

INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA DE RETICULACIÓN EN EL COEFICIENTE DE INTERACCIÓN DE FLORY EN EL SISTEMA POLIBUTADIENO/TOLUENO

Angel J. Marzocca^{1*}, Silvia Goyanes^{1,2}, Ana L. Rodríguez Garraza¹

1: Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Departamento de Física, LPMPyMC, Pabellón 1. Buenos Aires (C1428EGA), Argentina.

2: Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina

* E-mail: marzo@df.uba.ar

Recibido: Nov-2008; Revisado: 04-Abr-2009; Aceptado: 19-Nov-2009

Publicado On-Line el 15-Jun-2010

Disponible en: www.rlmm.org

Trabajo presentado en el congreso "X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008; y se seleccionó para ser remitido a la RLMM para su arbitraje reglamentario y publicación.

Resumen

A partir de un compuesto de polibutadieno de medio *cis* formulado con azufre y acelerante, vulcanizado a 433 K y diferentes tiempos de cura, se obtuvieron distintos grados de reticulación. Se realizaron ensayos de tracción uniaxial a temperatura ambiente y los resultados se interpretan dentro del modelo de reptación obteniéndose el peso molecular entre entrecruzamientos, *crosslinks*. Sobre las mismas muestras vulcanizadas se efectuaron ensayos de hinchamiento, *swelling*, en tolueno a temperatura ambiente y se obtuvo la fracción de volumen de caucho en la muestra hinchada. Utilizando la relación de Flory-Rehner y el peso molecular entre puentes se obtuvo la relación funcional entre el coeficiente de interacción de Flory χ y la densidad de *crosslinks* para el sistema el sistema polibutadieno/tolueno.

Palabras Claves: caucho polibutadieno, vulcanización, hinchamiento, tolueno

Abstract

Samples of cured medium *cis* polybutadiene compound, formulated with sulphur and accelerator and vulcanized at 433 K, were prepared at different cure times in order to obtain different network structures. Uniaxial stress strain tests were performed at room temperature and analyzed in the frame of the tube model and the molecular weight between crosslinks was obtained. Swelling tests in toluene at room temperature were made in the same samples and the volume fraction of rubber was calculated in each case. By means of the Flory-Rehner relationship and using the molecular weight between crosslinks, the Flory's parameter χ was estimated for the polybutadiene/toluene system.

Keywords: Polybutadiene rubber, vulcanization, swelling, toluene

1. INTRODUCCIÓN

El polibutadieno, BR, es uno de los cauchos sintéticos más populares utilizado preferentemente para formular mezclas elastoméricas vulcanizadas debido a sus excelentes propiedades mecánicas.

La estimación de la densidad de entrecruzamiento, *crosslinks*, en elastómeros vulcanizados se efectúa generalmente por medio de técnicas de hinchamiento, *swelling*, en solventes adecuados. En muchos casos el tolueno es uno de los solventes utilizados para estos estudios [1].

El peso molecular entre *crosslinks* M_{cs} se puede estimar utilizando la técnica de hinchamiento en solvente y aplicando la relación propuesta por Flory-Rehner [2]

$$M_{cs} = - \frac{\rho(1 - 2/\phi)V_1(v_{2m}^{1/3} - 0.5v_{2m})}{\ln(1 - v_{2m}) + \chi v_{2m}^2 + v_{2m}} \quad (1)$$

donde v_{2m} es la fracción de volumen del polímero hinchado, ρ la densidad del polímero, V_1 el volumen molar del solvente, ϕ la funcionalidad del *crosslink* y χ el parámetro de interacción polímero-solvente o

parámetro de Flory.

Muchas veces a χ se lo considera constante para un dado elastómero, pero en general se debe tener en cuenta su dependencia con la estructura de reticulación del elastómero [1]. Esta relación se expresa como una dependencia funcional de χ con la densidad de crosslinks o bien de v_{2m} .

El hinchamiento en tolueno de polibutadieno vulcanizado, formulado con peróxido, con diferente estructura *cis* en su composición fue estudiado Hergenrother [3]. En ese trabajo, para estimar χ se utilizó la ecuación de Scott y Magat [4]

$$\chi = 0.30 + \frac{V_1}{RT} (\delta_s - \delta_r)^2$$

siendo δ_s y δ_r la solubilidad para el solvente y el polímero respectivamente, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta. Considerando $\delta_s = 8.9$ (cal/cm³)^{1/2} para tolueno y $\delta_r = 8.45$ (cal/cm³)^{1/2} para polibutadieno, obtuvo un valor de $\chi = 0.34$ a temperatura ambiente. Si embargo no se consideró la variación de χ con v_{2m} .

Short *et al* [5] analizaron el efecto de la configuración *cis-trans* en el hinchamiento en n-heptano del polibutadieno vulcanizado, encontrando una relación del tipo

$$\chi = \chi_o + a v_{2m} \quad (2)$$

para el parámetro de Flory, donde χ_o y a son valores que dependen de la configuración del BR. Esta misma relación se encontró en los sistemas BR/benceno y BR/ciclohexano [6, 7]. Sin embargo, no hay en la literatura referencias al uso de la ec.(2) en el sistema BR/tolueno.

El objetivo del presente trabajo es encontrar una relación entre el parámetro de Flory y la fracción de volumen del polímero hinchado v_{2m} para el caso del caucho polibutadieno vulcanizado en tolueno. El peso molecular entre *crosslinks*, M_{cs} , se determina mediante ensayos de tracción uniaxial, analizando los resultados dentro del modelo de reptación propuesto por Heinrich *et al* [8]. Este tipo de modelo fue utilizado con éxito en el estudio de tracción uniaxial de varios elastómeros vulcanizados [9-13]. Luego, con el uso de la ecuación de Flory – Rehner se obtiene el valor de χ . Finalmente, se

buscó establecer si este parámetro varía con la sobrevulcanización del BR.

2. TEORIA

El modelo de reptación para redes con *crosslinks* considera que, debido a los nudos topológicos (*entanglements*) de la red, el movimiento de la cadena polimérica está confinado dentro de una región tubular formada por las cadenas adyacentes. En el caso de elastómeros, Heinrich *et al* [8] presentaron estas ideas en una relación funcional entre la tensión σ y la deformación ϵ , de la forma

$$\frac{\sigma}{(\lambda - \lambda^{-2})} = G_c + G_n f(\lambda) \quad (3)$$

con

$$f(\lambda) = 2 \frac{\lambda^{0.5} - \lambda^{-1}}{(\lambda^2 - \lambda^{-1})} \quad (4)$$

donde λ es $(1 + \epsilon)$.

G_c y G_n , representan las contribuciones al módulo de corte de los *crosslink* y los nudos topológicos de la red. G_c se vincula a los parámetros moleculares por la relación

$$G_c = A k T \left\{ v_c - \frac{2 \rho N_A}{(\phi - 2) M_n} \right\} \quad (5)$$

donde M_n es el peso molecular en número del polímero. N_A y k son el número Avogadro y la constante de Boltzmann.

En términos de los parámetros moleculares G_n se expresa como

$$G_n = \frac{kT}{4\sqrt{6}} n_{st} \left(\frac{l_{st}}{d_o} \right)^2 \quad (6)$$

con

$$\frac{d_o}{l_{st}} = \alpha (n_{st} l_{st}^3)^{-1/2} \quad (7)$$

donde n_{st} es la densidad de segmentos estadísticos, l_{st} el segmento estadístico de Kuhn, d_o el diámetro del tubo y v_c la densidad de cadenas en la red.

A es un factor de microestructura vinculado al diámetro del tubo y a la distancia entre crosslinks R_c como

$$A = 1 - \frac{2}{\phi} \left[1 - \frac{2K \exp(K^2)}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf}(K)} \right] \quad (6)$$

con

$$K \cong \left(\frac{3\phi}{2} \right)^{1/2} \frac{d_o}{R_c} \quad (7)$$

El parámetro α conecta el módulo G_n con el módulo *plateau* G_N^o del polímero mediante la relación [9]

$$\alpha = 3.04 \frac{G_N^o}{G_n}^{1/2} \quad (8)$$

La distancia entre crosslinks, R_c , se puede expresar como

$$R_c = l_{st} \left(\frac{M_{cs}}{M_{st}} \right)^{1/2} \quad (9)$$

donde M_{cs} es [12]

$$M_{cs} = \frac{(1 - \omega_s) M_{co}}{\left(1 + \frac{2M_{co}}{M_n} \right)} \quad (10)$$

siendo $M_{co} = \rho N_A / \nu_c$, ω_s es la fracción sol del material.

El ajuste de curvas de tensión vs deformación uniaxial, utilizando las ecs.(3) y (4), permite encontrar los valores de los módulos G_c y G_n . A su vez con estos parámetros, y haciendo uso de las ecuaciones precedentes, se puede encontrar el valor de M_{cs} para un compuesto elastomérico con diferentes grados de cura.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

Se preparó un compuesto de polibutadieno utilizando el tipo comercial Buna CB55 NF provisto Lanxess. Este polímero presenta una configuración 38% 1,4 *cis*, 51% 1,4 *trans* y 11% *vinil*. El peso molecular M_n fue 125 kg/mol con 1.3 de índice de polidispersidad y densidad 0,91 g/cm³, provistos por el fabricante. El compuesto se preparó de acuerdo con la formulación indicada en la Tabla 1, utilizando azufre y acelerante TBBS (N-tert-butyl-2-benzothiazole sulfenamide) como sistema de cura.

Tabla 1. Composición del compuesto en phr (partes por 100 de caucho)

Material	
Polibutadieno BR	100
Oxido de Zinc	5
Acido esteárico	2
Atioxidante	1,2
Azufre	1,5
Acelerante TBBS	1

El compuesto fue mezclado en un molino de laboratorio y caracterizado por su curva reométrica a 433 K con un equipo Alpha MDR 2000. La misma se observa en la Figura 1. A partir del tiempo al torque máximo se estableció que el máximo grado de cura se alcanzaba a 16.3 minutos.

De la mezcla preparada, se vulcanizaron láminas de 150x150x2 mm a 433 K en un molde, en una prensa, a diferentes tiempos de cura. Se eligieron principalmente tiempos cercanos al tiempo del máximo del torque y en la región sobrevulcanizada de la curva reométrica. Los tiempos de cura seleccionados se detallan en la Tabla 2. Una vez retirado del molde el material vulcanizado, se lo enfrió rápidamente en una solución de agua e hielo.

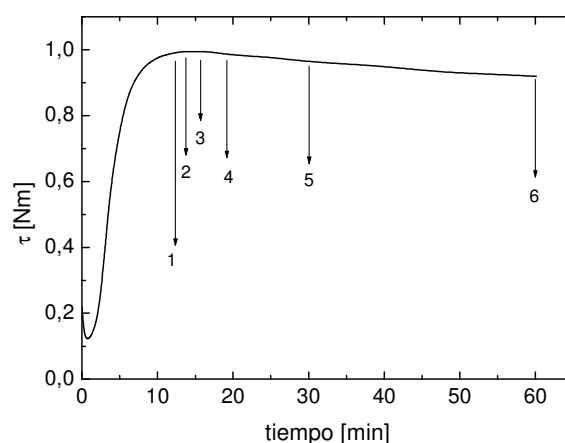


Figura 1. Curva reométrica torque τ vs tiempo a 433 K para el compuesto de BR estudiado. Se indican los tiempos a los cuales fueron curadas las probetas 1 a 6.

3.2 Ensayos

Se troquelaron probetas, según norma ASTM D412, de cada una de las láminas vulcanizadas a los diferentes tiempos. Estas probetas se ensayaron en

tracción uniaxial en una máquina Instron 4201, a temperatura ambiente, a una velocidad de deformación de $6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Se realizaron ensayos de tres probetas diferentes de cada lámina. Las curvas tensión, σ , vs deformación, ϵ , promedio para cada condición de vulcanización, medidas hasta un 60 % de deformación, se muestran en la Figura 2.

De las mismas láminas también se troquelaron probetas en forma de discos de 17 mm de diámetro. Los discos fueron pesados con un error de 0.0001 g e inmersos en piridina durante 24 horas. Posteriormente se sometieron a un procedimiento de extracto acetónico de 16 horas según norma ASTM D296-90. Luego las muestras fueron secadas a 333 K hasta obtener peso constante. Este procedimiento es utilizado para remover productos orgánicos remanentes del proceso de vulcanización. La fracción extractable ω_s está indicada en la Tabla 2 junto con las densidades de cada muestra curada.

Tabla 2. Tiempo de cura, densidad posterior al extracto acetónico, fracción extractable, y fracción de volumen del caucho hinchado de cada probeta analizada de BR

Probeta	Tiempo de cura [min]	ρ [g/cm ³]	ω_s [%]	f [%]	v_{2m}
1	12,9	0,9316	3,86	4,54	0.1473
2	13,7	0,9326	3,79	4,58	0.1667
3	15,8	0,9383	3,36	4,58	0.2060
4	18,9	0,9391	3,19	4,52	0.2004
5	30,8	0,9388	2,97	4,57	0.1918
6	61,7	0,9394	2,89	4,58	0.1780

La fracción de volumen del caucho hinchado, v_{2m} , fue estimada mediante un ensayo de hinchamiento en tolueno ($\rho_s = 0.8669 \text{ g/cm}^3$, $V_l = 106.29 \text{ mL/mole}$ [14]). Los discos fueron inmersos en tolueno hasta alcanzar su volumen en equilibrio que se obtuvo aproximadamente a las 48 horas. Estas probetas hinchadas fueron pesadas rápidamente para minimizar efectos de evaporación. Para calcular v_{2m} se utilizó la expresión

$$v_{2m} = \frac{1}{1 + \frac{\rho}{\rho_s} \left(\frac{1 - \omega_s}{1 - \omega_s - f} \right) \left(\frac{W_s}{W_d} - 1 \right)} \quad (11)$$

donde W_d y W_s son los pesos de las muestras secas e hinchadas con solvente respectivamente. f es la fracción de carga (estimada por calcinación) que se incluye en la Tabla 2. Los ensayos de hinchamiento

en tolueno se realizaron por duplicado y los valores promedio obtenidos para v_{2m} se incluyen en la Tabla 2.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2 se puede apreciar que la curva con mayor tiempo de cura es la que tiene un peor comportamiento mecánico, lo que evidencia una degradación del compuesto por sobrevulcanización. A su vez, la curva con mejor respuesta a la tracción se corresponde a la de los tiempos de vulcanización con más altos valores de torque en la curva reométrica de la Figura 1.

En ese gráfico se observa que los datos experimentales se ajustan muy bien a la ec.(3) con un valor de χ^2 menor a 10^{-4} . En el ajuste hemos considerado la hipótesis que el módulo G_n , que está vinculado a la contribución de los nudos topológicos, debe ser el mismo en todas las muestras ya que no debería afectarse por el grado de cura del compuesto.

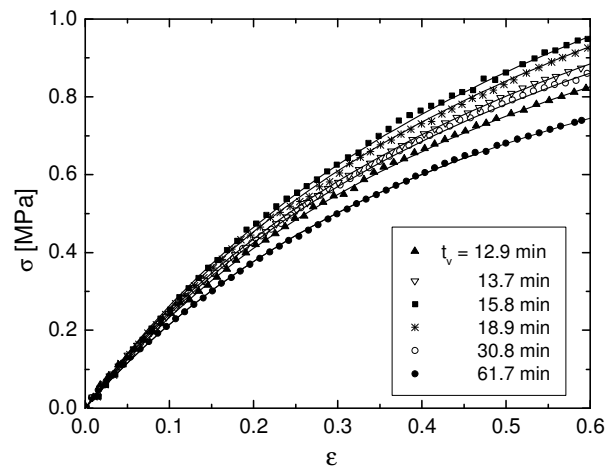


Figura 2. Curvas de tracción uniaxial de las probetas para el compuesto de BR a distintos tiempo de cura t_v . La línea continua es el ajuste a la ec.(3).

El valor obtenido para G_n fue $0.636 \pm 0.004 \text{ MPa}$. Los valores obtenidos de G_c , que ajustan las curvas de la Figura 2 dentro del modelo de reptación, se muestran en la Figura 3. Se observa claramente un máximo en el módulo de corte para la muestra vulcanizada a 15.8 min y una marcada caída en las probetas sobrevulcanizadas.

A partir de los valores obtenidos de G_n y G_c y utilizando las ecs. (5) a (10) se obtuvieron los

valores del peso molecular entre *crosslinks*, M_{cs} , los cuales se grafican también en la Figura 3. Para este cálculo se utilizaron los valores de $l_{st} = 0.76$ nm y $G_N^o = 0.76$ MPa [9]. La densidad total de *crosslinks* μ_c se evalúa utilizando la relación [15]

$$\mu_c = \frac{\rho}{2} \left(\frac{1}{M_{cs}} - \frac{1}{M_n} \right) \quad (12)$$

y en la Figura 3 puede verse su variación con el tiempo de vulcanización.

De los ensayos de *swelling* en tolueno, se evaluó el parámetro v_{2m} que se incluyó en la Tabla 2. El mismo aumenta con el tiempo de cura del polibutadieno hasta llegar a un máximo. Ese tiempo concuerda con el tiempo al torque máximo de la curva reométrica de la Figura 1. Esto significa que esa muestra presenta la menor absorción de tolueno durante el ensayo de *swelling*. De hecho el compuesto con un tiempo de cura de 15.8 min es el que tiene menor valor de M_{cs} y mayor densidad de *crosslinks* en su estructura. Por lo tanto esta estructura más densa dificulta la permeación de las moléculas de solvente y el hinchamiento es menor.

A partir de los valores calculados de M_{cs} , la fracción de volumen del polímero hinchado, v_{2m} y haciendo uso de la relación de Flory-Rhener expresada en la ec.(1), se encontraron los valores del parámetro de Flory χ para el sistema polibutadieno/tolueno. El mismo varía para cada condición de cura del polibutadieno, tal cual se muestra en la Figura 4. Resulta interesante analizar los resultados expresados en la Figura 4. Las probetas cuyo estado de vulcanización están entre levemente subcuradas y levemente sobrecuradas se ajustan muy bien a una relación como la de la ec.(2) del tipo

$$\chi = 0.216 + 1.176v_{2m} \quad (13)$$

con un coeficiente de correlación $R^2 = 0.995$, la que se muestra en la Figura 4. Sin embargo esta linealidad se pierde cuando incluimos las muestras altamente sobrecuradas (probetas 5 y 6). De hecho se puede proponer una relación de la forma

$$\chi = 0.667 - 1.058v_{2m} \quad (14)$$

para el compuesto sobrevulcanizado.

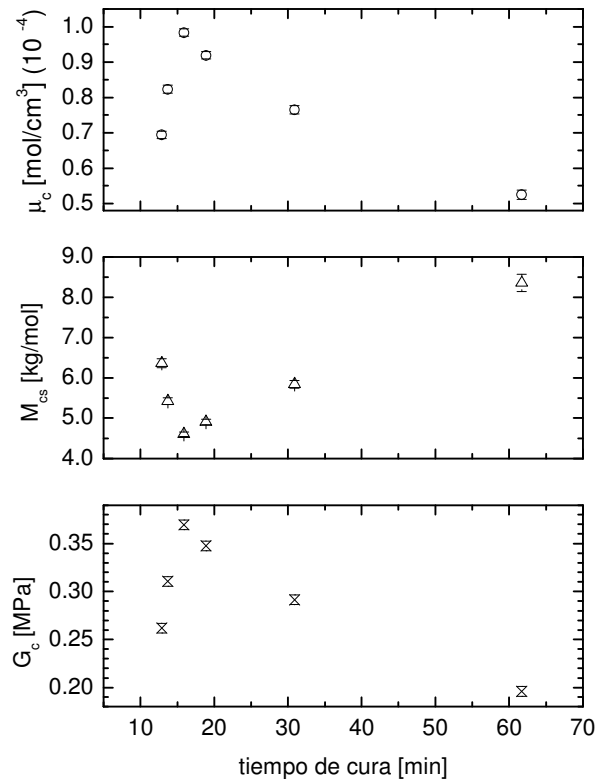


Figura 3. Variación de G_c , M_{cs} y μ_c con el tiempo de cura de BR vulcanizado a 433 K.

Los valores de χ difieren del valor 0.34 utilizado por Hergenrother [3] en el caso de BR curado con peróxido.

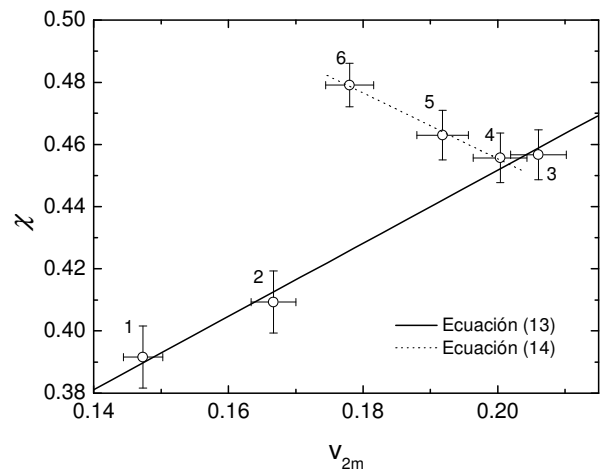


Figura 4. Variación del parámetro de Flory χ con la fracción de volumen del polímero hinchado, v_{2m} , para BR 38% *cis* vulcanizado a 433 K. Se señala los números de cada probeta y los ajustes a las ecs. (13) y (14).

El comportamiento del compuesto sobrevulcanizado indica un importante cambio en la estructura de reticulación. Estudios de RMN en *cis*-BR indican que durante el proceso de vulcanización de polibutadieno se produce una importante isomerización *cis* a *trans* y aparición de estructuras cíclicas en la red que no aportan a la elasticidad del compuesto reticulado [16]. También se ha detectado esta isomerización en el caso de la vulcanización de BR con alto contenido de vinil en su estructura [3]. Sin embargo no debe descartarse que el tipo de *crosslinks* existentes en compuesto sobrevulcanizado difiera respecto del alcanzado con un tiempo menor de cura. Si se observa la variación de la densidad total de *crosslinks* con el tiempo de cura (Figura 3), la alcanzada a 30.8 minutos se encuentra entre los valores obtenidos a 12.7 y 13.9 min de cura. Sin embargo, el nivel de hinchamiento en la muestra, expresado por el parámetro v_{2m} es muy diferente. Posh et al [17] encontraron que el *swelling* en benceno de muestras de caucho natural vulcanizado, con la misma densidad de *crosslinks*, pero de diferentes tipos no era el mismo. Consideramos que este mismo efecto está sucediendo en el polibutadieno que hemos analizado.

5. CONCLUSIONES

El parámetro de interacción de Flory χ presenta un comportamiento lineal con la fracción de volumen de caucho obtenida en el ensayo de *swelling* en el sistema polibutadieno/tolueno. Esta relación es válida en el caso que el compuesto no presente evidencias de alta sobrevulcanización, en cuyo caso el resultado se aparta de la linealidad y se debe considerar otra relación lineal diferente para esas condiciones de cura.

Este comportamiento indica que no solo la densidad de puentes influye en el valor de χ sino también el tipo formado durante el proceso de vulcanización. Se deberá continuar esta investigación para avanzar sobre este punto.

6. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por la Universidad de Buenos Aires, Argentina (Proyecto de Investigación X808) y parcialmente por la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica, Argentina (PICT Nro.1650/2006).

7. REFERENCIAS

- [1] Marzocca AJ. *European Polym J.* 2007; **43**: 2682-2689.
- [2] Flory PJ, Rehner J. *J.Chem Phys* 1943; **11** : 512-520.
- [3] Hergenrother WT. *J Appl Polym Sci* 1972; **16**: 2611-2622.
- [4] Scott RL, Magat M. *J Polym Sci* 1949; **4**: 555-571.
- [5] Short, J, Thornton V, Kraus G. *Rubber Chem Technol* 1957; **30**: 1118-1141.
- [6] Kraus G. *J Appl Polym Sci* 1963; **7**: 1257-1263.
- [7] Gavrilov VM, Shvarts AG. *Rubber Chem Technol* 1974; **47**: 303-306.
- [8] Heinrich G, Straube E, Helmig, G *Adv. Polym. Sci* 1988; **85**: 33-87.
- [9] Heinrich G, Vilgis TA. *Macromolecules* 1993; **26**: 1109-1119.
- [10] Marzocca AJ, Goyanes S. *J Appl Polym Sci* 2004; **91**: 2601-2609.
- [11] Marzocca AJ. *J Appl Polym Sci* 1995; **58**: 1839-1845.
- [12] Marzocca AJ, Cerveny S, Raimondo RB *J Appl Polym Sci* 1997; **66**: 1085-.1092.
- [13] Cerveny S, Marzocca AJ. *J Appl Polym Sci* 1999; **74**: 2747-2755.
- [14] Lide DR, editor, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 78th ed., New York, CRC Press, 1997, 3-55
- [15] Gronski W, Hoffmann V, Simon G, Wutzler A, Straube E. *Rubber Chem Technol* 1991; **65**: 63-77.
- [16] Clough RS, Koenig JL. *Rubber Chem Technol* 1989; **62**: 908-927.
- [17] Posh BT, Adachi K, Kotaka T. *Macromolecules* 1987; **20**: 2574-2579.