

# ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES DINÁMICAS DEL SBR-1712 EN EL MODELO DE REPTACIÓN

C. L. Matteo, J. J. Gonzalez y A. Marzocca

Laboratorio Propiedades Mecánicas de Polímeros y Materiales Compuestos, Departamento de Física,  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires,  
Ciudad Universitaria, Pabellón I (1428), Buenos Aires.

En el presente trabajo se caracteriza el comportamiento dinámico del caucho SBR-1712 en el rango entre 0.01 Hz-1 Hz a temperaturas entre -30°C y 110°C, por medio del decaimiento de oscilaciones libres medidas con un péndulo de torsión automatizado. A partir de este ensayo se obtiene información sobre la dependencia de los módulos dinámicos con la frecuencia y la temperatura. Se analiza la influencia del nivel de entrecruzamiento ("cross-links"), generados en el proceso de vulcanización, en la tangente de pérdida en elastómeros vulcanizados a distintos tiempos a la misma temperatura. Utilizando datos de ensayo de tracción dentro del marco de la teoría de reptación se separan las contribuciones debidas a los entrecruzamientos generados en la reacción de cura, de aquellas debidas a los entrecruzamientos físicos ("entanglements"). Dentro del modelo KMF se analizan los resultados obtenidos para la fricción interna de este material.

## I. INTRODUCCIÓN

En su trabajo clásico Doi y Edwards<sup>1</sup> propusieron un modelo para explicar la dinámica de sistemas poliméricos, que se basa en la difusión de la cadena polimérica por el interior de un tubo imaginario. Dicho tubo surge como consecuencia de la interacción de la cadena en cuestión con el resto de las que la rodean en el medio. Este modelo resultó ser exitoso para la comprensión de polímeros fundidos y soluciones concentradas.

En los últimos años se ha desarrollado una nueva teoría para explicar la elasticidad de materiales elastoméricos basada en el modelo de reptación<sup>2</sup>. Este modelo considera las restricciones locales ("entanglements") de la conformación de las cadenas de la red polimérica. En el caso de estas redes, se debe agregar las restricciones y movimiento de las cadenas debido a los "cross-links" formados en la reacción química de cura.

Straube y Heinrich<sup>2,3</sup> modelaron la cadena del polímero como una configuración de línea media que soporta una interacción (de campo medio) que mantiene la configuración de la cadena cercana a su configuración media.

Siguiendo este concepto, el campo de tensiones provocado por una solicitud uniaxial conduce a una expresión que vincula la tensión  $\sigma$  con la deformación  $\epsilon$  de acuerdo con:

$$\frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}} = G_c + G_e f(\lambda) \quad f(\lambda) = \frac{2(\lambda^{\beta/2} - \lambda^{-\beta})}{\beta(\lambda^2 - \lambda^{-1})} \quad (1)$$

con  $\lambda = 1 + \epsilon$ . Donde  $G_c$  representa la contribución de los entrecruzamientos químicos ("cross-links") y  $G_e$  la de los entrecruzamientos físicos ("entanglements"). Estos parámetros se relacionan a las cantidades moleculares por

$$G = A k_B T \left[ V_c - \frac{2}{(\phi - 2)} \frac{\rho N_A}{M_\mu} \right]; \quad G_e = \frac{k_B T}{4\sqrt{6}} \beta^2 m_{st} \left( \frac{l_{st}}{d_o} \right)^2$$

$$\frac{d_o}{l_{st}} = \alpha (m_{st} l_{st}^3)^{-1/2} \quad m_{st} = \rho \frac{N_A}{M_{st}} \quad (2)$$

donde  $V_c$  es la densidad de cadenas en la red "cross-linkada",  $\phi$  la funcionalidad del "cross-link",  $\rho$  la densidad,  $M_\mu$  el peso molecular medio de la masa del polímero sin "cross-linkear",  $l_{st}$  la longitud del segmento estadístico,  $d_o$  el rango de fluctuación de un segmento de la cadena polimérica,  $M_{st}$  el peso molecular del segmento estadístico y  $m_{st}$  la densidad de segmentos estadísticos.  $T$  es la temperatura absoluta,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $N_A$  el número de Avogadro.  $\alpha$  y  $\beta$  son números adimensionales.

El valor de  $A$  se estima como

$$A = 1 - \frac{2}{f} \left[ 1 - \frac{L}{\pi^{1/2}} \frac{\exp(-K^2)}{\text{erf}(K)} \right]$$

$$L = \left( \frac{3f}{2} \right)^{1/2} \left( \frac{d_c}{R_c} \right) \quad R_c = l_{st} \left( \frac{M_c}{M_{st}} \right)^{1/2} \quad (3)$$

donde  $d_c$  es el rango de fluctuación de un "cross-link" y  $R_c$  la distancia entre extremos de una cadena de la red. En una primera aproximación, se considera  $d_c \equiv d_o$ .

Según la literatura, el módulo asociado a los entrecruzamientos se relaciona con el módulo "plateau" del material, sin entrecruzamientos de origen químico, mediante la relación:

$$\alpha = 3.04 \left( \frac{G_N^0}{G_e} \right)^{1/2} \quad (4)$$

El modelo utilizado para estudiar el comportamiento dinámico corresponde a una modificación del modelo de Rouse<sup>4</sup>, la cual considera una red de cadenas Gaussianas tipo árbol. En efecto, Kloczkowski y Mark<sup>5</sup>, modificaron dicho modelo incluyendo  $n-1$  juntas bifuncionales entre las juntas  $\phi$ -funcionales, las cuales representan la cantidad de segmentos monoméricos entre "cross-links".

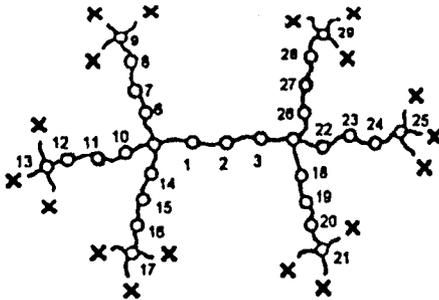


Fig. 1: Red de tipo árbol de crecimiento simétrico con funcionalidad  $\phi=4$ . Cada cadena tiene  $n=4$  subcadenas separadas por  $n-1$  juntas bifuncionales. Las juntas periféricas  $\phi$ -funcionales están unidas a juntas fijas, que no fluctúan<sup>5</sup>.

El modelo toma en consideración el movimiento de los "cross-links" junto con el movimiento de las subcadenas. Suponiendo que el comportamiento de la red está gobernado por el movimiento de cada junta, la ecuación de movimiento queda:

$$-\xi_0 \frac{d\{R_n\}}{dt} - K \Gamma \{R_n\} = 0 \quad (5)$$

$$K = \frac{3k_B T}{\langle r^2 \rangle}$$

donde:  $\{R_n\} = (R_1, R_2, \dots, R_N)$  son los vectores posición de los elementos de cadena (juntas),  $\xi_0$  el coeficiente de fricción monomérica,  $\Gamma$  la matriz de acoplamiento,  $K$  la constante elástica,  $\langle r^2 \rangle_0$  la longitud cuadrática media de subcadena relajada.

A partir de la expresión del módulo de relajación de tensiones en corte

$$G(t) = G^0 + \int_{-\infty}^t H(\tau) \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d \ln \tau \quad (6)$$

donde  $H(\tau)$  es el espectro de relajación y  $G^0$  es el módulo relajado, se obtiene, transformando Fourier, el módulo complejo de corte  $G^*(\omega) = G'(\omega) + i G''(\omega)$ . La expresión resultante es<sup>6</sup>:

$$G'(\omega) = G^0 + B \int_{-\infty}^1 dx \frac{\omega^2}{[2/\tau_0(1-x)]^2 + \omega^2} \xi(x, n, 4)$$

$$G''(\omega) = B \int_{-\infty}^1 dx \frac{2\omega/\tau_0(1-x)}{[2/\tau_0(1-x)]^2 + \omega^2} \zeta(x, n, 4)$$

$$\zeta(x, n, \phi) = \frac{U_n(x) + (\phi-2)U_{n-1}(x) - (\phi-1)U_{n-2}(x)}{[4(\phi-1)U_{n-1}(x) + (\phi-2)U_{n-1}(x) - (\phi-1)U_{n-2}(x)]^{1/2}} \quad (7)$$

donde  $U_n(x)$  es el polinomio de Chebyshev de segunda clase,  $n$  es el número de subcadenas,  $\tau_0$  es el tiempo primario de relajación y  $B = \nu k_B T$  (con  $\nu$  el número de subunidades por unidad de volumen). La tangente de pérdida se define como  $\text{Tan} \delta = G''(\omega) / G'(\omega)$ .

## II. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La composición en phr fue: SBR-1712 137.5; óxido de cinc 4.6; ácido estéarico 3.0; antioxidante 1.20; parafina 2.5; lubricante (ésteres grasos) 2.00; acelerante 1.35; azufre 1.80 y retardante 0.10.

Los compuestos fueron vulcanizados en láminas de 150 x 150 x 2 mm a 141°C y tiempos de 30, 37, 46 y 92 minutos. La densidad medida fue  $\rho = 0.966 \text{ g/cm}^3$  y la fracción sol  $w_s = 0.33$ . El peso molecular medio del polímero  $M_\mu = 38500 \text{ g/mol}$ .

Se troquelaron probetas según normas ASTM D412 y se realizaron ensayos de tracción a temperatura ambiente (23°C) y velocidades de deformación meno-

res de  $10^{-3}\text{s}^{-1}$  hasta deformaciones del 100%. La baja velocidad de deformación fue utilizada para evitar cualquier contribución dinámica en la medición.

Los ensayos dinámicos se efectuaron en un péndulo de torsión totalmente automatizado<sup>7-8</sup> en el rango de frecuencias entre 0.01 y 1 Hz a temperaturas entre  $-30^{\circ}\text{C}$  y  $110^{\circ}\text{C}$ , en atmósfera de 60 Torr de argón.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 2 se observa la curva  $\sigma$  vs.  $\epsilon$  obtenida para un tiempo de cura de 92 min (correspondiente a un promedio de tres mediciones). La misma es graficada conjuntamente con su ajuste según la ec. (1). Estos ajustes fueron obtenidos considerando  $\beta = 1$ , valor utilizado en la literatura para otros elastómeros<sup>3-9</sup> (SBR 1500 y NR). En dicha figura se puede apreciar que el ajuste entre los puntos experimentales y la curva correspondiente al modelo es bastante bueno, siendo similar para el resto de las probetas analizadas. A partir de los ajustes de las curvas  $\sigma$ - $\epsilon$  por el modelo de reptación, se obtienen los parámetros  $G_c$  y  $G_e$  y, utilizando las relaciones (2)-(4), se llega a los parámetros del modelo. Los mismos se dan en la Tabla I para los distintos tiempos de cura estudiados. El porcentaje de cura fue calculado a partir de ensayos reométricos.

Según la ec. (4) para calcular el valor de  $\alpha$  es preciso conocer el módulo "plateau" medido en ensayos dinámicos. El mismo se mide en el polímero sin vulcanizar utilizando el péndulo de torsión y su valor fue de  $G_N^0 = 0.59$  Mpa (a temp. amb.).

Mediante el uso de la relación anteriormente mencionada se pudo estimar el peso molecular del segmento estadístico, determinando  $M_{st} = 175$  g/mol. Este valor es cercano al calculado por Matzen y Straube<sup>10</sup> en su trabajo sobre SBR-1500, aunque debe mencionarse que este valor es conocido con muy poca precisión para copolímeros como el SBR.

$T_v$ [min]	% (cura)	$G_c$ [Mpa]	$G_e$ [Mpa]	$M_c$ [g/mol]	$n$	$d_0$ [nm]	$\alpha$
30	5.3	0.143	0.221	3987	23	2.65	4.97
37	46.7	0.159	0.229	3807	22	2.60	4.88
46	90.2	0.188	0.210	3245	18	2.72	5.09
92	99.2	0.211	0.188	2990	17	2.87	5.38

Tabla I.

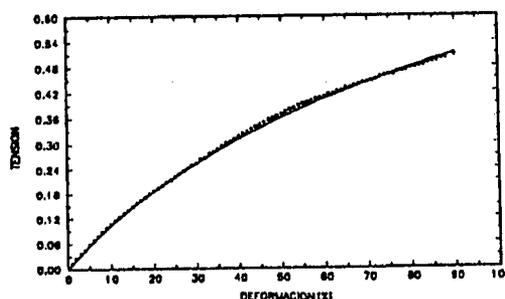


Fig. 2: Ajuste de ensayo de tracción a temperatura de  $23^{\circ}\text{C}$ .  $\sigma$  vs.  $\epsilon$  para un tiempo de cura de 92 min;  $\square$  puntos experimentales, — modelo de Reptación.

Utilizando los valores de la Tabla I y las ecuaciones del modelo tubo, con  $l_{st} = 1.06$  mm para el SBR<sup>6</sup>, se obtiene información sobre los parámetros relevantes de la teoría. El valor de  $M_c$ , el peso molecular entre "cross-links" puede estimarse de acuerdo con Matzen y Straube<sup>10</sup>.

$$M_c = (1 - \omega_s) \frac{M_{c,o}}{1 + 2M_{c,o} / M_e} \quad M_{c,o} = \rho \frac{N_A}{V_c} \quad (8)$$

mientras que  $\nu$  se relaciona con  $V_c$  y la funcionalidad  $\phi$  según  $V = 2V_c / \phi$ .

Debido a que el factor  $A$  depende de la longitud de la cadena en la red polimérica,  $M_c$  y  $V_c$  deben calcularse en forma iterativa. En nuestro cálculo se consideró  $\phi = 4$ . En la Fig. 3 se observa la evolución del peso molecular de la cadena entre "cross-links", para distintos tiempos de vulcanización. Es evidente una disminución del mismo a mayor grado de cura, lo que implica un aumento del número de "cross-links" en la red. A partir de esta información se obtiene el parámetro  $n$ , necesario para el cálculo de las funciones dinámicas de las ec. (7). En efecto  $n = M_c / M_{st}$ .

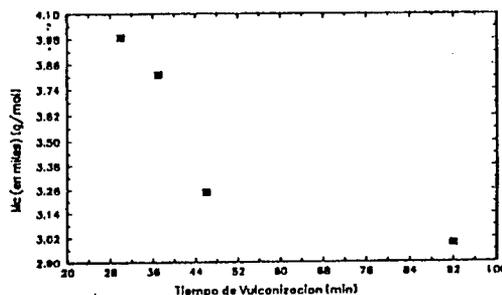


Fig. 3: Parámetros del modelo de Reptación, ensayo de tracción a  $23^{\circ}\text{C}$ .

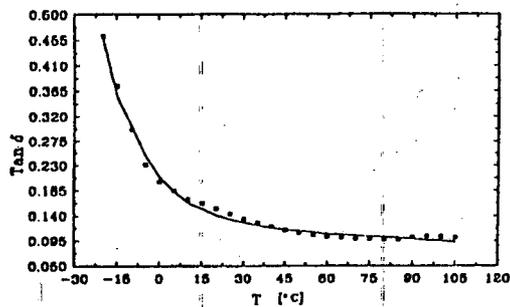


Fig. 4: Ajuste de ensayo dinámico.  $Tang \delta$  vs. Temperatura para un tiempo de cura de 30 min. para  $\omega = 8.31 \text{ s}^{-1}$ . ■ puntos experimentales, — modelos KMF.

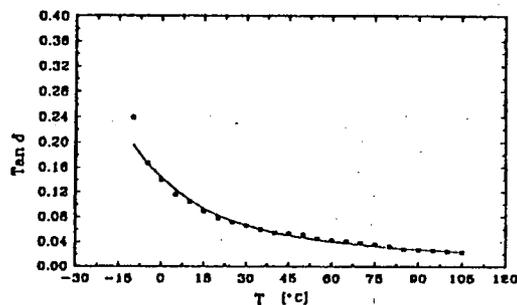


Fig. 5: Ajuste de ensayo dinámico.  $Tang \delta$  vs. Temperatura para un tiempo de cura de 30 min. para  $\omega = 10.7 \text{ s}^{-1}$ . ■ puntos experimentales, — modelos KMF.

En las Figs. 4, 5 y 6 se observan curvas experimentales típicas de  $Tang \delta$  vs. Temperatura, para distintos tiempos de vulcanización; las mismas son graficadas junto con el ajuste predicho por el modelo KMF.

Para obtener el valor de la  $Tang \delta$  en función de la temperatura, conjuntamente con las ecs. (7) se supone una dependencia en el tiempo de relajación primario con la temperatura del tipo  $\tau_0|_T = at \cdot \tau_0|_{Tref}$  donde  $at = \exp[-C_1(T - Tref)/C_2 + (T - Tref)]$ . Este corrimiento en el  $\tau_0$  con la temperatura viene dado a través del corrimiento que sufre el  $\xi_0$  con dicha magnitud<sup>11</sup>, dado que  $\tau_0 = K / \xi_0$  ver ec. (5).

El cociente  $G_0 / B$  se calculó a partir de las relaciones  $G_0 = \rho RT / M_c$  y  $B = \nu k_B T$ .

Utilizando los parámetros obtenidos en los ensayos de tracción (ver Tabla I) para el ajuste de la  $Tang \delta$  en función de la temperatura se obtienen los coeficientes WLF  $C_1$  y  $C_2$  y el tiempo primario de relajación  $\tau_0$  (ver Tabla II) los cuales están de acuerdo con los valores obtenidos por otros autores. Se puede observar un aumento moderado del coeficiente de fricción monomérica y del tiempo de re-

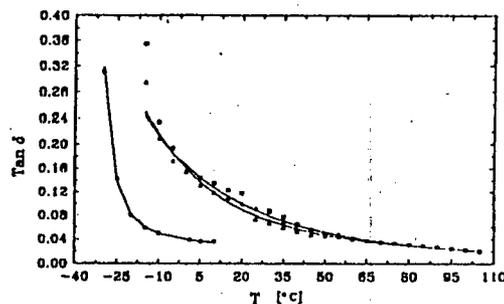


Fig. 6: Ajuste de ensayo dinámico.  $Tang \delta$  vs. Temperatura para un tiempo de cura de 92 min. para ●  $\omega = 0.45 \text{ s}^{-1}$ ; ▲  $\omega = 4.04 \text{ s}^{-1}$ ; ■  $\omega = 6.51 \text{ s}^{-1}$  puntos experimentales, — modelos KMF.

lajación primario con el grado de cura, lo cual viene a confirmar que el aumento de puentes azufre tiene que ver con el aumento del coeficiente de fricción monomérica<sup>12</sup>.

$T_v$ [min]	$G^0$ [MPa]	$C_1$	$C_2$ [C°]	$\tau_0$ $10^{-5}$ [s]	$\xi_0$ $10^{-7}$ [Ns/m]
30	0.597	0.87	94.0	5.53	0.927
46	0.733	1.51	99.3	8.94	1.50
92	0.796	2.01	87.7	10.8	1.81

Tabla II. Todos los parámetros a 0 °C.

#### AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue financiado con recursos provenientes del Proyecto de investigación de Propiedades Mecánicas de Polímeros y Materiales Compuestos (Ex-151, UBA).

## REFERENCIAS

1. M. Doi & S. F. Edwards. Oxford, Clarendon Press (1986).
2. G. Heinrich, E. Straube & G. Helms. *Adv. Polym. Sci.* **85**, 33 (1988).
3. E. Straube, G. Heinrich, *Kautschuk + Gummi Kunststoffe* **44**, 734 (1991).
4. P. E. Rouse. *J. Chem. Phys.* **21**, 1272 (1953).
5. A. Kloczkowski, J. E. Mark & H. L. Frisch. *Macromolecules* **23**, 3481 (1990).
6. G. Heinrich. *Colloid Polym. Sci.* **90**, 16 (1992).
7. J. J. González, J. G. Tischler, M. L. Matteo & A. J. Marzocca. *Anales AFA* (1992).
8. M. L. Matteo, J. J. González, J. G. Tischler & A. J. Marzocca. *Rubber Chem. Technol.* (enviado).
9. W. Gronski, V. Hoffman, G. Simón, A. Wultzler & E. Straube. *Rubber Chem. Technol.* **65**, 63 (1992).
10. D. Marzen & E. Straube. *Colloid Polym. Sci.* **270**, 1 (1992).
11. J. D. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polimers*. J. Willey & Sons. New York (1980).
12. E. Maekawa, R. G. Mancke & J. D. Ferry. *J. Chem. Phys.* **69**, 2811 (1965).