

SOBRE LA CINÉTICA DE CURADO Y LA ESPECTROSCOPIA DE RELAJACIÓN DIELECTRICA EN COMPUESTOS DE POLIBUTADIENO (BR) CON PERÓXIDO DE DICUMILO

ABOUT THE CURE KINETICS AND DIELECTRIC RELAXATION SPECTROSCOPY IN COMPOUNDS OF POLYBUTADIENE (BR) WITH DICUMYL PEROXIDE

A.J.Marzocca¹, A.L. Rodriguez Garraza¹, P.A.Sorichetti², C.L.Matteo² And H.O. Mosca³

1) Laboratorio de Polímeros y Materiales Compuestos (LPYMC) – Facultad de Ciencias Exactas y Naturales - Universidad Nacional De Buenos Aires - Pabellón I, Ciudad Universitaria - (1428) - Buenos Aires - Argentina

2) Laboratorio de Sistemas Líquidos (LSL) –Facultad de Ingeniería - Universidad Nacional de Buenos Aires
Paseo Colón 444 - Buenos Aires – Argentina

3) CNEA, CAC, UAF Argentina

e-mail: marzo@df.uba

Recibido 30/03/2012; aprobado 20/12/2012

Se estudiaron compuestos de polibutadieno con un 38% de estructura *cis*-1,4 en su configuración molecular, curados con peróxido de dicumilo como reticulante, utilizando dos contenidos en la formulación. Se caracterizó el proceso de curado de los compuestos a partir de curvas reométricas a temperaturas entre 150 °C y 180 °C, calculándose el tiempo óptimo de curado para cada temperatura ensayada, t_{100} . Se evaluó la cinética de curado utilizando el formalismo de Kamal-Sourour, obteniéndose el orden y la velocidad de reacción para cada temperatura, la energía de activación del proceso de reticulación y su dependencia con la formulación. Se curaron probetas entre 150 °C y 180 °C al tiempo óptimo de curado a fin de analizar la estructura de reticulación formada. Mediante la técnica de hinchamiento en solvente (*swelling*) y el formalismo de Flory-Rehner se caracterizaron a estos compuestos según la densidad de puntos de entrecruzamiento (*crosslinks*) alcanzada en el proceso de curado. Se utilizó espectroscopia de relajación dieléctrica para estudiar la influencia de la temperatura de curado en los compuestos preparados. Estos ensayos se realizaron a temperatura ambiente y frecuencia entre 1 Hz y 30 MHz. Se comparan los resultados con los obtenidos previamente en compuestos similares utilizando azufre/acelerante (TBBS) como sistema de curado. Se discute la influencia del tipo de entrecruzamientos formados analizando los resultados de relajación dieléctrica.

Palabras Claves: Polibutadieno, Propiedades Dieléctricas, Densidad de Puentes

Polybutadiene rubber compounds with 38% of *cis*-1,4 structure in its molecular configuration, cured with dicumyl peroxide as crosslinker, and using two types of formulations were studied. The cure process of the compounds was analyzed from rheometric data at temperatures between 150°C and 180°C, calculating the optimum cure time for each temperature tested, t_{100} . The cure kinetics was analyzed by means of the Kamal-Sourour's formalism, obtaining the order and the reaction rate at each temperature, the activation energy of the cure process and its dependence on the formulation. Specimens were cured between 150°C and 180°C at the optimum cure time to characterize the crosslink structure. By the swelling technique and the formalism of Flory-Rehner, these compounds were characterized according to the crosslink density achieved in the vulcanization process. Spectroscopy was used to study the dielectric relaxation effect with the cure temperature of the prepared compounds. These tests, performed at room temperature and frequencies between 1 Hz and 30 MHz were compared to results obtained previously in similar compounds using sulfur/accelerator (TBBS) as cure system. The influence of the type of crosslinks formed was analyzing in the frame of the results of the dielectric relaxation.

Keywords: Polybutadiene rubber, Dielectric Properties, Crosslinking,

I. INTRODUCCIÓN

El caucho polibutadieno (BR) es uno de los elastómeros más populares debido a sus excelentes propiedades mecánicas, en particular cuando se lo utiliza en mezclas vulcanizadas a partir de compuestos formulados con otros elastómero como el natural (NR) o el estireno butadieno (SBR). La estructura de reticulación formada depende fuertemente del tipo de estructura del polímero, de la formulación del compuesto y las condiciones de curado. En este trabajo se estudian compuestos de BR

vulcanizados con peróxido de dicumilo y se analizan los cambios producidos respecto a la vulcanización cuando se utiliza azufre como reticulante.

La vulcanización con peróxidos es potenciada por la fuerza motriz debida a los radicales libres que se forman con la descomposición térmica del peróxido. Los radicales son fragmentos de moléculas que contienen un electrón desapareado, y puesto que esta situación es inestable, los radicales reaccionan de forma que puedan aparearse con otro electrón. Aunque todos son inestables, algunos son más reactivos que otros. En ausencia de otros aditivos, la vulcanización con peróxidos consiste exclusivamente en la creación de un enlace carbono-carbono entre las cadenas del polímero. Esta reacción de

entrecruzamiento del elastómero con peróxido consta básicamente de los siguientes pasos, primeramente, el peróxido experimenta una rotura homolítica produciendo dos radicales. A continuación, estos radicales extraen un átomo de hidrógeno del polímero formando un radical polimérico, es la llamada reacción de *abstracción*. Por último, dos radicales poliméricos se combinan para formar un entrecruzamiento covalente. Si bien esta reacción en tres pasos es relativamente simple, en general, la reacción real de entrecruzamiento es bastante compleja debido a las numerosas reacciones secundarias que pueden producirse y que compiten con el mecanismo de entrecruzamiento [1].

Cuando el agente vulcanizador es azufre, un entrecruzamiento puede consistir en uno o más átomos de azufre. En cada punto de anclaje, un átomo de azufre se puede unir a sí mismo, y a partir de allí la cadena de átomos de azufre puede crecer hasta que alcance otro sitio de anclaje de otra molécula.

En este trabajo estudiamos compuestos vulcanizados por ambos métodos. Presentamos resultados de la cinética de curado, para dos cantidades de peróxido diferente en la composición, curados a distintas temperaturas, y comparamos con una muestra vulcanizada con azufre a 160 °C. La reacción de vulcanización se analizó a partir de datos reométricos en el marco del formalismo de Kamal y Sourour [2].

Por medio de ensayos de hinchamiento en tolueno se calculó la densidad de puntos de entrecruzamientos. También presentamos los resultados de permitividad dieléctrica, para estos compuestos, en función de la frecuencia a temperatura ambiente y analizamos el espectro dieléctrico a través del modelo de Havriliak y Negami (H-N) [3].

II. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se prepararon compuestos de BR utilizando el elastómero comercial Buna CB55 NF provisto por la firma Lanxess. Este caucho es catalizado por litio, tiene una estructura de cadena lineal, un bajo grado de ramificación, su composición estructural es 38 % cis-1,4, 51 % trans 1,4 y 11 % vinil y su peso molecular $M_n = 125000$ gr/mol provisto por el fabricante. Se utilizaron dos concentraciones diferentes de peróxido de dicumilo, según la composición de la Tabla 1. El polibutadieno se disolvió utilizando tolueno a temperatura ambiente durante 72 hs y se incorporaron los reactivos de vulcanización. En ambos compuestos, la mezcla se uniformizó mediante agitación mecánica y lavado ultrasónico, para finalmente dejar evaporar el solvente a temperatura ambiente. También se preparó un compuesto con el sistema azufre/acelerante TBBS (n-tert-butil benzotiazole sulfenamida) según la composición mostrada en la Tabla 1.

Tabla 1. Formulación de los compuestos (en partes por cien de caucho, phr)

	M1 (phr)	M2 (phr)	M3 (phr)
BR (Buna CB55-NF)	100		
Oxido de Zinc	5		
Acido esteárico	2		
Peróxido de dicumil	1.08	0.54	-
Antioxidante	-		1.2
TBBS	-		1
Azufre	-		1.5

Para caracterizar el proceso de vulcanización de los compuestos se obtuvieron las curvas reométricas a distintas temperaturas entre 150°C y 180 °C en un reómetro *Alpha MDR2000*. A partir de éstas, se determinaron los tiempos necesarios para alcanzar el grado de curado óptimo, t_{100} , en cada compuesto, que es el tiempo al cual se obtiene el torque máximo. Se vulcanizaron láminas de 51x4x2mm³ en una prensa, según el tiempo t_{100} determinado para cada temperatura y composición.

El peso molecular entre puntos de entrecruzamientos formados en el material se determinó por medio de la relación de Flory-Rehner [4]

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

donde ρ es la densidad del polímero, (0,89 gr/cm³ para el polibutadieno), ϕ la funcionalidad de los puntos de entrecruzamientos, v_{2m} la fracción de volumen del polímero en equilibrio con el máximo nivel de hinchamiento en el solvente y V_1 el volumen molar del solvente. χ es el parámetro de interacción entre el polímero y el solvente. Este parámetro varía con la fracción de volumen del polímero según la ecuación 2 [5].

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

Se cortaron discos de 17 mm de diámetro de las láminas vulcanizadas. Las mismas fueron sometidas a un ensayo con extracto acetónico según norma ASTM D296-90, previo tratamiento con piridina durante 24 horas. Finalmente las probetas fueron secadas a 25 °C hasta alcanzar peso constante.

Las muestras fueron inmersas en tolueno hasta su máximo hinchamiento que se produjo aproximadamente a las 48 horas y se calculó la fracción en volumen de polímero, v_{2m} , a partir de la ecuación:

$$(3) \quad v_{2m} = \frac{(W_d - W_f)/\rho}{[(W_d - W_f)/\rho + (W_s - W_d)/\rho_s]}$$

donde W_f es el peso de las cargas presentes en el compuesto, W_d es el peso de la muestra seca, W_s es el peso de la muestra hinchada y ρ_s la densidad del solvente (0.8669 g/cm³ para el tolueno). A los fines

del uso de la ec. (3) se consideró como carga el óxido de cinc presente en la muestra. Utilizando las ecs.(1), (2) y (3) se obtuvo el valor de M_c donde consideramos $\phi = 4$, lo que es usual en este tipo de elastómeros [6] y $V_l = 106.29$ ml/mole para el tolueno [7]. Se calculó la densidad de entrecruzamientos utilizando [8]:

$$(4) \quad \mu_{cTot} = \frac{\rho}{2} \left(\frac{1}{M_c} - \frac{1}{M_n} \right)$$

Las mediciones de relajación dieléctrica se realizaron en probetas similares a las utilizadas en el ensayo de hinchamiento, a temperatura ambiente entre 1 Hz y 30 MHz usando una interfase dieléctrica de amplio espectro junto con un algoritmo basado FFT [9-10].

III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

En la Figura 1 se observan las curvas reométricas obtenidas para los compuestos preparados a diferentes temperaturas. A partir de estas se calculó el valores de t_{100} que se indica en la Tabla 2.

Tabla 2. Temperaturas y tiempos de vulcanización de los compuestos

	M1	M2	M3
T [°C]	t_{100} [min]		
150	180	120	-
160	120	60	30.83
170	60	60	-
175	-	60	-
180	60	60	-

La diferencia entre el torque máximo, T_h , y el torque mínimo T_l , $\Delta T = T_h - T_l$, en las curvas reométricas, es uno de los parámetros más sensibles a la densidad de entrecruzamientos presentes en el compuesto vulcanizado [11]. El grado de curado θ de un compuesto elastomérico puede calcularse por medio de

$$(5) \quad \theta = \frac{T_t - T_l}{T_h - T_l}$$

Donde T_t es el torque al tiempo t . Utilizando las curvas de torque en función de tiempo de curado se pueden obtener los parámetros de la relación cinética propuesta por Kamal – Sourour [2]

$$(6) \quad \theta = \frac{\{k_r(t-t_0)\}^n}{1 + \{k_r(t-t_0)\}^n}$$

siendo k_r la velocidad de reacción, n el orden de reacción y t_0 un tiempo de inducción. Los datos experimentales de torque en función del tiempo, para los compuestos con peróxido de dicumilo y cada

temperatura estudiada, se ajustaron con éxito a las ecs. (5) y (6) lo que se observa en la Figura 1. Los parámetros del ajuste para cada curva se indican en la Tabla 3.

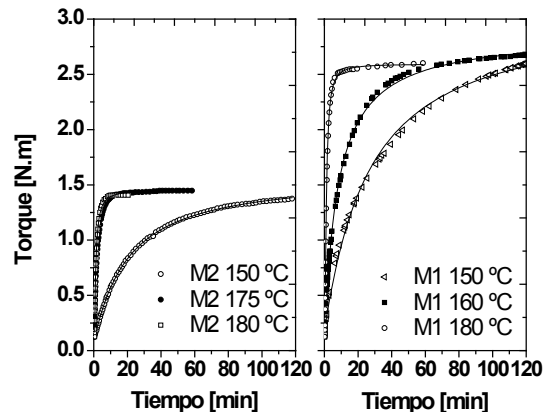


Figura 1. Curvas reométricas para las composiciones M1 y M2

Tabla 3: Parámetros de la ecuación de Kamal-Sourour.

	T [°C]	k [min ⁻¹]	n	t_0 [min]
M1	150	0.04±0.01	1.06±0.01	0.60±0.20
	160	0.12±0.01	1.03±0.02	0.11±0.01
	180	0.93±0.02	1.38±0.07	0.16±0.01
M2	160	0.13±0.01	1.05±0.01	0.00±0.02
	175	0.77±0.15	1.15±0.01	0.14±0.01
	180	1.14±0.02	1.23±0.04	0.15±0.01

Considerando que la velocidad de reacción presenta una dependencia del tipo $k_r = k_o \exp(-E/RT)$ se obtiene una energía de activación de $E = 170 \pm 6$ [kJ/mol] (Figura 2). Se observa que la energía de activación no cambia con la concentración de peróxido en el compuesto. Este hecho está indicando que el proceso asociado a la reticulación es el mismo al menos para las concentraciones de peróxido utilizadas en los compuestos de este estudio.

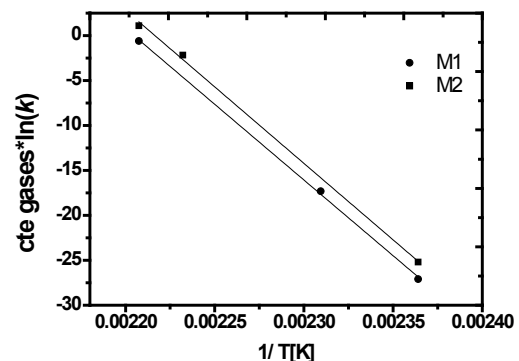


Figura 2. Velocidad de reacción.

La densidad de puntos de entrecruzamiento estimada se indica en la Tabla 4, la cual no varía con la temperatura de curado pero sí con la concentración de peróxido. Esto indica que a diferencia de lo que ocurre en la vulcanización cuando se usa azufre como reticulante ^[12] los puentes formados son estables y se activan a partir de una temperatura. También se puede observar la eficiencia del peróxido, ya que al aumentar la cantidad de peróxido al doble en la composición, se ve reflejado este aumento en la densidad de puntos de entrecruzamiento.

Tabla 4. Densidad de puntos de entrecruzamiento obtenida en cada muestra

	M1	M2	M3
T [°C]	μ_{cs} [gr/cm ³] (10 ⁻⁴)		
150	2.74	1.59	-
160	3.55	1.77	0.93
170	2.84	1.35	-
180	3.31	1.96	-

Los espectros dieléctricos de las muestras de BR fueron ajustados mediante la función dieléctrica de Havriliak-Negami (HN) ^[13]

$$(7) \quad \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_{hf} + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (i\omega\lambda_0)^\alpha]^\beta}$$

donde λ_0 es el tiempo característico y α y β describen el ensanchamiento simétrico y asimétrico del pico de relajación (se considera un proceso de Debye si $\alpha = \beta = 1$).

Los parámetros de la ec. (7) fueron ajustados a los datos experimentales mediante un algoritmo de cuadrados mínimos no-lineal. Se ajustó la parte real de la ec. (7), $\varepsilon'(\omega)$, a los datos experimentales a cada frecuencia de medición. En las Figura 3, 4 y 5 se representan los valores medidos y la función ajustada para los compuestos M1, M2 y M3 vulcanizados a diferentes temperaturas. Los valores de los parámetros del ajuste del modelo de Havriliak-Negami se encuentran en la Tabla 5.

Tabla 5. Parámetros de la función dieléctrica de HN. Los datos del compuesto M3 son de la ref. [14].

	T [°C]	ε_{hf}	$\Delta\varepsilon$	λ_0 [seg]	α	β
M1	160	2.42	0.20	0.004	0.37	1
	170	2.28	0.23	0.026	0.41	1
	180	2.34	0.17	0.060	0.41	1
M2	160	2.24	0.07	0.009	0.45	1
	170	2.27	0.09	0.019	0.49	1
	180	2.25	0.08	0.028	0.41	1
M3	160	2.12	0.41	0.023 10 ⁻⁸	0.49	1.77

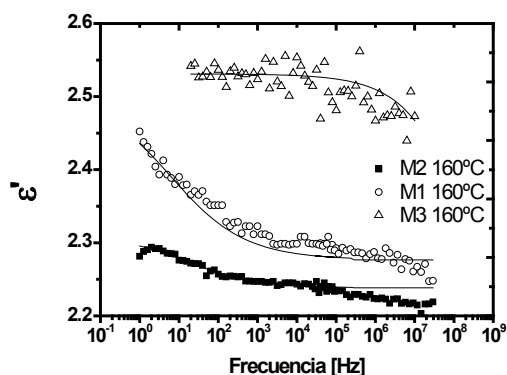


Figura 3. Permitividad real en función de la frecuencia para los compuestos M1, M2 y M3 vulcanizados a 160 °C y sus ajustes al modelo de HN

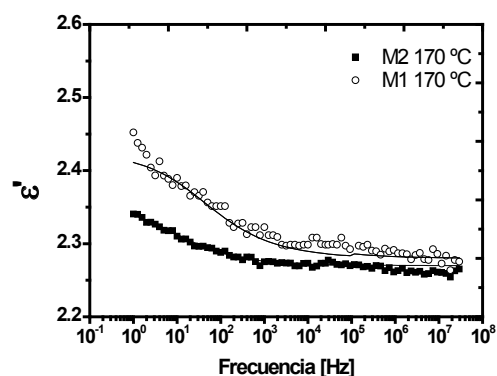


Figura 4. Permitividad real en función de la frecuencia para los compuestos M1 y M2 vulcanizados a 170 °C y sus ajustes al modelo de HN.

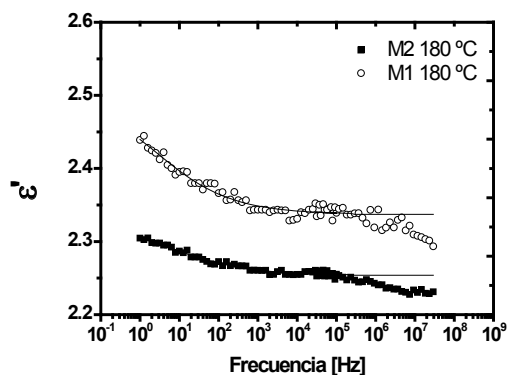


Figura 5. Permitividad real en función de la frecuencia para los compuestos M1 y M2 vulcanizados a 180 °C y sus ajustes al modelo de HN.

Comparando los datos obtenidos para los compuestos M1 con M2 se observa que la permitividad aumenta al incrementar en la composición la cantidad de peróxido de dicumilo y por lo tanto la densidad de entrecruzamiento. Así mismo, la permitividad varía cuando se cambia el tipo de reticulante utilizado. En el caso de la muestra curada con azufre a 160 °C la densidad de entrecruzamientos es menor, pero la permitividad aumenta respecto de las muestras vulcanizadas con peróxido de dicumilo. Por lo tanto la permitividad no solo depende de la cantidad de

entrecruzamientos, sino también del tipo de entrecruzamiento formados. Esto también se ve reflejado en la diferencia encontrada en el tiempo de relajación λ_0 entre las muestras curadas con azufre y las de peróxido de dicumilo.

Analizando los parámetros del modelo de Havriliak-Negami, para todos los compuestos se obtuvo un valor del parámetro $\alpha < 1$ lo que estaría indicando que el ensanchamiento es simétrico respecto del pico de Debye. Como $\beta = 1$ para las muestras curadas con peróxido, el modelo en este caso se encuentra inscripto en lo que se denomina modelo Cole-Cole. Para el caso de las muestras curadas con azufre tenemos un valor de $\beta > 1$, por lo tanto ajusta a un Havriliak Negami. Además, se observa un aumento del tiempo característico de relajación λ_0 a medida que aumenta la temperatura de vulcanización en las probetas curadas con peróxido de dicumilo. Esta variación no puede ser atribuida a la densidad de puntos de entrecruzamiento, pues ésta no cambia siguiendo una tendencia específica con la temperatura de curado. Sin embargo una hipótesis que no debe descartarse es la presencia de isomerización de *cis-trans* durante el proceso de vulcanización, la cual ya fue detectada en este elastómero cuando se reticula con azufre y acelerantes^[14]. Esta transformación depende de la temperatura de curado y modificaría el tiempo de relajación. Para confirmar esta hipótesis se precisarán más investigaciones.

IV .CONCLUSIONES

Se estudio la cinética de curado para dos compuestos curados con distintas cantidades de peróxido y vulcanizados a temperaturas diferentes. Se encontró que el formalismo de Kamal-Sourour es adecuado para describir la evolución del proceso de curado de estos materiales y que la energía de activación del mismo no cambia con la variación de peróxido en la muestra.

La densidad de puntos de entrecruzamiento aumenta cuando la cantidad de peróxido utilizada en la preparación se duplica, lo cual es acorde a la eficiencia de entrecruzamiento que genera este tipo de vulcanización. Esto se ve reflejado en la variación del torque. En cambio la variación en la temperatura de curado no introduce grandes modificaciones en la densidad de puntos de entrecruzamiento.

Es interesante mencionar que al aumentar la densidad de puntos entrecruzamientos en los compuestos curados con peroxido de dicumilo, la permitividad aumenta.

El tipo de entrecruzamiento formado afecta las propiedades dieléctricas, tal cual lo demuestra las diferencias encontradas entre las muestras vulcanizadas con peroxido y azufre. En efecto, pese a tener una menor densidad de puntos entrecruzamiento, las muestras curadas con azufre a 160 °C presentan una permitividad mayor que aquellas curadas con peroxido de dicumilo a la misma temperatura.

Finalmente, el formalismo H-N permitió representar las curvas de permitividad en función de la frecuencia en los rangos experimentales explorados.

Agradecimientos

Este trabajo se realizo en el marco del proyecto UBACYT 2010-2012.

Referencias

- 1- Dlezneski, P.R., Rubber Chem. Technol., **74**, 451 (2001)
- 2- M.R. Kamal y S. Sourour,; Polym Eng Sci, **13**, 59-64 (1973)
- 3-S. Havriliak, S. Negami, J. Polym. Sci. C, **14**, 99-117. (1966).
- 4- P.J, Flory, J Rehner, J.Chem Phys,**11**, 512-520 (1943)
- 5- A.J. Marzocca, S.Goyanes, A.L Rodriguez Garraza; Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales, **30**, 67-72 (2010)
- 6-S.C. George, S. Thomas S y K.N. Ninan, Polymer, **37**, 5839-5848 (1996)
- 7- D,R, Lide editor, CRC Handbook of Chemistry and Physics, 78th ed, CRC Press, 1997, p.3-55.
- 8- A.J. Marzocca y S. J Goyanes, J Appl Polym Sci, **91** 2601-2609 (2004).
- 9- O.Lambri, C.Matteo, R.Mocellini, P.Sorichetti, G.Zelada. Propiedades viscoelásticas y eléctricas de sólidos y líquidos, 2008, Ed. Universidad Nacional de Rosario.
- 10- P.A Sorichetti, C.L.Matteo.Measurement , **40**, 437-449 (2007).
- 11-A,J, Marzocca y M,A, Mansilla. Appl Polym Sci, **101**, 35-41 (2006)
- 12-A.J Marzocca, A.L Rodriguez Garraza, P.A Sorichetti, H.O Mosca. Polymer Testing, **29**, 119-126 (2010)
- 13- G. Williams. "Theory of Dielectric Properties" en J. P. Runt, J. J. Fitzgerald (Eds.), "Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials, Fundamentals and Applications". American Chemical Society, Washington, DC. 1997.Cap. 1
- 14-, A.L Rodriguez Garraza, P.A Sorichetti, A.J Marzocca C.L Matteo y G.A.Monti,. Polymer Testing, **30**, 657-662 (2011).