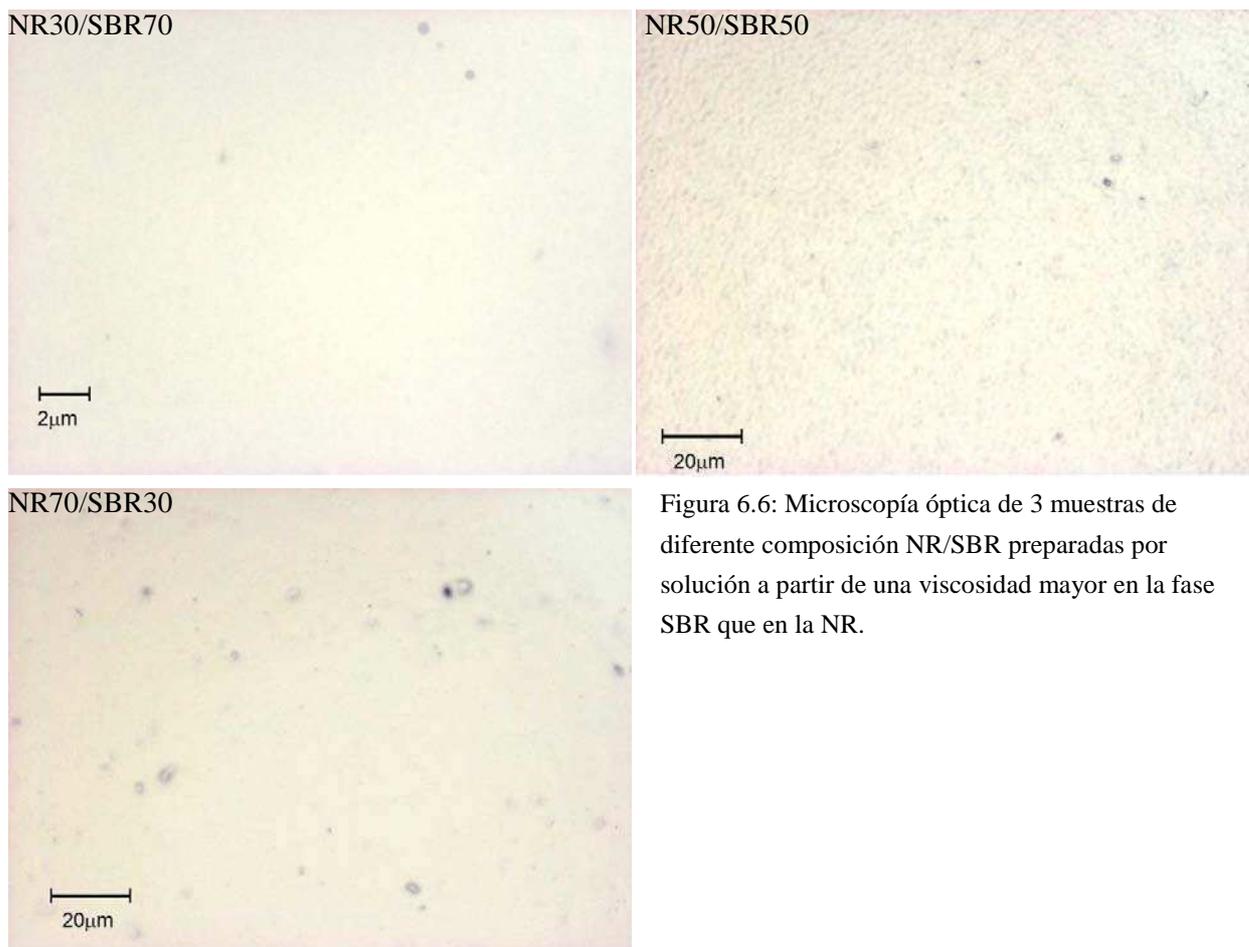


Figura 6.6: Microscopía óptica de 3 muestras de diferente composición NR/SBR preparadas por solución a partir de una viscosidad mayor en la fase SBR que en la NR.

agregados y dispersados los reactivos de vulcanización y posteriormente vulcanizadas. Con lo cual la morfología resultante del compuesto vulcanizado puede diferir de lo aquí expuesto principalmente si se desarrolla una interfase de características diferentes a las fases constituyentes durante el proceso de vulcanización.

6.3 MEDICIONES REOMÉTRICAS – CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE VULCANIZACIÓN

A partir de las curvas de reómetro obtenidas a 160°C (Figura 5.4 de la sección correspondiente en Técnicas Experimentales) se determinaron los parámetros característicos, como ser el torque máximo $\tau_{máx}$, el torque mínimo $\tau_{mín}$ y el tiempo al torque máximo t_{100} de cada una de las mezclas. Dichos valores se encuentran en la Tabla 6.2, donde también se indica $\Delta\tau = \tau_{máx} - \tau_{mín}$. La incerteza en los valores de torque es de $\pm 0,005\text{N.m}$.

Mezcla	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$t_{100} (min)$	10,6	15,8	16,7	25,1	28,1	41,6	36,8	47,2	53,8	57,2	87,6
$\tau_{mín} (N.m)$	0,11	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07	0,07	0,08	0,06	0,07	0,06
$\tau_{máx} (N.m)$	0,66	0,70	0,65	0,75	0,74	0,78	0,76	0,79	0,76	0,79	0,81
$\Delta\tau (N.m)$	0,55	0,61	0,57	0,67	0,67	0,72	0,70	0,71	0,70	0,73	0,75

Tabla 6.2: Valores de t_{100} , $\tau_{mín}$, $\tau_{máx}$ y $\Delta\tau$ para cada muestra.

En la Figura 6.7 se muestran los datos obtenidos para el τ_{min} en función de la composición tanto para las muestras preparadas por solución como las fabricadas mecánicamente en un molino de laboratorio [Mansilla Tesis, 2007].

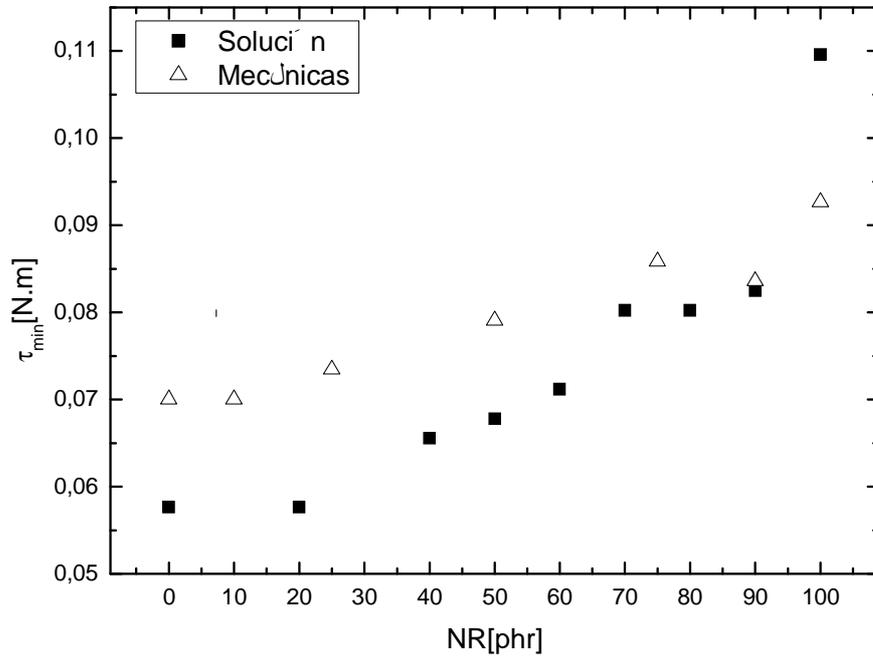


Figura 6.7: Variación de τ_{min} con la composición del compuesto. Muestras preparadas por ambas técnicas: por solución y mezclado mecánico

El parámetro τ_{min} es un indicador de la viscosidad de la muestra. Es interesante notar que los valores de τ_{min} de los compuestos preparados por solución resultan, en general, menores que los preparados por mezclado mecánico. Éste comportamiento se debe a la influencia del método de preparación en la cantidad de nudos topológicos (*entanglements*). Durante el estadio en solución la interacción entre cadenas disminuye con lo cual las mismas se desenredan y desenrollan [Nguyen y col. 2000; Wang y col. 2009] (dicho efecto también es evidenciado con la variación de la viscosidad; ver sección Resultados de Viscosimetría). Entonces hay una disminución en la cantidad de nudos topológicos y la viscosidad es menor, lo que implica un menor valor de τ_{min} .

En la Figura 6.8 (a) se grafica la variación de $\Delta\tau$ con la composición. Dicho parámetro es proporcional al módulo elástico del material, el cual va aumentando durante el proceso de vulcanización debido a la formación de *crosslinks* entre las cadenas poliméricas. También en éste caso se han agregado allí los valores correspondientes a las mezclas preparadas mecánicamente.

En la Figura 6.8 (a) puede observarse que $\Delta\tau$ disminuye a medida que la composición se enriquece de NR. Éste comportamiento puede analizarse teniendo en cuenta el tiempo t_{100} de cada muestra, lo cual se grafica en la Figura 6.8 (b), en donde se han agregado los valores correspondientes a las mezclas preparadas por el método mecánico a modo de comparación [Mansilla Tesis, 2007]. Se debe recordar que el valor de t_{100} se define cuando la muestra alcanza el máximo valor de $\Delta\tau$ lo que refleja la máxima densidad de *crosslinks* [Cervený y Marzocca, 1999; Ding y col. 1996]. De acuerdo a los datos obtenidos $t_{100}(\text{SBR})=87,6$ minutos y $t_{100}(\text{NR})=10,6$ minutos y para las mezclas se tiene un tiempo $t_{100}(\text{NR/SBR})$ que en general cumple que $t_{100}(\text{NR}) < t_{100}(\text{NR/SBR}) < t_{100}(\text{SBR})$. Como $t_{100}(\text{NR/SBR}) <$

t_{100} (SBR) resulta que la densidad de puentes químicos en la fase SBR de cada mezcla es menor que en la muestra pura de SBR. Esto ocurre porque en esa fase la estructura de reticulación no llega a desarrollarse óptimamente, por lo cual está subvulcanizada. De esta forma, por ejemplo, la mezcla NR90/SBR10 tiene la fase SBR más subvulcanizada entre todos los compuestos. Estas afirmaciones son realizadas considerando la hipótesis de que no hubo migración de curativos entre las fases en el proceso de mezclado.

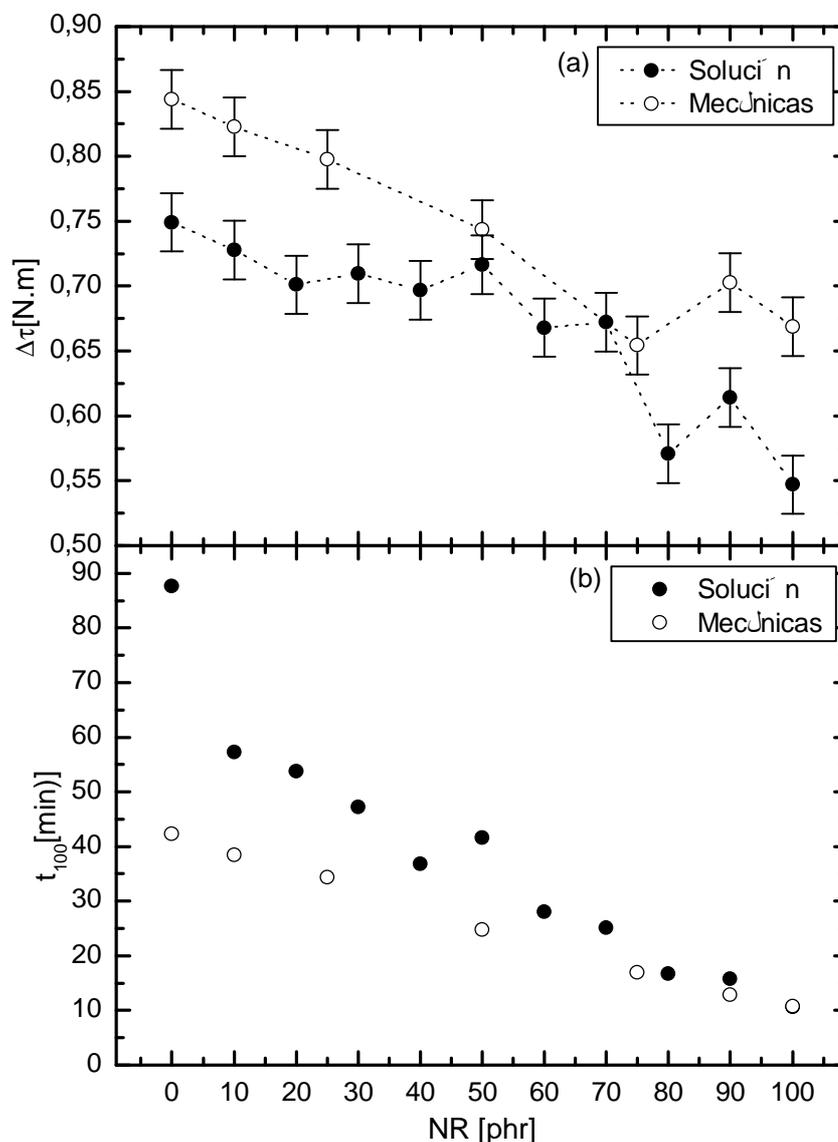


Figura 6.8: (a) y (b) Variación de $\Delta\tau$ y del tiempo de óptima reticulación t_{100} , respectivamente, en función de la composición del compuesto. Se muestran los resultados de ambos métodos de preparación: por solución y por mezclado mecánico. Las líneas punteadas son para referencia visual.

En forma análoga, debido a que $t_{100}(\text{NR}) < t_{100}(\text{NR/SBR})$ la fase NR se encuentra sobrevulcanizada en las mezclas, por lo cual se desarrolla un proceso de degradación de los *crosslinks* ya que el NR presenta una fuerte tendencia a la reversión [Loo 1974; Marzocca y col. 2004].

Por otro lado en la Figura 6.8 (b) se observa que las muestras preparadas por solución poseen un valor de t_{100} mayor que las preparadas en el molino de laboratorio.

En la Figura 6.8 (a) se incluyen los valores de $\Delta\tau$ para mezclas preparadas mediante un molino de laboratorio, sin disolución previa de los elastómeros. Se observa que en los compuestos preparados por solución los valores de $\Delta\tau$ son menores que los preparados mecánicamente. En forma análoga al análisis de la variación de $\tau_{mín}$, este comportamiento se debe a la influencia del método de preparación en la cantidad de nudos topológicos (*entanglements*), los cuales actúan como puentes físicos al quedar atrapados entre *crosslinks*, por lo tanto ambos tipos de puentes evitan el desplazamiento relativo entre cadenas. La fabricación por solución genera una disminución en la cantidad de nudos topológicos, lo que implica un menor valor de $\Delta\tau$ en las muestras vulcanizadas.

Varios modelos se han desarrollado para describir el comportamiento de la cinética de curado. Generalmente éstos modelos son agrupados en dos categorías: los modelos cinéticos mecánicos [Fan y col. 2002; Han y col. 2000] y los modelos empíricos o fenomenológicos [Halley y Mackay 1996, Isayev y Deng 1988]. El modelo mecánico se basa en describir las reacciones químicas que ocurren durante el proceso de curado, cuantificando el balance de las especies químicas involucradas. Por lo tanto se llegan a relaciones matemáticas que conectan la velocidad de la reacción con el tiempo y temperatura de curado. La variación de la cantidad y tipos de los componentes que constituyen el material a vulcanizar puede ser muy amplia, por lo cual la química involucrada en el proceso de vulcanización puede ser muy compleja. Debido a estas dificultades se considera al modelo empírico como el método más práctico. En él se asume el ajuste de los datos mediante una función en particular cuyos parámetros dan información relacionada con la reacción de vulcanización [Arrillaga y col. 2007].

Un modelo empírico utilizado para analizar las curvas reométricas normalizadas para un curado isotérmico es el propuesto por Kamal y Sourour [Kamal y Sourour 1973], el cual ha sido utilizado con éxito para describir el comportamiento de las curvas torque vs tiempo (t) en numerosos compuestos elastoméricos [Mansilla y Marzocca 2012, Arrillaga y col. 2007]. El mismo se basa en describir el estado de cura por la ecuación:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{n}{k} (t - t_{mín})^{-1-n} \theta^2 \quad (6.2)$$

de la cual se llega a:

$$\theta = \frac{k(t - t_{mín})^n}{1 + k(t - t_{mín})^n} \quad (6.3)$$

donde k y n son la velocidad y orden de reacción de la ecuación. La velocidad de reacción se vincula al proceso cinético que la domina mediante una energía de activación bajo una relación de Arrhenius:

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (6.4)$$

en donde k_0 , E , R y T son una constante pre-exponencial, la energía de activación, la constante de los gases y la temperatura, respectivamente. Este modelo implica suponer que la vulcanización fue gobernada por un único proceso dominante, ya que se considera una sola energía de activación.

Los datos obtenidos mediante las curvas de reómetro de la Figura 5.4 fueron normalizados con la Ec. (5.2) y luego ajustados con la Ec. (6.3) correspondiente al modelo de Kamal y Sourour. Dichos ajustes se encuentran en la Figura 6.9, en donde se muestra que el modelo ajusta en forma satisfactoria los datos. La velocidad y orden de la reacción de vulcanización, k y n respectivamente, obtenidos muestran una variación con la composición y con el método de fabricación tal cual se observa en la Figura 6.10.

En general se observa que la velocidad y el orden de la reacción aumentan con la cantidad de NR en el compuesto. Como dichos parámetros alcanzan su valor máximo en el compuesto puro de NR, se puede afirmar que los curativos reaccionan primeramente en dicha fase. Esto se explica porque el NR posee más hidrógenos alílicos en su estructura que el SBR, y los radicales azufre tienden a reaccionar, en el proceso de vulcanización, con estos hidrógenos mucho más fácilmente que con otros hidrógenos presentes en las respectivas moléculas. Por lo tanto se espera una reactividad mayor en el NR que en el SBR [Chough y Chang 1996], como ya se comentó en la sección de Vulcanización en la Introducción.

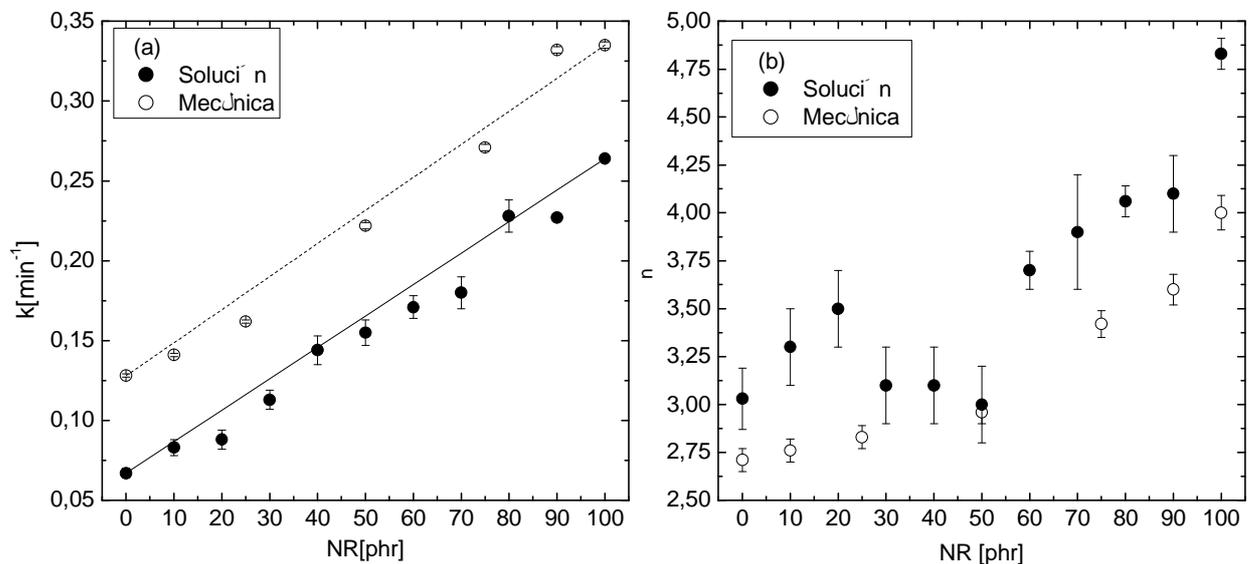


Figura 6.10: Dependencia de n y k con el contenido de NR en los compuestos preparados por solución y por mezclado mecánico. Las líneas representan un ajuste propuesto (ver texto).

Para los datos de la Figura 6.10(a) de la velocidad de reacción se propuso un ajuste empírico mediante una ley de mezclas $k = \phi^{NR} \cdot k^{NR} + \phi^{SBR} \cdot k^{SBR}$ donde ϕ^{NR} y ϕ^{SBR} es la fracción de volumen cada elastómero en el compuesto y k^{NR} y k^{SBR} son los valores de la velocidad de reacción del compuesto de NR y SBR puro respectivamente. Dicho ajuste resultó satisfactorio. En el caso de los datos obtenidos para el orden de reacción no se pudo realizar un ajuste aceptable. Se observa que para ambos métodos de fabricación se obtiene un valor cercano a una constante en el caso de los compuestos con menor cantidad de NR. Y se obtuvo que los valores del orden de reacción comienzan a crecer a partir de que la fase SBR es mayoritaria en el compuesto.

En la Figura 6.10 (a) se observa que la velocidad de reacción de las muestras preparadas por solución es menor que las preparadas en el molino de laboratorio, no así en el caso del orden de reacción en donde dicho parámetro resultó mayor en las fabricadas por disolución.

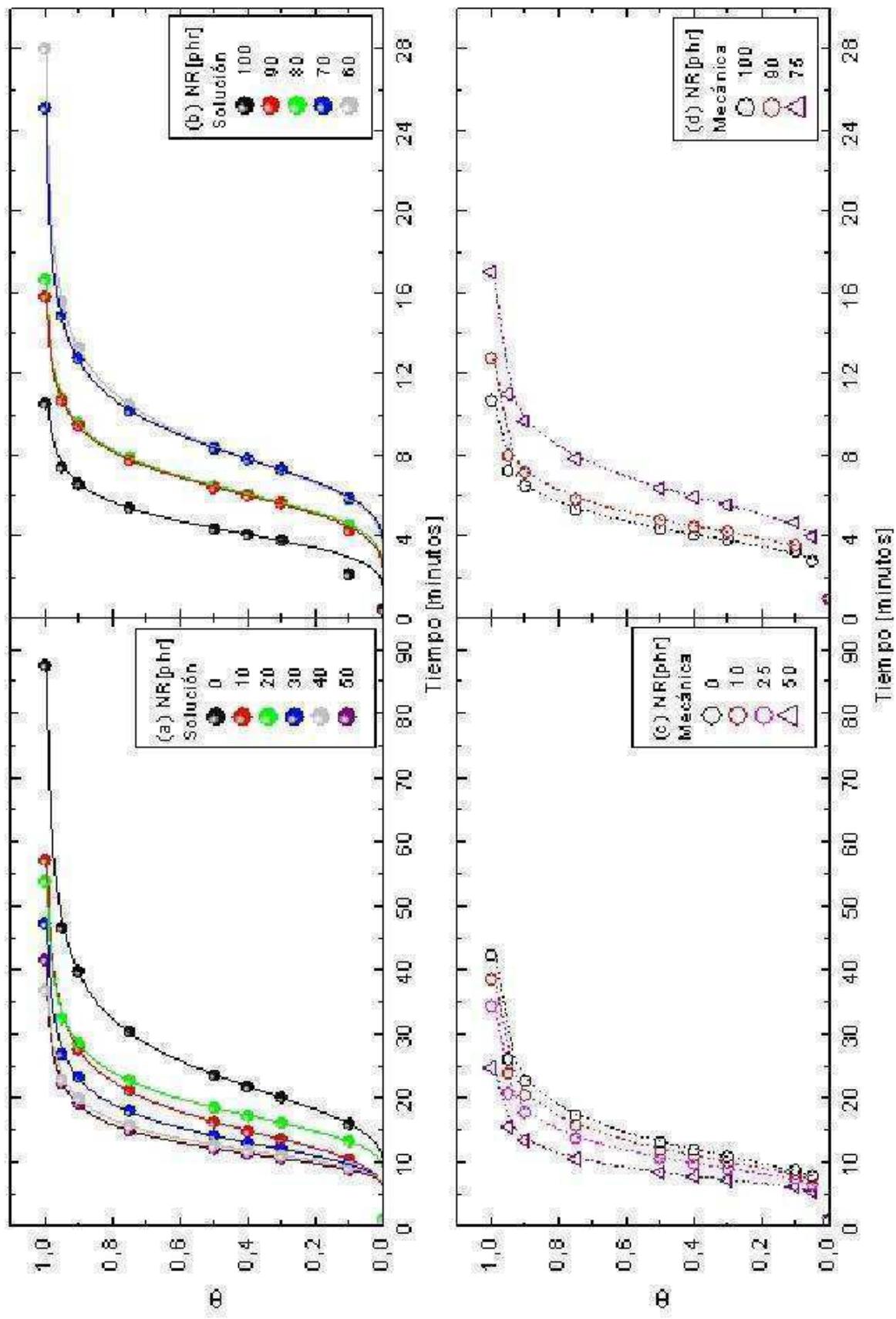


Figura 6.9: Curvas reométricas normalizadas en función del tiempo y sus ajustes mediante la Ec. (5.2). Método de preparación de las muestras: (a) y (b) por solución; (c) y (d) en Molino de Laboratorio. (a) y (c) Muestras minoritariamente NR, (b) y (d) Muestras mayoritariamente NR.

6.4 ENSAYO DE HINCHAMIENTO EN SOLVENTE (SWELLING)

Una forma de dilucidar la estructura del material vulcanizado es mediante un ensayo de hinchamiento en un solvente. En la Figura 6.11 se puede observar los datos obtenidos para la fracción de polímero en el máximo grado de hinchamiento v_{2m} calculados mediante la Ec. (A.4) de la sección A.4 del Apéndice. Se observa que v_{2m} es menor en las mezclas fabricadas en solución que en las preparadas mecánicamente, con una marcada diferencia a medida que la mezcla se hace rica en NR.

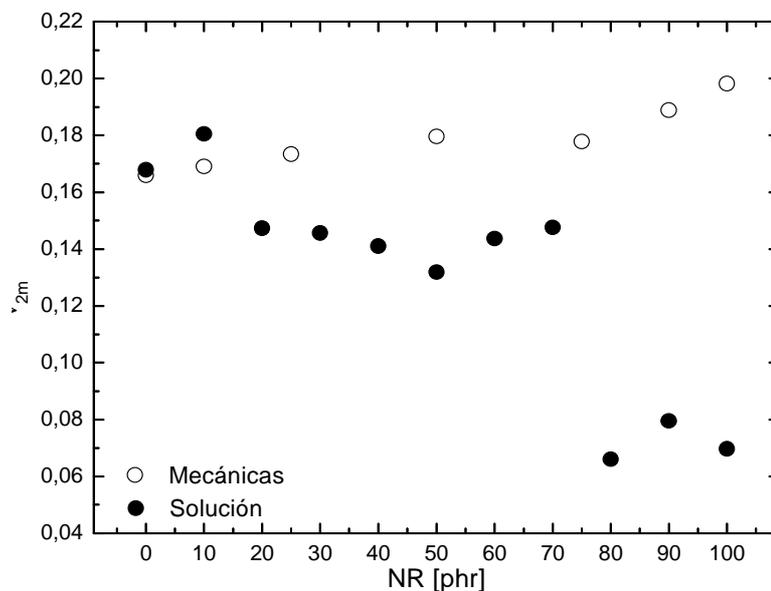


Figura 6.11: Fracción de polímero en el máximo grado de hinchamiento en función de la composición, para los dos métodos de fabricación. Datos con una incerteza del 0,0002.

Haciendo uso de las Ec. (3.39) para el peso molecular entre entrecruzamientos M_{cs} , a través de la ec. (5.3) se calculó la densidad de puentes μ_{cs} , los resultados se muestran en la Figura 6.12. Claramente hay un comportamiento bien diferente a medida que aumenta la cantidad de NR en la mezcla. Estos resultados son acordes al comportamiento observado en los valores de $\Delta\tau$ en función de la composición mostrados en la sección de Mediciones Reométricas 5.5.

Tanto el ensayo de hinchamiento como el de torque no nos permite separar cual es la contribución a la elasticidad de los puentes químicos azufre y de los *entanglements*. En trabajos anteriores del grupo de investigación al que pertenezco se analizó esta diferencia mediante ensayos de tracción uniaxial interpretados dentro del modelo de reptación para NR y SBR [Marzocca y Goyanes (2004), Cerveny y Marzocca (1997)]. Se obtuvo que la presencia de *entanglements* en los materiales vulcanizados es significativa. Por lo tanto es de esperar que la densidad de *crosslinks* estimada por hinchamiento en éste trabajo se debe tanto a la presencia de los puentes químicos azufre como a los *entanglements*.

La mayor diferencia en la densidad de puentes según el método de preparación se presenta en el compuesto puro de NR y en las mezclas con mayor composición de NR. La explicación a éste comportamiento se debe a la influencia del método de preparación en la viscosidad. En el NR, como se observó en la sección de Viscosimetría, luego de una disolución en tolueno y posterior evaporación, la viscosidad Mooney cae por debajo de la mitad de su valor original. Esta diferencia se debe a la menor influencia que tienen los *entanglements* en las muestras preparadas por solución, método que produce un desenredamiento de la red polimérica que es más importante en el NR que en el SBR. Al no ser tan

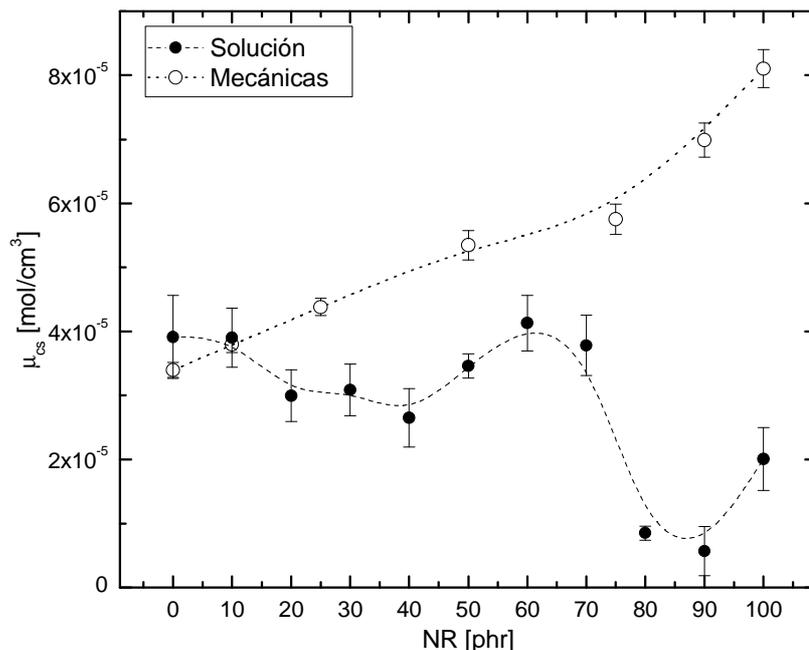


Figura 6.12: Densidad de puentes en función de la composición de la mezcla para los dos métodos de fabricación. Las líneas punteadas solo son para una guía visual.

marcado el descenso de la viscosidad Mooney en el SBR al ser diluido explica que la densidad de puentes para la muestra pura sea similar en ambos métodos de fabricación.

Cinética del hinchamiento

Los resultados de la cinética de hinchamiento en tolueno realizado sobre los compuestos de composición SBR, 70NR/30NR, 80NR/20SBR y NR preparados por solución y vulcanizados al t_{100} se observan en la Figura 6.13 (a), para los primeros 100 minutos del proceso de absorción. Se puede notar que al cabo de 30 minutos de exposición al solvente de todas las muestras ensayadas las mismas doblan su tamaño, lo que demuestra la rapidez del proceso en los momentos iniciales. En particular se obtuvo que la mezcla 80NR/20SBR es la que absorbe solvente a mayor velocidad. Esto se relaciona con dos hechos: por un lado la fase NR sobrevulcanizada y por lo tanto con una densidad de puentes menor que la correspondiente a la misma fase en el óptimo grado de cura; mientras que la fase SBR está pobremente vulcanizada en esta mezcla, por lo tanto es de esperar una densidad de *crosslinks* menor que en el resto de los compuestos aquí analizados. Esto es acorde con los datos reportados en la Figura 6.12.

Por otro lado se analizó la influencia del grado de cura de la muestra en la cinética de hinchamiento para la mezcla de composición 70NR/30SBR, lo cual se puede observar en la Figura 6.13 (b). En ella se puede observar lo esperado, que para los tiempos de cura son bajos, como $t_{40\%}$, se tiene el mayor grado de absorción de tolueno. En esta muestra la fase SBR posee una cantidad prácticamente nula de *crosslinks* por lo cual es muy permeable a la absorción del tolueno. A medida que aumenta el tiempo de reacción de cura se llega a una situación donde la fase SBR comienza a reticular en mayor cantidad y la fase NR se empieza a revertir. Esto genera una competencia de dos procesos diferentes desde el punto de vista de la absorción del solvente, que en ésta muestra se manifiesta con un menor grado de absorción de tolueno a medida que aumenta el tiempo de vulcanización de la mezcla.

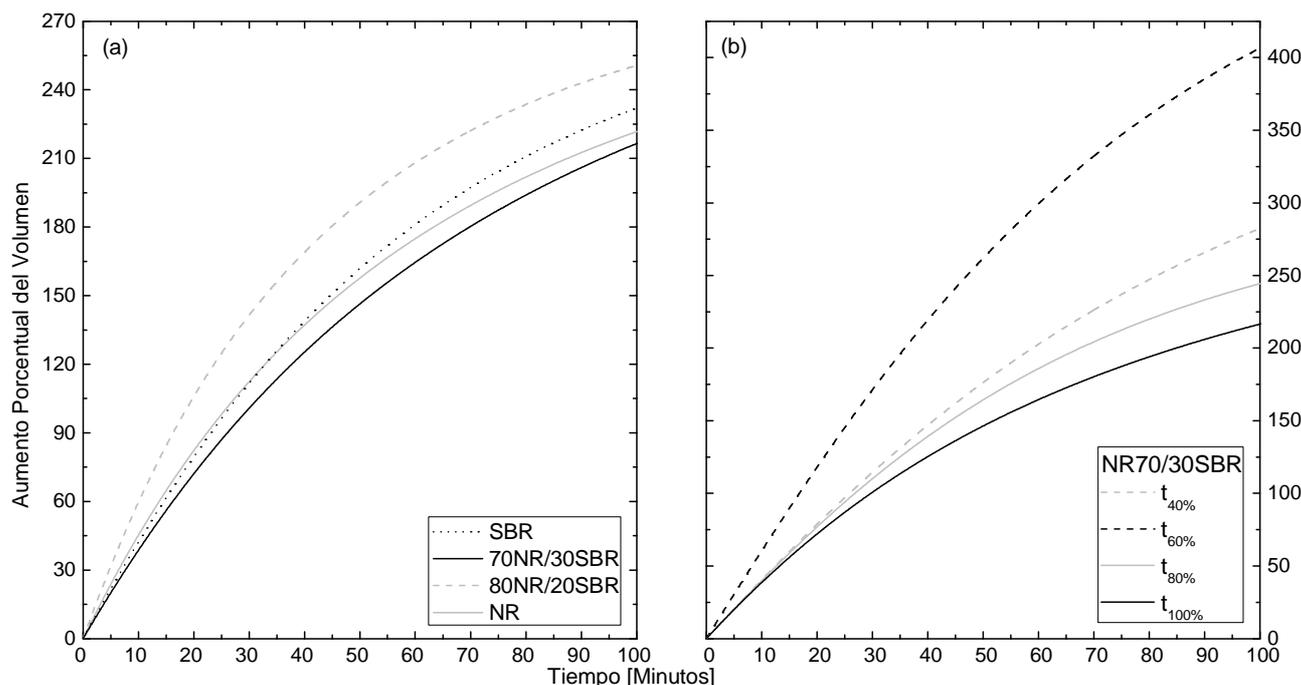


Figura 6.13: Variación de volumen por absorción de tolueno con el tiempo (a) de las mezclas vulcanizadas 100% (b) de la mezcla 70NR/30SBR curada los tiempos de vulcanización indicados.

6.5 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Las imágenes obtenidas mediante TEM se pueden observar en la Figura 6.14. Estas revelaron que la microestructura es dependiente de la composición de la mezcla y del método de fabricación. Todas las micrografías poseen igual aumento para facilitar la comparación. Se puede observar que se presentan dominios de cada una de las fases NR, en color claro, y SBR en color oscuro. Llamativamente en la fase NR se observa, para ambos casos, la presencia de puntos oscuros pequeños. Existe literatura que afirma que las impurezas propias del NR actúan como centros de ramificación de cadenas en el proceso de vulcanización [Toki y col. 2008]. El método de preparación de las mezclas por solución en el caso de la fase NR consistió en una disolución a fin de precipitar las impurezas, y luego extraer la solución purificada para evaporar el solvente. Luego se vuelve a disolver el NR para mezclarlo finalmente con la solución de SBR. Comparando las micrografías de las mezclas preparadas por el método mecánico y el de solución, se infiere que parte de los puntos negros se eliminan en el método de preparado por solución pero no totalmente.

El tamaño de los dominios es mayor en el caso de las mezclas preparadas por solución, y se observa que la definición del límite entre fases es notoriamente más difusa que en los compuestos preparados mecánicamente. Esto puede considerarse un indicio de que la fase está más entrelazada por el NR y el SBR, con una estructura diferente a ambas fases.

Por otro lado, si se analiza para cada método de fabricación la definición de los bordes con la composición, se observa que los mismos son definidos en el caso de fase mayoritariamente SBR, y se van haciendo más difusos a medida que se aumenta la cantidad de NR. La fase de NR está sobrecurada en todas las mezclas, por lo tanto la misma consumió los reactivos de vulcanización rápidamente y, como se discutió en el Capítulo de Mezclas Elastoméricas, mediante el fenómeno de migración de curativos desde

el SBR hacia el NR se pudo generar una interfase mayor, haciendo más difusos los bordes en esta composición. Se observa que este efecto es mayor en las mezclas preparadas por solución.

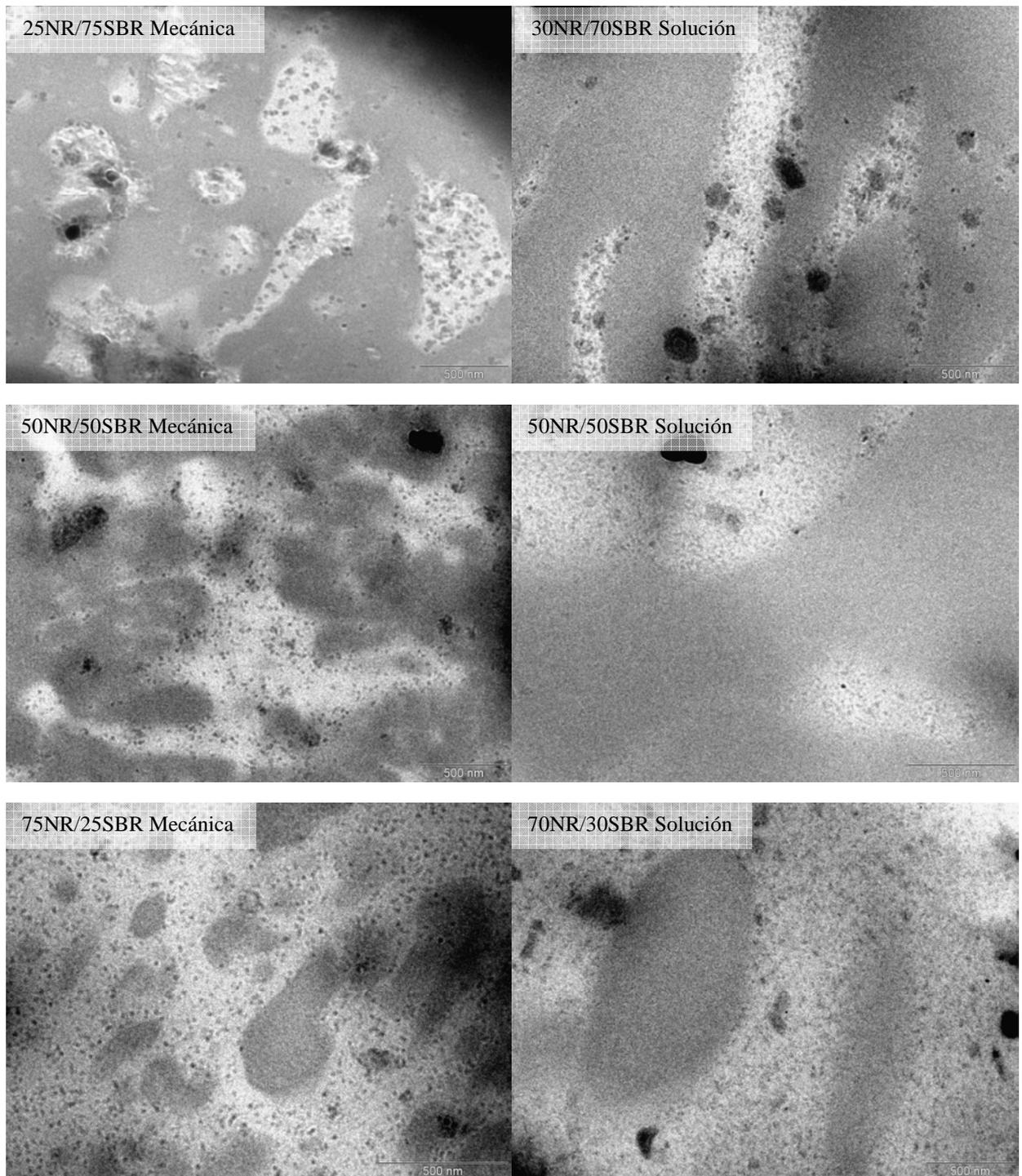


Figura 6.14: Micrografías TEM según el método de fabricación de las muestras con diferentes composiciones.

6.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

No existen demasiados antecedentes que investiguen sobre la distribución de crosslinks en cada fase cuando se analizan mezclas elastoméricas vulcanizadas. Si la distribución de *crosslinks* es diferente en cada fase se tiene un material inhomogéneo respecto a su microestructura. En general los estudios presentes en la literatura muestran una tendencia a una distribución despareja de crosslinks entre las fases [Tinker 1995, Mallon y McGill 1999, Chapman y Tinker 2003]

La diferencia en la polaridad, el grado de insaturación y reactividad de los elastómeros conspiran para favorecer la formación de *crosslinks* en un elastómero sobre otro. Los ensayos de RMN en muestras hinchadas en solvente son uno de los métodos más interesantes para poder distinguir la densidad de crosslinks en mezclas elastoméricas binarias en cada una de las fases. En particular estos estudios han sido útiles en mezclas NR/BR [Tinker 1995].

Mediante la técnica de SEM luego de un tratamiento adecuado sobre las mezclas vulcanizadas, Mallon y McGrill [1999] han logrado establecer la presencia de diferencias en la densidad de *crosslinks* en las fases de una mezcla IR/SBR. Además han mostrado que la zona interfacial estaba más densamente reticulada.

Siguiendo la metodología utilizada por Mallon y McGill, que se describe en la sección experimental se han obtenido las imágenes mediante SEM que se pueden observar en la Figura 6.15. Estas revelaron que la microestructura es fuertemente dependiente del método de fabricación, además de con la composición. Los huecos que se observan en las micrografías corresponden a la fase SBR no reticulada, la cual fue atacada químicamente y extraída de una matriz vulcanizada. Para los tiempos de vulcanización utilizados en las mezclas, aquellas con menor contenido de SBR tienen dicha fase con un bajo grado de cura y con la fase NR con un leve nivel de sobrecurado. Existe literatura acerca de migración de curativos desde el SBR hacía el NR durante el proceso de vulcanización [Groves, 1998, Mallon y McGill 1999], lo cual acentúa aún más la subvulcanización de la fase SBR. En la muestra 25NR/75SBR preparada mecánicamente no se aprecian huecos. En dicha muestra el tiempo de reticulación corresponde a un 81% del tiempo de cura óptimo del SBR puro, por lo cual la fase SBR tiene un grado avanzado de reticulación.

Por otro lado se observa que las muestras preparadas por solución no presentan huecos, por lo menos en la resolución empleada en las micrografías. Esto indicaría una mayor miscibilidad de las fases SBR y NR respecto a las similares preparadas mecánicamente en un molino de laboratorio. El haber mejorado la miscibilidad en las mezclas preparadas por solución implica una mayor densidad de interacciones NR/SBR. El hecho de que los dominios no son detectados es un indicador de una fuerte interacción entre las fases cuando la mezcla es preparada por solución. Se puede proponer que al mezclar los elastómeros diluidos y vulcanizarlos se produce una interpenetración entre las cadenas poliméricas, generándose entrecruzamientos entre las cadenas de cada fase.

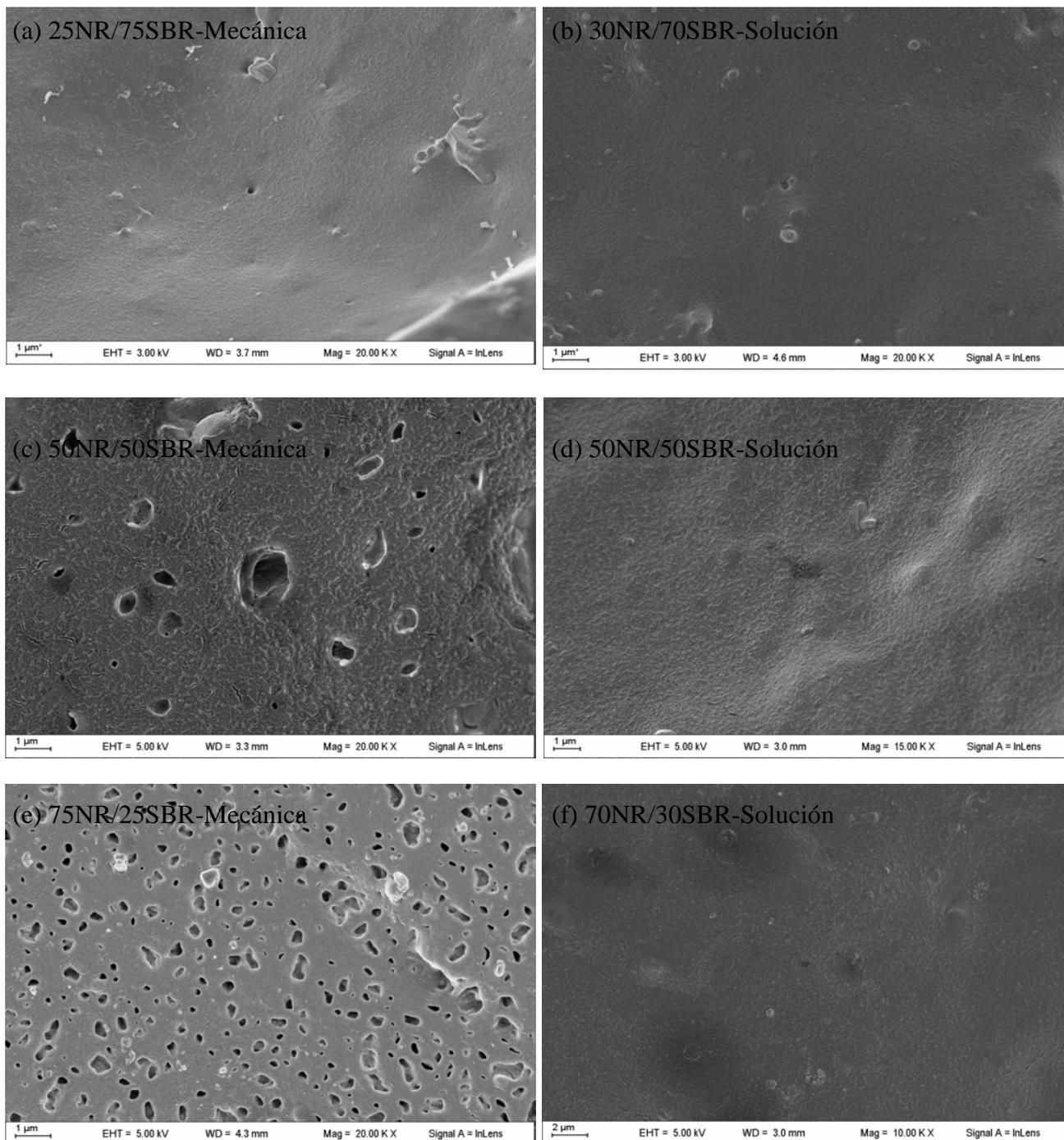


Figura 6.15: Micrografías SEM según el método de fabricación de las muestras con diferentes composiciones.

6.7 CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

La Figura 6.16 muestra la variación del flujo de calor en función de la temperatura. Del análisis de las curvas obtenidas, se observa que los compuestos puros presentan un único punto de inflexión.

Mediante el análisis de todos los termogramas se pudieron determinar las T_g cada uno de los compuestos vulcanizados, ya sea de los elastómeros puros como en las mezclas, donde en algunos casos fue posible identificar las correspondientes a cada fase. Dichos valores fueron determinados a partir del cálculo de las derivadas de los termogramas, en donde las zonas de mayor pendiente se manifiestan como mínimos, pudiendo asignar la transición a la correspondiente temperatura. Los valores hallados se

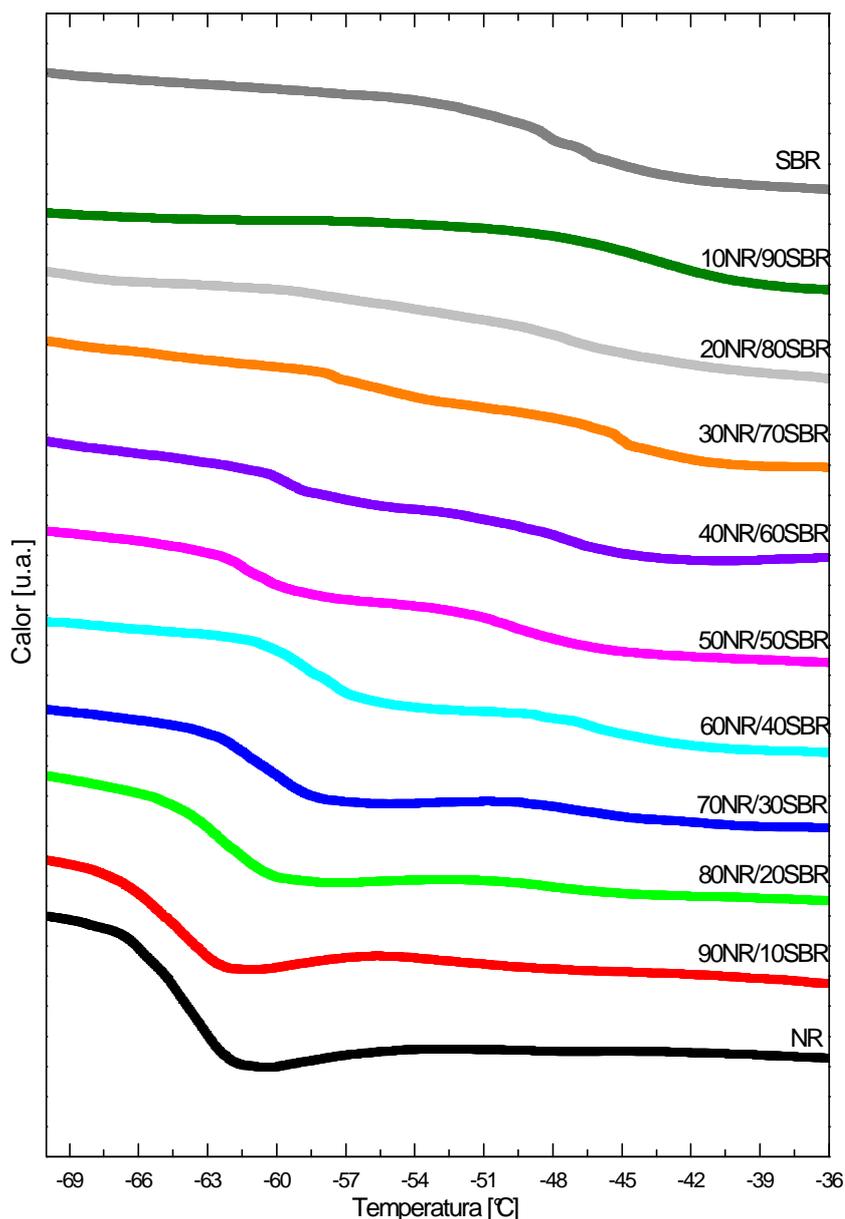


Figura 6.16: Curvas de flujo de calor vs. temperatura para los 11 compuestos preparados por solución.

presentan en la Figura 6.17 en función del contenido de NR. En dicha figura, los círculos son los valores de T_g^{NR} mientras que los triángulos representan los valores de las T_g^{SBR} . Se observa que, en la mayoría de las mezclas, fue posible distinguir los valores de la T_g de cada fase. Dicho comportamiento era el esperado debido a que los dos cauchos que se estudiaron son inmiscibles. Por otra parte, resulta interesante analizar el comportamiento de cada fase en particular. Se aprecia que a medida que la mezcla se hace más rica en NR, los valores de T_g^{SBR} disminuyen; este comportamiento puede atribuirse al hecho que dicha fase está cada vez menos vulcanizada con una consecuente disminución de los puentes formados en la estructura; esto significa que cada vez es menor la energía necesaria producir la transición. Además, se observa que las T_g^{NR} disminuyen; por lo tanto la muestra pura de NR y con el óptimo grado de reticulación, posee el menor valor de T_g . Mientras tanto, el mayor valor de esta temperatura se lo

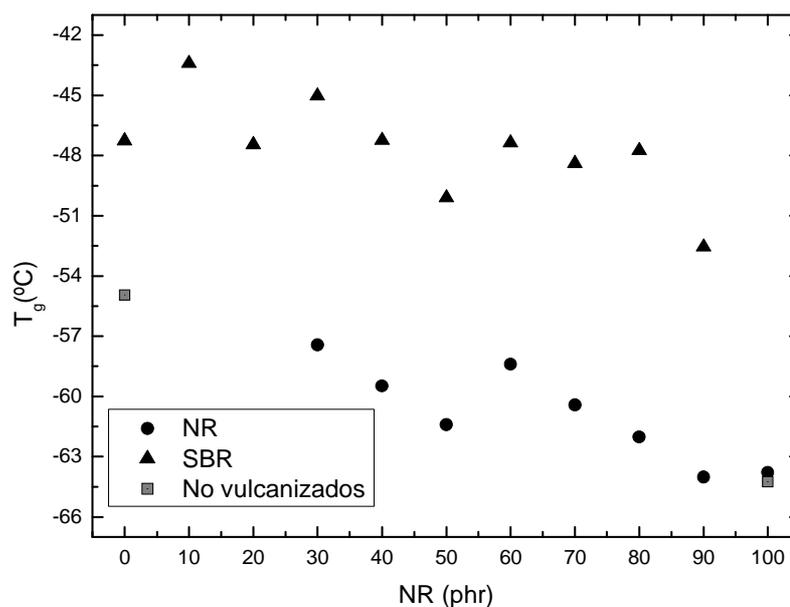


Figura 6.17: Valores de T_g obtenidos para cada fase en cada una de las muestras.

observó para la mezcla NR30/SBR70. Este resultado merece ser mencionado aparte porque para esta muestra la fase NR ya está sobre-vulcanizada y, por ende, su estructura de puentes debería estar degradada; por su parte, la fase SBR ya presentaría una estructura de reticulación avanzada. Este comportamiento podría entenderse como consecuencia de la tendencia de los curativos a migrar de la fase SBR hacia la NR [Mallon y McGill 1999]; lo cual, en la fase NR generaría una densidad de puentes mayor que aquellos que se degradaron. Otra consecuencia del efecto observado sería que la densidad de puentes aumente mucho en la interfase dentro de la zona NR; en tal sentido, debería considerarse la posible presencia de tres componentes en lugar de dos: la diferencia en las estructuras de las fases NR y SBR más el agregado de una interfase [Hourston y Song 1999].

Usando la misma configuración experimental se estudiaron muestras puras de NR y SBR no vulcanizadas. En este caso, se intentó comparar los valores de T_g con los obtenidos para las mezclas curadas. Los resultados también se presentan en la Figura 6.17 como cuadrados llenos. De la figura se desprende que en el caso de los dos compuestos puros no vulcanizados los valores de T_g son menores que los de los reticulados. Este resultado es el esperado si se considera que la estructura de puentes restringe la movilidad de las cadenas poliméricas por lo que, en los compuestos vulcanizados la energía necesaria para pasar al estado elástico debe ser mayor.

Finalmente, se midió una mezcla física compuesta por partes iguales de NR vulcanizado y SBR vulcanizado, en los cuales el proceso de cura es el mismo que el de las mezclas. El termograma obtenido se comparó con el obtenido para el *compuesto* NR50/SBR50 y se puede observar en la Figura 6.18.

Al observar la Figura 6.18, resulta evidente que la T_g^{SBR} del *compuesto* NR50/SBR50 presenta un importante descenso respecto de mezcla física. Dicho comportamiento puede atribuirse a que en el *compuesto* el proceso de vulcanización se lleva a cabo con el NR y el SBR interactuando entre sí permitiendo la migración de curativos [Groves 1998]. En tal sentido, es de esperar que la densidad de puentes de la fase SBR en el *compuesto* NR50/SBR50 sea menor que en el SBR vulcanizado de la mezcla física ya que, como se dijo, se necesita menos energía para que la transición ocurra.

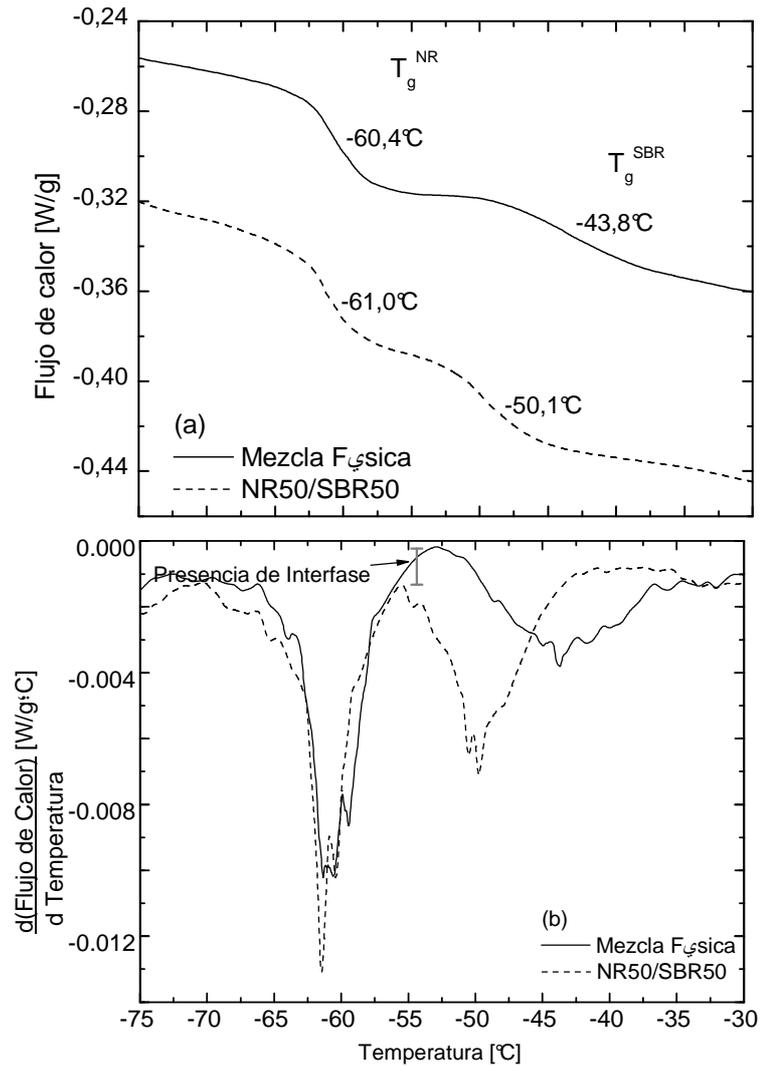


Figura 6.18: Comparación de los termogramas del compuesto NR50/SBR50 con la mezcla física de 50% NR y 50% SBR: (a) Flujo de calor en función de la temperatura. (b) Derivada del flujo de calor versus temperatura.

Por otro lado, la T_g^{NR} no presenta una variación significativa, lo cual puede atribuirse al hecho que, a pesar de que la fase NR en el *compuesto* NR50/SBR50 está degradada, la migración de curativos produce una recuperación de la estructura de puentes. En tal sentido, resulta interesante comparar cada curva en la zona intermedia que es en donde coexiste una fase vítrea con una elástica. En ese caso, es posible observar que ambos termogramas poseen diferentes pendientes. Con el objetivo de observar este efecto más claramente, se derivaron dichas curvas, las cuales pueden observarse en la Figura 6.18 (b). Como resultado, se obtuvo que para la mezcla física la derivada es prácticamente nula mientras que el *compuesto* NR50/SBR50 presenta otro comportamiento. Esta diferencia podría considerarse otra evidencia de la existencia de una transición atribuible a la existencia de una tercera fase que posee una estructura de reticulación diferente a la de las zonas NR y SBR y que podría adjudicarse a la interfase.

6.8 Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)

En la Figura 6.19 y 6.20 pueden observarse los espectros infrarrojos obtenidos para las muestras vulcanizadas puras de NR y SBR respectivamente. En las curvas se han identificado las bandas características de dichos elastómeros, las cuales se describen a continuación. Para el caucho natural la banda de 1375 cm^{-1} es asignada a una deformación simétrica del CH_3 . La de 1446 cm^{-1} tiene 2 contribuciones, una deformación simétrica en el plano (*scissor*) de grupos metilenos (CH_2) junto con una deformación asimétrica de los grupos metilos (CH_3). El pico en 2869 cm^{-1} es debido a un estiramiento simétrico de los CH_2 y los CH_3 , mientras que el de 2931 cm^{-1} refleja un estiramiento asimétrico de los CH_2 . Por último la señal en 2962 cm^{-1} es causado por el estiramiento asimétrico de los CH_3 [Lee y col. 2007, Noda y col. 2007, Gunasekaran y col. 2007]

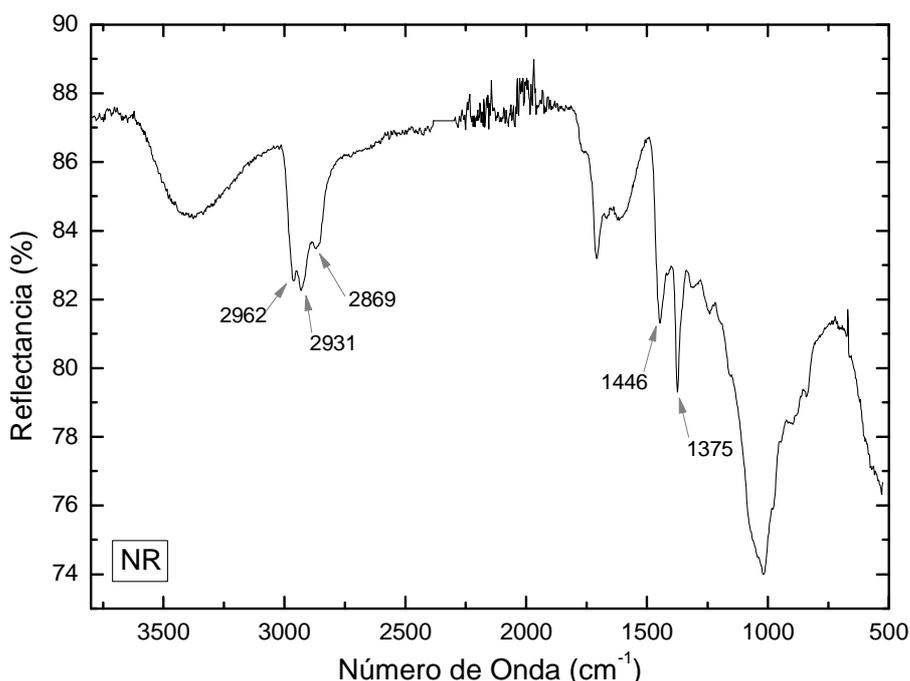
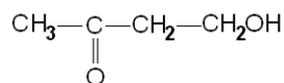


Figura 6.19: Espectro FTIR obtenido para el NR y sus picos característicos.

Las bandas entre $1050\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ se deben a productos de la oxidación del azufre [Edge y col. 1999].

Las bandas presentes en 1709 cm^{-1} , junto con los picos anchos en 1020 cm^{-1} y alrededor de 3400 cm^{-1} se deben a uno de los principales productos de la oxidación, el 4-hidroxi-2-butanona [Morand 1974, Morand 1977]:



De dicho producto surgen: la banda de 1020 cm^{-1} que se debe a un estiramiento en el alcohol primario, la correspondiente a 1709 cm^{-1} surge por un estiramiento en la cetona y finalmente la de 3400 cm^{-1} es de un estiramiento en el hidroxilo.

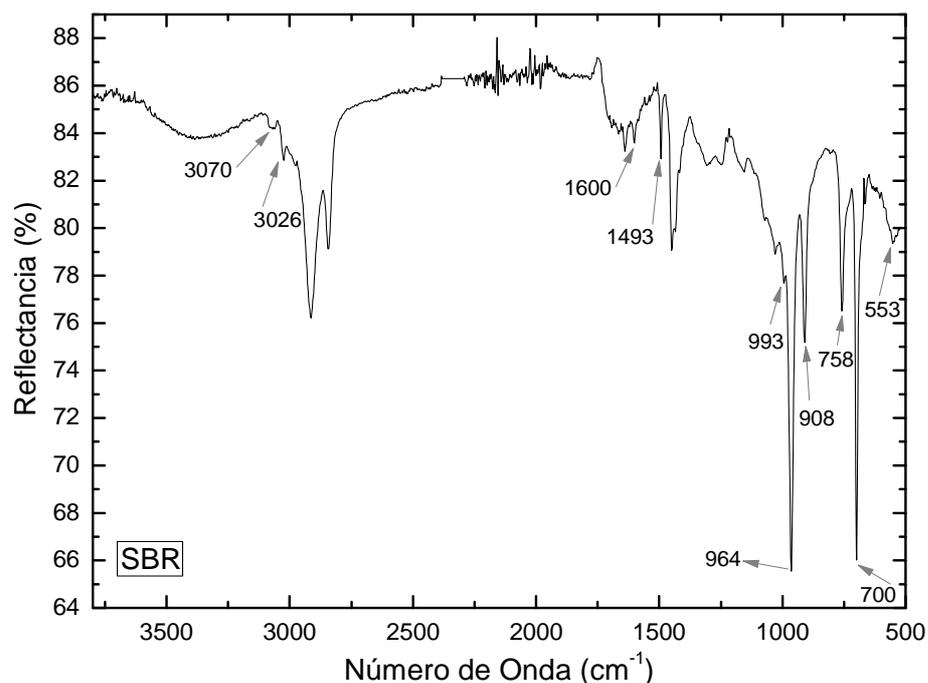


Figura 6.20: Espectro FTIR obtenido para el SBR y sus picos característicos.

Para el caso del caucho estireno butadieno tenemos entre las bandas características la presente en 553 cm^{-1} que es debida a una flexión fuera de plano del anillo. En 700 y 758 cm^{-1} se tiene una deformación fuera de plano de los grupos $\text{C}=\text{C}$ y $=\text{C}-\text{H}$ del anillo respectivamente. La banda de 908 cm^{-1} se adjudica a una deformación wag fuera del plano del CH_2 del 1,2-Butadieno. Las señales en 964 cm^{-1} y 993 cm^{-1} se deben a deformaciones wag fuera del plano del CH y del $=\text{C}-\text{H}$ respectivamente del trans-1,4 butadieno. En 1493 y 1600 cm^{-1} se presentan los picos del estiramiento semicircular y cuadrante, respectivamente y en 3026 se da el estiramiento CH , todos en el anillo. Finalmente en 3070 cm^{-1} se tiene el estiramiento asimétrico del CH_2 en el 1,2butadieno [Lee y col. 2007, Noda y col. 2007, Gunasekaran y col. 2007, Fernández-Barridi y col. 2006]

En la Figura 6.21 se muestran los espectros obtenidos para las mezclas elastoméricas fabricadas por solución. Todos los espectros que se exhiben fueron normalizados tomando una línea de base adecuada en cada muestra.

La espectroscopia infrarroja de polímeros determina las vibraciones de pequeñas unidades estructurales y no sobre una configuración molecular grande. Por otro lado, el resultado neto de la vulcanización consiste principalmente en cambios que involucran relativamente pocas unidades repetitivas de la cadena polimérica, por lo tanto no debe afectar el espectro en una manera notoria [Gunasekaran y col. 2007]. Solo dos diferencias menores deben notarse. En general la oxidación durante el proceso de vulcanización produce la absorción de hidroxilos y carbonilos.

El grupo $\text{N}-\text{C}=\text{S}$ característico de los acelerantes dan bandas de absorción en las regiones 1266 - 1570 cm^{-1} [Moldovan y col. 2008].

Debido a que no se detectan picos relacionados al grado de reticulación en cada fase, solo se realizó la identificación de las bandas, cuya variación de en la intensidad está relacionada con el aumento de la fase correspondiente en la mezcla.

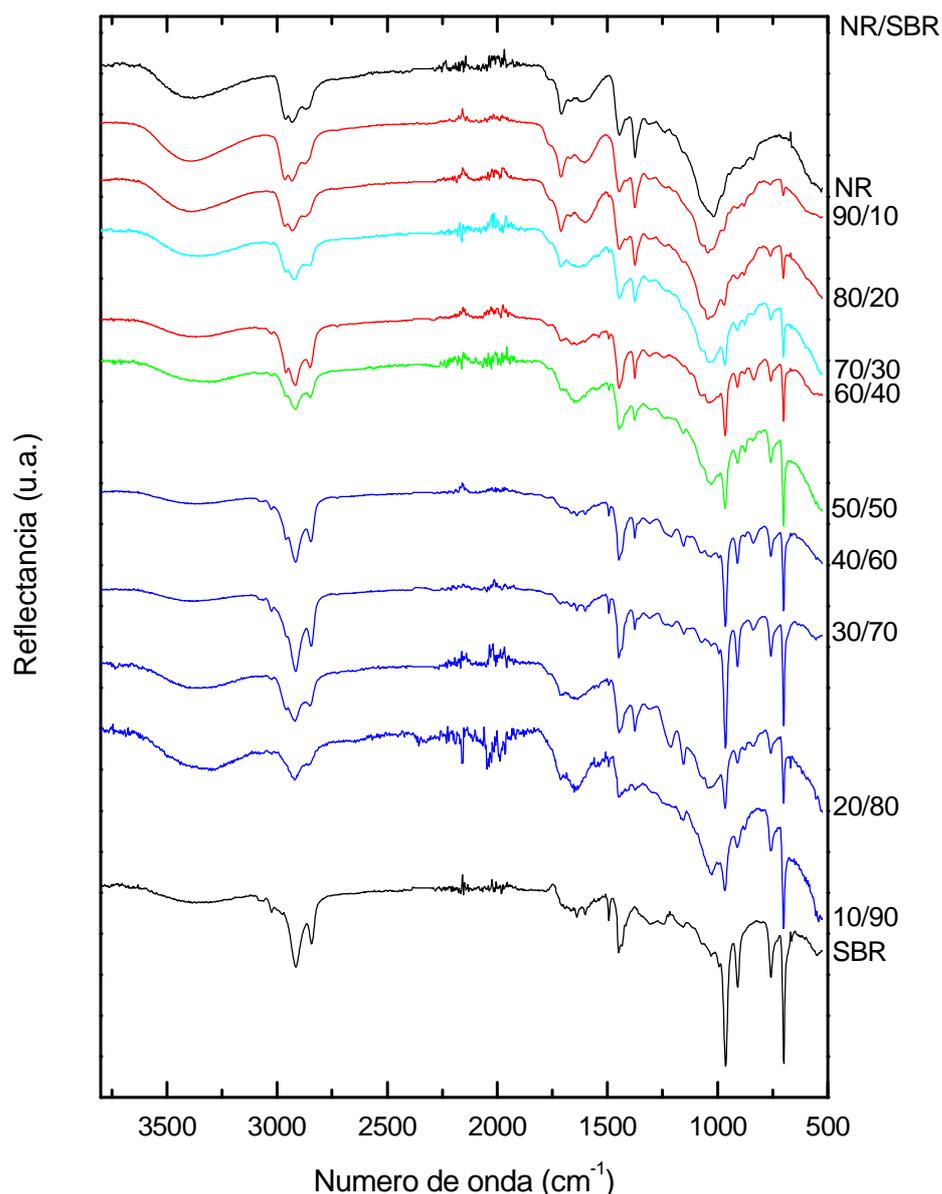


Figura 6.21: Espectro FTIR de las mezclas elastoméricas NR/SBR.

6.9 ENSAYOS MECÁNICOS DINÁMICOS

La tangente de pérdida en función de la temperatura se muestra en las Figuras 6.22 (a) y (b) para las mezclas preparadas mecánicamente y por solución respectivamente. Es sabido que muchos elastómeros presentan relajaciones secundarias a temperaturas por debajo de la transición vítrea. En esta investigación no nos abocamos a esas transiciones sino a la relajación α característica de la transición vítrea. Se observa que el valor máximo de tangente de pérdida $\tan \delta_{max}$ resulta mayor en las mezclas preparadas mediante la técnica de solución. Para un mayor detalle incluimos en la Figura 6.22 (c) el comportamiento con los dos métodos de fabricación de los compuestos puros NR, SBR y la mezcla NR50/SBR50. En el caso de los elastómeros puros el ancho de las curvas es marcadamente mayor en la preparación por solución.

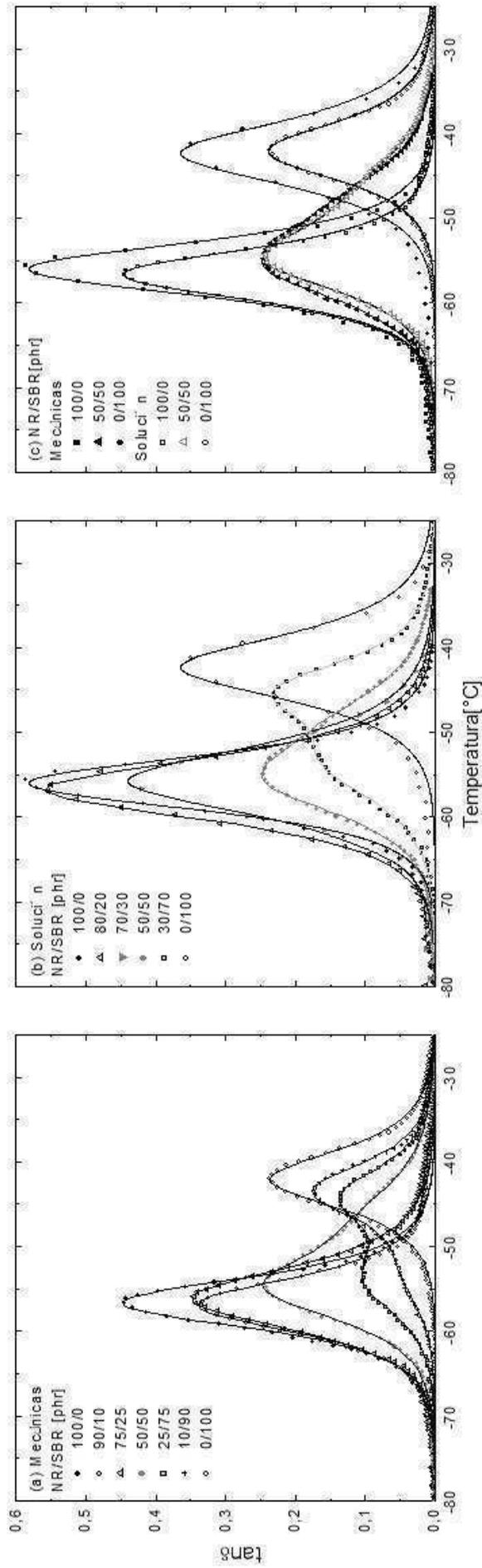


Figura 6.22: Tangente de pérdida vs. Temperatura. Mezclas preparadas (a) mecánicamente, (b) por solución. © Comparación de mezclas de similar composición y diferente fabricación. Las líneas continuas son un ajuste propuesto descripto por las ex. (6.6) a (6.8).

De los datos de la Figura 6.22 se obtuvo la temperatura de transición vítrea, T_g , como la temperatura a la cual se obtuvo la $\tan\delta_{m\acute{a}x}$. Los valores hallados para cada compuesto se grafican en la Figura 6.23. Para ambos métodos de preparación fue posible distinguir las T_g de ambas fases en el caso de mezclas cuya composición es mayoritariamente SBR.

En un trabajo anterior del grupo de investigación [Ghilarducci y col. 2009] basado en muestras de SBR puro con diferentes niveles de cura se observó que $\tan\delta_{m\acute{a}x}$ se desplaza a menores temperaturas cuando menor es la reticulación. Para el caso del SBR sin vulcanizar se obtuvo $T_g = 219,5$ K. En las mezclas aquí estudiadas no se logró distinguir las T_g de cada fase cuando la mezcla es minoritariamente SBR. Esto se debe a que la fase SBR está poco vulcanizada, por lo cual su valor de T_g estaría muy cercano a los 219 K. Al observar en la Figura 6.22 (a) y (b) las curvas de las mezclas con poco SBR se aprecia que a esa temperatura domina el pico de la fase mayoritaria NR, con lo cual el pico SBR queda totalmente enmascarado y no es posible distinguirlo. Aparentemente, la distinción de las T_g de cada fase parece relacionarse con la reticulación. Si el SBR está muy subvulcanizado no se distinguen las 2 fases para esas composiciones.

En dicho artículo también se obtuvo que una muestra subvulcanizada tienen una $\tan\delta_{m\acute{a}x}$ mayor que las óptimamente vulcanizadas. Por ello inferimos que las muestras preparadas por solución poseen una estructura de reticulación diferente, con una mayor componente viscosa que las preparadas mecánicamente. Esto se debe al efecto de la disolución de los elastómeros en la preparación de las mezclas por solución en donde la interacción entre las cadenas poliméricas se reduce, produciéndose un desenredamiento que hace disminuir los puentes físicos, que también contribuyen a la elasticidad.

Para dilucidar la influencia del grado de reticulación en las propiedades mecánicas sobre una mezcla elastomérica se tomó la muestra de composición 70NR/30SBR fabricada por solución y se vulcanizaron probetas a tiempos de cura t_{40} , t_{60} y t_{80} que son tiempos donde se alcanzó el 40 %, 60 % y 80% del τ de las curvas de reómetro de dicha muestra (Figura 5.4). Las curvas obtenidas en el entorno de

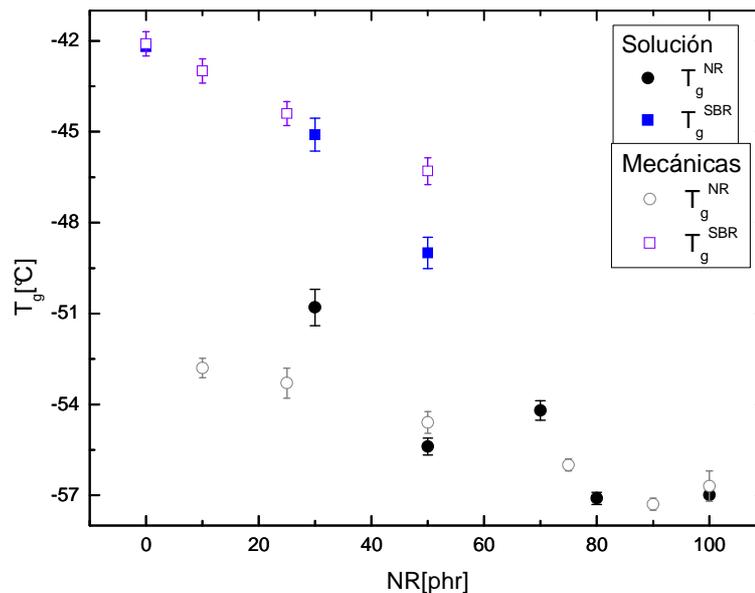


Figura 6.23: Valores de T_g de cada fase en función de la composición en la muestra, para cada método de fabricación.

la región de transición vítrea, se pueden observar en la Figura 6.24. Claramente el valor de $\tan\delta_{max}$ disminuye a medida que aumenta el grado de vulcanización. La muestra menos curada, a tiempo t_{40} , presenta un valor de T_g menor que las otras muestras, lo que es una evidencia del menor nivel de reticulación de ésta. Por lo tanto se puede afirmar que las muestras preparadas por solución poseen una estructura menos elástica que las preparadas mecánicamente.

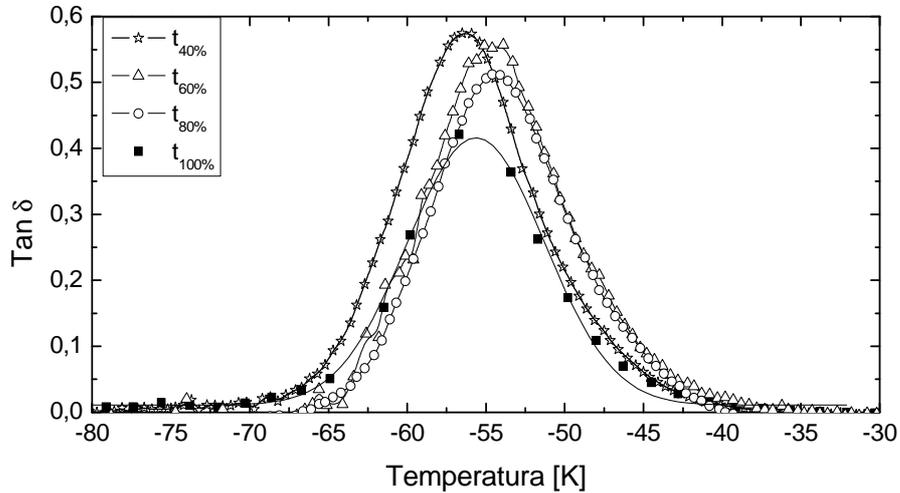


Figura 6.24: $\tan\delta$ vs. temperatura para la mezcla 70NR/30SBR vulcanizada a diferentes tiempos de cura.

Sin embargo no parece haber un crecimiento monótono de la T_g con el grado de cura, como sí se observa en un antecedente sobre una muestra de SBR puro [Ghilarducci y col. 2009]. En la Figura 6.24 se observa que en el caso de la mezcla vulcanizada a t_{100} la T_g vuelve a disminuir. Dicho comportamiento es atribuido a la reversión de la fase NR cuando la mezcla es vulcanizada a ese tiempo. Por lo tanto la relación entre el grado de reticulación de una mezcla con los valores de T_g es dependiente de la composición y de los tiempos de cura. Tal relación podría estudiarse en futuras investigaciones.

Los resultados de los ensayos isotérmicos a frecuencia variable se pueden observar en la Figura 6.25, en donde se grafica la $\tan\delta$ en función de la frecuencia para los cuatro compuestos elegidos de los preparados por solución. Se observa que al aumentar la temperatura del ensayo las curvas se desplazan hacia la derecha.

De la Figura 6.25 se puede estimar la frecuencia $f_{máx}$ en la cual se alcanza el máximo de $\tan\delta$ a cada temperatura, suponiendo la presencia de un tiempo de relajación dominante. A partir de esta información se construye la Figura 6.26 (a), donde resulta evidente que los resultados pueden ajustarse mediante una relación de Arrhenius:

$$\ln f_{\alpha} = \ln f_o - \Delta H_{\alpha} / kT \quad (6.5)$$

siendo ΔH_{α} la energía de activación aparente del proceso de transición vítrea y f_o una constante de ajuste. De las pendientes de la rectas se obtuvo la energía ΔH_{α} la cual se graficó en función de la cantidad de NR de cada muestra en la Figura 6.26 (b). Se obtuvo que ΔH_{α} del compuesto puro de NR es menor que la del SBR, lo que fue ya mostrado en trabajos anteriores de nuestro grupo en una mezcla parecida, con carga de negro de humo, pero con diferente relación azufre/acelerante [Ghilarducci y col. 2001].

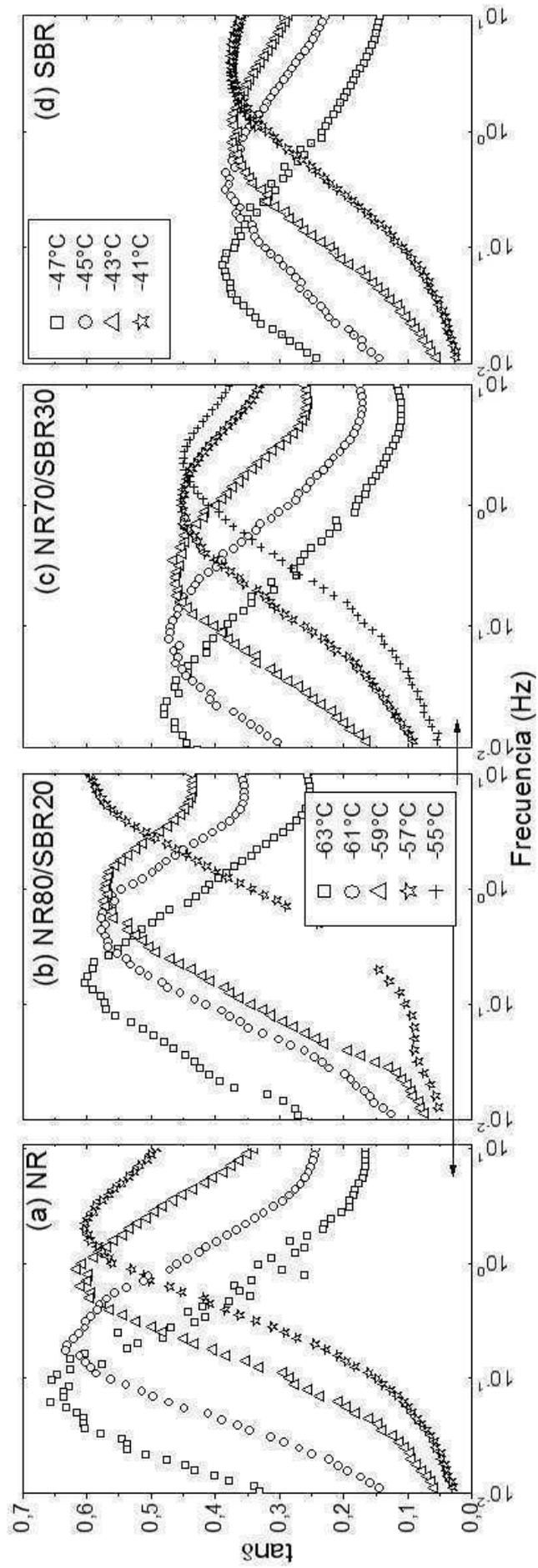


Figura 6.25: Curvas isotérmicas de tangente de pérdida vs. frecuencia para 4 de los compuestos preparados por solución: (a) NR, (b) 80NR/20SBR (c) 70NR/30SBR y (d) SBR.

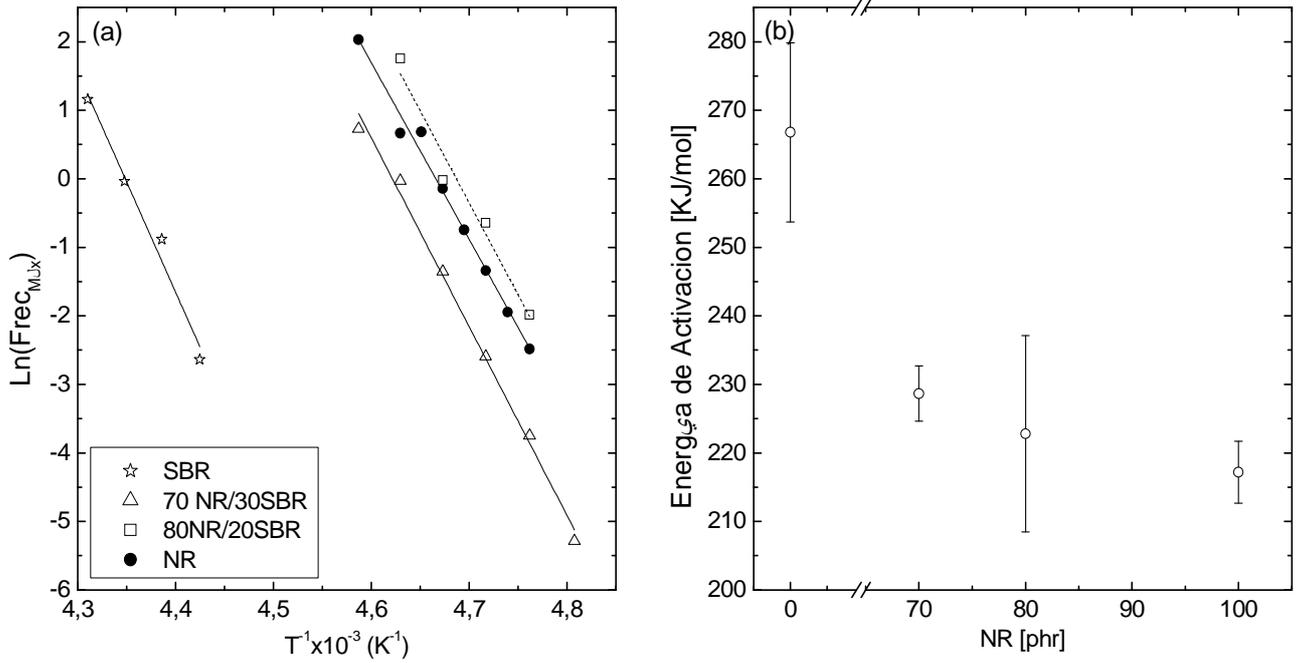


Figura 6.26: (a) Gráfico de Arrhenius. La pendiente de la recta está relacionada con la energía de activación aparente ΔH_α del proceso de relajación α . (b) Variación de ΔH_α con la composición. Se supuso un único tiempo de relajación dominante.

Proponemos un modelo de ajuste para las curvas de la Figura 6.23 de $\tan \delta$ en función de la temperatura con el objetivo de analizar la influencia de la composición de la muestra sobre las propiedades mecánicas. Como los compuestos poseen dos tipos de elastómeros diferentes consideramos una ley de mezclas en cada uno de los módulos de la Ec. (3.8), quedando entonces:

$$\text{tg } \delta = \frac{\sum_i \Phi_i G''_i}{\sum_i \Phi_i G'_i} \quad (6.6)$$

donde ϕ_i es la fracción en volumen del polímero i para los compuestos de los dos elastómeros. La dependencia del módulo con la frecuencia es de la forma [McCrum y col. 1988]:

$$G' = G_R + \frac{(G_U - G_R)\omega^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad G'' = \frac{(G_U - G_R)\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (6.7)$$

Con $\omega = 2\pi f$ y G_R y G_U son el módulo relajado y el módulo bajo tensión respectivamente. La dependencia con la temperatura es introducida a través del tiempo τ mediante la relación:

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_g} \right) \right] \quad (6.8)$$

donde τ_0 es el tiempo de relajación asociado a la transición vítrea y R es la constante Universal de los gases. Por ejemplo, para ajustar los datos obtenidos para el compuesto 40NR/60SBR se usó $\phi_{NR}=0,4$ y $\phi_{SBR}=0,6$ en la Eq. (6.5) y se obtiene G_R^{NR} , G_U^{NR} , H^{NR} , T_G^{NR} , τ_0^{NR} para la fase NR y los correspondientes para la fase SBR. En la Figura 6.22 la línea continua corresponde al modelo propuesto de las Ecuaciones (6.6) a (6.8). Como puede observarse, el ajuste resulta muy bueno. Los valores de T_g hallados por el

ajuste son idénticos a los mostrados en la Figura 6.23. En la Figura 6.27 se pueden observar los valores correspondientes a la energía de activación ΔH .

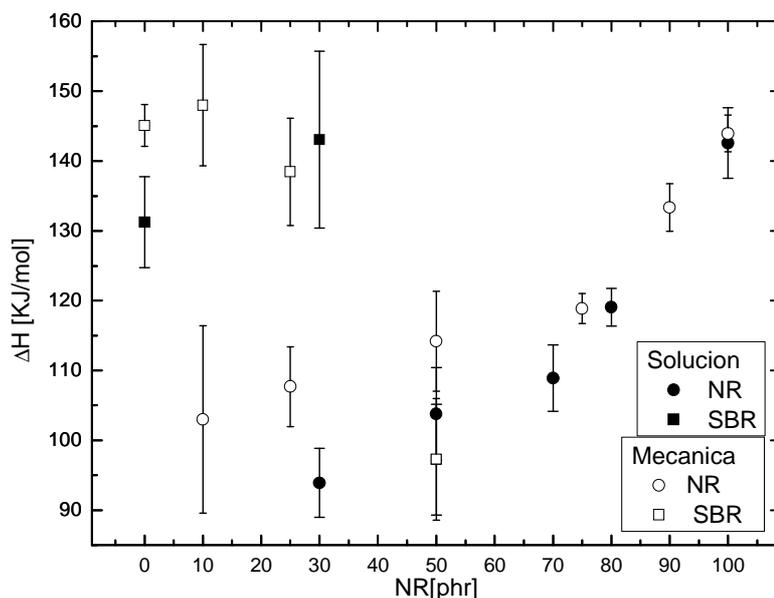


Figura 6.27: Variación de la energía de activación con el contenido de NR. Valores obtenidos a partir del ajuste de la Figura 6.22 con las ec. (6.6) a (6.8).

Los parámetros de los tiempos de relajación y de los módulos obtenidos por éste ajuste no brindaron una información precisa. Los correspondientes para el tiempo de relajación no muestran una tendencia que permita afirmar alguna dependencia clara ni con la composición ni con el método de preparación de las muestras. Respecto a los valores de los módulos G_R y G_U si bien resultaron valores del orden esperado, muestran una dependencia débil al momento de realizar el ajuste, siendo amplio el rango de valores permitidos y la incerteza del orden del parámetro mismo.

Por otro lado, si se comparan los valores de las energías de activación obtenidos a partir de ensayos isocrónicos a través de un ajuste de Arrhenius (Figuras 6.22 y 6.26(b)) con los obtenidos de ensayos isotérmicos ajustados por el modelo viscoelástico (Figuras 6.25 y 6.27) se puede observar que hay diferencias considerables. La justificación de tales diferencias merecería continuar el estudio, por ejemplo realizando los ensayos isocrónicos para las otras composiciones de compuestos no estudiados.

Además se decidió ajustar las curvas isotérmicas de las muestras puras al modelo de Rouse mediante la ec. (3.12). Primeramente se realizó un análisis de cuantos modos son necesarios para lograr un ajuste aceptable tomando como parámetro que el tiempo de relajación del modo más chico sea mayor a $10^{-3}s^{-1}$. Así se estableció que las curvas de compuesto de NR se ajustan con 4 modos, mientras que en las de SBR se debieron utilizar 6 modos. Los ajustes realizados se pueden observar en el Apéndice A.5. En los 7 gráficos de la Figura A.4 se muestran los datos experimentales y el ajuste de los ensayos isotérmicos realizados en NR puro a temperaturas entre 216 y 210K con 1K de diferencia entre ensayos. Similarmente en los 4 gráficos de la Figura A.5 se muestran los datos experimentales y el ajuste de los ensayos isotérmicos en SBR puro a temperaturas entre 232K y 226 con 2K de diferencia entre ensayos.

A partir de los ajustes teóricos sobre cada ensayo de NR y SBR a una dada temperatura se obtuvieron 4 y 6 tiempos de relajación τ respectivamente. La dependencia de cada modo de relajación

con la temperatura se muestra en la Figura 6.28 y 6.29 para el compuesto de NR y SBR respectivamente. En general se observa un comportamiento monótono decreciente excepto en el último modo. Además se registra que los tiempos de relajación disminuyen con el orden del modo, como indica el modelo de Rouse: el tiempo de relajación τ_i de orden i es el tiempo de relajación del primer modo sobre i^2 , como se indica en la ec. (3.13). Esta relación se pudo comprobar en ambos compuestos puros para el modo 2 y 3, con más precisión en el SBR, graficándose en la Figuras 6.30 y 6.31 para el NR y el SBR respectivamente.

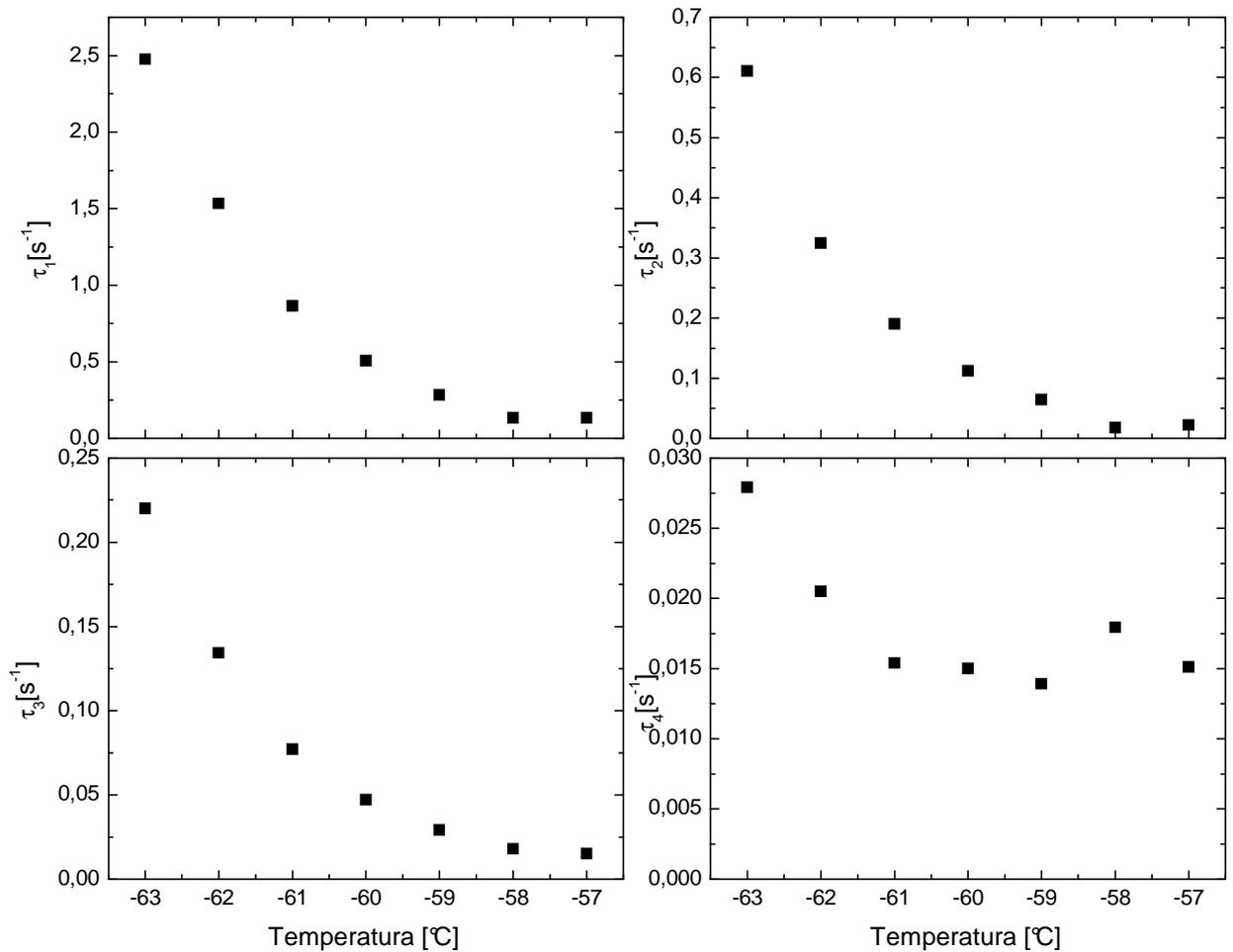


Figura 6.27: Valores de los 4 tiempos de relajación, para el compuesto de NR, obtenidos mediante el ajuste al modelo de Rouse a los datos experimentales (Figura A.4 del apéndice).

A partir del tiempo de relajación del modo principal es posible obtener el coeficiente de fricción monomérico a partir de la Ec. (3.14), de la cual despejando se llega a:

$$\zeta_0 = \frac{6\pi^2 kT \tau_1}{n^2 l^2} \quad (6.9)$$

La longitud del resorte l del modelo de Rouse es el llamado segmento estadístico de Kuhn, conteniendo varios monómeros y n representa la cantidad de segmentos en la cadena polimérica.

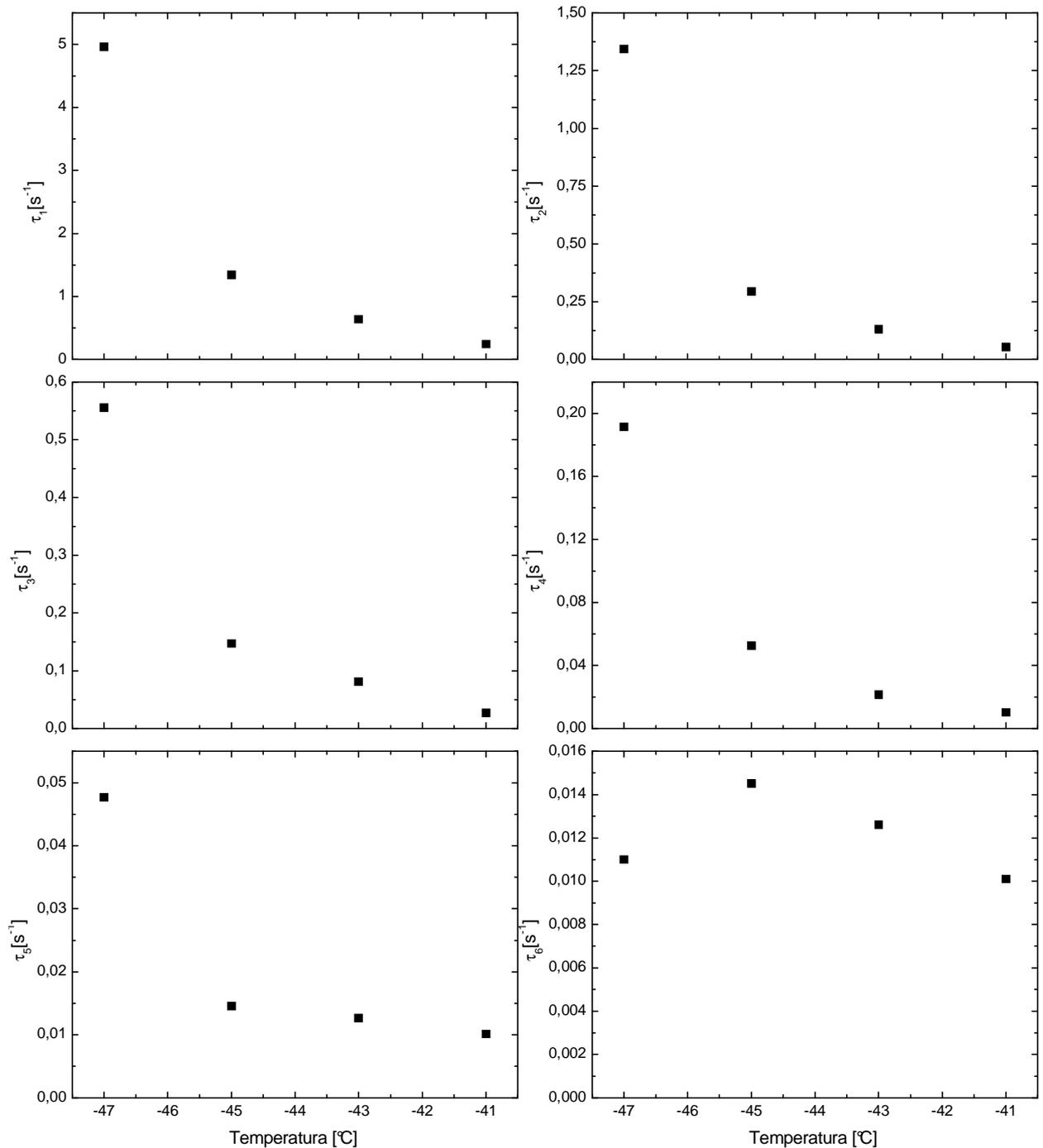


Figura 6.29: Valores de los 6 tiempos de relajación, para el compuesto de SBR, obtenidos mediante el ajuste al modelo de Rouse a los datos experimentales (Figura A.5 del Apéndice).

Los valores de l son 0.88 y 1.09nm y los de n son 2.08 y 2.7 para el NR y SBR respectivamente [Heinrich 1992]. En los gráficos de la Figura 6.32 se pueden observar la variación del ζ_0 en función de la temperatura del ensayo, para los dos compuestos puros. Se refleja una disminución de la fricción con el aumento de la temperatura.

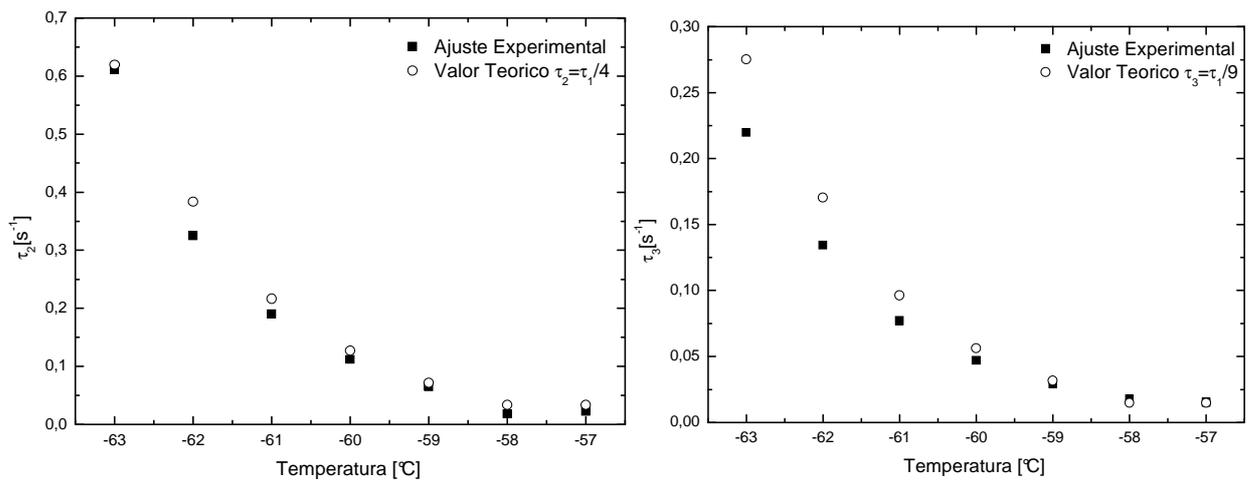


Figura 6.30: Comparación de los tiempos de relajación τ_2 y τ_3 , para el compuesto de NR, obtenidos mediante el ajuste al modelo de Rouse a los datos experimentales (Figura A.4) con los predichos por la teoría (Ec. 3.13).

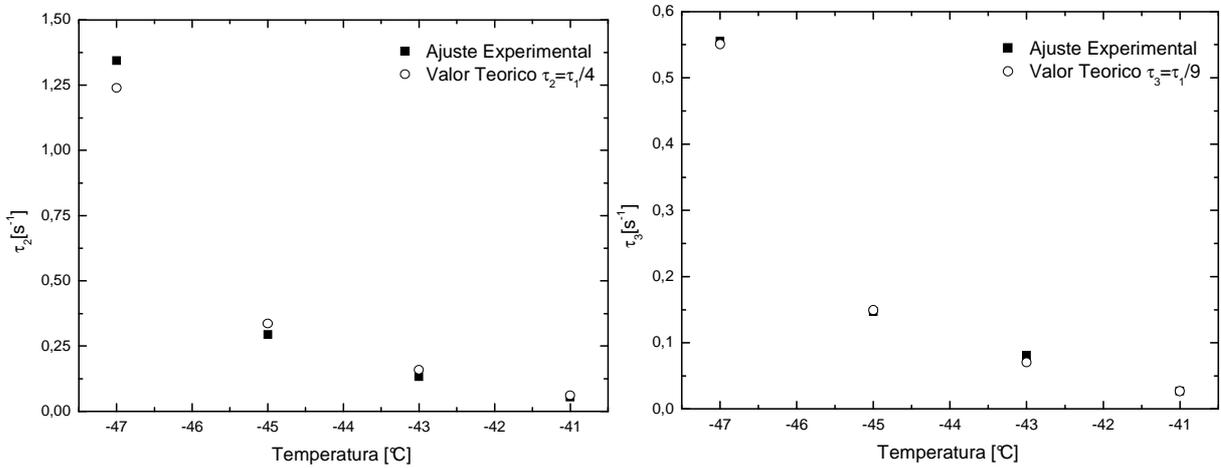


Figura 6.31: Comparación de los tiempos de relajación τ_2 y τ_3 , para el compuesto de SBR, obtenidos mediante el ajuste al modelo de Rouse a los datos experimentales (Figura A.5) con los predichos por la teoría (Ec. 3.13).

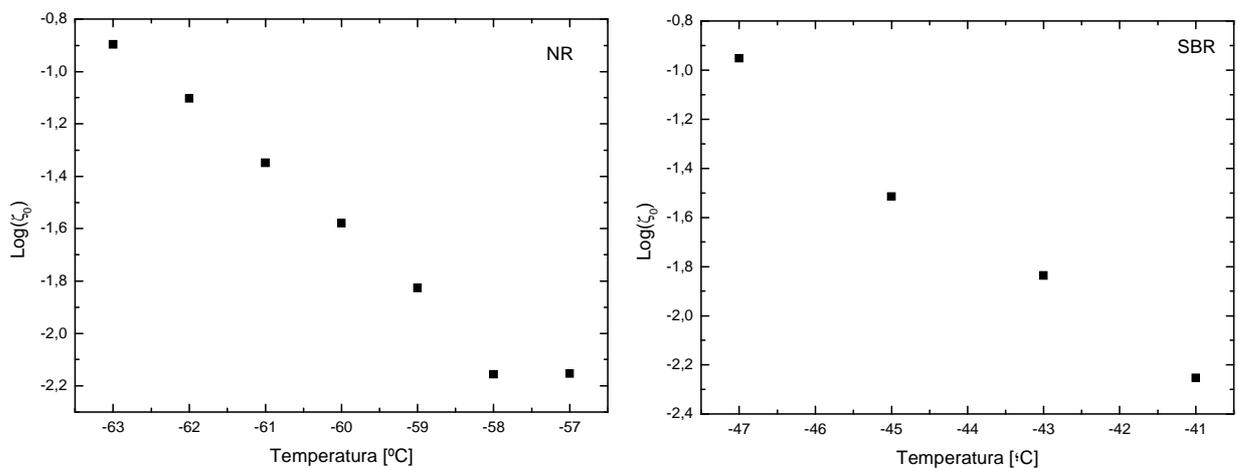


Figura 6.32: Variación del coeficiente de fricción monomérico para los compuestos puros de NR y SBR en función de la temperatura, en el entorno de la transición vítrea.

En la revisión bibliográfica realizada de valores del ζ_0 del NR y SBR con el objetivo de compararlos con los aquí obtenidos, se encontró que dichos valores están medidos a temperatura ambiente y por encima de ambiente, y no en el entorno de la transición vítrea. Solo se encontró un valor para un compuesto de NR vulcanizado levemente con peróxido de dicumilo en vez de azufre, con un valor de $\log(\zeta_0)=1.47$ a 200K. Por lo tanto la diferencia entre los valores se atribuye a la diferente estructura de reticulación utilizando azufre. Los valores hallados de $\log(\zeta_0)$ en el NR se encuentran entre el valor recién mencionado a 200K y los de ambiente y por encima de ambiente. Mientras que en el caso del SBR los valores obtenidos son mayores que los hallados a temperatura ambiente y por encima de ambiente [Ferry 1980, Marzocca y col. 1996].

A partir del tiempo de relajación principal τ_1 se decidió estimar la energía de activación asociada a tal relajación, aplicándose aquí también la relación de Arrhenius de la ec. (6.5). Se observa en la Figura 6.33, al igual que en el caso de la Figura 6.26.a, que los datos se ajustan en forma satisfactoria.

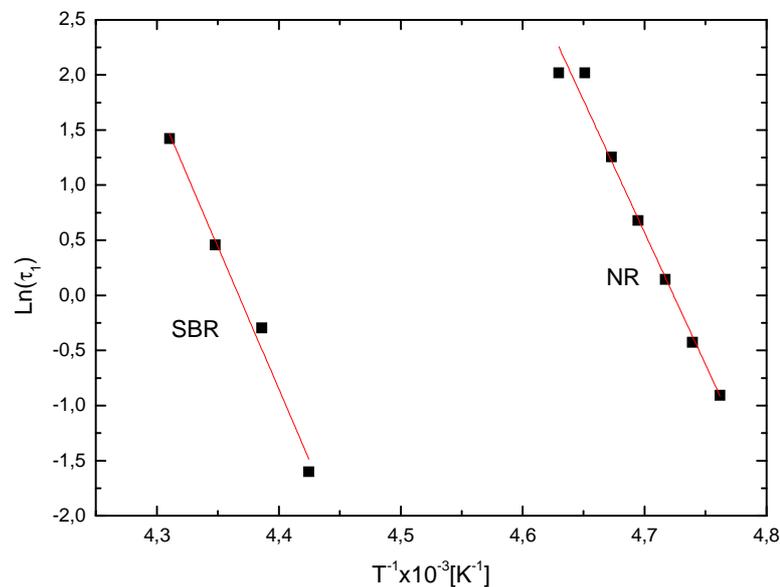


Figura 6.33: Gráfico de Arrhenius a partir del tiempo de relajación principal τ_1 , obtenido por el ajuste de las curvas de las Figuras A.4 y A.5, para hallar la energía de activación asociada a partir de la pendiente.

Hasta acá se han tratado 3 maneras de obtener la energía de activación asociada a la transición vítrea. En la Tabla 6.3 se realiza una recopilación de los diferentes valores obtenidos a través de los siguientes métodos:

- A. A partir de las curvas de $\tan\delta$ en función de la frecuencia, Figura (6.25), medidas a diferentes temperaturas, se estimó la frecuencia correspondiente al máximo de $\tan\delta$ y se realizó un ajuste lineal con la ecuación de Arrhenius.
- B. A partir del ajuste de las curvas de $\tan\delta$ en función de la temperatura, Figura (6.22), con el modelo de las ecuaciones (5.1)-(5.3).
- C. A partir del ajuste de las curvas de $\tan\delta$ en función de la frecuencia, Figuras A.4 y A.5 del apéndice, medidas a diferentes temperaturas, se obtuvo el tiempo de relajación fundamental y luego se realizó un ajuste con la ecuación de Arrhenius.

Método (ver texto)	ΔH^{NR} [KJ/mol]	ΔH^{SBR} [KJ/mol]
(A)	217.6 ± 4.5	267.3 ± 13.1
(B)	142.6 ± 5.1	131.2 ± 6.5
(C)	199.0 ± 11.9	214.1 ± 15.8

Tabla 6.3: Valores de la energía de activación obtenidos mediante 3 formas diferentes, según se explica en el texto previo a la Tabla.

Al analizar los valores expuestos en la Tabla 6.3 se observa que los correspondientes al método (B) arrojan valores centrales que no concuerdan con los valores generales de las referencias en donde $\Delta H^{NR} < \Delta H^{SBR}$, llegando a prácticamente una igualdad si se contemplan las incertezas. Éste método se basa en un modelo basado en módulos relajados y tensionados G_r y G_u que no es acorde a la situación, que es de módulos en fase vítrea y elástica. La desigualdad sí se cumple en los métodos (A) y (C), ambos a partir de las curvas de $\tan\delta$ isotérmicas. La discrepancia entre los valores de ΔH es de aproximadamente un 10 y un 23% para el NR y el SBR respectivamente. Se desea continuar en investigaciones futuras con el análisis, realizando nuevos ajustes con otros modelos en el caso de las curvas a frecuencia constante.

A partir de una ley de mezclas para los módulos en la ec. (3.12) se ajustaron las curvas de $\tan\delta$ en función de la frecuencia correspondientes a las mezclas NR70/SBR30 y NR80/SBR20 de la Figura 6.25. Para ello se mantuvo fijo durante el ajuste la proporción ϕ de cada caucho, y se utilizaron 6 modos para la fase SBR y 4 para la NR. Los ajustes se encuentran en el Apéndice, en las Figuras A.6 y A.7 y se puede observar que son satisfactorios. En la Figura 6.34 se grafican los modos fundamentales asociados a cada fase en las 2 mezclas caracterizadas a diferentes temperaturas, junto con los hallados para los compuestos puros.

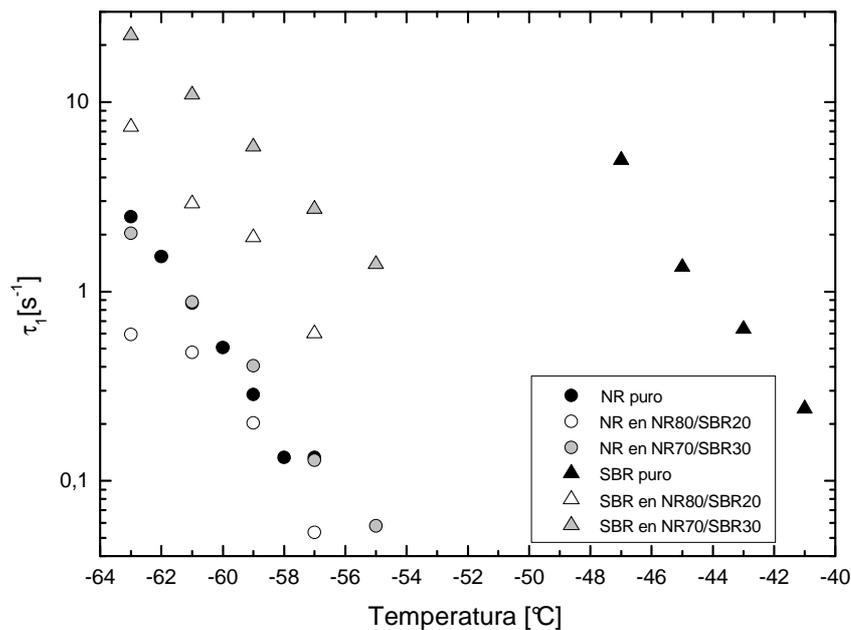


Figura 6.34: Modo τ_i en función de la temperatura de cada fase en las mezclas 70NR/30SBR y 80NR/20SBR obtenidos a partir de los ajustes de las Figuras A.6 y A.7, y los correspondientes para los compuestos puros.

En la Figura 6.34 se observa una buena correlación de los tiempos de relajación fundamentales para cada fase en las mezclas NR70/SBR30 y NR80/SBR20. A partir de estos datos es posible repetir el análisis de obtener la energía de activación a partir del modelo de Arrhenius, pero ya escapa al objetivo de ésta tesis, pasando a ser un tema de futura investigación junto con mediciones a realizar sobre los otros compuestos NR/SBR no evaluados.

Finalmente, en lo que respecta a esta sección, se aplicó el tratamiento WLF a las curvas de los módulos de los compuestos puros de NR y SBR. Para ello se tomaron como temperaturas de referencia T_0 a -60°C y -45 para el NR y el SBR, respectivamente. Se parametrizó el valor del módulo multiplicándolo por T_0/T y se lo graficó en función de la frecuencia angular ω . Luego se efectuaron los corrimientos horizontales hasta obtener la superposición de los datos y obtener así la curva maestra. Las mismas se pueden observar en la Figura 6.35 para el NR y SBR.

La traslación horizontal $a_T(T_0, T)$ que se realizó sobre cada una de las curvas para obtener la curva maestra se grafica en la Figura 6.36 en función de la temperatura para, a través de un ajuste con el modelo de WLF de la ec. (3.25), obtener los parámetros c_1 y c_2 de cada compuesto puro.

Los valores de las constantes obtenidas son: para el NR $c_1=14.3$ y $c_2= 50.8$, mientras que para el SBR se obtuvo $c_1= 12.9$ y $c_2=44.5$. Recordemos que c_1 y c_2 dependen de la temperatura de referencia T_0 y del polímero. En una revisión bibliográfica se encontraron valores del SBR pero a temperatura ambiente, siendo los mismos $c_1= 9.0$ y $c_2=201.6$ [Ferry 1980], pero no pueden compararse con los hallados en la Figura 6.36 por ser diferentes las temperaturas de referencia. Sí se han hallado valores para el NR en el entorno de la transición vítrea, como es nuestro caso. En el caso de c_1 se han registrado valores entre 11.4 y 13.5 y c_2 entre 17.2 y 38.6 a T_0 entre -64 y -62°C [Schwarzl y Zahradnik 1980; Roland y Ngai 1993; Allegria y col. 1994]. Los valores obtenidos para el NR con $T_0 = -60^\circ\text{C}$ son del orden aunque mayores a los valores referenciados.

A partir de las ecuaciones (3.28) y (3.30) es posible estimar el volumen libre f y el coeficiente de expansión térmica del volumen libre relativo al volumen total α , para el NR se obtuvo 3.0×10^{-2} y $6.0 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$, mientras que para el SBR se llegó $f= 3.4 \times 10^{-2}$ y $\alpha=7.6 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$. Como se verá en dos secciones, estos valores resultan compatibles con los medidos por la técnica de espectroscopia de tiempo de aniquilación de positrones (PALS).

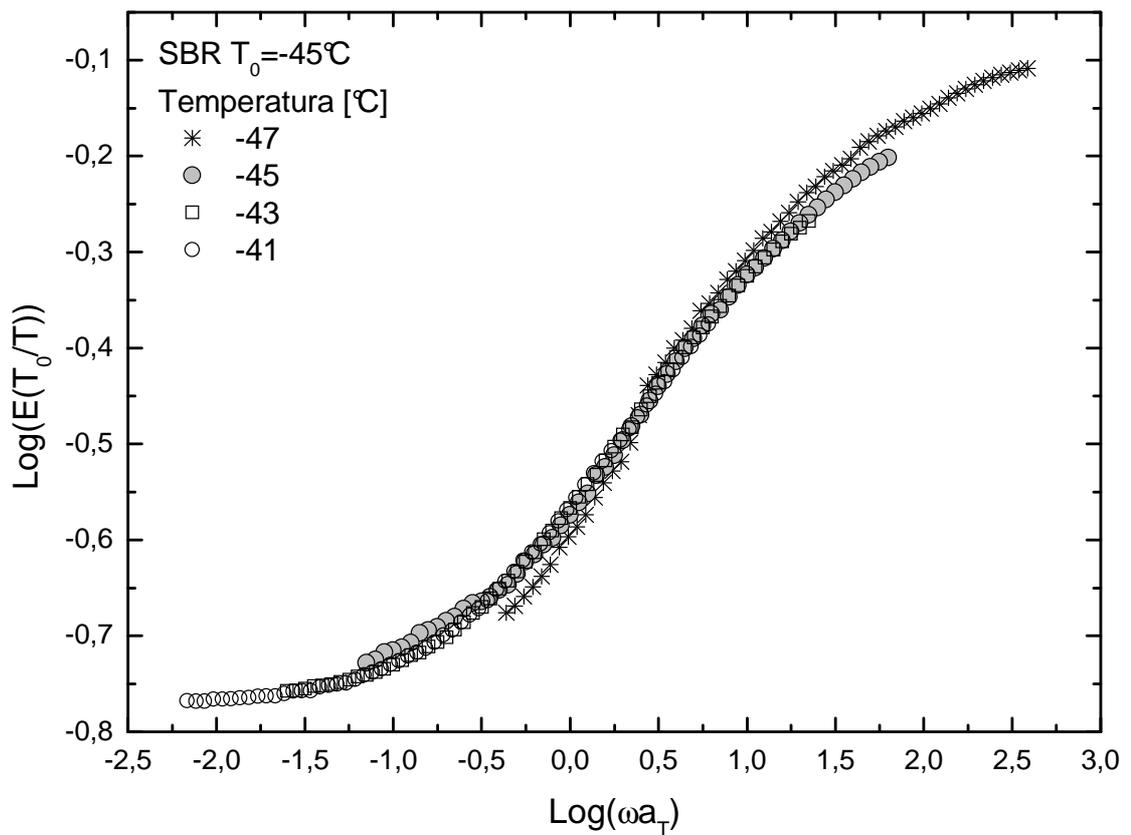
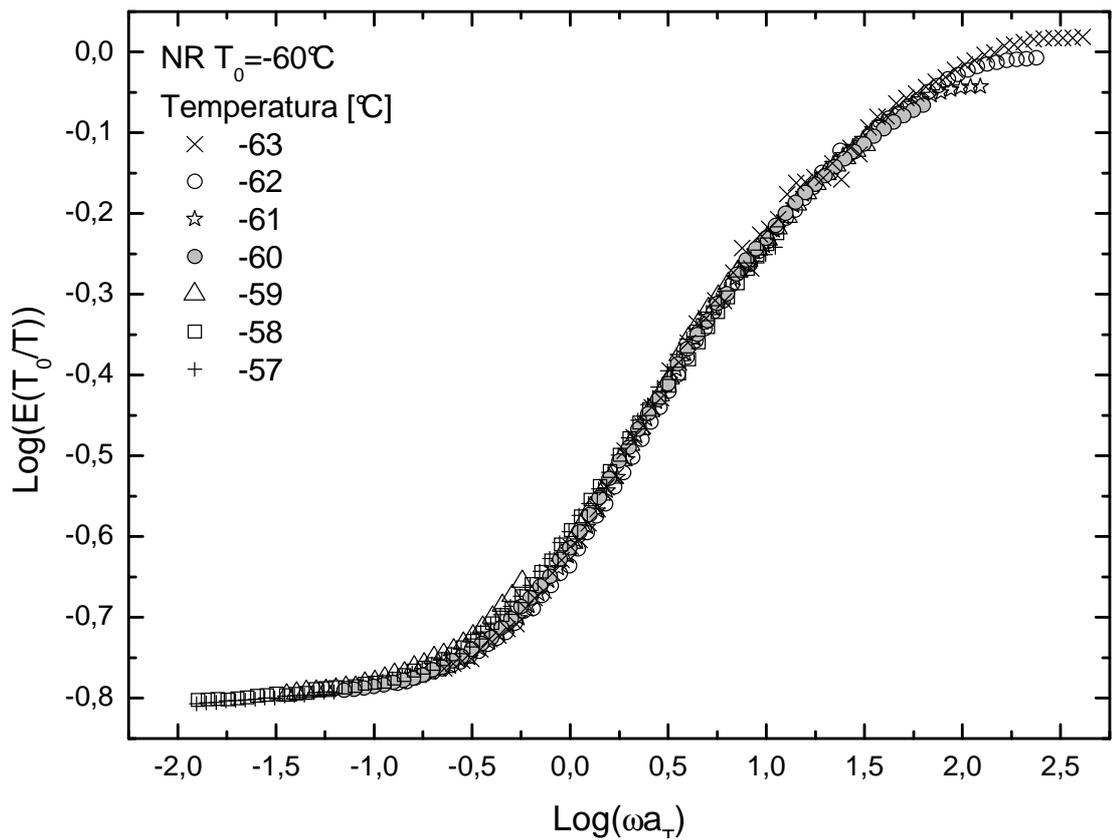


Figura 6.35: Curvas maestras obtenidas para los compuestos puros de NR y SBR a las temperaturas de referencia T_0 indicadas.

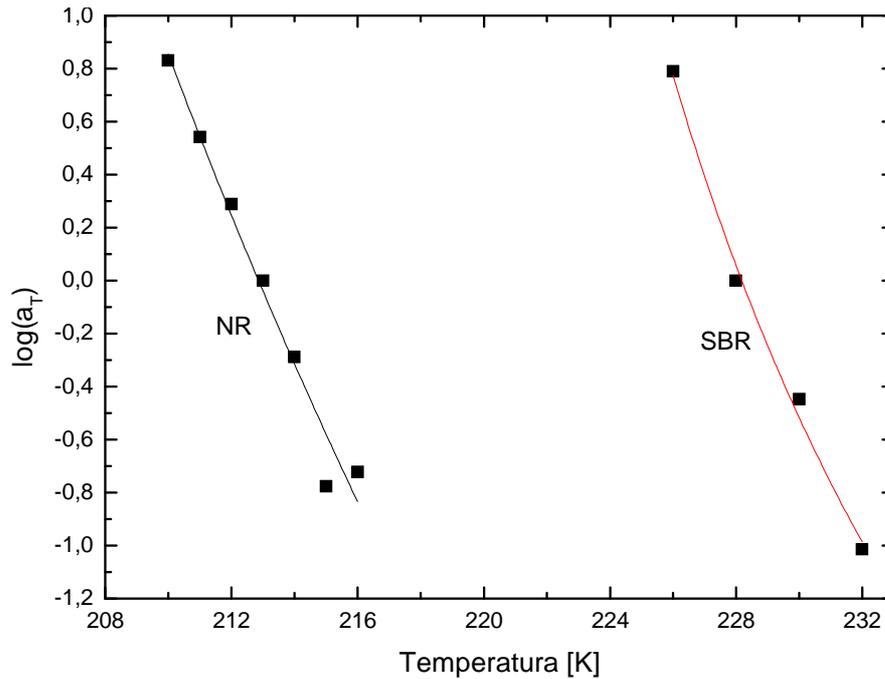


Figura 6.36: Factores de desplazamiento para obtener las curvas maestras. Ajuste por WLF según la ec. (3.25).

6.10 DISPERSIÓN DE RAYOS X A BAJOS ÁNGULOS (SAXS)

La Figura 6.37 muestra las curvas de $I(q)$ en función del vector de dispersión \bar{q} para las diferentes mezclas NR/SBR y los compuestos puros NR y SBR preparados mecánicamente y posteriormente vulcanizados. Como puede observarse las curvas presentan una curvatura de hombro en valores del vector de dispersión entre ~ 0.12 y $\sim 0.16 \text{ \AA}^{-1}$. A medida que aumenta la cantidad de SBR en la composición la intensidad de dispersión máxima $I^{MAX}(q)$ aumenta.

Con el objetivo de aumentar la precisión de localización de la posición angular del máximo de intensidad de dispersión, normalmente los datos se representan como $I(q)q^2$ en función de q , como se muestra en la Figura 6.38. Estos se pudieron ajustar para cada compuesto en forma satisfactoria por una única distribución gaussiana (línea sólida en la Figura 6.38). A partir de estos ajustes se obtuvo para todas las muestras el valor de q_{max} del primer momento estadístico.

En la Figura 6.39 se presenta la posición angular q_{max} en función del contenido de SBR en el compuesto. El análisis de dichos datos se divide en dos partes: una correspondiente a los elastómeros puros en donde se observa que q_{max} es mayor en el SBR que en el NR. El otro análisis corresponde a las mezclas en donde se observa un decrecimiento del valor de q_{max} al aumentar el contenido de SBR.

Además las tres posiciones angulares de las mezclas pudieron ser ajustadas por una función lineal de coeficiente de correlación 0.995, que es representada por una línea sólida en el gráfico de la Figura 6.39. Vale aclarar que el hecho de haber realizado un ajuste lineal con solo tres puntos debe ser considerado como una primera aproximación del análisis. Lo más importante a destacar es que el valor de q_{ma} decrece al aumentar el contenido de SBR en la mezcla.

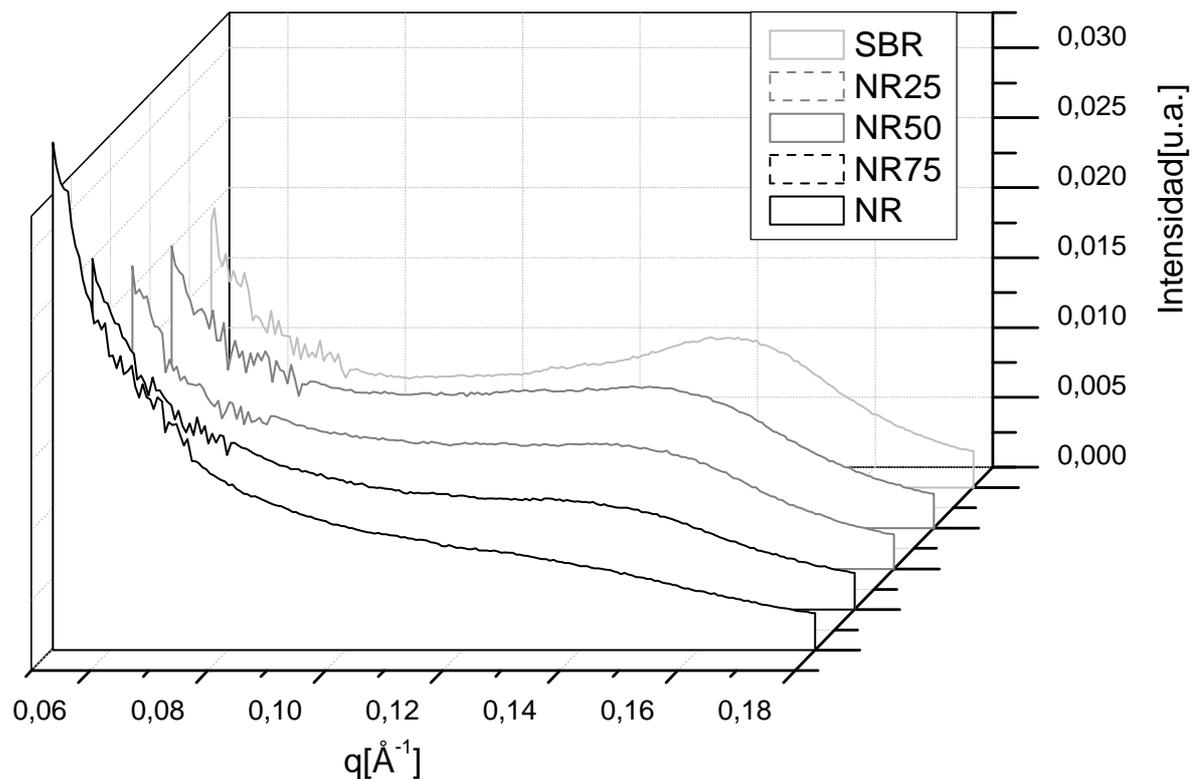


Figura 6.37: Curva de dispersión $I(q)$ en función del vector de dispersión q para los compuestos preparados mecánicamente.

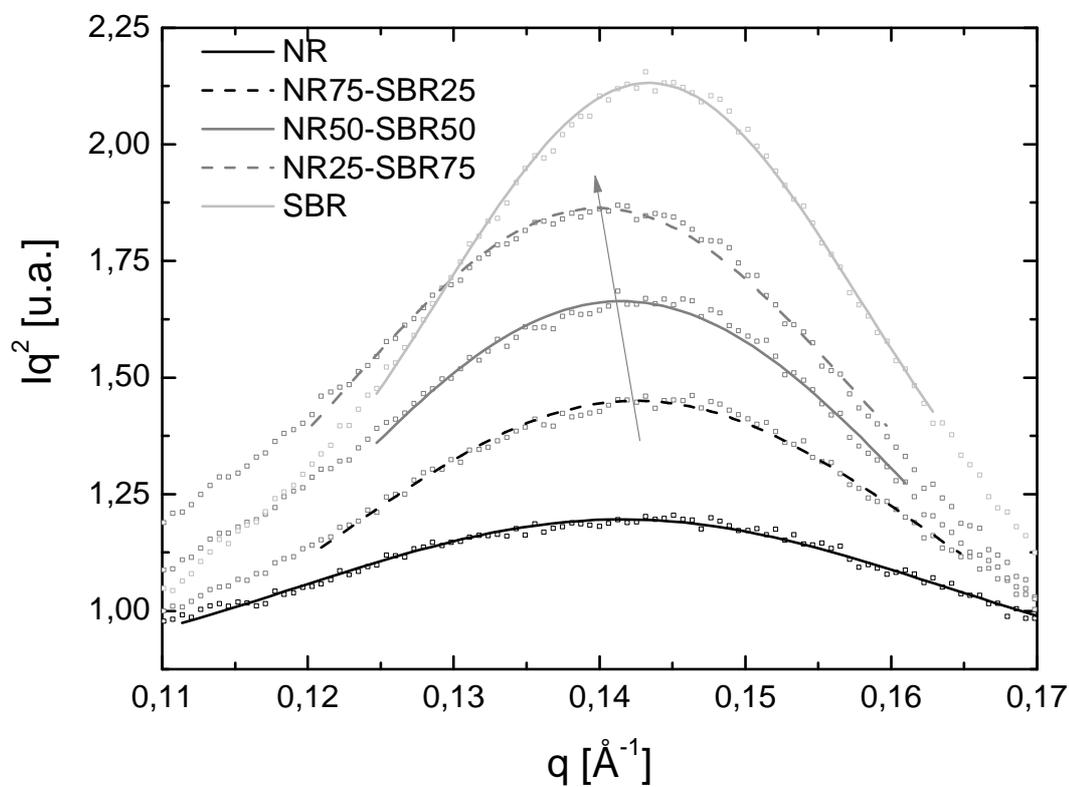


Figura 6.38: Para mejorar la resolución de localización del máximo de intensidad se grafica $I(q)q^2$ en función de q . Las líneas continuas representan un ajuste gaussiano.

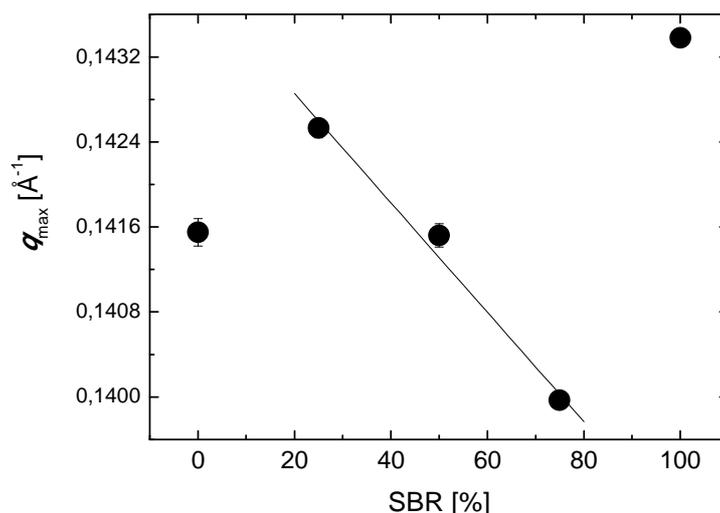


Figura 6.39: Posición q_{ma} del máximo de intensidad en función del contenido de SBR en la mezcla. Un ajuste lineal (línea sólida) se realizó en los datos correspondientes a las mezclas como primera aproximación.

Para la interpretación de los resultados obtenidos en la Figura 6.39 es necesario resaltar que los grupos azufre son los elementos más pesados en la matriz polimérica, produciendo un aumento local de la densidad electrónica. Estos grupos azufre localizados en los *crosslinks* se comportan como centros de dispersión correlacionados que producen el máximo en las curvas de dispersión. Por lo tanto la densidad electrónica local sufre fluctuaciones, siendo mayor en donde hay puentes químicos [Salgueiro y col. 2009]. Estas diferencias se ven reflejadas en las mediciones de SAXS.

En la Figura 6.40 se grafica la distancia de correlación ξ obtenida a partir de la Ec. (5.7) en función del contenido de SBR en el compuesto. Un análisis preliminar de los datos allí presentados indica que para los elastómeros puros se observa que el valor de ξ es menor en el compuesto de SBR que en el de NR. En un trabajo previo de análisis por SAXS se obtienen los valores de ξ de muestras de NR vulcanizadas a diferentes temperaturas, con el mismo sistema de cura pero con diferentes proporciones de azufre y TBBS [Salgueiro y col. 2007]. En la muestra de NR analizada en esta sección el valor de $\xi^{NR} \approx 44.4 \text{\AA}^{-1}$ el cual resulta mayor a las muestras del trabajo citado. Dicha diferencia es atribuible justamente al diferente contenido de azufre y acelerante. Existe numerosa bibliografía que afirma que en los elastómeros la estructura de reticulación es fuertemente dependiente de la relación azufre/acelerante [Akiba y Hashim 1997] y del elastómero vulcanizado; en particular para el NR [Cervený y Marzocca, 1999] como para el SBR [Marzocca y Mansilla 2007]. La cantidad de puentes monosulfídricos, disulfídricos y polisulfídricos para un dado sistema de cura a una dada temperatura no necesariamente es la misma en NR que en SBR.

Cualitativamente se puede pensar que los valores de ξ están directamente relacionados con la estructura de reticulación. Al comparar los compuestos puros se observa que la distancia de correlación del SBR es menor que la del NR. Si se tiene en cuenta la densidad total de puentes μ_{CS} , cuyos valores se colocaron entre paréntesis al lado de cada dato experimental en la Figura 6.40 (ver la sección 6.4 Resultados de ensayo de hinchamiento), se observa que la relación $\xi - \mu_{CS}$ de los compuestos puros tienen una tendencia diferente a la de las mezclas. Es decir, en los compuestos puros se observa que a mayor μ_{cTot} resulta mayor ξ , mientras que en las mezclas la relación es inversa. Debido a esto se considera que es necesaria una interpretación más profunda de los datos experimentales presentados en la Figura 5.31.

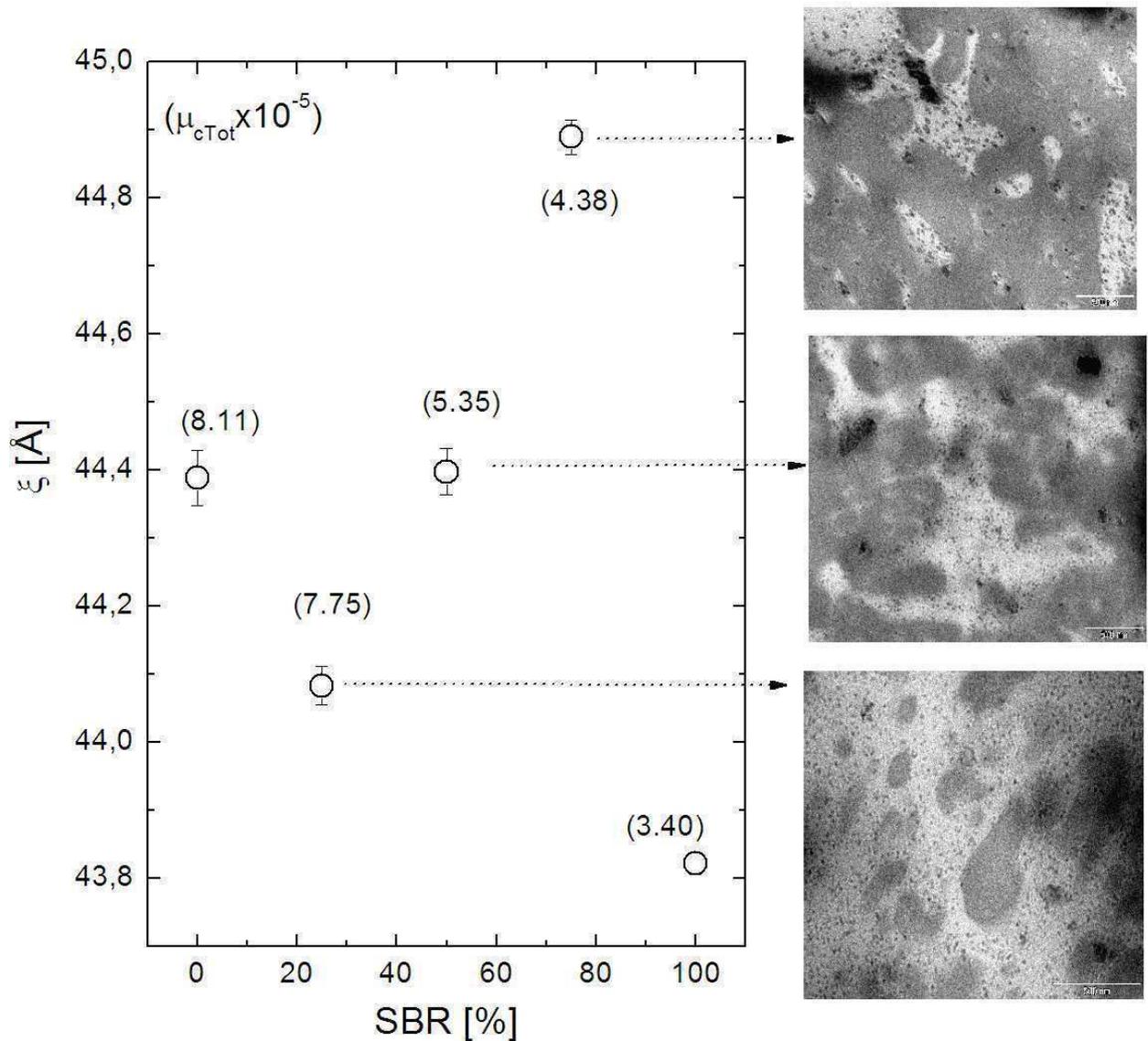


Figura 6.40: Distancia de correlación ξ en función del contenido de SBR en el compuesto. Se indican entre paréntesis los valores de la densidad total de puentes $\mu_{cTot} \times 10^{-5}$ [mol/cm³] correspondiente para cada compuesto y se muestran micrografías TEM de las mezclas.

Como se discutió en la sección 6.3 de Resultados de las Mediciones Reométricas en las mezclas NR/SBR la fase NR está sobrevulcanizada y la fase SBR subvulcanizada. Por lo tanto existen dos niveles de cura en las mezclas, cada una correspondiente a cada caucho. A la vez el nivel de cura en cada fase varía de muestra en muestra. Esta afirmación es confirmada por el corrimiento de los valores de las temperaturas de transición vítrea T_g de cada fase en los compuestos (ver sección 6.7 de Resultados de Calorimetría Diferencial de Barrido).

Durante la preparación de los compuestos se asume, en principio, que la distribución de los reactivos de vulcanización (azufre, TBBS, óxido de cinc y ácido esteárico) es homogénea e indistinta, tanto en la fase NR como en la SBR. Sin embargo, durante el proceso de vulcanización debido a la mayor reactividad del NR respecto del SBR se produce una migración de reactivos en la zona de la

interfase del SBR al NR, tal cual lo expuesto en la sección 4.1. La consecuencia de este fenómeno es el desarrollo de una zona de densidad de puentes azufre mas alta en la interfase dentro del NR que en los dominios cercanos de NR y SBR.

Los resultados de SAXS reflejan una información “promedio” de la estructura de los compuestos analizados, por lo tanto, el comportamiento no lineal de la distancia de correlación ξ en función del contenido de SBR, que se muestra en Figura 6.40, es difícil de explicar en términos de la estructura de reticulación. Esto es debido a que estamos en presencia de tres regiones con diferentes niveles de cura: la fase NR, la fase SBR y la interfase entre ambos dominios.

Esta idea se refuerza cuando observamos las imágenes de microscopia TEM de la Figura 6.40 correspondiente a cada una de las mezclas vulcanizadas involucradas. Resulta descriptivo el aspecto algo difuso de la interfase entre los dominios de NR (zonas claras) y de SBR (zonas oscuras), lo que indica que esa zona de interfase, que podríamos considerar del orden de los nanómetros, presenta una estructura diferente de aquella en las fases. Si bien estos resultados no son del todo concluyentes permiten abonar la hipótesis de la influencia de la interfase tanto en las mediciones de calorimetría diferencial de barrido como de espectroscopia mecánica dinámica que se han presentado previamente.

6.11 ESPECTROSCOPIA DE TIEMPO DE ANIQUILACIÓN DE POSITRONES (PALS)

El comportamiento del decaimiento positrónico con la temperatura correspondiente al tiempo de vida τ_3 , asignado al orto-Positronio, para diferentes muestras curadas se muestra en la Figura 6.41. La incerteza de los valores de τ_3 no supera los 30 ps. Los datos muestran un comportamiento sigmoideal que es usualmente obtenido en polímeros analizados por PALS [Winberg y col. 2004; Bartoš y col. 2002; Srithawatpong y col. 1999]. En las curvas se pueden distinguir tres regiones: una región a baja temperatura y otra a alta temperatura en donde la variación de τ_3 con la temperatura es suave; y una zona intermedia en donde hay un aumento monótono de τ_3 . El cambio de τ_3 desde la región de baja temperatura a la intermedia corresponde a la transición vítrea que ocurre cuando se llega a la temperatura de transición vítrea, que denominaremos T_g^{PALS} . Luego de la región intermedia se observa una tendencia a un valor de saturación del valor de τ_3 a partir de la temperatura de saturación T_S . La reducción del crecimiento del valor de τ_3 a $T > T_S$ se atribuye al hecho de que el tiempo de relajación de las cadenas moleculares es comparable con el tiempo del decaimiento, en cuyo caso la técnica ya no es confiable para evaluar el tamaño de los huecos del volumen libre.

Los valores de las temperaturas de transición se determinan como los puntos de intersección entre las dos líneas de ajuste a cada lado. Los errores relativos en T_g^{PALS} debidos a incertezas en τ_3 son del orden del 8%.

Teniendo en cuenta las mezclas analizadas se puede obtener un valor promedio de temperatura de saturación en $T_S = 297.2 \pm 1.2\text{K}$ o $24.2 \pm 1.2^\circ\text{C}$. Es interesante analizar primero las curvas de los compuestos puros. En el caso del SBR la temperatura de transición vale $T_g^{PALS} \approx 220\text{K} = -53^\circ\text{C}$ y para el rango de temperaturas entre T_g^{PALS} y T_S los datos de los tiempos de decaimiento de la Figura 6.41 pudieron ser ajustados por una única línea recta. Para el compuesto de NR se obtuvo un valor de transición $T_g^{PALS} \approx 191\text{K}$ y a diferencia del compuesto puro de SBR, en el rango de temperaturas entre

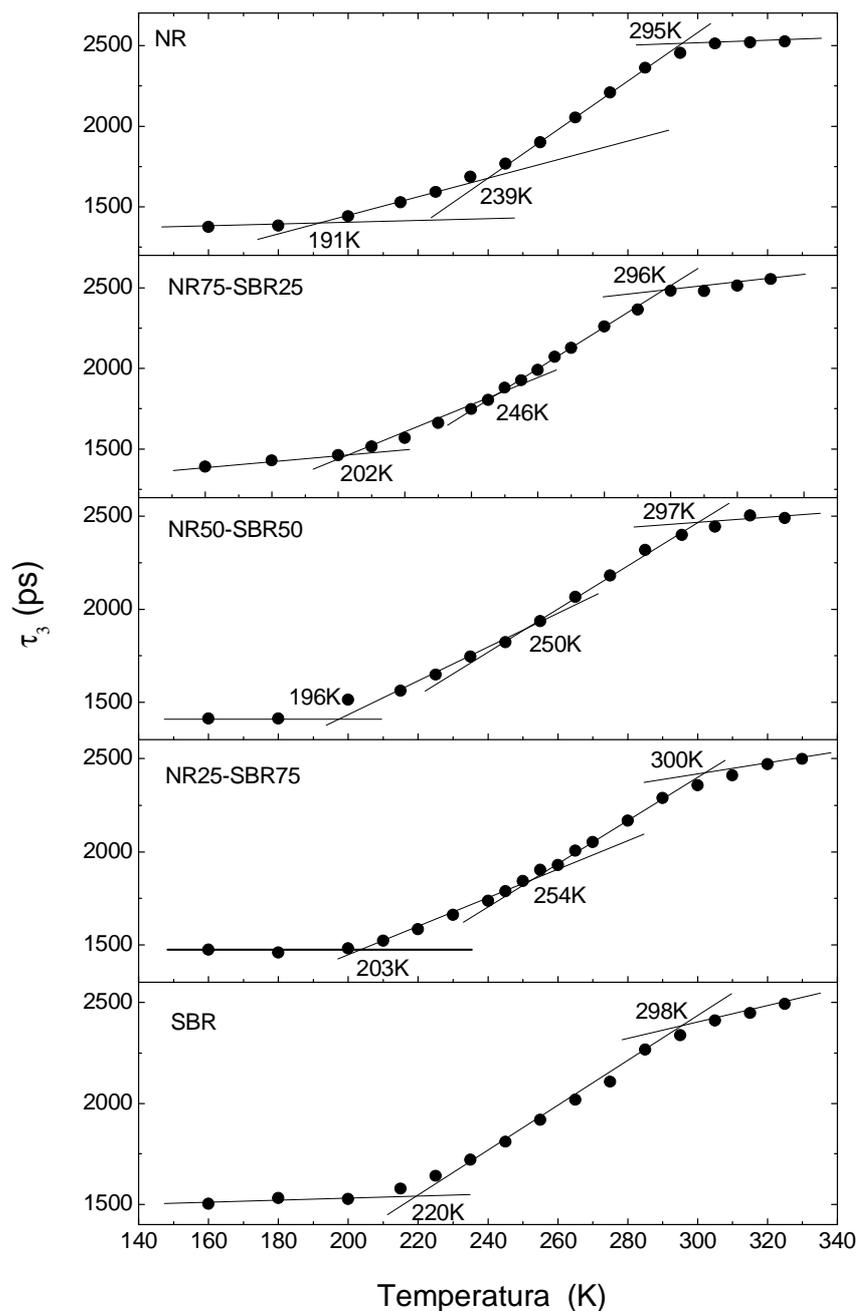


Figura 6.41: La mayor componente de los tiempos de decaimiento, τ_3 , en función de la temperatura para algunos compuestos preparados por la técnica de mezclado mecánico. En los cruces de las rectas se indican los valores de T_g^{PALS} , T_b y T_S (ver texto).

T_g^{PALS} y T_S los datos poseen un cambio de pendiente a una temperatura cercana a los 239K = -34°C. Éste comportamiento ha sido observado en otros polímeros [Peng y col. 1998, Srethawatpon y col. 1999, Bartoš y col. 2002] y su origen esta aún en debate [Winberg y col. 2004].

En las 3 mezclas NR-SBR analizadas también se observó el comportamiento de 2 pendientes en el rango entre T_g^{PALS} y T_S . Los valores de quiebre T_q y los de transición vítrea T_g^{PALS} se pueden observar en la Tabla 6.4. En ella se puede observar que la temperatura de quiebre T_q aumenta cuando la mezcla se hace rica en SBR. Bartoš y col. [Bartoš y col. 2002] analizan el comportamiento de los parámetros de la aniquilación positrónica (o-Ps) con la temperatura para una serie de moléculas y polímeros de estructura

Muestra	NR	NR75-SBR25	NR50-SBR50	NR25-SBR75	SBR
T_g^{PALS} [°C]	-82	-71	-77	-70	-53
T_q [°C]	-34	-27	-23	-19	-

Tabla 6.4: Valores de T_g^{PALS} y temperaturas de quiebre T_q obtenidos a partir de los ajustes lineales (ver texto) de la Figura 6.41.

simple, incluyendo el cis-poliisopreno, el cis-trans-1,4 polibutadieno, el poliisobutileno y el trans-1,4 policloropreno. Aunque el artículo hace foco principalmente en el cis-trans-1,4 polibutadieno los autores observan una clara conexión entre las temperaturas de quiebre T_q de los diferentes polímeros, proponiendo que sus valores se extienden desde $T_q \approx 1.2T_g^{PALS}$ a $T_q \approx 1.4T_g^{PALS}$. Los valores incluidos en la Tabla 1 se encuentran dentro de dicho rango. En particular para la muestra de NR se obtiene el valor 1.25 que es muy cercano al informado para el cis-poliisopreno en el citado artículo, que es 1.28.

Para explicar el comportamiento de τ_3 con la temperatura para las mezclas, como primera aproximación, se utilizó una ley de mezclas del tipo:

$$\tau_3^{Mezcla} = \phi_{NR} \tau_3^{NR} + \phi_{SBR} \tau_3^{SBR} \quad (6.10)$$

Donde ϕ_{NR} y ϕ_{SBR} indican la fracción en volumen de la fase NR y SBR respectivamente presente en la mezcla y τ_3^{NR} y τ_3^{SBR} corresponde al los tempos de decaimiento del o-Ps en las muestras puras de NR y SBR. Las curvas de τ_3 para los compuestos puros son la primera y la última de la Figura 6.41, y a partir de ellas y de la Ec. (6.10) se obtienen las curvas de modelización mediante la ley de mezclas de dicha ecuación. El resultado se presenta en la Figura 6.42 junto con los datos experimentales obtenidos.

Como puede observarse en las 3 mezclas analizadas los datos experimentales son ajustados satisfactoriamente con el modelo de ley de mezcla propuesto en la Ec. (6.10). Las leves diferencias observadas podrían atribuirse a la interfase que no fue considerada en el ajuste propuesto.

El volumen libre se define como:

$$V_f = N^l v_h \quad (6.11)$$

donde $v_h = v_3 = (4/3)\pi R^3$ con R el radio del hueco donde se aloja el Ps y N^l es la densidad de huecos.

El volumen específico V de la muestra se puede escribir como:

$$V = V_f + V_{oc} = N^l v_h + V_{oc} \quad (6.12)$$

donde V_{oc} es el volumen ocupado. La fracción de volumen libre por lo tanto es:

$$f = \frac{V_f}{V} = \frac{N^l v_h}{N^l v_h + V_{oc}} \quad (6.13)$$

Para obtener el volumen específico V se usa la ecuación de estado de los polímeros de Simha y Somcynsky [Simha y Somcynsky 1969] a presión atmosférica, y que puede aproximarse a través de una relación de escaleo universal para $T > T_g$ [Simha y col. 1973], quedando:

$$\ln \frac{V}{V^*} = a + b \left(\frac{T}{T^*} \right)^{3/2} \quad (6.14)$$

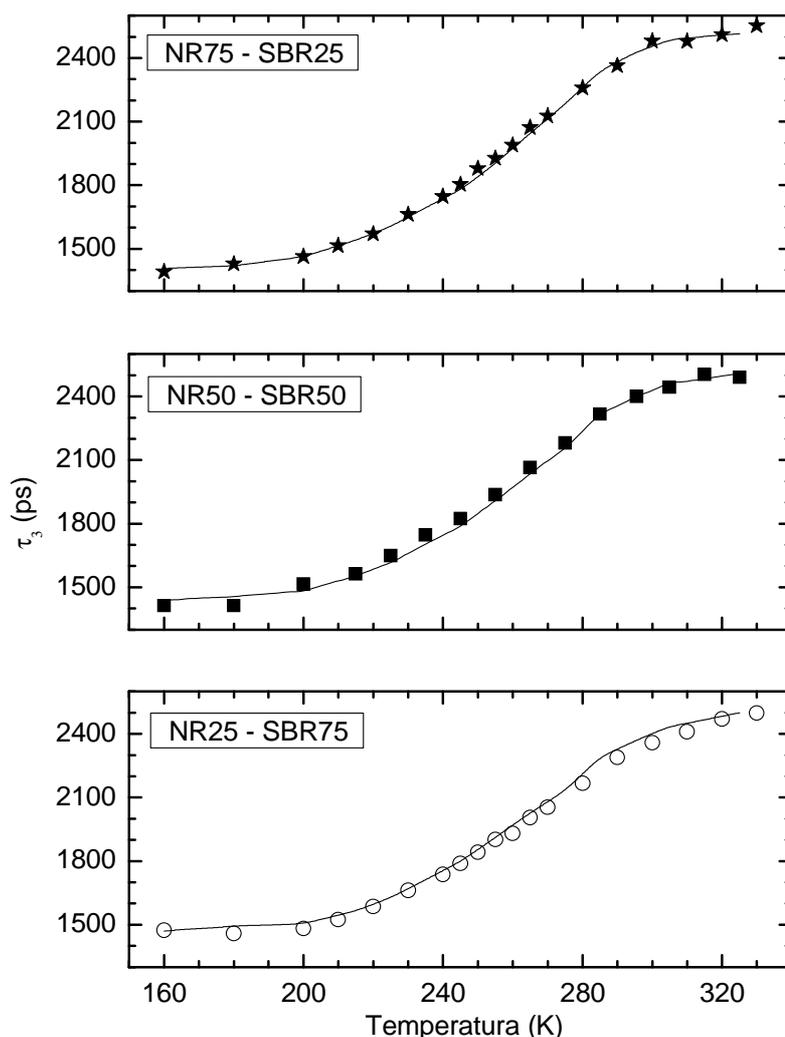


Figura 6.42: La mayor componente de los tiempos de decaimiento, τ_3 , en función de la temperatura para las mezclas elastoméricas analizadas. Comparación entre los puntos experimentales obtenidos y un ajuste mediante la ley de mezcla de la Ec. (6.10) que es representada por la línea sólida.

donde $a=-0.1033$ y $b=23.835$ son constantes universales, V^* y T^* son parámetros de escaleo que dependen de la estructura específica del polímero. Respecto al valor de V^* se puede considerar como buena la aproximación a $V^*=1,45V_w$ donde V_w es el volumen de Van der Waals que depende del material [Bondi 1968]. En el caso del SBR sin curar $V_w = 0.672 \text{ cm}^3/\text{g}$ [Salgueiro y col. 2004] entonces $V^* = 0.974 \text{ cm}^3/\text{g}^{-1}$. Para el NR resulta $V_w = 0.700 \text{ cm}^3/\text{g}$ [Bondi 1968], por lo tanto $V^* = 1.015 \text{ cm}^3/\text{g}$. Se asume que el valor de V_w varía en forma despreciable si las muestras son vulcanizadas [Dublek y col. 1998]. Para las mezclas de NR/SBR se calculó V_w y V^* de acuerdo a una ley de mezclas de los componentes puros. Finalmente el valor de T^* se define para cada muestra conociendo el volumen específico V a temperatura ambiente. En ese caso $V=1/\rho$ y $T=293\text{K}$. En la Tabla 6.5 se pueden observar los valores de V_w , V^* y T^* obtenidos para cada muestra. Entonces una vez obtenidos los parámetros de la Ec. 6.14 es posible calcular el volumen específico del polímero en función de la Temperatura, lo cual se puede observar en la Figura 6.42.

Para obtener N^l y V_{oc} se sigue el método usando por Srithawatpong y col. (1999). El mismo se basa en la Ec. (6.12) que implica que graficando el volumen específico V en función de v_h se puede obtener N^l de la pendiente y el V_{oc} de la ordenada al origen. En la Figura 6.44 se pueden observar dichos

Muestra	NR	NR75-SBR25	NR50-SBR50	NR25-SBR75	SBR
$V_w[\text{cm}^3/\text{g}]$	0.700	0.693	0.686	0.679	0.672
$V^*[\text{cm}^3/\text{g}]$	1.015	1.005	0.995	0.984	0.974
$T^*[\text{K}]$	9179	8887	8827	8688	8547

Tabla 6.5: Volumen de Van der Waals V_w , temperatura y volumen de escaleo T^* y V^* que son los parámetros necesarios para la Ec. (5).

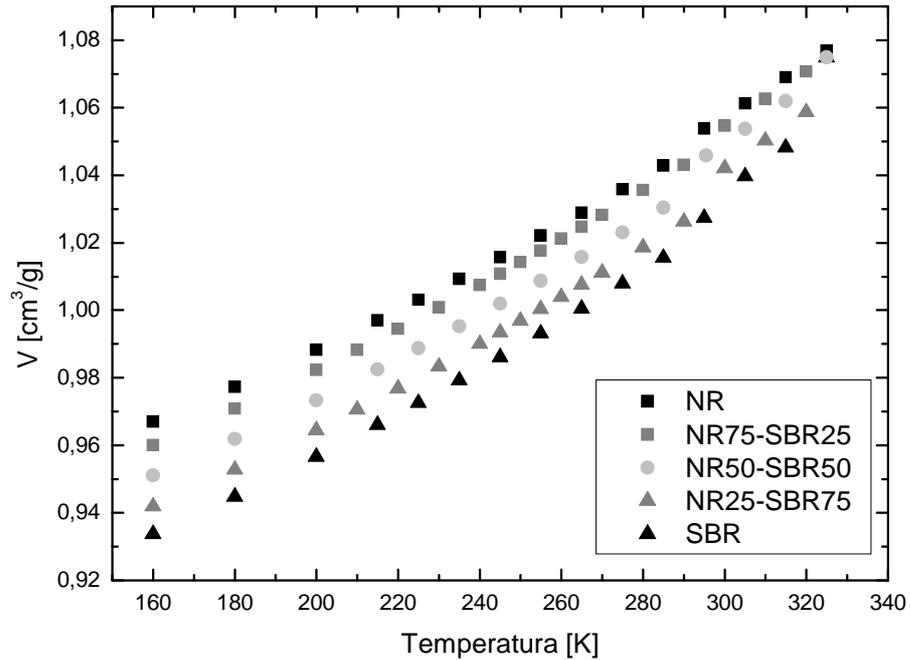


Figura 6.43: Volumen específico V en función de la Temperatura de acuerdo a la Ec. (6.14).

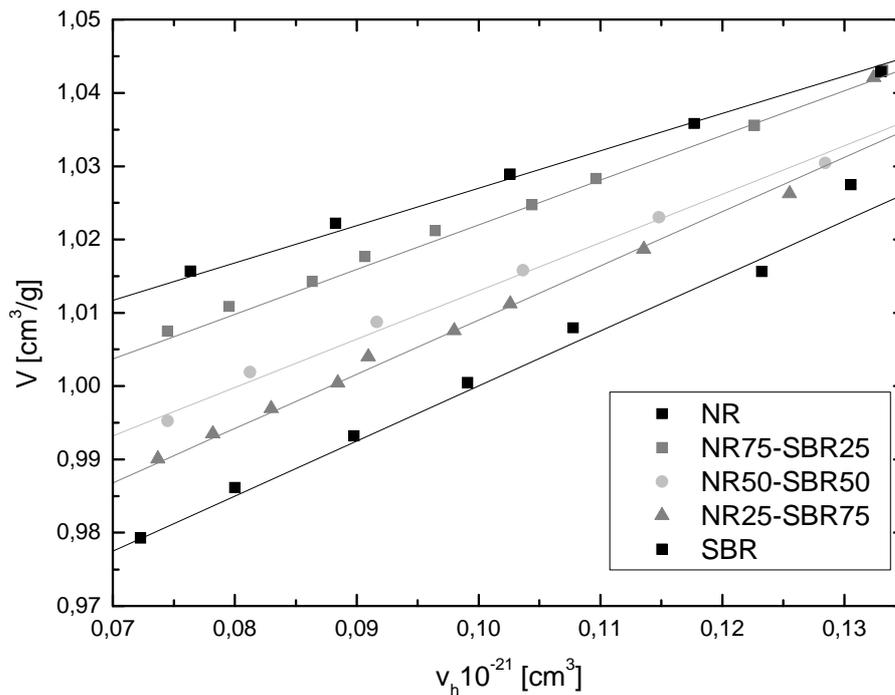


Figura 6.44: Volumen específico V en función del volumen de los huecos v_h . Las líneas continuas a un ajuste lineal según la Ec. (6.12).

Muestra	NR	NR75-SBR25	NR50-SBR50	NR25-SBR75	SBR
$N^f \times 10^{21} [\text{g}^{-1}]$	0.51	0.61	0.66	0.74	0.75
$V_{oc} [\text{cm}^3 \text{g}^{-1}]$	0.976	0.961	0.947	0.935	0.925
$\alpha_{r1} \times 10^{-4} [\text{K}^{-1}]$	6.4	6.6	6.3	6.9	6.1
$\alpha_{r2} \times 10^{-4} [\text{K}^{-1}]$	2.8	4.6	5.2	4.6	-
$\alpha_g \times 10^{-4} [\text{K}^{-1}]$	0.6	1.1	1.3	1.0	0.7

Tabla 6.6: Densidad de huecos N^f , volumen ocupado V_{oc} y coeficientes de expansión térmica del volumen libre en el estado elástico (α_{r1} , α_{r2}) y en el estado vítreo (α_g).

datos y el ajuste lineal realizado, mientras que en la Tabla 6.6 se encuentran los valores de N^f y de V_{oc} obtenidos para cada muestra.

Cuando se comparan los parámetros T^* , N^f y V_{oc} del compuesto de SBR con los reportados en un trabajo publicado previamente por [Salgueiro y col. 2004], donde se estudió caucho SBR de similar composición variando la cantidad de azufre, se puede observar que, entre las muestras vulcanizadas, que en éste trabajo: (i) poseen el valor de T^* más bajo; (ii) la densidad de huecos N^f es un 20% mayor y que (iii) el volumen ocupado V_{oc} aumenta a medida que disminuye la cantidad de azufre. Las diferencias observadas en los ítems (i) y (ii) pueden atribuirse a las diferentes estructuras de reticulación obtenidas con al variar el contenido de los agentes de vulcanización [Marzocca y Mansilla 2007].

Por otro lado se puede analizar los diferentes valores de los 3 parámetros obtenidos con la composición de la muestra. Ocurre que los valores de T^* y V_{oc} aumentan en forma lineal a mayor presencia de caucho NR en la mezcla. El valor de la densidad de huecos N^f aumenta en forma suave a mayor cantidad de SBR, lo cual concuerda con las mediciones de hinchamiento en tolueno a temperatura ambiente. En dicho estudio se observa que la fracción de polímero en el máximo grado de hinchamiento v_{2m} es menor a medida que se aumenta la cantidad de SBR, o sea, el hinchamiento es mayor debido a que la densidad de huecos crece con la presencia de SBR.

Con los parámetros determinados y a partir de la Ec.(6.13) es posible obtener la fracción el volumen libre a cada temperatura para cada compuesto. Los datos obtenidos pueden observarse en la Figura 6.45.

Por último se estimó el valor del coeficiente de expansión térmica del volumen libre, $\alpha = df/dT$. Debido a que la fracción de volumen f en función de la temperatura no es una relación lineal, para estimar la derivada los datos se ajustaron a rectas por rangos de temperaturas, definiéndose así estados elásticos (α_{r1} y α_{r2}) y un estado vítreo (α_g). En la Figura 6.45 pueden verse dichas rectas para los compuestos puros y sus pendientes representan el coeficiente de expansión térmica. Los valores obtenidos se encuentran en la Tabla 6.6 y en la Figura 6.46 se los grafica en función del contenido de SBR en la muestra.

Respecto al valor del coeficiente de expansión térmica para la muestra pura de caucho SBR se observa que si se tienen en cuenta los reportados por [Salgueiro y col. 2004] que el correspondiente a la fase elástica α_r aumenta al disminuir la cantidad de azufre en la composición. En el caso de los

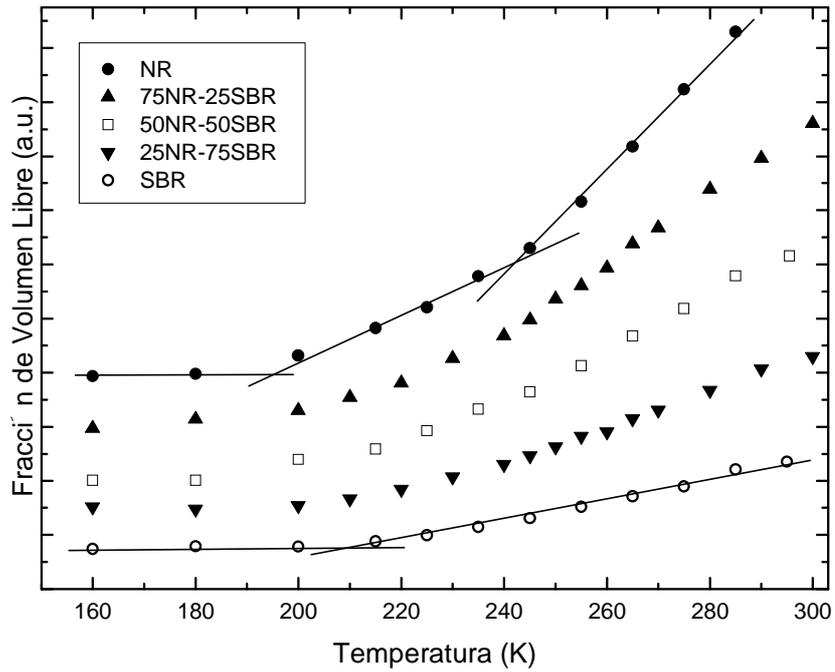


Figura 6.45: Fracción de volumen libre f en función de la temperatura. La escala vertical es en unidades arbitrarias a efecto de comparar las pendientes de cada compuesto.

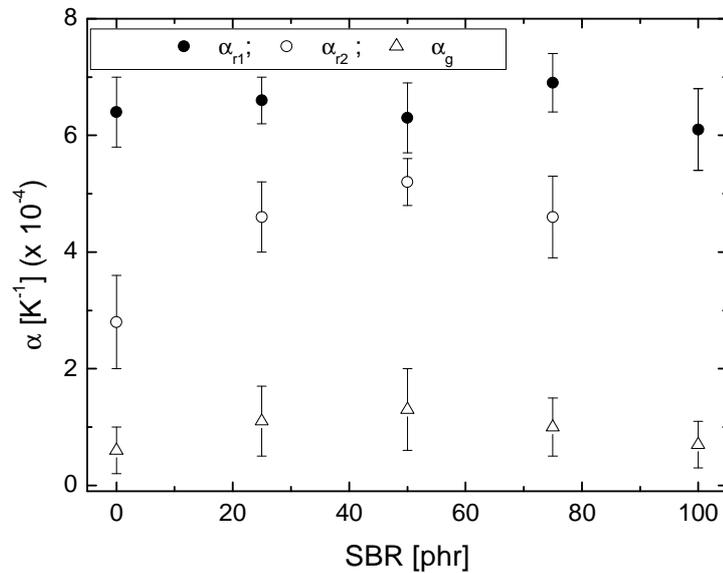


Figura 6.46: Coeficiente de expansión térmica del volumen libre en función del contenido de SBR en la muestra.

coeficientes para la fase vítrea no se observa una dependencia clara del parámetro con la cantidad de reticulante.

Por otro lado al observar los valores de α_{r1} y α_{r2} de las diferentes mezclas se puede concluir que:

- (a) Los valores de α_{r1} correspondientes a la primer fase elástica (única en el caso del caucho SBR) son similares, un valor constante si se tiene en cuenta la incerteza experimental. Lo mismo ocurre para los valores de α_{r2} .

(b) Como era de esperar de las curvas de τ_3 en función del contenido de NR (Figura 6.40) para el caso de la muestra pura de SBR se encuentra que existe un único estado elástico α_{r1} . El estado elástico α_{r2} no se presenta en el SBR puro, sí en las otras muestras. Además en las mezclas NR-SBR el valor de α_{r2} puede considerarse constante si se tienen en cuenta las incertezas, y hay una disminución importante para la muestra pura de NR.

6.11 REFERENCIAS

Akiba, M.; Hashim, A.S. "Vulcanization and crosslinking in elastomers" *Progress in Polymer Science* 22 (1997) 475.

Allegria, A.; Colmenero, J.; Ngai, K.L. y Roland, C.M. "Observation of the component dynamics in a miscible polymer blend by dielectric and mechanical spectroscopies" *Macromolecules* 27 (1994) 4486.

Arrillaga, A.; Zaldua, A.M.; Atxurra, R.M. y Farid, A.S. "Techniques used for determining cure kinetics of rubber compounds" *Europ Polym J* 43 (2007) 4783.

Bartoš, J.; Šauša, O.; Bandzuch, P.; Zrubcová, J.; Krištiak, J. "Free volumen factor in supercooled liquid dynamics" *J. Non-Cryst. Solids* 307-310 (2002) 417.

Bondi, B.B. – *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*, John Wiley & Sons, New York, 1968.

Cervený, S. y Marzocca, A.J. "Analysis of the Variation of Molecular Parameters of Natural Rubber during Vulcanization in Conformational Tube Model. II. Influence of Sulfur/Accelerator Ratio" *J. Appl. Polym. Sci.* 74 (1999) 2747.

Cervený, S. y Marzocca, A.J. "Analysis of variation of molecular parameters of natural rubber during vulcanization in conformational tube model" *J. Appl. Polym. Sci.* 66 (1997) 1085.

Chapman, A.V. y Tinker, A.J. "Vulcanization of blends – Crosslink distribution and its effect on properties" *Kautschuk und Gummi Kunststoffe* 56 (2003) 533.

Chenal, J.; Chazeau, L.; Guy, L.; Bomal, Y. y Gauthier, C. "Molecular weight between physical entanglements in natural rubber: A critical parameter during strain-induced crystallization" *Polymer* 48 (2007) 1042.

Chough, S.H. y Chang, D.H. "Kinetics of Sulfur Vulcanization of NR, BR, SBR, and Their Blends Using a Rheometer and DSC" *J. Appl. Polymer Sci.* 61 (1996) 449.

Ding, R. y Leonov, I. "A Kinetic Model for Sulfur Accelerated Vulcanization of a Natural Rubber Compound" *J. Appl. Polymer Sci.* 61 (1996) 455.

Dublek, G.; Stejny, J.; Alam, M.A. "Effect of Cross-Linking on the Free-Volume Properties of Diethylene Glycol Bis(allyl carbonate) Polymer Networks: A Positron Annihilation Lifetime Study" *Macromolecules* 31 (1998) 4574.

Edge, M.; Allen, N.S.; Gonzalez-Sanchez, R.; Liauw, C.M.; Read, S.J. y Whitehouse, R.B. "The influence of cure and carbon black on the high temperature oxidation of natural rubber. I. Correlation of physico-chemical changes" *Polym. Degrad. Stab.* 64 (1999) 197.

- Fan, R.L.; Ahang, Y.; Huang, C.; Gong, P. y Zhang, Y. "Simulation and verification for sulphur accelerated vulcanization of gum natural rubber compound" *Rubber Chem Technol* 75 (2002) 287.
- Fernández-Barridi, M.H.; González, N.; Mugica, A. y Bernicot, C. "Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR" *Thermochim. Acta* 444 (2006) 65.
- Ferry, J.D. "Viscoelastic properties of polymers" 3ra. Edición. John Wiley & Sons (1980). Pág. 330.
- Ghilarducci, A.; Cervený, S.; Salva, H.; Matteo, C.L. y Marzocca, A.J. "Influence of the blend composition in the internal friction of NR/SBR compounds" *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 54 (2001) 382.
- Ghilarducci, A.; Salva, H. y Marzocca, A.J. "About the activation energies of the main and secondary relaxations in cured styrene butadiene rubber"; *J Appl Polym Sci* 113 (2009) 2361.
- Groves, S.A. "Crosslink Density Distributions in NR/BR Blends: Effect of Cure Temperature and Time" *Rubber Chem Technol* 71 (1998) 958.
- Gunasekaran, S.; Natarajan, R.K. y Kala, A. "FTIR spectra and mechanical strength análisis of some selected rubber derivatives" *Spectrochim. Acta Part A* 68 (2007) 323.
- Halley, P.J. y Mackay, M.E. "Chemorheology of thermosets" *Polym Eng Sci* 36(5) (1996) 593.
- Han, I.S.; Chung, C.B. y Lee, J.W. "Optimal curing of rubber compounds with reversion type cure behaviour" *Rubber Chem Technol* 73(1) (2000) 101.
- Heinrich, G. "The dynamic of tyre tread compounds and their relationship to wet skid behavior" *Progr. Colloid Polym. Sci.* 90 (1992) 16.
- Hourston, D.J. y Song, M. "Quantitative Characterization of Interfaces in Rubber-Rubber Blends by Means of Modulated-Temperature DSC" *J Appl Polym Sci* 76 (2000) 1791.
- Isayev, A.I. y Deng, J.S. "Non isothermal vulcanisation of rubber compounds" *Rubber Chem Technol* 61(2) (1988) 340.
- Kamal, M.R. y Sourour, S. "Kinetics and Thermal Characterization of Thermoset Cure" *Polym. Eng. Sci* 13 (1973) 59.
- Lee, Y.S.; Lee, W.; Cho, S.; Kim, I. y Ha., C. "Quantitative análisis of unknown compositions in ternary polymer blends: A model study on NR/SBR/BR system" *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 78 (2007) 85.
- Loo, C.T. "High temperature vulcanization of elastomers: 3. Network structure of efficiently vulcanized natural rubber mixes" *Polymer* 15 (1974) 729.
- Mallon, P.E. y McGill, W.J. "Polyisoprene, Poly(styrene-cobutadiene), and Their Blends. Part II. Vulcanization Reactions with 2-Bisbenzothiazole-2,2'-Disulfide/Sulfur" *J Appl Polym Sci* 74 (1999) 1264.
- Mansilla, M.A. Tesis de Licenciatura en Ciencias Físicas (2007).
- Mansilla, M.A. y Marzocca, A.J. "About the cure kinetics in Natural Rubber/Styrene Butadiene Rubber blends at 433 K" *Physica B* (2011) en prensa. *Actas del Congreso Internacional "At the Frontiers of Condensed Matter V"*.
- Mark, J.E. Editor "Physical Properties of Polymer Handbook" Springer (2007) 305.

- Marzocca, A.J., Matteo, C.L., Gonzalez, J.J. y Raimondo, R.B. "Analysis of the monomeric friction coefficient of elastomers by means of dynamic mechanical properties" *J. de Physique IV* 6 (1996)583.
- Marzocca, A.J. y Goyanes, S. "An analysis of the influence of the accelerator/sulfur ratio in the cure reaction and the Uniaxial stress-strain behavior of SBR" *J. Appl. Polym. Sci.* 91 (2004) 2601.
- Marzocca, A.J.; Steren, C.A.; Raimondo, R.B.; Cervený, S. "Influence of the cure level on the monomeric friction coefficient of natural rubber vulcanizates" *Polym Int* 56 (2004) 646.
- Marzocca, A.J. y Mansilla, M.A. "Analysis of Network Structure Formed in Styrene-Butadiene Rubber Cured with Sulfur/TBBS System" *J. Appl. Polym. Sci.* 103 (2007)1105.
- McCrum, N.G.; Buckley, C.P. y Buchnall, C.B. "Principles of polymer engineering" first ed., Oxford University Press, New York, 1988.
- Nguyen, T.-Q.; Martini, I.B.; Liu, J. y Schwartz, B.J. "Controlling Interchain Interactions in Conjugated Polymers: The Effects of Chain Morphology on Exciton-Exciton Annihilation and Aggregation in MEH-PPV Films" *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 237.
- Moldovan, Z.; Ionescu, F.; Litescu, S.; Vasilescu, I. y Radu, G.L. "Characterization of some microstructured polymer blends by mechanical tests and ATR-FTIR spectrometry" *J. Appl. Sci.* 8 (2008) 86.
- Morand, J.L. "Oxidation of poly(isoprene)" *Rubber Chem. Technol.* 47 (1974) 1094.
- Morand, J.L. "Chain scission in the oxidation of polyisoprene" *Rubber Chem. Technol.* 50 (1977) 373.
- Ngai, K.L. y Roland, C.M. "Intermolecular cooperativity and the temperature dependence of segmental relaxation in semicrystalline polymers" *Macromolecules* 26 (1993) 2688.
- Noda, I.; Dowrey, A.E.; Haynes, J.L. y Marcott, C. "Physical Properties of Polymer Handbook", Editor J.E. Mark. 2007, Ed. Springer. 395.
- Peng, Z.L.; Olson, B.G.; Srithawatpong, R.; McGerwey, J.D.; Jamieson, A.M., H. Ishida; Meier, T.M.; Halasa, A.F. "Study of Free Volume in High-Vinyl Polybutadiene/cis-Poyisoprene Blends Using Positron Annihilation Spectroscopy" *J. Polym. Sci. B* 36 (1998) 861.
- Salgueiro, W.; Marzocca, A.J.; Somoza, A.; Consolati, G.; Cervený, S.; Quasso, F.; Goyanes, S. "Dependence of the network structure of cured styrene butadiene rubber on the sulphur content" *Polymer* 45 (2004) 6037.
- Salgueiro, W.; Somoza, A.; Torriani, I.L.; Marzocca, A.J. "Cure Temperature Influence on Natural Rubber – A Small Angle X-ray Scattering Study" *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 45 (2007) 2966.
- Salgueiro, W.; Somoza, A.; Marzocca, A.J.; Torriani, I.; Mansilla, M.A. "A SAXS and Swelling Study of Cured Natural Rubber/Styrene-Butadiene Rubber Blends" *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 47 (2009) 2320.
- Schwarzl, F.R. y Zahradnik, F. "The time temperature position of the glass-rubber transition of amorphous polymers and the free volume" *Rheol. Acta* 19 (1980) 137.
- Simha, R.; Somcynsky, T. "On the Statistical Thermodynamics of Spherical and Chain Molecule Fluids" *Macromolecules* 2 (1969) 342.

Simha, R.; Wilson, P.S.; Olabisi, O. "Thermal Expansion of Amorphous Polymers at Atmospheric Pressure. II. Theoretical Considerations" *Kolloid-Z Z Polym* 251 (1973) 402.

Srithawatpong, R.; Peng, Z.L.; Olson, B.G.; Jamieson, A.M.; Simha, R.; McGerwey, J.D.; Maier, T.M.; Halasa, A.F.; Ishida, H. "Positron Annihilation Lifetime Studies of Changes in Free Volume on Cross-Linking Cis-Polyisoprene, High-Vinyl Polybutadiene, and their Miscible Blends" *J. Polym. Sci. B* 37 (1999) 2754.

Stair, R. y Coblenz, W.W. "Investigations of infra-red spectra" *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 15, 295 (1935).

Strobl, G. "The Physics of Polymer" Springer (2007).

Tinker, A.J. "Distribution of crosslinks in vulcanized blends" *Rubber Chem. Technol.* 68 (1995) 461.

Toki, S.; Burger, C.; Hsiao, B.S.; Amnuaypornsi, S.; Sakdapipanich, J. y Tanaka, Y. "Multi-Scaled microstructures in natural rubber characterized by Synchrotron X-Ray Scattering and Optical Microscopy" *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 46 (2008) 2456.

Wang, C.-C.; Gao, Y.; Shreve, A.P.; Zhong, C.; Wang, L.; Mudalige, K.; Wang, H.-L. y Cotlet, M. "Thermochromism of a Poly(phenylene vinylene): Untangling the Roles of Polymer Aggregate and Chain Conformation" *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 16110.

Winberg, P.; Eldrup, M.; Maurer, F.H.J. "Nanoscopic properties of silica filled polydimethylsiloxane by means of positron annihilation lifetime spectroscopy" *Polymer* 45 (2004) 8253.

CAPITULO 7 - CONCLUSIONES

En este trabajo de hemos discutido como la estructura obtenida durante el proceso de preparación de mezclas vulcanizadas de caucho natural (NR) y caucho estireno butadieno (SBR) tiene una marcada influencia en algunas propiedades físicas analizadas.

En particular los estudios se centraron en mezclas fabricadas a escala de laboratorio, donde se prepararon mezclas con distinta composición, tomando como variable la cantidad de cada unos de los elastómeros (NR y SBR) en la formulación.

Las mezclas NR/SBR pertenecen al conjunto de mezclas elastoméricas heterogéneas de cauchos no polares insaturados. Son mezclas que cuando se las combina con una carga reforzante, por ejemplo negro de humo o sílice, son de amplia aplicación tecnológica estando vulcanizadas, principalmente como componentes en neumáticos. Estos compuestos son muy requeridos porque mejoran y/o optimizan las propiedades mecánicas y térmicas de los elastómeros constituyentes (no en condición de mezcla), muchas veces a un costo de fabricación menor. Estas condiciones los hacen muy atractivos para su uso industrial.

Hemos analizado mezclas de NR/SBR no cargadas con la finalidad de estudiar en esta tesis el comportamiento de la matriz elastomérica, dejando para trabajos posteriores, el análisis de los compuestos reforzados.

Desde el punto de vista del proceso de mezclado, nos interesó estudiar como el método de preparación influye en la microestructura de los compuestos y por lo tanto en las propiedades físicas. Por ese motivo comparamos en muchos pasajes de esta tesis, un método basado en mezclado mecánico realizado en molino de laboratorio con otro desarrollado expresamente en este trabajo como es el mezclado a partir de soluciones de los elastómeros constituyentes en un solvente adecuado.

Dentro de este esquema, el estudio abarcó compuestos utilizando un sistema de cura basado en azufre y acelerante TBBS, que es un sistema muy interesante desde el punto de vista tecnológica ya que el acelerante TBBS presenta un interesante tiempo de inducción o retardo que lo hace atractivo cuanto los compuestos deben someterse a procesos de conformado (por ejemplo extrusión o calandrado) donde se pueden alcanzar temperaturas cercanas a los 100°C y no debe dispararse la reacción vulcanización.

Las mezclas preparadas se vulcanizaron a 160°C por ser una temperatura muy utilizada en procesos tecnológicos de elastómeros y mezclas elastoméricas. Como tiempos de cura se emplearon aquellos en los cuales se maximizaba la respuesta en toque de la curva reométrica a la temperatura de cura, metodología utilizada normalmente en los trabajos que estudian este tipo de materiales.

Si bien esta investigación puede ser considerada interesante desde el punto de vista tecnológico, nuestro trabajo apuntó a dilucidar algunos aspectos básicos del comportamiento mecánico y térmico de los compuestos NR/SBR vulcanizados y su relación con la microestructura obtenida.

Se pudo analizar la cinética de cura de los compuestos estudiados utilizando el formalismo de Kamal-Sourour, lo que permitió obtener la dependencia de los parámetros cinéticos, orden de reacción y velocidad de reacción, con la composición y el método de preparación. Se comprobó en particular el aumento de ambos parámetros a medida que la mezcla se hace rica en caucho natural. En particular se

estableció que una ley de mezclas puede describir correctamente la velocidad de reacción a partir de las velocidades de reacción de los componentes puros. También se estableció que la velocidad de reacción es mayor si los compuestos son preparados por el método de solución.

Mediante el estudio de la morfología, a través de microscopía se pudo comprobar lo heterogéneo de las mezclas, en donde cada dominio o fase (NR y SBR) son relevados. Es interesante mencionar la influencia de la viscosidad de cada una de las fases en la morfología final de la mezcla. Esto en particular se hizo evidente en el caso de la preparación de mezclas por solución, ya que la viscosidad inicial de cada solución elastomérica condiciona la morfología lograda. Este paso previo sirvió para seleccionar el valor de la viscosidad de la solución de cada compuesto a partir de donde se fabricaron las mezclas que posteriormente fueron vulcanizadas.

Los estudios realizados por microscopía de transmisión TEM abarcaron mezclas vulcanizadas preparadas por los dos métodos: mecánico en molino de laboratorio y solución. En ambos casos se pudo revelar con precisión la microestructura de fases formada, observándose que la interfase entre las mismas es más difusa en el caso de las mezclas preparadas por solución y también más interpenetrada.

En el caso de las observaciones efectuadas por microscopía de barrido SEM el objetivo a dilucidar fue si, previo a un tratamiento químico adecuado que disuelva la estructura del SBR no reticulada por encontrarse subvulcanizada, se podía evidenciar un gradiente de estado de cura de las fases o interfase. En el caso de las mezclas preparadas mecánicamente se detectó claramente que la fase pobremente vulcanizada (el SBR en las mezclas ricas en NR) es disuelta y este efecto se aminora a medida que el compuesto se enriquece en SBR. Esto se debe a que los tiempos de cura para alcanzar el t_{100} del compuesto crecen a medida que aumenta la presencia de SBR en las mezclas. Cuando las mezclas se fabricaron por el método de solución no se detectó una subvulcanización de la fase SBR que implique una disolución de la misma al realizar el tratamiento en éter de petróleo. Este resultado estaría indicando una posible interdifusión más acentuada de las fases NR y SBR.

El proceso de mezclado previa disolución en solvente de los elastómeros constituyentes de las mezclas lleva a una disminución de la viscosidad, debido a un desenredado de las cadenas de polímero, lo que produce una disminución de los nudos topológicos (*entanglements*) presentes. En los ensayos reométricos, la diferencia entre el torque máximo y mínimo es un indicador de la densidad de entrecruzamientos y *entanglements* presentes en el compuesto elastomérico vulcanizado. Por lo tanto es de esperar una disminución de este parámetro cuando se tienen menos *entanglements* en la estructura. Este resultado fue comprobado y además asociado con la medición de densidad de entrecruzamientos (*crosslinks*) estimada a través de las mediciones de hinchamiento en solvente dentro del formalismo de Flory-Rehner. Cabe destacar que mediante esta metodología tampoco se puede discernir la contribución debida a los *crosslinks* o a los *entanglements*. Por lo tanto estamos mirando una distribución total de entrecruzamientos promedio. Lo que sí se puede afirmar es que en los compuestos puros, la densidad de entrecruzamientos es netamente menor en el caso de NR en las mezclas preparadas por solución respecto de las fabricadas mecánicamente, lo que indica que el proceso de doble dilución del NR en tolueno disminuye notablemente la presencia de *entanglements*. Este efecto también se nota en los compuestos vulcanizados cuando son ricos en NR.

Mediante espectroscopía mecánica dinámica (DMA) se evaluó la fricción interna o tangente de pérdida ($\tan \delta$) en función de la frecuencia y la temperatura. En este trabajo se midieron todas las

muestras preparadas por el método de mezclado en solución. Se comprobó la inmiscibilidad de los compuestos vulcanizados mediante la detección de dos temperaturas de transición vítrea, cada una asociada a una de las fases (NR y SBR), pues se observan dos picos en los valores de $\tan \delta$. Cuando las mezclas son ricas en SBR se logra distinguir claramente la dos T_g . Esto ya no es posible cuando tenemos NR mayor a 50 phr en la formulación, posiblemente por enmascaramiento del pico de SBR ya que se corre a bajas temperaturas debido a su subvulcanización en estas mezclas. Es interesante notar que los valores de T_g asociados al SBR disminuyen a medida que esta fase es más pobre en la mezcla. En el caso de la T_g asociada al NR, para las mezclas con menos contenido del mismo su T_g aumenta. Los valores más próximos de T_g de ambas fases se dan en la mezcla NR50/SBR50 donde la morfología es prácticamente co-continua.

Las curvas de propiedades dinámicas fueron analizadas mediante una variante discreta del modelo KMF considerando unos pocos tiempos de relajación. En particular se ajustaron las curvas de los elastómeros puros vulcanizados en el entorno de la temperatura de transición vítrea. De esta forma, se pudo evaluar el coeficiente de fricción monomérico con resultados parecidos a los reportados en la literatura. En cuanto a las mezclas solo fue posible ajustar las dos mezclas NR70/SBR30 y NR80/SBR20 caracterizadas en mediciones isotérmicas. Queda pendiente el resto para un trabajo posterior.

También a partir de un análisis más simplificado, utilizando una metodología que considera que la fricción interna está gobernada por un único pico de Debye (o un tiempo de relajación) se estimó la energía de activación aparente del proceso de relajación alfa (transición vítrea) de los compuestos puros y algunas de sus mezclas. Se obtuvo que la energía de activación es cercana a la obtenida en otros estudio en mezclas y elastómeros de la misma especie y que disminuye a medida que la misma se enriquece en NR.

Es interesante destacar que en el caso de los compuestos puros se aplicó el formalismo de William, Landel y Ferry (WLF) para encontrar los parámetros c_1 y c_2 (de la ecuación de $\log a_T$ conocida como WLF) que se utilizan para ajustar la traslación de las curvas de modulo dinámico en función de la frecuencia parametrizados en la temperatura a fin de construir una curva maestra a una temperatura de referencia. Tanto para el NR como para el SBR se utilizó como temperatura de referencia una cercana a la T_g de esos elastómeros. A partir de los parámetros c_1 y c_2 fue posible estimar la fracción de volumen libre f y el coeficiente de expansión α presente en el polímero a esa temperatura. Los valores obtenidos están dentro de lo esperado de acuerdo con la literatura y los obtenidos mediante PALS.

Las mediciones realizadas utilizando calorimetría diferencial de barrido DSC, complementan las realizadas a través de espectroscopía mecánica dinámica DMA. Se obtuvo que la temperatura de transición vítrea de cada fase depende de la composición de la mezcla y se pudo inferir que durante el proceso de vulcanización se produce una migración de curativos de la fase SBR a la fase NR. Utilizando lo que hemos llamado una mezcla física de los dos caucho en partes iguales, se analizó el comportamiento del flujo comparándolos con la mezcla NR50/SBR50. Como resultado fue posible concluir que para explicar las diferencias observadas es necesario considerar la inclusión de la interfase presente entre ambos elastómeros como una zona con diferente estructura de red de la de las fases individuales. Esto se corrobora con las observaciones de SEM y TEM previamente discutidas.

Durante el transcurso de esta tesis también hemos realizado estudios, utilizando la técnica de dispersión de rayos X de bajo ángulo SAXS y de espectroscopia de aniquilación de positrones PALS, en los compuestos preparados por mezclado mecánico en molino de laboratorio. Las evidencias obtenidas de una migración de curativos de la fase SBR a la fase NR que se mencionan en la literatura y que también hemos comprobado en este trabajo, fueron asociadas al corrimiento del vector de *scattering* q_{max} en las experiencias de SAXS a medida que cambia el contenido de SBR en la mezcla. Se nota que q_{max} disminuye al aumentar la cantidad de SBR en la formulación del compuesto vulcanizado lo que es atribuible a la migración de curativos. Este cambio también podría estar asociado al tipo de *crosslinks* desarrollado en la capa interfacial debido a la diferencia de nivel de cura que se obtendría en esa zona producto de la migración de curativos del SBR al NR.

Los estudios realizados mediante PALS llevan a interesantes conclusiones. La conducta presentada por el tiempo de vida media más largo del decaimiento positrónico, τ_3 , no permite identificar las temperaturas de transición vítrea de ambas fases como si se logra en algunos casos en los ensayos de DMA y DSC. Sin embargo es importante decir que en el rango de temperaturas entre la temperatura de transición vítrea detectada T_g^{PALS} y la temperatura de saturación T_S los datos de vida media pueden ser ajustados en el caso del SBR por una relación lineal con la temperatura de ensayo, mientras que en el NR se detecta un cambio de pendiente a una temperatura T_b . En las mezclas también se observa este cambio de pendiente. Se pudo detectar que T_b aumenta a medida que se enriquece el compuesto en SBR y que T_b es mayor que T_g^{PALS} (SBR) lo que significa que a la temperatura T_b tanto la fase NR como la SBR se encuentran en la zona elástica o en la de transición (desde el punto de vista térmico).

En las mezclas, τ_3 se pudo ajustar satisfactoriamente usando una ley de mezcla con los τ_3 de los componentes puros y las pequeñas desviaciones detectadas entre el ajuste y los datos experimentales pueden atribuirse a la presencia de la interfase desarrollada entre ambas fases elastoméricas.

Se pudo estimar la densidad de nanohuecos N^f y el volumen ocupado V_{occ} en cada compuesto, siendo que el primer parámetro aumenta monótonamente con el aumento de SBR en la mezcla y el segundo disminuye. Esto es atribuible a la estructura de red formada durante el proceso de vulcanización en cada caso.

Finalmente fueron calculados los coeficientes de expansión térmica del volumen libre en las regiones vítreas y de transición para distintas mezclas vulcanizadas. Las diferencias encontradas se pueden asociar no solamente a la variación con la composición de cada mezcla sino a una diferente densidad de entrecruzamientos y a la interfase desarrollada. Creemos que en esta línea se abre una interesante línea de trabajo para continuar el camino iniciado por estas investigaciones.

Publicaciones Logradas

Parte de los resultados obtenidos en el presente trabajo de Tesis han llevado a la publicación de los siguientes artículos con referato:

- *Alpha (vitrea) transition in vulcanized NR/SBR blends prepared by mechanical and solution mixing*, M.A. **Mansilla**, A. Ghilarducci, H. Salva y A.J. Marzocca. *Solid State Phenomena* 184 (2012) 405-410. Actas del Congreso Internacional “16th International Conference on Internal Friction and Mechanical Spectroscopy”.
- *A study about the structure of vulcanized natural rubber/styrene butadiene rubber and the glass transition behavior*, M.A. **Mansilla**, L. Silva, W. Salgueiro, A.J. Marzocca y A.Somoza. *Journal of Applied Polymer Science* (2012) en prensa.
- *About the cure kinetics in Natural Rubber/Styrene Butadiene Rubber blends at 433 K*, M.A. **Mansilla** y A.J. Marzocca. *Physica B* (2011) en prensa. Actas del Congreso Internacional “At the Frontiers of Condensed Matter V”.
- *Temperature dependence on free volume in cured natural rubber and styrene-butadiene rubber blends*, W. Salgueiro, A. Somoza, L. Silva, G. Consolati, F. Quasso, M.A. **Mansilla** y A.J. Marzocca. *Phys. Rev. E* 83 (2011) 0518051-0518058.
- *A SAXS and swelling study of cured natural rubber/styrene butadiene rubber blends*. W. Salgueiro, A. Somoza, A.J. Marzocca, I. Torriani y M.A. **Mansilla**, *J.Polymer Sci. B.* 47 (2009) 2320-2327.

APENDICE

A.1) Planos de placas para vulcanizar

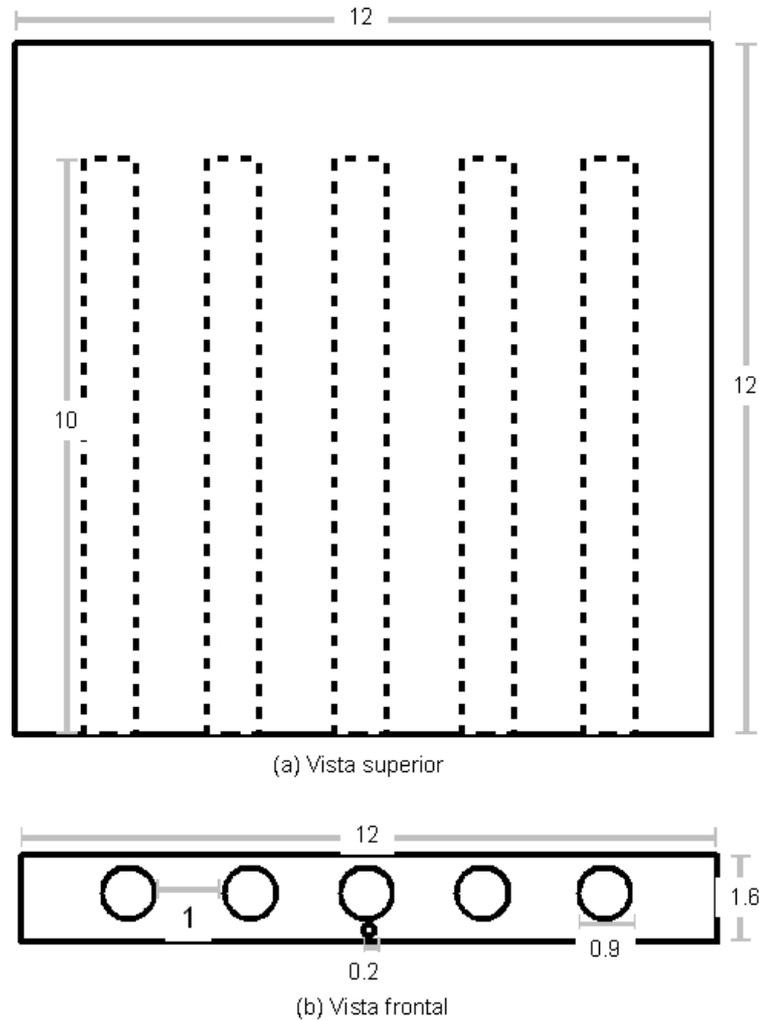


Figura A.1: Plano de placa calefactora para el dispositivo de vulcanización. Dimensiones en centímetros. (a) Vista superior. (b) Vista frontal.

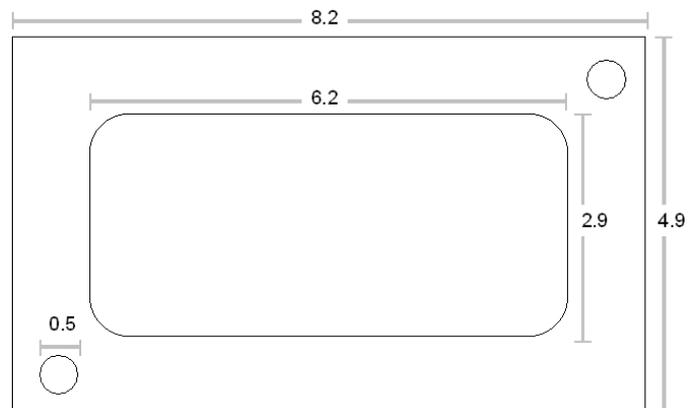


Figura A.2: Plano de pieza inferior del molde para la vulcanización de muestras. Dimensiones en centímetros.

A.2) Cálculo del tiempo equivalente t_{equiv} de vulcanización.

Los tiempos $t_{100\%}$ estimados por ensayo geométrico corresponden a condiciones isotérmicas a temperatura T_{ref} . En el dispositivo diseñado para vulcanizar en el laboratorio no se tienen tales condiciones. Es entonces necesario calcular el tiempo equivalente t_{equiv} tal que se obtenga la óptima reticulación en las muestras, como ocurre en la vulcanización isotérmica durante un tiempo $t_{100\%}$ [Chehebar y Galli 1978]. Para ello se utiliza la ecuación:

$$t_{equiv} = \exp\left(\frac{E}{R.T_{Ref}}\right) \cdot \int_{t_i}^{t_f} \exp\left(-\frac{E}{R.T(t)}\right) dt \quad (A.1)$$

donde E es la energía de activación del compuesto, R la constante de los gases ideales, t_i es el tiempo inicial (que consideré 0), t_f es el tiempo $t_{100\%}$ y $T(t)$ es la evolución temporal de la temperatura en el dispositivo de vulcanización. Ésta función se determinó mediante un ajuste de los datos e la curva cuando se colocó la muestra en el molde, tomando los puntos desde que la muestra comienza a calentarse. La función más adecuada para ello es una exponencial:

$$T(t) = T_0 + A \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (A.2)$$

A.3) Determinación de la fracción sol-wel w_s

Para realizar el ensayo de hinchamiento, en primer lugar se debe extraer el contenido de aceite del material o fracción sol-gel w_s , para lo cual se realiza el siguiente procedimiento [Cunneen y Russell 1970]:

1. Se cortan muestras circulares de 17mm de diámetro, y se las pesa con una precisión de 0.1mg. A este peso lo denominaremos P_0 .
2. Se coloca cada muestra en una botella de vidrio de 60ml. con tapa de teflón con 20ml. de piridina durante 24hs. a temperatura ambiente.
3. Luego de las 24hs., se decanta la piridina y se extractan las muestras en un Soxhlet (ver figura A.3) con acetona durante 16hs.
4. Luego del extracto acetónico, se secan las muestras en un horno al vacío a 80°C.
5. Se termalizan las muestras en un desecador y finalmente se pesan a 0.1mg. de precisión (P_i).

Se calculo la fracción sol-gel w_s como:

$$w_s = \left(1 - \frac{P_i}{P_0}\right) \cdot 100 \quad (A.3)$$

NOTA: Tanto en éste proceso como en los que se explican a continuación, la exactitud de los pesos obtenidos son extremadamente fundamentales para un correcto resultado. Para ello se asume de ahora en adelante que cada medida de peso se realiza con 0.1mg. de precisión. Se debe asegurar que las



Figura A.3: Equipo de Soxhlet que se utiliza en el proceso de extracción de aceites del material.

muestras se encuentren totalmente secas al momento de pesarlas, es decir, que se haya evaporado el solvente con la que ha sido tratada. Para ello se pesa la muestra tantas veces como sea necesario hasta que se llegue a un peso constante. También se aclara que todos los procesos son realizados a temperatura ambiente a no ser que se indique a otra temperatura

A.4) Determinación de la fracción de volumen del polímero al máximo grado de hinchamiento v_{2m}

Se deben realizar los siguientes pasos:

1. Pesar la muestra extractada (peso P_i).
2. Colocar cada muestra en frascos con tapa de 20ml. de capacidad con 10ml. de tolueno. Dejar las muestras por 48hs.
3. Retirar la muestra del frasco, secar el exceso de tolueno solamente de su superficie y pesar la muestra (peso P_h).

4. Secar la muestra en un horno a 50°C hasta que llegue a un peso estable P_f
5. Calcular la fracción en volumen v_{2m} de la muestra [Cunneen y Russell 1970]:

$$v_{2m} = \frac{P_f(1-f)\rho}{P_f\left(\frac{1-f}{\rho}\right) + \frac{(P_h - P_f)}{\rho_s}} \quad (\text{A.4})$$

donde ρ es la densidad de la muestra extractadas según el procedimiento del apéndice A.3, ρ_s del solvente (tolueno en este trabajo), y f la fracción en peso del contenido de cenizas en la muestra.

Luego, recurriendo a la Ec. (4.11) se calculó el peso molecular M_{CS} de una red de cadenas entre puentes químicos para una red fantasma.

REFERENCIAS

Chehebar, A.L y Galli, E.J. “Optimum choice for reference temperature in evaluation of curing cycles” Rubber Chem. Technol. 52 (1978) 286.

Cunneen, J.I. y Russell R.M. “Occurrence and Prevention of Changes in the Chemical Structure of Natural Rubber Tire Tread Vulcanizates during Service” Rubber Chem. Technol. 43 (1970) 1215.

A.5) Ensayos dinámicos realizados a temperatura constante. Ajustes por el modelo de Rouse.

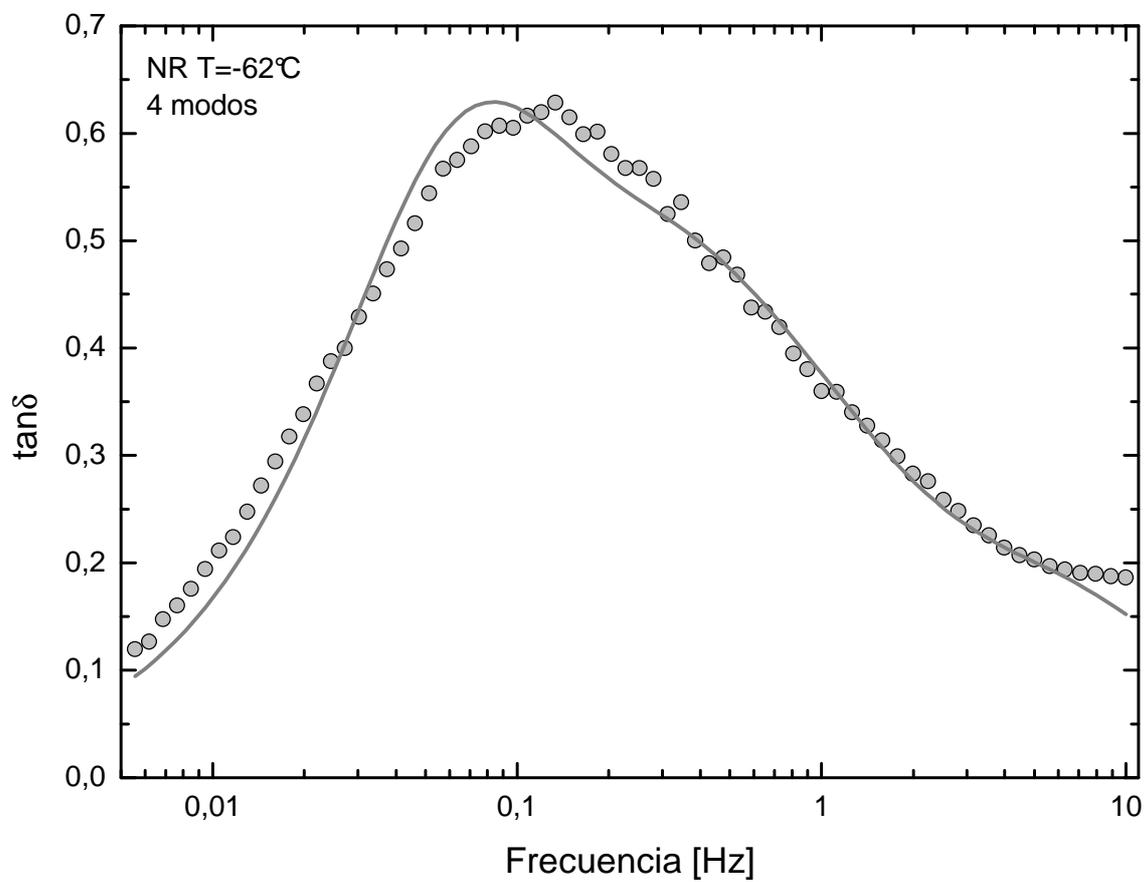
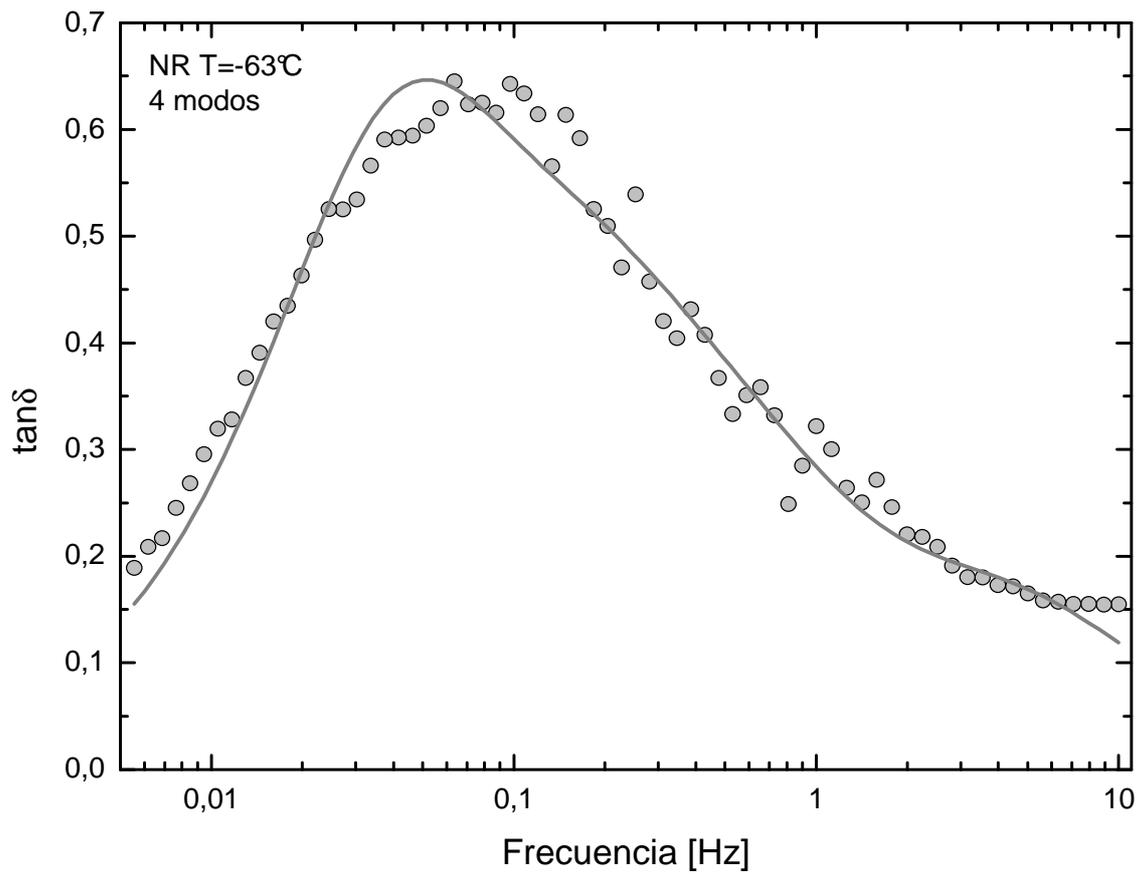


Figura A.4: Curvas isotérmicas de $\tan\delta$ vs. frecuencia para el compuesto puro de NR ensayado a temperaturas cercanas de la transición vítrea. Curva continua: Ajuste con el modelo de Rouse utilizando 4 modos.

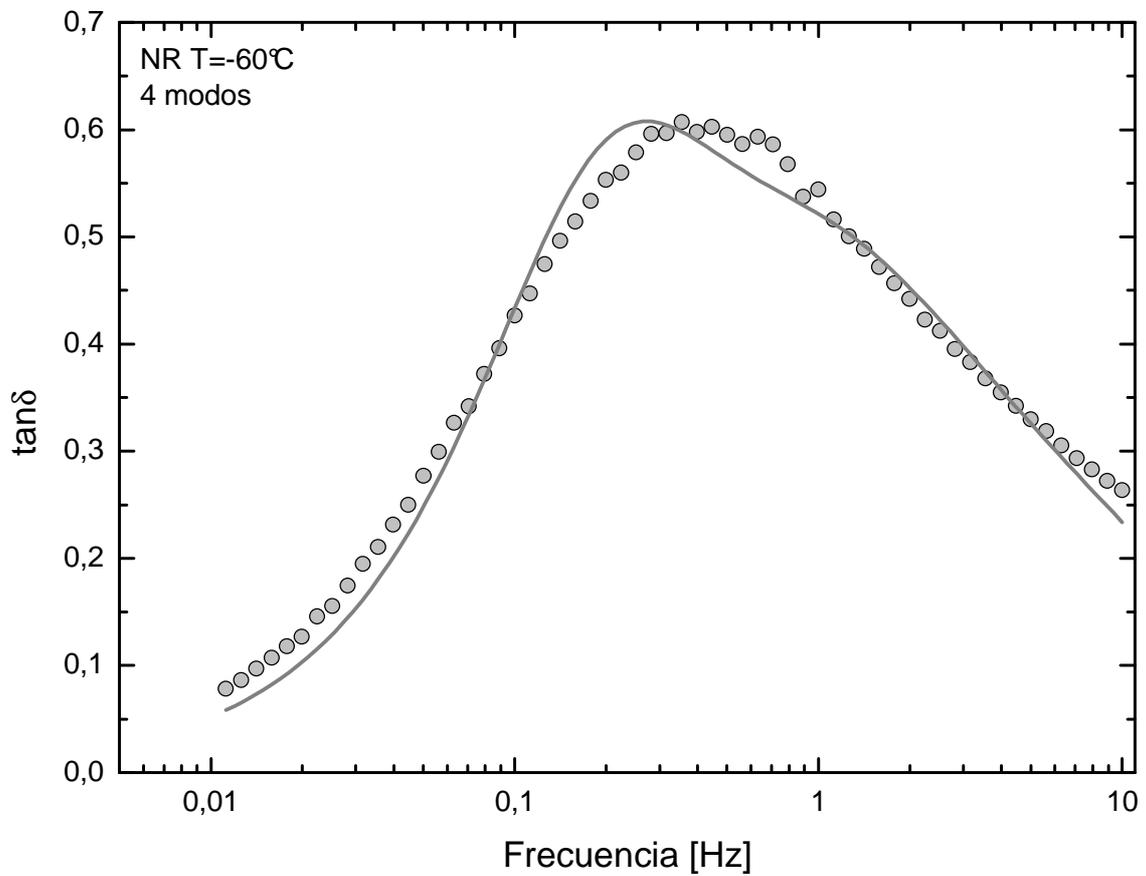
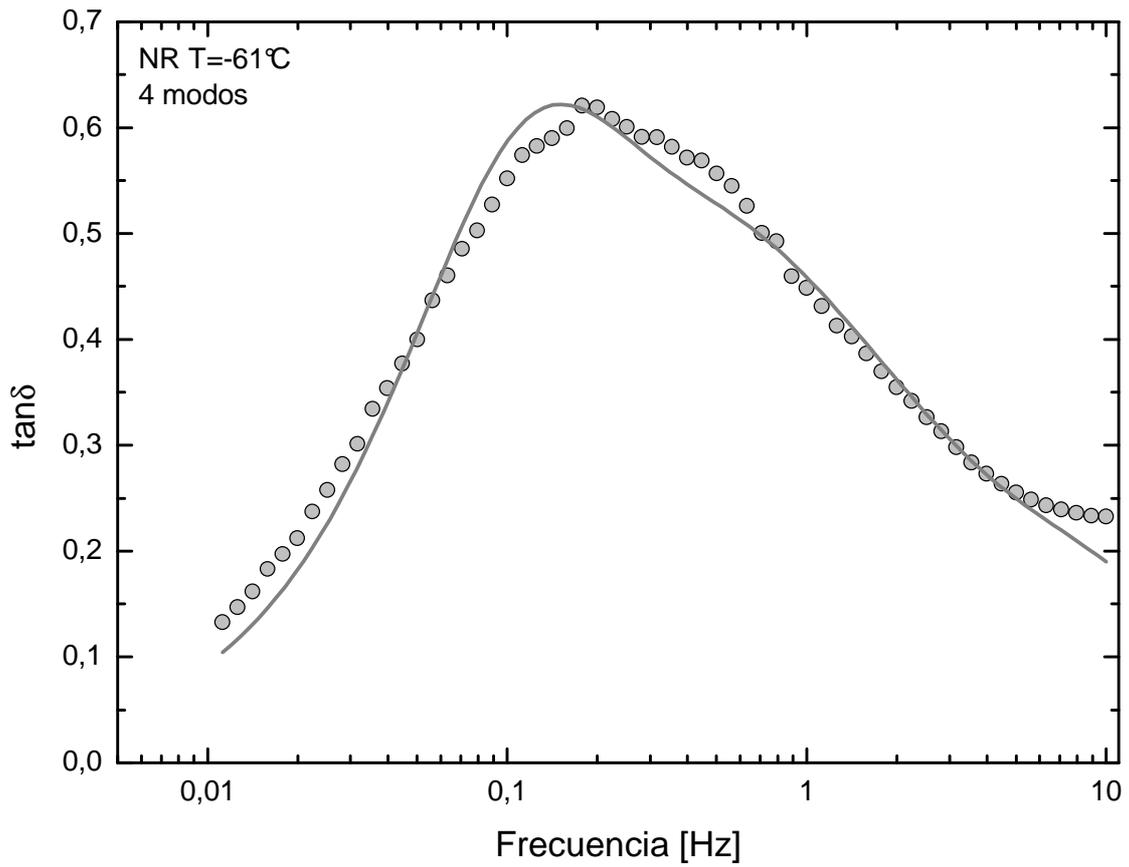


Figura A.4 (cont.): Curvas isotérmicas de $\tan\delta$ vs. Frecuencia para el compuesto puro de NR ensayado a temperaturas cercanas de la transición vítrea. Curva continua: Ajuste con el modelo de Rouse utilizando 4 modos.

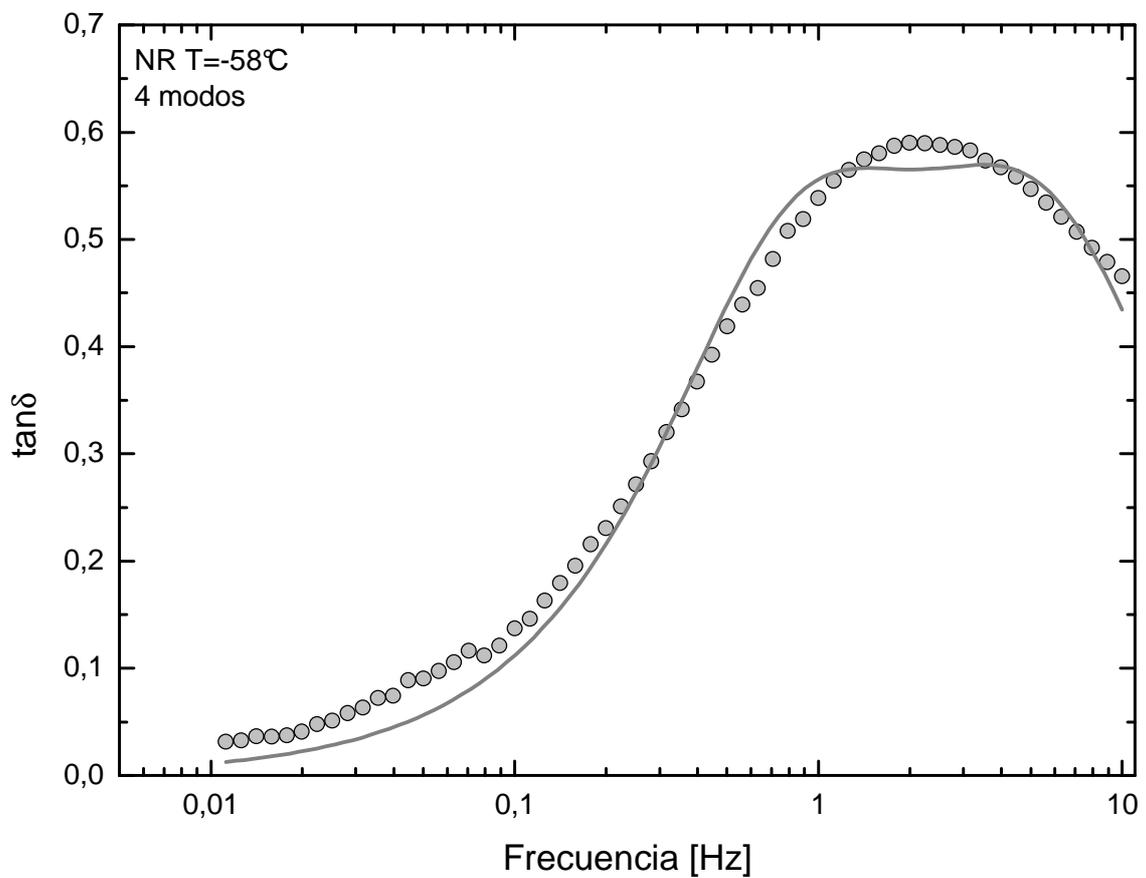
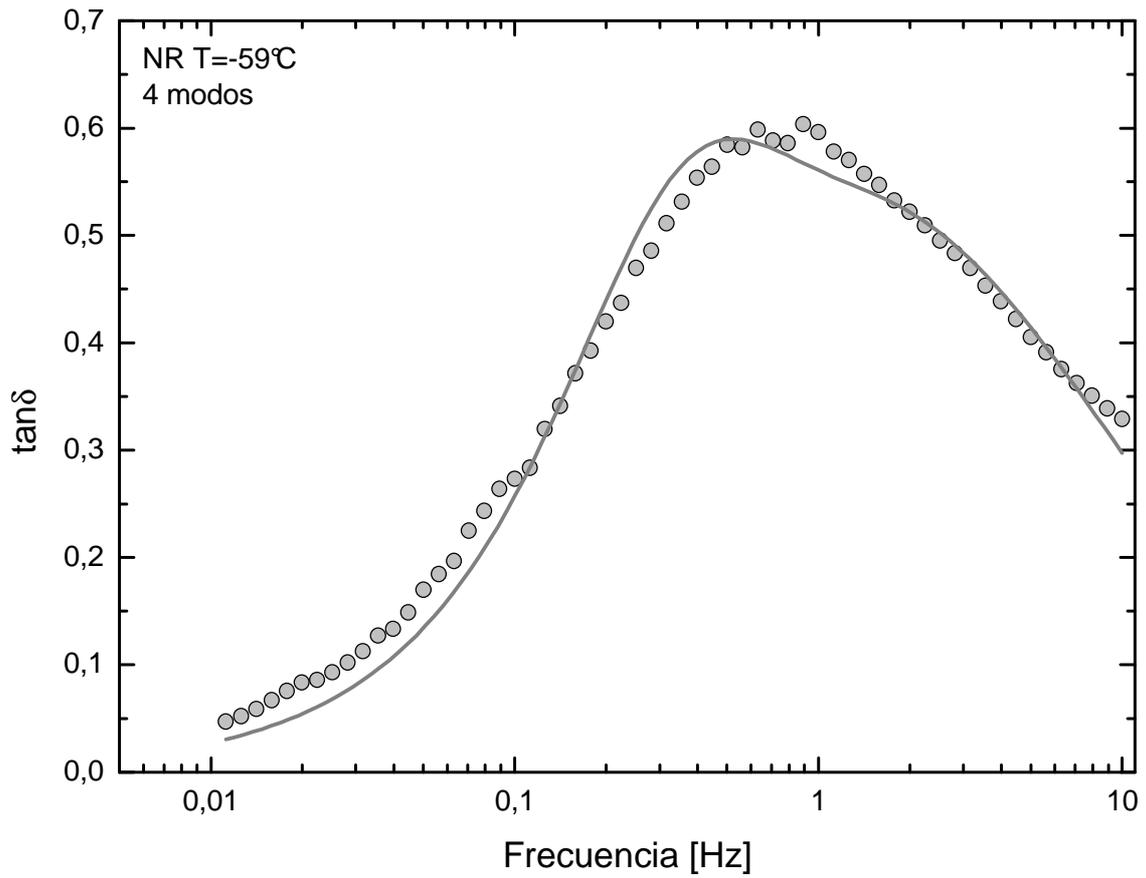


Figura A.4 (cont.): Curvas isotérmicas de $\tan \delta$ vs. Frecuencia para el compuesto puro de NR ensayado a temperaturas cercanas de la transición vítrea. Curva continua: Ajuste con el modelo de Rouse utilizando 4 modos.

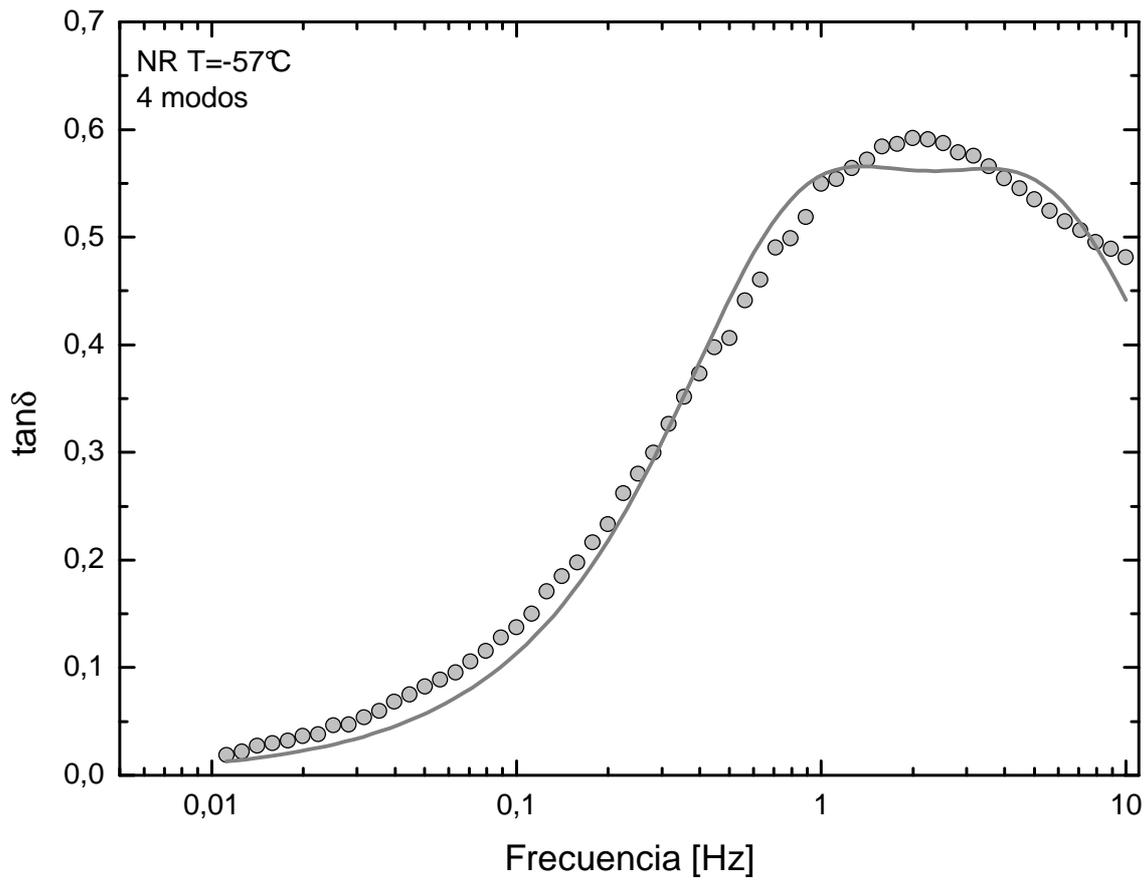


Figura A.4 (cont.): Curvas isotérmicas de $\tan \delta$ vs. Frecuencia para el compuesto puro de NR ensayado a temperaturas cercanas de la transición vítrea. Curva continua: Ajuste con el modelo de Rouse utilizando 4 modos.

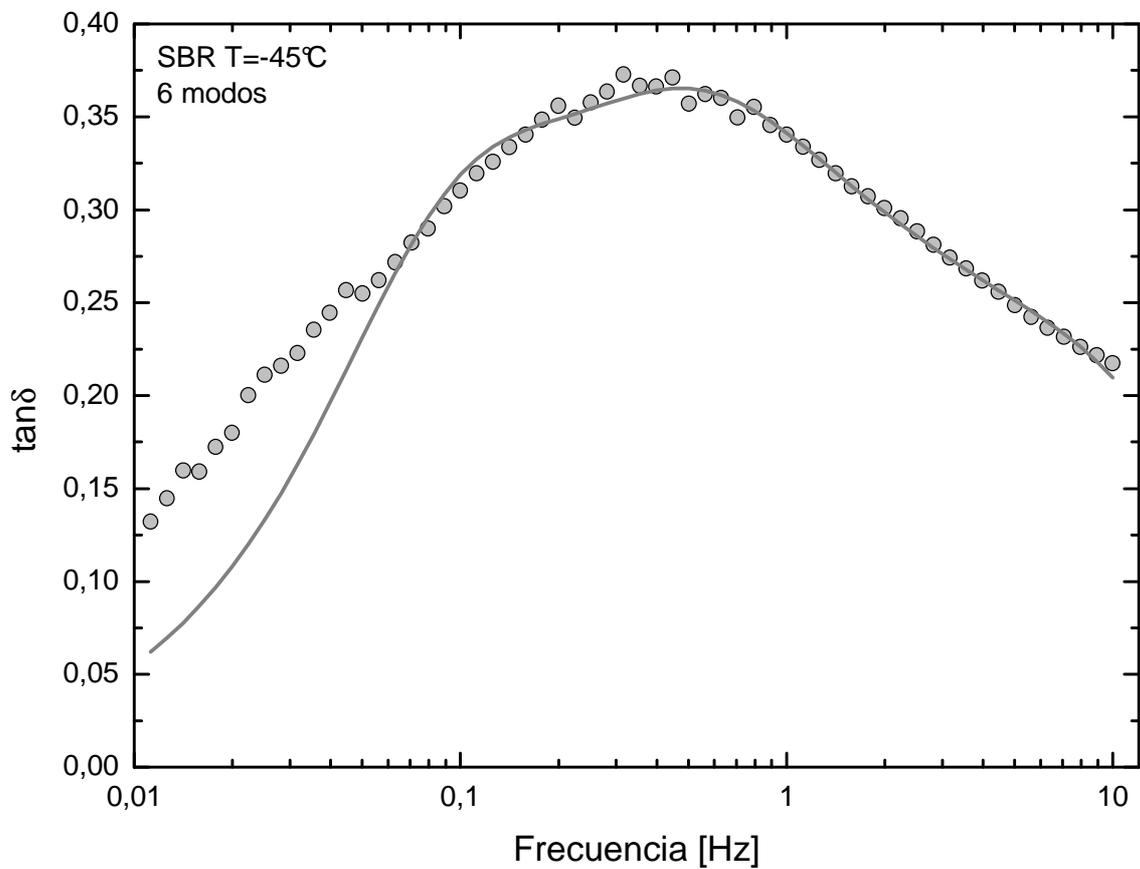
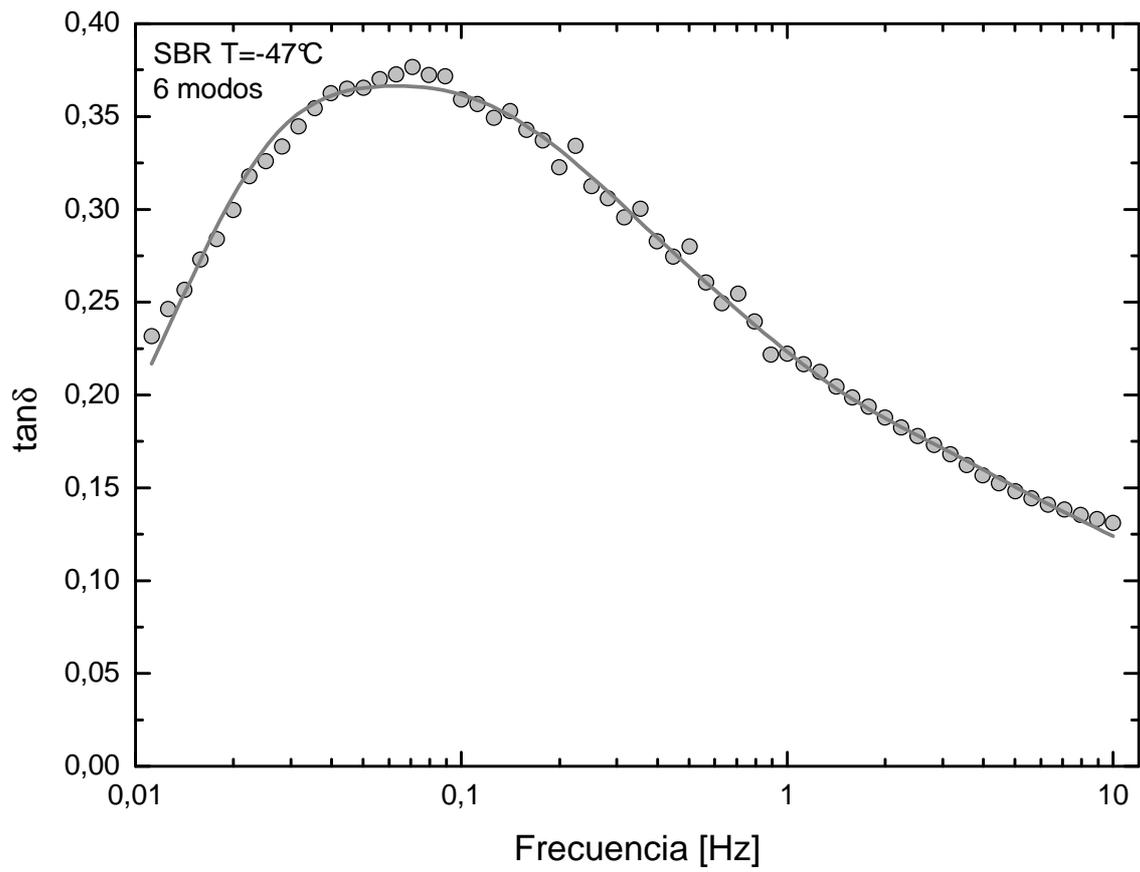


Figura A.5: Curvas isotérmicas de $\tan \delta$ vs. Frecuencia para el compuesto puro de SBR ensayado a temperaturas cercanas de la transición vítrea. Curva continua: Ajuste con el modelo de Rouse utilizando 6 modos.

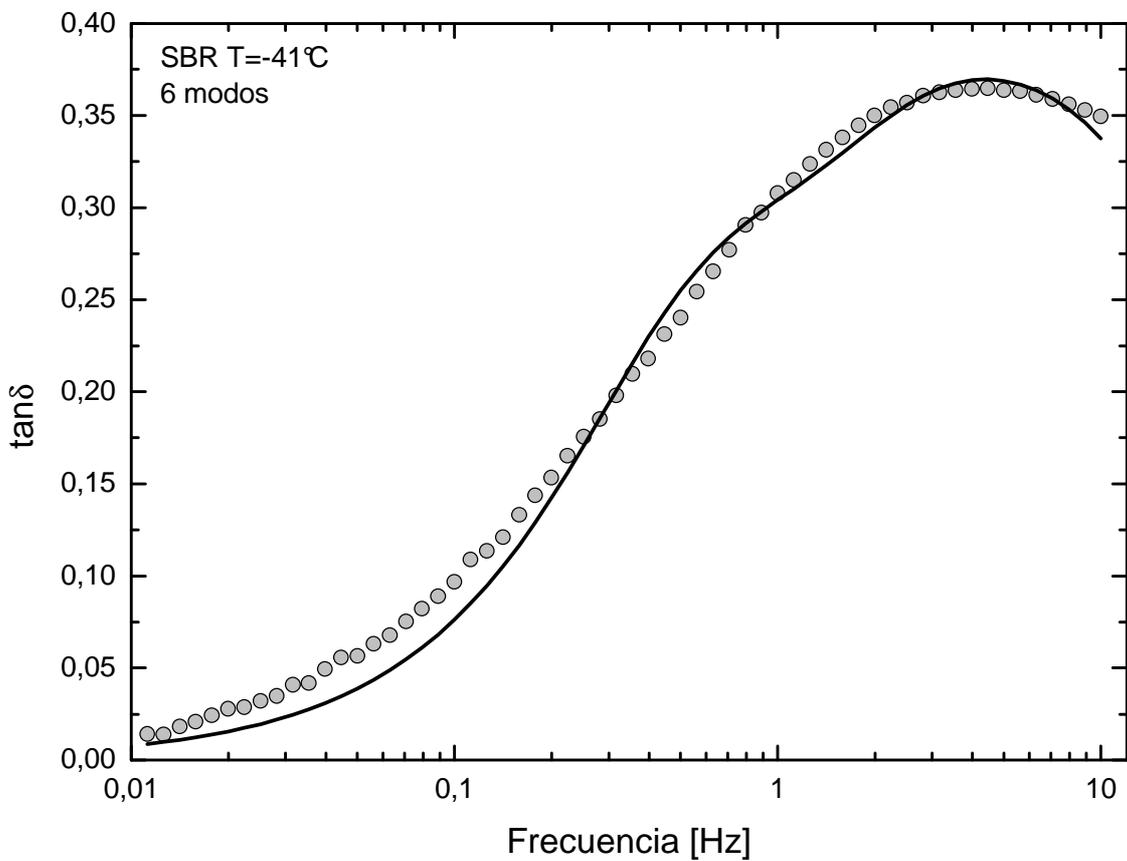
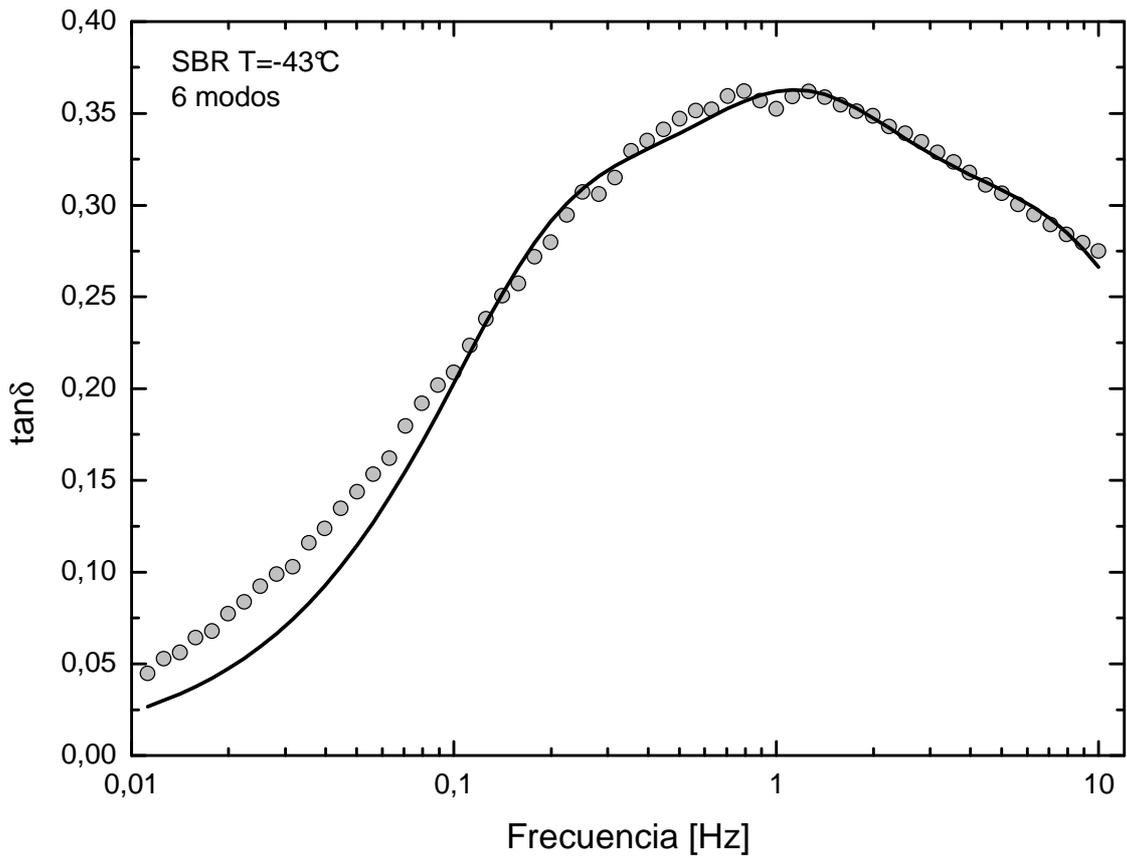


Figura A.5 (cont.): Curvas isotérmicas de $\tan \delta$ vs. Frecuencia para el compuesto puro de SBR ensayado a temperaturas cercanas de la transición vítrea. Curva continua: Ajuste con el modelo de Rouse utilizando 6 modos.

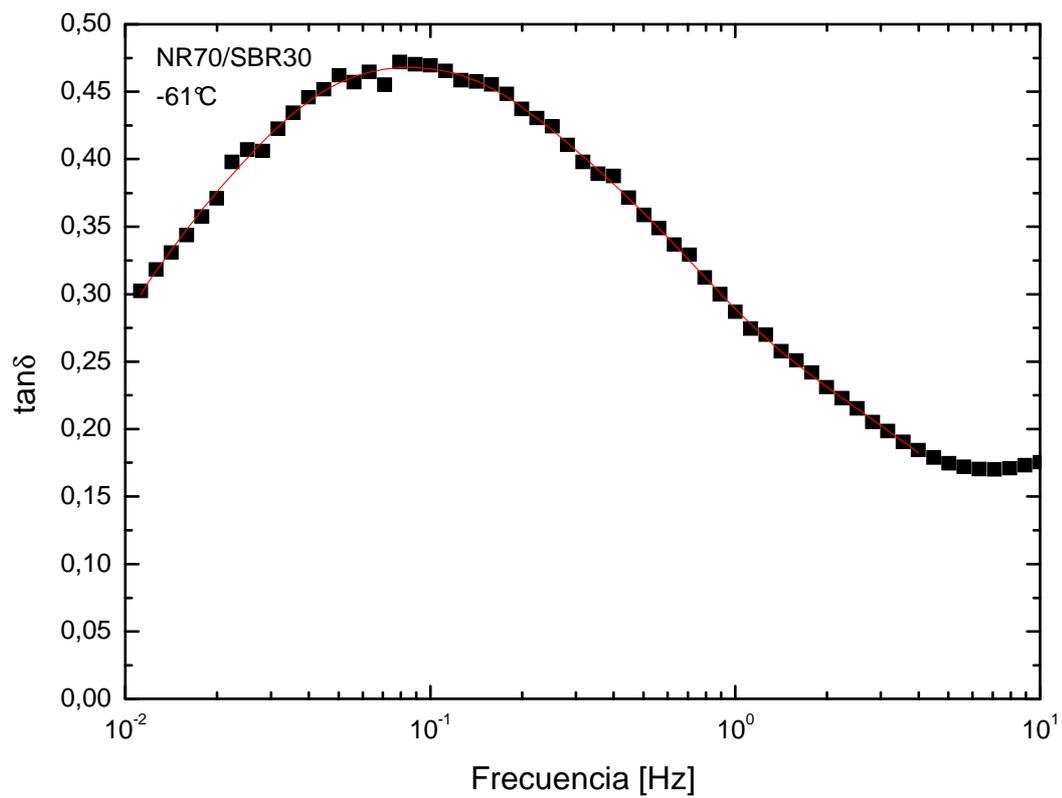
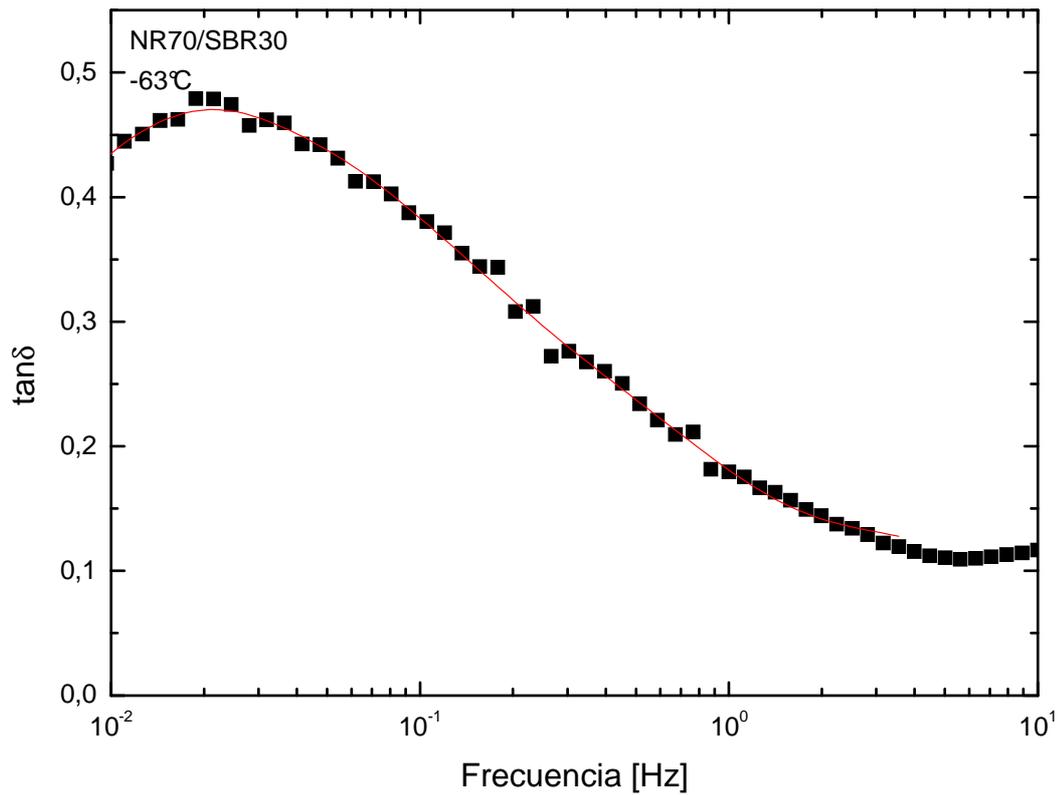


Figura A.6: Curvas isotérmicas de $\tan \delta$ vs. Frecuencia para el compuesto NR70/SBR30 ensayados a temperaturas cercanas de la transición vítrea. Curva continua: Ajuste con el modelo de Rouse utilizando 4 y 6 modos para el SBR y NR respectivamente.

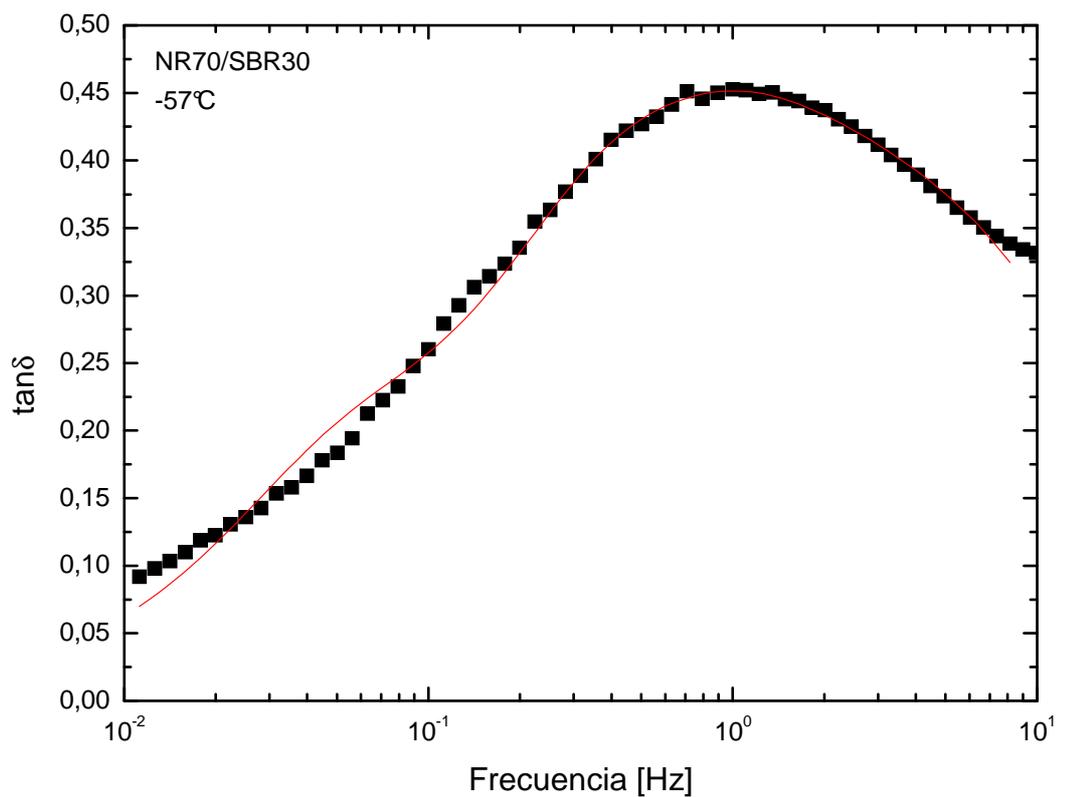
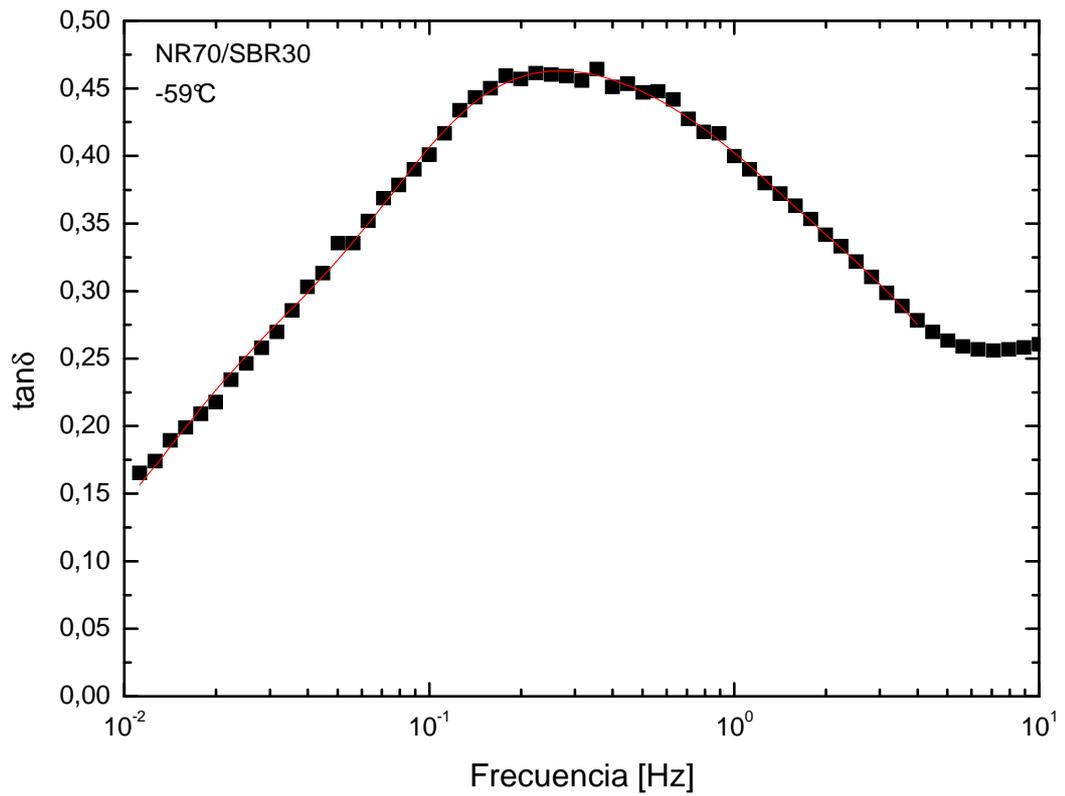


Figura A.6 (cont.): Curvas isotérmicas de $\tan \delta$ vs. Frecuencia para el compuesto NR70/SBR30 ensayados a temperaturas cercanas de la transición vítrea. Curva continua: Ajuste con el modelo de Rouse utilizando 4 y 6 modos para el SBR y NR respectivamente.

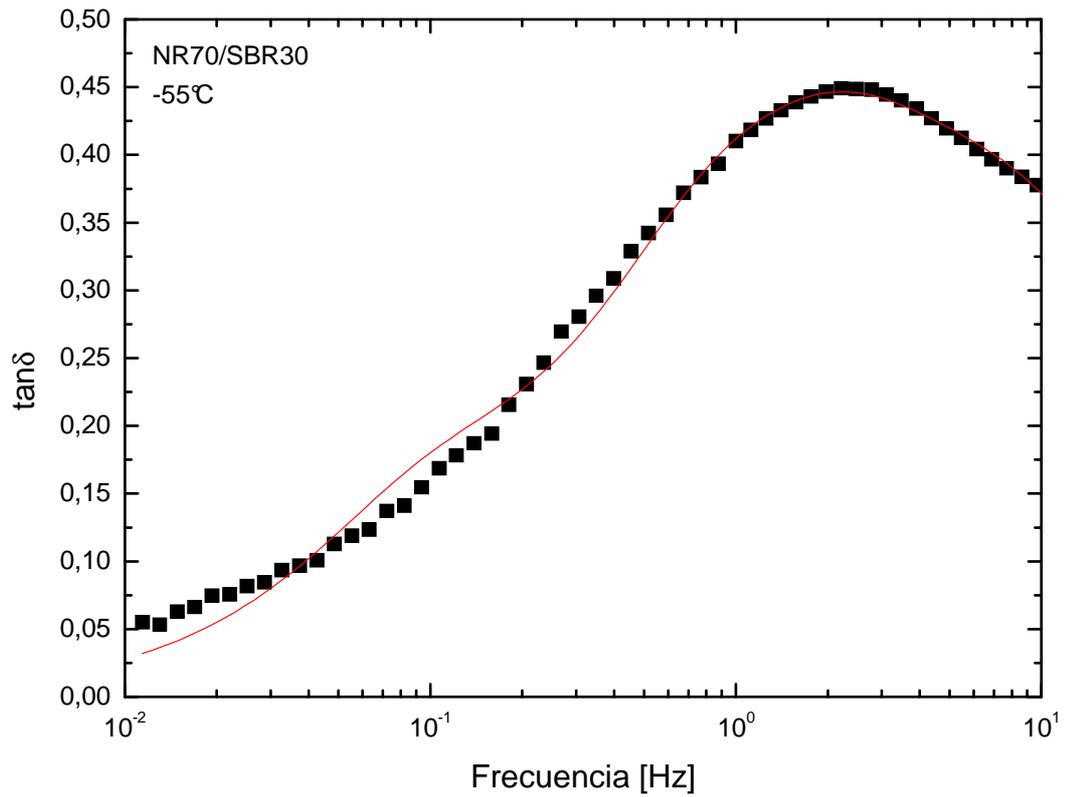


Figura A.6 (cont): Curvas isotérmicas de $\tan\delta$ vs. Frecuencia para el compuesto NR70/SBR30 ensayados a temperaturas cercanas de la transición vítrea. Curva continua: Ajuste con el modelo de Rouse utilizando 4 y 6 modos para el SBR y NR respectivamente.

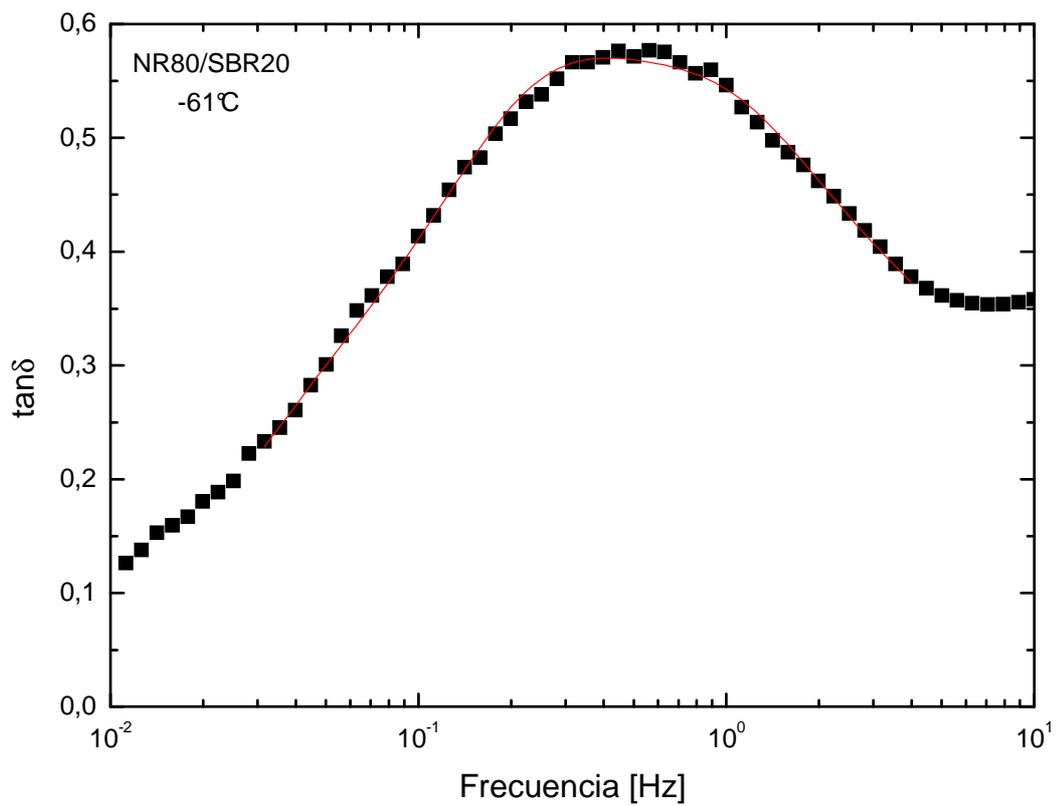
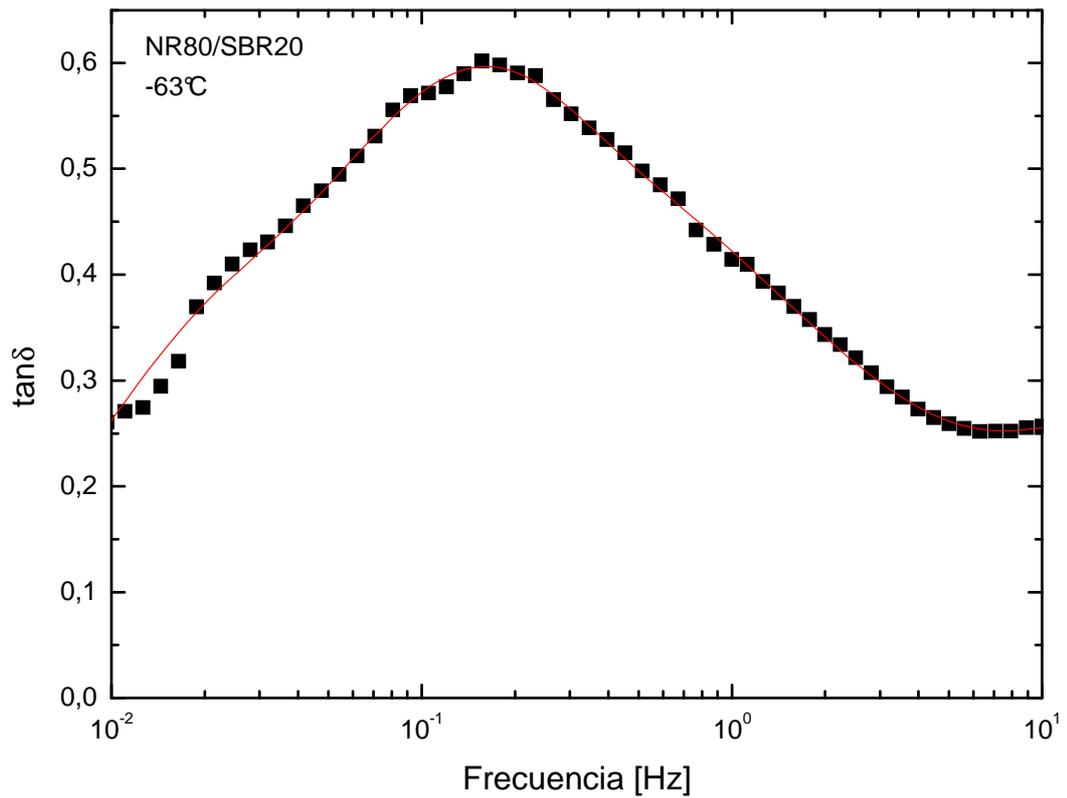


Figura A.7: Curvas isotérmicas de $\tan \delta$ vs. Frecuencia para el compuesto NR80/SBR20 ensayados a temperaturas cercanas de la transición vítrea. Curva continua: Ajuste con el modelo de Rouse utilizando 4 y 6 modos para el SBR y NR respectivamente.

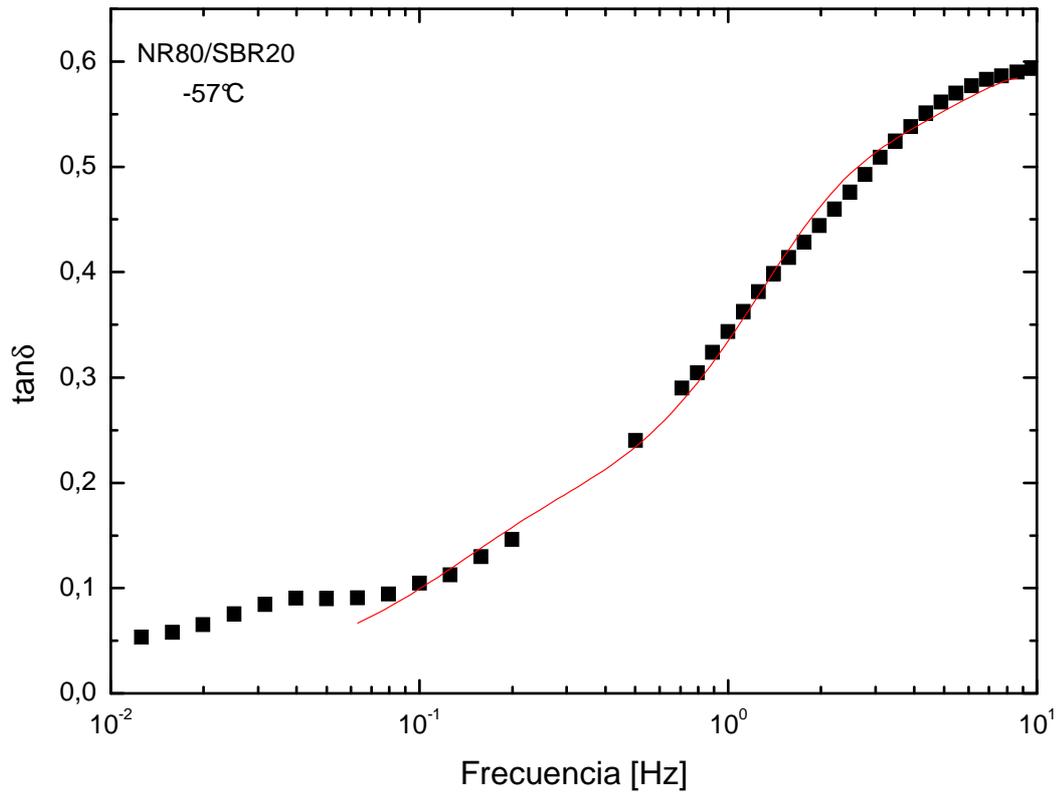
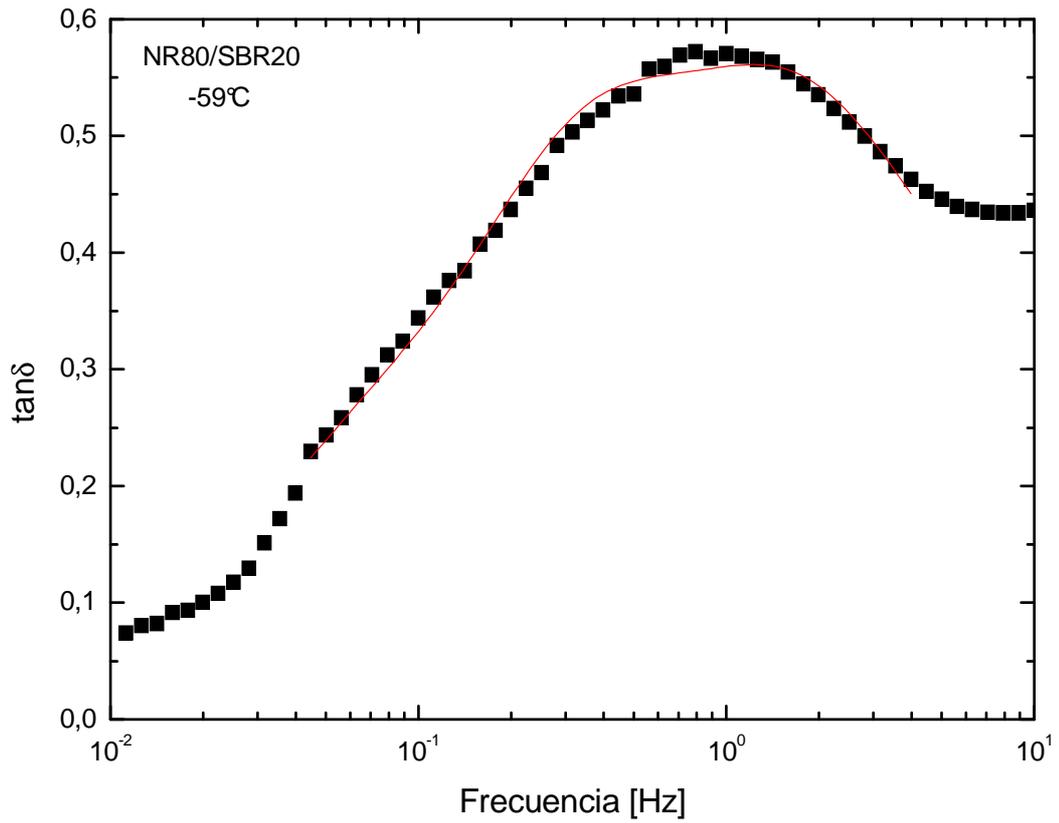


Figura A.7 (cont): Curvas isotérmicas de $\tan\delta$ vs. Frecuencia para el compuesto NR80/SBR20 ensayados a temperaturas cercanas de la transición vítrea. Curva continua: Ajuste con el modelo de Rouse utilizando 4 y 6 modos para el SBR y NR respectivamente.