

ENTRECRUZAMIENTO Y VOLUMEN LIBRE EN CAUCHO SBR

W. Salgueiro¹, A. Marzocca², A. Somoza^{1,3} y G. Consolati⁴

¹IFIMAT, Facultad de Ciencias Exactas, UNCentro, Pinto 399 B7000GHG Tandil

²LPMPyMC, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA, Ciudad Universitaria, Pabellón 1, 1428 Buenos Aires.

³Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires

⁴Istituto Nazionale di Física della Materia, Dipartimento di Física, Politécnico di Milano, Piazza Leonardo da Vinci 32, IT-20133 Milano, Italia

e-mail: wsalgue@exa.unicen.edu.ar

Mediante espectroscopia temporal positrónica se estudia la influencia de la densidad de entrecruzamientos (crosslink) sobre el volumen libre en el caucho butadieno de estireno (SBR) vulcanizado con diferentes estructuras de red, evaluando la variación de volumen libre en el elastómero en función de la temperatura. Las diferentes estructuras de red se obtienen usando como sistema de curado sulfenoamida N-t-butil-2benzotiazol (TBBS) y diversos contenidos de azufre (entre 0.9 y 5.4 phr). Las muestras se curan a 433 K hasta alcanzar la máxima densidad de entrecruzamientos, que se determina a partir de ensayos tensión-deformación uniaxial a temperatura ambiente analizados en el marco del modelo de tubo.

The crosslink density influence on the free volume in butadiene styrene rubber (SBR) vulcanized with different net structures is studied by means of the free volume evaluation as a temperature function evaluated using positron lifetime spectroscopy as experimental technique. The different net structures are obtained using sulfenamide N-t-butyl-2benzotiazol (TBBS) and different sulphur contents (between 0.9 and 5.4 phr) has cured system. The samples were cured at 433K until the highest crosslink density, determined by mean of uniaxial deformation test at room temperature studied using the reptation model.

I. INTRODUCCIÓN

El elastómero estireno butadieno SBR 1500 vulcanizado tiene gran importancia tecnológica en virtud de ser uno de los más usado a escala global en la fabricación de cubiertas para vehículos. El conocimiento de las variaciones que se provocan en los parámetros microestructurales de los elastómeros en función del grado de vulcanización es una herramienta imprescindible para la predicción de su comportamiento mecánico. A escala molecular un elastómero consta de una red de cadenas poliméricas lineales unidas por *crosslinks*. La fuerza de recuperación para soportar una deformación aplicada es proporcional al número de cadenas poliméricas de la red por unidad de volumen del elastómero. Aumentando el número de uniones se incrementa el número de cadenas de apoyo, es así que la vulcanización resulta en un proceso químico que produce uniones en la red insertando puntos de anclaje (*crosslinks*) entre las cadenas poliméricas^(1,2), este proceso es bien conocido y de aplicación tecnológica, sin embargo existe interés en el estudio del proceso desde un punto de vista básico con vistas a mejoras en los productos elastoméricos⁽³⁻⁵⁾. En los últimos años las técnicas positrónicas han aportado significativamente al campo de la investigación básica en polímeros, en particular se han revelado como una de las herramientas más importantes en la medición de volúmenes libres, no obstante ello resulta escasa la bibliografía acerca del estudio de cauchos con estas técnicas. Los autores han hecho algunas contribuciones en ese campo de investigación⁽⁶⁾ y como natural

continuación de esas investigaciones en este trabajo se estudia la variación de volumen libre en función de la temperatura y grado de vulcanización en el elastómero SBR 1502 reticulado mediante el sistema azufre/TBBS aplicando técnicas PALS para la medición de volúmenes libres.

Un positrón inyectado en un polímero, luego de termalizarse puede seguir diferentes procesos de aniquilación. Como positrón libre se puede aniquilar con un electrón, o se puede asociar con un electrón del medio para formar, en el volumen libre del polímero, un estado ligado llamado cuasi-positronio (q-Ps)⁽⁷⁾, ya que este estado muestra analogía con el "átomo" de positronio formado por el par electrón-positrón en el vacío. En estos materiales normalmente la distinción explícita entre q-Ps y Ps no se considera debido a que la influencia del medio puede ser tratada como una perturbación débil de la ligadura electrón-positrón. El positronio se forma en dos estados; parapositronio (p-Ps), siendo los espines del electrón y del positrón antiparalelos; y o-Ps, en donde los espines son paralelos. El tiempo de vida característico para este último estado en el vacío es de 142 ns; sin embargo, dicho tiempo se reduce a aproximadamente algunos ns debido a un proceso, denominado *pick-off* del o-Ps, mediante el cual el positrón propio puede aniquilarse con un electrón de espín antiparalelo del medio circundante⁽⁸⁻¹⁰⁾. Haciendo uso de una expresión semiempírica muy bien establecida para el estudio de polímeros⁽¹¹⁻¹³⁾, de la tasa de decaimiento del o-Ps y sus fenómenos asociados, que se identifican a través de un tiempo de vida τ_{o-Ps} , y considerando una

aproximación esférica, es posible obtener el radio R del volumen libre en donde se aniquila el o-Ps mediante la expresión:

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

donde $\delta R = 0.1656 \text{ nm}$ es una constante empírica.

II. EXPERIMENTAL

Se estudia el compuesto de estireno butadieno SBR-1502 sin carga que contiene 23.5 % de estireno ligado. El peso molecular del elastómero es $M_n = 176000 \text{ g/mol}$, con una densidad $\rho = 0.935 \text{ g/cm}^3$. Se prepararon muestras con tres estructuras de reticulación diferentes variando la cantidad de azufre usando como sistema reticulante azufre/TBBS (N-t-butyl-2-benzodiazol sulfenoamida). En la tabla I se detalla las composiciones estudiadas. Las mezclas de goma se prepararon en un molino de laboratorio y fueron vulcanizadas a 433 K durante un tiempo $t_{100\%}$ (determinado a partir de curvas reométricas)⁽¹⁷⁾ suficiente para asegurar que toda la reacción de reticulación tuvo lugar. Inmediatamente después las muestras se enfriaron rápidamente en una mezcla de agua y hielo a los efectos de finalizar el proceso de cura. De las muestras preparadas de $150 \times 150 \times 2 \text{ mm}^3$ se cortaron probetas de $15 \times 15 \times 2 \text{ mm}^3$ para mediciones PALS.

Tabla I Composición de los compuestos estudiados (en phr, parts hundred rubbers)

	Muestra a	Muestra b	Muestra c
SBR 1502	100	100	100
Oxido de Zinc	5	5	5
Acido stearico	2	2	2
Antioxidante	1.2	1.2	1.2
Accelerador (TBBS)	1.2	1.2	1.2
Azufre	0.9	1.8	5.4
acelerador/azufre	1.33	0.66	0.22
$t_{100\%}$ (min)	33.7	28.3	22.1
Densidad (g/cm^3)	0.980	0.988	1.003

Las mediciones PALS se efectuaron usando un espectrómetro del tipo *fast-fast* configurado con dos detectores de centelleo del tipo BaF₂ y una resolución (FWHM) de 380 ps. Al efecto, se preparó una fuente emisora de positrones depositando 20 μCi de ²²NaCl en solución sobre una folia de kapton de 7.5 μm de espesor, la cual se colocó entre dos probetas idénticas del compuesto a estudiar. Los espectros de tiempo de vida se acumularon efectuando mediciones en equilibrio térmico a temperaturas entre 180K y 340K con aproximadamente 3×10^6 eventos de aniquilación en cada medición. Se usó un crióstato con nitrógeno líquido (DN1714 Oxford Instruments) que asegura una estabilidad dentro de 0.3K. La función respuesta del espectrómetro se evaluó utilizando el programa de uso

estándar RESOLUTION⁽¹⁸⁾. Los espectros PALS se analizaron con los programas de uso estándar POSINTRONFIT⁽¹⁸⁾ y LIFETIME⁽¹⁹⁾. Considerando una adecuada corrección por la aniquilación de los positrones en la misma fuente. Más detalles experimentales pueden encontrarse en las referencias (17-19).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

De la descomposición de los espectros temporales se obtienen, como es usual en polímeros, tres tiempos de vida. De estas componentes la más larga, τ_3 , se asocia a la aniquilación de o-Ps en el volumen libre del polímero. En la Fig. 1 se presenta el τ_3 obtenido en función de la temperatura y para las tres estructuras de reticulación estudiadas. En la misma figura se incluyen, además, los resultados correspondientes a probetas sin curar.

Se observa que la componente larga crece con el incremento de la temperatura y a temperatura fija disminuye con el contenido de azufre. Al efecto de simplificar el análisis de resultados presentados, la Fig. 1 puede ser dividida en tres regiones en donde se observa un comportamiento diferente del volumen libre en función de la temperatura. En las regiones donde $T \leq 220\text{K}$ y $T \geq 300\text{K}$ se observa una moderada variación de τ_3 con la temperatura. En la región intermedia se observa un fuerte incremento del volumen libre con la temperatura. De este tipo de curvas es posible obtener la temperatura de transición vítrea T_g tal como se detalla más abajo.

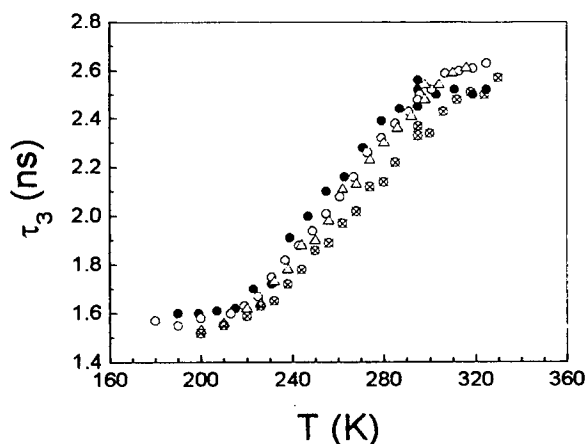


Figura 1. Evolución de la componente larga de tiempo de vida τ_3 en función de la temperatura. (O) probetas a, (Δ) probetas b, (\otimes) probetas c y (\bullet) probetas sin curar. El error asociado a cada dato experimental es menor que el tamaño del punto.

De este modo, en la Fig. 2 se señalan las regiones antes mencionadas y se presenta, a modo de ejemplo, el análisis efectuado de los resultados

correspondientes a probetas b, para obtener la T_g . Como es usual en este tipo de análisis⁽²⁰⁾, en las regiones identificadas como I y II en el entorno del punto de inflexión de baja temperatura es posible ajustar la variación de τ_3 vs. T con funciones lineales. Así, de la intersección de las rectas de ajuste se obtiene la temperatura de transición vítrea.

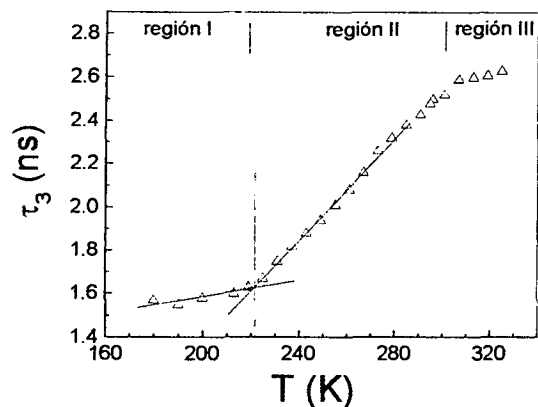


Figura 2. Determinación de la temperatura de transición vítrea T_g para probetas b. Ver texto.

En la tabla II se consignan las T_g obtenidas en función del contenido de azufre para todas los compuestos estudiados y para probetas sin curar.

Tabla II Temperaturas de transición vítrea T_g en función del grado de cura

Muestra	T_g (K)
Sin vulcanizar	219
a	221
b	222
c	229

Se ha encontrado que los resultados presentados en la Tabla II muestran pequeños corrimientos sistemáticos hacia mayores temperaturas si se los compara con los valores de T_g obtenidos usando otras técnicas más convencionales como, por ejemplo, calorimetría diferencial de barrido (DSC) o análisis mecánicos dinámicos (DMA)⁽²¹⁾. Dichos corrimientos pueden explicarse si se considera que la T_g no es una propiedad termodinámica sino que el parámetro considerado es de naturaleza cinética y, por ello, resulta sensible a la velocidad de calentamiento utilizada en las medidas tanto en análisis DSC como DMA. En virtud de que las mediciones PALS se efectúan en equilibrio térmico, se desprende que en este caso la determinación de T_g no resulta afectada por los mencionados procesos cinéticos. Por otra parte, la mayor sensibilidad de los estudios PALS al cambio en amplitud de movimiento de segmentos poliméricos muy cortos, que afectan directamente a la variación del volumen libre que

determina el τ_3 , permitirían explicar las diferencias observadas.

Como se mencionó en la Introducción, la evolución del volumen libre con la temperatura se obtiene usando la expresión (1) para todas las temperaturas y grado de entrecruzamiento en el compuesto. El resultado obtenido se presenta en la Fig. 3. Se observan nuevamente las tres regiones bien diferenciadas a que se hizo referencia al presentar los resultados correspondientes a la componente larga de tiempo de vida.

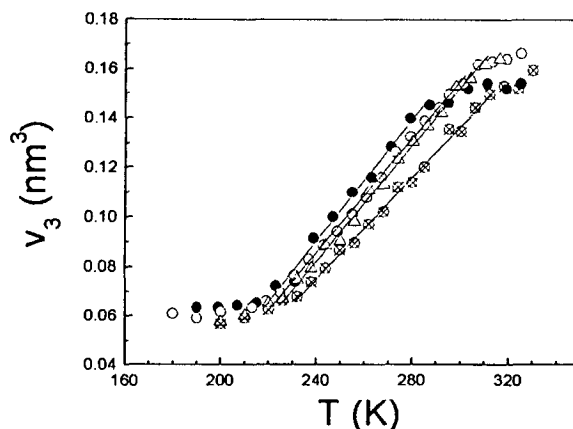


Figura 3. Evolución del volumen libre con la temperatura calculado en aproximación esférica. (O) probetas a, (C) probetas b, (⊗) probetas c y (•) probetas sin curar. El error asociado es menor que el tamaño del punto experimental

En la misma Fig. 3 puede observarse el importante cambio en la tasa de crecimiento del volumen libre en las proximidades de la región de transición vítrea y un importante crecimiento del volumen libre en la región II. Otro cambio que puede observarse en la tasa de crecimiento del volumen libre se produce en la zona de transición de la región II a la región III. En esta última, el crecimiento del volumen libre en función de la temperatura es menor que en la región II, que coincide con resultados reportados en la bibliografía acerca del estudio de polímeros con técnicas positrónicas. Se han propuesto distintas interpretaciones a este proceso^(22,23); sin embargo, existe consenso respecto a que el análisis del proceso de aniquilación de o-Ps en regiones de 'alta' temperatura, dentro de lo que se ha definido como región III en este trabajo, no permite una correcta evaluación del volumen libre debido a que los volúmenes abiertos han alcanzado tamaño muy grandes con respecto al átomo de Ps.

Restringiendo el análisis de volumen libre a la región II se ha ajustado los resultados experimentales mediante las regresiones lineales indicadas en la Fig. 3.

El valor obtenido en la pendiente de dichos ajustes se consigna en la tabla III

Tabla III. Variación de volumen libre en función de la temperatura en la región II. Resultados de los ajustes lineales de la Fig 3. Ver texto.

muestra	V/T (nm^3/k)
Sin vulcanizar	0.00124 ± 0.00010
a	0.00116 ± 0.00010
b	0.00118 ± 0.00010
c	0.00103 ± 0.00010

Se observa que la variación de volumen libre con la temperatura es, dentro del error experimental, la misma para todas las probetas. Estos resultados sugieren que la red de entrecruzamientos se expande con la misma relación V/T , de forma independiente del grado de reticulación.

IV. CONCLUSIONES

Se ha estudiado la variación de volumen libre en función de la temperatura en el elastómero SBR1502 en probetas sin curar y con diferente grado de cura. Se observó una variación de volumen libre en función de la temperatura y grado de reticulación que permitió, usando la técnica PALS, determinar las temperaturas de transición vítrea para las tres estructuras de reticulación y en el elastómero sin curar.

De los resultados presentados en este trabajo, se observó que con el incremento de la reticulación, a consecuencia del avance del grado de cura, el volumen libre disminuye para una temperatura dada. Este resultado puede explicarse considerando que cuando aumentan los entrecruzamientos, al crearse una estructura más cerrada se produce una reducción del volumen libre en el polímero. Por su parte, con el incremento de la temperatura la tasa de crecimiento del volumen libre por encima de la T_g es el mismo para todos los compuestos estudiados

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por la Fundación Antorchas, UBA (Proy. X 150 y X 182.); Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (PIP/BID N°4318/97), Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica. (PICT N° 0192/97), CICPBA y SECYT (UNCentro). Agradecemos a Osvaldo Toscano de la UNCentro, por el apoyo técnico tanto en la construcción como en el montaje del equipamiento experimental usado en este trabajo.

Referencias

- 1- M. Akiba and S. Hasim, Prog. Polym. Sci. **22**, 475 (1997).
- 2- S. Srithawatpong, Z. L. Peng, B. Olson, A. Jamienson, R. Simha, J. McGervey, T. Majer, A. Halasa, H. Ishida, J. Polym. Sci. B, **37**, 2754 (1999).
- 3- A. Marzocca. J. Appl. Polym. Sci. **58**, 1839 (1995).
- 4- S. Cerveny, A. Ghilarducci, H. Salva, A. Marzocca. Polymer. **41**, 2227 (2000).
- 5- G. Spathis, E. Kontou, A. Saklabani. J. Reinf. Plastics and Composites, **10** 391 (1991).
- 6- A. Marzocca, S. Cerveny, W. Salgueiro, A. Somoza, L. Gonzalez. Phys. Rev. E. **65**, 021801-1 (2002).
- 7- A. Dupasquier, en "Positron Solid State Physics". Editores. W. Brandt, A. Dupasquier, North-Holland, Amsterdam, 1983, p. 510.
- 8- G. Dlubek, H. Fretwell, M. Alam. Macromol. **33**, 187 (2000).
- 9- Y. Jean, en "Positron Spectroscopy of Solids", Editores. A. Dupasquier y A. Mills Jr., IOS Press, Amsterdam, 1995, p. 563.
- 10- Y. C. Jean. Mater. Sci. Forum **175-178**, 59 (1995).
- 11- S. J. Tao. J. Chem. Phys. **56**, 5499 (1972).
- 12- M. Eldrup, D. Lightbody, N. Sherwood. Chem. Phys **63**, 51 (1981).
- 13- G. Consolati. Mater. Sci. Forum **363-365**, 244 (2001).
- 14- A.J. Marzocca, S. Goyanes. J. Appl. Polymer Sci. (2003). En prensa.
- 15- P. Kirkegaard, N. Pedersen, M. Eldrup. "PATFIT Program Risø-M-2740", RNL, Roskilde, Denmark, 1989.
- 16- J. Kansy, Mater. Sci. Forum. **363-365**, 652 (2000).
- 17- A. Marzocca, A. Somoza, S. Goyanes, W. Salgueiro y P. König. Polymer International **51**, 1277 (2002)
- 18- S. Goyanes, G. Rubiolo, A. Marzocca, W. Salgueiro, A. Somoza, G. Consolati, I. Mondragón. Polymer **44**, 3193 (2003).
- 19- W. Salgueiro, A. Somoza, M. C. Fuertes y J. M. Porto López. Anales AFA **14**, 251-253 (2003).
- 20- G. Consolati, J. Kansy, M. Pegoraro, F. Quasso, L. Zanderighi. Polymer **39**, 3491 (1998).
- 21- W. Salgueiro, A. Marzocca, A. Somoza, G. Consolati, S. Cerveny, F. Quasso, y S. Goyanes. Macromolecules, a enviar.
- 22- I. Mohamed, H. Tanaka, K. Okamoto, K. Lee. J. Radioanal. Nucl. Chem Articles, **211**, 211 (1996).
- 23- J. Bartos, O. Sausa, J. Kristiak, T. Blochowicz, E. Rossler. J. Phys: Condens. Matter, **13**, 11473 (2001).