

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Inorgánica I



TESIS DOCTORAL

**Degradación y reciclaje de elastómeros: fundamentos
estructurales y aplicaciones**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Carlos García Jiménez

Directores

Juan López Valentín
Alberto Fernández Torres

Madrid, 2018

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA I



CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS

INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE LOS POLÍMEROS

**“DEGRADACIÓN Y RECICLAJE DE ELASTÓMEROS.
FUNDAMENTOS ESTRUCTURALES Y APLICACIONES”**

CARLOS GARCÍA JIMÉNEZ

Dirigida por:

Dr. Juan López Valentín y Dr. Alberto Fernández Torres

Tesis doctoral

Madrid 2017



Madrid, 28 de abril 2017

Los Dres. Juan López Valentín y Alberto Fernández Torres, Investigadores del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)

DECLARAN

Que autorizan la defensa del presente trabajo de investigación, titulado **“DEGRADACIÓN Y RECICLAJE DE ELASTÓMEROS. FUNDAMENTOS ESTRUCTURALES Y APLICACIONES”** y realizado por **D. Carlos García Jiménez** para la obtención del título de Doctor en Ciencias Químicas por la Universidad Complutense de Madrid.

Firmado:

Juan López Valentín

Alberto Fernández Torres

A todos los que habéis conseguido que esto ocurra!

Una parte de esto también os pertenece....

“Lo propio del saber no es ni ver ni demostrar, sino interpretar.”

— Michel Foucault

“El saber no es suficiente, debemos aplicarlo. El querer no es suficiente, debemos
hacer.”

— Bruce Lee

Agradecimientos

Esta tesis no hubiera sido posible sin la ayuda, empuje e involucración de mis tutores, gracias por haber estado ahí en todo momento, por haberme consolado en los malos momentos y empujado cuando necesitaba energía, gracias también por poder terminar este largo camino juntos y que sea el principio de algo mejor aún!

Gracias también a todos aquellos que formáis parte del grupo de elastómeros del ICTP - CSIC por vuestras ayudas y buenos momentos: Andrés, Antonio, Pilar, Roberto, Celia...

Gracias a mi incansable tutora/profesora/consejera/planificadora, porque Marisa, a pesar de que sabes que soy un desastre, siempre has confiado en mí y me has tendido tu apoyo, sigue así porque la universidad necesita profesionales como tú, con tu involucración y dedicación.

Quiero dar especialmente las gracias a Ana Al Lal y María Alzórriz por su ayuda en esta tesis y lo que ha precedido a ella. A Juan Diego Ania, simplemente por ser como eres, una gran persona. A los profesores Chema, Criado y Paloma, porque me habéis ofrecido vuestro apoyo y porque creo que la universidad tiene mucha suerte por teneros ahí, sois grandes y sobre todo buenos profesores.

A toda la gente de Metro de Madrid que me ha apoyado y aguantado, sobre todo a Dani, que fue uno de los que miguita a miguita fue dándole forma a lo que es esto ahora. Muchas gracias de verdad!

A todos mis colegas que han vivido esto y veían que nunca terminaría, José tranquilo que en nada podemos hacer timba! Y Dani llámame que ya puedo salir!!

A Chema, porque somos los dos uno y esto no hubiera sido posible sin ninguno de los dos, en especial quiero dedicárselo a su mami que seguro que estará orgullosa de nosotros!

A mis padres porque sobran las razones, me han dado la vida y se lo debo todo. Os quiero!

Y en particular a mi amor... yo creo no hay paciencia para pagar esto, apoyo y cariño sin fin, gracias por estar siempre ahí, por ser como eres y porque Te Quiero!

Y por supuesto gracias a todos los que no he nombrado pero que igualmente habéis hecho esto realidad. GRACIAS!

Índice

Resumen	i
Abstract	v
Antecedentes	viii
Objetivos	x
Capítulo 1 - Introducción	1
1.1. Elastómeros.....	2
1.1.1. Caucho natural (NR)	7
1.1.2. Polibutadieno (BR).....	10
1.2. Vulcanización.....	12
1.2.1. Vulcanización con azufre.....	15
1.2.2. Vulcanización con donador de azufre (DPTT)	30
1.2.3. Vulcanización con peróxidos (DCP)	35
1.2.4. Relación vulcanización–estructura-propiedades	41
1.3. Química del azufre	45
1.3.1. Monosulfuro.....	46
1.3.2. Disulfuro - Polisulfuro.....	47
1.3.3. Tioles	50
1.4. Reciclado de elastómeros	52
1.4.1. Situación actual	52
1.4.2. Reciclado-Reutilización-Degradación.....	55
1.4.3. Tipos de Degradación.....	56
1.5. Bibliografía	85
Capítulo 2 - Materiales y Métodos	101
2.1. Materiales de partida.....	101
2.2. Procesado de las muestras.....	102
2.2.1. Mezclado	102
2.2.2. Vulcanización de las muestras	104
2.3. Caracterización. Técnicas experimentales	106
2.3.1. Análisis del proceso de vulcanización. Ensayo reométrico	106

2.3.2.	Técnicas Espectroscópicas.....	108
2.3.3.	Técnicas de análisis térmico.....	112
2.3.4.	Propiedades mecánicas.....	117
2.4.	Tratamiento de degradación.....	120
2.4.1.	Degradación termoxidativa.....	120
2.4.2.	Degradación química. Determinación de la naturaleza de los entrecruzamientos. 121	
2.5.	Bibliografía.....	125
 Capítulo 3 - Resonancia Magnética Nuclear de Protón de Doble Coherencia Cuántica		131
3.1.	Fundamentos teóricos.....	131
3.2.	Entrelazamientos y entrecruzamientos químicos.....	136
3.3.	Bibliografía.....	137
 Capítulo 4 - Resultados NR.....		141
4.1.	Materiales de partida.....	141
4.1.1.	Estructura - Caracterización.....	141
4.1.2.	Propiedades.....	158
4.1.3.	Correlación Estructura-Propiedades.....	159
4.2.	Tratamiento de degradación termo-oxidativa.....	163
4.2.1.	Estructura - Caracterización.....	163
4.2.2.	Propiedades.....	187
4.2.3.	Correlación Estructura-Propiedades.....	189
4.3.	Conclusiones.....	191
4.4.	Bibliografía.....	193
 Capítulo 5 - Resultados BR.....		199
5.1.	Materiales de partida.....	199
5.1.1.	Estructura - Caracterización.....	199
5.1.2.	Propiedades.....	216
5.2.	Tratamiento de degradación termo-oxidativa.....	219
5.2.1.	Estructura - Caracterización.....	219
5.2.2.	Propiedades.....	236
5.3.	Conclusiones.....	239

5.4. Bibliografía	241
Capítulo 6 - Líneas Futuras	247
6.1. Bibliografía	250
Capítulo 7 - Conclusiones Generales.....	255

Resumen

El consumo a nivel mundial de elastómeros supera los 26 millones de toneladas, con un porcentaje de participación del caucho natural cercano al 45%, el otro restante corresponde a cauchos sintéticos. Gran parte de esta producción se destina a la fabricación de neumáticos, donde el caucho natural (NR) y de butadieno (BR) son matrices esenciales. En este sentido, los elastómeros de NR y BR pueden ser considerados como los más representativos dentro de la ciencia y tecnología de elastómeros no solo por su consumo individual, sino también porque su estructura química se encuentra en un gran número de elastómeros como los caucho de poliisopreno sintético (IR), copolímeros de estireno-butadieno (SBR), cauchos nitrílicos (NBR o copolímeros de butadieno acrilonitrilo), etc.

Su uso es tan generalizado en la industria debido a sus propiedades elásticas únicas, siendo la producción de neumáticos para el sector de transportes una de las industrias más representativas. Todo gracias a una red polimérica tridimensional obtenida a través de la formación de entrecruzamiento entre las cadenas de caucho durante el proceso de vulcanización, lo que permite recuperaciones de forma muy amplias a pesar de que se apliquen sobre ellos grandes deformaciones.

Esta ventaja industrial en cuanto a propiedades y aplicaciones de unos materiales únicos, es a la vez un grave inconveniente a la hora de tratar los desechos de su procesado y los productos de caucho una vez finalizan su vida útil. El mercado se encuentra con la problemática de tratar residuos de consumo de alta estabilidad, que no se descomponen fácilmente y para los que se han empleado grandes cantidades de energía en su fabricación. El balance energético y económico obliga a la industria a una búsqueda de estrategias que le permitan el máximo aprovechamiento de las materias una vez se agoten su utilidad.

Hasta ahora el enfoque alcanzado, salvando los depósitos en grandes escombreras (actualmente prohibidos), incineración para obtención de energía (fundamentalmente en cementeras) y plantas de tratamiento de residuos, con el consecuente impacto medioambiental que generan, es la reutilización mediante tratamientos físicos. Estos tratamientos están generalmente enfocados a la reducción del tamaño de las partículas de caucho para emplearlos en otros campos como relleno en obras públicas, fabricación de césped artificial o la fabricación de suelos y estructuras formadas por caucho triturado y amalgamado con otras sustancias. En cualquier caso, esto sólo abarca una pequeña parte de reutilización, pero no aborda la gran expectativa

que generaría el verdadero reciclaje, entendiendo como tal la reversibilidad de las reacciones químicas que se generan durante la vulcanización y, por tanto, el aprovechamiento del caucho utilizado como materia prima, que permita de nuevo ser mezclado, procesado y vulcanizado, con o sin la adición de nuevos cauchos.

El hecho de que no se haya alcanzado aún una solución productiva y económica eficiente (ni en el ámbito académico ni en el industrial) pone de manifiesto la dificultad del problema que supone el proceso de la desvulcanización, la cual reside en la variabilidad de mecanismos de reacción involucrados, así como la diversidad de reactivos que se emplean en el conformado y vulcanización de cauchos. Estas variables provocan una adición de incógnitas a una ecuación ya de por sí harta compleja.

Actualmente, la regeneración es el proceso o combinación de procesos más empleados para tratar los desechos del caucho y los compuestos elastoméricos fuera de uso para utilizarlos como materias primas secundarias en otros sectores y/o aplicaciones. Sin embargo, la regeneración no posee la especificidad y ventajas de la desvulcanización ya que se produce a través de la ruptura incontrolada de los entrecruzamientos existentes en el polímero vulcanizado y promoviendo la escisión de la cadena principal del polímero, de una forma similar a los que sucede durante la degradación de los elastómeros. Por tanto, en este trabajo se plantea

En este sentido, los procesos y cambios estructurales presentes en la regeneración son similares a los que se producen durante la degradación de los cauchos y por tanto su estudio puede utilizarse como piedra angular para mejorar el conocimiento sobre la variación de propiedades durante la vida útil del material, sino también sobre los cambios estructurales asociados que podrían ser útiles (en caso de poder ser controlados) para desarrollar métodos de regeneración más efectivos.

Hablamos de la relación entre degradación y regeneración, puesto que es la mejor forma de conocer el funcionamiento interno y composición del caucho. Una analogía sería como si tuviéramos que estudiar cómo funciona un reloj mecánico, formado por multitud de piezas, todas engranadas y operando simultáneamente. Un maestro relojero iría retirando pieza a pieza, clasificándola por funcionalidad y tamaño, aprendiendo a su vez el porqué de su fin y memorizando la secuencia en la que se ha retirado. Todo ello, para, después de mucho trabajo de observación y experimentación, poder recomponerlo e incluso mejorarlo en función de sus necesidades. De igual forma, en la investigación se debe ir desgranando mecanismo a mecanismo las reacciones involucradas y experimentar en su posible bloqueo, reversión o eliminación.

De todos los sistemas de degradación actuales, hemos elegido para esta tesis el tratamiento termoxidativo, es decir, un tratamiento térmico al aire, que permite controlar por días de tratamiento la evolución de las muestras. Además de realizar un estudio a tiempos moderadamente cortos (0-9 días), que es lo que la literatura suele abordar, se decidió mantener las muestras a tiempos más largos (hasta 157 días) para valorar si los comportamientos actuales de investigación se mantenían en el tiempo, observando unas tendencias muy interesantes y hasta ahora no reportadas.

Dado que para un mismo tipo de caucho existen diversas posibilidades de vulcanización, como ya se verá en el apartado específico, se decidió abarcar lo máximo posible, estudiando los sistemas convencional, semieiciente, eficiente, donador de azufre y peróxidos, para dos tipos de caucho, el caucho natural (NR) y el polibutadieno (BR), referentes y base del resto de cauchos industriales.

Para el seguimiento de los cambios generados por la degradación térmica, debemos utilizar técnicas de análisis estructural como son los ensayos de espectroscopía infrarroja, medidas reológicas, ensayos térmicos (DSC y TGA) y la técnica de resonancia magnética nuclear de protón de doble coherencia cuántica (DQ-RMN). A su vez, se medirá la variación de las propiedades macroscópicas con ensayos mecánicos y de esta forma, tratar de correlacionar las variaciones de estructura y su influencia sobre las propiedades.

Dentro del análisis estructural, una parte fundamental del estudio, es poder realizar el seguimiento de los tipos de entrecruzamientos generados o eliminados durante la degradación termo-oxidativa. Para ello, se empleó el uso de reactivos químicos, como son los tioles, que permiten realizar ataques selectivos sobre los enlaces sulfídicos, que conforman la red de entrecruzamientos (enlaces mono, di y polisulfuro). Cómo se verá en este estudio, existe una gran influencia entre el porcentaje de participación de cada uno de ellos frente al comportamiento de las muestras a la degradación.

A pesar de contar con distintas formas de estudiar la evolución de la estructura de la red de entrecruzamientos de los elastómeros, se ha querido destacar la caracterización a través de experimentos de DQ-RMN por su efectividad y cuantificación objetiva de los diferentes parámetros que la determinan. Por ello, se destinó amplio tiempo en conseguir que todas las muestras (independientemente del sistema de vulcanización empleado) tuvieran la misma densidad de entrecruzamiento para de esta forma eliminar una de las variables más importantes para poder comparar el efecto de la degradación en las muestras.. Este desempeño hace necesario una formulación inicial de múltiples muestras para cada sistema de

vulcanización, con los consecuentes pasos de procesado: formulación, mezclado y masticación, estudio reológico, vulcanización a su tiempo óptimo y, por último, medida de su densidad de entrecruzamiento. Una vez obtenida dicha homogeneización, se podía comenzar a realizar el estudio en sí, ánimo de esta tesis.

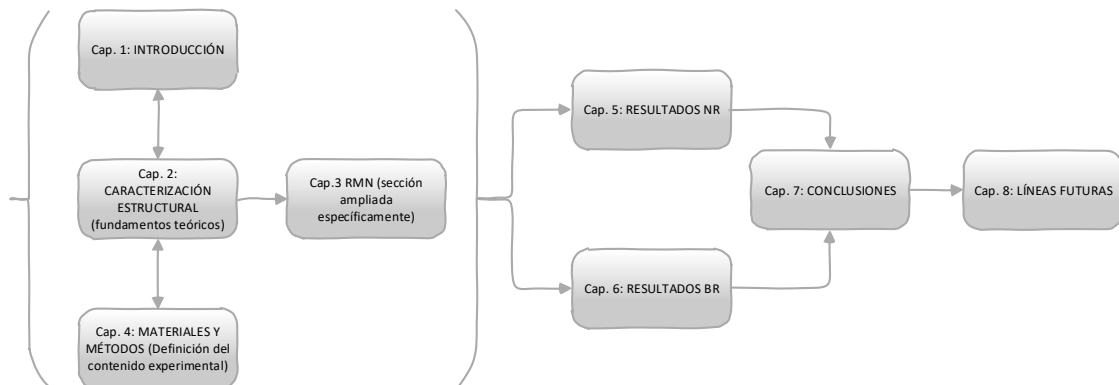


Fig. 1. Estructura resumida de esta tesis.

The worldwide consumption of elastomers exceeds 26 million tons, with a natural rubber share of close to 45%, the other remaining corresponds to synthetic rubbers. Much of this production goes to the manufacture of tires, where natural rubber (NR) and butadiene (BR) are essential matrices. In this sense, the elastomers of NR and BR can be considered as the most representative within the science and technology of elastomers not only for their individual consumption, but also because their chemical structure is found in a large number of elastomers such as rubber. Synthetic polyisoprene (IR), styrene-butadiene (SBR) copolymers, nitrile rubbers (NBR or butadiene acrylonitrile copolymers), etc.

Its use is so widespread in the industry due to its unique elastic properties, the production of tires for the transport sector being one of the most representative industries. All thanks to a three-dimensional polymer network obtained through the formation of cross-linking between the rubber chains during the vulcanization process, which allows very extensive recoveries even though large deformations are applied thereto.

This industrial advantage in terms of properties and applications of unique materials is at the same time a serious drawback in the treatment of the wastes from its processing and the rubber products once they have finished their useful life. The market is faced with the problem of treating consumer waste with high stability, which do not decompose easily and for which large amounts of energy have been used in its manufacture. The energy and economic balance forces the industry to search for strategies that allow the maximum use of the materials once they are exhausted.

So far the approach achieved, saving the deposits in large wastes (currently prohibited), incineration to obtain energy (mainly in cement) and waste treatment plants, with the consequent environmental impact they generate, is the reuse through physical treatments. These treatments are generally focused on the reduction of the size of the rubber particles for use in other fields such as filling in public works, manufacture of artificial turf or the manufacture of floors and structures formed by crushed rubber and amalgamated with other substances. In any case, this only covers a small part of reuse, but does not address the great expectation that would generate the true recycling, understanding as such the reversibility of the chemical reactions that are generated during the vulcanization and, therefore, the use of the rubber used

As raw material, which again allows to be mixed, processed and vulcanized, with or without the addition of new rubbers.

The fact that an efficient productive and economic solution has not yet been reached (neither in the academic nor in the industrial sphere) reveals the difficulty of the problem of the devulcanization process, which lies in the variability of mechanisms of Reactions involved, as well as the diversity of reagents used in the shaping and vulcanization of rubbers. These variables cause an addition of unknowns to an already cumbersome equation.

Regeneration is currently the process or combination of processes most commonly used to treat rubber waste and elastomeric compounds that are not in use for use as secondary raw materials in other sectors and / or applications. However, regeneration does not possess the specificity and advantages of devulcanization as it occurs through the uncontrolled rupture of the existing crosslinks in the vulcanized polymer and promoting the cleavage of the polymer backbone, in a manner similar to those Occurs during the degradation of the elastomers. Therefore, in this paper we propose

In this sense, the processes and structural changes present in the regeneration are similar to those that occur during the degradation of the rubbers and therefore their study can be used as a cornerstone to improve the knowledge about the variation of properties during the useful life of the Material, but also on associated structural changes that could be useful (if they can be controlled) to develop more effective regeneration methods.

We talk about the relationship between degradation and regeneration, since it is the best way to know the inner workings and composition of the rubber. An analogy would be as if we had to study how a mechanical clock works, made up of a multitude of pieces, all meshed and operating simultaneously. A master watchmaker would remove it piece by piece, classifying it by functionality and size, learning in turn the reason of its end and memorizing the sequence in which it has been removed. All this, after much work of observation and experimentation, to be able to recompose it and even improve it according to their needs. In the same way, in the investigation, the mechanisms involved must be deployed to the mechanisms involved and to experiment with possible blockade, reversion or elimination.

Of all the current degradation systems, we have chosen for this thesis the thermoxidative treatment, that is to say, a thermal treatment to the air, which allows to control for the days of treatment the evolution of the samples. In addition to conducting a study at moderately short times (0-9 days), which is what the literature usually addresses, it was decided to keep samples

at longer times (up to 157 days) to assess whether current research behaviors were maintained at The time, observing some very interesting and hitherto unreported tendencies.

Since for the same type of rubber there are several possibilities of vulcanization, as will be seen in the specific section, it was decided to cover as much as possible, studying the conventional, semi-efficient, efficient, sulfur donor and peroxide systems, for two types of rubber , Natural rubber (NR) and polybutadiene (BR), referents and base of the rest of industrial rubbers.

To follow the changes generated by thermal degradation, we must use structural analysis techniques such as infrared spectroscopy, rheological measurements, thermal tests (DSC and TGA) and quantum double coherence proton nuclear magnetic resonance $^1\text{H-NMR}$). In turn, the variation of the macroscopic properties with mechanical tests will be measured and, in this way, try to correlate the variations of structure and its influence on the properties.

Within the structural analysis, a fundamental part of the study, is to be able to follow the types of crosslinking generated or eliminated during the thermo-oxidative degradation. For this purpose, the use of chemical reagents, such as thiols, were used to allow selective attacks on the sulfide bonds, which form the crosslinking network (mono, di and polysulfide bonds). As will be seen in this study, there is a great influence between the percentages of participation of each one of them against the behavior of the samples to the degradation.

In spite of having different ways of studying the evolution of the structure of the network of elastomer crosslinks, it has been emphasized the characterization through DQ-NMR experiments for its effectiveness and objective quantification of the different parameters that determine it. For this reason, a large amount of time was devoted to ensuring that all samples (regardless of the vulcanization system used) had the same cross-linking density to eliminate one of the most important variables in order to compare the effect of degradation on the samples. This process requires an initial formulation of multiple samples for each vulcanization system, with the consequent processing steps: formulation, mixing and chewing, rheological study, vulcanization at the optimum time and, finally, measurement of its crosslink density. Once this homogenization was obtained, it was possible to begin the study itself, in the spirit of this thesis.

Antecedentes

En el año 2012 en colaboración con el Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP) y la Universidad Complutense (UCM), se realizó el proyecto fin de carrera “*Método de diagnóstico del estado de piezas de caucho-metal*” [I], para la obtención de la titulación Ingeniería de Materiales por la Universidad Complutense de Madrid (UCM). Este proyecto fue realizado en la empresa Metro de Madrid S.A y en el Grupo de Elastómeros del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP) del CSIC, donde se abordó, de modo práctico, los requisitos de servicio de unas articulaciones de caucho-metal, denominadas silent blocks. Estas piezas se encuentran en un “bogie”, parte implicada en la tracción de un coche (vagón). Su funcionalidad es la de absorber choques y vibraciones entre los componentes mecánicos y la estructura en la que se apoya, así como disminuir el ruido y mejorar la habitabilidad durante el recorrido por las vías.

Las piezas son sometidas a numerosas sollicitaciones y por tanto es fundamental que la composición del material esté optimizada para poder ofrecer su máxima funcionalidad, en el caso estudio, algunas piezas presentaban un débil comportamiento. El estudio se centró en conocer como trabajaban, que esfuerzos sufrían y cómo se comportaban ante los mismos. Todo ello medido en referencia a los cambios dimensionales de la pieza, ensayos mecánicos (tracción, deformación, etc.), observación macro y microscópica de los defectos sufridos y el estudio pormenorizado de la estructura y propiedades del caucho utilizado.

Gracias a esta investigación, se determinó un valor aproximado de vida útil para las piezas, estableciendo valores de calidad para las mismas y generando una instrucción técnica de reposición preventiva, además de una ficha de evaluación de los posibles niveles de deterioro de la pieza [II].

Posteriormente en el año 2013 y con motivo del trabajo final de Master en Alta Especialización en Plásticos y Caucho (UIMP-ICTP), se realizó el estudio “*efecto de antioxidantes en la degradación de materiales elastoméricos destinados a usos dinámicos*”, con el ánimo de ampliar el estudio del proyecto anterior.

Para conocer el comportamiento final de una pieza en servicio, es necesario alcanzar sus límites y, por tanto, gran parte de esta nueva experimentación se centró en estudiar la **degradación del caucho** como factor determinante en su vida útil. Para ello, se realizaron envejecimientos termoxidativos y ozonolíticos, como ejemplos comunes de degradación en caucho natural. Se

incorporó, además, una novedosa técnica experimental, como es la Resonancia Magnética Nuclear (RMN) en el dominio del tiempo (utilizando espectrómetros de bajo campo), para estudiar la evolución de la estructura de la red de entrecruzamientos del caucho frente a los tratamientos de envejecimiento. En paralelo, se estudió, además, su efecto sobre las propiedades físicas (ensayos mecánicos).

Con el tiempo hemos ido pasando del estudio de lo concreto a lo general, y con esa idea surgió esta tesis, con el ánimo de ampliar el conocimiento que rodea a la degradación de los cauchos tomando como ejemplo dos tipos de cauchos que son los precursores de muchos otros, el **caucho natural** (cis-poliisopreno) y el **polibutadieno**, y avanzando en las pruebas de degradación, modificando la tipología de envejecimiento térmico, incorporando nuevos ataques químicos y combinando ambos, para tratar de conocer en última instancia cómo se comportan las redes elastómeras, qué cambios sufren y hacia dónde evolucionan su estructura y propiedades.

Si conocemos cómo se degrada el material, podremos utilizar este conocimiento para ejercer un mayor control sobre los cambios producidos y así poder desarrollar y optimizar procesos de **devulcanización** (degradación) y esto nos permitiría revertir el proceso para poder utilizar dicho material degradado como materia prima de una nueva vulcanización. Esto, básicamente, implica la puerta al estudio del reciclaje y recuperación optimizada de los residuos de caucho, que actualmente se encuentra en vías de investigación sin estar aun industrialmente operativo.

[I] Jiménez CG, Fernández A: **Método de diagnóstico del estado de piezas de caucho-metal**. In. Universidad Complutense de Madrid (U.C.M): Ingeniería de Materiales; 2012.

[II] Jiménez CG, Fernández A, González-Jiménez A, Díaz AR, Valentín JL: **Método de diagnóstico del estado de piezas de caucho-metal**. *Revista de plásticos modernos: Ciencia y tecnología de polímeros* 2015, **109**(698):6-13.

Objetivos

El objetivo de esta tesis es estudiar la evolución de la red de entrecruzamientos de elastómeros, durante los distintos procesos de degradación termo-oxidativa con el fin de establecer los mecanismos de degradación que se producen en función del tipo de elastómero y su método de vulcanización.

La estructura de la red elastomérica formada en el proceso de vulcanización y modificada durante la degradación del caucho, determina las propiedades elásticas del material y se encuentra caracterizada por diferentes factores: número de entrecruzamientos, así como su naturaleza y distribución espacial, funcionalidad de los entrecruzamientos, defectos de la red y entrelazamientos [III]. Por tanto, será esencial establecer de manera cuantitativa cada uno de estos factores estructurales y su relación con las propiedades de los materiales.

Se estudiaron dos tipos de caucho, el caucho natural (NR) y el caucho diénico cis-polibutadieno (BR), por su importancia dentro de la tecnología de los elastómeros, así como por ser una muestra representativa del comportamiento a la degradación de todos sus copolímeros, los cuales representan un gran número de elastómeros, tanto termoestables como termoplásticos. Para cada uno de ellos, se prepararon muestras a partir de los sistemas de vulcanización más empleados en la industria del caucho: azufre-acelerantes (convencional, eficiente y semieiciente), donadores de azufre y peróxidos orgánicos.

El proceso de entrecruzamiento es sumamente complejo, debido a los diferentes mecanismos de reacción de naturaleza iónico y/o radicalico. Admitiéndose en general, que pueden darse ambos, en las distintas etapas del proceso global de entrecruzamiento, cada uno de los sistemas de vulcanización van a generar estructuras de red diferentes (atendiendo a los diferentes elastómeros) cuya evolución durante los procesos de degradación deberán ser establecidos.

Para abordar este problema, debemos estudiar el comportamiento más básico de las redes, como es su propia formación y evolución hacia la formación o rotura de enlaces. Experimentando con distintas acciones externas como la temperatura (degradación termo-oxidativa) o la reactividad química se ahondará en el estudio de los diferentes mecanismos de degradación y como éstos afectan al comportamiento mecánico del material y su tiempo de vida útil.

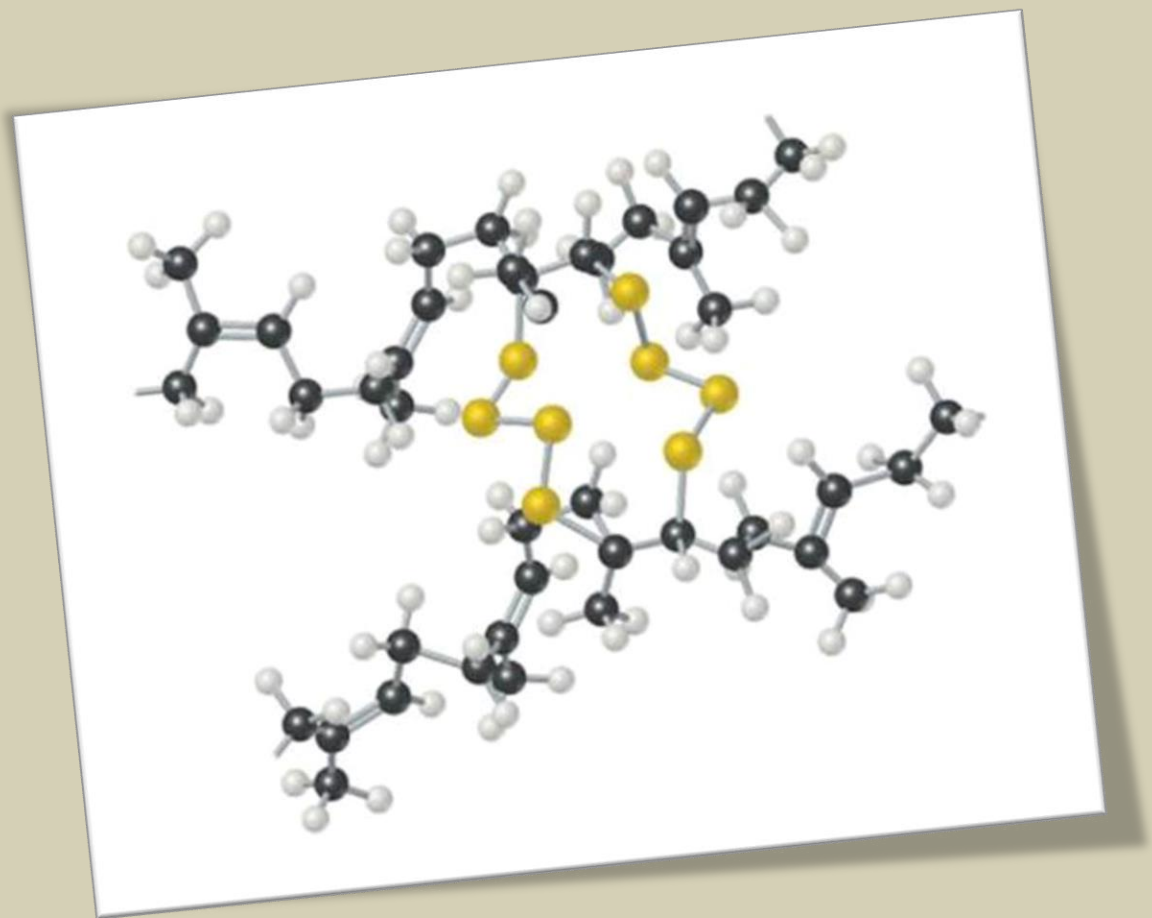
La forma de estudiar y cuantificar la estructura de red y su evolución a lo largo de la degradación de los elastómeros ha sido a través de una novedosa aproximación experimental basada en experimentos de Resonancia Magnética Nuclear de protón de Doble coherencia Cuántica (DQ-RMN) realizados en un espectrómetro de bajo campo. Gracias a esta metodología y un análisis apropiado, podremos obtener su observable (el acoplamiento dipolar residual, D_{res}) y cuantificar por primera vez no solo la densidad de entrecruzamientos (el único parámetro estructural estudiado hasta la fecha), sino también la distribución espacial de los mismos y la fracción de defectos elásticamente no activos. Adicionalmente, se ha realizado un exhaustivo estudio sobre la naturaleza de los entrecruzamientos formados y su evolución durante la degradación a través de la reacción con tioles y haloalcanos. Por tanto, este trabajo representa un avance sustancial en el conocimiento existente para poder establecer la relación estructura-propiedades en este complejo proceso de degradación.

Finalmente, se resumen de forma esquemática los objetivos que se buscan conseguir con esta tesis:

1. Estudiar la estructura de red obtenida en la vulcanización de elastómeros tipo caucho natural y butadieno atendiendo a diferentes sistemas de vulcanización.
2. Estudiar la influencia de la temperatura y del tiempo de degradación sobre los parámetros que definen la estructura de la red de entrecruzamientos así como las propiedades mecánicas de los diferentes sistemas elastoméricos estudiados.
3. Avanzar en el conocimiento de la relación existente entre la estructura de los elastómeros estudiados y sus propiedades, definiendo la importancia de los diferentes parámetros que determinan la vida útil de estos compuestos.
4. Estudiar los posibles mecanismos de degradación y su efecto sobre la estructura-propiedades de los materiales elastoméricos con el fin de utilizar esta información básica para el desarrollo de nuevas estrategias de protección y/o degradación controlada de elastómeros (nuevos mecanismos de regeneración y reciclado de elastómeros)

[III] Valentín J, Carretero-González J, Mora-Barrantes I, Chassé W, Saalwachter K: **Uncertainties in the determination of cross-link density by equilibrium swelling experiments in natural rubber**. *Macromolecules* 2008, **41**(13):4717-4729.

INTRODUCCIÓN



Capítulo 1 - *Introducción*

Este primer capítulo trata de definir el contexto que rodea a los elastómeros, resumiendo de forma general sus principales características, así como la ciencia y tecnología que los implica. Se muestran los cauchos más utilizados y sus principales aplicaciones, además del porqué de su comportamiento elástico.

A continuación, se expone el proceso de vulcanización, siendo uno de los apartados más importantes, ya que es el proceso esencial por el cual los cauchos alcanzan las propiedades elásticas que los caracterizan. Se definirá el término “agente de vulcanización” mostrando la diversidad de sistemas de vulcanización que existen (e.g. vulcanización con azufre/acelerantes, donadores de azufre y peróxidos orgánicos entre otros) adaptándose cada una a la necesidad y uso que se le vaya a dar al tipo de caucho. Repasaremos la influencia de los diferentes ingredientes del sistema de vulcanización basado en azufre (especialmente acelerantes y activadores) en la reacción de formación de los entrecruzamientos. La elección del sistema de vulcanización definirá posteriormente la tipología y porcentaje de enlaces de azufre (o carbono) existentes, y su interacción con la cadena elastomérica, siendo un factor de influencia fundamental en el comportamiento frente a la degradación de estos materiales.

Se demostrará durante el estudio de la vulcanización, que independientemente del sistema, la química que subyace es altamente compleja, y ni siquiera en la literatura se puede alcanzar un acuerdo en firme entre las distintas investigaciones. Muestra de ello son las diversas y razonadas teorías al respecto que se pueden encontrar. Todo este contexto, sumado al elevado número de sistemas y la variabilidad en la elección de los aditivos, hace que a día de hoy siga siendo un campo ampliamente abierto a la investigación y ávido de encontrar respuestas útiles.

Avanzaremos con una descripción de los diferentes aditivos que se pueden añadir, definiendo su función en la mezcla y una breve descripción del procesado del caucho desde su forma cruda, hasta la pieza vulcanizada. Se explicará, además, las características y propiedades de los dos cauchos de estudio (caucho natural y polibutadieno).

En el apartado de la química del azufre, mostramos la importancia que tiene este elemento durante todo el proceso y trataremos de conocer cuál es su rango de interacción y reactividad.

Dado que el ánimo de esta tesis se centra en el estudio de la degradación, hemos destinado un apartado al análisis de la misma, describiendo los distintos mecanismos existentes y su efecto sobre el material. Además, se describirán las actuales y futuras líneas de reciclado en elastómeros, entendiéndose como tal, la recuperación del material o lo que es lo mismo, su reutilización. Dado que no es posible recuperar las materias primas de partida que conforman los desechos de caucho, actualmente no es viable la fabricación, a partir de artículos de caucho fuera de uso, de nuevos vulcanizados con propiedades similares a los originales. Para alcanzar este objetivo, sería necesario eliminar esas uniones entre cadenas (entrecruzamientos) que genera el proceso de vulcanización y confieren elasticidad al material y devolverlo a su punto de partida, manteniendo una cohesión estructural como en la muestra cruda. La selectividad que requiere la ruptura controlada de entrecruzamientos está lejos de conseguirse en la actualidad, de ahí la necesidad de comprender qué se forma o destruye en la red de entrecruzamientos internamente y en qué proporción lo hace, para luego, utilizar ese conocimiento hacia el desarrollo de unos procesos de ataque selectivos que son necesarios para que el proceso de reciclaje de materiales elastoméricos sea plenamente efectivo.

1.1. *Elastómeros*

De acuerdo con una definición estricta, un elastómero es un material macromolecular que permite recuperar de forma rápida y reversible su dimensión y forma originales, después de sufrir una deformación [1]. Por lo tanto, los elastómeros son aquellos polímeros que muestran un **comportamiento elástico** (*elastós* en griego significa maleable).

Meyer [2] y otros autores sugieren que la recuperación de un caucho deformado se debe a la orientación de las cadenas poliméricas, partiendo de una forma ovillada y enmarañada en origen, a una orientación ordenada en la dirección de la deformación. Además, consideran que la flexibilidad molecular, se debe al gran número de grados de rotación libres que pueden experimentar los enlaces en la cadena polimérica. Debido a estas rotaciones, la macromolécula podrá asumir un elevado número de deformaciones diferentes con poco o ningún cambio energético asociado. Atendiendo al origen entrópico, para que un material presente un comportamiento elástico ha de cumplir tres requisitos [3]:

- El material debe estar constituido por macromoléculas.

- Las macromoléculas deben tener un alto grado de flexibilidad.
- Las cadenas poliméricas deben estar unidas por uniones estables formando una red.

Cuando la deformación a la que se somete al caucho (no vulcanizado) es elevada o se mantiene un tiempo determinado la fuerza aplicada, la recuperación molecular se hace irreversible. Las macromoléculas entrelazadas se deslizan unas sobre otras, provocando deformaciones irreversibles, es decir, el material fluye, comportándose como un líquido viscoso, por lo que resulta una deformación plástica (*Fig. 1*).

Para evitar que esto suceda y conseguir una elevada elasticidad que se conserve en estados deformados elevados, es necesaria la formación de entrecruzamientos (generalmente covalentes) entre las diferentes cadenas poliméricas que constituyen el material, para crear de esta forma, una red estable. A este proceso, se le denomina **vulcanización, curado o entrecruzamiento**. A través de este proceso, se unen entre sí las cadenas que conforman el material elastomérico llegando a obtener una **red tridimensional de cadenas elastoméricas entrecruzadas** (*Fig. 1*). Para la formación de la red tridimensional es necesario que cada macromolécula se una en dos o más puntos a otras cadenas poliméricas.

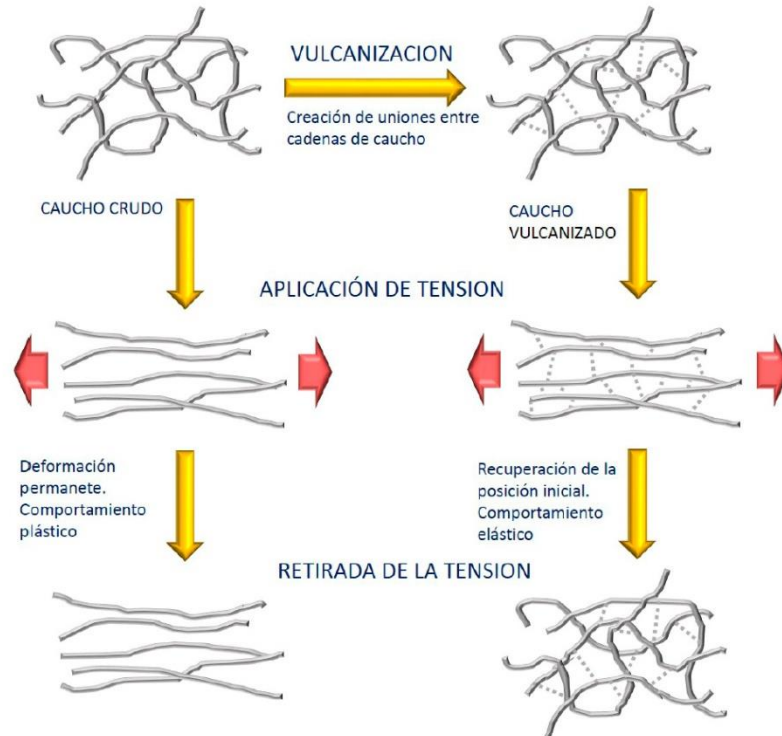


Fig.1. Proceso de vulcanización⁸⁶. Transformación de un material plástico (caucho crudo), a un material de elevada elasticidad (caucho vulcanizado) [4].

Al poseer una estructura compleja e irregular, los elastómeros suelen ser **polímeros amorfos**, presentan una disminución gradual de su volumen específico con la temperatura y un acentuado cambio de propiedades una vez se supera la temperatura de transición vítrea, T_g . Por debajo de esta temperatura, los movimientos de las cadenas quedan limitados, impidiendo la reorganización, apareciendo comportamientos asociados a los vidrios inorgánicos, como son la rigidez y fragilidad [5] (Fig. 2).

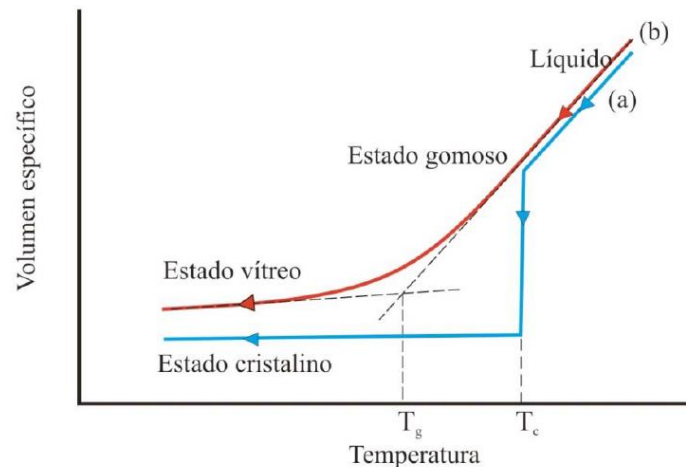


Fig.2. Variación del volumen específico en función de la temperatura para a) un polímero cristalino y b) un polímero amorfo [6].

En el caso de los polímeros amorfos, al aumentar la temperatura por encima de la T_g , las cadenas adquieren mayor movilidad y producen un aumento de maleabilidad y deformación, llegando a hacerse fluidas, si bien realmente no hay fusión, por lo que se habla de intervalo de reblandecimiento.

Tradicionalmente, los cauchos se dividen en dos grandes grupos. Por un lado, están los **cauchos de uso general**, como el caucho natural (NR) y aquellos cauchos sintéticos con aplicaciones similares, como el poliisopreno sintético (IR), el caucho de poli (estireno-butadieno) (SBR) y el caucho de polibutadieno (BR). Por otro lado, están los **cauchos sintéticos para usos especiales**, que poseen alguna propiedad específica, que los hacen adecuados para una aplicación en concreto. En este último grupo se encuentran los cauchos de etileno-propileno (EPM y EPDM), utilizados habitualmente en juntas, cercos de ventanas, etc. debido a su resistencia a la intemperie y al envejecimiento, los cauchos resistentes a disolventes, como el caucho nitrílico (NBR) o caucho de policloropreno (CR), los cauchos resistentes a la temperatura (siliconas y cauchos fluorados) o los resistentes a agentes químicos. En la *Tabla 1* se especifican algunos de estos cauchos, junto con sus propiedades y aplicaciones habituales.

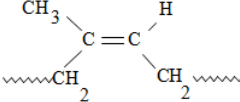
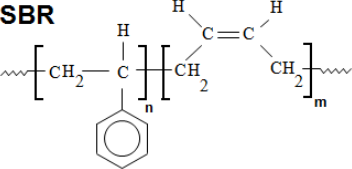
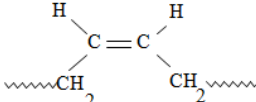
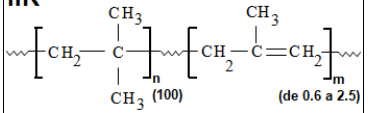
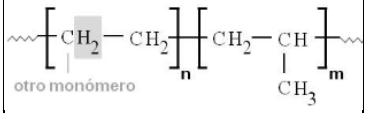
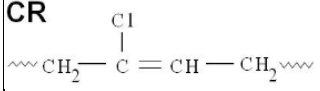
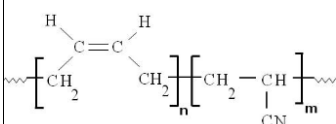
TIPO DE CAUCHO	FÓRMULA QUÍMICA	PROPIEDADES	APLICACIONES
Caucho natural (NR)	NR 	Buenas propiedades mecánicas. Elevada resiliencia y baja generación de calor. Buena resistencia a abrasión. Elevada resistencia a fatiga.	Neumáticos de gran tamaño, revestimiento de tolvas, cintas transportadoras...
Caucho de estireno-butadieno (SBR)	SBR 	Elevada resistencia a la abrasión. Elevada resistencia a la fatiga dinámica.	Neumáticos de tamaño medio y pequeño, suelas de calzado, bandas transportadoras, correas de transmisión...
Cauchos de butadieno (BR)	BR 	Elevada resistencia al desgarro, a abrasión y al frío. Alta resiliencia.	Mezclado con SBR y NR para bandas de rodamiento de neumáticos, bandas transportadoras...
Cauchos butílicos (IIR)	IIR 	Baja permeabilidad al aire Elevada resistencia térmica, al oxígeno y al ozono. Baja resiliencia Inercia química.	Cámaras de neumáticos, aislamiento de cables de alto voltaje, láminas de impermeabilización, amortiguadores, tapones farmacéuticos...
Cauchos de etileno-propileno (EPM y EPDM)	EPDM 	Baja densidad. Elevada resistencia al envejecimiento, al ozono, al oxígeno y al vapor de agua. Resistencia química. Aislante eléctrico.	Juntas de puentes y ventanillas, manguitos de radiadores, láminas de impermeabilización, aislamiento de cables de alta y media tensión ...
Cauchos de policloropreno (CR)	CR 	Buenas propiedades mecánicas. Autoextinguibles. Resistencia a disolventes hidrocarbonados.	Adhesivos, mangueras, cables, bandas transportadoras, juntas estructurales, juntas de dilatación en autopistas...
Cauchos de butadieno-acrilonitrilo (NBR)	NBR 	Elevada resistencia a disolventes y compuestos no polares. Buenas propiedades mecánicas. Baja permeabilidad a gases.	Juntas, diafragmas, mangueras, tubos, manguitos, rodillos de imprenta...

Tabla.1. Principales cauchos utilizados, sus propiedades más generales y principales aplicaciones [7].

Los elastómeros son utilizados en numerosas aplicaciones, como neumáticos, tubos y mangueras, suelas de zapato, recubrimiento de cables eléctricos, válvulas, juntas, bandas transportadoras, amortiguadores, suelos, impermeabilizaciones, adhesivos, etc., tal y como se muestra en la Fig. 3. Dependiendo de la aplicación final, se seleccionará el tipo de caucho que llevará asociado una determinada estructura y propiedades.



Fig.3. Algunas de las numerosas aplicaciones de los cauchos [7].

En las tablas 2 y 3 se muestran algunas de las propiedades intrínsecas más importantes de los cauchos de estudio.

DESIGNACIÓN	ELASTOMEROS	
	NR	BR
Densidad, g/cm ³	0.93	0.91
Resistencia a la abrasión	Buena/Muy Buena	Excelente
Resistencia al desgarro	Muy buena	Buena
Envejecimiento térmico a 100°C	Mala	Mala
Max. Temperatura de trabajo, °C	90	90
Temperatura de transición vítrea T _g , °C	-70	-110
Impermeabilidad a gases	Buena	buena

Tabla.2. Distintas propiedades y comportamiento de caucho natural (NR) y polibutadieno (BR).

DESIGNACIÓN	ELASTOMEROS	
	NR	BR
Resistencia a la intemperie	Mala	Mala
Resistencia al ozono	Mala	Mala
Resistencia a ácidos diluidos	Buena	Buena
Resistencia a álcalis diluidos	Buena	Buena
Resistencia hidrocarburos alifáticos	Regular	Regular
Resistencia hidrocarburos aromáticos	Regular	Regular

Tabla.3. Continuación de la tabla 2.

1.1.1. Caucho natural (NR)

El caucho natural es un homopolímero de cis-1,4-poliisopreno (*Fig. 4*) obtenido a partir del látex, que se encuentra en numerosas especies vegetales. Entre las más de 2000 especies capaces de generar poliisopreno, la especie vegetal que actualmente se está explotando como fuente de caucho natural es el árbol *Hevea brasiliensis*, originario de la Amazonía y cultivado preferentemente (en la actualidad) en el sudeste asiático. El látex exudado de dicho árbol contiene entre un 25 a un 50% del polímero natural cis-1,4-poliisopreno, en forma de una dispersión acuosa de partículas esféricas de tamaños que oscilan entre 0.3 y 1 μm , recubiertas por una película proteínica emulsionante que se coagula en presencia de ácidos. Una vez coagulado y purificado, se lamina mediante rodillos en hojas rectangulares o bloques que se comercializan en diversas calidades (*Fig. 5 y 6*).

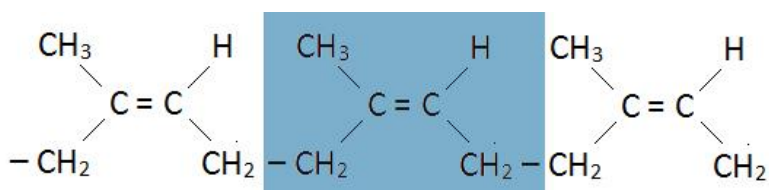


Fig.4. Cadena polimérica de caucho natural donde se resalta su unidad estructural del monómero isopreno en posición CIS (2-metil-1,3-butadieno).

El cis-poliisopreno no posee sustituyentes fuertemente polares en su cadena hidrocarbonada, es por ello que la atracción intermolecular queda limitada a las fuerzas de Van Der Waals, débiles por la configuración cis en todos los dobles enlaces. A su vez, gracias a esta conformación, las cadenas del caucho natural pueden rotar fácilmente y como resultado las macromoléculas adquieren una configuración ovillada compacta, con elevadas propiedades elásticas [8, 9]. La variedad trans del poliisopreno (gutapercha) tiene una transición vítrea a temperaturas elevadas

[10] y, por tanto, se comporta como un material no elastomérico a temperatura ambiente, sin potencial tecnológico actual.



Fig.5. Secuencia de obtención de caucho natural.

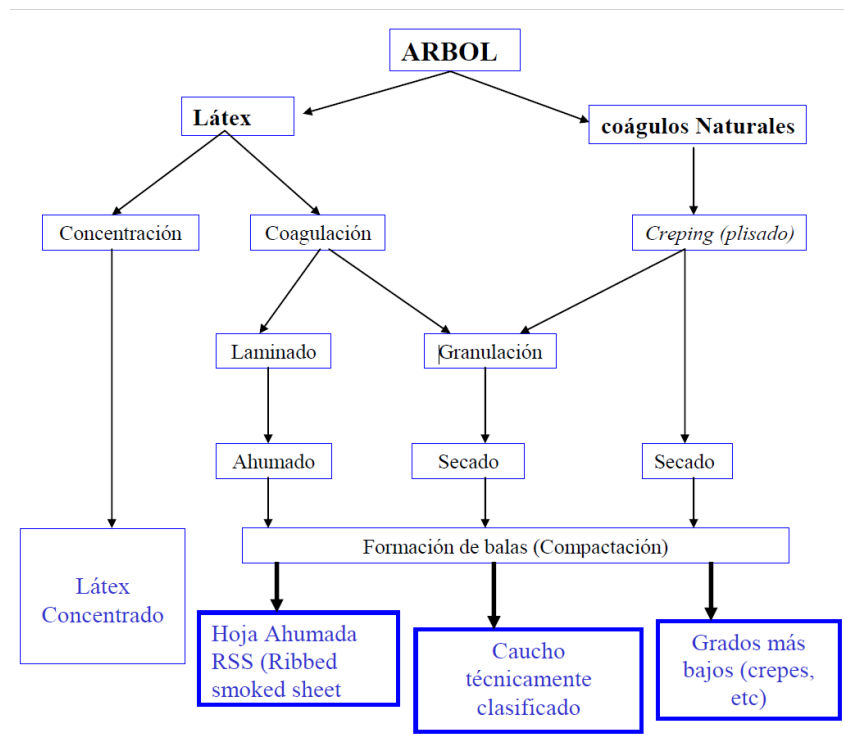


Fig.6. Obtención de diversas clases de caucho natural en función de su procesado [11].

El caucho natural posee una gran reactividad química por la presencia de un doble enlace olefínico cada cinco átomos de carbono de la cadena. Este hecho hace que las reacciones de adición al doble enlace y/o abstracción del hidrógeno alílico sean posibles (siete de cada ocho átomos de hidrógeno están activados por la presencia del doble enlace – hidrógenos alílicos). A su vez, dicha reactividad facilita, por una parte, su posible vulcanización por azufre/acelerantes, por peróxidos y otros agentes de vulcanización especiales y por otra, hace que este polímero sea altamente sensible a la oxidación y al ataque por ozono, lo que hace imprescindible su protección con antidegradantes.

La vulcanización por azufre, que es la más usual en este tipo de elastómero, presenta una velocidad comparativamente alta, con respecto a los otros cauchos. Una limitación característica del caucho natural en este tipo de vulcanización es su tendencia a la “**reversión**”, esto es a una disminución de la dureza y de resistencia mecánica en general, al sobrepasarse el tiempo óptimo de la vulcanización, y que se pone de manifiesto en los reogramas por un descenso de la curva de vulcanización. Esta tendencia es tanto más acusada cuanto más alta es la temperatura de vulcanización.

Otra característica del caucho natural, debida a la alta regularidad estructural, es que se comporta como un polímero amorfo con una $T_g \sim -65^\circ\text{C}$ [12] y con tendencia a cristalizar a bajas temperaturas o por deformación. En ambos casos, la cristalización es reversible, bien mediante calentamiento o por relajación de la deformación. El comportamiento de cristalización inducida por deformación, suministra al caucho natural una alta resistencia a la tracción, debido a la formación de pequeñas estructuras cristalinas en el seno de una matriz polimérica blanda.

Este tipo de comportamiento se da tanto en formulaciones tipo goma pura, como con cargas. No obstante, en las formulaciones de caucho natural se emplean cargas por razones técnicas (mejora de procesado) o económicas. Las cargas reforzantes aumentan sólo ligeramente la ya de por sí elevada resistencia a la tracción, pero mejoran sensiblemente su resistencia a la abrasión. Las cargas diluyentes reducen el costo del material a expensas de una reducción paralela de la tenacidad, pero como se parte de un nivel muy alto de resistencia inicial, se pueden añadir proporciones relativamente elevadas de estas cargas manteniendo una calidad aceptable para muchos usos. Tanto las cargas reforzantes, como las diluyentes, en proporciones moderadas, contribuyen a facilitar la elaboración de las mezclas, fundamentalmente en los procesos de extrusión y calandrado.

El caucho natural suele presentar pesos moleculares (M_w) que suelen rondar entre 1×10^6 y 10×10^6 g/mol [5, 13, 14]. Debido a estos altos pesos moleculares, es necesario ejercer un trabajo intenso de masticación, en los rodillos para reducir su peso molecular y i) facilitar la incorporación de los diferentes aditivos de la mezcla de caucho, ii) facilitar el flujo del polímero y el conformado de la pieza [13]. Debido al efecto de la masticación sobre la esta viscosidad del caucho que se reduce con la masticación, los plastificantes son menos importantes que en los cauchos sintéticos, aunque se emplean con frecuencia, sobre todo con proporciones elevadas de cargas, para facilitar y mejorar la dispersión de éstas. No presenta problemas de compatibilidad con los diferentes tipos de plastificantes naturales existentes, ni con el resto de

aditivos tales como agentes de pegajosidad y otros auxiliares de elaboración, esponjantes, lubricantes, facticios, etc.

Es miscible en todas las proporciones con otros cauchos de uso general (IR, SBR, BR) y con muchos cauchos especiales (CR, NBR, IIR halogenados, EPDM, etc.) lo que permite, en cierto modo combinar las propiedades de unos y otros.

El buen comportamiento del caucho natural, con y sin carga, permite obtener gomas con elevadas prestaciones mecánicas en una gama muy amplia de durezas. Asimismo, al poder limitar la proporción de carga, se pueden obtener vulcanizados con muy baja histéresis y, por ello, poca generación de calor en el caso de deformaciones repetidas. Otra característica del caucho natural es su resistencia a la fatiga, que en el caso de fatiga por flexión su resistencia a la propagación de grietas ya iniciadas es muy superior a la de otros cauchos. Como consecuencia, su uso esta ligado a estas propiedades, en particular a lo que se refiere a propiedades dinámicas donde su elevada elasticidad y resiliencia. Junto con la resistencia a la fatiga le hacen insustituible en numerosas aplicaciones, en especial en neumáticos de gran tamaño (camión, tractor, aviación, etc.), silent-blocks, industria naval y aeronáutica [15, 16].

Su resistencia a temperaturas muy bajas, es decir la temperatura límite de no fragilidad, sólo es superada por el BR y los cauchos de silicona.

Como limitaciones, presenta su sensibilidad a la oxidación y al ataque por el ozono. Asimismo, como todos los cauchos no polares, se hincha apreciablemente en contacto con disolventes hidrocarbonados (gasolinas, aceites minerales, hidrocarburos aromáticos y clorados, etc.). En este estado, su resistencia mecánica se reduce considerablemente y aumenta su susceptibilidad a la degradación.

1.1.2. Polibutadieno (BR)

El polibutadieno se obtiene de la polimerización industrial del **1,3-butadieno** (*Fig. 7*), un subproducto que se produce durante el craqueo catalítico de hidrocarburos para producir etileno. La presencia de los dobles enlaces conjugados confiere al caucho de polibutadieno su característica reactividad. Los vulcanizados de BR suelen requerir un menor contenido en azufre para alcanzar densidades de entrecruzamientos similares al caucho natural. De igual forma suelen reticularse directamente entre sí a elevadas temperaturas.

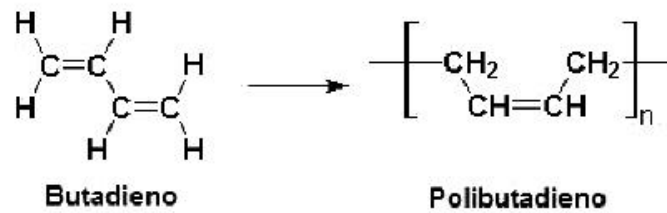


Fig.7. Estructura molecular del polibutadieno y su monómero.

Los polibutadienos se caracterizan por admitir gran proporción de cargas y aceites. A medida que la proporción de carga y aceite aumentan las propiedades mecánicas también aumentan hasta un máximo para luego caer rápidamente. Posee muy buen comportamiento frente al frío, debido a su baja temperatura de transición vítrea, especialmente los cauchos de BR de elevado contenido cis, ya que los grupos vinilo crean una estructura de cadenas más rígidas [17].

Se trata del segundo caucho sintético más producido, después del caucho de estireno-butadieno (SBR). El mayor uso del BR se destina a la industria del neumático, consumiéndose aproximadamente un 70% del total para bandas de rodadura y paredes laterales del neumático. Es característica de este tipo de caucho su elevada resiliencia y resistencia a la abrasión, de ahí que mejoren la resistencia al desgaste en la banda de rodadura y ofrecen a su vez una baja resistencia a la rodadura, con el beneficio relacionado de un consumo económico del combustible (*Fig. 8*).



Fig.8. Influencia del caucho polibutadieno en la industria de los neumáticos.

Cuando se emplea como único caucho en un compuesto, lo que ocurre raras veces, las diferencias conFig.cionales se reflejan en las propiedades. Los cauchos con altos contenidos cis-1,4 dan valores más altos de esfuerzo a rotura, resistencia al desgarro y de elongación a rotura, aunque inferiores a los que se obtienen con los polímeros SBR o con caucho natural. También es superior la resistencia a la abrasión, propiedad que en todos los tipos de BR es siempre mejor que la de los cauchos SBR y NR.

Si en una formulación a base de caucho natural se sustituye progresivamente éste por BR, hasta la proporción del último no supere un valor de aproximadamente 40 - 45 % no se produce un empeoramiento apreciable de las características de elaboración, y en cambio se obtienen las ventajas siguientes:

- Mejor resistencia a la abrasión;
- Menor tendencia al agrietamiento por fatiga, que en el caso de las cubiertas de neumáticos se pone de manifiesto en el menor agrietamiento en el fondo del dibujo de la banda de rodamiento y en los flancos;
- Mayor resistencia a la reversión, lo que es muy ventajoso en cubiertas de gran tamaño, que necesariamente han de tener un ciclo de vulcanización largo para dar lugar a que el calor llegue al interior del artículo, lo que origina una sobre vulcanización de la superficie, y en las que durante el servicio se alcanzan temperaturas altas, en particular en las zonas de mayor grosor, como consecuencia de la dificultad de disipación del calor generado.

1.2. **Vulcanización**

La vulcanización, es el proceso por el cual un material relativamente plástico, como es el caucho crudo, se transforma en un material altamente elástico, como es el caucho vulcanizado. Debido a la creación de uniones (generalmente covalentes) entre las diferentes cadenas poliméricas, se forma una red tridimensional de entrecruzamientos [18] (*Fig. 9*) generando cauchos fuertes, elásticos y tenaces [19]. Como la red formada es estable térmicamente, estos elastómeros constituyen los llamados **cauchos termoestables**.

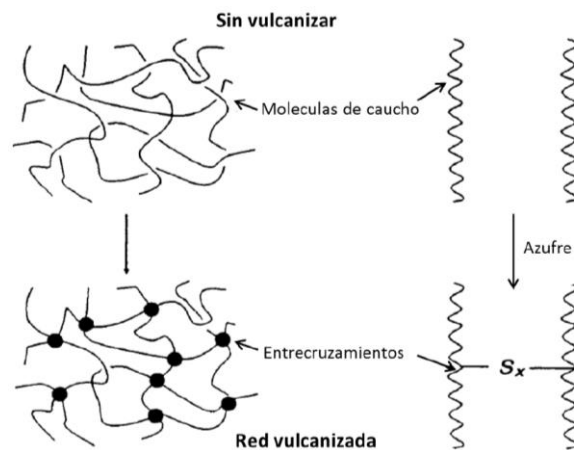


Fig.9. Formación de entrecruzamientos durante el proceso de vulcanización [9].

Esta respuesta mecánica mejorada está directamente influenciada por la densidad de entrecruzamiento, por el tipo de enlace y por la clase y cantidad de refuerzo que haga parte de su formulación [20, 21].

La elasticidad de los elastómeros o cauchos tiene un **origen entrópico** [22, 23]. Las cadenas macromoleculares, que forman una red tridimensional tras la vulcanización, pierden entropía conformacional al ser deformadas. Por tanto, cuando cesa la fuerza externa el sistema tiende a su estado de máxima entropía, volviendo al estado inicial sin deformar a través de la fuerza elástica.

La reacción de vulcanización es un proceso complejo, su mecanismo y velocidad dependen de la estructura del caucho, tipo y concentración de acelerantes y activadores (óxido metálico y ácido grasos) y la termodinámica de cada reacción. El proceso de vulcanización suele estudiarse mediante la **curva de vulcanización** que se origina midiendo los valores de la componente elástica del par de fuerzas, S' , en función del tiempo a una temperatura, amplitud y frecuencia determinadas en un reómetro de disco oscilante.

El agente de vulcanización más conocido es el **azufre elemental**, empleado en la inmensa mayoría de las vulcanizaciones técnicas y procesos industriales. La reacción entre el azufre y el caucho, bajo presión y alta temperatura, es una reacción lenta que origina una estructura de red compleja y deficientes propiedades mecánicas. Por ello, es esencial añadir otros compuestos químicos que actúan como **acelerantes de la vulcanización**, disminuyendo el tiempo de reacción y la dosis necesaria de azufre, produciendo además una mejora en las propiedades del elastómero. Con estos sistemas azufre/acelerante, es posible controlar y modular los tiempos característicos del proceso de vulcanización [24].

En algunas ocasiones, es posible utilizar como alternativa, moléculas **donadoras de azufre** como agentes de entrecruzamiento. Existen, además, otras tecnologías como son las basadas en la vulcanización con **peróxidos orgánicos [25], aplicación de radiación, empleo de azidas orgánicas, como la 1,3 benceno disulfonil azida (BSA), resinas orgánicas, óxidos metálicos o uretanos.**

En cuanto a la tipología de los enlaces, la química de la vulcanización basada en azufre es compleja y los entrecruzamientos resultantes pueden ser mono-, di-, tri- o poli-sulfídicos, con una proporción que está determinada entre otros factores por el sistema de vulcanización, el tiempo de curado y la temperatura [26]. En el caso de los vulcanizados con peróxidos y radiación, los entrecruzamientos formados serían exclusivamente enlaces C-C entre las cadenas elastoméricas, mucho más resistentes térmicamente que los puentes de azufre formados durante la vulcanización con azufre/acelerante [25].

En la *Fig. 10* se esquematiza una red elastomérica, donde los puntos de color negro representan los mencionados entrecruzamientos (independientemente de la naturaleza de los mismos). Cuando un segmento polimérico está unido a través de estos entrecruzamientos al menos en dos puntos a otras macromoléculas, se genera un segmento de cadena elásticamente activo (red de entrecruzamientos). Sin embargo, los segmentos unidos a esta red por un único entrecruzamiento (terminales de cadena), aquellos que se encuentran formando bucles consigo mismo o incluso los segmentos poliméricos no entrecruzados, pueden ser considerados defectos de red elásticamente inactivos. Además de las uniones químicas, las constricciones topológicas o entrelazamientos promovidos por la presencia de diferentes cadenas poliméricas también tienen un papel fundamental para comprender la respuesta elástica de los cauchos [27].

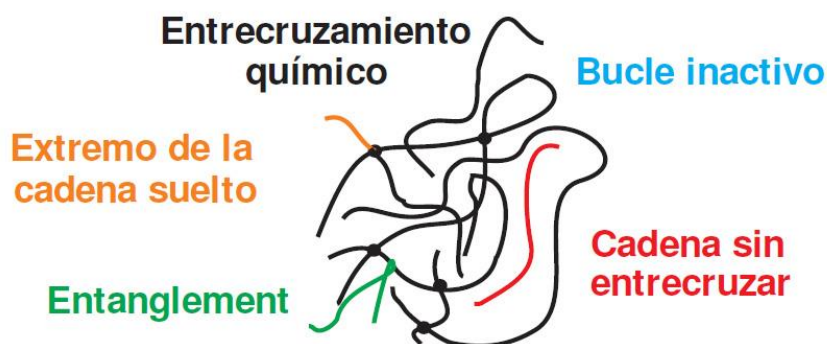


Fig.10. Esquema de una red elastomérica vulcanizada [28].

La complejidad que supone el conocimiento de la naturaleza y comportamiento de las cadenas poliméricas una vez vulcanizada, así como su insolubilidad, hace difícil su estudio a través de procedimientos habituales en la caracterización de moléculas orgánicas. Se han realizado estudios con diversas técnicas analíticas como resonancia magnética nuclear [29, 30], espectroscopía infrarroja [31], Raman [32-34], espectrometría de masas [35], pero siempre con las limitaciones que suponen el estudio de redes poliméricas sólidas e insolubles con contenidos de nudos en concentraciones muy bajas [36].

1.2.1. Vulcanización con azufre

1.2.1.1. Composición del sistema de vulcanización

La vulcanización por azufre fue descubierta por *Charles Goodyear* en 1839 [37] y aunque se ha producido un gran desarrollo científico desde entonces en el ámbito de los cauchos, el azufre continúa siendo el agente vulcanizante por excelencia en cauchos insaturados, es decir, con dobles enlaces en su estructura [8, 29, 38, 39] (NR, BR, SBR, etc.). Esta continuidad de uso durante tanto tiempo puede ser atribuido a diversas razones [40] como el bajo costo, fácil disponibilidad, vulcanizaciones rápidas, mínimas interferencias con otros ingredientes de la mezcla, y excelentes propiedades de los vulcanizados.

El azufre puede encontrarse en dos formas alotrópicas: amorfa y rómbica. La forma amorfa o azufre insoluble es un polímero metaestable que es insoluble en el caucho y la mayoría de los disolventes. El azufre rómbico, es un anillo de 8 átomos de azufre y soluble en el caucho [41].

La reacción entre el caucho y el azufre, sin ningún otro aditivo, es muy lenta, ya que se requieren varias horas para alcanzar un grado de vulcanización suficiente. Como consecuencia, se desarrollaron los denominados **acelerantes** de vulcanización [42, 43] que, añadidos en pequeñas cantidades, acortan notablemente la reacción entre el caucho y el azufre (de horas a unos pocos minutos [44, 45]), por lo que reducen el tiempo de vulcanización necesario y disminuyen la cantidad de azufre empleado, ya que muchos de ellos son donadores de azufre, evitando las eflorescencias del azufre no reaccionado. Además, retrasan el proceso de prevulcanización, permitiendo que durante el mezclado de los diferentes aditivos y durante el proceso de transformación (ej. el moldeo en la prensa de conformación) no se produzcan entrecruzamientos durante el llenado del molde [46].

El descubrimiento de los acelerantes orgánicos se atribuye a *Oenslager*, quien descubrió el efecto de la anilina en la vulcanización de azufre en 1906 [47, 48]. En 1907 su uso fue reemplazado por la tiocarbamilida debido a la toxicidad de la primera. Posteriormente, en los años 20, hicieron presencia los ditiocarbamatos [49] que mostraban velocidades extremadamente rápidas y alto grado de entrecruzamiento, pero la reacción de vulcanización comienza inmediatamente, lo que impedía su procesado industrial [50]. A partir de los ditiocarbamatos, se desarrollaron los sulfuros de Tiuram [51-53], diseñados para sustituir el azufre del mercaptano y así obtener una mejor relación de curado. El primer acelerante con acción retardada fue introducido en 1925, consistía en el grupo de los tiazoles [54, 55], concretamente con el uso de 2-mercaptobenzotiazol (MBT) y 2,2'-bisbenzotiazol disulfuro (MBTS) [50, 56], mejorando este grupo con la aparición de las sulfenamidas [57-59] en 1937 (Fig. 11).

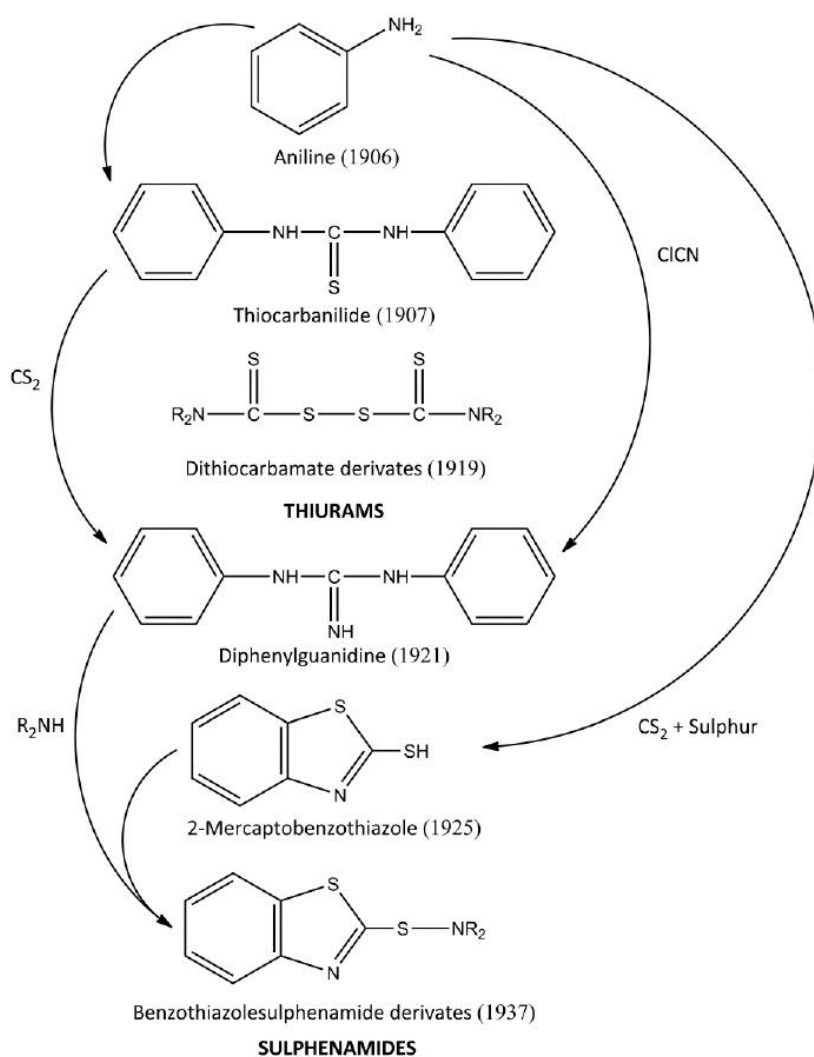


Fig.11. Evolución cronológica de los acelerantes más utilizados en la industria [60].

Cuando el azufre del grupo mercaptano del MBT es sustituido por una amina, se produce el N-ciclohexil-2-benzotiacil sulfenamida (**CBS**) [61-63], produciendo un retardo en la vulcanización que mejore los tiempos de procesado y evite procesos de vulcanización prematura, lo que se denomina como prevulcanización o “**scorch**”. Se trata de unos de los acelerantes más empleados industrialmente y **el utilizado durante la realización de este estudio** (Fig. 12).

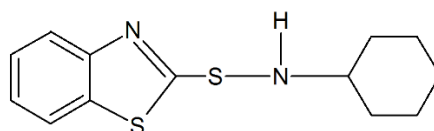


Fig.12. N-ciclohexil-2-benzotiacil sulfenamida (**CBS**).

Para que los acelerantes ejerzan por completo su efecto, se utilizan en combinación con **activadores de la vulcanización**, generalmente **óxido de zinc** (aunque también han sido empleados otros óxidos metálicos) y **ácido esteárico** (ácidos grasos saturados) [64, 65].

Los activadores fueron descubiertos en la década de 1920, el ZnO se había empleado anteriormente en la industria como agente de refuerzo hasta que fue sustituido por las ventajas del negro de carbono. Tradicionalmente el ZnO es utilizado en concentraciones de 3-8 pcc (partes por cien de caucho). El efecto que produce sobre las muestras de caucho vulcanizado puede observarse en la Fig. 13, donde se muestra el efecto combinado del acelerante + óxido de zinc + ácido esteárico (*compuesto 6*) para la obtención del valor máximo del par de fuerzas, reflejando un aumento de la densidad de entrecruzamientos.

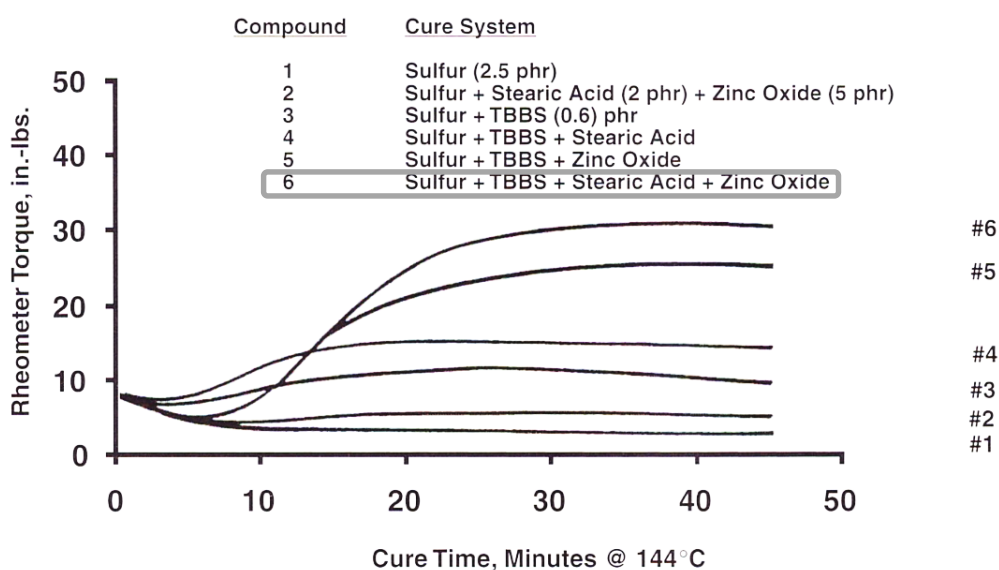


Fig.13. Efecto de activadores y acelerantes en el grado de curado (100NR) [66].

Los efectos del ZnO se pueden resumir en [39]:

- Aumento de la tasa de vulcanización y mejora en la eficiencia de la reacción de entrecruzamiento.
- Ayuda en el procesado del caucho sin curar.
- Mejora en la resistencia a la abrasión.
- Mejora de las propiedades dinámicas.

Desde el punto de vista del mecanismo de reacción, el ZnO presenta varias funciones sobre la vulcanización:

- La descomposición de los acelerantes de sulfenamida ocurre más rápido.
- Las reacciones de entrecruzamiento se producen con un mejor control y distribución del azufre en la red polimérica.
- Cambios en la distribución de entrecruzamiento, el entrecruzamiento contiene menos átomos de azufre, pero el número de entrecruzamientos es mayor, aumentando su eficiencia [67-71].

1.2.1.2. Etapas y mecanismos de reacción

El mecanismo de vulcanización por azufre, después de casi 180 años desde su descubrimiento, no es completamente conocido aún. El mayor debate se encuentra en si la reacción predominante tiene un mecanismo radical, iónico o mezcla de ambos [29, 72-76], el origen de esta incertidumbre radica en varios aspectos como el comportamiento del azufre elemental, que dada su estructura cíclica de 8 átomos puede someterse a roturas de tipo **homolítico** o **heterolítico** [77] como muestra la Fig. 14. Además, hay que considerar también, la propia interacción entre los acelerantes, activadores y resto de componentes de la mezcla que forman el conjunto de la reacción de vulcanización.

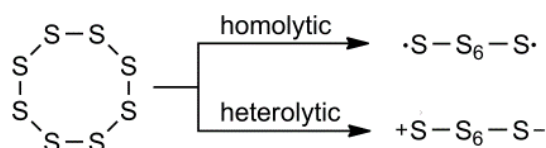


Fig.14. Rotura homolítica y heterolítica del anillo de S₈ [60].

Como indicamos, el mecanismo dominante estará determinado por un gran número de variables, como son el tipo y concentración del acelerante, concentración y estabilidad de los

complejos de zinc, etc. Por lo tanto, dependiendo del sistema de vulcanización, predominará uno u otro mecanismo en las distintas etapas del proceso de vulcanización [38, 78, 79]. En la Fig. 15 se muestra un esquema general de vulcanización del sistema basado en azufre, donde se emplea CBS como acelerante y unos activadores como el ZnO y el ácido esteárico.

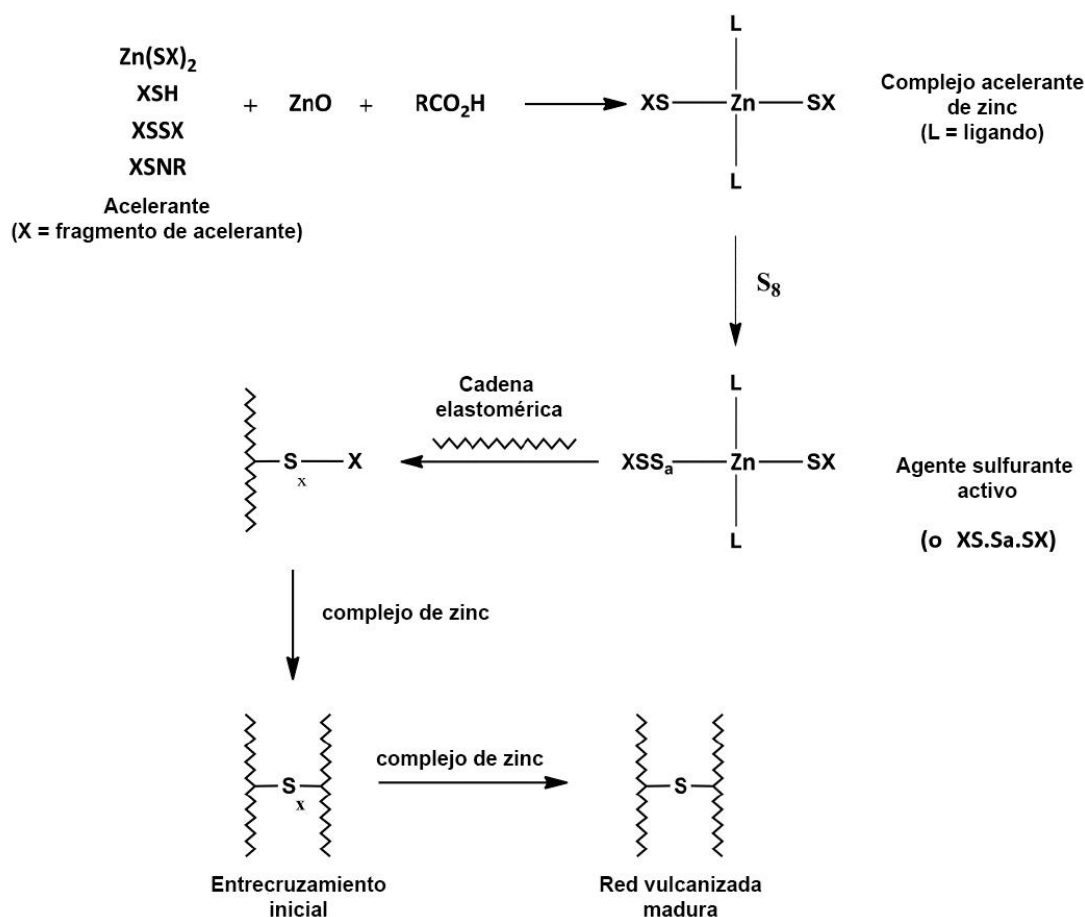


Fig.15. Mecanismo general de vulcanización de azufre con acelerante y activadores.

Los sitios reactivos de las cadenas elastoméricas se focalizan durante el proceso de vulcanización en los átomos de hidrógeno alílicos, es decir, en los átomos adyacentes al doble enlace carbono-carbono, tal como se muestra en la Fig. 16 para el caucho natural (NR).

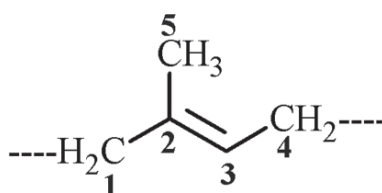


Fig.16. Reactividad alílica de los átomos de carbono (C_1 , C_4 y C_5) en NR.

De manera general se ha definido el proceso de vulcanización en 3 etapas [36, 39], que se pueden vincular a las transiciones observadas en la curva de vulcanización durante el progreso del ensayo (reometría):

I. QUÍMICA DE LOS ACELERANTES

En esta fase tiene lugar la interacción entre el azufre, el óxido de cinc, ácidos grasos y los acelerantes para formar el **agente sulfurante activo** [71, 80, 81] (complejo activo). Aunque el esquema presentado en la Fig. 16 es generalmente aceptado, aún sigue habiendo discrepancias en la naturaleza del agente sulfurante activo y el mecanismo de reacción con la cadena polimérica [82]. Por ello, se muestran algunas de las teorías vigentes al respecto:

- a) *Milligan y Porter* sugieren que el paso inicial en la vulcanización utilizando CBS y ZnO es la formación de un complejo de zinc 2-mercaptobenzotiazol (**ZMBT**), como se muestra en la Fig. 17. Donde se otorga a las aminas un papel estabilizador del complejo de coordinación ZMBT [81, 83]. Estos complejos presentarían una mayor solubilidad en el caucho, mejorando la cinética de la reacción [84].

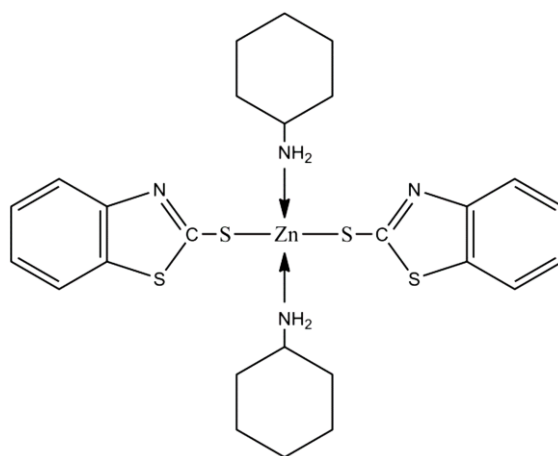


Fig.17. Zinc 2-mercaptobenzotiazol (ZMBT).

La reacción del complejo de zinc con el azufre produce el agente sulfurante activo, mediante una reacción nucleófila del ZMBT hacia el azufre [84] (rotura homolítica). El valor medio de x en la estructura $Ac-S_x-Zn-S_x-Ac$ estará controlada por la concentración relativa de azufre y su solubilidad en el ZMBT [83, 85] (Fig 18).

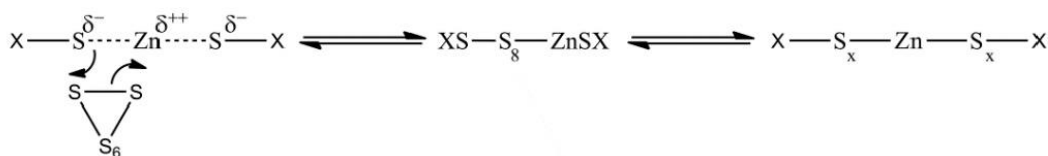


Fig.18. Reacción del complejo acelerante con el azufre [84].

- b) Otros autores como *Coran* y *Borrás* [86], consideran un complejo de 2-bisbenzotiazol-2,2'-disulfuro (**MBTS**) coordinado con el Zn a través de los átomos de azufre y nitrógeno (*Fig. 19*).

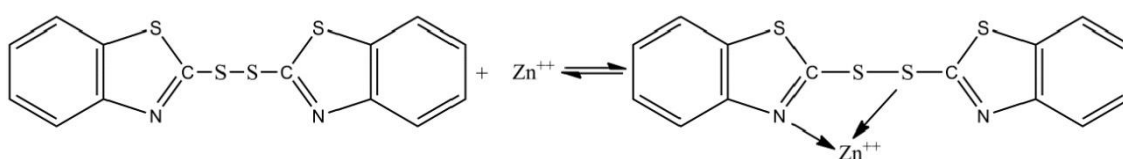


Fig.19. Estructura propuesta como acelerante complejo de zinc a partir de MBTS [87].

Esta forma de quelatos hace que el acelerante sea más reactivo y de esta forma puede reaccionar con la forma ionizada del azufre (rotura heterolítica) para producir el agente sulfurante activo, como se muestra en la *Fig. 20*. Esta forma ionizada de azufre podría generarse rápidamente en una reacción entre el azufre y cualquiera de las especies iniciadoras [87].

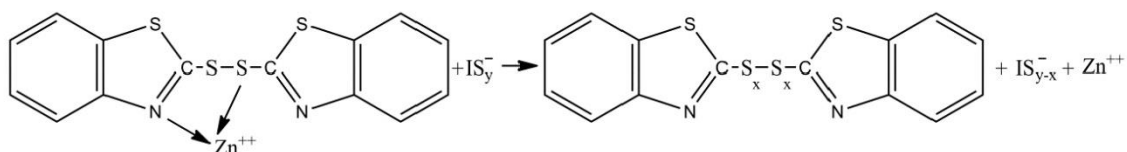


Fig.20. Reacción del complejo acelerante de zinc con el azufre para formar el agente sulfurante activo 2-bisbenzotiazol-2,2'-polisulfuro (MBTP) [87].

- c) Por último, *Ignatz-Hoover et al.* han propuesto otra estructura para el agente sulfurante (*Fig. 21*). Esta estructura se asemeja al complejo sugerido por *Milligan* y *Porter* (*Fig. 17*), con la presencia de politioles coordinados al ion zinc que forma al menos 5 o 6 complejos coordinados.

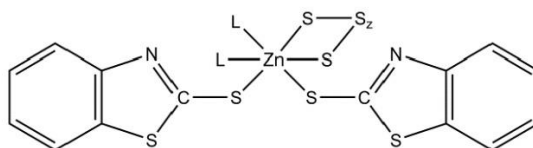


Fig.21. agente sulfurante activo propuesto por *Ignatz-Hoover et al* [81].

Como se ha demostrado, sigue sin estar definida la etapa de formación del agente sulfurante activo, ni el papel principal o secundario del activador en el proceso, pero mientras se demuestra el proceso definitivo, los resultados de laboratorio siguen argumentando que el uso conjunto de todos estos reactivos es el camino hacia la optimización del proceso de vulcanización.

II. QUÍMICA DEL ENTRECRUZAMIENTO

El siguiente paso en la vulcanización es la formación de la unión del agente sulfurante activo ya sea en forma $Ac-S_x-Ac$ o $Ac-S_x-Zn-S_x-Ac$ [79], con la cadena polimérica, para formar el **precursor de entrecruzamiento** [88], y que conduce posteriormente a la formación de los **entrecruzamientos**. La velocidad de sulfuración o, lo que es lo mismo, de la incorporación del agente sulfurante a la cadena de caucho, viene controlada por la energía relativa de formación de los nuevos enlaces frente a la rotura de los mismos [36].

El mecanismo por el cual se forma el **grupo colgante** [89] del agente sulfurante activo tampoco se conoce con certeza. La Fig. 22 muestra una **reacción nucleófila de desplazamiento**, esta reacción implica el ataque nucleófilo de un átomo de azufre terminal a un átomo de carbono α -metilénico, con la abstracción del hidrógeno alílico y la formación de sulfuro de zinc [73, 81, 83, 84].

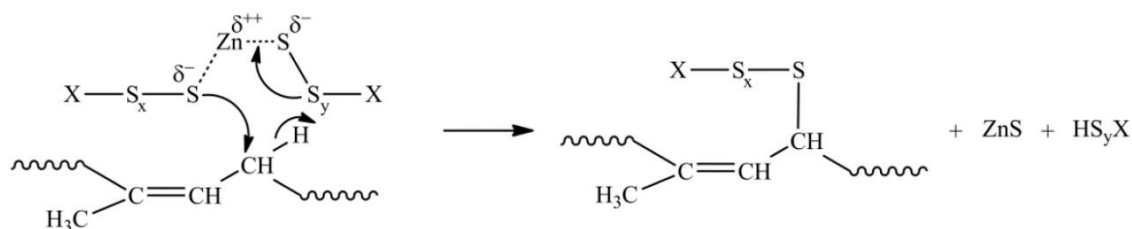


Fig.22. Desplazamiento nucleófilo del hidrógeno [81].

También puede darse un proceso de adición-eliminación, mediante un **ataque nucleófilo**, esta vez al hidrógeno alílico por parte del azufre, con formación de un hidruro y una segunda etapa de reacción de eliminación del enlace carbono-zinc [79, 80] (Fig. 23).

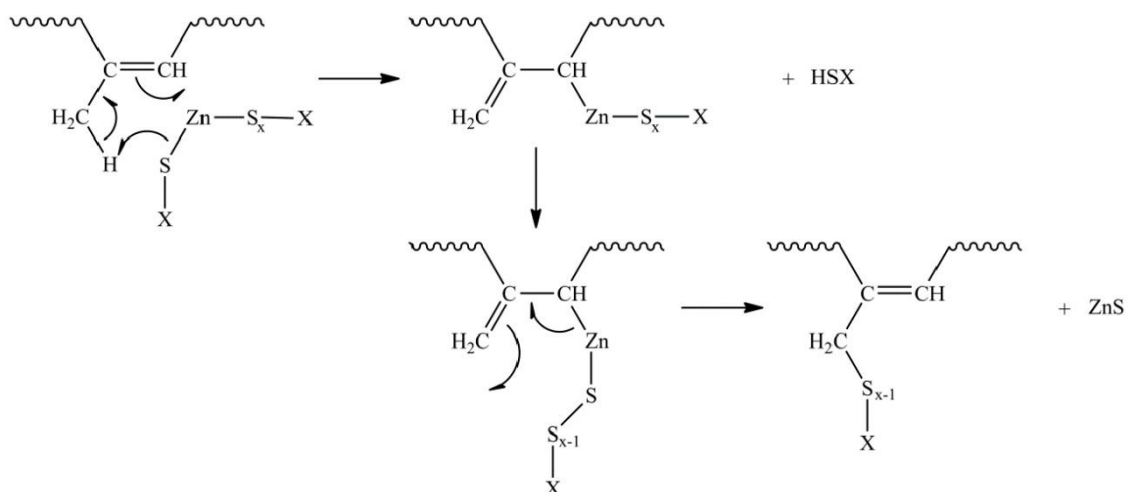


Fig.23. Mecanismo de intermedio carbaniónico [81].

Los **grupos colgantes son los precursores del entrecruzamiento**. Se han propuesto varios mecanismos para la formación de dichos enlaces de reticulación [85]. Algunos autores han sugerido un mecanismo por desproporción con otro grupo colgante o por la reacción entre una molécula de precursor y la cadena polimérica. Aunque estas reacciones son, básicamente, catalizadas por los complejos de acelerante y zinc, pueden ocurrir también en ausencia de zinc, aunque con porcentajes de reacción significativamente menores [39].

Se ha demostrado que la presencia de Zn^{2+} en la vulcanización produce una disminución de la tasa de formación de entrecruzamientos y un aumento en la extensión de los mismos. Esto se atribuye a los efectos de quelación del zinc, que cambia la posición del enlace S-S más probable de romperse [85]. El enlace más débil es el enlace azufre-azufre adyacente al grupo benzotiazol, pero el zinc estabiliza dicho enlace y la rotura se produce en el enlace más cercano a la cadena de hidrocarburo del caucho (S-S más fuerte). Esto conduce a la formación de dos **radicales activos** [69], el radical benzotiazol polisulfídico se añade posteriormente a la cadena polimérica dando un nuevo precursor de entrecruzamiento y el otro radical unido a la cadena polimérica (persulfonil polimérico) reacciona con un carbono alílico de otra cadena polimérica dando lugar a un nuevo entrecruzamiento, aumentando así la tasa y eficiencia de la vulcanización.

En ausencia de zinc, lo más probable es que se produzca la rotura del enlace contiguo al grupo benzotiazol, dado que ya no estaría estabilizado por resonancia, generándose un radical tiol de un solo azufre que cuando se una a la cadena principal formará un enlace de tipo monosulfuro, sin creación de un nuevo precursor de entrecruzamiento (Fig. 24).

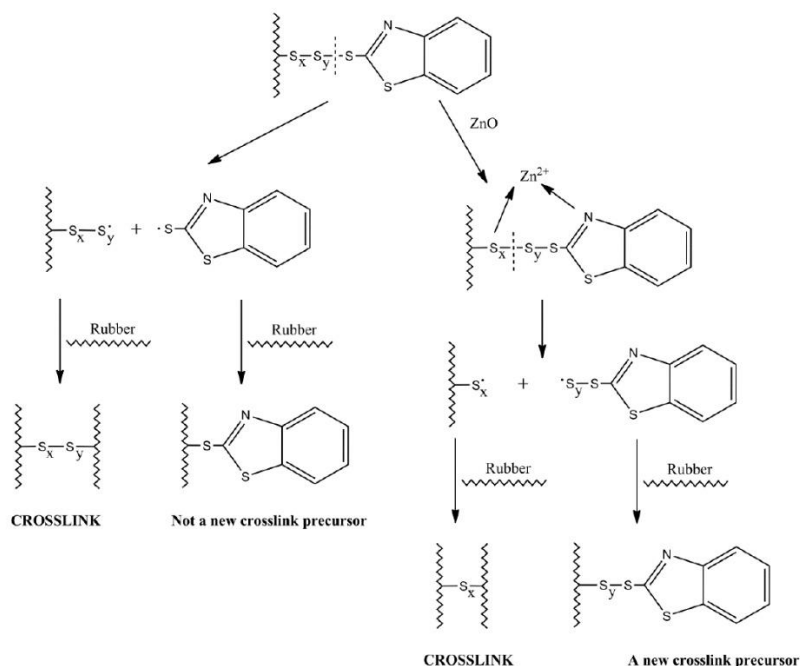


Fig.24. Efecto de los iones de zinc en la vulcanización por azulfre [87].

Otros autores como *Bateman et al* [73]. Y *Dogadkin et al* [90], sugieren que el entrecruzamiento se forma por desproporción de dos unidades de precursor necesitando el intercambio de enlaces S-S favorecidos por **vía iónica** mediante el sulfuro de benzotiazol u otros aniones persulfonil.

III. QUÍMICA DE LA POST VULCANIZACIÓN

Esta fase supone las reacciones que generan el acortamiento de los entrecruzamientos ya formados y la modificación de la cadena polimérica, llegando a la posible destrucción de los entrecruzamientos en el caso que ocurra reversión [26].

La desulfuración y descomposición de las reticulaciones dominan la química del post-entrecruzamiento [82]. Una vez que se han consumido todos los azufres libres durante la vulcanización, el complejo acelerante continua reaccionando con los entrecruzamientos de tipo polisulfuro, como si se trataran de azufre elemental. Estas reacciones se clasifican en la extracción de azufres de los entrecruzamientos (desulfuración), rotura de los entrecruzamientos (descomposición), formación de insaturaciones conjugadas en la cadena principal, etc. [80]. Si el proceso de desulfuración ocurre rápidamente, la red elastomérica que resulte tendrá un alto grado de entrecruzamiento, con predominancia de enlaces monosulfuro y con pocas modificaciones en los sulfuros cíclicos o trienos conjugados, característico de una vulcanización **eficiente** [91, 92].

- **Reacciones de desulfuración**

Estas reacciones implican la extracción de átomos de azufre de los enlaces polisulfuro creados, disminuyendo el número de azufres que unen las cadenas elastoméricas, y apareciendo como resultado, grupos colgantes de tipo monosulfuro que no son relativamente reactivos ni precursores de nuevos entrecruzamientos. El proceso puede ocurrir incluso a temperatura ambiente, pero a medida que la temperatura de vulcanización aumenta, son eliminados un número mayor de complejos acelerantes en estos grupos monosulfuro, con la consecuente reducción en el grado de entrecruzamiento y a su vez de la eficiencia del sistema eficiente y semieficiente [73, 93]. *Bateman* y colaboradores propusieron un mecanismo de desulfuración con presencia de zinc, donde se muestra la formación de aductos intermedios entre los entrecruzamientos de o polisulfuro alílicos y el complejo de zinc, seguido de una sustitución nucleófila y el reordenamiento del doble enlace (*Fig. 25*) [94, 95]. Dado que el proceso es motivado por los complejos acelerantes de zinc, la forma de poder preservar su actuación es tratando de desactivar estos mismos.

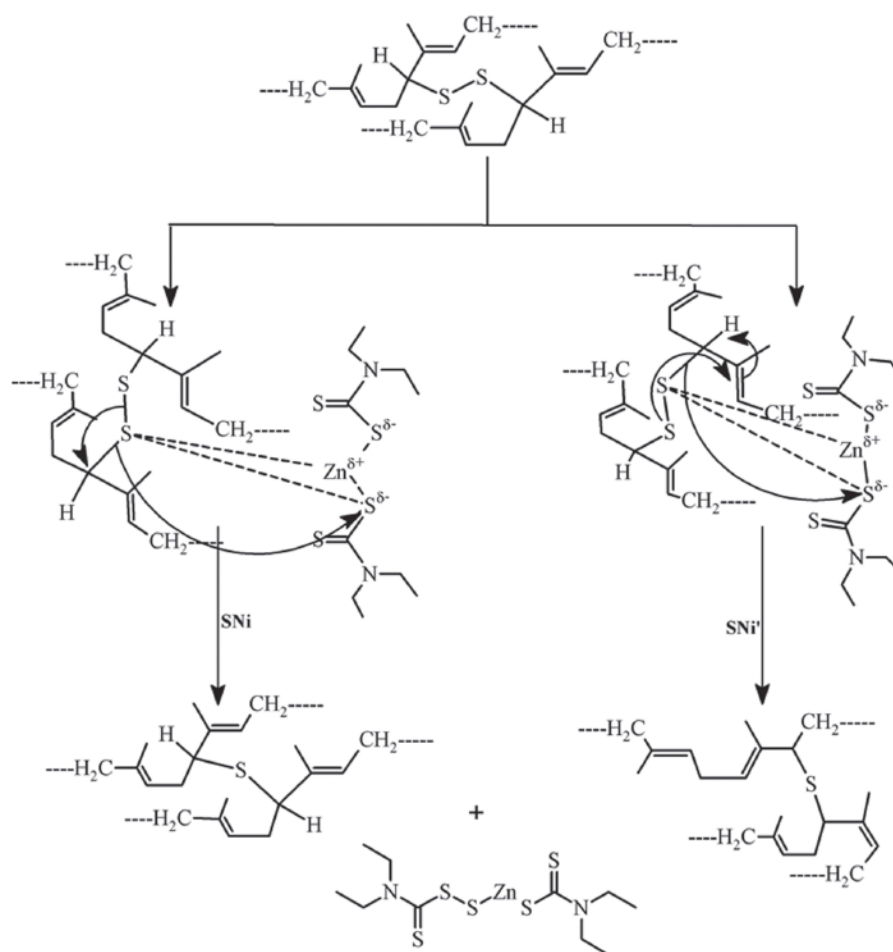


Fig.25. Mecanismo de desulfuración intermediado con zinc [95].

• **Reacciones de descomposición**

De nuevo, este tipo de reacciones pueden ocurrir por vía polar o radicalaria. Operan, además a alta temperatura, con el resultado final de una pérdida en la densidad de entrecruzamiento y por tanto la consecuente **reversión** [70].

La descomposición por vía radicalaria (*Fig. 26*) está vinculada a las energías de disociación de los enlaces que se romperán, por ello, los polisulfuros de mayor longitud de cadena son los que más predisposición tienen a la disociación, dado que su energía es menor ($E_D \approx 150\text{KJmol}^{-1}$), en contraposición con la disociación de enlaces di o trisulfuro que resulta más difícil ($E_D \approx 289\text{KJmol}^{-1}$ y 193KJmol^{-1} respectivamente). En el caso de los entrecruzamientos simples de monosulfuro también se puede dar una degradación del enlace C-S, para dar lugar a la formación de enlaces C-C, aunque el porcentaje de que estos ocurran es mucho menor en comparación con los de tipo polisulfuro [82].

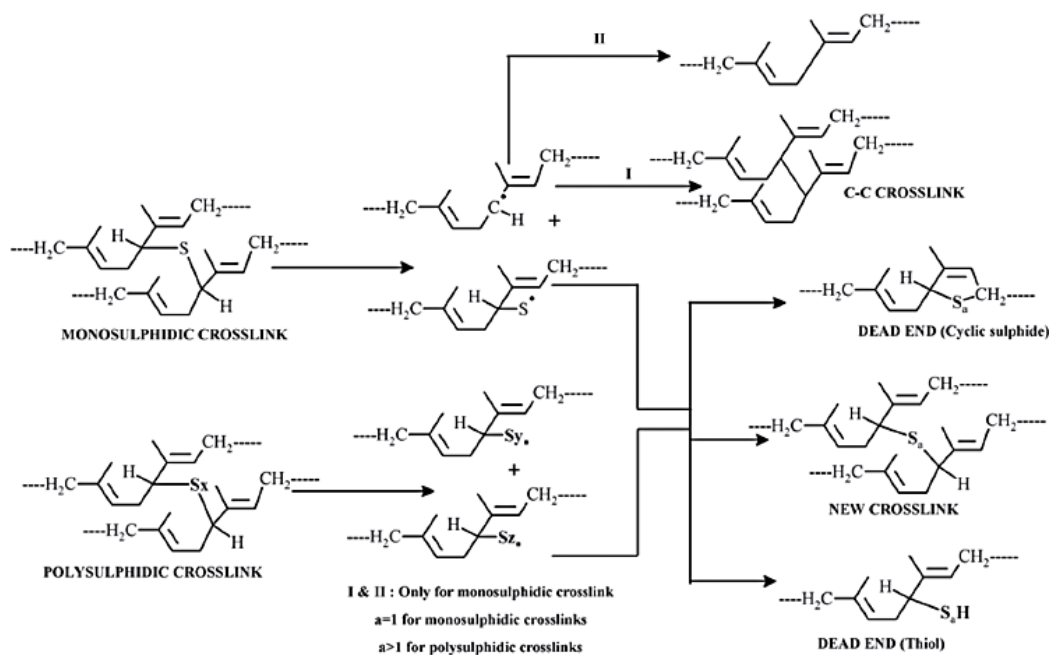


Fig.26. Degradación Radical de entrecruzamientos [95].

Las otras alternativas de mecanismos de degradación contemplan para el entrecruzamiento de tipo monosulfuro, la formación de trienos como producto final de reacción y en otros casos disulfuros cíclicos, que provienen de tioaldehidos α,β insaturados (*Fig. 27*) [82, 96].

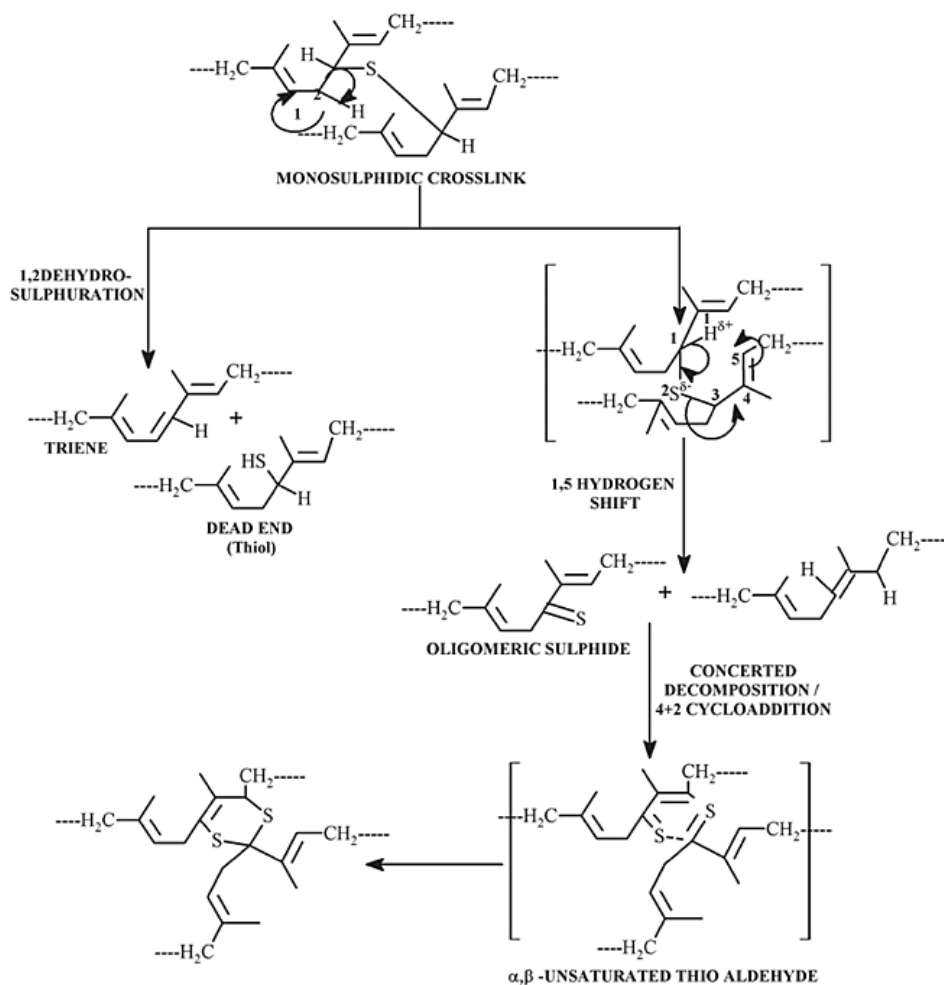


Fig.27. Degradación de entrecruzamientos tipo monosulfuro vía polar [95].

Como se ha mencionado, la reversión ocurre cuando los enlaces polisulfuro son expuestos a altas temperaturas, provocando la disminución de la densidad de entrecruzamiento y por tanto de las propiedades mecánicas. El mejor método para reducir o minimizar dicha reversión es utilizar un sistema eficiente de curado, que disminuya el número de enlaces polisulfuro aumentando el número de enlaces mono y disulfuro. Este enfoque será útil si la bajada del azufre no interfiere en las propiedades deseadas, dado que, por ejemplo, se reduciría en este caso la adhesión de las piezas caucho-metal, limitando su aplicación práctica [97]. Otra de las vías de ataque a la reversión sería la desactivación de los ditiocarbamatos de zinc [98], así como la utilización de coagentes anti-reversión [99, 100].

Esta breve revisión de la vulcanización del caucho con azufre muestra la amplia complejidad (Fig. 28) de los mecanismos de reacción que quedan todavía abiertos a la investigación. A pesar de todos los avances que se han realizado durante los últimos años, aún hay algunos detalles

que quedan sin respuesta. La complejidad de estudiar la reacción de vulcanización hace que no sea posible el análisis de cada paso de la reacción bajo las consideraciones generales.

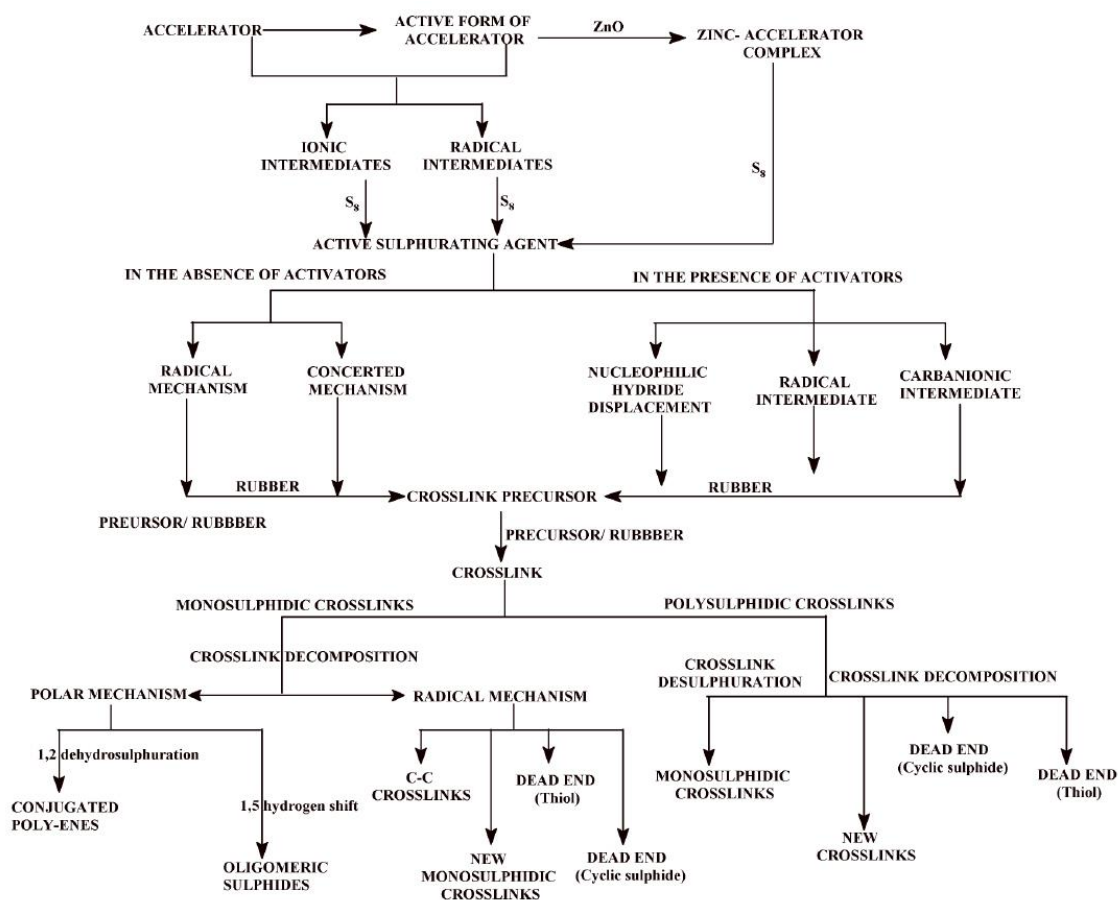


Fig.28. Resumen de etapas y procesos involucrados en la vulcanización por azufre [95].

1.2.1.3. Naturaleza de los enlaces vs relación azufre/acelerante

En la vulcanización con el sistema azufre/acelerante, los tipos de nudos que se forman presentan diferentes estructuras. Existen nudos con estructura monosulfuro tales como C-S-C, de tipo disulfuro, C-S-S-C y por último, las de tipo polisulfuro, C-S_x-C, donde x presenta valores superiores a dos, llegando hasta valores de seis y superiores. (Fig. 29).

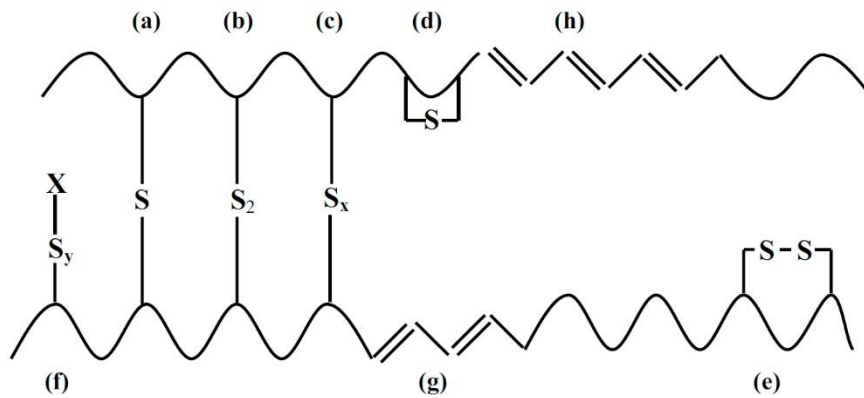


Fig.29. Típicos grupos químicos presentes en una red de caucho natural vulcanizado con azufre: (a) enlace monosulfuro; (b) enlace disulfuro; (c) enlace polisulfuro; (d) monosulfuro; (e) disulfuro cíclico; (f) cíclico enlace colgante de sulfuro (g y h) dienos y trienos conjugados [101].

- Los sistemas de vulcanización con una alta relación de proporciones azufre/acelerantes, por ejemplo de 2 a 3.5 pcc de azufre, y bajos niveles de acelerante, 0.5 a 1 pcc, dan lugar a los **sistemas convencionales (CV)** con enlaces mayoritariamente **poli y disulfuro** [102] (C-S_x-C). La productividad de estos sistemas ha sido optimizada durante los últimos años aumentando la temperatura de vulcanización, lo que implica una reducción del tiempo de vulcanización.
- Se han desarrollado también los denominados **sistemas eficientes[26] (EV)**, se definen así porque se hace un uso más eficiente del azufre, al utilizar menor contenido del mismo (0.25 a 0.7 pcc) y una elevada proporción de acelerantes (2.5 a 5 pcc). Estos sistemas proporcionan entrecruzamientos más cortos. El 80% de los entrecruzamientos son **monosulfuros** [102] (C-S-C), enlaces mucho más estables que los disulfuro o polisulfuro. Esto genera una reducción o eliminación de la reversión (presente en sistemas CV), mejorando así la resistencia térmica y oxidativa de los compuestos finales. Todo ello, gracias a la estabilidad térmica de las uniones monosulfuro respecto a los enlaces polisulfuros (C-S_x-C) de los sistemas convencionales. Se denominan eficientes porque al tener alta concentración de acelerante, se hace un uso más eficiente del azufre, creándose más entrecruzamientos con un número menor de átomos de azufre en cada uno de ellos. Como desventaja, estos sistemas ofrecen una resistencia a la fatiga y a la tensión a rotura inferior a los convencionales [103].
- Los sistemas **semi-eficientes (SE)** son intermedios entre los convencionales y eficientes, utilizándose bajas proporciones de azufre (1 a 1.5 pcc) y altas de acelerantes (1.2 a 2.5 pcc). Los enlaces creados son de tipo 50% **monosulfuro** y 50% mezcla de **poli** (C-S_x-C) y **disulfuros** (C-S-S-C)[8], obteniéndose materiales con buena resistencia al calor, al

envejecimiento y a la formación de grietas por flexión. En la *Tabla 4* se resumen las composiciones estándar que se precisan para formula los sistemas mencionados y en la *Fig. 30* los entrecruzamientos sulfídicos generados en cada caso.

Sist. Vulcanización	Azufre (ppc)	Acelerante (ppc)	Azufre/acelerante
CV	2.0-3.5	1.2-0.4	1.6-8.7
SE	1.0-1.7	2.5-1.2	0.4-1.4
EV	0.4-0.8	5.0-2.0	0.08-0.4

Tabla.4. Composición de los sistemas de vulcanización [8].

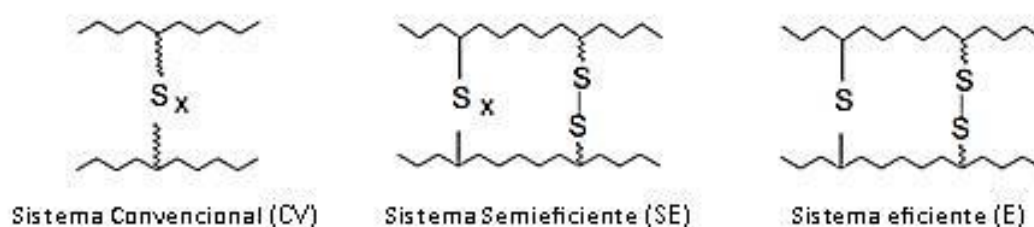


Fig.30. Representación de los tipos de enlace en función del tipo de sistema de vulcanización.

La vulcanización con sistemas azufre/acelerante es apropiada no sólo para el caucho natural, sino también para los cauchos sintéticos de mayor consumo tales como los cauchos de polibutadieno, cauchos de estireno-butadieno, cauchos nitrílicos, y cauchos de etileno-propileno-dieno (EPDM).

1.2.2. Vulcanización con donador de azufre (DPTT)

Para este estudio se ha empleado un tipo específico de vulcanización con azufre, a partir de un agente acelerante rápido, derivado de los sulfuro de Tiuram, el dipentametilentiuam tetrasulfuro, **DPTT** (*Fig. 31*). Este **donador de azufre** puede provocar un entrecruzamiento del caucho sin la presencia en la mezcla de azufre en forma elemental. Este sistema de vulcanización conduce a la formación de entrecruzamientos tipo **mono, di y polisulfuro** [52, 104].

El DPTT ofrece buena seguridad de procesamiento y una densidad cruzada más alta que otros tiuram. Posee una baja tendencia a la reversión y estabilidad térmica y oxidativa mejorada, además de una reversión mínima [105]. Es particularmente apropiado para productos de color claro, ya que no mancha.

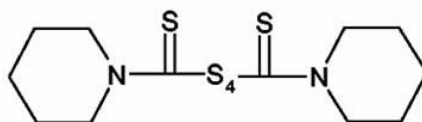


Fig.31. Molécula de Dipentametilen tiuramtetrasulfuro (DPTT).

Generalmente los donadores de azufre son empleados para reducir el nivel de azufre libre, con el objetivo de mejorar la resistencia al envejecimiento, tanto oxidativo como térmico, eliminar las eflorescencias o modificar las características de procesado y curado [106].

La red formada se presta compleja en los estadios iniciales, pero se va simplificando en su estructura a la medida que se van formando los entrecruzamientos y se llega al máximo de densidad de los mismos, con pequeñas isomerizaciones cis-trans de los dobles enlaces, escisión de la cadena principal durante el curado y formación de especies conjugadas y sulfuros cíclicos [73, 107].

Como en el anterior caso de vulcanización por azufre, bibliográficamente se presentan diversos mecanismos de reacción que explican el proceso de vulcanización, tanto por vía radical [72, 78, 90], polar o combinación de ambas [73, 78, 79], sin llegar de nuevo a un consenso globalizado. En lo que sí se ha llegado a un acuerdo general, es en la importancia del rol del ZnO en la vulcanización, dado que su ausencia es más significativa en las pérdidas de rendimiento de reacción [90, 105, 108].

Para el caso de la **vía radical**, se ha propuesto la formación de acelerantes polisulfuro, a partir del agente sulfurante activo. La descomposición térmica del DPTT da lugar a una rotura homolítica para producir varias especies como se muestra en la Fig. 32.

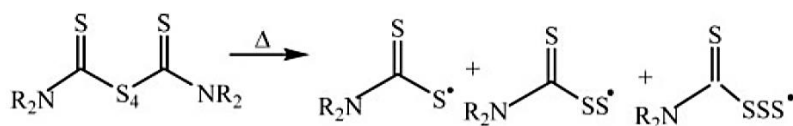


Fig.32. Descomposición térmica del DPTT y productos derivados [109].

La separación asimétrica también es posible, sin embargo no suele ser la preferente, puesto que requiere la rotura de los enlaces C-S, de mayor estabilidad que los de tipo S-S. Pueden ocurrir varias reacciones de intercambio [110] durante las primeras etapas de la vulcanización donde los polisulfuros de la Fig. 32 den radicales de mayor rango de azufre como se muestra en la Fig. 33.

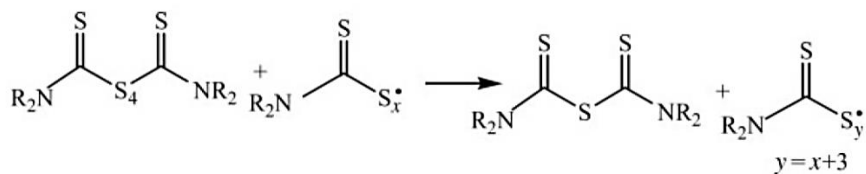


Fig.33. Formación de especies de mayor nivel de azufre por intercambio de los acelerantes polisulfuro con DPTT [109].

También puede ocurrir la formación de productos sulfurantes a través de la recombinación de radicales, pero esto requiere que las reacciones de intercambio sean mayoritarias, para que puedan incluir también las especies polisulfídicas. Para que esto ocurra, el intermedio del radical libre debe tener la suficiente estabilidad para que pueda difundir a través de la matriz y reaccionar con las especies de mayor índice de azufre. La estabilidad de estas especies radicales es debida al enlace de tres electrones entre los dos átomos de azufre terminales [111].

El radical tiocarbonil indicado en la Fig 32, así como otros radicales obtenidos por **recombinación** de otras especies radicalarias [32, 112], pueden captar un átomo de hidrógeno de la cadena elastomérica y formar un precursor de entrecruzamiento y un agente sulfurante activo (Fig. 34).

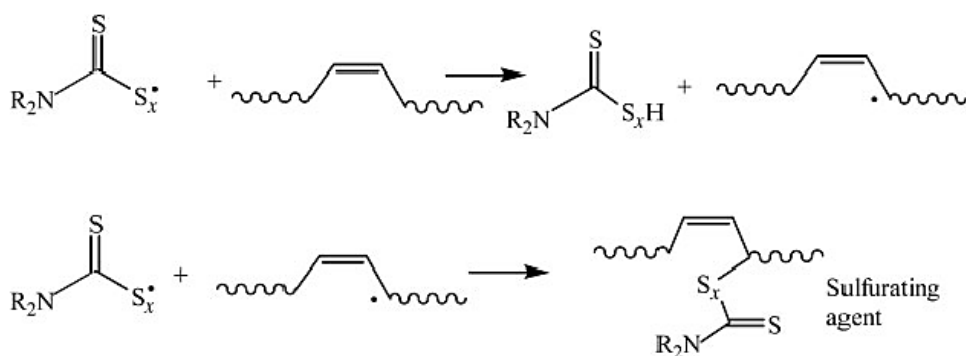


Fig.34. Formación de agente sulfurante activo por vía radical [109].

La combinación de dos precursores de entrecruzamiento llevará a la formación de entrecruzamientos de tipo C-C entre las cadenas del elastómero (Fig. 35). Aunque es químicamente posible, se trata de una reacción desfavorecida, debido a la limitada movilidad difusional de las cadenas.

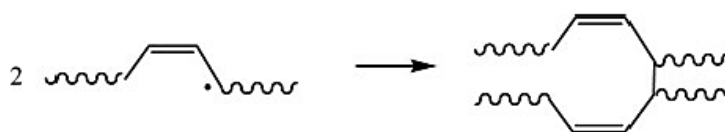


Fig.35. Formación de entrecruzamiento con uniones de tipo C-C [109].

De igual forma la combinación de dos agentes sulfurantes activos generan un nuevo entrecruzamiento por **desproporción** y un nuevo acelerante polisulfuro (Fig. 36).

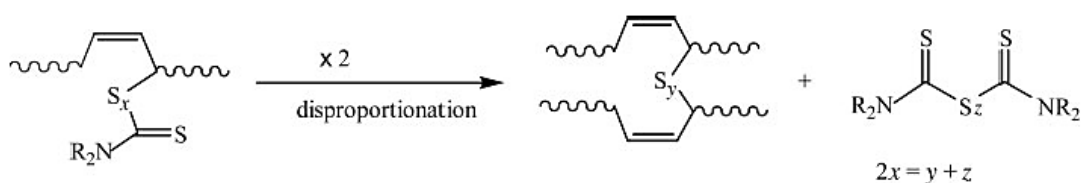


Fig.36. Formación de entrecruzamiento con DPTT por combinación de 2 agentes sulfurantes activos [109].

Con la reacción de desproporción es posible también obtener un grado de entrecruzamiento de mayor longitud, sin embargo, la reacción no puede considerar la formación de enlaces monosulfuro. En este caso, aparece de nuevo el problema de la baja movilidad difusional de las moléculas más voluminosas, las cuales deben difundir en una matriz elastomérica caracterizada por una elevada viscosidad que se incrementa a medida que se desarrollan las reacciones de entrecruzamiento. Por tanto, la formación de entrecruzamientos por este mecanismo, probablemente no sea la más adecuada [109].

Por último, se considera otro posible mecanismo de formación de entrecruzamiento el que se produce por reacción directa entre el agente sulfurante activo y el resto alílico de una cadena elastomérica [69, 87], como se observa en la Fig. 37.

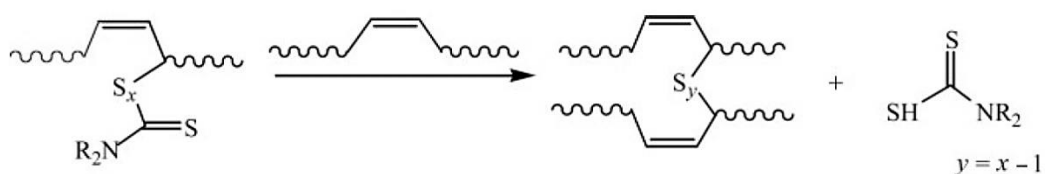


Fig.37. Formación de entrecruzamiento entre el agente sulfurante y una cadena elastomérica [109].

Es necesario recalcar la importancia de las reacciones radicalarias entre las diferentes especies acelerantes en ausencia de azufre elemental. Especialmente, para que estas reacciones ocurran los intermedios de radicales libres deben ser lo suficientemente estables para que puedan difundir y reaccionar para formar las especies polisulfídicas. Se han probado evidencias de dichas especies por espectroscopía EPR [79, 108]. Por tanto, se puede concluir que la vulcanización del caucho procede por una vía de intermedios radicales. Sin embargo, una vez añadido el óxido de zinc, el sistema pasa a un mecanismo donde coexisten reacciones polares y radicalarias.

Dado que la concentración de hidrógeno alílico en las cadenas de isopreno es elevada (siete de hidrógeno alílico por cada unidad monomérica), parece probable que las especies radicales polisulfídicas reaccionen primero con un hidrógeno alílico que con las insaturaciones de la cadena elastomérica. Sin embargo, puesto que en el caucho de polibutadieno la concentración de hidrógeno alílico es menor (cuatro hidrógenos alílicos por cada unidad de monómero), puede ocurrir que las especies radicales polisulfídicas reaccionen con el doble enlace de las unidades de butadieno incorporando la mitad del acelerante en la estructura de caucho, seguido de una "polimerización" [113] (Fig. 38) que genera pequeños clusters de polímero densamente entrecruzado.

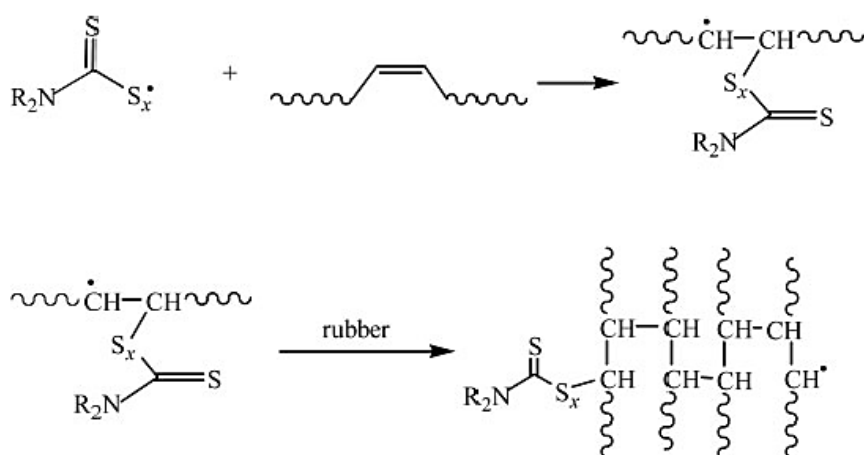


Fig.38. Posible vía de polimerización de la cadena elastomérica por reacción con radicales polisulfídicos [109].

Posadas y colaboradores[109] demostraron midiendo densidades de entrecruzamiento de diversas muestras de polibutadieno a concentraciones mayores de DPTT, que las especies de tipo polisulfuro no estaban presentes en la muestra y que las de tipo di y monosulfuro presentaban contenidos equivalentes, alrededor del 25% cada una, siendo el 50% restante el ocupado por los entrecruzamientos de enlaces tipo C-C. En el caso de estudio se comprobó también que a medida que aumentaba la cantidad de DPTT utilizado, mayor era la densidad de entrecruzamiento obtenida. Este resultado puede atribuirse al hecho de que durante el proceso de curado la especie del radical polisulfuro (Fig. 32) puede iniciar una reacción de polimerización con los dobles enlaces entre las cadenas adyacentes, como se muestra en la Fig. 38. Este modelo implica la consideración de zonas con alta densidad de reticulación (cluster) o uniones de funcionalidad elevada.

En cuanto a las propiedades mecánicas del mismo estudio, se muestra que a medida que aumenta la cantidad de donador de azufre (DPTT), aumenta también la dureza, un indicativo de la mayor densidad de entrecruzamiento. Los valores de resistencia a tracción son muy bajos. Esta importante caída puede explicarse por el hecho de que, durante la reticulación, las especies de radicales persulfonilo reaccionan con el caucho por adición a los dobles enlaces. Este mecanismo daría lugar a volúmenes relativamente pequeños de polímero densamente entrecruzado (clusters) sin presencia de reacciones de desproporción. Cuando las redes heterogéneas son sometidas a deformación, la distribución de tensiones no uniforme puede inducir a una rotura anticipada del material [109].

1.2.3. Vulcanización con peróxidos (DCP)

Los peróxidos orgánicos son compuestos utilizados en ciencia y tecnología de elastómeros para **producir radicales libres** por descomposición térmica y así crear una red de entrecruzamientos durante la vulcanización [114] (*Fig.39*). La vulcanización con peróxidos se desarrolló en 1915, entrecruzándose caucho natural con peróxido de benzoílo. La vulcanización a través de peróxidos (generalmente peróxidos orgánicos) es una reacción radical que genera enlaces de tipo carbono – carbono entre las cadenas elastoméricas. Este tipo de entrecruzamiento puede realizarse tanto en cauchos insaturados, como por ejemplo el caucho natural, el polibutadieno o el caucho de polibutadieno-estireno, como en cauchos saturados como el caucho de etileno-propileno EPM, siliconas, etc. Siendo su uso especialmente específico para este grupo, debido a que este tipo de cauchos no puede ser tratado con azufre y acelerantes, al no disponer de dobles enlaces en su estructura. En algunos cauchos como el butílico (IIR), el empleo de peróxidos degrada las cadenas elastoméricas, limitando su uso como agente entrecruzante.

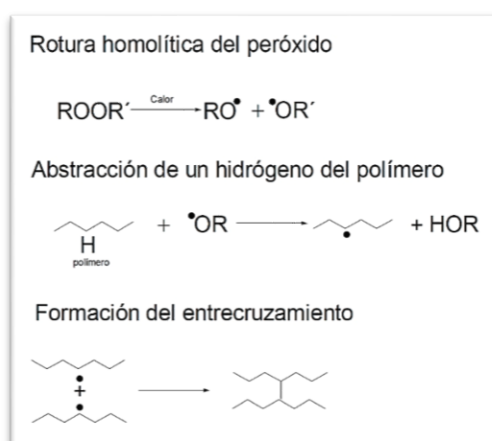


Fig.39. Reacción básica de entrecruzamiento con peróxido [25].

Hay 8 clases de peróxidos orgánicos como se muestran en la *tabla 5*. De los cuales cuatro [115], son los más comúnmente utilizados para el entrecruzamiento [116] de elastómeros y la modificación polimérica de polietileno [117]. Estos son, el grupo de peróxidos de dialquil, del cual forma parte el **peróxido de dicumilo (DCP)**, seguidos del grupo de peroxiacetales de terc-butilo y algunos peróxidos de diacilo y peroxyesteres. La descomposición térmica del peróxido es una reacción prácticamente de primer orden que depende sólo de la temperatura y del tiempo.

Common Types	Typical Formula	Temperature – Activity Range (°C) ²
dialkyl peroxides	R_1-OO-R_2	117 - 133
hydroperoxides	R_1-OO-H	133 - 172
diacyl peroxides	$R_1 \overset{\text{O}}{\parallel} C-OO-C \overset{\text{O}}{\parallel} R_2$	20 - 75
peroxydicarbonates	$R_1 \overset{\text{O}}{\parallel} OC-OO-COR_2$	49 - 51
peroxyesters	$R_2-OO-CR_1 \overset{\text{O}}{\parallel}$	49 - 107
ketone peroxides	$H-OO-\overset{\text{R}_1}{\underset{\text{R}_2}{ }}(C-OO-)_nH$	N/A
peroxyketals	$(R_1-OO-)_2 \overset{\text{R}_2}{\underset{\text{R}_3}{ }}C$	92 – 115
alkylperoxy carbonates	$R_1-OO-\overset{\text{O}}{\parallel} COR_2$	90 – 100

Tabla.5. Clases más comerciales de peróxidos orgánicos [118].

Los radicales primarios son aquellos que se forman directamente de la descomposición del iniciador (peróxidos orgánicos). Los radicales secundarios se forman de los radicales primarios por un proceso unimolecular. Por ejemplo, los radicales alcoxi (se forman de peroxi-ester, peróxidos de di-alquil, y de hidroperóxidos de di-alquil) abstraen átomos de hidrógeno y/o se adicionan al doble enlace de los cauchos diénicos generando radicales poliméricos secundarios. Según *Bolland* [119], el punto de ataque más probable en la cadena de caucho natural es el

átomo de carbono en la posición α (Fig. 40), debido a que no habría cambio en el grado de saturación. Además, la presencia del grupo metilo junto al átomo de carbono etilénico tiende a reducir la energía de disociación del enlace C-H (unión CH₂-CH₂) por hiperconjugación, facilitando la sustitución del átomo de carbono α -metilénico [120].

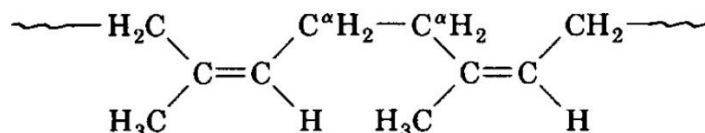


Fig.40. Posición de los carbonos α en la cadena de caucho natural [121].

De esta forma, los tipos principales de macrorradicales presentes durante la vulcanización de elastómeros diénicos a través de peróxidos serían:

- Radicales alquil en el medio de la cadena, $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2-$, generado por la abstracción de protones o grupos de sustitución de la cadena principal del polímero.
- Radicales alil en el medio de la cadena, $-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}=\text{CHCH}_2-$, donde se tiende a aumentar el número de enlaces conjugados.
- Radicales terminales, como $-\dot{\text{C}}\text{H}_2$; $-\text{O}\cdot$; $-\dot{\text{C}}\text{HR}$.

Los radicales poliméricos producidos pueden recombinarse produciendo entrecruzamientos, o descomponerse causando la degradación de la macromolécula. La competencia entre descomposición y recombinación de los radicales poliméricos determina los cambios en el peso molecular y en la distribución de los pesos moleculares en este tipo de procesos. Ésta competencia entre la creación de entrecruzamientos y la ruptura de cadenas depende de la temperatura, presión de oxígeno, concentración y naturaleza de los iniciadores, naturaleza de la matriz elastomérica, velocidad e iniciación de los radicales, y propagación de la degradación [122].

La estructura de los peróxidos afecta su estabilidad térmica y química, tanto como al nivel de energía de los radicales generados [123]. Está comprobado que a partir del radical inicial producido en la descomposición del peróxido de dicumilo se pueden generar radicales que tienen suficiente energía para abstraer un átomo de hidrógeno de un polímero (Fig 41).

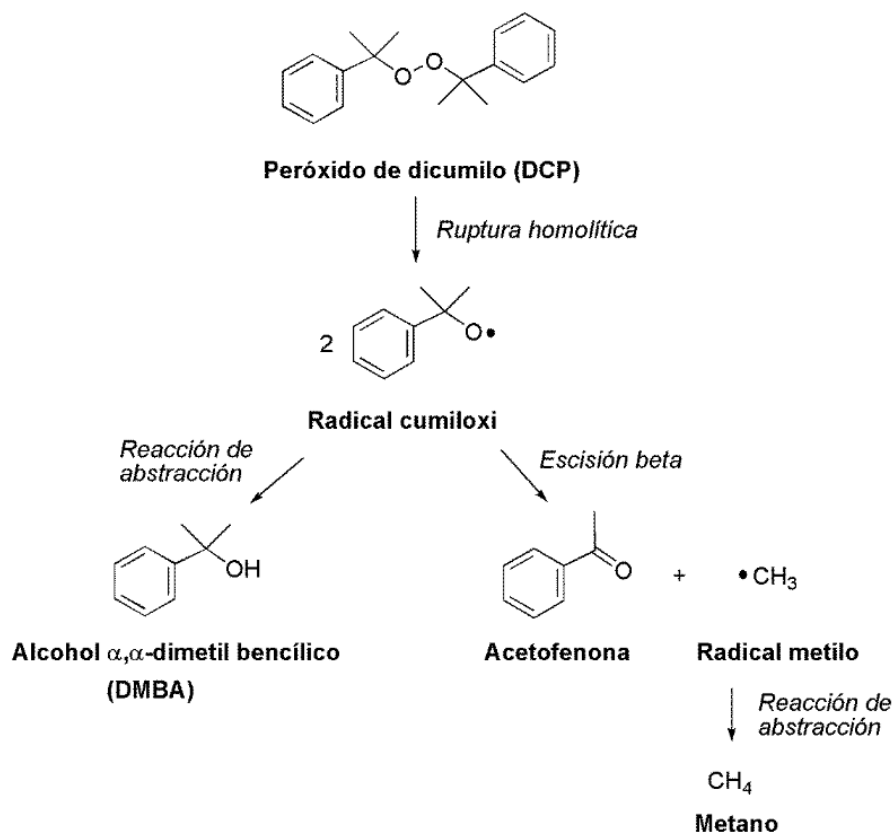


Fig.41. Rótura homolítica con reacción de abstracción y escisión β (reacciones secundarias) [28].

Cómo se observa en la Fig 42, a través de la recombinación de 2 radicales poliméricos se obtiene una eficiencia en la reacción de entrecruzamiento equivalente a la concentración de peróxido, es decir, por cada mol de DCP que se utiliza en la reacción, se produce un mol de entrecruzamientos (**Fig. 42.1**). Además, esta reactividad puede verse mejorada, si se produce la reacción de adición del radical polimérico a un doble enlace de la cadena adyacente. Puesto que, en este caso, además de generarse un entrecruzamiento disponemos de un nuevo radical activo (**Fig. 42.2**). Bajo ciertas condiciones (elevada temperatura y elevada concentración de radicales y dobles enlaces), es posible que se produzca una reacción de polimerización en cadena, es decir, que se produzcan reacciones consecutivas de esa reacción de adición, formándose los denominados agregados o clusters de entrecruzamiento (alto grado de entrecruzamiento en un área pequeña) (**Fig. 42.3**).

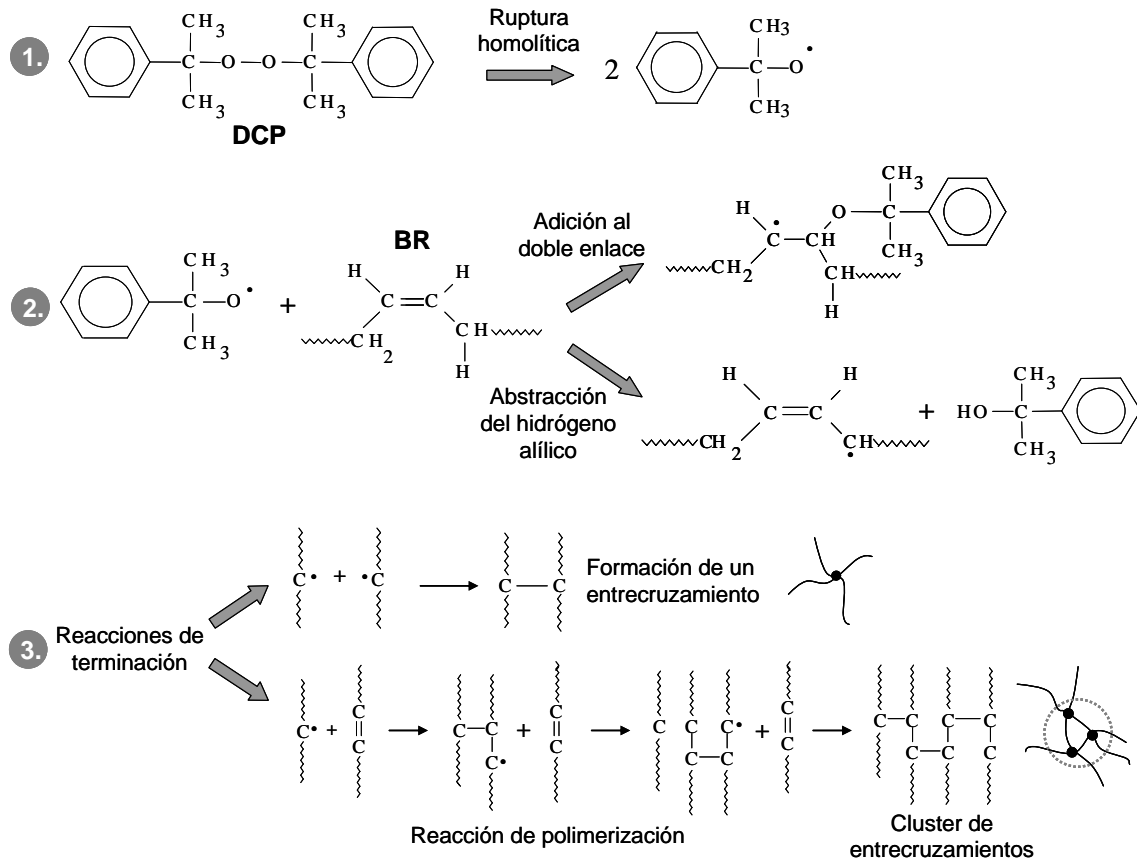


Fig.42. Mecanismo de entrecruzamiento de un caucho butadieno con peróxido de dicumilo (DCP) [124].

La presencia de estos posibles cluster de entrecruzamiento en el butadieno está relacionada con la posible estructura de vulcanización por peróxidos descrita por *Patterson* y colaboradores [125], mostrada en la *Fig. 43*, donde se aprecia una red mucho más compacta en comparación con la vulcanización con NR (*Fig.44*). Esta proximidad y facilidad de entrecruzamiento motivada por el menor impedimento estérico puede ser un factor básico para su formación.

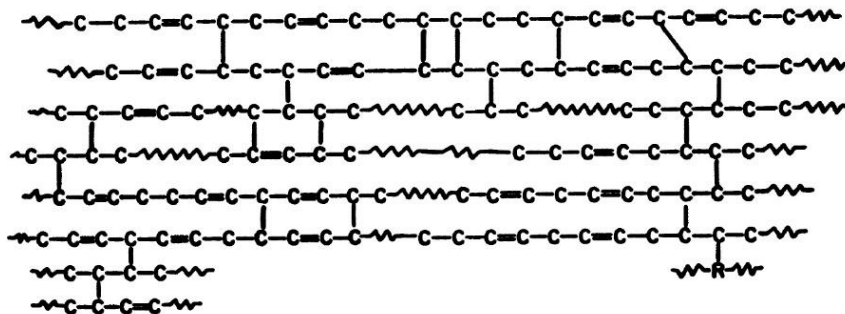


Fig.43. Estructura propuesta por *Patterson* y colaboradores en la vulcanización de butadieno con DCP [125].

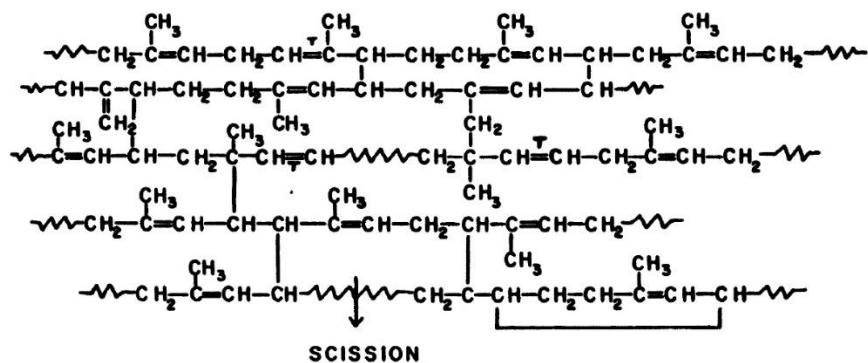


Fig.44. Estructura propuesta por Patterson y colaboradores en la vulcanización de caucho natural con DCP [125].

La vulcanización por peróxidos en elastómeros derivados de isopreno y butadieno producen propiedades inferiores que los vulcanizados con azufre y acelerantes. Sin embargo, se recurre a la utilización de peróxidos cuando se requieren aplicaciones a elevadas temperaturas y con buenas propiedades de fluencia [19]. Los materiales entrecruzados con peróxidos suelen presentar altos módulos y dureza, baja deformación remanente por compresión tanto a bajas como a altas temperaturas, así como una mejor respuesta al envejecimiento por calor y oxidación [126]. Esto es debido a la termoestabilidad de los enlaces C-C, en contraposición con los enlaces mono- o poli-sulfuro a partir de azufre y acelerantes, que poseen una menor energía de enlace [43, 127] (tabla 6). Por el contrario, en cuanto a propiedades de tensión, los compuestos vulcanizados con peróxidos poseen bajas cargas de rotura (resistencia a tracción) [25], resistencia al desgarre y a la abrasión, así como una curva de vulcanización con tiempos de inducción y velocidad de vulcanización casi invariables.

Tipo de enlace	Sistema de Vulcanización	Energía de enlace (KJ/mol)
C - C	Peróxidos	343
C - S	Eficiente	276
S - S	Convencional	205

Tabla.6. Energía de enlace de vulcanización de azufre frente a peróxidos [128].

En este sentido, González y colaboradores [129-131] propusieron que durante la reacción de entrecruzamiento del NR y BR con peróxido de dicumilo se pueden producir reacciones consecutivas de adición de radicales poliméricos a dobles enlaces de las cadenas adyacentes, dando lugar a proceso semejante a una polimerización radical en masa, y por tanto, formando clusters de entrecruzamientos (que actuarían como entrecruzamientos polifuncionales). Estos clusters podrían considerarse como regiones de alto entrecruzamiento que inhiben la correcta

distribución de esfuerzos, acumulando mayores áreas de concentración de esfuerzos donde se pueden formar micro-fisuras y se incrementa la propagación a la rotura (Fig. 45).

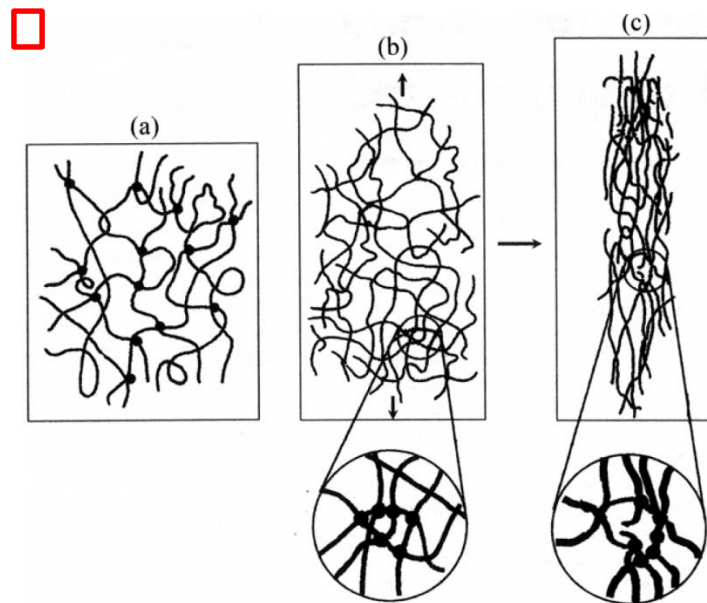


Fig.45. Modelo para redes de caucho: (a) red homogénea, los círculos representan uniones; (b) red heterogénea, con clusters, antes de la deformación; (c) red heterogénea deformada con rotura de cadena en el cluster [26].

1.2.4. Relación vulcanización–estructura-propiedades

Para modificar las propiedades macroscópicas de un elastómero vulcanizado, es necesario conocer la estructura de su red de entrecruzamientos, que depende de su proceso de vulcanización y es definida mediante diferentes parámetros: la cantidad de entrecruzamientos, su distribución espacial, funcionalidad y naturaleza, así como el grado de enmarañamiento (densidad de entrelazamientos) y la fracción de defectos de red [36].

El nivel de elasticidad alcanzada por el elastómero está directamente relacionado con el número de puentes por unidad de volumen formados durante la reacción de vulcanización. A medida que aumenta la densidad de entrecruzamiento, aumentan propiedades del material como la rigidez y la recuperación elástica. Propiedades como la resistencia a tracción [132], la dureza, la resistencia a la fatiga y el esfuerzo de cizalla presentan un comportamiento parabólico, donde alcanzan su máximo valor para una densidad de entrecruzamiento específica, pero por encima de este valor las propiedades disminuyen. La histéresis y la deformación permanente siempre disminuyen a medida que aumenta la densidad de entrecruzamiento [9] (Fig. 46).

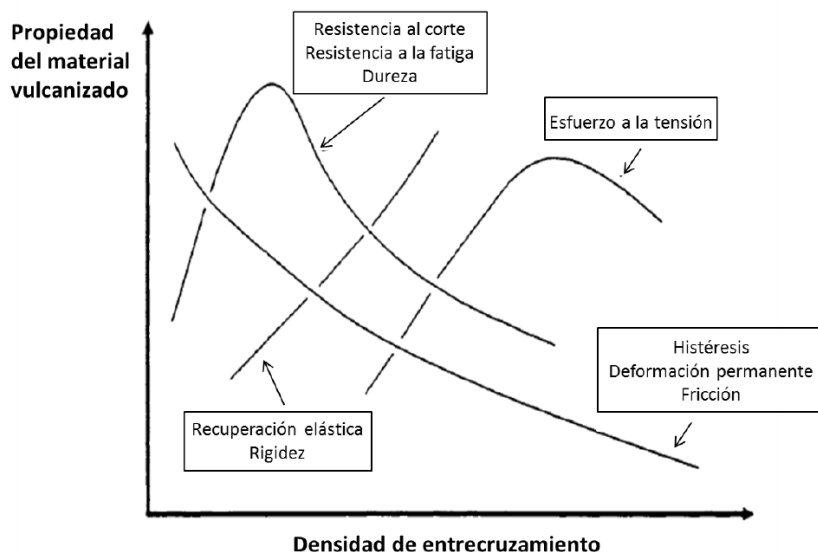


Fig.46. Propiedades del caucho vulcanizado en función de la densidad de entrecruzamiento [9].

Sin embargo, la densidad de entrecruzamiento no es la única propiedad que le confiere la respuesta mecánica al compuesto, está también depende del tipo de puente formado en los entrecruzamientos. *Mullins* y colaboradores [133] reportaron que la resistencia a la tracción de un caucho natural decrecía de acuerdo al mecanismo de vulcanización en función de la secuencia:

Sistema azufre-acelerantes > sistema sin azufre > peróxido > radiación de alta energía.

Esta observación permitió a *Mullins* concluir que la resistencia a la tracción depende del tipo de entrecruzamiento presente, decreciendo en el siguiente orden:

Polisulfuro > di y monosulfuro > carbono-carbono

Justo al contrario que lo hace la fuerza de enlace [26] (*Tabla 7*). Es decir, los enlaces más débiles son los que dan lugar a los cauchos más resistentes. *Mullins* [133] propone que estos enlaces lábiles, son capaces de romperse bajo tensión generando un mecanismo de disipación de tensiones en los puntos críticos, donde se inician los fallos de rotura del compuesto sometido a tensión.

Tipo de enlace	Energía de disociación (Kj/mol)
C-S _x -C	142
C-S-S-C	226
C-S-C	310
C-C	350

Tabla.7. Estabilidad térmica de distintos tipos de entrecruzamiento entre cadenas.

Dogadkin y colaboradores [64] extienden estos argumentos a los vulcanizados que contienen entrecruzamientos tanto débiles como fuertes, concluyendo que, en este caso, la carga de rotura es mayor que con vulcanizados que sólo contienen entrecruzamientos fuertes.

El proceso de vulcanización puede ser llevado a cabo a diferentes temperaturas, esta condición influye directamente en el tiempo necesario para alcanzar el 100% de entrecruzamiento [134]. En la *Fig. 47* se observa la tendencia de la densidad de entrecruzamiento al aumentar la temperatura en un proceso isotérmico de vulcanización. El tiempo necesario para que comience la reacción y para alcanzar la máxima densidad de entrecruzamiento disminuye a medida que aumenta la temperatura de proceso. Además, la densidad de entrecruzamiento máxima que se puede lograr para una formulación específica tiene una fuerte dependencia con la temperatura, alcanzando este máximo valor para una temperatura de 140°C y extendiendo considerablemente el tiempo de reacción.

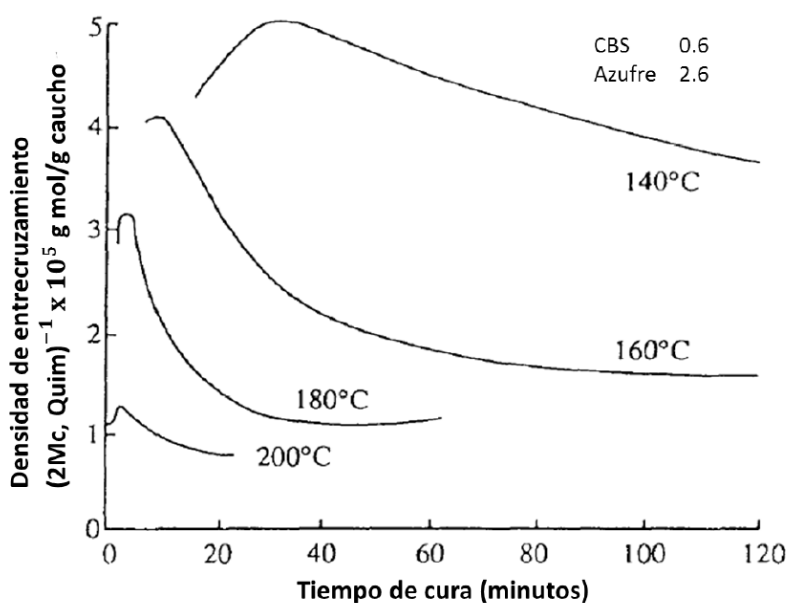


Fig.47. Dependencia de la densidad de entrecruzamiento con la temperatura [135].

Se puede concluir por tanto, que el tipo de enlace formado dependerá también de la temperatura en el proceso de vulcanización, debido a la estabilidad de cada enlace (energía de disociación). Debido a este fenómeno en un proceso de vulcanización a altas temperaturas, los enlaces polisulfídicos formados independiente de la formulación empleada pueden convertirse en enlaces di- y mono-sulfídicos [134]. En la tabla 8, se reportan los resultados obtenidos en el trabajo de *Akiba* y *Hashim* [8], donde relacionan los tipos de enlaces que se forman durante el proceso de vulcanización de acuerdo al sistema de vulcanización empleado. De acuerdo a estos

resultados, los enlaces polisulfídicos son los que tienen menor estabilidad térmica, mientras que los monosulfídicos tienen la mayor estabilidad térmica.

Estructura y Propiedades	Convencional	Semi-EV	EV
Polisulfuro y disulfuro, %	95	50	20
Monosulfuro, %	5	50	80
Concentración de azufre cíclico	Alta	Media	Baja
Resistencia térmica	Baja	Media	Alta
Resistencia a la reversión	Baja	Media	Alta
Deformación remanente, %	Alta	Media	Baja
Resistencia al desgarro	Alta	Media	Baja

Tabla.8. Estructura de los entrecruzamientos y algunas propiedades de los tres sistemas de vulcanización [8].

Sin embargo, existen evidencias experimentales que no apoyan esta hipótesis. *J. Lal* [136] aporta resultados que indican que la carga de rotura del caucho natural no depende del tipo de entrecruzamiento cuando se vulcaniza con azufre/acelerante y concreta que los entrecruzamientos polisulfídicos no son esenciales para alcanzar altos valores de esfuerzo a rotura o de resistencia a la fatiga. De igual forma *Tobolsky* y colaboradores [137] realizan experimentos de relajación de esfuerzos sin encontrar evidencia alguna de labilidad mecánica atribuible a los entrecruzamientos débiles. Estos resultados les permiten concluir que los entrecruzamientos polisulfídicos no son esenciales para alcanzar altos valores de esfuerzo a rotura.

Esta inconsistencia entre las respuestas que se han dado para explicar las variaciones en el esfuerzo a rotura atribuida fundamentalmente a la naturaleza química de los entrecruzamientos, no parece convincente. Por esta razón, la diferencia en la naturaleza de los entrecruzamientos poli-, di-, monosulfuro o carbono-carbono no puede ser considerada como la principal razón para explicar el diferente comportamiento elástico de las diferentes redes elastoméricas obtenidas, haciendo necesario la caracterización completa de los diferentes factores que determinan la estructura de la red de entrecruzamientos para obtener una correcta correlación con las propiedades de estos materiales.

En este sentido, obtener información sobre la densidad de entrecruzamientos (*Tabla 9*) por medio de métodos experimentales relativamente sencillos, como medidas de hinchamiento en

el equilibrio, por reometría o curvas de tensión-deformación, son prácticas habituales en ciencia y tecnología de elastómeros, sin embargo, la caracterización de la distribución espacial de estos entrecruzamientos dentro de la matriz elastomérica es sumamente complejo. Por consiguiente, poner de manifiesto la homogeneidad de la red de entrecruzamiento o la presencia de zonas con mayor concentración de nudos (heterogeneidades de red o clusters) con las técnicas analíticas empleadas hasta la fecha es muy difícil, si no imposible.

Propiedad	Efecto producido al aumentar	
	Número de enlaces	Longitud
Resistencia a la tracción	> luego <	>
Alargamiento a rotura	<	-
Módulo	>	-
Vida a flexión	<	>
Deformación remanente	<	>
Histéresis	<	>
Resiliencia	>	<
Estabilidad térmica	-	<
Estabilidad oxidativa	-	<
Resistencia a la rodadura	<	-
Resistencia al desgarro	> luego <	>
Abrasión	>	>

Tabla.9. Efecto de la densidad de entrecruzamiento en las propiedades del vulcanizado.

1.3. **Química del azufre**

Cómo ya se ha descrito ampliamente en el *apartado 1.2*, dentro de la cadena polimérica podemos encontrar al azufre unido de diferentes formas; ya sea como enlace monosulfuro, con dos carbonos por extremo, enlaces disulfuro, unión C-S terminal, enlaces polisulfuro, o unidos a dos azufres por extremo, cada uno con una reactividad química particular y distinta.

Sirva este apartado para mostrar la química relacionada con el azufre que no se engloba en el campo de actuación de la propia vulcanización, para mostrar el amplio espectro de actuación e investigación que rige al azufre, un elemento que como veremos debido a su elevada reactividad

reacciona frente a reactivos electrófilos, nucleófilos e incluso radicales, muestra de esta diversidad son los distintos estados de oxidación que puede poseer (Fig.48).

Sulfur Oxidation States in Organic Compounds					
-2	-1	0	+2	+4	+6
H_2S $\text{R}-\ddot{\text{S}}-\text{H}$ thiols $\text{R}-\ddot{\text{S}}-\text{R}$ sulfides $\text{R}-\overset{\oplus}{\text{S}}-\text{R}$ $\quad $ $\quad \text{R}$ sulfonium ions	$\text{R}-\ddot{\text{S}}-\ddot{\text{S}}-\text{R}$ disulfides	S elemental $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{R}$ sulfoxides $\text{R}-\ddot{\text{S}}-\text{OH}$ sulfinic acids	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{R}$ sulfones $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{OH}$ sulfinic acids	SO_2 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{OH}$ sulfonic acids $\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{O}-\text{R}$ sulfite esters	SO_3 $\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{O}-\text{R}$ sulfate esters

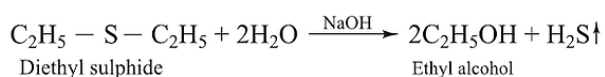
Fig.48. Distintos estados de oxidación del azufre en compuestos orgánicos.

Para focalizar el estudio y por ser de interés de este trabajo, se resumirán algunas de las reacciones químicas más notables que pueden experimentar los tres tipos de enlaces más característicos de la vulcanización (mono, di y polisulfuro) y una pequeña representación de la química de los tioles, que se abordará con más detalle en el capítulo de degradación química.

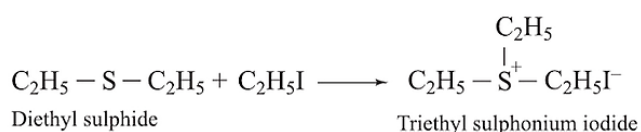
1.3.1. Monosulfuro

La química de los enlaces monosulfuro está relacionada con los compuestos orgánicos denominados **tioéteres**, que son los análogos sulfurados de los éteres. De fórmula básica R-S-R', donde R y R' pueden ser del mismo o diferente grupos alquilo, poseen una estructura tetraédrica (ángulo RSR de 105°) con dos posiciones ocupadas por pares de electrones libres (estado de oxidación S⁻²). Algunas de las reacciones más significativas de los tioéteres son [138]:

- I. Hidrólisis en medio básico, con NaOH se forma H₂S y un alcohol.



- II. Reacción con haluros de alquilo (como el yoduro de metilo), los tioéteres reaccionan con estos para dar sales de sulfonio.



La fuerza de enlace entre dos átomos idénticos de los grupos V-VII, tercer periodo (P-P, S-S y Cl- Cl) resulta ser la mayor en cada uno de sus grupos correspondientes (*Tabla 10*), gracias a la contribución de los enlaces π (orbitales p y d). Esto demuestra porque en el grupo del azufre (VI), el enlace S-S sea mayor que el O-O o el Te-Te. Esta estabilidad innata del azufre será el que le conferirá su gran capacidad para mantener entrecruzamientos estables y duraderos tras la vulcanización.

Elemento E	$\Delta H_{298}^0 \text{ Kcalmol}^{-1}$		
	E-H	E-C	E-E
C	99	83	83
Si	76	76	46
Ge	69	57	38
N	89	73	21
P	77	63	51
As	47	55	43
O	105	80	45
S	87	69	63
Se	75	60	48
F	134	116	38
Cl	102	76	58
Br	86	63	46

Tabla.10. Entalpías de enlace de enlaces E-H, E-C y E-E de elementos no metálicos [140].

En el caso de la influencia de los grupos que acompañan enlace S-S, se ha demostrado que sustituyentes de tipo alquil aumentan la estabilidad de dicho enlace y, por el contrario, sustituyentes de tipo arilo provocan una disminución del mismo (debido al efecto de conjugación de la nube π) (*Tabla 11*).

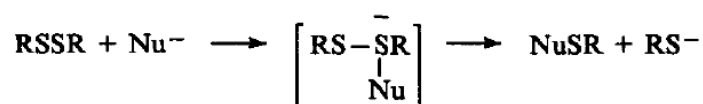
Disulfuro	$\Delta H_{298}^0 \text{ Kcalmol}^{-1}$
PhS – SPh	55
FS – SF	60
PhS – SMe	65
HS – SH	66
EtS – SEt	70
EtS – SMe	72
MeS - SMe	74

Tabla.11. Energías de disociación de enlaces S-S [141].

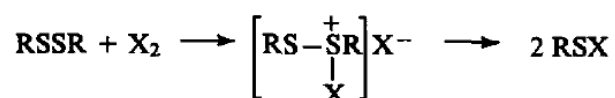
Dentro de las reacciones en las que participan los disulfuros podemos realizar una clasificación básica según:

1. Reacciones que conllevan la eliminación del enlace S-S. A su vez se divide en:

- a. Ataque nucleófilo vía S_N2 . En ausencia de influencias estéricas la secuencia referida a la relativa nucleofilia sería tal que: $P(EtO)_3 > R^-$, HS^- , $EtS^- > PhS^- > PPh_3$, $CN^- > SO_2^- > OH^- > 2,4-(NO_2)_2C_6H_3S^- > N_3^- > SCN^-$, I^- , $PhNH_2$. En este tipo de reacciones caben resaltar las que emplean fosfinas e iones tiolato como reactivo, por ser explicadas en mayor detalle en la sección de degradación química debido a su importancia.

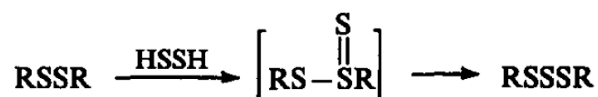


- b. Rotura del enlace S-S por electrófilos. Involucra a reacciones con halógenos y agentes halogenantes mediante la formación de un intermedio de reacción de haluro de sulfonio y la formación de dos moléculas de haluro de sulfenilo.



- c. Eliminación homolítica. Este tipo de reacciones ocurren cuando se aplica alta temperatura (Pirólisis) o se aplica radiación. El producto que resulta es un radical tiol según el esquema: $RSSR \leftrightarrow 2RS\cdot$. También se engloban dentro de este grupo las reacciones con compuestos, que son fuente de radicales como los peróxidos, diazo compuestos, azo compuestos, etc. La rotura homolítica del enlace S-S en disulfuros por esta vía constituye la base de los procesos de transferencia de cadena polimérica durante la polimerización radicalaria [142].
- d. Reacción de reducción. Como se ha descrito al inicio de este apartado, la reducción de disulfuros genera la formación de tioles, hay numerosos reactivos de reducción descritos en la bibliografía, tales como Zn en acético, HCl [143], $LiAlH_4$ [144] e incluso cobre en DMF [145].
- e. Inserción de S. Algunos disulfuros pueden convertirse en trisulfuros mediante la interacción de un dihidrosulfuro. Se ha sugerido que la reacción procede vía

inserción del azufre en el enlace S-S y no mediante sustitución nucleófila al átomo de carbono [141].



2. **Reacciones que conllevan la eliminación del enlace C-S.** La eliminación de este enlace suele ser menos característica que el propio S-S, por ser más estable la unión C-S. De igual modo, si se produce la rotura de este se habrá alcanzado suficiente energía como para también haber provocado la escisión del S-S. Por tanto, hablamos de reacciones altamente energéticas de tipo fotólisis o termólisis. Dentro de este grupo se engloban también las alquilaciones en medio super básico (RX en DMSO/KOH) [141].
3. **Reacciones que involucran un aumento del estado de oxidación del azufre.** Dentro de este grupo encontramos las reacciones de formación de complejos de sulfonio, por reacción con haluros de sulfenil y ácidos de Lewis. La oxidación de disulfuros puede generar la formación de tiosulfatos, tiosulfatos, disulfonas y ácidos sulfónicos. Por último, reacciones de iminación también generan la oxidación de disulfuros.

1.3.3. Tioles

Además de las mencionadas formas combinadas de azufre, podemos encontrar este como tiol, R-SH, elementos fundamentales en la síntesis de otros organoazufrados, son más ácidos y más volátiles que los alcoholes correspondientes y se reconocen bien por sus desagradables olores. De hecho, son utilizados como aditivos en pequeñas cantidades, para dar olor al gas butano y así que sea detectado rápidamente en caso de fuga. Los tioles y sus aniones son más nucleófilos que los alcoholes y alcoxidos respectivamente. Los tioles muestran menos basicidad que los alcoholes frente a protones ácidos (*Fig. 50*).

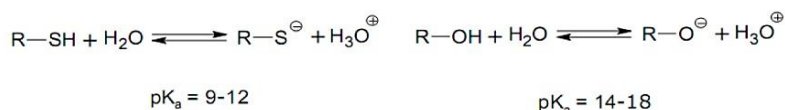


Fig.50. Diferencias de acidez entre tioles y grupos hidroxilo.

En los alcoholes la oxidación ocurre en el carbono, mientras que en los tioles ocurre en el azufre, la energía de enlace en las moléculas de O-H es más alta que en el caso de la unión S-H, existe una baja diferencia de electronegatividad entre el S y el H, lo que provoca que el enlace sea más débil. Por lo tanto, se favorece termodinámicamente más la oxidación del enlace S-H que el enlace O-H de los alcoholes. En la Fig.51 se muestran reacciones de oxidación que involucran a la química de tioles.

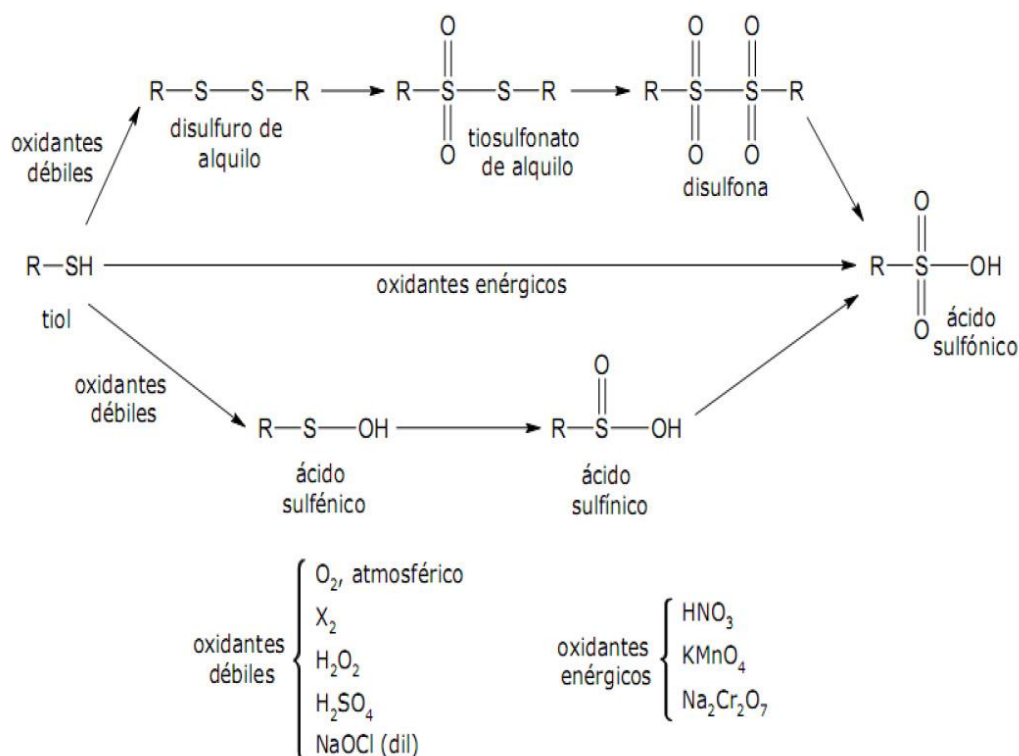


Fig.51. Reacciones de oxidación en tioles.

Los tioles pueden ser cuantificados directamente a través de su reactividad química, determinando la concentración de tior libre. Los tioles pueden ser detectados por gran variedad de reactivos (como el reactivo de Ellman [146]) y técnicas de separación. Un ejemplo es el test con NaOH, que disuelve el tior en su sal correspondiente (mercaptano) para poder ser identificado. La reacción con tioles puede dar como resultado cantidades equivalentes de cromóforos o fluoróforos [147, 148], que se pueden determinar por espectroscopía de UV. Se pueden usar también técnicas como la cromatografía de líquidos [149], electroforesis en gel [150] o espectrometría de masas.

Trataremos de ahondar más en su química durante el apartado siguiente de degradación química, por ser estos reactivos unos excelentes degradantes selectivos de los entrecruzamientos.

1.4. **Reciclado de elastómeros**

1.4.1. **Situación actual**

Por su comportamiento, los polímeros pueden dividirse en dos grandes grupos termoplásticos y termoestables. Los primeros (polietileno, polipropileno, PVC, etc.) se caracterizan porque se reblandecen cuando se les aplica calor, y de esta forma se les puede dar forma (procesado) volviendo a su estado original al retirar el calor manteniendo sus propiedades de partida. Por tanto, el reciclaje de materiales termoplásticos involucra la posibilidad de reprocesar en repetidas ocasiones, generando una segunda oportunidad a los materiales usados, por reutilización en algunos casos, como materia prima.

Por el contrario, los cauchos son polímeros termoestables, es decir, una vez calentados y vulcanizados se generan entrecruzamientos que evitan que puedan volver a ser reprocesados. Por tanto, en el caso de los elastómeros [151], una vez se genera la red polimérica no es posible recuperar las cadenas poliméricas de partida de las piezas usadas, con la intención de alcanzar las propiedades originales del caucho virgen, lo que permitiría definir un método eficaz y completo de reciclado.

El impedimento de reciclar los materiales elastoméricos genera un importante problema económico y medioambiental de acuerdo con las cifras de la industria del sector. El volumen de mercado del sector del caucho (natural y sintético) reflejó en el año 2016, un consumo mundial de más de 26 millones de Toneladas, donde aproximadamente 12 millones de Toneladas corresponden a caucho natural (NR) [152]. China es el mayor consumidor mundial de caucho natural y sintético, seguidos por Europa y Estados Unidos. En cuanto a los sectores de consumo, la industria del neumático copa un 57% del total. La asociación de fabricantes de caucho publicó que sólo en EEUU en 2015, se consumieron 4.04 millones de toneladas de neumáticos, esto significa unos 246.43 millones de **neumáticos de desecho** [153].

Una vez consumidos estos materiales, no pueden ser devueltos al medio ambiente a través de una degradación natural biológica, hidrólisis o descomposición, como ocurriría con productos biológicos, debido a su lenta velocidad de degradación y tampoco pueden ser reciclados, como indicábamos, de forma efectiva como en el caso de los materiales termoplásticos.

Esta problemática se debe abordar desde un enfoque tanto medioambiental como conservacional, que busque preservar las existencias limitadas de fuentes de petróleo, materia prima básica de los cauchos sintéticos (aproximadamente el 60% del consumo total), así como fomentar en sinergia un mercado de aprovechamiento de los productos de desecho (durante la fabricación de las piezas de caucho) como del producto final consumido (fuera de uso). Y es en esta dirección hacia donde más se está avanzando.

El porcentaje de reutilización de estos neumáticos de desecho ha aumentado de un 64% en 1997 a un 95.9% en 2015. El destino de estos mercados se puede observar en la Fig 52. Siendo los mayores usos como combustible derivado de neumático (TDF) donde son utilizados como una alternativa más económica al carbón en industrias como hornos de cemento, industria de pulpa y papel o calderas de uso eléctrico. El segundo grupo más utilizado es el caucho granulado, que se utiliza para aplicaciones como nuevos productos de caucho, parques infantiles y otras superficies deportivas, así como asfalto modificado. Por último, el tercer grupo de reutilización más importante es el formado por el sector de ingeniería civil, para construcción de carreteras, vertederos, lechos filtrantes en tanques y otras aplicaciones de construcción [153].

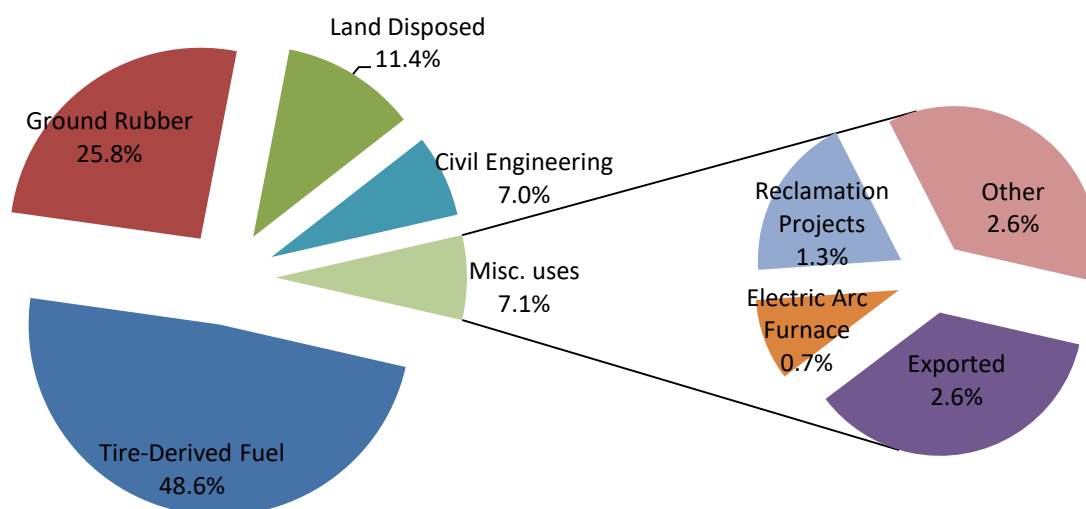


Fig.52. Uso de llantas de desecho en EE.UU en 2015 [153].

En la Fig. 53 se muestra la disminución de neumáticos almacenados en vertederos desde 1990 hasta 2015 consiguiéndose un porcentaje de aprovechamiento de un 96%.

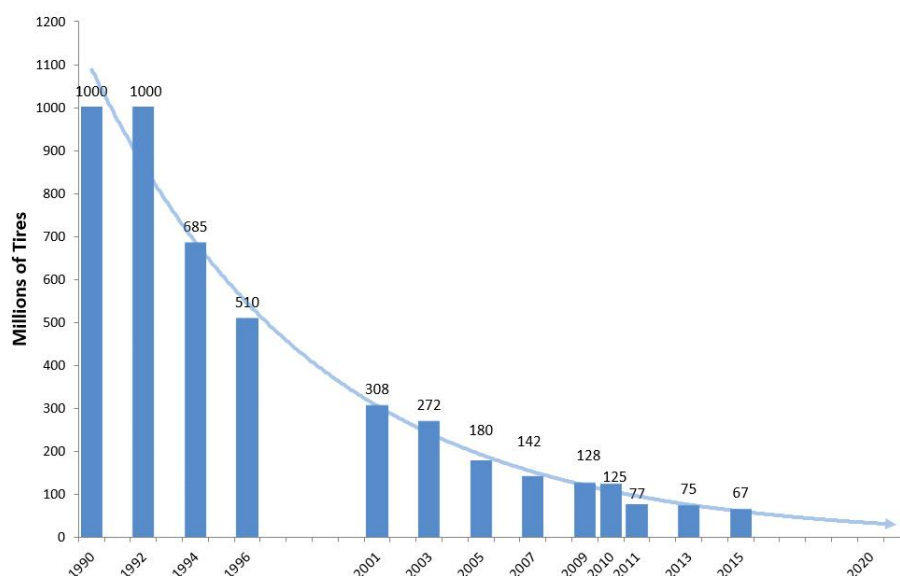


Fig.53. Cantidad de neumáticos usados almacenados en EE.UU desde 1990-2015 [153].

Todo este desarrollo industrial, y por ende científico, va ligado al mismo fin: evitar o al menos disminuir la cantidad ingente de residuos generados por la industria relacionada con los cauchos, un problema internacional y con una repercusión multidisciplinar en cuanto a responsabilidad se refiere. Pero como se ha descrito en este resumen, sólo podemos hablar de un término y es el de **reutilización** o **recuperación**, es decir, de una transformación únicamente física del material de desecho para otorgarle un nuevo uso, normalmente muy alejado de la fabricación de piezas técnicas, ingenieriles o neumáticos de elevado valor añadido. Lo que trataremos de comentar en este capítulo será la aproximación más cercana que aborda la investigación al término que realmente se quiere alcanzar, el de **reciclaje**, entendiendo como tal la reversión completa del proceso de vulcanizado, mediante la transformación completa (física y química) del material para lograr la obtención del material de partida (cadenas poliméricas lineales) o al menos parte de él y que este pueda utilizarse posteriormente como materia prima y no como un subproducto, con la clara utilidad del mantenimiento o mejora de las propiedades del material de base, la mejora en el rédito económico del proceso y a la preservación y conservación de uso del material originario.

Veamos cuales son los problemas con los que la tecnología actual se debe enfrentar y que medios va a implementar para solventarlos.

1.4.2. Reciclado-Reutilización-Degradación

Como se ha descrito en el *apartado 1*, los elastómeros son materiales muy tenaces, con excelentes propiedades elásticas, y que presentan una buena flexibilidad a bajas temperaturas. De hecho, todos los elastómeros tienen temperaturas de transición vítrea inferiores a la temperatura ambiente. Sin embargo, como indicábamos, la estabilidad de estas redes conlleva un enorme problema asociado de reutilización y reciclado para los productos y desechos de caucho vulcanizado.

No se trata de un problema conocido recientemente, sino difícilmente solventable y que ha acompañado a los investigadores tiempo atrás. Ya por 1944 *Hardman* patentó un método de **despolimerización** [154] (*depolymerizing* en inglés), como proceso inverso a la polimerización, en busca de la reversibilidad de la reacción de vulcanización. De esta forma, se adentraba en el campo de la investigación del reciclado de elastómeros. Posteriormente, numerosos estudios con el término **desvulcanización** [155] (*devulcanization* en inglés) fueron realizados, todos ellos buscando una única meta, **la rotura de la red tridimensional del elastómero**, es decir, los entrecruzamientos generados durante la vulcanización. La cuestión y punto más importante se centra en la especificidad de rotura de las uniones, que le daría al problema la solución oportuna, poder gobernar la mecánica de la reacción. Y es en este punto donde se centran todos los esfuerzos.

La norma ASTM STP184A [156] definió la "desvulcanización como una combinación de despolimerización oxidativa con un aumento de la plasticidad ", teóricamente debería ser el proceso inverso de la vulcanización, es decir, que se consiguiera la escisión de los enlaces C-S y S-S sin que se vieran afectados los enlaces C-C de la cadena principal. Ahora bien, lo que realmente ocurre mediante los métodos de **regeneración** o **recuperación** (del término inglés *reclaiming*) son rupturas no selectivas de enlaces (tanto de entrecruzamientos como de cadenas poliméricas), obteniéndose una estructura compleja (y muy diferente a la estructura lineal de las cadenas de partida), pero reutilizable, con el hándicap de una disminución en la calidad de las propiedades del material. Dentro de esta definición, en cuanto a procesado físico se refiere, también se incluirían los procesos de cambio de tamaño y/o forma, pero que no suponen una variación significativa de la estructura de la red de entrecruzamientos y por tanto en ambos casos seguimos sin contemplar un plan integral de reciclaje que abarque, al menos, la conservación de las propiedades necesarias y la reversibilidad completa del proceso de curado.

La mejor forma de conocer cómo dirigir un ataque selectivo es realizándolo, de todas las formas posibles y valorando como el mismo afecta a las propiedades del material antes y después de los ensayos. De esta forma observaremos la resistencia del material a dicho ataque y podrá ser vinculado a su estabilidad estructural. Nos encontramos, por tanto, en el estudio de la **degradación**, y será este enfoque el que se centre como base de conocimiento y entendimiento de la estructura elastomérica en la literatura.

Dada la complejidad de la composición del material polimérico y las diferentes condiciones de procesamiento, almacenaje y uso, aparecen una gran variedad de enfoques de reciclaje [157] o, como decíamos análogamente, de degradación. Entre ellos, se encuentran métodos de **transformación mecánica** [158], como la masticación, **tratamientos químicos**, **tratamientos térmicos**, procesos criogénicos [159], por microondas [160], ultrasonidos [161, 162], CO₂ supercrítico [163], técnicas de desulfuración microbiana [164, 165] y la combinación de ellos mismos, como ejemplos de tratamientos termo-mecánicos, quimio-mecánicos o **procesos termo-químicos**. Esta variedad refleja la complejidad del campo de estudio y la variabilidad de especies asociadas a las reacciones (radicales, iones, moléculas inestables, etc.) así como los distintos tipos de mecanismos que se pueden encontrar.

A pesar del gran volumen de trabajos sobre la recuperación de cauchos de desecho, se dispone de muy poca información sobre el mecanismo de recuperación del caucho apoyado por evidencias directas. Se pensó que la regeneración se realizaba principalmente a través de la despolimerización, es decir, la escisión de enlaces C-C en la cadena elastomérica [166]. Por el contrario, *Amberlang* y *Smith* [167] sugirieron la escisión oxidativa en los entrecruzamientos de azufre como la base de la posible recuperación del caucho. Veamos en el siguiente repaso a los distintos métodos actuales y pasados de degradación que teoría se acerca más y conozcamos de manera global el contenido existente en la literatura.

1.4.3. Tipos de Degradación

Debido a la falta de un mecanismo de desvulcanización eficiente y selectivo, la mayoría de procesos para regenerar el caucho fuera de uso para transformarlo en una nueva materia prima utilizable en diferentes usos consisten en la ruptura o degradación no selectiva de los materiales elastoméricos. Existen diferentes métodos de regeneración y degradación los cuales pueden clasificarse de acuerdo con la *Fig. 54*.

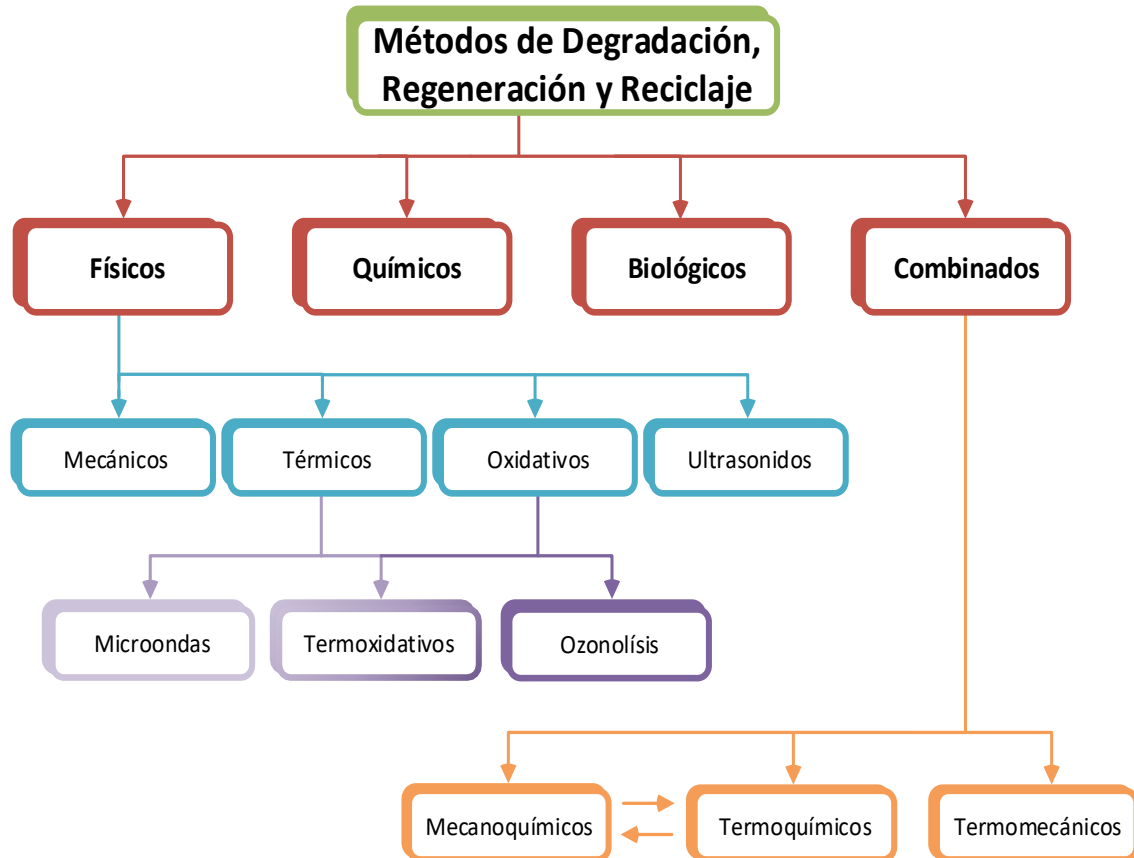


Fig.54. Esquema de Métodos de Degradación, Regeneración y Reciclaje.

1.4.3.1. Procesos Físicos

1.4.3.1.1. Métodos mecánicos

En el proceso de recuperación mecánica se colocan muestras de caucho ya vulcanizado en un mezclador de cilindros. En el proceso se produce una ruptura no selectiva de enlaces implicando tanto a los entrecruzamientos como a las cadenas poliméricas (Fig.55) debido a las fuerzas mecánicas de cizalla (molienda o masticación). La masticación provoca la rotura heterogénea de los entrecruzamientos que pasan a ser radicales activos que pueden dar diversas reacciones en función del agente que tengan cercano y/o la propia escisión de la cadena principal.

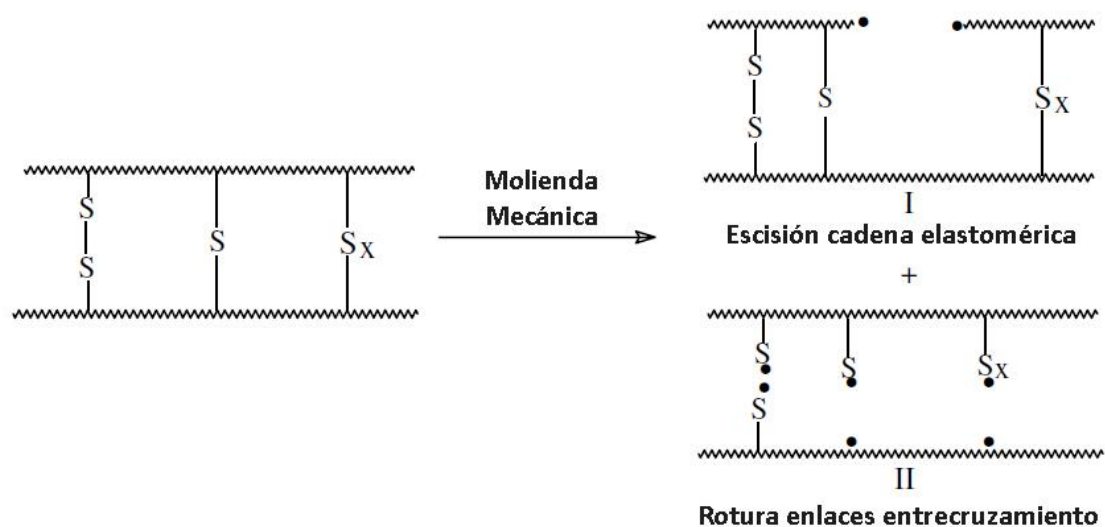


Fig.55. Acción de esfuerzos mecánicos sobre una muestra entrecruzada [168].

El efecto que se produce sobre la cadena elastomérica con la masticación es el mismo que en el caso de aplicar radiación con una fuente ultravioleta, es decir, la generación de radicales que pueden reaccionar con diferentes agentes generando diversas variaciones estructurales (Fig. 56).

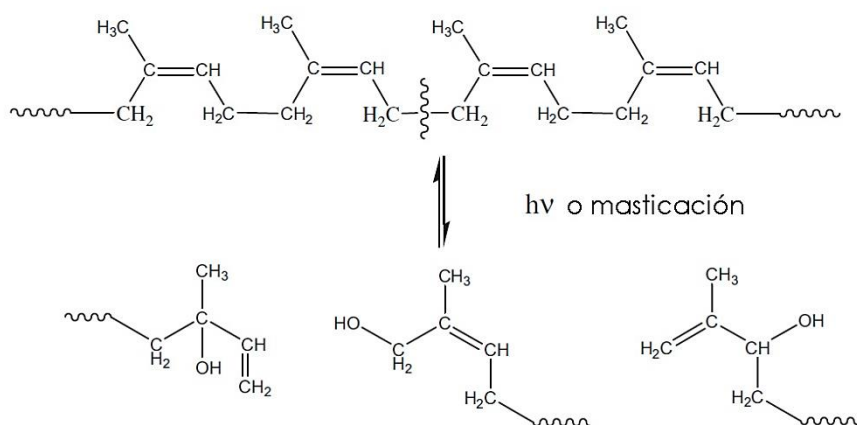


Fig.56. Mecanismo propuesto para la masticación o fotodegradación [169].

Se trata de un proceso no homogéneo, donde los cambios de temperatura y degradación se pueden dar de forma aleatoria dentro de la muestra.

1.4.3.1.2. Degradación oxidativa

Los cauchos **envejecen por procesos autocatalíticos de tipo radicalario**, acompañados por un aumento del contenido de **oxígeno** [170]. Estas reacciones son favorecidas a altas temperaturas, debido a que la energía de disociación es alcanzada con mayor facilidad. La química de los radicales es fundamental en muchas reacciones de polímeros, como en la pirólisis, termólisis y polimerización. Los resultados del envejecimiento pueden ser bien el reblandecimiento o que se vuelvan más quebradizos, lo que sugiere la existencia de procesos competitivos tanto de ruptura de enlaces y escisión de cadena, como de entrecruzamiento de las cadenas del polímero [171]. Los cauchos que conservan dobles enlaces en su estructura vulcanizada, tales como el caucho natural, el caucho de polibutadieno (BR), el caucho de nitrilo (NBR) y el caucho estireno-butadieno (SBR), entre otros, son sensibles al calor, la luz y particularmente al oxígeno [172], por ello son protegidos por agentes antioxidantes (de los cuales las fenil α - y β -naftilaminas son los más comunes).

El primer paso del proceso es el mismo que en la oxidación de cualquier olefina (*Fig. 57*), es decir, la formación por un ataque de radical libre de un grupo peróxido en un átomo de carbono vecino a un doble enlace [6].

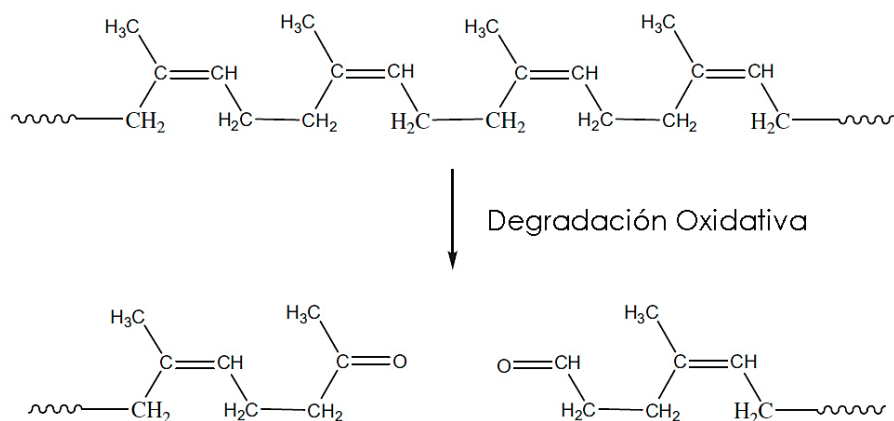
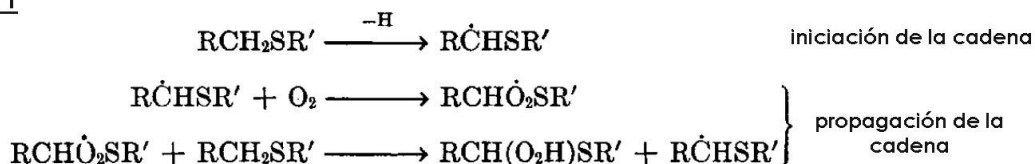


Fig.57. Mecanismo descrito para la degradación oxidativa de caucho natural no vulcanizado [169].

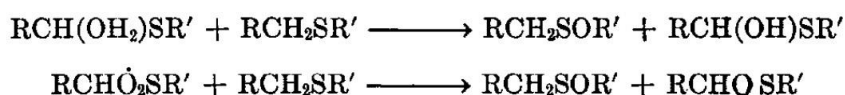
Los pasos siguientes pueden incluir el entrecruzamiento, la escisión de cadenas o involucrar al doble enlace, probablemente en su comienzo por medio de un grupo epóxido. Muchos de los pasos de esta reacción se asemejan a los de ciertos tipos de vulcanización.

El proceso de oxidación de entrecruzamientos de azufre posee un mecanismo mucho más complejo [173], el cual se puede resumir según el esquema descrito en la Fig. 58.

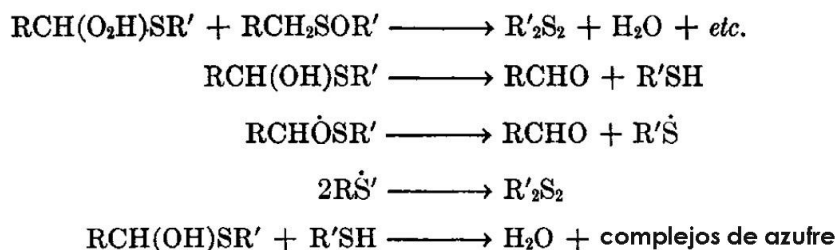
Etapa 1



Etapa 2: formación de sulfóxido y hemitioacetal



Etapa 3: reacciones secundarias de descomposición



donde R = vinil y R' = alquil

Fig.58. Mecanismo de oxidación de compuestos sulfurados [174].

Se ha comprobado que a bajas temperaturas, cerca del 90% del oxígeno incorporado en la red, se combina en la forma de peróxido-hidroperóxido [175]. Por tanto en la etapa 1 se produce la formación de los radicales correspondientes. En la etapa 2 se forma el sulfóxido por reacción del sulfuro con el radical peróxido precursor. Por último, en la etapa 3 se produce el proceso de descomposición del hidroperóxido, sulfóxido y hemitioacetal o su oxiradical precursor [174].

1.4.3.1.2.1. Degradación termoxidativa

Las propiedades del compuesto de caucho cambian con el tiempo a temperatura ambiente o a un ritmo más rápido cuando son expuestos al calor. Por lo tanto, el envejecimiento térmico se realiza comúnmente para medir el cambio en las propiedades físicas para un compuesto de caucho a temperaturas más altas que puede aproximarse a la temperatura de servicio del producto real o para utilizar el calor de envejecimiento, como ensayos de **envejecimiento acelerado** para relacionarlos con la vida útil del producto a temperaturas más bajas. Sin embargo, hay muchas razones que argumentan que los ensayos de envejecimiento no se

relacionan bien con la temperatura de servicio a bajas temperaturas. Lo primero, **a elevadas temperaturas, los efectos de oxidación son más fuertes**, segundo, la velocidad de difusión del oxígeno es más rápida a temperaturas elevadas, tercero, la geometría de la pieza de ensayo en el test suele ser distinta a la del producto final, así que la relación área-volumen de la superficie de contacto es diferente. Esto se traduce en que la cantidad de oxígeno que difunde dentro de la probeta de ensayo es diferente a la cantidad que puede difundir sobre el producto acabado [176].

Las escisiones de enlaces químicos bajo la influencia del calor son el resultado de sobrepasar las energías de disociación de los enlaces. Para el caso del polibutadieno se presenta en la *Fig. 59* el mecanismo radicalico de degradación térmica.

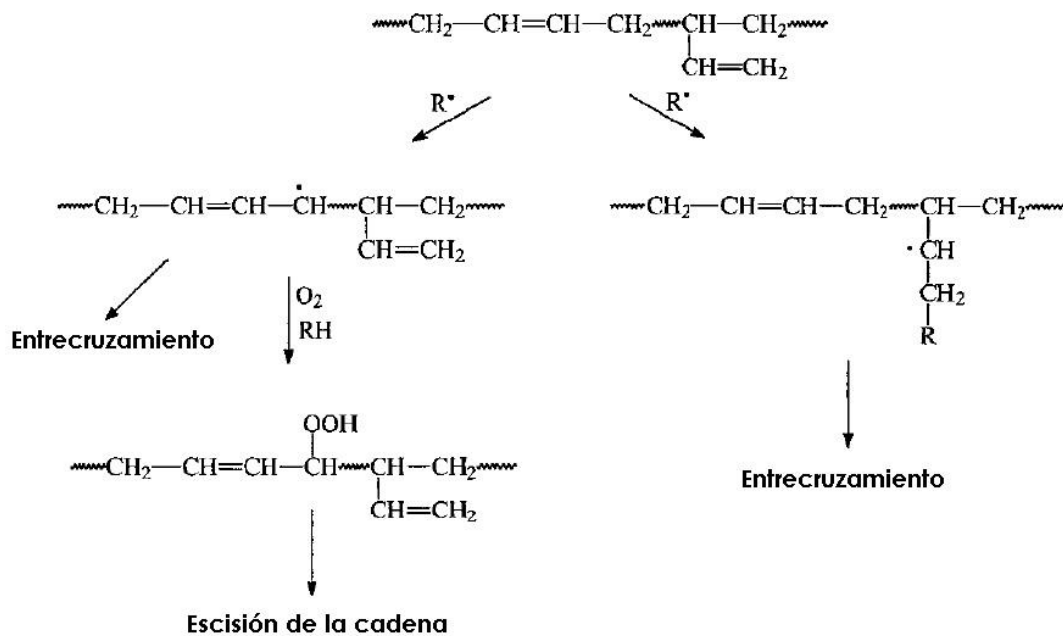


Fig.59. Descomposición termoxidativa del polibutadieno [177].

Los radicales poliméricos en presencia de oxígeno y elevada temperatura pueden causar diferentes procesos como escisiones de cadena (llegando a la despolimerización si se producen mecanismos de ruptura en cadena), transferir su reactividad hacia otra cadena, recombinarse con otro fragmento similar o con otro fragmento desproporcionado, o generar nuevos entrecruzamientos [178]. Este mecanismo con múltiples posibilidades hace que la estructura final del compuesto polimérico sea compleja y poco predecible.

1.4.3.1.2.2. Ozonólisis

La degradación, ya sea por oxígeno o por ozono, ocurre a través de mecanismos químicos diferentes. En la degradación por ozono, existe un proceso de decoloración, agrietamiento superficial y eventual ruptura de las muestras, mientras que en la degradación por oxígeno existe la posibilidad de un endurecimiento y aumento de la fragilidad (provocado por el aumento de la densidad de entrecruzamiento). El proceso de oxidación se inicia con la formación de radicales libres, para luego volverse una reacción continua o en cadena, que es favorecida a altas temperaturas, ya que la energía de disociación de enlaces es alcanzada con mayor facilidad, iniciándose así procesos de ruptura de cadenas y a reacciones de entrecruzamiento. Éstas están estrechamente relacionadas con el proceso de oxidación primario, por lo que, para un determinado tipo de caucho, el grado de deterioro de las propiedades físicas es generalmente proporcional al grado de oxidación. La reacción de degradación por ozono es de carácter electrofílico y, por tanto, los compuestos orgánicos insaturados son altamente reactivos con el ozono (*Fig. 60*). Inicialmente, es una reacción rápida, pero luego, disminuye progresivamente, mientras que las insaturaciones disponibles se agotan y, finalmente, la reacción se detiene. Una característica típica de este proceso en el caucho a nivel visual es la formación de grietas perpendiculares al esfuerzo aplicado.

Los elastómeros pueden ser muy sensibles al ataque de ozono y más si están sometidos a esfuerzos de tensión o si no están protegidos por un sistema antiozonante efectivo. Muy bajas concentraciones, de 1 parte por cien millones (ppb), pueden causar fractura por ozonólisis. Normalmente, los tests de ozono estandarizados se llevan a cabo en una cámara especial de ozono, donde la concentración se fija en un rango entre 25 y 200 ppb.

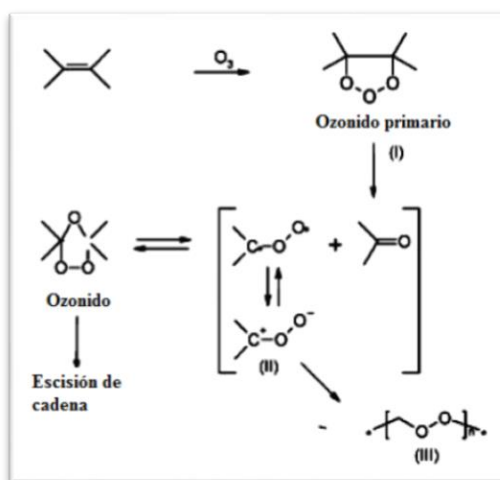


Fig.60. Mecanismos de degradación por ozono [5].

1.4.3.1.3. Degradación mediante ultrasonidos

La desvulcanización por ultrasonidos es una técnica relativamente reciente [179], utilizada en estudios de degradación de diferentes tipos de cauchos, como SBR, EPDM, siliconas, BR [180] y NR [181]. Estos estudios han demostrado que las ondas ultrasónicas, a un cierto nivel de temperatura y presión, generan una energía suficiente para poder romper la red tridimensional elastomérica. Se trata de un proceso continuo que no involucra reactivos químicos en su desarrollo, lo cual lo hace más atractivo a la industria del caucho.

El procedimiento se realiza a través una extrusora (*Fig. 61*) que lleva acoplado un reactor coaxial ultrasónico. Durante el proceso puede ocurrir tanto la desvulcanización como la revulcanización de manera simultánea. El tipo de material y las condiciones de procesabilidad serán las que determinen que etapa es la dominante sobre la otra. A pesar de que en distintos estudios con diferentes elastómeros se ha observado que el proceso dominante es la desvulcanización, en el caso del NR, no ha sido así, siendo más destacable la revulcanización, lo cual se ha demostrado con una disminución de la densidad de entrecruzamiento final [181], debido posiblemente a la transformación de entrecruzamientos polisulfuro en estructuras sulfídicas cíclicas.

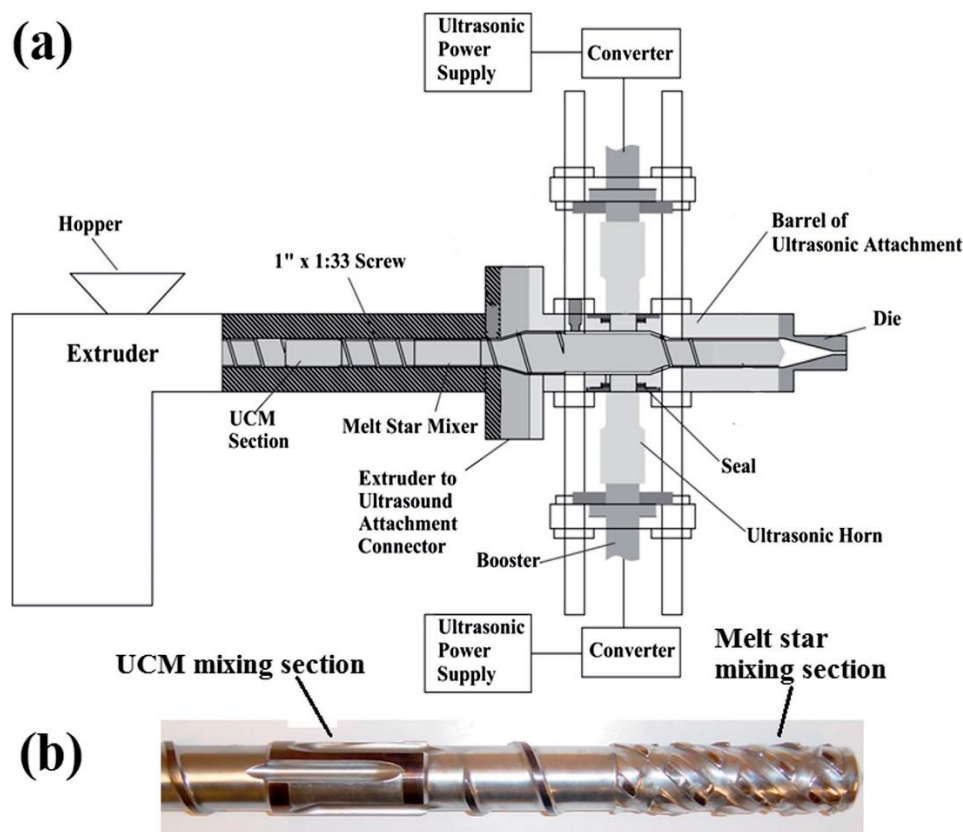


Fig.61. Esquema de una extrusora ultrasónica simple (a) y fotografía de su tornillo (b) [182].

Por la contra, algunas de las desventajas que posee este método es que no se ven diferencias significativas en la temperatura de transición vítrea ni al grado de difusión del “sol”, característicos de la estructura del polímero. A pesar de ello, posee cierta viabilidad técnica, dado que los materiales procesados mediante ultrasonidos tienden a ser más flexibles y pueden ser reprocesados de una manera similar a la de su naturaleza sin vulcanizar. En cualquier caso, se valora como un intermedio de tratamiento, dentro de un método de reutilización múltiple y continuo [183].

1.4.3.1.4. Degradación por microondas

Junto con la degradación de ultrasonidos es otro de los métodos de degradación más novedosos y donde se centra la bibliografía actual para conseguir la desvulcanización del caucho. El método permite aplicar grandes cantidades de energía de forma rápida y uniforme sobre la muestra, sin utilizar al igual que en el caso de ultrasonidos, reactivos químicos. La energía utilizada para calentar el caucho consigue romper los entrecruzamientos de azufre. Sin embargo, elastómeros no polares (como NR y BR) no son capaces de absorber la energía de las microondas debido a su baja absorción y dispersión. Por ello es necesario añadir partículas que absorban la energía como el negro de carbón [184], siendo por tanto un factor fundamental a tener en cuenta.

El proceso de degradación se puede llevar a cabo en un horno microondas convencional al que se le adapta un sistema de control de la agitación motorizado. La desventaja que posee esta técnica es la poca o nula especificidad en el ataque, queda demostrado que a largos tiempos de experimentación se consiguen romper tanto entrecruzamientos como las cadenas elastoméricas. Esta técnica necesita aún mayor empuje de investigación y correlacionar eficazmente los mecanismos internos que ocurren durante el tratamiento con los cambios en las propiedades, para poder conocer mejor su comportamiento.

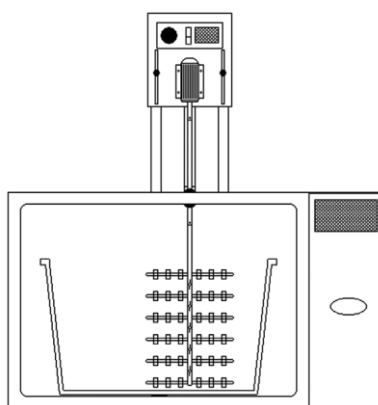


Fig.62. Horno microondas utilizado en degradación de elastómero [184].

1.4.3.2. Procesos Químicos – degradación química

El tratamiento por degradación química busca la ruptura selectiva de los enlaces que actúan de entrecruzamientos entre las cadenas de elastómero aprovechando su diferente reactividad y energía de enlace.

Sirva este apartado para resumir inicialmente la historia de los estudios relacionados con los ataques químicos sobre muestras elastoméricas. Como ya se ha tratado previamente una vez efectuado el curado de un caucho, se producen una serie de enlaces químicos entre las cadenas elastoméricas siendo el azufre el principal actor implicado, también se ha descrito que estas uniones pueden ser muy variadas, siendo las más importantes por su contribución a la estabilidad, los enlaces de tipo mono, di y polisulfuro.

Desde los inicios, los investigadores siempre han querido identificar tanto cualitativa como cuantitativamente la presencia de estos enlaces y para ello diseñaron estrategias de ataque selectiva sobre el caucho, es decir, se trataba de buscar reactivos que pudieran atacar unos u otros tipos de enlace y de esta forma conocer tanto antes como después de la vulcanización, la evolución de los mismos.

En 1953 *Dogadkin* y *Tarasova* [185] iniciaron los estudios de identificación de los tipos de enlace en distintos sistemas de vulcanización con **sulfito de sodio** (*Fig. 63*), utilizando mediciones de ensayos tensión-deformación a distintas temperaturas. Dado que el enlace C-S (monosulfuros) posee una energía de enlace (54,5 Kcal) superior al enlace S-S (poli y disulfuros) (27,5 Kcal), es decir, mayor estabilidad, sería necesaria más temperatura para poder romperlo. Estos estudios iniciales fueron continuados por otros autores [186, 187], pero tenían el problema de no ser del todo completos, puesto que se trataban de análisis cualitativos que además no podían analizar sistemas que tuvieran distintos tipos de enlaces, así como discriminar claramente entre los enlaces C-C y C-S.

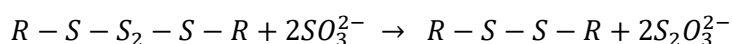


Fig.63. Reacción de polisulfuro con sulfito de sodio.

En contraste con el sulfito de sodio, el **yoduro de metilo** (*Fig. 64*) poseía unos atributos físicos que le hacían factible de ser ensayado en el laboratorio, producía un hinchamiento de la red elastomérica y podía ser fácilmente eliminado. *Meyer* y *Hohenemser* [188] introdujeron este reactivo en el estudio de los enlaces monosulfuro del elastómero. El yoduro de metilo es capaz de no reaccionar con las insaturaciones de la cadena elastomérica y si con los enlaces sulfuro

(C-S y S-S). De esta forma, autores como *Moore* [189] demostraron en sus ensayos la presencia de entrecruzamientos formados por azufre, atacando muestras vulcanizadas con azufre y otras con peróxidos, estas últimas no se veían atacadas por el yoduro de metilo. Otros estudios [190] demuestran que las que muestras tratadas con hexanotiol y posteriormente alquiladas con dicho reactivo no presentaron entrecruzamientos de tipo sulfuro (fueron eliminados por el tratamiento). El yoduro de metilo puede reaccionar con los dialil monosulfuro para formar la sal de yoduro de trimetil sulfonio que puede ser extraída con acetona [144].

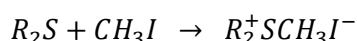


Fig.64. Reacción de monosulfuro con yoduro de metilo formando la sal de sulfonio.

Los entrecruzamientos de disulfuro reaccionaron muy lentamente, pero la reacción puede ser catalizada por yoduro de mercurio (HgI₂) [191] según la reacción de la Fig. 65.

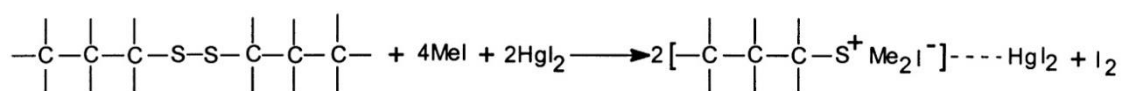


Fig.65. Ataque de yoduro de metilo a enlace disulfuro catalizado por HgI₂.

Sólo la rotura de sulfuros alílicos se descomponen fácilmente para producir las sales de trimetil sulfonio comentadas (Fig.66).

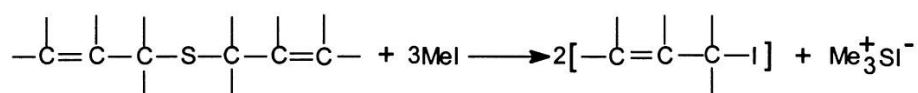


Fig.66. Ataque de yoduro de metilo a enlace monosulfuro.

Sobre 1960 *Studebaker* y *Nabors* [144], mejoraron la cuantificación de los enlaces de azufre gracias a la reacción de reducción de los enlaces poli y disulfuro presentes en el caucho con **hidruro de litio y aluminio** (LiAlH₄) [192-194] para dar sulfuro y grupos tiol (Fig. 67). De esta forma, sí se podía determinar por exclusión en su reactividad, la cantidad de enlaces monosulfuro que no habían reaccionado. La desventaja de estos ensayos radicaba en que no distinguían entre entrecruzamientos y otros elementos de la red vulcanizada, como podían ser grupos colgantes, estructuras cíclicas, etc.

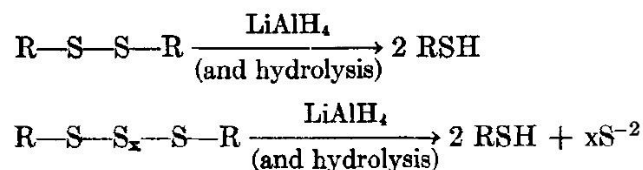


Fig.67. Reducción de enlaces poli y disulfuro utilizada por Studabaker y Nabors.

Siguiendo la cronología de estudio, en 1965, *Moore y Trego* [107], experimentaron con el **di-n-butil-fosfito de sodio** ((n-BuO)₂PONa), pero no resultó del todo útil, puesto que presentaba la dificultad de hidrolizarse rápidamente en hidróxido de sodio dentro de la red elastomérica y provocar el ataque de las cadenas de C-C del caucho vulcanizado, alterando la caracterización de los enlaces sulfuro en la muestra (*Fig. 68*).

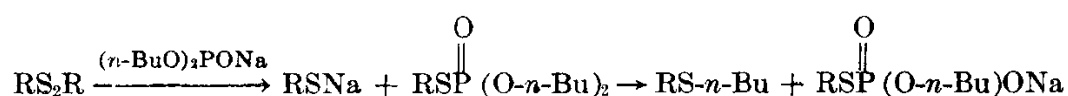
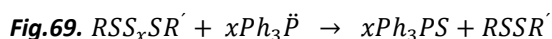


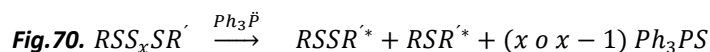
Fig.68. Esquema de reacción de disulfuro con di-n-butil-fosfito de sodio.

Moore y Trego también utilizaron como reactivo la **trifenil fosfina** [195], donde reflejaron que según el tipo de polisulfuro ocurrían distintos tipos de reacciones, según:

- I. Polisulfuros simples de alquilo o bencilo fueron fácilmente desulfurados de acuerdo a la reacción de la *Fig. 69*.



- II. Polisulfuros de di-2-alquenoil o 2-alquenoil-alquil fueron desulfurados a grupos disulfuro y en algunos casos a monosulfuro, en función del tiempo de reacción y temperatura (*Fig. 70*).



Moore y Trego [196] descubrieron que la fosfina (*Fig. 71*) podía ser fácilmente transportada dentro y fuera de la red con benceno, y que el producto de reacción, el sulfuro de trifenilfosfina se podía extraer completamente por dicho benceno a temperatura ambiente. Estas propiedades químicas y físicas le otorgaban a la fosfina un buen papel como reactivo químico.

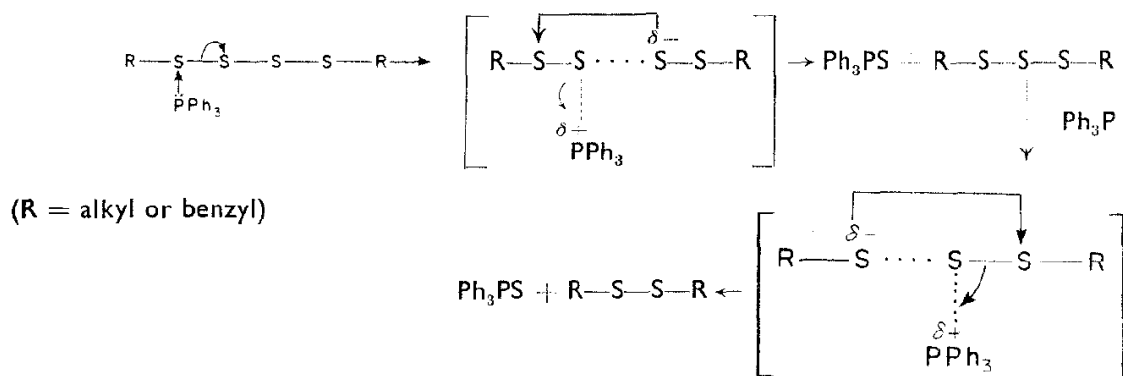


Fig.71. Reacción de desulfuración de un polisulfuro con fosfina [195].

Pero la fosfina se encuentra limitada, y es que sólo es capaz de atacar a los enlaces polisulfuro, mientras que no reacciona con los disulfuro (para formar enlaces monosulfuro), siendo esta (Fig. 72), una reacción energéticamente mucho menos favorable.

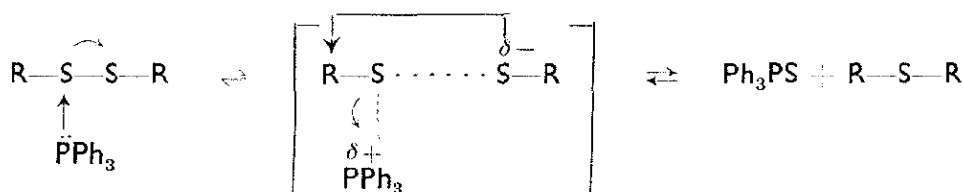


Fig.72. Reacción de posible ataque de una fosfina a un enlace disulfuro [195].

En su procedimiento experimental *Moore y Trego* aconsejaban extraer previamente, el sulfuro de zinc incorporado a la red elastomérica, con una mezcla de éter y ácido clorhídrico. Esto presenta para *Saville* [197] una problemática, y es que parte de la red es eliminada durante este tratamiento y además algo de azufre presente en la red (que no sea poli o disulfuro) puede ser eliminado, provocando alteraciones en la caracterización del caucho.

Una variante del uso de la fosfina es el empleo de **trialquil fosfitos** [198] y compuestos relacionados. Estos también reaccionan con polisulfuros, desulfurándolos a disulfuros y formando el alquil fosforotionato, además en contraste con las fosfinas, pueden eliminar enlaces disulfuros simples [199] como se observa en la Fig. 73.

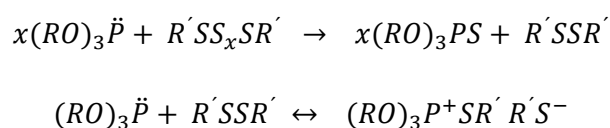


Fig.73. Reacciones de enlaces poli y disulfuro correspondientemente con fosfito de trialquil.

El uso de fosfitos presentaba una buena alternativa a las fosfinas para la eliminación de enlaces polisulfuro de la red, pero el problema surge cuando se utiliza en redes con insaturaciones, en donde el enlace poli o disulfuro próximo al doble enlace provoca que no haya un anclaje a la red de la especie fosforada (Fig. 74), perdiéndose la estequiometría de la reacción.

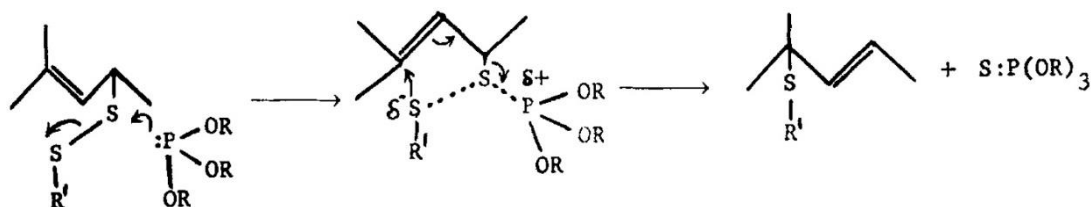


Fig. 74. Reacción de fosfitos en enlace disulfuro con insaturaciones presentes en la red [198].

Con todo este recorrido de reactivos y la experiencia adquirida Saville y Watson [197] mejoraron la determinación cuantitativa de los enlaces mono, di y polisulfuro durante el proceso de vulcanización, gracias a la combinación de distintos reactivos mencionados que realizarían ataques selectivos sobre cada tipo de enlace; **trifenilfosfano** para enlaces monosulfuro, **di-n-butilfosfito** para enlaces poli y disulfuro y por último **tiol con amina** para los enlaces polisulfuro.

Gracias a dicha experimentación recopilaron las características del agente químico óptimo para la eliminación selectiva del entrecruzamiento. Se basaba en un reactivo capaz de distribuirse homogéneamente por la red elastomérica y que su exceso no reaccionado pudiera ser eliminado de forma sencilla después del tratamiento. Además, se determinó que durante la vulcanización los enlaces polisulfuro son los primeros en generarse, y que posteriormente una parte de ellos se degradaban a mono y disulfuro [200].

Campbell y Saville [201] definieron por esa época (1967), otro sistema de ataque, que se ajustaba a estos requisitos y es el empleado en este trabajo. Se trata de la reacción a temperatura ambiente con **propano-2-tiol** y piperidina en disolución de n-heptano (Fig. 75). Bajo estas condiciones **los disulfuro reaccionan unas mil veces más despacio y no se ven afectados en el tiempo requerido para la reacción de eliminación de los polisulfuros**, es decir, utilizando propanotiol, sólo se verán afectados los enlaces **polisulfuro**.

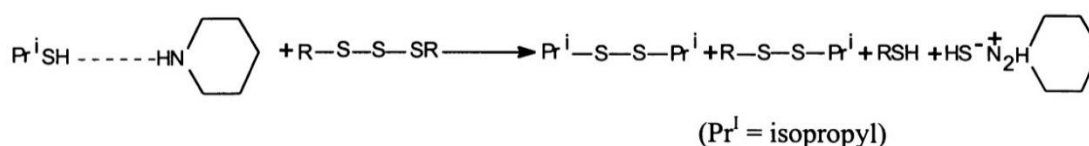


Fig. 75. Formación de tiolato en ataque con propanotiol en medio básico (piperidina).

La combinación de tiol y amina genera un complejo, posiblemente un ion de piperidina con propano-2-tiolato que mejora el carácter nucleofílico responsable de la rotura de los enlaces polisulfídicos. La diferencia tan grande de velocidad de ataque puede ser debida a la deslocalización $p_{\pi}-d_{\pi}$ de los electrones σ de RSS^- [202] (Fig. 76).

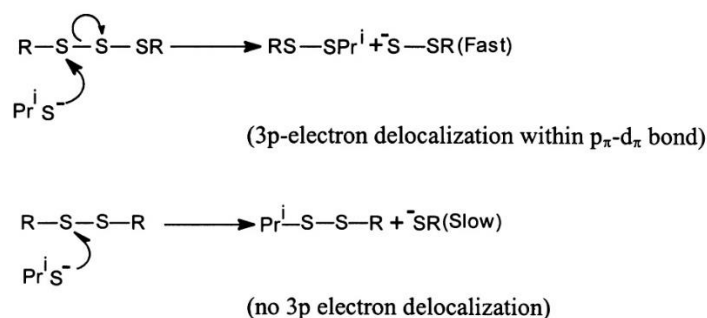


Fig.76. Velocidades de ataque nucleófilo en función de la deslocalización de los electrones p_{π} .

Por el contrario, utilizando como reactivo el agente **hexano-1-tiol** en disolución de piperidina, se produce una reactividad ampliada con los enlaces **polisulfuro y disulfuro**, de acuerdo a los esquemas de reacción mostrados en la Fig. 77 y Fig. 78. El uso del hexanotiol frente a un tiol análogo como el butanotiol, radica en la menor volatilidad del primero, lo que le confiere una mayor facilidad de uso experimental [203], para una reactividad similar.

Un dato importante de este ensayo es que queda demostrado que el uso de los tioles como degradantes de enlaces sulfuro, no afecta a los entrecruzamientos C-C formados durante el vulcanizado. De igual forma, se comprobó que el uso de tioles en muestras vulcanizadas con peróxidos no afectaba a los dobles enlaces carbón-carbono de la cadena elastomérica. No se observó la creación de nuevos entrecruzamientos generados por uniones del caucho a los tioles (medidas por hinchamiento y ensayos de tensión-deformación).

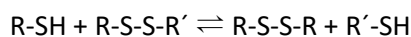
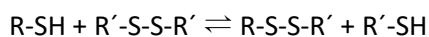
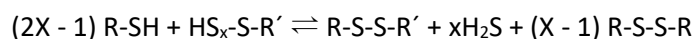
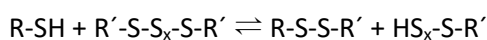


Fig.77. Esquema global de reacción de intercambio entre el tiol y el disulfuro.



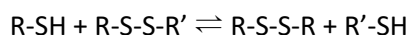


Fig.78. Esquema global de reacción de intercambio entre el tiol y el polisulfuro [203].

La reactividad y especificidad de estos tioles depende de varios factores, como la estructura del tiol (primaria o secundaria), la concentración del reactivo, el tiempo y temperatura de reacción e incluso la propia estructura del elastómero [204], es por ello necesario establecer unas condiciones óptimas de ensayo. En nuestro caso seguimos la pauta de tratamiento originaria de los autores, al igual que otras investigaciones relacionadas [190, 205].

Otra reacción importante que se da con estos reactivos es la adición de tioles a alquenos en presencia de peróxidos (*Fig. 79*), llamada comúnmente a esta reacción *adición antimarkownikoff*. La razón por la que no se produce durante la identificación de los enlaces que se ha realizado en laboratorio, es por la necesidad fundamental de la presencia de los peróxidos en el medio de reacción.

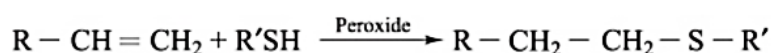


Fig.79. Reacción de adición antimarkownikoff de tioles a dobles enlaces en presencia de peróxidos.

En la química del azufre, algunos autores [204, 206-208] describen la interacción entre tioles y disulfuros como **reacciones de intercambio** entre ambas especies, dependientes de procesos de oxidación y reducción, es decir, del medio de reacción. En un medio oxidante, se abstrae el hidrógeno del tiol formando un **tiolato** (RS^- , nucleófilo), que realiza bajo una **reacción de sustitución nucleófila bimolecular ($\text{S}_{\text{N}}2$)** sobre el enlace disulfuro, a través de un **estado de transición**, donde el átomo central de azufre (S_{c}), participa en la formación de un nuevo enlace disulfuro y la formación de un tiolato (a partir de S_{ig}). La razón por la que interaccione uno u otro dependerá del impedimento estérico, diferencia electrostática y acidez intrínseca del tiolato formado (*Fig. 80*). La regulación del pK_{a} en la reacción determinará la presencia mayoritaria de las especies, por ejemplo, para pK_{a} bajos, aumentará la fracción de tiol en su forma aniónica (tiolato). Además los disulfuros asimétricos se escinden más fácilmente que los simétricos[209]. En este caso la estabilidad térmica del anión tiolato generado toma un papel importante. En el caso de la influencia del impedimento estérico, se muestra mediante la disociación del disulfuro de di-terc-butilo que es 10^6 veces más lenta que la reacción del disulfuro de di-n-butilo [141].

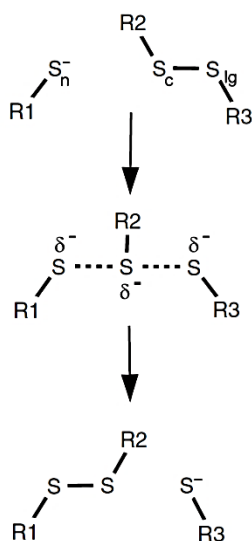


Fig.80. Reacción de intercambio entre un tiol y un disulfuro [210].

Según la bibliografía, estas reacciones de intercambio no deberían afectar a la reactividad y eliminación de los enlaces sulfuro, pero por otro lado, constatan que los enlaces formados entre el tiol y la cadena elastomérica durante el tratamiento podrían conllevar la formación de nuevos entrecruzamientos por adición a los dobles enlaces del caucho o incluso reacciones de oxidación que revertieran la formación del tiol colgante en nuevos entrecruzamientos de disulfuro [203, 211]. Por tanto, dado que es un factor más en la variable y sin permanecer concretado, deberemos tenerlo en cuenta y, de hecho, será evaluado en los resultados experimentales de este estudio (análisis RMN).

Posteriormente se utilizaron otros métodos de reducción de enlaces disulfuro, utilizando agentes como el DTT (ditiotreititol [212] (otro tipo de tiol)) o nuevas **fosfinas** [213, 214] que logran transformar los enlaces disulfuro en tiol en disolución acuosa (Fig. 81). La fosfina reacciona mediante ataque nucleófilo sobre uno de los átomos de azufre del enlace disulfuro, formando un ion fosfonio que es posteriormente hidrolizado para dar el correspondiente óxido de fosfina y el tiol.

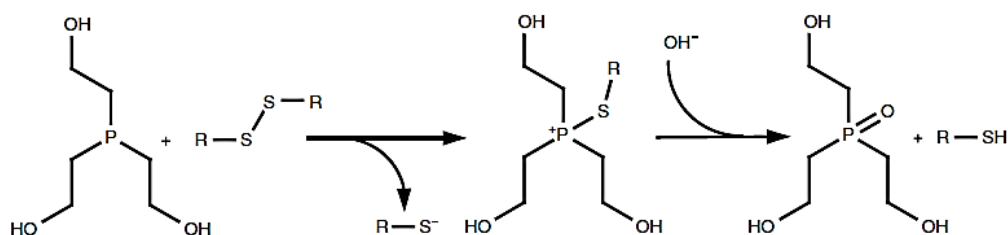


Fig.81. Mecanismo de reacción de reducción de enlaces disulfuro con tris-(2-hidroxi-etil) fosfina (THP) [215].

Se ha estudiado también la acción de **aleaciones de metales de transición** y sus derivados. En estos casos el caucho es hinchado en un disolvente orgánico y posteriormente tratado con el agente reductor, por ejemplo, polvo de Manganeseo. El **2-mercaptobenzotiazol (MBT)** [216], utilizado también como acelerante tipo, ha resultado efectivo como agente de recuperación para caucho proveniente de neumáticos usados.

Otros ejemplos de degradación química los encontramos en ensayos con **agentes oxidantes** ($H_2O_2/NaNO_2$) [217] uso de **medios ácidos** (Cr/H_2SO_4) [218] o incluso con **CO₂ supercrítico** [163].

El estudio de la química del azufre, ya sea en sus formas simples (R-SH) como múltiples (R-SS-R, R-S_x-R), involucra a otras ramas de la ciencia como la bioquímica [141, 210, 219], debido a la demanda de caracterización de compuestos biológicos con contenido de azufre, véase aminoácidos como la cisteína. Esto ha fomentado una amplia investigación en este campo y podemos encontrar numerosos métodos de reducción de enlaces sulfuro para dicho ámbito de estudio, y que muy posiblemente pudieran ser utilizados en la caracterización de muestras elastoméricas. Entre otros podemos mencionar las reacciones con borohidruro de sodio [220, 221] ($NaBH_4$), zinc metálico [222] y métodos de reducción electroquímica [223].

En la *tabla 12* se hace un pequeño resumen de los diferentes ataques químicos en función del agente degradante utilizado y la posición de ataque del entrecruzamiento.

Reactivo Químico	Posición de ataque en el entrecruzamiento	Referencias Bibliográficas
Trifenilfosfina	Enlaces polisulfuro a monosulfuro, y en menor medida los disulfuro	[194]
di-n-butil-fosfito de sodio	Enlaces di y polisulfuros	[107]
Propano-tiol / piperidina	Enlaces polisulfuros	[200]
Hexano-1-tiol	Enlaces di y polisulfuros	[201]
Ditiotreitól	Enlaces disulfuro en 2 grupos tiol	[211]
Hidruro de litio aluminio	Enlaces di y polisulfuros	[190, 192, 193]
Yoduro de metilo	Enlaces monosulfuro	[187]

Tabla.12. Resumen de ataques químicos en función del tipo de enlace atacado.

- **Reacciones tiol-eno, reacciones click.**

El concepto de *química click* fue introducido por primera vez por *Sharpless* [224] y su grupo de investigación en 2001. Describe una metodología sintética hecha a medida, donde se busca simplificar al máximo la producción, partiendo de la unión modular de complejos, con un destacado sentido biológico, por tomar los procesos de la naturaleza como fuente de su concepto.

Una de los tipos de reacción que engloba la *química click* (Fig. 82) son las reacciones de tiol-eno [225-227], que ya se conocían desde el año 1905 con los estudios de *Posner* [228] y han sido ampliamente estudiadas posteriormente en la química de polímeros [229, 230], *Posner* resaltaba la alta eficiencia de reacción entre los dobles enlaces reactivos C=C y el grupo tiol.

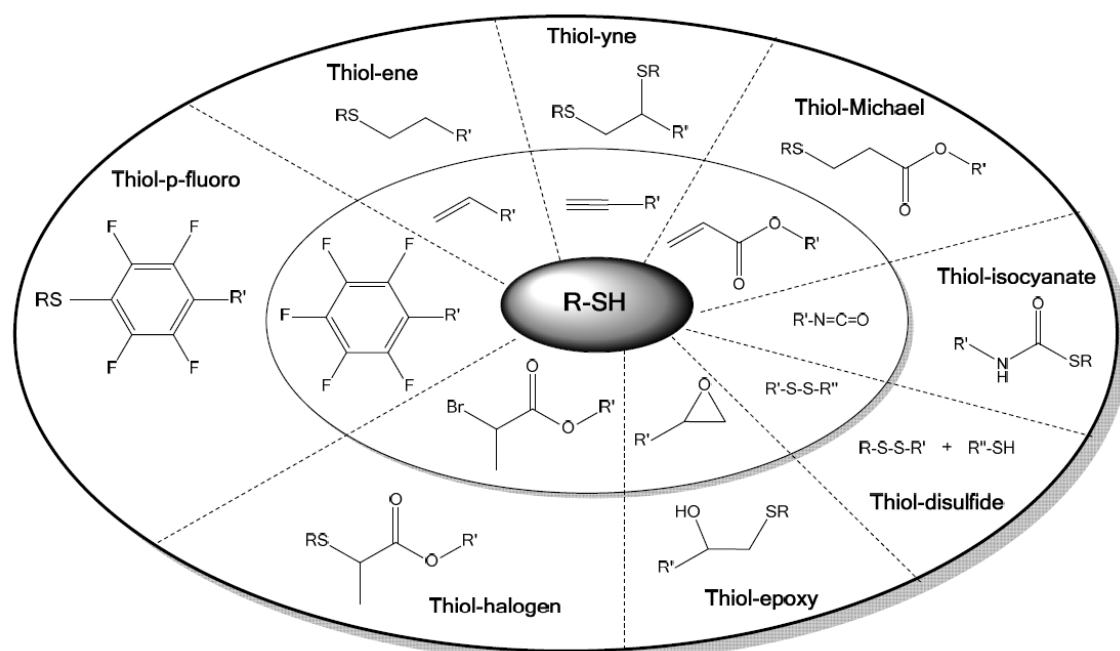


Fig.82. Ilustración esquemática de reacciones tiol-click [231].

La reacción del tiol-eno combina eficazmente los beneficios clásicos de las *reacciones click* (procesos simples, robustos, rápidos, de rendimientos cuantitativos, concentraciones reducidas de catalizador, insensibilidad al oxígeno y al agua, ausencia de disolventes o uso de disolventes benignos, y de único producto regioselectivo) con las ventajas de procesos fotoiniciados, que pueden ser activados a tiempos y localizaciones específicas, resultando en un método poderoso para la síntesis química y la fabricaciones de materiales [232].

En función del tipo de vía que seguirá el ataque al doble enlace podemos definir las siguientes reacciones:

- a) Vía radicalaria → Hidrotiolación del doble enlace en **presencia de un fotoiniciador y radiación**. En este caso se sigue un esquema típico de reacción de fotopolimerización, es decir, con etapas de iniciación, propagación y terminación [233] (Fig. 83).

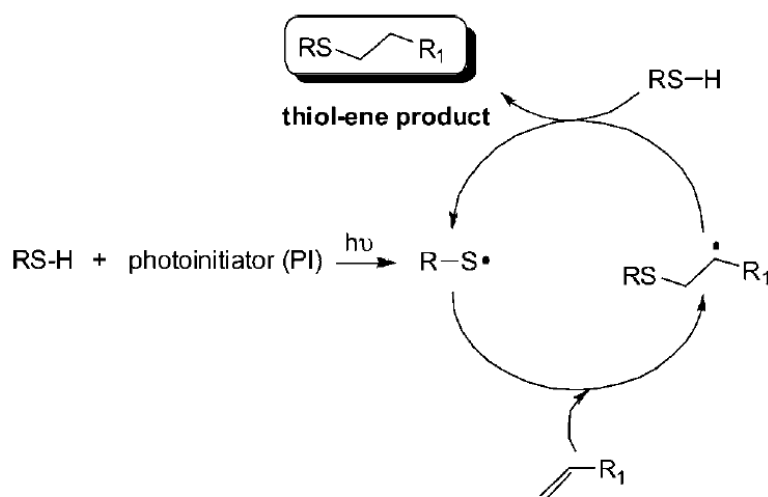


Fig.83. Esquema de hidrotiolación del doble enlace C=C en presencia de un fotoiniciador y radiación [234].

- b) Vía iónica → Hidrotiolación del doble enlace C=C con un **sustituyente electro aceptor** y formación del tiolato, (*Adición tiol-Michael* [235]. EWG: grupos ester, amino o cianuro) (Fig. 84).

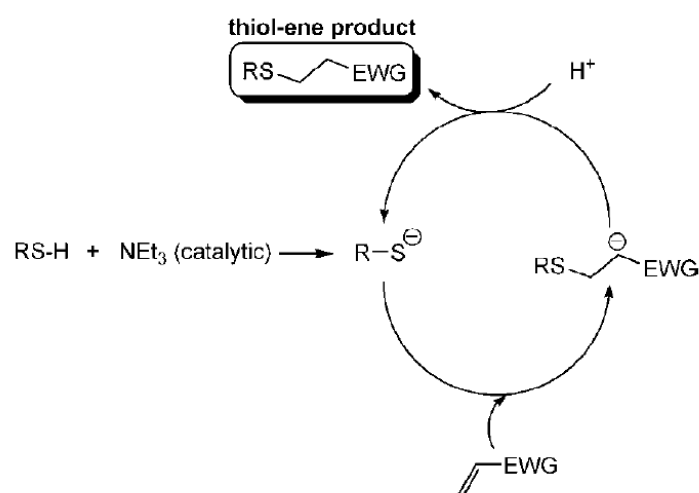


Fig.84. Esquema de mecanismo de reacción catalizada por base para una hidrotiolación de un doble enlace activado [234].

Como se ha descrito en el caso de estudio, las redes poliméricas no poseen grupos electro aceptores, ni se realizó ataque por radiación, por tanto, cabe pensar que los dobles enlaces quedaron inertes al ataque de los tioles utilizados en el ensayo. Esta información podrá ser contrastada en el posterior estudio por espectroscopía IR, donde se determina la intensidad de los picos correspondientes a las vibraciones de los enlaces C=C.

1.4.3.3. Procesos Biológicos

Se emplean microorganismos como bacterias y hongos para provocar la rotura de las cadenas elastoméricas y de esta forma conseguir la degradación del polímero [236]. Las condiciones medioambientales son las que rigen las vías de degradación, en presencia de oxígeno los microorganismos aeróbicos son los mayores responsables de la destrucción del material. Por el contrario, sin la presencia de este, serán los microorganismos anaeróbicos los encargados de transformar el polímero en biomasa microbiana, CO₂, CH₄ y H₂O (condiciones metanogénicas, es decir, anaeróbicas) o H₂S, CO₂ y H₂O bajo condiciones sulfogénicas [237].

La susceptibilidad microbiana de cauchos ha sido estudiada ampliamente por *Zyska* [238] y *Seal* [239]. El suelo es una rica fuente de microorganismos y del estudio de los mismos, se han aislado y cultiva en laboratorio para el estudio de la degradación, resultando ser las actinobacterias el único organismo capaz de descomponer considerablemente NR y reutilizarlo como fuente de carbón [236, 240].

El principal problema que posee este método de degradación es su lentitud, con tiempos de incubación de los cultivos que pueden alcanzar semanas o quizás meses. Además extrapolar el ensayo a veces resulta difícil, puesto que en el medio ambiente multitud de variables juegan parte del entorno (humedad, temperatura, acidez del medio, etc.), y no pueden ser abordadas en su totalidad en el laboratorio [241]. El uso de hongos presenta las mismas características de dificultad, como ilustra a modo de ejemplo el estudio de *Williams* donde consiguió tan sólo una reducción del 15% de peso molecular en muestras de NR pasados 70 días [242].

1.4.3.4. Procesos Combinados

1.4.3.4.1. Métodos Mecanoquímicos

A pesar que estos métodos combinados son análogos de los procesos termoquímicos y así ha sido representado con unas flechas en el organigrama de clasificación del inicio del tema, hemos querido separar ambos, para que quede representada la generación de radicales tanto por energía mecánica como térmica, además de hacer hincapié en la implicación de la disminución del tamaño de las partículas y la homogeneización de la mezcla que se crea con los procesos mecánicos y, por tanto, exige su presencia en las reacciones ahora comentadas.

Se ha demostrado que los cambios estructurales y físicos en las macromoléculas durante la masticación se deben a la degradación mecánica y oxidativa [243]. Estos procesos se refieren frecuentemente como masticación fría y caliente. *Mullins y Watson* [243], y *Bristow* [244] demostraron que la ruptura mecánica de la molécula polimérica es causada por una ruptura mecánica de enlaces primarios carbono-carbono en la cadena polimérica, produciéndose la formación de radicales poliméricos. Estos radicales son debidos a la escisión de aquellas cadenas poliméricas que su longitud excede de un valor crítico [245]. *Harmon y Jacobs* [246] han documentado experimentalmente la existencia de una longitud de cadena macromolecular crítica después de un largo período de masticación. Estos radicales se estabilizan mediante un aceptor de radicales libres tal como el oxígeno, cuando la masticación se lleva a cabo en aire o en una atmósfera de oxígeno.

La plastificación de las muestras puede mejorarse utilizando un acelerante del proceso de regeneración mientras se aplican fuerzas mecánicas al caucho en presencia de aire a temperatura ambiente. En general, a bajas temperaturas se utilizan de forma conjunta con el agente de regeneración un catalizador del proceso y un aceite de procesado. Los agentes típicos son mostrados en la *tabla 13*:

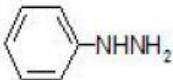
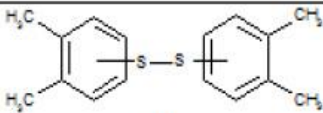
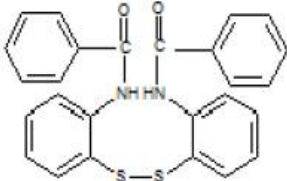
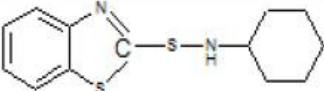
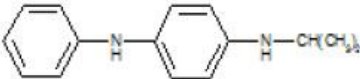
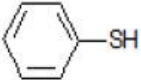
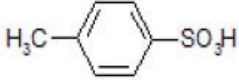
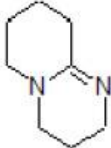
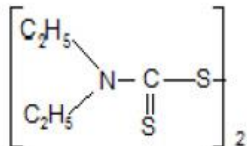
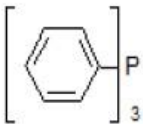
Chemical name	Reclaiming accelerator	Reclaiming catalyst
1) Peroxide-methyl halides	ROOR	Me_nX_m
2) Phenyl hydrazine-ferrous chloride (PH- $FeCl_2$)		$FeCl_2 \cdot 4H_2O$
3) Tributylamine-cuprous chloride (TBA- $CuCl$)	$(n-C_4H_9)_3N$	Cu_2Cl_2
4) Dixylyldisulfide		
5) 2,2'-Dibenzamido diphenyl disulfide		
6) N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide (CBS)		
7) N-isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamine (IPPD)		
8) Thiophenol-n-butylamine (TP-BA)		$n-BuNH_2$
9) Toluene sulfonic acid[-1,8-diazabicyclo 5.4.0]undec-7-ene (TS-DBU)		
10) Tetraethylthiuramdisulfide-triphenyl phosphine (TETD-TPP)		

Tabla.13. Agentes de recuperación utilizados en métodos mecanoquímicos [247].

1.4.3.4.2. Métodos termoquímicos

1.4.3.4.2.1. Degradación con peróxidos

El proceso descrito conlleva una degradación oxidativa, pero no ha sido clasificado dentro del grupo de métodos físicos (donde se describe la oxidación), por utilizar compuestos químicos

como los peróxidos y necesitar, además, de una cierta temperatura para que se escinda su enlace O-O y generar de esta manera el radical peróxido que realice el ataque de degradación.

El mecanismo de degradación oxidativa, que provoca la rotura de los entrecruzamientos en vulcanizados de caucho natural puede describe en la Fig. 85.

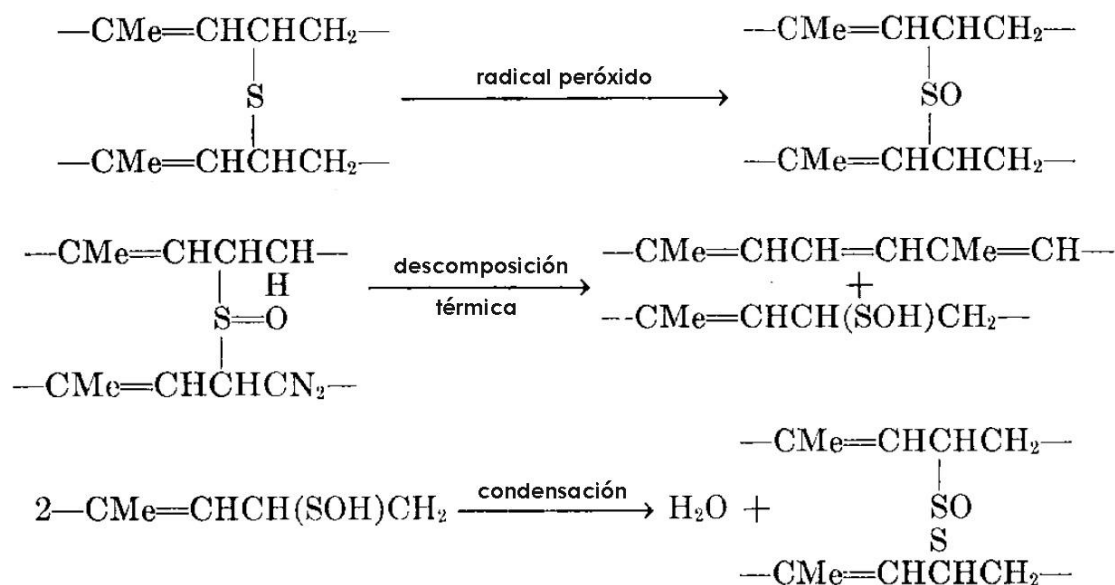


Fig.85. Mecanismo de envejecimiento oxidativo de entrecruzamientos formados por puentes sulfuro [169].

El proceso de degradación oxidativa involucra al azufre que conforma el entrecruzamiento oxidándose a su correspondiente sulfóxido, el cual se descompone con la consecuente rotura del enlace C-S, formando un ácido sulfónico y un trieno conjugado. El ácido sulfónico a su vez, condensa para dar agua y una molécula de tiosulfonato (R-SO⁺S⁻-R) que podría desproporcionar a una molécula de disulfuro y otra de tiosulfato.

Si el radical peróxido ataca el átomo de carbono adyacente al entrecruzamiento, en lugar del ataque al azufre de la Fig. 85, entonces, puede aparecer un nuevo proceso de rotura de la cadena mediante la formación de un hemitioacetal o oxiradical, según la Fig. 86.

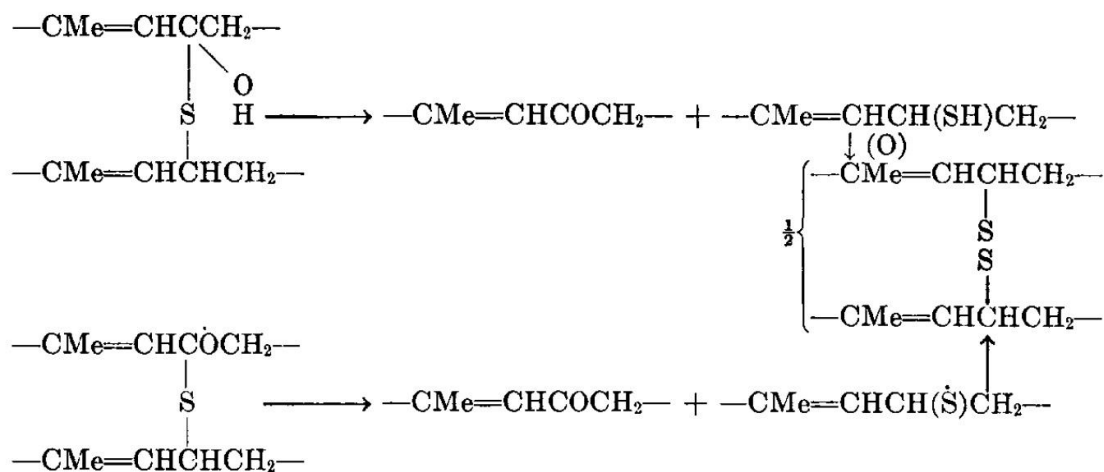


Fig.86. Mecanismo de degradación oxidativa por ataque al carbono adyacente al entrecruzamiento, vía hemitioacetal (superior) o oxiradical (inferior) [169].

Este mecanismo provoca tres consecuencias importantes: que los entrecruzamientos monosulfuro son reemplazados por entrecruzamientos disulfuro, que se forma un entrecruzamiento por cada dos que se rompen de la cadena elastomérica y que se introducen estructuras conjugadas como dienos y trienos en la cadena principal del elastómero [173].

1.4.3.4.2.2. Degradación con disulfuros

Los **disulfuros orgánicos y mercaptanos** son generalmente utilizados por la industria de reciclado de caucho como agentes químicos de regeneración o recuperación. De todos ellos, los más utilizados son los dialil disulfuro y los diaril disulfuro. Para determinar el mecanismo de reacción será un factor clave la temperatura de trabajo, puesto que definirá si se produce o no la escisión de la cadena elastomérica (enlaces C-C).

Watson y colaboradores [248] estudiaron a temperatura ambiente el proceso de masticación de una mezcla de caucho natural vulcanizado, donde se añadió una agente de regeneración marcado (disulfuro), para poder realizar el seguimiento de la reacción. De y colaboradores [61] por su parte, también estudiaron el uso de **dialil disulfuros** como agentes de recuperación de caucho natural y en ambos casos llegaron al mecanismo descrito en la Fig. 87. En él, se observa una rotura preferentemente de los enlaces C-S que conforman los entrecruzamientos, los radicales generados se combinan con los radicales disulfuro [216] provocando un aumento del peso molecular promedio, debido a la extensión de la cadena elastomérica.

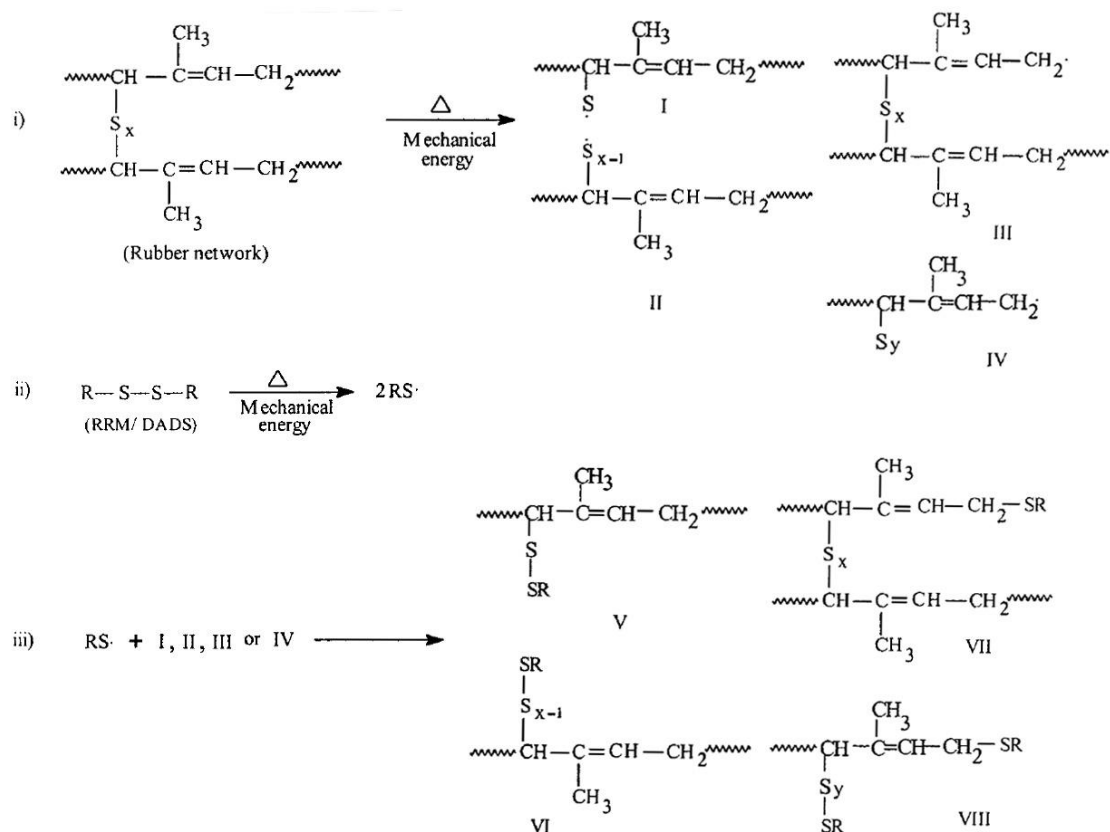


Fig.87. Esquema de acción mecánica más calor en una mezcla vulcanizada [62].

Por su parte *Adhikari* y colaboradores [202], consideraron a alta temperatura, la descomposición térmica del disulfuro y a su vez la escisión del enlace C- C de la cadena elastomérica (despolimerización) como se describe en la *Fig. 88*.

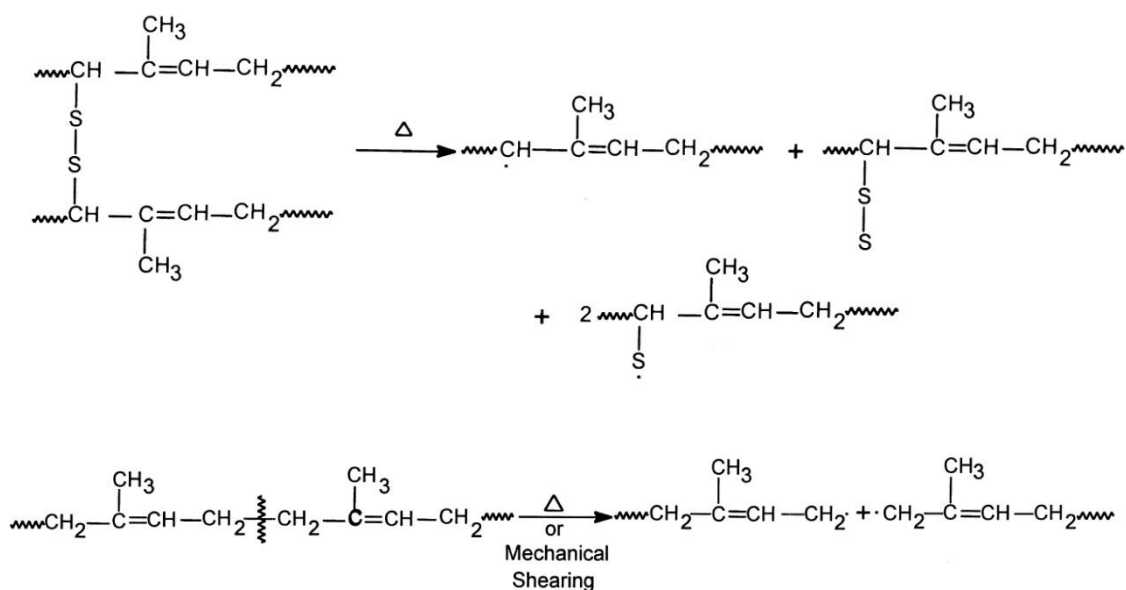


Fig.88. Mecanismos de escisión homolítica de enlaces S-S, C-S y C-C.

Esta mayor variedad de radicales genera superiores recombinaciones que en el mecanismo a temperatura ambiente, sin embargo, el autor teorizó con una posible eliminación de los radicales poliméricos por parte de los respectivos de azufre que evitaría dicho fenómeno [249].

Knorr [250] y *Rajan* y colaboradores [251] han mostrado la acción de **diaril disulfuros** (con difenil disulfuro) en residuos de caucho natural y sintético trabajando a temperaturas entre 150-180°C. Los radicales formados por la rotura homolítica del disulfuro (*Fig. 89*) son capaces de extraer un hidrógeno o adicionarse al doble enlace de la cadena principal del elastómero. La extracción del hidrógeno es relativamente fácil debido a que los hidrógenos alílicos se encuentran activados por los dobles enlaces. El radical sulfuro, por tanto, abstrae el hidrógeno alílico del de caucho natural vulcanizado para formar su correspondiente tiol (benzenotiol para este ejemplo) y un radical de la cadena elastomérica. Este radical puede ahora dar lugar a la rotura de la cadena principal y / o escisión del entrecruzamiento de azufre (en este caso polisulfuro).

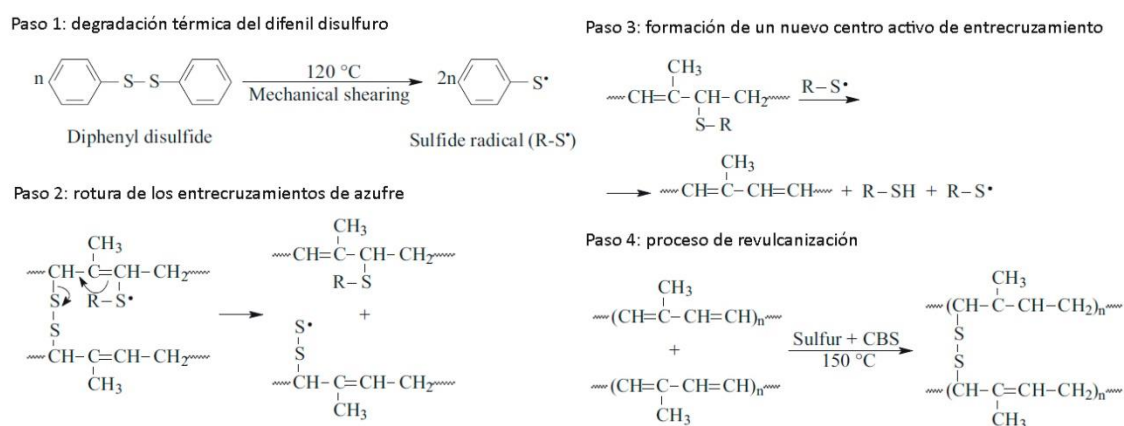


Fig.89. Reacción simplificada propuesta para la recuperación de caucho natural con difenil disulfuro [252].

1.4.3.4.2.3. Degradación con tioles

A pesar de que la química de tioles ha sido ampliamente comentada en este estudio, se ha definido este subapartado para tener en cuenta los posteriores estudios de degradación que se han realizado experimentalmente, como combinación de las técnicas térmicas y químicas. Los resultados experimentales de esta serie de ensayos serán comentados detenidamente en las secciones correspondientes al estudio de las muestras de NR y BR. En la *Fig. 90* se muestra a modo de ejemplo la reacción de un tiol con enlaces sulfídicos.

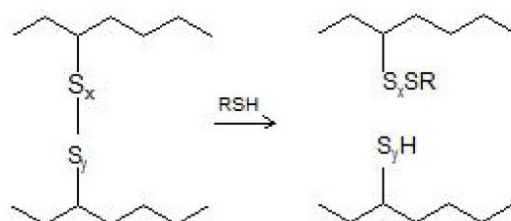


Fig.90. Reacción tipo con tiol frente a un entrecruzamiento sulfídico.

1.4.3.4.3. Métodos termomecánicos

Este método emplea las fuerzas de cizalla conjuntamente con el aumento de temperatura de la muestra, provocando el aumento de su plasticidad alcanzando una degradación térmica [253]. No se utilizan agentes químicos durante el proceso. La desventaja de este método es la extensa rotura de la cadena principal del elastómero, es decir no sólo se rompen los entrecruzamientos sino los enlaces C-C de la cadena principal. Esto deriva en una pérdida de las propiedades físicas, sobre todo cuando se utiliza el vulcanizado por sí mismo o como mezcla con caucho virgen. Se reportó una pérdida de las propiedades de un 1% por cada 1% de caucho reciclado añadido al material virgen [254].

Experimentalmente, se suele emplear un extrusor de doble husillo corrotante (flujo contra rotativo) como el de la *Fig. 91* para realizar la mezcla. Obteniéndose sobre el material una buena sinergia entre la energía térmica y las altas fuerzas de cizalla.

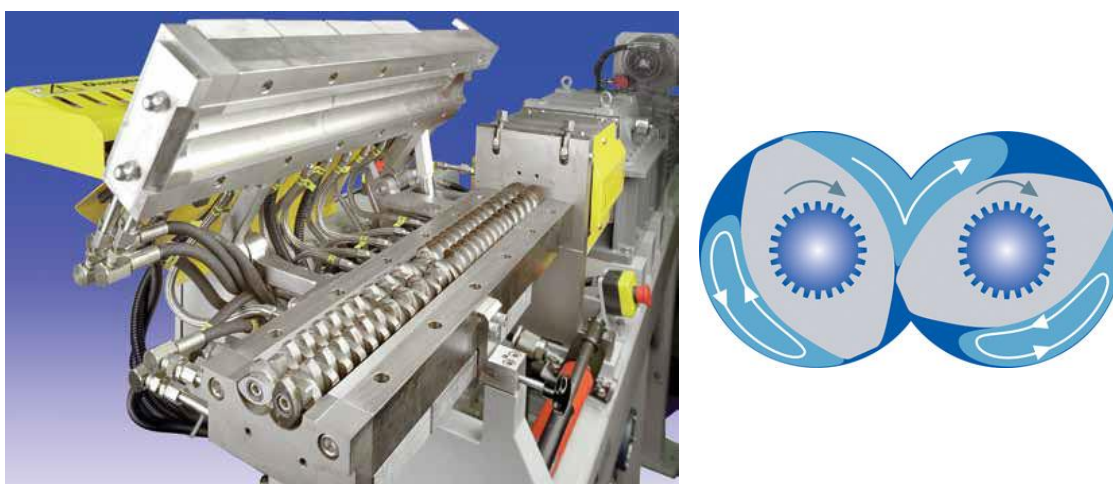


Fig.91. Extrusora de doble husillo corrotante (izda) y principio de funcionamiento de la extrusora (dcha).

A altas temperaturas, esta combinación de energías, se hace principalmente más efectiva sobre los entrecruzamientos de azufre debido a su menor energía elástica, como muestra la *Fig. 92*, por lo que, en principio, estas uniones podrían separarse de forma selectiva. Pero debido a las heterogeneidades térmicas que se dan dentro del material y las pequeñas diferencias entre las energías de enlace, el proceso en la práctica no es selectivo [255].

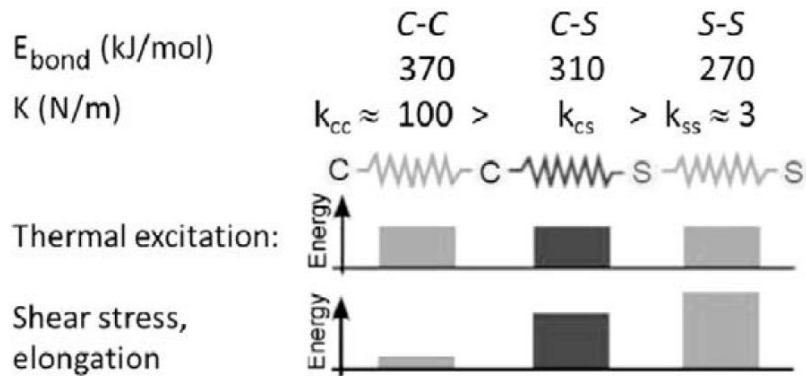


Fig.92. Reparto de energía entre los enlaces de la cadena principal y los entrecruzamientos durante una excitación térmica y mecánica [256].

1.5. Bibliografía

1. Hernández LG: **Ciencia y Tecnología de materiales poliméricos Vol II**: ICTP-CSIC; 2004.
2. Meyer K, Susich G, Valkó E: **The elastic properties of organic high polymers and their kinetic significance**. *Kolloid-Zeitschrift* 1932, **59**:208-216.
3. Mark JE, Erman B: **Rubberlike elasticity: a molecular primer**: Cambridge University Press; 2007.
4. Espada JB: **Desarrollo de nuevas formulaciones de látex de caucho natural libres de n-nitrosaminas, hipoalergénicas y ecológicas, y su caracterización por RMN de campo bajo**. Madrid: Universidad Complutense; 2015.
5. Blow C, Hepburn C: **Rubber Technology and Manufacture**, 2ª edn: Butterworth Scientific; 1982.
6. Beltrán M, Marcilla A: **Tecnología de polímeros**; 2012.
7. Malmierca AM: **Elastómeros iónicos con memoria de forma: estructura, dinámica y propiedades**. Universidad Complutense de Madrid; 2013.
8. Akiba M, Hashim A: **Vulcanization and crosslinking in elastomers**. *Progress in polymer science* 1997, **22**(3):475-521.
9. Coran A: **Vulcanization**. *Science and technology of rubber* 1994, **2**:339-385.
10. Wren W: **The chemistry of natural rubber production**. *Rubber Chemistry and Technology* 1961, **34**(2):378-412.
11. Caucho MdAEePy: **Módulo IV. Elastómeros (TEMAS V Y VI)**. In.: UIMP--CSIC; 2014.
12. Brydson JA: **Plastics based on styrene**. *Plastics Materials* 1982:386-422.
13. Brydson JA: **Rubbery materials and their compounds**: Elsevier Science Publishers Ltd; 1988.
14. Morton M: **Rubber technology**: Springer Science & Business Media; 2013.
15. Roland C: **Naval applications of elastomers**. *Rubber chemistry and technology* 2004, **77**(3):542-551.
16. Davies B: **Natural rubber—Its engineering characteristics**. *Materials & Design* 1986, **7**(2):68-74.
17. Marzocca A, Garraza AR, Sorichetti P, Mosca H: **Cure kinetics and swelling behaviour in polybutadiene rubber**. *Polymer Testing* 2010, **29**(4):477-482.
18. Rodger E: **Developments in Rubber Technology**, vol. I: Applied Science Publishers; 1979.
19. Royo J: **Manual de tecnología del caucho**, 2ª edn: Consorcio Nacional de Industriales del Caucho; 1989.
20. Janacek J: **Reactions of Polymers in Bulk. I. Influence of Fillers on the Degree of Crosslinking of Natural Rubber**. *Rubber Chemistry and Technology* 1962, **35**(3):563-571.
21. Janacek J: **Reactions of Polymers in Bulk. II. Influence of Crosslink Density on the Mechanical Deformation Properties of Filled Vulcanizates**. *Rubber Chemistry and Technology* 1962, **35**(3):572-580.
22. Treloar LRG: **The physics of rubber elasticity**: Oxford University Press, USA; 1975.
23. Strobl GR: **The physics of polymers**: Springer; 1997.
24. Cerveny S, Marzocca A: **Influencia de la relación azufre/acelerante en las propiedades dinámicas del nr vulcanizado**. *SMR* 1996, **20**.
25. Fernández Torres A: **Vulcanización de elastómeros con peróxidos orgánicos**. Universidad Complutense de Madrid; 2010.

26. González Hernández L, Rodríguez Díaz A, Valentín JL, Marcos-Fernández Á, Posadas P: **Entrecruzamiento convencional y eficiente del caucho natural**. *Revista del Caucho* 2006, **501**(20-27).
27. Coran AY: **Vulcanization: conventional and dynamic**. *Rubber Chemistry and Technology* 1995, **68**(3):351-375.
28. Rodríguez Garraza AL: **Estudio de la microestructura y su influencia en propiedades físicas del caucho polibutadieno y caucho poliisopreno reticulado con peróxido**. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires; 2015.
29. Krejsa M, Koenig J: **A review of sulfur crosslinking fundamentals for accelerated and unaccelerated vulcanization**. *Rubber chemistry and technology* 1993, **66**(3):376-410.
30. Zaper A, Koenig J: **Solid state carbon-13 NMR studies of vulcanized elastomers. II, sulfur vulcanization of natural rubber**. *Rubber chemistry and technology* 1987, **60**(2):252-277.
31. Gross D: **Decomposition of vulcanizates and identification by means of infrared spectrometry**. *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 1974, **27**(6):225-&.
32. Kapur R, Koenig J, Shelton J: **Raman spectral studies of 2-mercaptobenzothiazole accelerator systems**. *Rubber Chemistry and Technology* 1974, **47**(4):911-923.
33. Cornell S, Koenig J: **Raman spectra of polyisoprene rubbers**. *Rubber Chemistry and Technology* 1970, **43**(2):313-321.
34. Cornell S, Koenig J: **The Raman Spectra of Polybutadiene Rubbers**. *Rubber Chemistry and Technology* 1970, **43**(2):322-332.
35. Pausch JB, Lattimer RP, Meuzklaar HL: **A new look at direct compound analysis using pyrolysis mass spectrometry**. *Rubber chemistry and technology* 1983, **56**(5):1031-1044.
36. Bernal MdPP: **Vulcanización de cauchos insaturados con azufre**. Universidad Complutense de Madrid; 2010.
37. Goodyear C: **Charles guodyear**. In., vol. US3633 A; 1844.
38. Coleman MM, Shelton JR, Koenig JL: **Sulfur vulcanization of hydrocarbon diene elastomers**. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* 1974, **13**(3):154-166.
39. Heideman G, Datta RN, Noordermeer JW, van Baarle B: **Activators in accelerated sulfur vulcanization**. *Rubber chemistry and technology* 2004, **77**(3):512-541.
40. Roberts AD: **Natural rubber science and technology**: Oxford University Press; 1988.
41. Steudel R, Eckert B: **Solid sulfur allotropes sulfur allotropes**, vol. 230: Springer; 2003.
42. Krebs H: **The Mechanism of Accelerator Action**. *Rubber Chemistry and Technology* 1957, **30**(3):962-971.
43. Brydson JA: **Rubber chemistry**: Applied science publishers; 1978.
44. Erman B, Eirich FR, Mark JE: **Science and technology of rubber**: Academic Press; 1994.
45. Cheremisinoff NP: **Elastomer technology handbook**: CRC Press; 1993.
46. Garvey Jr B, Yochum D, Morschauser C: **Accelerator Compounding. Heat History and Compounding**. *Rubber Chemistry and Technology* 1953, **26**(4):919-934.
47. Oenslager G: **Organic accelerators**. *Industrial & Engineering Chemistry* 1933, **25**(2):232-237.
48. Trumbull HL: **Method of making spliced rubber sheets**. In., vol. US1899067 A; 1933.
49. Cummings A, Simmons H: **Some Observations with Ultra-Accelerators¹**. *Industrial & Engineering Chemistry* 1928, **20**(11):1173-1176.
50. Datta RN: **Rubber curing systems**, vol. 12: iSmithers Rapra Publishing; 2002.
51. Bandyopadhyay P, Banerjee S: **Sulfur vulcanization of natural rubber accelerated with 2 - mercaptobenzothiazole plus tetramethylthiuram disulfide**. *Journal of Applied Polymer Science* 1979, **23**(1):185-200.

52. Campbell D: **Structural characterization of vulcanizates. XII. Efficient vulcanization using a sulfenamide–thiuram disulfide accelerator system.** *Journal of Applied Polymer Science* 1971, **15**(11):2661-2666.
53. Giuliani B, McGill W: **Tetramethylthiuram disulfide and 2 - mercaptobenzothiazole as binary accelerators in sulfur vulcanization. II. Exchange reactions between the accelerators and their zinc salts in the absence of rubber.** *Journal of applied polymer science* 1995, **58**(6):1053-1061.
54. Lorenz O, Echte E: **The Vulcanization of Elastomers. 13. The Vulcanization of Natural Rubber with Sulfur in the Presence of Mercaptobenzothiazole. II.** *Rubber Chemistry and Technology* 1958, **31**(1):117-131.
55. Naunton W, Baird W, Bunbury H: **Delayed-Action Accelerators.** *Rubber Chemistry and Technology* 1934, **7**(3):417-425.
56. Erman B, Mark JE, Roland CM: **Science and technology of rubber:** Academic press; 2013.
57. Craine L, Raban M: **The chemistry of sulfenamides.** *Chemical Reviews* 1989, **89**(4):689-712.
58. Fukuda H, Tsurugi J: **The Chemistry of Vulcanization. X. Accelerating Mechanism of Sulfenamide Type Accelerators.** *Rubber Chemistry and Technology* 1962, **35**(2):491-497.
59. Scheele W, Kerrutt G: **Vulcanization of Elastomers. 39. Vulcanization of Natural and Synthetic Rubbers by Sulfur and Sulfenamides. II.** *Rubber Chemistry and Technology* 1965, **38**(1):176-188.
60. Medrano MC: **Novel vulcanising ingredients: towards greener rubber formulations.** Ramon Llul; 2012.
61. De D, Adhikari B, Maiti S: **Reclaiming of rubber by a renewable resource material. Part 1. Reclaiming of natural rubber vulcanizates.** *Journal of Polymer Materials* 1997, **14**(4):333-342.
62. De D, Maiti S, Adhikari B: **Reclaiming of rubber by a renewable resource material (RRM). II. Comparative evaluation of reclaiming process of NR vulcanizate by RRM and diallyl disulfide.** *Journal of applied polymer science* 1999, **73**(14):2951-2958.
63. Jana G, Das C: **Recycling natural rubber vulcanizates through mechanochemical devulcanization.** *Macromolecular research* 2005, **13**(1):30-38.
64. Dogadkin B, Beniska I: **The action of vulcanization activators.** *Rubber Chemistry and Technology* 1958, **31**(2):329-342.
65. Feldstein M, Orlovsky P, Dogadkin B: **The Role of Metal Oxides as Activators of Vulcanization.** *Rubber Chemistry and Technology* 1958, **31**(3):526-538.
66. Dick JS: **Rubber Technology: Compounding and Testing for Performance,** vol. Sulfur Cure System; 2001.
67. Gradwell M, McGill W: **Sulfur vulcanization of polyisoprene accelerated by benzothiazole derivatives. III. The reaction of 2 - bisbenzothiazole - 2, 2' - disulfide with sulfur and ZnO in polyisoprene.** *Journal of applied polymer science* 1996, **61**(7):1131-1136.
68. Armstrong RT, Little JR, Doak KW: **Chemistry of Sulfur-Olefin Reactions. Application to Vulcanization.** *Rubber Chemistry and Technology* 1944, **17**(4):788-801.
69. Coran A: **Vulcanization. Part V. The formation of crosslinks in the system: natural rubber-sulfur-MBT-zinc ion.** *Rubber Chemistry and Technology* 1964, **37**(3):679-688.
70. Coran A: **Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: A review of the achievements.** *Journal of applied polymer science* 2003, **87**(1):24-30.
71. Heideman G: **Reduced zinc oxide levels in sulphur vulcanisation of rubber compounds.** University of Twente; 2004.

72. Craig D: **Mechanism of formation of zinc dimethyldithiocarbamate (ZnDMDC) in tetramethylthiuramdisulfide (TMTD) vulcanization.** *Journal of Polymer Science* 1956, **20**(94):197-198.
73. Bateman L, Moore CG, Porter M: **Chemistry and physics of rubber-like substances.** 1963:449- 561.
74. Bevilacqua E: **Vulcanization with TMTD.** *Rubber Chemistry and Technology* 1959, **32**(3):721-738.
75. Manik S, Banerjee S: **Sulfenamide accelerated sulfur vulcanization of natural rubber in presence and absence of dicumyl peroxide.** *Rubber Chemistry and Technology* 1970, **43**(6):1311-1326.
76. Ghosh P, Patkar P, Katareand S, Caruthers JM, Delgass WN, Venkatasubramanian V: **A systematic framework for rational formulation and design of materials.** *Materials Design Approaches and Experience* 2001:321-332.
77. Lian Q, Li Y, Li K, Cheng J, Zhang J: **Insights into the Vulcanization Mechanism through a Simple and Facile Approach to the Sulfur Cleavage Behavior.** *Macromolecules* 2017.
78. Wolfe Jr JR: **The chemistry of sulfur curing. IV. Effects of organic accelerators on the reaction of cyclohexene with sulfur.** *Rubber Chemistry and Technology* 1968, **41**(5):1339-1347.
79. Shelton JR, McDonel E: **Investigation of radical and polar mechanisms in vulcanization reactions.** *Rubber Chemistry and Technology* 1960, **33**(2):342-356.
80. Hoover F: **Review of vulcanization chemistry.** *Rubber World* 1999, **220**(5):101-102.
81. Hoover F, Katritzky A, Lobanov V, Karelson M: **Insights into sulphur vulcanization from QSPR studies.** *Rubber Chemistry and Technology* 1999, **72**:318-333.
82. Morrison N, Porter M: **Temperature effects on the stability of intermediates and crosslinks in sulfur vulcanization.** *Rubber chemistry and technology* 1984, **57**(1):63-85.
83. Porter M: **The Chemistry of Sulfur Vulcanization of Natural Rubber.** *the Chemistry of Sulfides, Tobolsky, AV Ed, Interscience, New York* 1968:165-189.
84. Milligan B: **Vulcanization accelerator and activator complexes. 2. Chemistry of amine and zinc carboxylate complexes of zinc and cadmium benzothiazolyl mercaptides.** *Rubber Chemistry and Technology* 1966, **39**(4):1115-1125.
85. Ghosh P, Katare S, Patkar P, Caruthers JM, Venkatasubramanian V, Walker KA: **Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: from reaction mechanisms to a rational kinetic model.** *Rubber chemistry and technology* 2003, **76**(3):592-693.
86. Borros S, Agullo N: **Some contributions to the understanding of the accelerating system during natural rubber vulcanization-I. Behavior of sulfenamide.** *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 2000, **53**(3):131-136.
87. Coran A: **Vulcanization. Part VII. Kinetics of sulfur vulcanization of natural rubber in presence of delayed-action accelerators.** *Rubber Chemistry and Technology* 1965, **38**(1):1-14.
88. Porter M, Oae S: **Organic Chemistry of Sulfur.** *Plenum Press, New York* 1977.
89. Parks C, Parker D, Chapman D, Cox W: **Pendent Accelerator Groups in Rubber Vulcanizates.** *Rubber Chemistry and Technology* 1970, **43**(3):572-587.
90. Dogadkin B, Shershnev V: **The Interaction of Tetramethylthiuram Disulfide with Rubber and with Compounds Containing a Labile Hydrogen Atom.** *Rubber Chemistry and Technology* 1960, **33**(2):401-411.
91. Conover F: **Effect of Various Sulfur-Accelerator Ratios in Vulcanized Rubber.** *Rubber Chemistry and Technology* 1941, **14**(2):356-371.
92. Morell S: **The Rubber Technology and Manufacture:** C. M. Blow and C. Hepburn, Eds; 1982.

93. Nieuwenhuizen P, Reedijk J, Van Duin M, McGill W: **Thiuram-and dithiocarbamate-accelerated sulfur vulcanization from the chemist's perspective; methods, materials and mechanisms reviewed.** *Rubber chemistry and technology* 1997, **70**(3):368-429.
94. Oae S: **Organic Chemistry of Sulfur:** Springer US; 2012.
95. Joseph AM, George B, Madhusoodanan K, Alex R: **Current status of sulphur vulcanization and devulcanization chemistry: Process of vulcanization.** *Rubber Sci* 2015, **28**:82.
96. McSwkeeney G, Morrison N: **The thermal stability of monosulfidic crosslinks in natural rubber.** *Rubber Chemistry and Technology* 1983, **56**(2):337-343.
97. Schotman A, Van Haeren P, Weber A, Van Wijk F, Hofstraat J, Talma A, Steenberg A, Datta R: **Studies on a new antireversion agent for sulfur vulcanization of diene rubbers.** *Rubber chemistry and technology* 1996, **69**(5):727-741.
98. Nieuwenhuizen P, Van Veen J, Haasnoot J, Reedijk J: **Homogeneous zinc (II) catalysis in accelerated vulcanization IV. The mechanism of cross-link (de) sulfuration.** *Rubber chemistry and technology* 1999, **72**(1):43-54.
99. Datta R, Schotman A, Weber A, Van Wijk F, Van Haeren P, Hofstraat J, Talma A, Bovenkamp-Bouwman A: **Biscitraconimides as anti-reversion agents for diene rubbers: Spectroscopic studies on citraconimide-squalene adducts.** *Rubber chemistry and technology* 1997, **70**(1):129-145.
100. Kok C: **The effects of compounding variables on the reversion process in the sulphur vulcanization of natural rubber.** *European polymer journal* 1987, **23**(8):611-615.
101. Boonkerd K: **Effect of Efficiency of Sulfur Vulcanization on Properties of Gum and Black-filled Natural Rubber Vulcanizates.** University of Akron; 2006.
102. Valentin J, Posadas P, Fernandez-Torres A, Malmierca M, Gonzalez L, Chasse W, Saalwachter K: **Inhomogeneities and Chain Dynamics in Diene Rubbers Vulcanized with Different Cure Systems.** *Macromolecules* 2010, **43**(9):4210-4222.
103. Cooper W: **Copolymers of butadiene and unsaturated acids: crosslinking by metal oxides.** *Journal of Polymer Science* 1958, **28**(116):195-206.
104. Geyser M, McGill W: **Thiuram - accelerated sulfur vulcanization. III. The formation of crosslinks.** *Journal of applied polymer science* 1996, **60**(3):439-447.
105. Kruger F, McGill W: **A study of curative interactions in cis - 1, 4 - polyisoprene. IX. The role of ZnO in thiuram - based vulcanization systems.** *Journal of applied polymer science* 1992, **45**(5):749-753.
106. Rodger E: **Vulcanisation Systems.** *Developments in Rubber Technology* 1979, **1**:105-150.
107. Moore C, Trego B: **Structural characterization of vulcanizates. Part IV. Use of triphenylphosphine and sodium di - n - butyl phosphite to determine the structures of sulfur linkages in natural rubber, cis - 1, 4 - polyisoprene, and ethylene-propylene rubber vulcanizate networks.** *Journal of Applied Polymer Science* 1964, **8**(5):1957-1983.
108. Coleman M, Shelton J, Koenig J: **Raman and ESR spectroscopic studies of accelerator systems. II. Thermal degradation vulcanizing systems and its significance to vulcanization mechanisms.** *Rubber Chemistry and Technology* 1973, **46**(4):957-980.
109. Posadas P, Fernández A, Brasero J, Valentin J, Marcos A, Rodríguez A, González L: **Vulcanization of polybutadiene rubber with dipentamethylene thiuram tetrasulfide.** *Journal of applied polymer science* 2007, **106**(5):3481-3487.
110. Gradwell M, McGill W: **The thermal decomposition of sulfenamide accelerators.** *Journal of applied polymer science* 1994, **51**(1):169-176.

111. Trivette Jr C, Morita E, Young E: **2-Mercaptothiazole and Derivatives as Vulcanization Accelerators**. *Rubber Chemistry and Technology* 1962, **35**(5):1360-1429.
112. Gradwell M, Morgan B, McGill W: **Rate of formation of polysulfides of 2 - bisbenzothiazole - 2 - 2' - disulfide in the presence of sulfur and 2 - mercaptobenzothiazole**. *Journal of applied polymer science* 1995, **56**(12):1581-1588.
113. Van der Hoff B: **Crosslinking of polybutadiene induced by free radicals**. In: *Appl Polymer Symp: 1968*; 1968: 21.
114. Lala D, Rabek J: **The role of hydroperoxides in photo-oxidative degradation of cis-1, 4-polybutadiene**. *European Polymer Journal* 1981, **17**(1):7-14.
115. Kamath VR, Palys L: **Polyethylene Melt Flow Modification**. In: *RETEC Conference: 1990: Plastics Waste Management*, Paper No. 6; 1990: 1-7.
116. Harpell G, Walrod D: **Organic peroxides for cure of ethylene-propylene rubbers**. *Rubber Chemistry and Technology* 1973, **46**(4):1007-1018.
117. Bremner T, Rudin A: **Modification of high density polyethylene by reaction with dicumyl peroxide**. *Plastics and rubber processing and applications* 1990, **13**(1):61-66.
118. **Safety and Handling of Organic Peroxides: A Guide**. Prepared by the Organic Peroxide Producers Safety Division of The Society of the Plastic Industry. In.: Publication AS-109; 1999.
119. Bolland J, Orr W: **Thermal breakdown of rubber**. *Rubber Chemistry and Technology* 1946, **19**(2):277-282.
120. Cortyl-Lacau J: **Degradation of High Polymers. Scission Reactions in the Oxidation of GR-S in Solution I. Experimental Part**. *Rubber Chemistry and Technology* 1955, **28**(3):746-769.
121. Ravindran T, Nayar M, Francis DJ: **Production of hydroxyl - terminated liquid natural rubber—mechanism of photochemical depolymerization and hydroxylation**. *Journal of applied polymer science* 1988, **35**(5):1227-1239.
122. Emanuel NNM, Buchachenko AL: **Chemical physics of polymer degradation and stabilization**, vol. 1: VSP; 1987.
123. Sanchez J, Myers T: **Organic peroxides**. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 1996, **18**:230-310.
124. Gonzalez L, Rodriguez A, Marcos - Fernández A, Valentín J, Fernández - Torres A: **Effect of network heterogeneities on the physical properties of nitrile rubbers cured with dicumyl peroxide**. *Journal of applied polymer science* 2007, **103**(5):3377-3382.
125. Patterson DJ, Koenig JL: **Peroxide Cross-linked Natural Rubber and cis-Polybutadiene**. In.: ACS Publications; 1984.
126. Dluzneski PR: **Peroxide vulcanization of elastomers**. *Rubber chemistry and technology* 2001, **74**(3):451-492.
127. Ahmed S, Basfar A, Aziz MA: **Comparison of thermal stability of sulfur, peroxide and radiation cured NBR and SBR vulcanizates**. *Polymer degradation and stability* 2000, **67**(2):319-323.
128. Limited RT: **Rubberchem 2001: Crowne Plaza, Brussels, Belgium, 3rd-4th April 2001**: iSmithers Rapra Publishing; 2001.
129. González L: **Rodríguez A and Marcos-Fernández A**. *Recent Res Devel Polym Sci* 1998, **2**:485-508.
130. González L, Rodríguez A, Valentín J, Marcos-Fernández A, Posadas P: **Entrecruzamiento convencional y eficiente del caucho natural**. *Revista del Caucho nº* 2006, **501**:21.
131. Valentín J, Rodriguez A, Marcos - Fernández A, González L: **Dicumyl peroxide cross - linking of nitrile rubbers with different content in acrylonitrile**. *Journal of applied polymer science* 2005, **96**(1):1-5.

132. Greensmith H, Mullins L, Thomas A: **The Chemistry and Physics of Rubber like substances**: L.Batman, Applied; 1963.
133. Mullins L: **Relation between structure and properties “**. In: *Proc NRPR Jubilee Conf Cambridge: 1964*; 1964.
134. Mukhopadhyay R, Bhowmick AK, De SK: **Effect of vulcanization temperature and synergism of accelerators on the network and technical properties of efficiently vulcanized natural rubber mixes**. *Polymer* 1978, **19**(10):1176-1180.
135. Loo C: **High temperature vulcanization of elastomers: 3. Network structure of efficiently vulcanized natural rubber mixes**. *Polymer* 1974, **15**(11):729-737.
136. Lal J: **Effect of Crosslink Structure on Properties of Natural Rubber**. *Rubber Chemistry and Technology* 1970, **43**(3):664-686.
137. Tobolsky A, Lyons P: **Tensile strength of rubbers**. *Journal of Polymer Science Part A - 2: Polymer Physics* 1968, **6**(9):1561-1566.
138. Madan RL: **Organic Chemistry**: Tata McGraw-Hill Education.
139. Sorokina L, Vul'fson S, Kataeva L, Vereshchagin A, Kataev E, Vinokurova R: **Conformation of unsymmetrical diaryl disulfides**. *Russian Chemical Bulletin* 1977, **26**(10):2205-2207.
140. Voronkov MG, Deryagina EN: **Thermal reactions of thiyl radicals**. *Russian Chemical Reviews* 1990, **59**(8):778.
141. Koval' IV: **The chemistry of disulfides**. *Russian Chemical Reviews* 1994, **63**(9):735-750.
142. Gowariker VR, Viswanathan N, Sreedhar J: **Polymer science**: New Age International; 1986.
143. Weygand C, Hilgetag G: **Organisch-chemische Experimentierkunst, JA Barth, Leipzig (1964)**. *Google Scholar*.
144. Studebaker ML, Nabors LG: **Sulfur group analyses in natural rubber vulcanizates**. *Rubber chemistry and technology* 1959, **32**(4):941-961.
145. Yagupolskii L: **Aromatic and Heterocyclic Compounds with Fluorine-Containing Substituents**. *Naukova Dumka, Kiev* 1988, **320**.
146. Ellman GL: **Tissue sulfhydryl groups**. *Archives of biochemistry and biophysics* 1959, **82**(1):70-77.
147. Chen X, Zhou Y, Peng X, Yoon J: **Fluorescent and colorimetric probes for detection of thiols**. *Chemical Society Reviews* 2010, **39**(6):2120-2135.
148. Kleinman WA, Richie JP: **Determination of thiols and disulfides using high-performance liquid chromatography with electrochemical detection**. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications* 1995, **672**(1):73-80.
149. Winters RA, Zukowski J, Ercal N, Matthews RH, Spitz DR: **Analysis of glutathione, glutathione disulfide, cysteine, homocysteine, and other biological thiols by high-performance liquid chromatography following derivatization by n-(1-pyrenyl) maleimide**. *Analytical biochemistry* 1995, **227**(1):14-21.
150. Kuśmierk K, Chwatko G, Głowacki R, Kubalczyk P, Bald E: **Ultraviolet derivatization of low-molecular-mass thiols for high performance liquid chromatography and capillary electrophoresis analysis**. *Journal of Chromatography B* 2011, **879**(17):1290-1307.
151. Throne JL: **Effect of recycle on properties and profits: Algorithms**. *Advances in Polymer Technology* 1987, **7**(4):347-360.
152. Getah BEdP: **Natural Rubber Statistics**. In: Lembaga Getah Malaysia: Credible Rubber Pricing Systems (CRPS); 2016.
153. Association RM: **2015 U.S. Scrap Tire Management Summary**. In.; 2016.
154. Hardman HV, Hardman KV: **Method of making depolymerized rubber articles**. In.: Google Patents; 1944.

155. Nicholas PP: **The scission of polysulfide crosslinks in scrap rubber particles through phase transfer catalysis.** *Rubber Chemistry and Technology* 1982, **55**(5):1499-1515.
156. International A: **Glossary of Terms Relating to Rubber and Rubber-Like Materials.** In: *STP184.* American Society for Testing Materials; 1956.
157. Warner WC: **Methods of devulcanization.** *Rubber Chemistry and Technology* 1994, **67**(3):559-566.
158. Phadke A, Bhattacharya A, Chakraborty S, De S: **Studies of vulcanization of reclaimed rubber.** *Rubber chemistry and technology* 1983, **56**(4):726-736.
159. Phadke A, De S: **Use of cryoground reclaimed rubber in natural rubber.** *Conservation & recycling* 1986, **9**(3):271-280.
160. Fix S: **Microwave devulcanization of rubber.** *Elastomerics* 1980, **112**(6):38-40.
161. Tukachinsky A, Schworm D, Isayev A: **Devulcanization of waste tire rubber by powerful ultrasound.** *Rubber Chemistry and Technology* 1996, **69**(1):92-103.
162. Levin VY, Kim S, Isayev A, Massey J, Von Meerwall E: **Ultrasound devulcanization of sulfur vulcanized SBR: Crosslink density and molecular mobility.** *Rubber Chemistry and Technology* 1996, **69**(1):104-114.
163. Kojima M, Tosaka M, Ikeda Y: **Chemical recycling of sulfur-cured natural rubber using supercritical carbon dioxide.** *Green Chemistry* 2004, **6**(2):84-89.
164. Tsuchii A, Takeda K: **Rubber-degrading enzyme from a bacterial culture.** *Applied and environmental microbiology* 1990, **56**(1):269-274.
165. Tsuchii A: **Degradation of the Rubber in Truck Tires by a Strain of Nocardia.** *Biodegradation* 1997, **7**:405.
166. Kemp A, Straitiff W: **Structural Features of Buna-S. Relation to Physical Properties.** *Rubber Chemistry and Technology* 1945, **18**(1):41-61.
167. Amberlang J, Smith Jr G: **Behavior of Reclaiming Agents in Sulfur and Nonsulfur GR-S Vulcanizates.** *Rubber Chemistry and Technology* 1955, **28**(1):322-334.
168. De D, Das A, De D, Dey B, Debnath SC, Roy BC: **Reclaiming of ground rubber tire (GRT) by a novel reclaiming agent.** *European Polymer Journal* 2006, **42**(4):917-927.
169. Chaikumpollert O, Sae-Heng K, Wakisaka O, Mase A, Yamamoto Y, Kawahara S: **Low temperature degradation and characterization of natural rubber.** *Polymer degradation and stability* 2011, **96**(11):1989-1995.
170. Azura A, Thomas A: **Effect of Heat Ageing on Crosslinking Scission and Mechanical Properties. Elastomer and Components. Service Life Prediction—Progress and Challenges.** In.: Woodhead Publishing: Cambridge; 2006.
171. Stephen R, Jose S, Joseph K, Thomas S, Oommen Z: **Thermal stability and ageing properties of sulphur and gamma radiation vulcanized natural rubber (NR) and carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR) latices and their blends.** *Polymer degradation and stability* 2006, **91**(8):1717-1725.
172. Sirqueira AS, Soares BG: **Mercapto - modified copolymers in elastomer blends. IV. The compatibilization of natural rubber/EPDM blends.** *Journal of applied polymer science* 2002, **83**(13):2892-2900.
173. Colclough T, Cunneen J, Higgins G: **Oxidative aging of natural rubber vulcanizates. Part III. Crosslink scission in monosulfidic networks.** *Journal of Applied Polymer Science* 1968, **12**(2):295-307.
174. Cunneen J: **Oxidative aging of natural rubber.** *Rubber chemistry and technology* 1968, **41**(1):182-208.
175. Bolland J, Hughes H: **111. The primary thermal oxidation product of squalene.** *Journal of the Chemical Society (Resumed)* 1949:492-497.
176. Dick JS: **Rubber technology: compounding and testing for performance:** Carl Hanser Verlag GmbH Co KG; 2014.

177. Jiang DD, Levchik GF, Levchik SV, Wilkie CA: **Thermal decomposition of cross-linked polybutadiene and its copolymers.** *Polymer degradation and stability* 1999, **65**(3):387-394.
178. Cameron GG, Meyer JM, McWalter IT: **Thermal degradation of polystyrene. 3. A Reappraisal.** *Macromolecules* 1978, **11**(4):696-700.
179. Yun J, Isayev AI, Kim SH, Tapale M: **Comparative analysis of ultrasonically devulcanized unfilled SBR, NR, and EPDM rubbers.** *Journal of Applied Polymer Science* 2003, **88**(2):434-441.
180. Oh JS, Isayev A: **Continuous ultrasonic devulcanization of unfilled butadiene rubber.** *Journal of applied polymer science* 2004, **93**(3):1166-1174.
181. Tapale M, Isayev A: **Continuous ultrasonic devulcanization of unfilled NR vulcanizates.** *Journal of applied polymer science* 1998, **70**(10):2007-2019.
182. Huang K, Isayev AI: **Ultrasonic decrosslinking of crosslinked high-density polyethylene: effect of degree of crosslinking.** *RSC Advances* 2014, **4**(73):38877-38892.
183. Massey JL, Parr JC, Wagler TA, von Meerwall E, Hong CK, Isayev AI: **Ultrasound devulcanization of unfilled natural rubber networks, studied via component molecular mobility.** *Polymer international* 2007, **56**(7):860-869.
184. Scuracchio C, Waki D, Da Silva M: **Thermal analysis of ground tire rubber devulcanized by microwaves.** *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 2007, **87**(3):893-897.
185. Dogadkin B, Tarasova Z: **Thermal Decomposition of Vulcanized Structures of Deformed Vulcanizates Containing Various Accelerators.** *Rubber Chemistry and Technology* 1953, **26**(4):759-763.
186. Mullins L: **Determination of degree of crosslinking in natural rubber vulcanizates. Part I.** *Journal of Polymer Science* 1956, **19**(92):225-236.
187. Moore C, Watson W: **Determination of degree of crosslinking in natural rubber vulcanizates. Part II.** *Journal of Polymer Science* 1956, **19**(92):237-254.
188. Meyer KH, Hohenemser W: **Contribution à l'étude de la réaction de vulcanisation.** *Helvetica Chimica Acta* 1935, **18**(1):1061-1066.
189. Moore C: **The nature of the crosslinks in tetramethylthiuram disulfide-zinc oxide-natural rubber vulcanizates.** *Journal of Polymer Science* 1958, **32**(125):503-506.
190. Kiroski D, Sims J, Packham D, Gregory A: **The use of thiol-amine chemical probes in network characterisation of NBR vulcanizates.** *Kautschuk Gummi Kunststoffe* 1997, **50**(10):716-720.
191. Hilditch TP, Smiles S: **CXXXI.—The influence of mercuric iodide on the formation of sulphonium iodides.** *Journal of the Chemical Society, Transactions* 1907, **91**:1394-1399.
192. Bateman L, Glazebrook R, Moore C, Porter M, Ross G, Saville R: **The reaction of sulphur and sulphur compounds with olefinic substances. Part VIII. The reaction of sulphur with monoolefins.** *Journal of the Chemical Society (Resumed)* 1958:2838-2846.
193. Farmer E, Ford J, Lyons J: **The interaction of sulphur and sulphur compounds with olefinic substances. VII Low - temperature sulphuration of trialkylethylenes with hydrogen sulphide - sulphur dioxide, and with a sulphur - zinc dithiocarbamate system.** *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 1954, **4**(10):554-561.
194. Porter M, Saville B, Watson A: **Reduction by lithium aluminium hydride in the analysis of mixtures of alk (en) yl mono-, di-, and poly-sulphides.** *Journal of the Chemical Society (Resumed)* 1963:346-352.
195. Moore C, Trego B: **The reaction of triphenylphosphine with organic disulphides and polysulphides.** *Tetrahedron* 1962, **18**(2):205-218.

196. Moore C, Trego B: **Structural characterization of vulcanizates. Part II. Use of triphenylphosphine to determine the structures of sulfur linkages in unaccelerated natural rubber–sulfur vulcanizate networks.** *Journal of Applied Polymer Science* 1961, **5**(15):299-302.
197. Saville B, Watson A: **Structural characterization of sulfur-vulcanized rubber networks.** *Rubber chemistry and technology* 1967, **40**(1):100-148.
198. Jacobson HI, Harvey RG, Jensen EV: **The reaction of triethyl phosphite with a dialkyl disulfide.** *Journal of the American Chemical Society* 1955, **77**(22):6064-6065.
199. Poshkus AC, Herweh JE: **The reaction of neutral esters of trivalent phosphorus acids with inorganic acid chlorides. I. The reaction of trialkyl phosphites with sulfuryl chloride.** *Journal of the American Chemical Society* 1957, **79**(23):6127-6129.
200. Modrow H, Hormes J, Visel F, Zimmer R: **Monitoring thermal oxidation of sulfur crosslinks in SBR-elastomers by quantitative analysis of sulfur K-edge XANES-spectra.** *Rubber chemistry and technology* 2001, **74**(2):281-294.
201. Campbell D, Saville B: **Current principles and practices in elucidating structure in sulfur vulcanized elastomers.** In: *Proceeding of the international rubber conference Brighton, UK: 1967*; 1967: 1-14.
202. Adhikari B, De D, Maiti S: **Reclamation and recycling of waste rubber.** *Progress in polymer science* 2000, **25**(7):909-948.
203. Campbell D: **Structural characterization of vulcanizates part X. Thiol - disulfide interchange for cleaving disulfide crosslinks in natural rubber vulcanizates.** *Journal of Applied Polymer Science* 1969, **13**(6):1201-1214.
204. Gorin G, Doughty G, Gideon R: **Equilibria in thiol–disulphide interchanges. Part V. Reaction of some aminoethanethiols with 4, 4' -dithiobis (benzenesulphonic acid).** *Journal of the Chemical Society B: Physical Organic* 1967:729-736.
205. Deuri AS, Bhowmick AK: **Aging of EPDM rubber.** *Journal of Applied Polymer Science* 1987, **34**(6):2205-2222.
206. Singh R, Whitesides GM: **Thiol-disulfide interchange.** *S Patai, and Z Rappoport, Z(eds), Supplement S: The Chemistry of Sulphur-containing Functional Groups* 1993:633-658.
207. Gilbert HF: **Thiol/disulfide exchange equilibria and disulfidebond stability.** *Methods in enzymology* 1995, **251**:8-28.
208. Fernandes PA, Ramos MJ: **Theoretical insights into the mechanism for thiol/disulfide exchange.** *Chemistry—A European Journal* 2004, **10**(1):257-266.
209. Jensen KS, Hansen RE, Winther JR: **Kinetic and thermodynamic aspects of cellular thiol–disulfide redox regulation.** *Antioxidants & redox signaling* 2009, **11**(5):1047-1058.
210. Winther JR, Thorpe C: **Quantification of thiols and disulfides.** *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-General Subjects* 2014, **1840**(2):838-846.
211. Cluff E, Gladding E: **Relation of structure to properties in polyurethanes.** *Journal of Applied Polymer Science* 1960, **3**(9):290-295.
212. Strominger J: **Dithiothreitol, a new protective reagent for SH groups.** *J Am Chem Soc* 1964, **81**:3803.
213. Hansen RE, Winther JR: **An introduction to methods for analyzing thiols and disulfides: Reactions, reagents, and practical considerations.** *Analytical biochemistry* 2009, **394**(2):147-158.
214. Overman LE, O'Connor EM: **Nucleophilic cleavage of the sulfur-sulfur bond by phosphorus nucleophiles. IV. Kinetic study of the reduction of alkyl disulfides with triphenylphosphine and water.** *Journal of the American Chemical Society* 1976, **98**(3):771-775.

215. Cline DJ, Redding SE, Brohawn SG, Psathas JN, Schneider JP, Thorpe C: **New water-soluble phosphines as reductants of peptide and protein disulfide bonds: reactivity and membrane permeability.** *Biochemistry* 2004, **43**(48):15195-15203.
216. Okamoto H, Inagaki S, Onouchi Y, Furukawa J: **Reclamation of waste rubber vulcanizates. I. Reclamation of crushed tire scrap by the mechano-chemical procedure with accelerators.** *Nippon Gomu Kyokaishi* 1979, **52**(12):774-777.
217. Ibrahim S, Daik R, Abdullah I: **Functionalization of liquid natural rubber via oxidative degradation of natural rubber.** *Polymers* 2014, **6**(12):2928-2941.
218. Mitra S, Ghanbari-Siahkali A, Kingshott P, Rehmeier HK, Abildgaard H, Almdal K: **Chemical degradation of crosslinked ethylene-propylene-diene rubber in an acidic environment. Part I. Effect on accelerated sulphur crosslinks.** *Polymer degradation and stability* 2006, **91**(1):69-80.
219. Gyarmati B, Némethy Á, Szilágyi A: **Reversible disulphide formation in polymer networks: A versatile functional group from synthesis to applications.** *European Polymer Journal* 2013, **49**(6):1268-1286.
220. Singh R, Lamoureux GV, Lees WJ, Whitesides GM: **Reagents for rapid reduction of disulfide bonds.** *Methods in enzymology* 1995, **251**:167-173.
221. Hansen RE, Østergaard H, Nørgaard P, Winther JR: **Quantification of protein thiols and dithiols in the picomolar range using sodium borohydride and 4, 4' - dithiodipyridine.** *Analytical biochemistry* 2007, **363**(1):77-82.
222. Erlandsson M, Hällbrink M: **Metallic zinc reduction of disulfide bonds between cysteine residues in peptides and proteins.** *International Journal of Peptide Research and Therapeutics* 2005, **11**(4):261-265.
223. Kruusma J, Benham AM, Williams JG, Katakly R: **An introduction to thiol redox proteins in the endoplasmic reticulum and a review of current electrochemical methods of detection of thiols.** *Analyst* 2006, **131**(4):459-473.
224. Kolb HC, Finn M, Sharpless KB: **Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions.** *Angewandte Chemie International Edition* 2001, **40**(11):2004-2021.
225. Yu B, Chan JW, Hoyle CE, Lowe AB: **Sequential thiol - ene/thiol - ene and thiol - ene/thiol - yne reactions as a route to well - defined mono and bis end - functionalized poly (N - isopropylacrylamide).** *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2009, **47**(14):3544-3557.
226. Dondoni A: **The emergence of thiol-ene coupling as a click process for materials and bioorganic chemistry.** *Angewandte Chemie International Edition* 2008, **47**(47):8995-8997.
227. Gress A, Völkel A, Schlaad H: **Thio-click modification of poly [2-(3-butenyl)-2-oxazoline].** *Macromolecules* 2007, **40**(22):7928-7933.
228. Posner T: **Beiträge zur Kenntniss der ungesättigten Verbindungen. II. Ueber die Addition von Mercaptanen an ungesättigte Kohlenwasserstoffe.** *European Journal of Inorganic Chemistry* 1905, **38**(1):646-657.
229. Shin J, Matsushima H, Chan JW, Hoyle CE: **Segmented polythiourethane elastomers through sequential thiol-ene and thiol-isocyanate reactions.** *Macromolecules* 2009, **42**(9):3294-3301.
230. Carioscia JA, Stansbury JW, Bowman CN: **Evaluation and control of thiol-ene/thiol-epoxy hybrid networks.** *Polymer* 2007, **48**(6):1526-1532.
231. Porres CL: **Click and Click-type chemistries in castor and sunflower oil-based monomers and polymers.** Universitat Rovira i Virgili; 2013.
232. Hoyle CE, Bowman CN: **Thiol-ene click chemistry.** *Angewandte Chemie International Edition* 2010, **49**(9):1540-1573.

233. Hoyle CE, Lee TY, Roper T: **Thiol-enes: chemistry of the past with promise for the future.** *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 2004, **42**(21):5301-5338.
234. Lowe AB: **Thiol-ene “click” reactions and recent applications in polymer and materials synthesis.** *Polymer Chemistry* 2010, **1**(1):17-36.
235. Parker S, Reit R, Abitz H, Ellson G, Yang K, Lund B, Voit WE: **High - Tg Thiol - Click Thermoset Networks via the Thiol - Maleimide Michael Addition.** *Macromolecular rapid communications* 2016, **37**(13):1027-1032.
236. Tsuchii A, Suzuki T, Takeda K: **Microbial degradation of natural rubber vulcanizates.** *Applied and environmental microbiology* 1985, **50**(4):965-970.
237. GU J, Ford T, Mitton D, Mitchell R: **Microbiological degradation of polymeric materials.** *Uhlig's Corrosion Handbook* 2011, **51**:421.
238. Zyska B: **Microbial deterioration of rubber.** In: *Biodeterioration* 7. Springer; 1988: 535-552.
239. Seal K: **The biodeterioration and biodegradation of naturally occurring and synthetic plastic polymers.** In: *Biodeterior Abstr: 1988*; 1988: 295-317.
240. Heisey RM, Papadatos S: **Isolation of microorganisms able to metabolize purified natural rubber.** *Applied and environmental microbiology* 1995, **61**(8):3092-3097.
241. Shah AA, Hasan F, Shah Z, Kanwal N, Zeb S: **Biodegradation of natural and synthetic rubbers: a review.** *International Biodeterioration & Biodegradation* 2013, **83**:145-157.
242. Williams G: **The breakdown of rubber polymers by microorganisms.** *International biodeterioration bulletin* 1982, **18**(2):31-36.
243. Mullins L: **Determination of degree of crosslinking in natural rubber vulcanizates. Part IV. Stress - strain behavior at large extensions.** *Journal of Applied Polymer Science* 1959, **2**(6):257-263.
244. Bristow G: **The mastication of elastomers. Part III. The solution properties of masticated synthetic cis - polyisoprene.** *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* 1963, **1**(7):2261-2270.
245. Bueche F: **Mechanical degradation of high polymers.** *Journal of Applied Polymer Science* 1960, **4**(10):101-106.
246. Harmon D, Jacobs H: **Degradation of natural rubber during mill mastication.** *Journal of Applied Polymer Science* 1966, **10**(2):253-257.
247. Yamashita S: **Reclaimed rubber from rubber scrap.** *Int Polym Sci Technol* 1981, **8**(12):77-93.
248. Ayrey G, Moore C, Watson W: **Mastication. Part III. Chemical verification of the mechanical degradation mechanism of cold mastication.** *Journal of Polymer Science* 1956, **19**(91):1-15.
249. Bateman L: **Chemistry and physics of rubber-like substances.** 1963.
250. Knörr K: **Reclaim from natural and synthetic rubber scrap for technical rubber goods.** *Kautschuk und Gummi, Kunststoffe* 1994, **47**(1):54-57.
251. Rajan V, Dierkes W, Joseph R, Noordermeer J: **Recycling of NR based cured latex material reclaimed with 2, 2' - dibenzamidodiphenyldisulphide in a truck tire tread compound.** *Journal of applied polymer science* 2006, **102**(5):4194-4206.
252. Jana GK, Mahaling RN, Rath T, Kozłowska A, Kozłowski M, Das CK: **Mechano-chemical recycling of sulfur cured natural rubber.** *POLIMERY-WARSAW-* 2007, **52**(2):131.
253. Mouri M, Sato N, Okamoto H, Matsushita M, Fukumori K, Honda H, Nakashima K, Suzuki Y, Owaki M: **New continuous recycling technology for vulcanized rubbers.** *PAPERS-AMERICAN CHEMICAL SOCIETY DIVISION OF RUBBER CHEMISTRY* 1999.

254. Klingensmith W, Kelly K, Morris I, Nilol'skii V: **Properties of Synthetic Rubber" Devulcanized" Using a Rodan and Rokel Single Screw Devulcanizer.** *PAPERS-AMERICAN CHEMICAL SOCIETY DIVISION OF RUBBER CHEMISTRY* 1998.
255. Myhre M, Saiwari S, Dierkes W, Noordermeer J: **Rubber recycling: chemistry, processing, and applications.** *Rubber chemistry and technology* 2012, **85**(3):408-449.
256. Finazzi E, Gallo A, Lucci P: **Using a co-rotating twin screw extruder-use of a co-rotating twin screw extruder in the continuous process for production of rubber compounds.** *Rubber World* 2011, **243**(8):21-81.

MATERIALES Y

MÉTODOS



Capítulo 2 - ***Materiales y Métodos***

En este capítulo se presentan los materiales utilizados en esta tesis, la preparación de los compuestos y su posterior vulcanización. Asimismo, se describirán las diferentes técnicas experimentales que se han utilizado para caracterizar los compuestos, los correspondientes equipos utilizados en cada una de ellas y las condiciones de los ensayos realizados.

2.1. *Materiales de partida*

Para poder alcanzar al mayor grado de variabilidad en el estudio, se han formulado mezclas que representan los cinco sistemas de vulcanización más comunes en ciencia y tecnología de elastómeros: sistemas basados en azufre/acelerante (convencional, semieiciente y eficiente), donadores de azufre y peróxidos orgánicos.

Para la preparación de las muestras de estudio se ha utilizado caucho natural NR-CV60 suministrado por la *Standard Malaysian* y caucho de polibutadieno *Europrene® Neocis* BR 40 de alto contenido cis (98% en peso), suministrado por *Polimeri Europa*.

El entrecruzamiento de estas matrices se llevó a cabo empleando tetrasulfuro de dipentametileno tiuram (DPTT) suministrados por *Flexsys* (Bélgica) como donadores de azufre, peróxido de dicumilo (DCP) suministrado por *Flexsys*, N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS) de la empresa *Flexsys (Santocure®)* como acelerante y azufre grado caucho. El óxido de cinc se obtuvo de *Lanxess (zinkoyd aktiv)* y el ácido esteárico comercializado por *Sigma-Aldrich*.

Para la realización del ensayo de degradación química se han utilizado como reactivos 2-propanotiol al 98% de pureza, suministrado por *Acros Organics*, 1-hexanotiol al 96% de pureza, suministrado por *Acros Organics*, piperidina al 99% de *Sigma-Aldrich*, yoduro de metilo al 99% de *Sigma-Aldrich*, yoduro de etilo de la empresa *Acros Organics* y tolueno suministrado por *Sigma-Aldrich*.

2.2. *Procesado de las muestras*

El procesado de elastómeros incluye la preparación de mezclas, su transformación y vulcanización [1]. La Fig. 93 refleja el proceso habitual que se llevaría a cabo para obtener un artículo de caucho natural vulcanizado con azufre/acelerantes.



Fig.93. Proceso habitual de obtención de un artículo de caucho. Si el caucho utilizado es caucho natural se obtiene a partir del látex recogido del árbol *Hevea Brasiliensis*. Una vez coagulado y secado se obtienen las balas de caucho. El caucho se mezcla con otros ingredientes y se obtiene una mezcla cruda. Finalmente, se transforma en un artículo final con la forma deseada mediante el proceso de vulcanización [2].

2.2.1. Mezclado

El primer paso en el procesado del caucho es la mezcla y dispersión de los diferentes ingredientes, llevada a cabo en este trabajo en un **mezclador de cilindros abierto COMERIO ERCOLE S.P.A** del tipo MRP-M (Fig. 95), de acuerdo con la norma UNE 53522:1991. El proceso de mezcla se desarrolla con el fin de generar una buena dispersión de los componentes de la mezcla antes del proceso de vulcanización. Un mezclador de cilindros (Fig. 94) consiste en dos cilindros en paralelo que giran en sentido opuesto con una relación de fricción (debido a la diferencia de velocidad de giro) entre ambos.

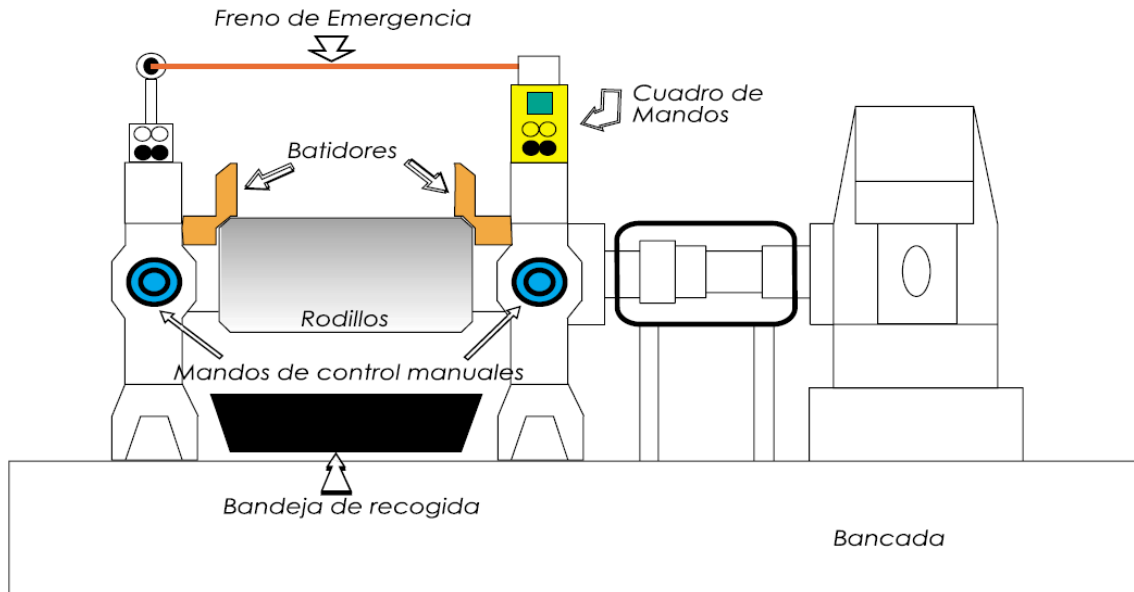


Fig.94. Esquema de mezclador de rodillos [3].

El proceso de preparación de mezclas consta de varias etapas. En la primera fase o **fase de incorporación**, lo primero que se realiza es la plastificación del caucho crudo, haciendo pasar el caucho varias veces entre los cilindros obteniendo una reducción y eliminación del nervio (masticación). A continuación, se forma una banda alrededor del cilindro delantero y se ajusta la separación entre cilindros. Con la banda formada, se puede añadir los aditivos en secuencia, empezando con los activadores, acelerantes y finalmente los agentes de vulcanización. El tiempo de mezclado fue similar para todas las muestras, puesto que la cizalla ejercida modifica (reduce) el peso molecular del polímero y podría afectar a su densidad de entrelazamientos [4].

A continuación, se realiza la **fase de homogenización** que consiste en dar una serie de cortes a la banda de caucho por ambos lados para obligar a mezclarse consigo misma. El número de cortes suele ser de 5 o 6, por ambos lados. Posteriormente, se corta la banda en toda la anchura del cilindro, se enrolla sobre sí misma y se introduce verticalmente entre los cilindros, que previamente se han cerrado, para obtener cizalla máxima y obtener una lámina muy fina que se vuelve a enrollar sobre sí misma. Esta operación se conoce como pases en punta y se repite seis veces. Se finaliza el proceso de mezclado sacando el compuesto de caucho laminado al espesor adecuado. Finalmente se almacenan refrigerados hasta su utilización.



Fig.95. Imágenes de mezclador de cilindros MRP-M., procesos de corte durante la mezcla para homogeneizar y resultado final de muestras previas de prueba sin vulcanizar.

Una vez obtenidas las mezclas crudas de caucho, éstas han sido transformadas en un artículo vulcanizado a través de moldeo por compresión.

2.2.2.Vulcanización de las muestras

El **moldeo** por compresión consiste en la introducción de la mezcla cruda en una cavidad de un molde metálico caliente que tiene la forma del producto final. Como consecuencia de la presión ejercida, la mezcla fluye por el molde, adoptando su forma. A continuación, se produce la vulcanización por efecto de la temperatura, obteniendo el producto final con la forma de la cavidad del molde.

Las muestras se vulcanizaron en una prensa hidráulica *Gumix* modelo TP 300/450/1 (*Fig. 96*), a 150 °C a sus correspondientes tiempos óptimos de vulcanización (t_{97} correspondiente al 97% de

conversión obtenida a partir de las curvas reométricas de vulcanización) empleando una presión de 200 Kg/cm².



Fig.96. Prensa hidráulica Gumix utilizada para la vulcanización de las muestras.

La prensa emplea un moldeo por compresión, con una triple desgasificación inicial para evitar la formación de burbujas de aire en las probetas. Dichas probetas se obtienen a través de moldes de acero preparados para la fabricación de muestras normalizadas (Fig. 97). Se realizaron placas de caucho (110x110 mm²) con espesor de 2 mm para ensayos mecánicos y los tratamientos térmicos y químicos, respectivamente, y probetas cilíndricas con diámetro de 29 mm y espesor 11 mm para los ensayos de resiliencia.

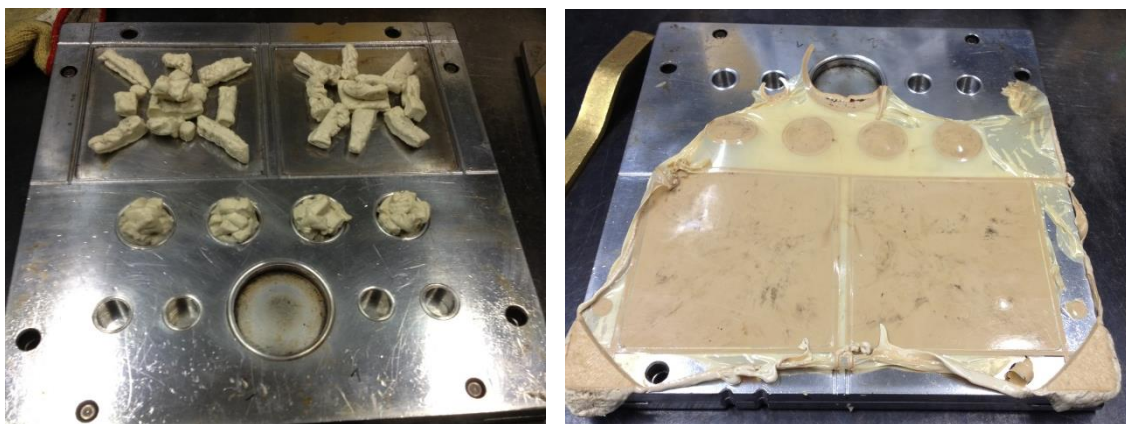


Fig.97. Molde para preparar las muestras. Vista del caucho antes (izda) y después de la vulcanización (dcha).

2.3. Caracterización. Técnicas experimentales

Las diferentes técnicas experimentales empleadas para la caracterización de las mezclas crudas y los cauchos vulcanizados se resumen en la Fig. 98.

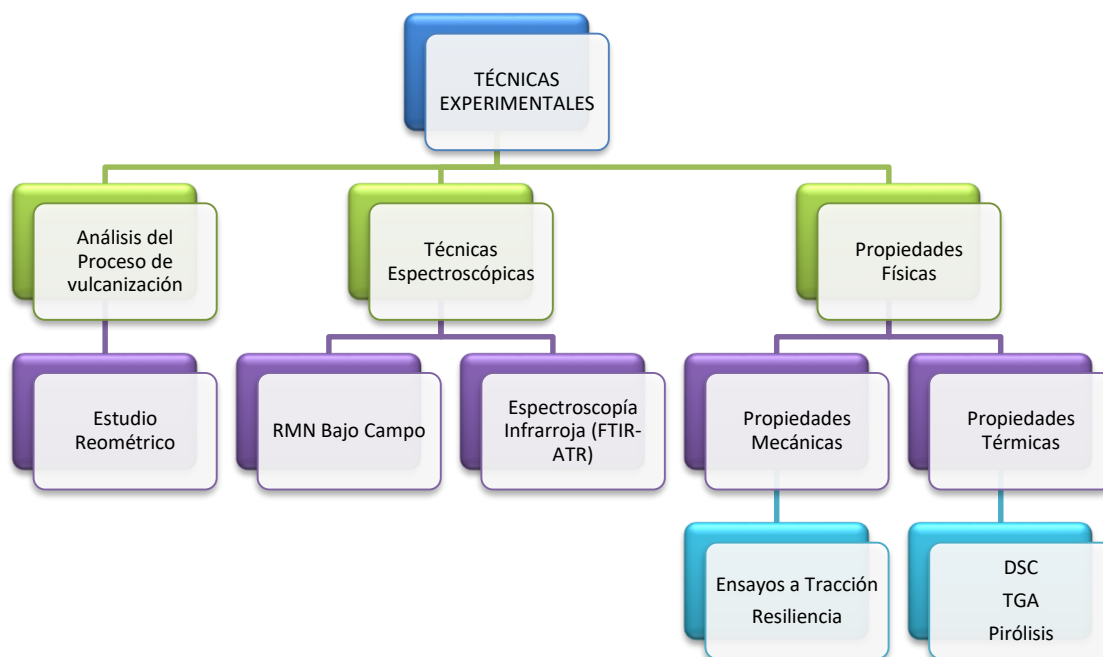


Fig.98. Tabla resumen de las técnicas utilizadas en este trabajo.

2.3.1. Análisis del proceso de vulcanización. Ensayo reométrico

La reacción de vulcanización puede ser monitorizada a partir de la **curva de vulcanización** [5] también llamado reograma, de dónde se pueden obtener los parámetros que caracterizan este proceso. Para ello se ha empleado un **reómetro oscilante (MDR) Monsanto modelo MDR 2000E de Alpha Technologies, UK** (UNE-ISO 2393:2013 [6]). En la Fig. 99 se esquematiza el principio del funcionamiento del reómetro. La muestra se coloca en la cámara termostataada, donde el plato inferior tiene un rotor libre que oscila con una determinada amplitud y frecuencia. Las oscilaciones se transfieren a través de la muestra al plato superior, donde se encuentra el sensor de par de fuerzas. El sistema permite la separación del par de fuerzas (S^*) en dos componentes: elástica (S') y viscosa (S'') en función del tiempo de reacción.

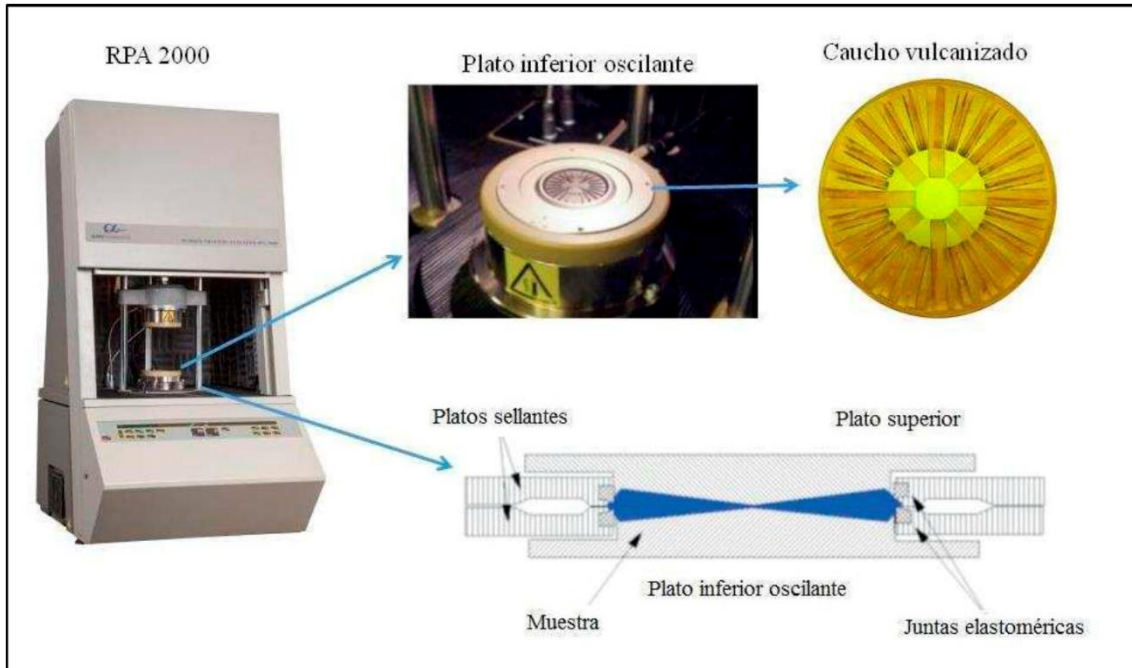


Fig.99. Reómetro Rubber Process Analyzer (RPA). En la Fig. se muestra el plato inferior oscilante, que posee unas hendiduras para posibilitar la aplicación de la fuerza de cizalla para que la muestra no resbale. El volumen de la cavidad donde se introduce el caucho es conocido y constante. Finalmente, se muestra un rodete de caucho vulcanizado, con la forma de los platos [7].

Los ensayos reométricos se realizaron empleando 4,5 g de compuesto para poder llenar la cámara del reómetro. El ángulo de oscilación fue de $0,5^\circ$ a una frecuencia de 1.667 Hz. En todas las muestras, la temperatura de vulcanización fue de 150°C .

En este tipo de ensayos, a medida que se entrecruza la muestra, se registra un incremento de la resistencia a la deformación, por lo que el par de fuerzas que debe ejercer el reómetro para mantener la deformación y la frecuencia constantes debe ser cada vez mayor. Se asume, por tanto, que la componente elástica del par de fuerzas es proporcional a la concentración de entrecruzamientos.

La curva de vulcanización se divide en tres etapas diferentes (Fig. 100). La primera etapa es el **periodo de inducción o prevulcanización**, también conocido como tiempo de seguridad (t_{s2}) o "scorch" [8-11]. Este parámetro es muy importante en la industria, ya que es el tiempo que se dispone para conformar la muestra antes de que comience la reacción de vulcanización. A continuación, se observa la **etapa de vulcanización**, donde la componente elástica del par de fuerzas S' aumenta a medida que se producen los entrecruzamientos que van a formar la red, de manera que, al aumentar el número de entrecruzamientos en la matriz de caucho, aumenta el par de fuerzas resultante. La pendiente de la curva en esta región indica la velocidad de

vulcanización, presentando mayor velocidad de vulcanización cuanto mayor sea la pendiente. Una vez se ha producido la reacción de entrecruzamientos, se llega a un valor máximo del par de fuerzas y el material entra en la **fase de post-vulcanización**. En esta última fase pueden aparecer 3 tipos de comportamientos: i) el par de fuerzas continúa aumentando (*caso A Fig. 100*); ii) el par se mantenga constante (*caso B*), alcanzado a un “plateau” que marca el fin de la reacción de vulcanización; y iii) el par de fuerzas disminuye (*caso C*) debido a la ruptura de enlaces con pérdida de propiedades mecánicas, lo que se denomina **reversión**.

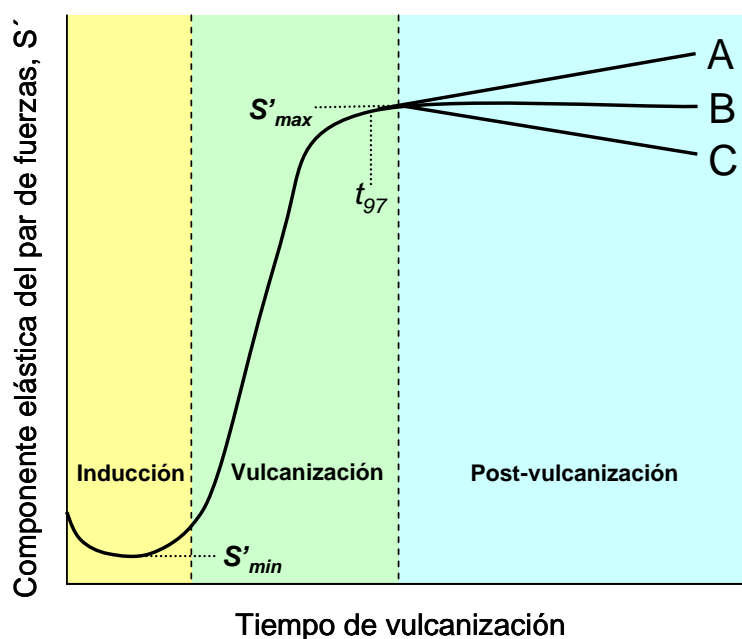


Fig.100. Curva de vulcanización típica de un caucho [2].

De esta curva se obtiene el torque mínimo, que se relaciona con la viscosidad del compuesto y las propiedades de procesado; la variación del torque o diferencia entre el par de fuerza máximo y el mínimo, el cual se encuentra relacionado con la proporción de nudos creados y por último el **tiempo óptimo de vulcanización** o t_{97} que se define como el tiempo necesario para alcanzar el 97% del torque máximo.

2.3.2. Técnicas Espectroscópicas

2.3.2.1. Espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de *Fourier* (FTIR) es una técnica en la que se analizan las vibraciones moleculares a través de la absorción de radiación infrarroja que presentan los diferentes grupos funcionales que posee una muestra. A cualquier temperatura

por encima del cero absoluto, las moléculas se caracterizan por tener frecuencias de rotación y vibración. La luz infrarroja se encuentra en el mismo rango de frecuencias que la molécula en vibración. Por tanto, al irradiar una molécula con luz infrarroja, ésta absorberá aquellas frecuencias de la luz que sean exactamente iguales a las frecuencias de sus movimientos rotacionales y vibracionales.

La luz no absorbida por la molécula se transmite desde la muestra a un detector y es analizado determinando qué frecuencias han sido absorbidas. La forma de la absorción infrarroja varía de una molécula a otra y se puede emplear como método sencillo de identificación, ya que cada molécula tiene un conjunto específico de vibraciones y genera un espectro característico, similar a una huella dactilar. Normalmente, en la caracterización de polímeros se trabaja en la zona del infrarrojo medio ($4000-600\text{ cm}^{-1}$) y con espectrómetros de transformada de *Fourier*, los cuales permiten la obtención de un espectro infrarrojo de la muestra en el dominio del tiempo, de tal forma que todas las frecuencias de luz son detectadas simultáneamente.

En el caso de los elastómeros, dada la dificultad que supone la obtención de películas transparentes que permitan pasar la radiación, habitualmente se emplea la técnica de Reflectancia Total Atenuada (**ATR**, de su denominación en inglés "*Attenuated Total Reflectance*"). En esta técnica, el rayo infrarrojo incide sobre un bloque trapezoidal de un material de alto índice de refracción, el cual refleja el rayo provocando que éste penetre unos pocos micrómetros en la muestra antes de dirigirse hacia el detector [12]. El material a analizar debe estar en contacto con el elemento de reflectancia y por ello, se utiliza un aplicador de presión sobre la muestra. Los espectros obtenidos mediante la técnica de ATR son comparativos a los obtenidos por espectroscopía infrarroja mediante transformada de *Fourier* (**FTIR**). Sin embargo, no es necesaria la manipulación de la muestra y es un ensayo no destructivo.

En este trabajo, se empleó un **espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer, modelo Spectrum One**, utilizando la técnica ATR (Reflexión Total Atenuada). Los análisis se efectuaron a temperatura ambiente, realizando 4 barridos entre 600 y 4000 cm^{-1} , con una velocidad de barrido (scan) de 4 cm s^{-1} y una resolución de 4 cm^{-1} . El análisis se efectuó en el modo de absorción, con el fin de realizar para cada una de las muestras una cuantificación de las intensidades con relación a un pico invariante. El ensayo toma como referencia la norma española UNE 53633:1991 [13] específica de cauchos (equivalente a la ISO 4650).

2.3.2.2. Resonancia Magnética Nuclear de Doble Coherencia Cuántica (DQ-RMN)

La caracterización de los principales factores que determinan la estructura de la red de entrecruzamientos en elastómeros, así como su evolución durante los diferentes procesos de degradación será realizada a través de experimentos de RMN de protón de doble coherencia cuántica (DQ-RMN). Estos experimentos se realizaron en un espectrómetro de bajo campo *Bruker mq 20 minispec* (Fig. 101) con un campo magnético aplicado de 0.5 T, correspondiente a la frecuencia de *Larmor* del protón, de aproximadamente, 20 MHz. El tiempo muerto característico del equipo es de 12 μ s, mientras que los pulsos de radiofrecuencia de 90 ° tienen una duración de 3 μ s. La temperatura de las muestras se ha controlado con un mecanismo de calentamiento BVT3000 a través de un flujo de aire.



Fig.101. Equipo de RMN Bruker mq20 minispec con un ejemplo de uno de los cilindros de vidrio cerrados a vacío que se introducen en el espectrómetro.

Los cauchos analizados mediante RMN se dispusieron en tubos de vidrio de 0.8 cm de diámetro, ocupando una altura aproximada de 0.5 cm en el fondo de las mismas para asegurar la medida de las muestras en la región del espectrómetro, donde el campo magnético es máximo y homogéneo. Las muestras se cerraron a vacío para minimizar la degradación de las mismas a través de la oxidación a altas temperaturas. Posteriormente, se colocaron en el espectrómetro a una altura determinada para asegurar la homogeneidad del campo magnético y se mantuvieron un tiempo mínimo previo a los experimentos de 5 minutos, para homogeneizar la temperatura en la muestra.

Inicialmente, el RMN de bajo campo de protón produce una magnetización en los espines nucleares de los protones de las muestras debido a la aplicación de un campo magnético constante. Por tanto, se necesita un tiempo mínimo (denominado en inglés “recycle delay”) para conseguir la máxima magnetización posible de los espines de los protones. En el caso de las muestras utilizadas en esta memoria, este tiempo es del orden de 1 segundo, aunque depende de la temperatura. Por tanto, es imprescindible realizar un experimento previo a toda medida (en inglés, este experimento se denomina “Saturation Recovery”), para obtener experimentalmente este tiempo de magnetización.

Para poder obtener información estructural se realizan experimentos de doble coherencia cuántica (DQ-RMN) utilizando la secuencia de pulsos de *Baum & Pines* [2] (Fig. 102), que consta de un bloque inicial de pulsos de radiofrecuencias para poder excitar coherencias cuánticas múltiples y otro bloque para la reconversión a señales observables que serán medidas gracias al pulso de detección. Esta secuencia de pulsos permite obtener la intensidad de doble coherencia cuántica y la intensidad de referencia, cuyo análisis hace posible la obtención de la constante de acoplamiento dipolar, D_{res} , y su distribución, así como la fracción de protones no acoplados dipolarmente, que se relaciona con tres de los factores más importantes que definen la estructura de la red en elastómeros como la densidad de entrecruzamientos y su distribución espacial y la fracción de defectos elásticamente inactiva, respectivamente.

La utilización de esta aproximación experimental es uno de los puntos diferenciadores de esta tesis, por el carácter tanto novedoso como funcional de su caracterización. Por tanto, se ha decidido ampliar en mayor detalle la descripción teórica de su metodología y describir de forma ampliada en el *Capítulo 3*.

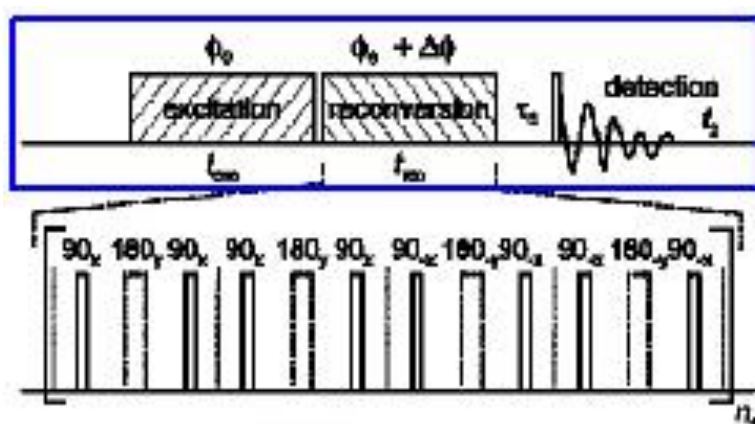


Fig.102. Secuencias de pulsos utilizadas en la RMN de bajo campo de protón [2](modelo Baum & Pines).

2.3.3. Técnicas de análisis térmico

2.3.3.1. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC, por sus siglas en inglés, “Differential Scanning Calorimetry”) mide las diferencias entre la cantidad de calor absorbido o desprendido, de una muestra objeto de estudio y una referencia inerte, cuando ambas se someten a un calentamiento o enfriamiento, generalmente a velocidad constante y mediante un programa de temperatura controlado. Esta técnica permite estudiar fenómenos exotérmicos y endotérmicos en polímeros [14] asociados a cambios físicos o químicos de una sustancia y es capaz de diferenciar algunas de las transiciones térmicas más importantes, como la transición vítrea, cristalización o fusión.

El registro consiste en la representación (termograma), en función del tiempo, de la diferencia de energía que es necesaria suministrar a la muestra problema y la de referencia para mantenerlas a la misma temperatura. Esta diferencia de energía es equivalente a la energía térmica absorbida o disipada en el curso de una transición o reacción por parte del material considerado, obteniéndose máximos o mínimos, en función de si se trata de un proceso exotérmico o endotérmico [15].

En este trabajo se empleó un calorímetro diferencial de barrido *Mettler-Toledo modelo DSC 822^e* (Fig. 103), empleando como gas de purga nitrógeno a un caudal de 30 ml/min y a una velocidad de calentamiento de 30°C/min.



Fig.103. DSC Sistema STAR^e de METTLER TOLEDO Modelo DSC822^e (Izda). Detalle de la zona de calefacción y recepción de los crisoles (Dcha).

El intervalo de temperaturas utilizado en el equipo oscila desde -90°C hasta 50°C . La calibración de la temperatura y del flujo de calor se llevó a cabo empleando muestras estándar de n-octano ($T_m = -56.76^{\circ}\text{C}$; $AH = 182 \text{ J/g}$). La masa aproximada de las muestras es de 20 mg y fueron encapsuladas en porta muestras de aluminio abierto, determinándose la temperatura de transición vítrea (T_g) de los diferentes compuestos antes y después del tratamiento de envejecimiento y degradación (Norma UNE-EN ISO 11357-1:2010).

2.3.3.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico es una de las técnicas más utilizadas para estudiar las reacciones primarias de descomposición de polímeros y otros materiales ya que estas reacciones son características de cada tipo de polímero y su estabilidad térmica.

Con esta técnica se puede determinar el cambio de masa (pérdida o ganancia) en la muestra, como función de la temperatura o del tiempo. La curva resultante proporciona información relativa a la estabilidad térmica y composición de la muestra inicial, a la estabilidad térmica y composición de cualquiera de los compuestos intermedios que se pudieran formar, y a la composición del residuo (si queda). Para obtener resultados útiles mediante el uso de esta técnica, la muestra debe producir productos volátiles, los cuales pueden ser formados mediante procesos físicos o químicos.

La forma de representar la termogravimetría puede ser de manera convencional, o un termograma diferencial, donde se representa la variación de la masa, es decir la ecuación derivada.

En este trabajo se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) para determinar en lo posible, la existencia de diferencias en la degradación de las distintas muestras con una termobalanza de brazo compensado *TGA Mettler-Toledo SDTA 851e /LF/1100* (Fig. 104), siguiendo la norma UNE-EN ISO 11358-1:2015 [16].

El procedimiento a seguir está dividido en dos tramos diferenciados: i) desde 50°C hasta 625°C con una velocidad de calentamiento de $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ bajo un flujo de N_2 de $30 \text{ ml}/\text{min}$ y ii) de 625°C hasta los 1000°C con una velocidad de calentamiento de $30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ pero bajo un flujo de O_2 de $50 \text{ ml}/\text{min}$.

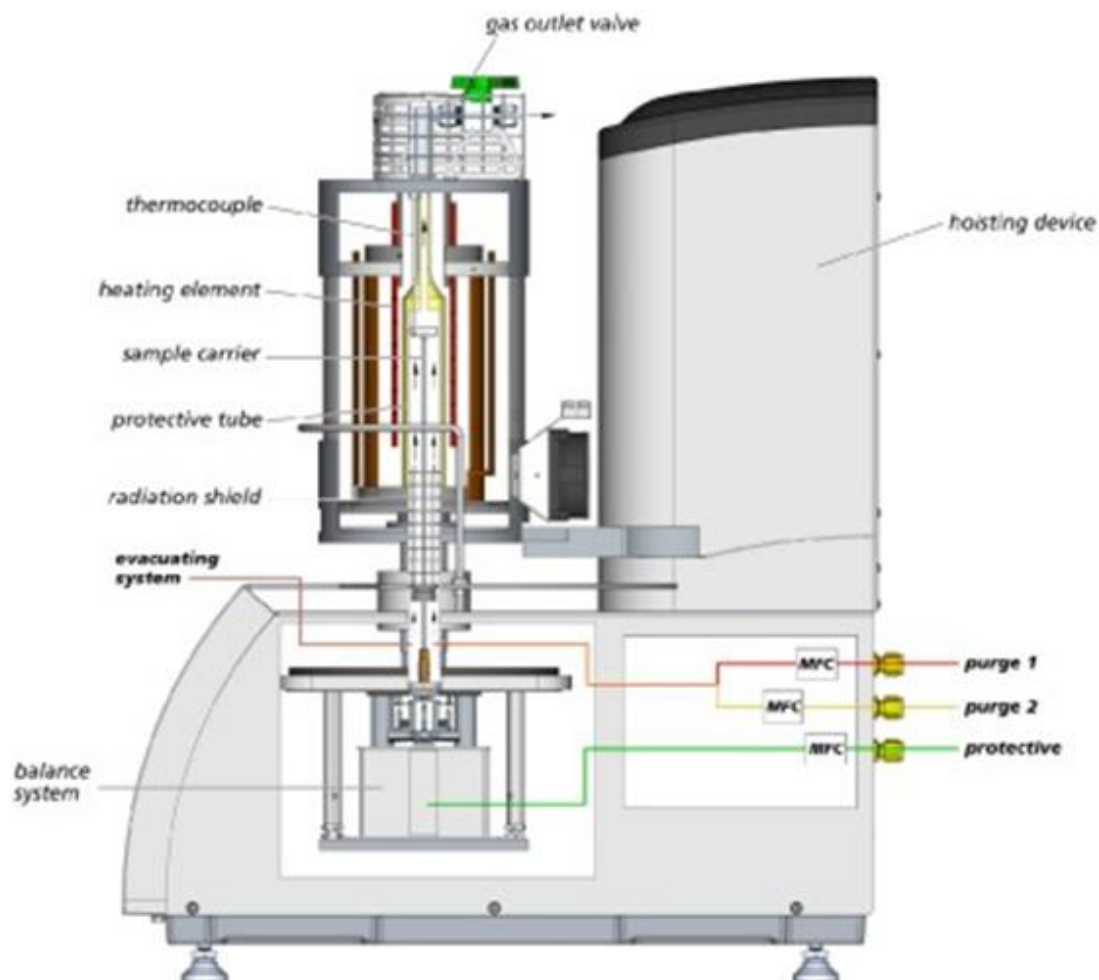


Fig.104. Esquema de un equipo de ensayo termogravimétrico.

Se tara la posición donde va a ir el crisol de recepción del material vacío. Una vez tarado, se introduce la muestra y se obtiene el peso inicial de la muestra. Tras esta medida, comienza a actuar el programa según la curva térmica seleccionada. El proceso dura alrededor de 35 - 40 minutos.

El aumento de temperatura por calentamiento de la muestra produce, en primer lugar, una pérdida de productos volátiles, como disolventes de bajo punto de ebullición, agua adsorbida o gases adsorbidos en la muestra. En esta zona se purga con nitrógeno (atmósfera inerte). A temperaturas superiores, se observa la pérdida de componentes de bajo peso molecular, como pueden ser productos de descomposición a baja temperatura, aditivos y/o **plastificantes** (hasta 300°C).

Desde 300°C hasta 600°C, se produce la degradación térmica del **polímero**, alcanzándose su carbonización si la temperatura se eleva suficientemente. Dicha carbonización conduce a unas

cenizas de carbón y restos inorgánicos (dependiendo de los ingredientes que contenga la muestra). A partir de 600°C, un sistema automatizado cambia el gas reactivo, para que pase la corriente de oxígeno (atmósfera oxidante). Esta etapa elimina los compuestos carbonosos, quedando al final un residuo correspondiente a los compuestos inorgánicos de mayor temperatura de degradación.

Los componentes esenciales del equipo de análisis termogravimétrico, denominada termobalanza de brazo compensado, son una balanza registradora, un horno, un programador de temperatura, un crisol donde se coloca la muestra y un circuito que permite controlar la atmósfera (Fig. 105). Las diferencias con la termobalanza de brazo suspendido [15] son una mayor fiabilidad de la pesada y mayor robustez frente a desajustes en la calibración.

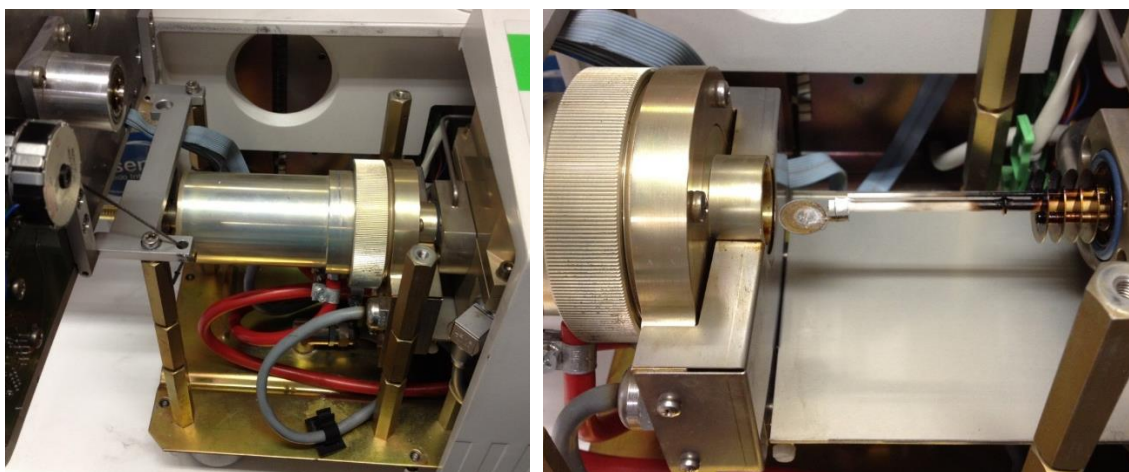


Fig.105. Detalle del horno (izda) y la termobalanza de brazo compensado (dcha).

2.3.3.3. Pirólisis y Determinación del % de azufre por IR

La pirólisis es un método degradativo adecuado para el estudio de las sustancias orgánicas de elevado peso molecular [17]. Se basa en el calentamiento de la muestra a alta temperatura hasta alcanzar su máxima descomposición térmica. De esta manera se rompen las macromoléculas en constituyentes más pequeños que pueden identificarse mediante el estudio de sus espectros de masas, por el tiempo de retención tras la inyección de patrones en un cromatógrafo de gases o por un detector de espectroscopía IR. La pirólisis tiene la ventaja de romper fácilmente enlaces tipo éster, éter y uniones C-C. Además, se emplea muy poca muestra y no requiere pretratamientos químicos de la muestra original.

El análisis de azufre se realiza con vistas a determinar:

- El azufre total.
- El azufre contenido en grupos específicos, por ejemplo, tioles (mercaptanos).
- Compuestos de azufre individuales.
- Los grupos específicos de compuestos de azufre.

Para este ensayo se ha empleado el procedimiento correspondiente con el método A de la norma ASTM D 4239 - 14e2 [18] y como referencia a la norma ISO-19579 [19] "Solid mineral fuels – Determination of sulfur by IR spectrometry". Para el análisis del azufre de las muestras, se introducen en pequeñas cubetas de cerámica (*Fig. 106*) en un horno tubular, a una temperatura de trabajo entre 600 y 1450 °C y en presencia de oxígeno. Durante la combustión, el azufre y los compuestos de azufre de la muestra se descomponen y oxidan casi exclusivamente como SO₂ [20]. La humedad y partículas se eliminan del gas mediante un filtro y la corriente de gas pasa a través de una celda en la cual se mide el SO₂, mediante un detector de absorción infrarroja (IR) [21]. El SO₂ absorbe la energía IR a una longitud de onda conocida dentro del espectro infrarrojo, evitándose que llegue al detector IR otras energías que no se corresponde con la propia del SO₂ mediante un filtro de longitud de onda. De esta forma, la absorción de energía IR puede ser atribuida exclusivamente al SO₂, cuya concentración es proporcional al cambio de energía en el detector. La celda de IR se utiliza como cámara de referencia y medida.

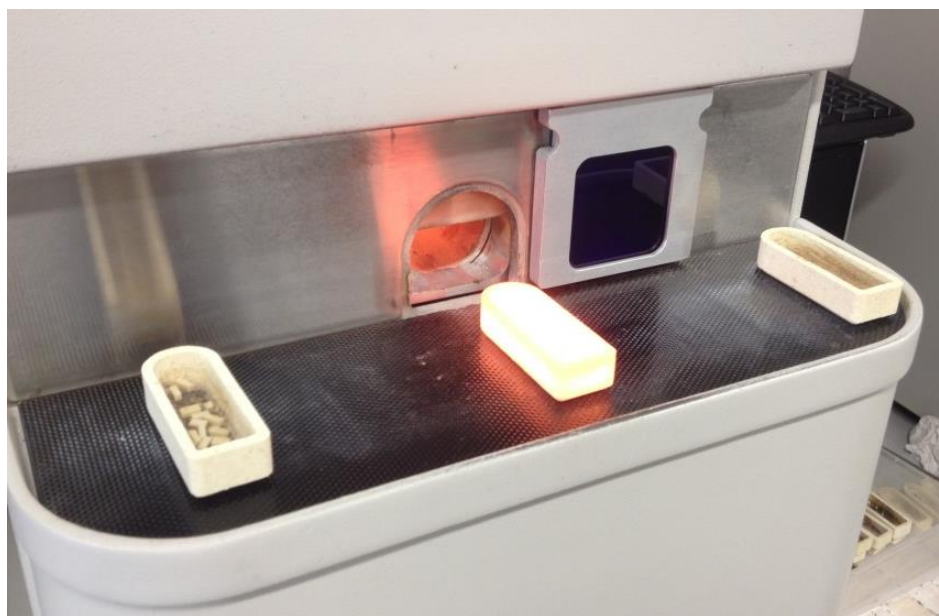


Fig.106. Boca del horno tubular con detalle de los portamuestras cerámicos.

Para el ensayo se empleó un analizador instrumental *TrueSpec Add-On de LECO*, con horno tubular de resistencias horizontales y con final abierto. Dispone de tubos de combustión (interno y externo), de un sistema de eliminación de los componentes interferentes con la medida y de una celda de detección IR (Fig. 107).

El procedimiento previo al ensayo será la verificación inicial de las condiciones óptimas del equipo mediante la realización de un análisis de los blancos. Posteriormente se comprobará la calibración del equipo (una vez corregida la deriva). Una vez concluidos estos pasos, se procederá al análisis de las muestras. Las muestras se analizaron por duplicado.



Fig.107. Detalle de vista frontal del horno.

El contenido en base seca de azufre de la muestra analizada, expresada en tanto por ciento, viene dado por la fórmula:

$$S_{bs} = S_e = \frac{100}{(100 - h_e)}$$

bs: base seca.
e: ensayo.
S: contenido en azufre.
h_e: contenido de humedad de la muestra en % (m/m).

2.3.4. Propiedades mecánicas

2.3.4.1. Resistencia a la tracción

El ensayo de tracción de un material consiste en someter una probeta normalizada a un esfuerzo uniaxial de tracción creciente hasta que se produce la rotura de la probeta. Para este ensayo, se han utilizado probetas de tipo halterio (tipo 2) troqueladas con una *troqueladora para probetas CEAST* y con una forma característica denominada “dumbbell” (Fig. 108). Sus dimensiones y condiciones de ensayo vienen recogidas en la norma UNE-ISO 37:2013 [22]. Se ha utilizado un equipo de ensayos de tracción *Instron modelo 3366* con extensómetro de vídeo (Fig. 110), a temperatura ambiente, con una velocidad de mordazas de 200 mm/min (Norma UNE-ISO 5893:2012 [23]) y una célula de carga de 1KN.

Para determinar la deformación de tracción de las probetas es necesario medir previamente su espesor. Para ello, se utilizó el micrómetro Mitutoyo (Fig. 108), de la marca Wallace y de rango de 0 a 25 mm, con resolución 0,01 mm (Norma UNE-ISO 23529:2008 [24]). Por cada muestra se ensayan 5 probetas, tomando como resultado el valor de la mediana, tal y como dicta la norma de referencia.

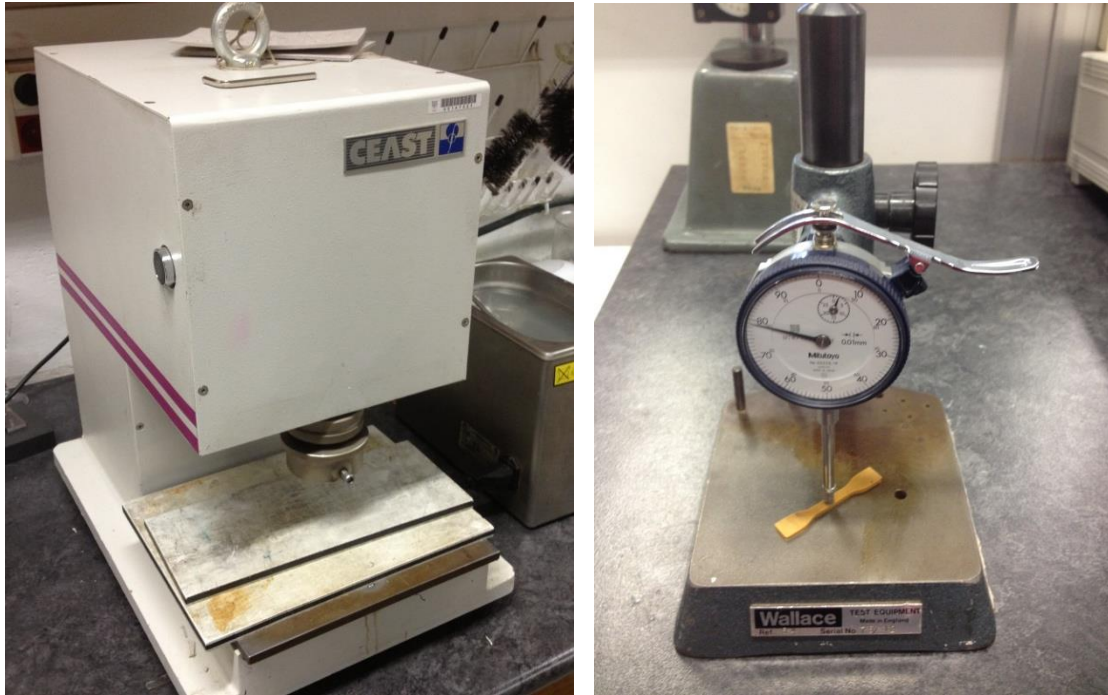


Fig.108. Troqueladora neumática utilizada para preparar las distintas probetas (Izda) y micrómetro Mitutoyo para realizar las medidas de espesor (Dcha).

El equipo de tracción consta de un brazo fijo y uno móvil, ambos dotados con unas mordazas donde se sujetan las probetas. Los brazos se separan a una velocidad constante mientras se determina la carga y la extensión (Fig. 109).

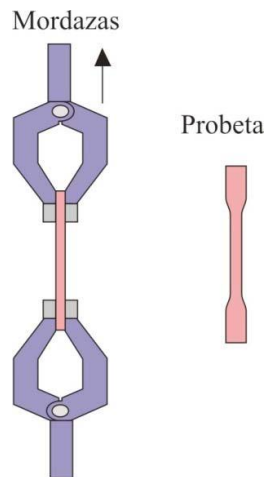


Fig.109. Mordazas y probeta tipo halterio para ensayos de tracción [25].

Normalmente el ensayo alcanza la rotura de las probetas, anotando o registrando gráficamente la fuerza ejercida sobre la probeta durante el ensayo y los alargamientos resultantes. La fuerza registrada se expresa como esfuerzo, pues se refiere a la sección original de probeta.

Los resultados más significativos que se determinan son los esfuerzos a distintos porcentajes de deformación, 100%, 300% y 500% (el módulo no posee un valor constante a lo largo de la curva), la resistencia a la rotura y el alargamiento máximo en el momento de la rotura.

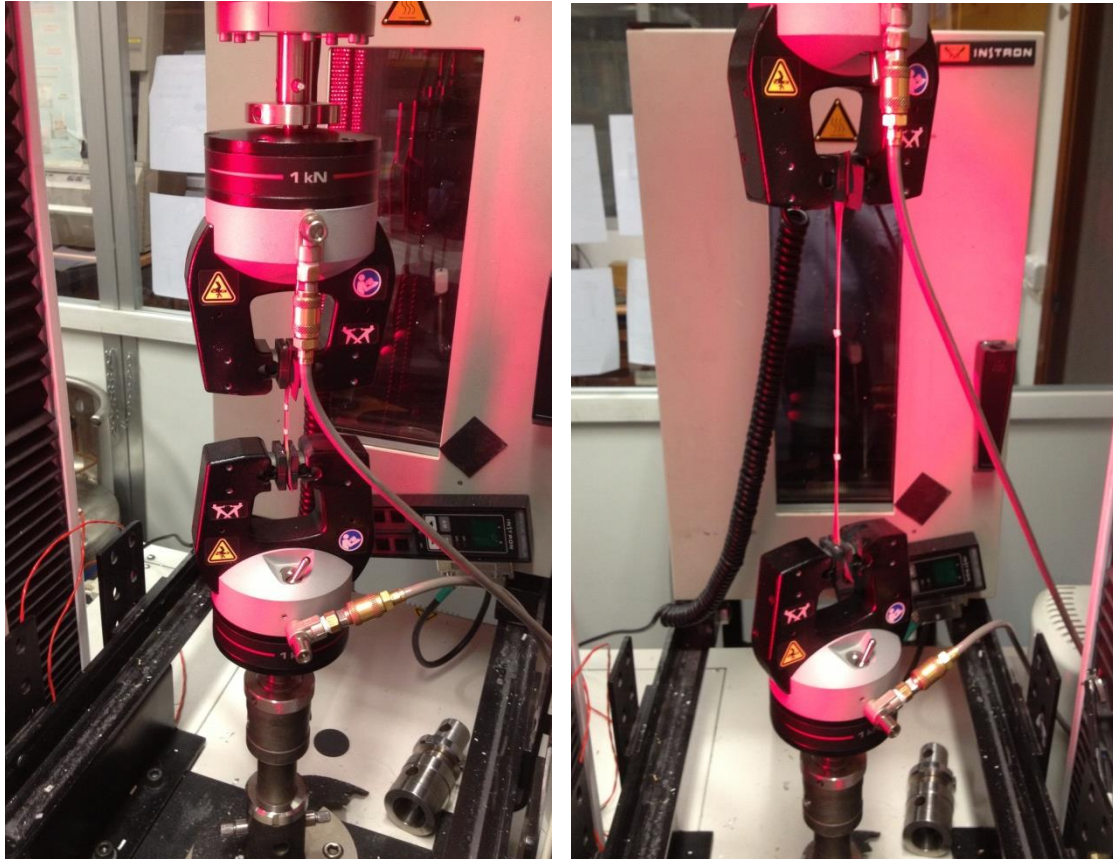


Fig.110. Imagen de elongación obtenida en el ensayo de tracción.

2.3.4.2. Resiliencia por rebote

En el caucho vulcanizado se define la resiliencia como la relación entre la energía restituida después de una deformación y la energía total suministrada para producir dicha deformación. Una forma en principio sencilla de determinarla es a través del rebote de un péndulo tras su impacto en la goma, en cuyo caso se denomina resiliencia por rebote.

Para la realización de este ensayo, bajo la norma ISO 4662:2009 [26], se utilizó un *péndulo Gibitre Instruments* (Fig. 111), responsable de transmitir la energía que se verá restituida en parte por

la elevación del péndulo y otra en pérdida por calor. Se Monta una probeta cilíndrica (30x12,5 mm) en el soporte del equipo y se sujeta el péndulo a un dispositivo de sujeción de caída (Diámetro percutor: 12,45-15 mm. Masa impactante. 0.35Kg. Velocidad de impacto: 1.4 m/s), para ser soltado e impactar con la muestra. El ensayo se realiza 5 veces y se toma la media relativa. La medida es efectuada determinando el ángulo de rebote de la maza después del impacto.



Fig.111. Péndulo Gibitre instruments modelo rebound check-resilience tester

2.4. Tratamiento de degradación

2.4.1. Degradación termoxidativa

Para estudiar la resistencia a la oxidación térmica de los compuestos de caucho se recurre generalmente a un envejecimiento acelerado de las muestras a altas temperaturas en presencia de una atmósfera que contiene oxígeno (Norma UNE-ISO 188:2009). Se utilizó una *estufa Heraeus function line (Kendro laboratory products)*, introduciendo probetas de tipo halterio para estudio de tracción. Las probetas permanecieron hasta 9 días (1, 2, 5, 7 y 9 días) en un tratamiento denominado “tiempos cortos” y hasta 157 días (extrayendo las muestras a 20, 50, 90 y 157 días) en un tratamiento llamado “de larga duración” a 100° C.

2.4.2. Degradación química. Determinación de la naturaleza de los entrecruzamientos.

Cómo ya se ha comentado en el *capítulo 1*, sobre los tipos de degradación química, los tioles son unos reactivos idóneos para el ataque selectivo de compuestos de azufre. Es por ello que se pueden utilizar para determinar la concentración de distintos enlaces sulfídicos, en función del tipo de tiol a utilizar.

En compuestos vulcanizados de caucho (salvo el sistema DCP), los entrecruzamientos están formados mayoritariamente por enlaces de tipo mono, di y polisulfuro. La concentración de los mismos reflejará un valor determinado inicial de la densidad de entrecruzamiento (analizado a través del RMN). De la misma forma, si se miden estos valores después del tratamiento químico, se podrá conocer de forma cuantitativa la contribución de cada tipo de entrecruzamiento puesto que ya no formarán parte de la red elastomérica tras el ataque selectivo.

El esquema de reacción sería el siguiente:

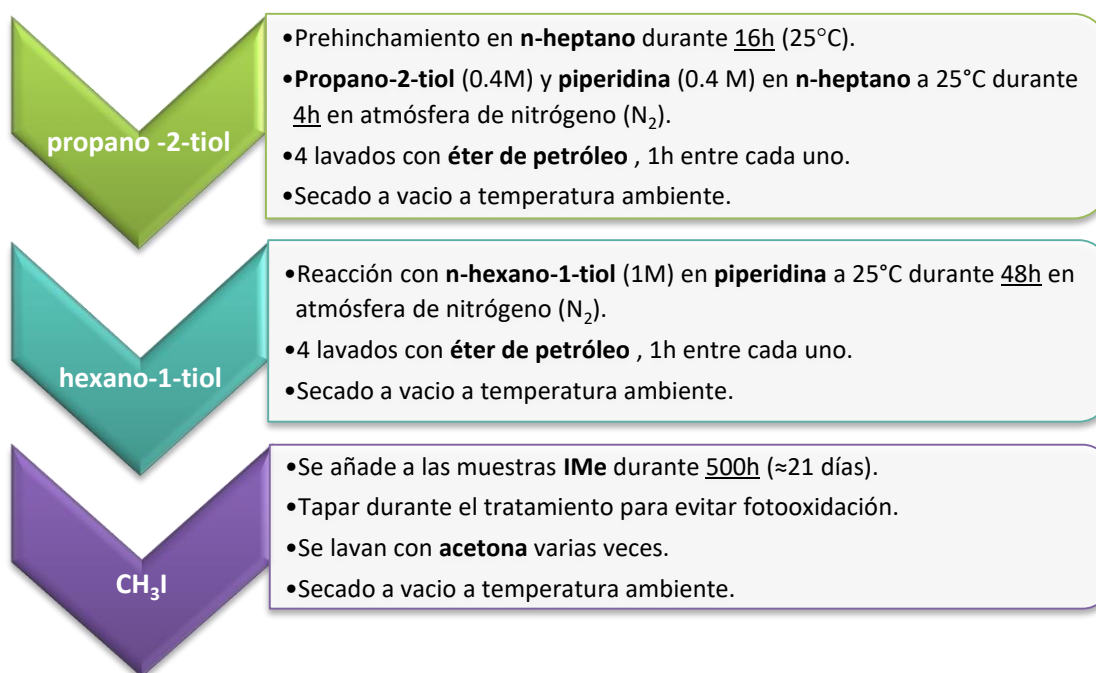


Fig.112. Esquema de reacción utilizado en el ataque químico.

El ataque del enlace covalente S-S pasa por su oxidación y así evoluciona de polisulfuro → disulfuro → monosulfuro. Por tanto, durante el primer tratamiento con **propanotiol**, obtendremos la fracción de entrecruzamientos **polisulfídicos** presentes en el caucho vulcanizado, quedando en la muestra los enlaces mono y disulfuro, además de los enlaces C-C.

El **hexanotiol** ataca posteriormente de forma combinada los enlaces **poli y disulfuro** y, por último, el yoduro de metilo en condiciones suaves rompería los entrecruzamientos monosulfídicos para determinar de forma directa la proporción de uniones -C-C-. En la *Fig. 113* se puede observar un detalle del montaje realizado para mantener el flujo constante de nitrógeno sobre las muestras y de esta forma, evitar una posible oxidación de las mismas.

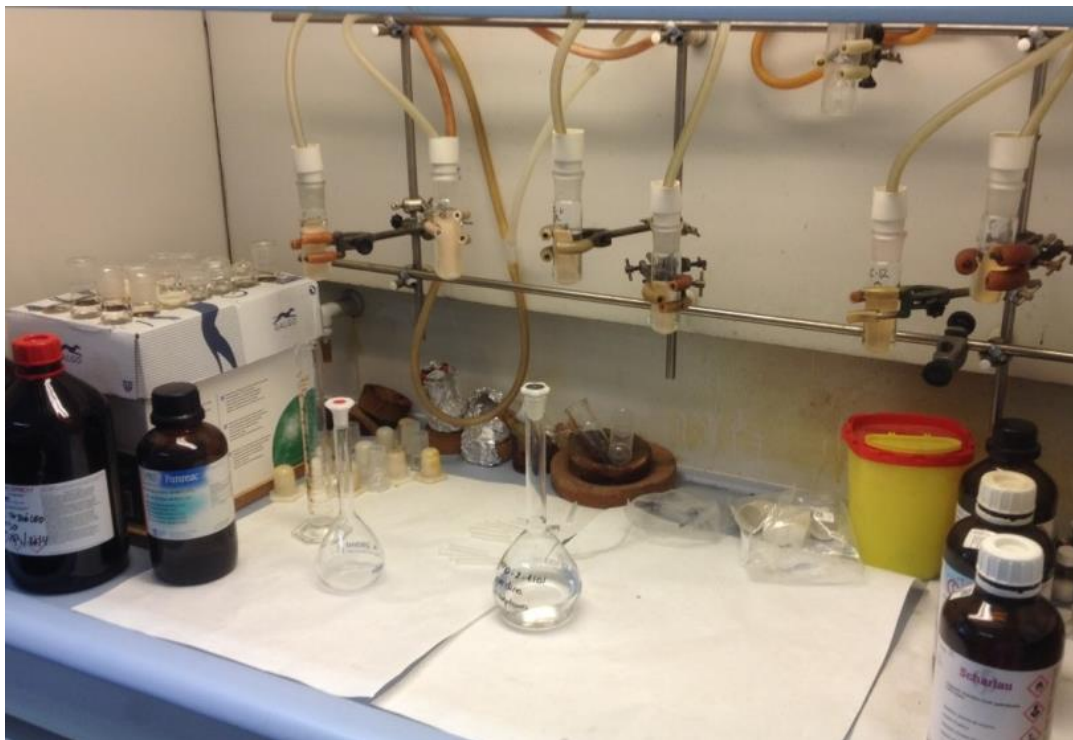


Fig.113. Detalle de montaje de muestras durante uno de los ataques con tioles en atmósfera inerte.

El tratamiento con yoduro de metilo para ataques selectivos de especies sulfídicas es mencionado por *Campbell* [27] en su estudio de degradación y el utilizado como referencia en esta tesis. Se trata de la reacción de alquilación por excelencia, utilizada a menudo en la química orgánica debido a su gran reactividad a través de reacciones de sustitución nucleófila SN_2 . La teoría de uso de este reactivo es que sería capaz de atacar todos los enlaces presentes en los cauchos, es decir, poli, di y monosulfuro, para quedar una red simplemente estructurada a través de entrecruzamientos C-C. La combinación de este tratamiento con las reacciones con tioles, permitiría conocer la cantidad de enlaces monosulfuro en la muestra. La conclusión de nuestro estudio fue, como se muestra en la *Fig. 114*, es que las muestras tratadas yoduro de metilo apenas presentaron cambios macroscópicos, cuando lo que hubiera sido de esperar son muestras desestructuradas, informes y con aspectos gomosos de difícil tratamiento (de acuerdo con la concentración de entrecruzamientos C-C entre las cadenas elastoméricas presentes en cada una de las muestras).

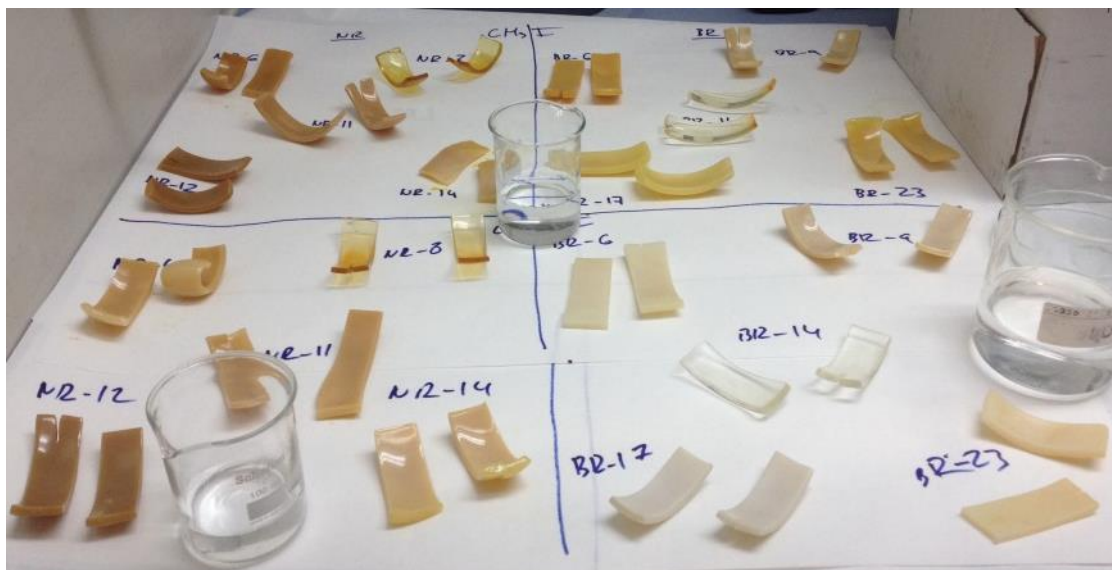


Fig.114. Muestras de NR y BR tras el tratamiento con yoduro de metilo, como se observa no hay una degradación a nivel macroscópico de las muestras.

Debido a estos resultados iniciales, se volvió a reproducir los ensayos referentes en la bibliografía, pero esta vez con un tratamiento previo de hinchamiento con tolueno, buscando expandir la red elastomérica y facilitar la migración y reactividad de los compuestos. De nuevo, se obtuvieron resultados similares, por lo que se desestimó este procedimiento de degradación, en principio por su ineficacia y sobre todo y más importante por su potencial peligrosidad.

El principal problema de uso de este reactivo, es debido a sus grupos electrófilos, que provocan alteraciones cromosómicas, y por tanto, se considera un posible precursor cancerígeno [28]. Por ello, su uso se realizó bajo estrictas condiciones de seguridad.

Motivados por dicha problemática se definió una nueva estrategia de ataque con yoduro de etilo con menor reactividad que el anterior, pero con una menor incidencia patógena. De nuevo se volvieron a recopilar resultados similares, si bien es cierto que se hizo patente durante las mediciones de densidades de entrecruzamiento de las muestras, una menor reactividad e interacción con las mismas, como cabía esperar.

En la Fig. 115 (izda) se muestran las dos primeras filas correspondientes al tratamiento con CH_3I para NR (1ª) y BR (2ª), las filas 3ª y 4ª corresponden al tratamiento con $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$ para NR y BR respectivamente. Se puede observar de manera generalizada que las muestras no presentan defectos ni degradación a nivel superficial.

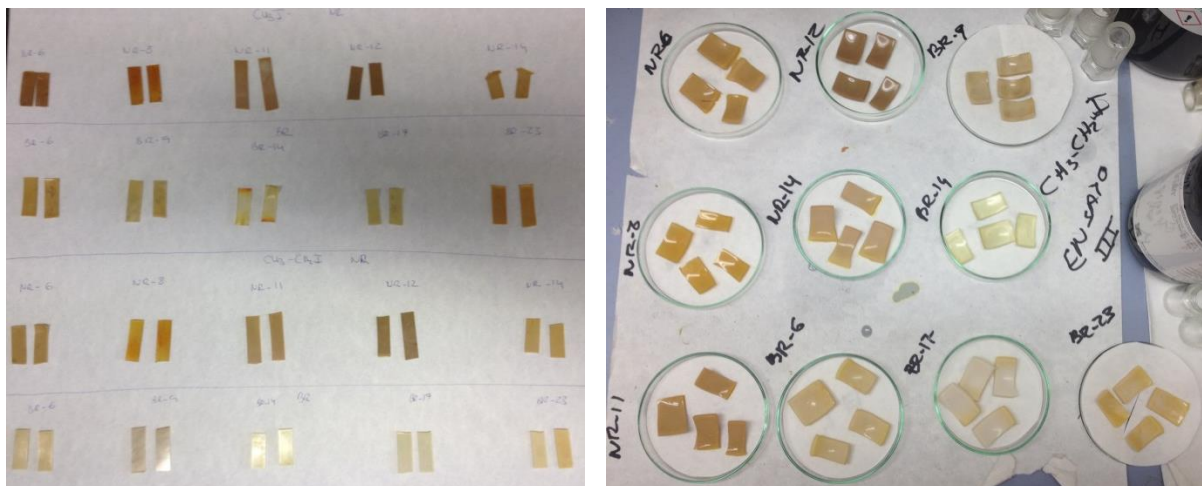


Fig.115. Muestra de NR y BR tras el ataque con yoduro de metilo y etilo (izda) y detalle de muestras tras el ensayo con yoduro de metilo todavía sin eliminar el disolvente (hinchadas) (dcha).

En resumen, el tratamiento de degradación química se emplea específicamente para la cuantificación de las distintas especies sulfídicas, y no se debe entender como un proceso de degradación en sí, sino como otra técnica de análisis y medición. Se corroborará en el capítulo correspondiente de resultados experimentales la detección de la tipología de enlace con el comportamiento de las muestras frente a la degradación. Por tanto, se realizaron tandas de ataque propanotiol/hexanotiol a las muestras originales (sin tratamiento térmico) y a todas las muestras del tratamiento térmico a “tiempos cortos”, es decir, las muestras degradadas durante 1, 5, 7 y 9 días, tanto para caucho natural como polibutadieno, incluyendo todos los sistemas de vulcanización.

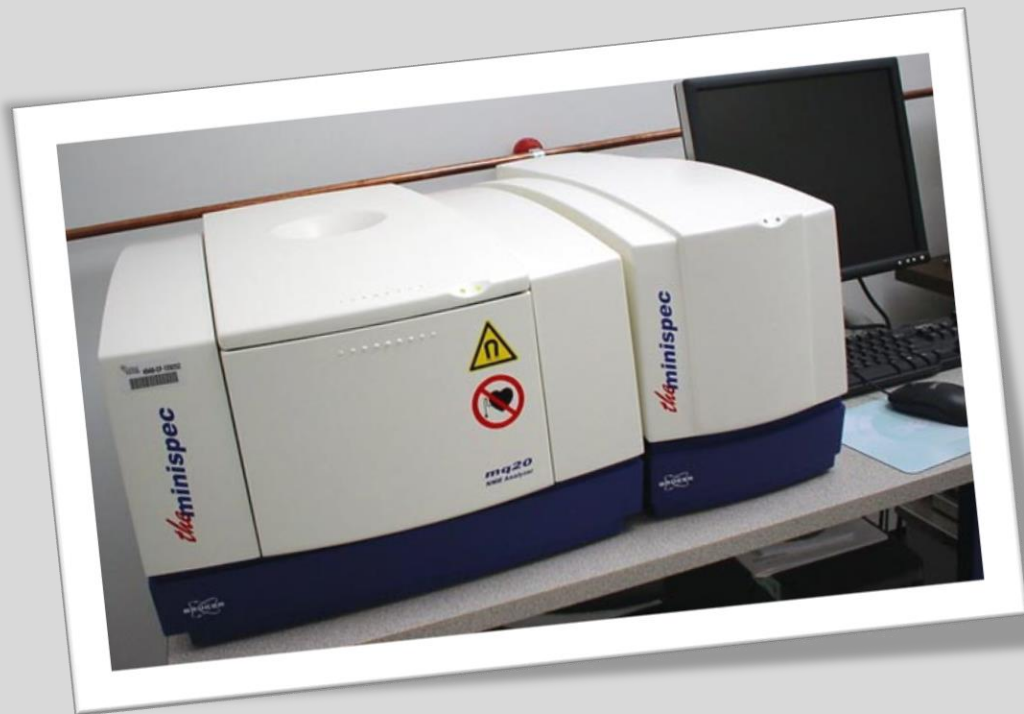
Por último, no se ha podido certificar el uso de agentes alquilantes como el yoduro de metilo y etilo como detectores de enlaces monosulfuro, a pesar de los diversos intentos realizados. En el apartado de líneas futuras se realizarán nuevas variaciones a dicho tratamiento que podrían ser ánimo de estudio y validación posterior.

2.5. Bibliografía

1. Hernández LG: **Ciencia y Tecnología de materiales poliméricos Vol II**: ICTP-CSIC; 2004.
2. Malmierca AM: **Elastómeros iónicos con memoria de forma: estructura, dinámica y propiedades**. Universidad Complutense de Madrid; 2013.
3. Pulido EF: **Seguridad en los cilindros mezcladores de caucho**. *Dyna* 2007, **82**(5):239-240.
4. De D, Maiti S, Adhikari B: **Reclaiming of rubber by a renewable resource material (RRM). II. Comparative evaluation of reclaiming process of NR vulcanizate by RRM and diallyl disulfide**. *Journal of applied polymer science* 1999, **73**(14):2951-2958.
5. International A: **Standard Test Method for Rubber Property—Vulcanization Using Rotorless Cure Meters**. In: *ASTM D5289 - 12*. West Conshohocken, PA; 2012.
6. AENOR: **Mezclas de ensayo de caucho. Preparación, mezclado y vulcanización. Equipos y procedimientos**. In: *UNE-ISO 2393:2013* 2013.
7. Rodríguez Garraza AL: **Estudio de la microestructura y su influencia en propiedades físicas del caucho polibutadieno y caucho poliisopreno reticulado con peróxido**. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires; 2015.
8. Hoover F: **Review of vulcanization chemistry**. *Rubber World* 1999, **220**(5):101-102.
9. Fan RL, Zhang Y, Li F, Zhang YX, Sun K, Fan YZ: **Effect of high-temperature curing on the crosslink structures and dynamic mechanical properties of gum and N330-filled natural rubber vulcanizates**. *Polymer testing* 2001, **20**(8):925-936.
10. Morrison N, Porter M: **Temperature effects on the stability of intermediates and crosslinks in sulfur vulcanization**. *Rubber chemistry and technology* 1984, **57**(1):63-85.
11. Franck A, Hafner K, Kern W: **The activation energy of vulcanization**. *Rubber Chemistry and Technology* 1962, **35**(1):76-91.
12. Moldovan Z, Ionescu F, Vasilescu I, Linescu S, Radu G: **Characterization of some microstructured polymer blends by mechanical tests and ATR-FTIR spectrometry**. *Ann Univ Buc Chim* 2007, **1**:49-57.
13. AENOR: **Elastómeros. Identificación de cauchos por espectroscopia infrarroja**. In: *UNE 53633:1991* 1991.
14. Fernández Torres A: **Vulcanización de elastómeros con peróxidos orgánicos**. Universidad Complutense de Madrid; 2010.
15. Garrido L, Ibarra L, Marco C: **Ciencia y tecnología de materiales poliméricos**. Madrid, Spain: *Instituto de Ciencia y Tecnología de Polimeros* 2004:158.
16. AENOR: **Plásticos. Termogravimetría (TG) de polímeros. Parte 1: Principios generales. (ISO 11358-1:2014)**. In: *UNE-EN ISO 11358-1:2015*. 2015.
17. Moldoveanu SC: **Analytical pyrolysis of natural organic polymers**, vol. 20: Elsevier; 1998.
18. International A: **Standard Test Method for Sulfur in the Analysis Sample of Coal and Coke Using High-Temperature Tube Furnace Combustion**. In: *ASTM D4239 - 14e2*. West Conshohocken, PA; 2014.
19. Standardization IIOF: **Solid mineral fuels -- Determination of sulfur by IR spectrometry**. In: *ISO 19579:2006*. 2006.
20. Soto-Oviedo MA, Lehrle RS, Parsons IW, De Paoli MA: **Thermal degradation mechanism and rate constants of the thermal degradation of poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide), deduced from pyrolysis-GC-MS studies**. *Polymer Degradation and Stability* 2003, **81**(3):463-472.
21. Zuev VV, Bertini F, Audisio G: **Thermal degradation of para-substituted polystyrenes**. *Polymer Degradation and Stability* 2001, **71**(2):213-221.

22. AENOR: **Elastómeros. Caucho, vulcanizados o termoplásticos. Determinación de las propiedades de esfuerzo-deformación en tracción.** In: *UNE-ISO 37:2013*. 2013.
23. AENOR: **Aparatos de ensayo para plásticos y caucho. Tipos para ensayos de tracción, flexión y compresión (a velocidad de desplazamiento constante). Especificaciones.** In: *UNE-ISO 5893:2012*. 2012.
24. AENOR: **Elastómeros. Procedimientos generales de preparación y acondicionamiento de probetas para ensayos físicos.** In: *UNE-ISO 23529:2008*. 2008.
25. Beltrán M, Marcilla A: **Tecnología de polímeros**; 2012.
26. Standardization IIOf: **Rubber, vulcanized or thermoplastic -- Determination of rebound resilience.** In: *ISO 4662:2009*. 2009.
27. Campbell D: **Structural characterization of vulcanizates part X. Thiol - disulfide interchange for cleaving disulfide crosslinks in natural rubber vulcanizates.** *Journal of Applied Polymer Science* 1969, **13**(6):1201-1214.
28. Alonso FJG: **Seguridad en el laboratorio de química**: Universidad de Oviedo; 2007.

**RESONANCIA
MAGNÉTICA
NUCLEAR DE DOBLE
COHERENCIA
CUÁNTICA (DQ-RMN)**



Capítulo 3 - *Resonancia Magnética Nuclear de Protón de Doble Coherencia Cuántica (DQ-RMN)*

En este capítulo se describirá el procedimiento de análisis de los datos obtenidos a través de los experimentos de DQ-RMN para obtener información cuantitativa de diferentes parámetros estructurales que definen la estructura de red del elastómero. Se definirán pormenorizadamente las ecuaciones más relevantes utilizadas, así como las variables afectadas.

3.1. *Fundamentos teóricos*

A partir de experimentos de RMN de doble coherencia cuántica (DQ-RMN) llevados a cabo en espectrómetros de bajo campo, es posible separar la información dinámica de la estructural de una red elastomérica, sin necesidad de asumir ningún modelo estructural y/o dinámico [1-4].

El parámetro medible mediante esta técnica, es la **constante de acoplamiento dipolar (D)**, y así, es posible obtener el parámetro de orden de las cadenas elastoméricas, que se relaciona directamente con la densidad de entrecruzamiento de la red. En polímeros lineales, no existe restricción en los movimientos de las cadenas, por lo que los movimientos son isotrópicos y dicho valor es cero. En cambio, ante la presencia de restricciones topológicas, como los entrecruzamientos o entrelazamientos, los movimientos longitudinales de las cadenas poliméricas están completamente impedidos, limitándose las conformaciones de los segmentos elastoméricos (*Fig. 116*). Esto hace que persista una cierta anisotropía en el movimiento segmental, causando la persistencia de ciertos acoplamientos dipolares residuales (D_{res}) entre los segmentos de las cadenas elastoméricas.

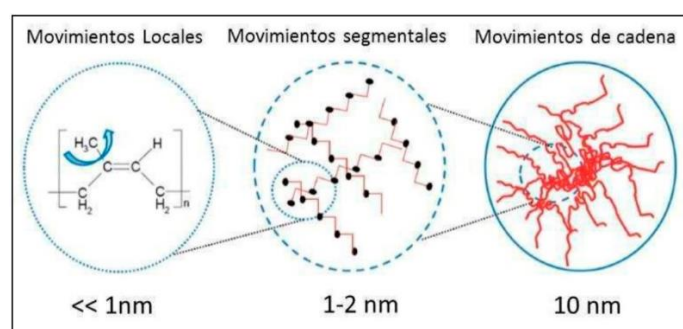


Fig.116. Representación esquemática de los movimientos moleculares en sistemas poliméricos [5].

Para obtener D_{res} existen diversos procedimientos experimentales por RMN, uno de ellos es la técnica de **doblo coherencia cuántica (DQ)**, que es una de las aproximaciones más recientes, versátiles y potentes para medir los débiles acoplamiento dipolares residuales persistentes en redes elastoméricas. Con esta técnica se puede estudiar tanto la estructura como la dinámica de las cadenas poliméricas [6, 7].

El factor observable D_{res} está relacionado con el **parámetro de orden dinámico** de la cadena polimérica (S_b), el cual nos permite relacionar los parámetros medidos a través del RMN con los diferentes parámetros estructurales que definen la red elastomérica (Ec. 1).

$$S_b = k \frac{D_{res}}{D_{est}} = \frac{3 r^2}{5 N} \quad (Ec. 1)$$

Donde D_{est} es la constante de acoplamiento residual estática y k es una constante que requiere el modelo para poder reescalar D_{est} , teniendo en cuenta los acoplamiento promediados a través de la dinámica en el interior de los segmentos (de *Kuhn*) de la cadena.

Este parámetro de orden (S_b) está relacionado con parámetros importantes en la estructura de la red de entrecruzamientos, como el cociente entre el vector final-final de cadena con respecto de su promedio en estado no perturbado (r^2) así como N , que no es más que el número de segmentos estadísticos (de *Kuhn*) entre constricciones.

Para calcular el valor de k , propio de cada polímero, es necesario realizar simulaciones previas de la dinámica de los espines y asumir un modelo para los movimientos intra-segmentales y los acoplamiento de los diferentes protones en el interior de los segmentos de *Kuhn* de una cadena polimérica. Estos cálculos han sido realizados únicamente para 3 polímeros conocidos: el caucho natural ($D_{est}^{(NR)}/k = 2\pi \times 6,3 \text{ KHz}$), el caucho polibutadieno alto cis ($D_{est}^{(cis-BR)}/k = 2\pi \times 8,1 \text{ KHz}$) y el polidimetil siloxano ($D_{est}^{(PDMS)}/k = 2\pi \times 7,58 \text{ KHz}$) [2].

Por tanto, el parámetro de orden (S_b) es directamente proporcional a la constante de acoplamiento dipolar residual (D_{res}) medida experimentalmente, que a su vez se puede relacionar cualitativamente con la densidad de constricciones (entrecruzamientos y entrelazamientos) presentes en la muestra:

$$S_b \propto D_{res} \propto \frac{1}{N} \quad (Ec. 3)$$

El número de segmentos entre constricciones (N), nos proporciona el nexo de unión para calcular el peso molecular entre entrecruzamientos (M_c). Ambas magnitudes se encuentran

relacionadas a través de la definición del parámetro característico de *Flory* (C_∞), de cada polímero y la longitud del segmento de *Kuhn*, por tanto, podemos obtener una relación directa entre M_c y D_{res} para el NR y el cis-BR a través de las siguientes expresiones:

$$M_c^{(cis-BR)} = \frac{656\text{Hz}}{D_{res}/2\pi} \text{kg/mol} \quad (\text{Ec. 4})$$

Esto posibilita la determinación de la densidad de entrecruzamientos a través del RMN (asumiendo una funcionalidad 4 de los entrecruzamientos originados):

$$v_{RMN} = \frac{1}{2M_c} \quad (\text{Ec. 5})$$

La principal ventaja del RMN de doble coherencia cuántica (*DQ*) sobre otros experimentos de RMN para cuantificar D_{res} , es que en un mismo experimento, se pueden obtener dos series de datos diferentes, como son la **intensidad de doble coherencia cuántica** (I_{DQ}), y la **intensidad de referencia** (I_{ref}), en función del tiempo de evolución de la doble coherencia cuántica (τ_{DQ}) (*Fig. 117-A*).

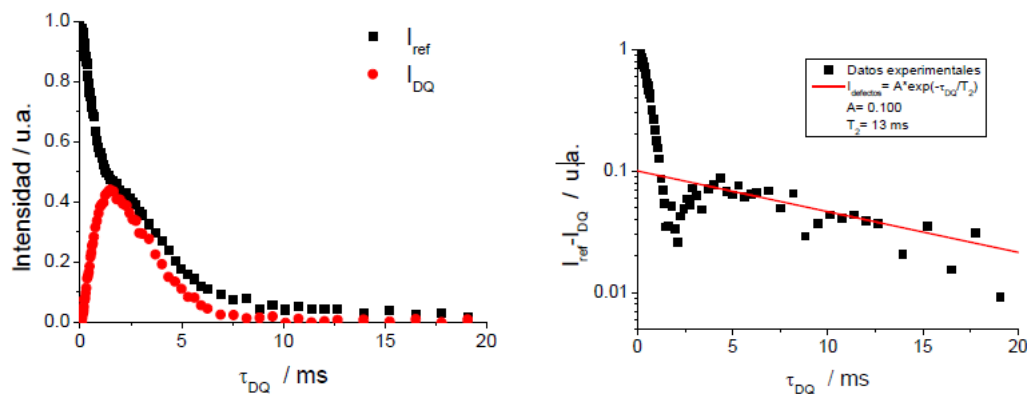


Fig.117. (A) Variación de la intensidad de referencia (I_{ref}) y de doble coherencia cuántica (I_{DQ}) en función del tiempo de evolución de la doble coherencia cuántica (τ_{DQ}). **(B)** identificación y sustracción de los defectos de red mediante el proceso de normalización.

La **intensidad de doble coherencia cuántica** (I_{DQ}), es una intensidad creciente debido a que contiene la información de la mitad de los órdenes cuánticos excitados que provienen de los segmentos acoplados dipolarmente (segmentos elásticamente activos pertenecientes a la red). A tiempos de excitación mayores se observa el decaimiento de dicha señal debido a factores dinámicos. La **intensidad de referencia** (I_{ref}), contiene la información de la otra mitad de los órdenes cuánticos excitados (relacionados con los segmentos de cadena acoplados dipolarmente) y de los segmentos no acoplados dipolarmente, que se relacionan con los

defectos de la red elásticamente no activos (cadenas colgantes o lazos que poseen un movimiento isotrópico y por tanto un valor de acoplamiento dipolar prácticamente nulo).

I_{ref} decae continuamente debido a que está fuertemente afectada por la dinámica de las cadenas poliméricas. Sin embargo, tanto I_{DQ} como I_{ref} están igualmente influenciados por la dinámica del sistema. Este hecho hace posible que a través del proceso de normalización se pueda obtener de forma independiente información de la estructura (relacionado con los segmentos acoplados dipolarmente) y de la dinámica molecular de la red de entrecruzamientos.

La *intensidad de DQ normalizada* (I_{nDQ}), no es más que el cociente entre I_{DQ} y la intensidad total de todos los segmentos acoplados dipolarmente ($I_{\Sigma MQ}$):

$$I_{nDQ} = I_{DQ}/I_{\Sigma MQ} \quad (Ec. 6)$$

Para obtener $I_{\Sigma MQ}$ debemos sumar la intensidad de los segmentos acoplados, la cual se encuentra repartida entre las dos componentes obtenidas experimentalmente, I_{DQ} e I_{ref} , y restar la intensidad de los segmentos no acoplados dipolarmente. La fracción de polímero no acoplada, la cual está relacionada con los defectos de la red (terminales de cadena, cadenas colgantes, lazos, etc), se relaja exponencialmente de una forma mucho más lenta que los segmentos acoplados que conforman la red y por ello es fácilmente reconocible. La identificación de esta fracción suele llevarse a cabo a través de la amplificación de la intensidad de este componente a través de la representación de $I_{ref}-I_{DQ}$ (Fig. 117-B). Por tanto, para obtener el valor de $I_{\Sigma MQ}$ es necesario identificar y sustraer la fracción de defectos:

$$I_{\Sigma MQ} = I_{DQ} + I_{ref} - m \cdot e^{-\tau_{DQ}/T_2^*} \quad (Ec. 7)$$

Donde m es la fracción de defectos no acoplados dipolarmente y T_2^* su tiempo de relajación característico.

A través de este proceso de normalización podemos obtener I_{nDQ} , que es una curva creciente, **totalmente independiente de la dinámica segmental** y que depende exclusivamente de la constante de acoplamiento dipolar, la cual se relaciona directamente con la estructura de la red de entrecruzamientos (Fig. 118-A). I_{nDQ} alcanza un **plateau constante** a valores de **0.5**, indicando la proporcionalidad de los órdenes cuánticos entre I_{DQ} e I_{ref} , y probando la autoconsistencia del método de análisis (identificación de los segmentos no acoplados dipolarmente).

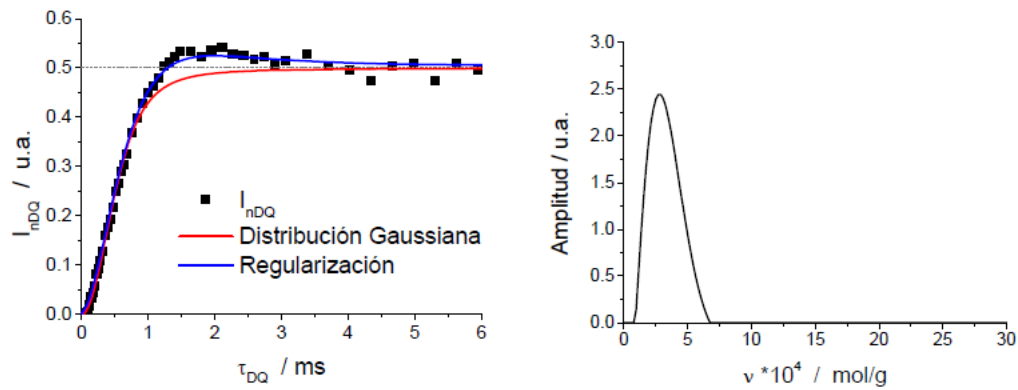


Fig.118. (A) Representación de la intensidad de doble coherencia cuántica normalizada (I_{nDQ}) y ajuste obtenido a través de una distribución Gaussiana. También se observa la distribución obtenida a través del proceso de regularización. **(B)** Distribución regularizada de la densidad de entrecruzamiento .

Para poder obtener el valor de los acoplamientos dipolares residuales (D_{res}), así como la anchura de su distribución (relacionado con la distribución espacial de la densidad de entrecruzamientos), es posible ajustar I_{nDQ} asumiendo una distribución Gaussiana de acoplamientos dipolares:

$$I_{nDQ}(D_{res}, \sigma) = \frac{1}{2} \times \left[1 - \frac{\exp\left(-\frac{\frac{2}{5} D_{res} \tau_{DQ}^2}{1 + \frac{4}{5} \sigma_G \tau_{DQ}^2}\right)}{\sqrt{1 + \frac{4}{5} \sigma_G^2 \tau_G^2}} \right] \quad (Ec. 8)$$

Donde D_{res} y σ_G son la constante de acoplamiento residual media y su desviación estándar, respectivamente y τ_{DQ} es el tiempo de evolución de la doble coherencia cuántica, que representa la duración de la secuencia de pulsos.

En aquellos casos en los que el efecto de la distribución de acoplamientos dipolares sea más acusados, es decir, aquellas muestras que poseen una distribución demasiado ancha (heterogénea) o no presentan una distribución Gaussiana (por ejemplo muestras en las que se forman heterogeneidades y por tanto aparecen distribuciones bimodales), es recomendable obtener información sobre la distribución real de los entrecruzamientos (o su equivalente en RMN los acoplamientos dipolares) a través de un proceso de inversión numérica (Fig. 118-B) denominada regularización [7].

3.2. **Entrelazamientos y entrecruzamientos químicos**

Cuando consideramos el significado de la densidad de constricciones (μ) es necesario distinguir entre la densidad de entrecruzamientos químicos ($\mu_{\text{químicos}}$), que son los que resultan del proceso de vulcanización y la densidad de entrelazamientos (μ_{ent}), que dependen entre otros factores del peso molecular del elastómero y la naturaleza del mismo. Estas dos cantidades son aditivas, por lo tanto, $\mu = \mu_{\text{químicos}} + \mu_{\text{ent}}$. Tanto los ensayos de deformación uniaxial como la técnica de DQ-RMN nos permiten calcular la densidad de constricciones totales, y no es posible diferenciar la densidad de entrecruzamientos químicos de los entrelazamientos a no ser que se asuma un modelo elástico apropiado. En este trabajo suele hablarse de densidades de constricciones o densidades de entrecruzamiento totales, aunque para la determinación de la naturaleza de los entrecruzamientos formados en cada muestra se ha asumido que μ_{ent} está vinculado con D_{res} del caucho sin vulcanizar.

3.3. Bibliografía

1. Saalwächter K, Heuer A: **Chain dynamics in elastomers as investigated by proton multiple-quantum NMR**. *Macromolecules* 2006, **39**(9):3291-3303.
2. Valentin J, Posadas P, Fernandez-Torres A, Malmierca M, Gonzalez L, Chasse W, Saalwachter K: **Inhomogeneities and Chain Dynamics in Diene Rubbers Vulcanized with Different Cure Systems**. *Macromolecules* 2010, **43**(9):4210-4222.
3. Valentín J, López D, Hernández R, Mijangos C, Saalwächter K: **Structure of poly (vinyl alcohol) cryo-hydrogels as studied by proton low-field NMR spectroscopy**. 2009.
4. Saalwächter K: **Proton multiple-quantum NMR for the study of chain dynamics and structural constraints in polymeric soft materials**. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* 2007, **51**(1):1-35.
5. Rodríguez Garraza AL: **Estudio de la microestructura y su influencia en propiedades físicas del caucho polibutadieno y caucho poliisopreno reticulado con peróxido**. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires; 2015.
6. Valentín J, Carretero-González J, Mora-Barrantes I, Chassé W, Saalwachter K: **Uncertainties in the determination of cross-link density by equilibrium swelling experiments in natural rubber**. *Macromolecules* 2008, **41**(13):4717-4729.
7. Chassé W, Valentín JL, Genesky GD, Cohen C, Saalwächter K: **Precise dipolar coupling constant distribution analysis in proton multiple-quantum NMR of elastomers**. *The Journal of chemical physics* 2011, **134**(4):044907.

RESULTADOS

NR



Capítulo 4 - *Resultados NR*

En este capítulo se mostrará la caracterización estructural y las propiedades para un caucho natural (NR), vulcanizados con un amplio espectro de sistemas de vulcanización (azufre, donadores de azufre y peróxidos), así como su evolución después de verse sometidas a un tratamiento de degradación termo-oxidativa. Utilizaremos tioles como reactivos para realizar ataques selectivos a los tipos de enlace y de esta forma, no sólo conocer qué tipo de entrecruzamiento posee la muestra, sino la cantidad de los mismos, y así conocer en mejor grado el mecanismo de reacción de la degradación termo-oxidativa.

4.1. *Materiales de partida*

4.1.1. Estructura - Caracterización

4.1.1.1. Formulación

Con el fin de reducir el número de variables en este amplio y sistemático estudio, se decidió unificar para todos los sistemas de vulcanización, el valor de partida de la densidad de entrecruzamiento en la cantidad aproximada de 1.8×10^{-4} (mol/g). A continuación, se detallan las composiciones utilizadas en los distintos sistemas a razón de sistema convencional (CV), semieiciente (SE), eficiente (E), donadores de azufre (DPTT) y peróxidos (DCP) para alcanzar este objetivo (tabla 14).

	CV	SE	E	DPTT	DCP
NR	100	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5	
Ac. Esteárico	2	2	2	2	
Azufre	2.8	1.5	0.5		
CBS	0.4	1.5	6		
DPTT				4.5	
DCP					2
$v * 10^{-4}$ mol/g	1.77	1.80	1.78	1.83	1.82

Tabla.14. Formulación para muestras de caucho natural (NR).

4.1.1.2. Características de curado

Una vez formuladas las muestras, para que tengan el valor deseado de densidad de entrecruzamiento inicial, describimos el proceso que se ha seguido para llegar a obtener dicho dato.

En primer lugar, se toma una cantidad de cada muestra para realizar el estudio de reometría, que se representa en la *tabla 15*. En él se reflejan las características de curado o vulcanización de cada sistema.

Sistema de vulcanización	CV	SE	E	DPTT	DCP
T_{s2} (min)	8.10	11.91	17.92	1.67	7.28
T₉₇ (min)	20.50	26.77	37.79	3.69	90.36
M_L (dN·m)	0.15	0.17	0.17	0.13	0.30
M_H (dN·m)	6.32	7.31	6.92	5.97	7.39
M_H-M_L (dN·m)	6.17	7.14	6.75	5.84	7.09

Tabla.15. Características de curado de caucho natural (NR) vulcanizado con distintos sistemas.

El valor de torque mínimo (M_L) es la medida de la viscosidad de la muestra vulcanizada y el torque máximo (M_H) está generalmente correlacionado con la rigidez y la densidad de entrecruzamiento, de hecho, la resta de ambos ($M_H - M_L$) se puede asociar a la extensión del entrecruzamiento. En el caso de estudio, se ha partido de una misma densidad de entrecruzamiento para todos los sistemas. Por tanto, es lógico encontrar para todas las muestras una similitud de su valor. Se estudiará, posteriormente (relación estructura-propiedad), la vinculación a la similitud de torque obtenido, con las propiedades mecánicas para valorar su relación.

La *Fig. 119* muestra la variación entre el tiempo de curado óptimo y el tiempo de *scorch* (o de prevulcanización - inducción), para los distintos sistemas de vulcanización. Se puede observar como para el caso de los sistemas de vulcanización con azufre, a medida que aumenta la relación acelerante/azufre, aumentan estos tiempos. Para el caso de DPTT, ambos tiempos son muy cortos, porque la reacción para generar la especie sulfurante activa y la reacción de vulcanización son muy rápidas. Finalmente, en el caso de DCP, la reacción de peróxidos muestra la mayor diferencia de todos ellos, debido a que el sistema peróxido no presenta una aceleración

vinculada a reactivos externos (únicamente depende del tiempo de vida media del peróxido a la temperatura de vulcanización), provocando los mayores tiempos de vulcanización.

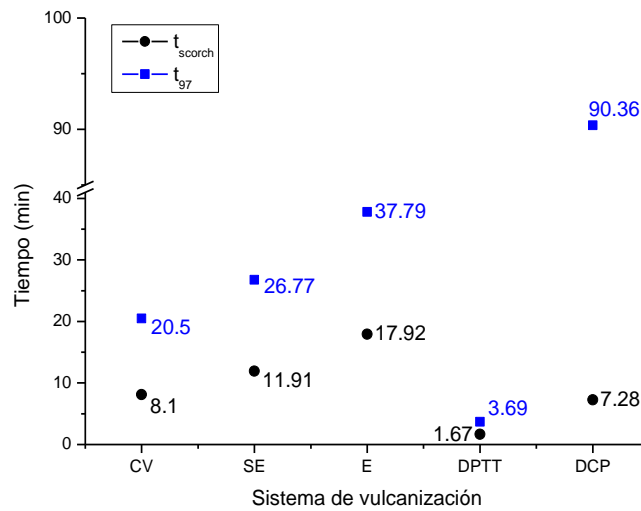


Fig.119. Representación del tiempo de scorch y tiempo óptimo de vulcanización para los distintos sistemas de vulcanización en NR.

En la *Fig. 120* se representan las curvas reométricas de los 5 sistemas de vulcanización estudiados, representando la componente elástica del par de fuerzas frente al tiempo de vulcanización. Para un modelo ideal de comportamiento reológico se busca que tenga en la **etapa de inducción** un **tiempo de scorch** (T_{s2}) suficiente para que la muestra pueda ser conformada y fluya en el molde de manera óptima. En nuestro caso el orden decreciente de tiempo de scorch varía según la razón: $E > SE > CV > DCP > DPTT$. En el caso del DCP, su valor es el segundo más bajo, porque la reacción de entrecruzamiento tiene lugar inmediatamente después de la rápida descomposición homolítica del peróxido. Lo mismo le ocurre al DPTT, que tiene un muy breve periodo de inducción [1].

En la **etapa de vulcanización** se van a formar los entrecruzamientos que generarán un aumento del par de fuerzas. Por tanto, la pendiente de la curva representa la velocidad de entrecruzamiento. Para el caso de las muestras con azufre, *Skinner*, ya refirió una diferencia significativa con la combinación del azufre libre y el agente sulfurante activo (con zinc), siendo mucho mayor la conversión en el caso del caucho natural que en el butadieno [2], lo cual se verá afectado en la mecánica de la reacción y en la densidad de entrecruzamiento final. Además, resalta la formación inicial exclusiva de enlaces polisulfuro, donde con el avance de la reacción se va transformando en otras especies consecuencia de su propia desulfuración.

En el caso de las muestras vulcanizadas con azufre, las pendientes son similares lo que muestra que su estructura es similar y, por tanto, entrecruzan de manera análoga, siendo la pendiente de la muestra SE más inclinada que el de E y CV, en cualquier caso, se trata de una velocidad de curado relativamente rápida. En la muestra de DPTT se puede apreciar la mayor velocidad de curado, lo cual coincide con lo atribuido a este tipo de donador de azufre [3]. El sistema DCP, según el esquema de la Fig. 41, posee un mecanismo radicalico provocando que el tiempo de curado esté directamente limitado limitada por la velocidad de descomposición del peróxido. Dicha descomposición sólo dependerá de la temperatura de reacción y no de la concentración del peróxido [4].

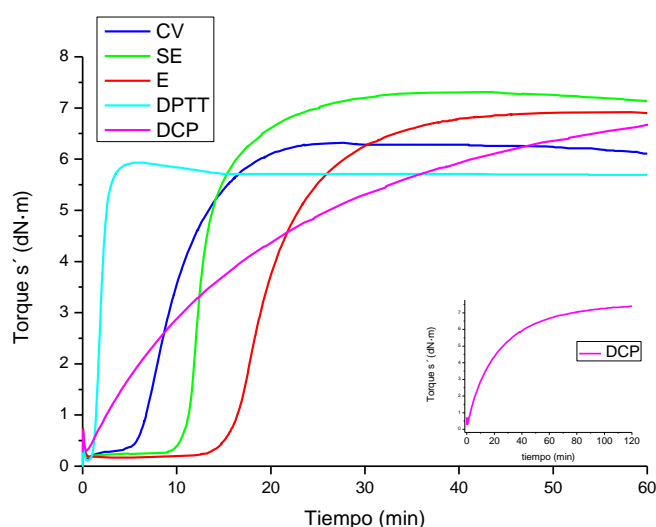


Fig.120. Curvas reométricas para distintos sistemas de vulcanización de NR (se ha realizado un zoom sobre el sistema DCP por extenderse hasta los 120 min su proceso de curado).

Una vez iniciada la **etapa de post-vulcanización**, se puede apreciar en la gráfica la presencia de **reversión** en algunas muestras, asociada a la ruptura de la red de entrecruzamiento, debido al efecto de envejecimiento térmico no oxidativo. Esta degradación suele estar directamente asociada con la cantidad de especies polisulfídicas presentes en el elastómero vulcanizado [5].

Las curvas de vulcanización de los sistemas **DPTT, CV y SE**, muestran claramente la inclinación negativa de la curva (reversión) indicando que los entrecruzamientos formados son térmicamente inestables y por tanto sugieren la **presencia de especies polisulfídicas** que reaccionan en el proceso de post-curado (desulfuración), provocando la disminución de la densidad de entrecruzamiento y, en consecuencia, del par de fuerzas medido a través del reómetro [6]. A pesar de no poder caracterizar cuantitativamente este punto a través de los datos reológicos, se podría asociar cualitativamente con la mayor o menor cantidad de dichas especies en los vulcanizados, es decir, que el orden de cantidad de enlaces polisulfuro fuera $DPTT \approx CV > SE$. Por otro lado, la curva de vulcanización de los sistemas E y DCP, se observa un

claro *plateau* sin reversión, por ello podremos deducir la ausencia de enlaces polisulfuro en dichas muestras. En la *tabla 16* se describen algunos de los parámetros reológicos observados en los ensayos, así como una previsión de los tipos de enlace que nos podemos encontrar.

	CV	SE	E	DPTT	DCP
Etapas de inducción	Rápido	Media	Media	Rápida	Muy rápida
Etapas de Vulcanización	Rápida	Rápida	Rápida	Muy rápida	Lenta
Reversión	Alta	Media	Baja	Muy alta	Baja
Posibles tipos enlace	-Monosulfuro -Disulfuro -Polisulfuro	-Monosulfuro -Disulfuro -Polisulfuro	-Monosulfuro -Disulfuro	-Monosulfuro -Disulfuro -Polisulfuro	-C-C

Tabla.16. Parámetros de reometría observados para cada sistema de vulcanización - NR.

4.1.1.3. Espectroscopia infrarroja (FTIR-ATR)

Las bandas características de los grupos funcionales del poliisopreno y del polibutadieno son conocidas y se pueden encontrar múltiples trabajos en la literatura. En la *tabla 17* se presentan las bandas más características del NR y se describe posteriormente el origen de las mismas.

Región (cm ⁻¹)	Asociado a vibraciones
2960	Tensión asimétrica $\nu_{as}-CH_3$ (alquil)
2920	Tensión asimétrica $\nu_{as}-CH_2$
2850	Tensión simétrica ν_s-CH_2 y ν_s-CH_3 (alquil)
1680-1640	Tensión $\nu-(C=C)_n-$
1540	Tensión $\nu-(N-H)$
1470-1450	Flexión asimétrica $\delta_{as}-CH_3$ y $\delta-CH_2$
1375	Flexión simétrica δ_s-CH_3
1240	Tensión $\nu-(C-N)$
1115-978	Torsión del CH_2 (flexión simétrica fuera del plano) y flexión simétrica del grupo C-S-C, $\nu-C-S$
834	Flexión C-H fuera del plano $\gamma-(CH=CH_2)$ cis
740	Cadena hidrocarbonada lineal $-(CH_2)_n-$

Tabla.17. Números de onda asociados con los diferentes grupos funcionales presentes en NR [7, 8].

En la Fig. 121, se representan los espectros IR de los 5 sistemas de vulcanización estudiados. Podemos ver dos zonas diferenciadas de mayor señal de transmitancia, entre las regiones 1800- 1500 cm^{-1} y 3100-2700 cm^{-1} . Estas zonas han sido ampliadas para dar más detalle en las Fig. 122 y Fig. 123, respectivamente.

De forma general, se puede observar una semejanza amplia entre todos los sistemas de vulcanización, lo cual era de esperar por tratarse de muestras provenientes de un mismo caucho (NR), que será el responsable de presentar la mayoría de las señales reflejadas por el IR. Se puede observar dentro del grupo de vulcanización con azufre, que hay mayor semejanza entre el sistema SE y E, frente a su análogo CV. Este, a su vez, presenta un parecido bastante cercano a la gráfica del sistema DCP. El DPTTT por su parte, se encuentra en una situación gráfica más parecida a las muestras de SE y E.

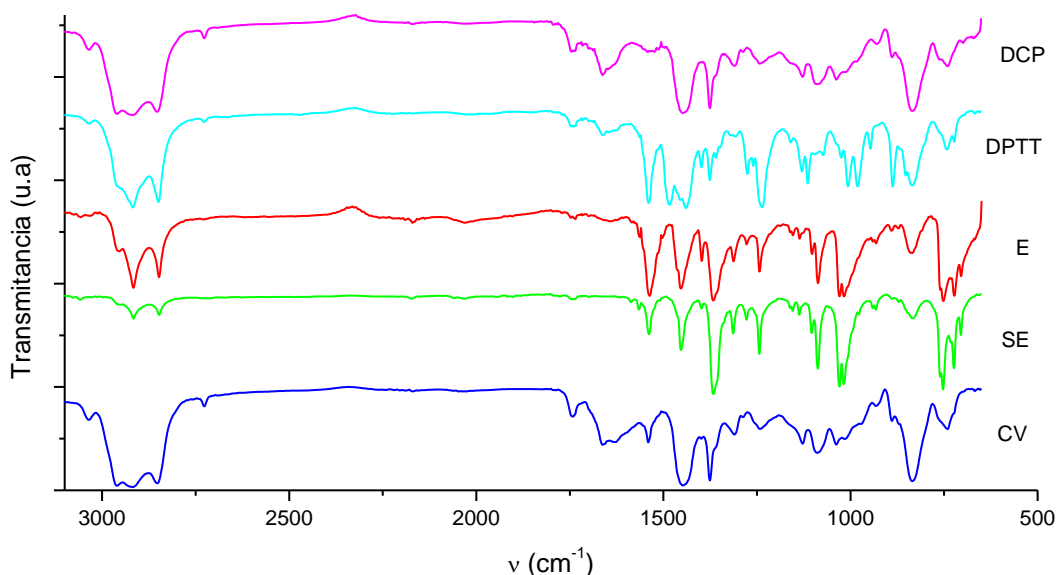


Fig.121. Espectros de infrarrojo para los 5 sistemas de vulcanización estudiados - NR.

Para poder tener más detalle de los máximos de señal, se aumentó la vista de la región entre 1800 y 600 cm^{-1} (Fig. 122). Los picos descritos en las bandas de 1660 cm^{-1} corresponden a la vibración de estiramiento (tensión) asociado al doble enlace conjugado C=C, mientras que a 1540 cm^{-1} se relaciona esta frecuencia con tensiones de enlace N-H [9]. En 1450 cm^{-1} y 1370 cm^{-1} aparecen vibraciones de deformación asimétrica y simétrica del C-H en el grupo metilo, resultando estos picos de los de mayor intensidad, junto al de 834 cm^{-1} asociado a la flexión del C-H fuera del plano en el grupo funcional C=C que se describe como **típica cadena del cis-1,4 poliisopreno**. A las menores frecuencias se observa a 740 cm^{-1} una banda que corresponde a vibraciones del enlace C-C en el grupo funcional $-(\text{CH}_2)_n-$ (*Hevea brasiliensis*) [10, 11].

Significativa la región de frecuencias $1115-978\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a la vibración de tensión simétrica del grupo C-S-C y C-S [12-14]. Estas aparecen sólo en los espectros de los sistemas que contienen azufre, es decir, CV, SE, E y DPTT. Especial interés tienen las bandas a 1740 y 1240 cm^{-1} . Estos máximos corresponden a tensiones del enlace N-H [15] y C-N [16] respectivamente. En este caso el grupo C-N, se podría encontrar tanto en el complejo acelerante activo (Fig. 17) como en el propio DPTT (Fig. 31). Además, la intensidad de dichos picos aumenta en la serie $E > SE > CV$, lo cual coincide con la relación de acelerante/azufre, como podría esperarse.

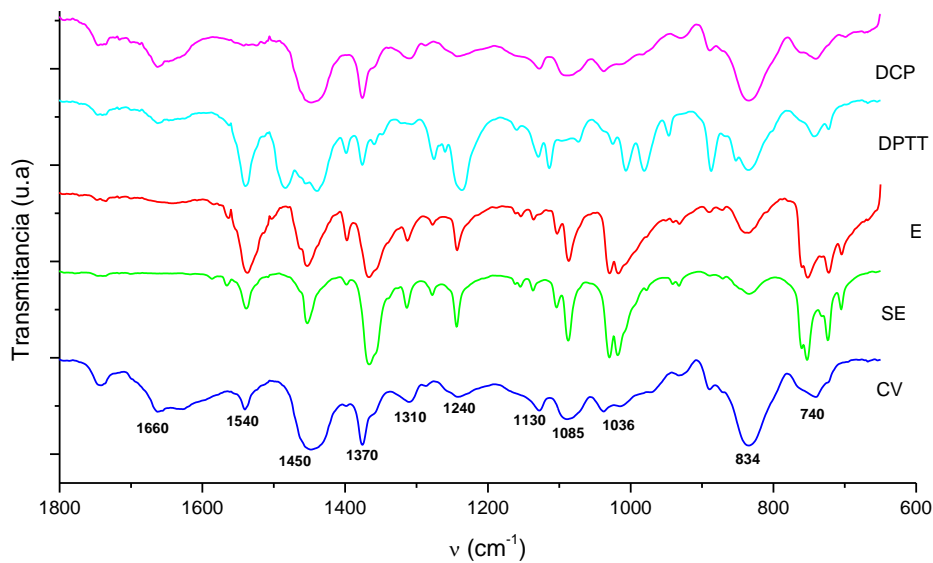


Fig.122. Espectro de infrarrojo ampliado en la franja $1800-600\text{ cm}^{-1}$, para los 5 sistemas de vulcanización estudiados - NR.

En la Fig. 123, se puede ver el aumento que se ha realizado sobre las regiones de mayor frecuencia ($3400-2400\text{ cm}^{-1}$).

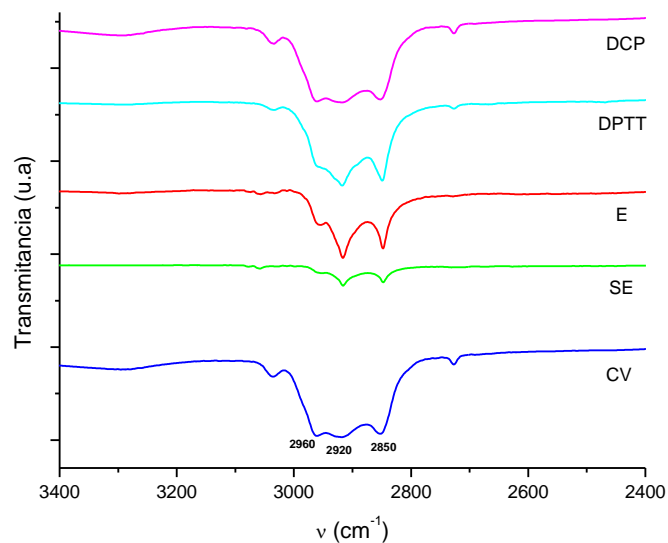


Fig.123. Espectro de infrarrojo ampliado en la franja $3400-2400\text{ cm}^{-1}$, para los 5 sistemas de vulcanización estudiados - NR.

Se observan dos regiones próximas a 2850 cm^{-1} y 2920 cm^{-1} que corresponden a los estiramientos simétrico y asimétrico del grupo metilo [17], y una banda a 2960 cm^{-1} relacionada con el estiramiento simétrico y asimétrico del C-H en el grupo funcional CH_3 [18].

Dado que el espectro infrarrojo de un polímero se determina casi en su totalidad por las pequeñas unidades estructurales recurrentes, el resultado neto de la vulcanización consiste principalmente, en cambios que implican pocas de estas unidades poliméricas, y por tanto, no se observarán grandes cambios entre las distintas muestras de caucho.

4.1.1.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

A partir de los termogramas obtenidos, se determinó la temperatura de transición vítrea para cada uno de los sistemas de vulcanización estudiados (tabla 18).

	CV	SE	E	DPTT	DCP
OnSet (°C)	-59.59	-65.65	-63.10	-62.21	-63.71
Endpoint (°C)	-52.27	-56.72	-58.15	-54.36	-57.96
T_g (°C)	-55.65	-59.52	-60.50	-57.90	-60.70

Tabla.18. Valores del punto de inicio de la pendiente (onset) y T_g para NR.

En la Fig. 124, se pueden observar las diversas curvas generadas por los distintos sistemas de vulcanización. A pesar de tener densidades de entrecruzamiento muy similares, se observan cambios tanto en la T_g como en la anchura de la transición de acuerdo con los diferentes sistemas de vulcanización empleados.

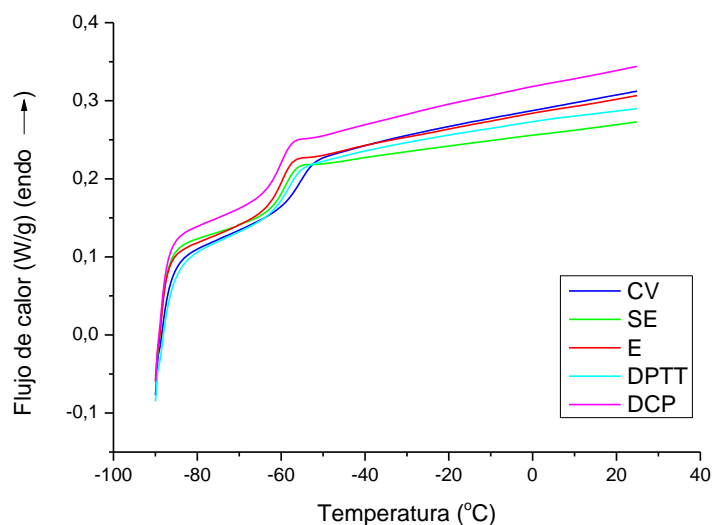


Fig.124. DSC de los distintos sistemas de vulcanización de estudio – NR.

Estos cambios pueden deberse a diferencias en los diferentes parámetros que definen la estructura de la red de entrecruzamientos. Se valorarán con más detalles en el capítulo de tratamiento térmico, los cambios observados por la degradación termoxidativa.

4.1.1.5. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico de un polímero aporta información de su composición y la estabilidad térmica, además de una orientación sobre el comportamiento del material frente a la degradación térmica [19]. En la *Fig. 125*, se muestran las curvas de pérdida de masa de las muestras de caucho natural curadas con los sistemas E, SE, E, DPTT y DCP a medida que aumenta la temperatura y se produce la descomposición del elastómero. Las temperaturas de comienzo de descomposición se pueden calcular a partir de curvas de TGA por extrapolación de la curva de pérdida de masa inicial de los compuestos de caucho natural. Los resultados entre las diferentes muestras son muy similares, coincidiendo con el mismo tipo de caucho de partida.

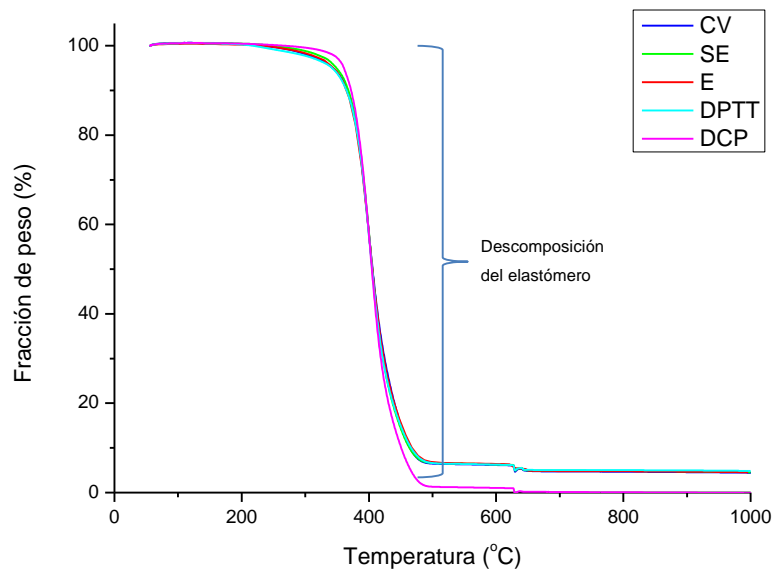


Fig.125. TGA de todos los sistemas de vulcanización en estudio – NR.

El dato de temperatura de descomposición máxima se obtiene a partir de las curvas termogravimétricas calculando el máximo de la derivada o DTG (*Fig. 126*) y se utiliza para determinar las temperaturas de degradación. Durante el proceso de descomposición térmica de los cauchos naturales, se presenta un primer evento térmico que corresponde a la descomposición del elastómero que se presentó en todos los casos con un valor próximo a 400°C. A 650°C se observa el segundo proceso, al cambiar de atmósfera de nitrógeno a oxígeno

en el circuito, debido a la degradación de los residuos carbonosos producidos durante la descomposición térmica del polímero. Finalmente, el residuo que permanece a temperaturas por encima de 1000 °C se relaciona con residuos inorgánicos no han sido posible eliminar debido a su alta estabilidad térmica.

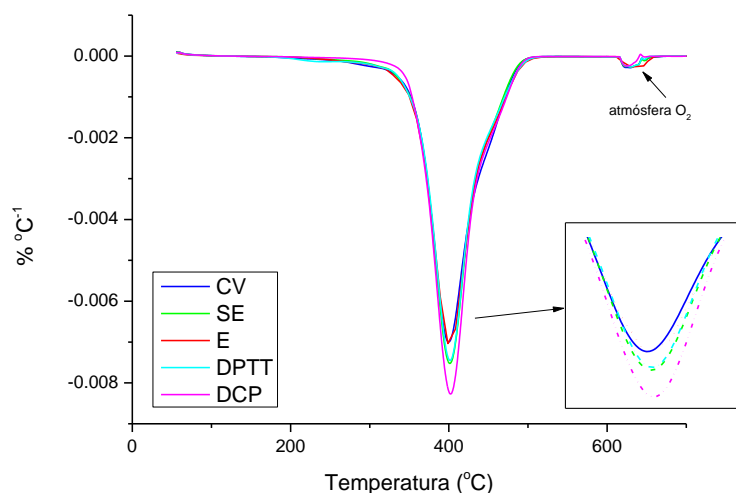


Fig.126. Curva de la derivada en peso procedente de los datos de la Fig. 125 - NR.

La *tabla 19* muestra las temperaturas de la descomposición inicial y la máxima temperatura de descomposición de los vulcanizados. La temperatura inicial de descomposición se utiliza para predecir la estabilidad térmica del caucho. Dicha temperatura fue similar en todos los sistemas de vulcanización. El máximo de temperatura de descomposición coincide con la temperatura media y fue similar en todos los compuestos, ya que contienen el mismo tipo de elastómero. Esto significa que la estructura de la red de entrecruzamientos no parece tener un importante efecto en estas propiedades.

En cuanto a la cantidad de residuo inorgánico, la principal diferencia aparece entre los cauchos vulcanizados por azufre y el DCP, ya que este último no posee ZnO en su formulación y es por ello que su porcentaje de residuo es mínimo.

	CV	SE	E	DPTT	DCP
T^a de descomposición inicial (°C)	399.6	401.61	400.86	400.95	402.29
T^a media de descomposición (°C)	403.72	403.53	403.44	403.07	404.44
% residuo	5.25	5.35	5.72	5.47	0.22

Tabla.19. Temperaturas de descomposición para caucho natural.

4.1.1.6. Pirólisis y Determinación del % de azufre por IR

Cómo se ha comentado anteriormente, durante la preparación de los distintos sistemas de vulcanización, la principal diferencia que reside en ellos a la hora de su obtención, es el uso de azufre elemental para los sistemas convencional, eficiente y semieiciente, el uso de donadores de azufre (DPTT) o la vulcanización con peróxidos orgánicos (DCP). Así podemos ordenar cada sistema de vulcanización en función de la cantidad empleada de azufre para su vulcanización (Fig. 127) de la siguiente manera:

CV > SE > E > DPTT (DCP lo excluimos por no emplear azufre en su vulcanización).

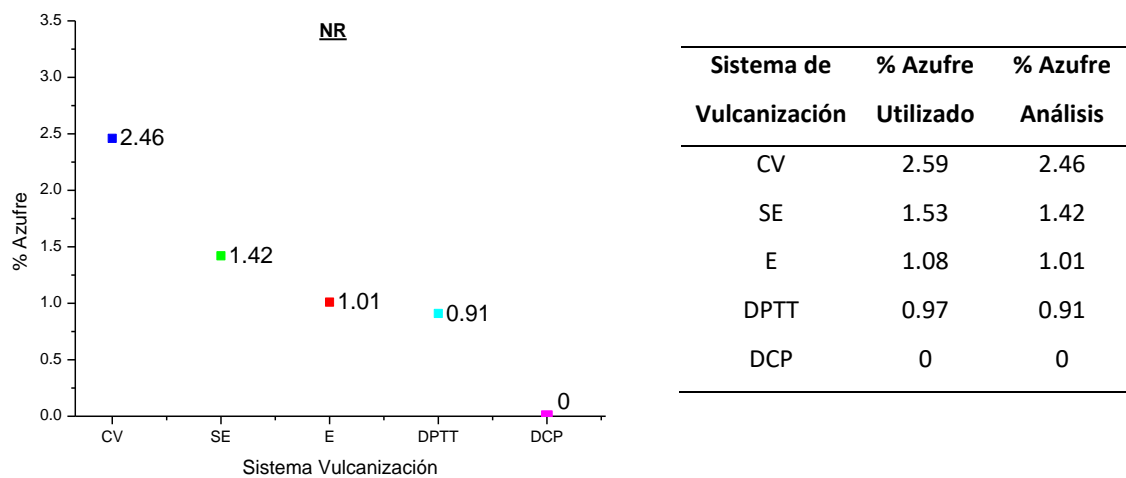


Fig.127. % de azufre en cada sistema de vulcanización para NR.

Se comprueba con esta técnica la posibilidad de conocer de manera aproximada la cantidad de azufre empleado en una muestra, si se diera el caso de no conocer su formulación.

4.1.1.7. Determinación de la densidad, tipo y distribución de entrecruzamiento

La espectroscopia de RMN es hoy en día el método más directo para medir los acoplamientos dipolares residuales (D_{res}) que permite investigar la estructura de red local (a nivel molecular) de los vulcanizados de caucho. El D_{res} experimental está directamente relacionado con el peso molecular entre las restricciones, M_c , tal como se expresa en la ecuación 3 (Cap. 3).

Las diferentes reacciones que tienen lugar durante la vulcanización no sólo conducen en general a variaciones en el número de entrecruzamientos, sino también en su distribución espacial.

Como se ha descrito anteriormente, la densidad de entrecruzamiento va a coincidir en todos los sistemas de vulcanización porque se buscó así específicamente, para de esta forma poder destacar más la contribución de otros factores como la distribución y el tipo de entrecruzamiento (*tabla 20*).

	CV	SE	E	DPTT	DCP
Densidad de entrecruzamiento ($\nu \cdot 10^{-4}$ mol/g)	1.77	1.80	1.78	1.83	1.82
Anchura de la distribución (σ/D_{res})	0.08	0.17	0.29	0.20	0.27
% de defectos	6.51	8.64	6.90	7.83	9.57

Tabla.20. Valores medidos por RMN para las muestras de NR.

La *Fig. 128* representa la distribución espacial de entrecruzamiento de muestras de NR, utilizando diferentes sistemas de vulcanización. A la hora de comparar la homogeneidad de las muestras con diferentes densidades de entrecruzamiento, la anchura de cada distribución (definida con el valor σ), se ha normalizado con respecto al valor medio (D_{res}) para poder ser comparada entre las diferentes muestras (ver *tabla 20*). Cuanto más estrecha es la curva más homogénea es la distribución espacial de los entrecruzamientos que conforman la red elastomérica.

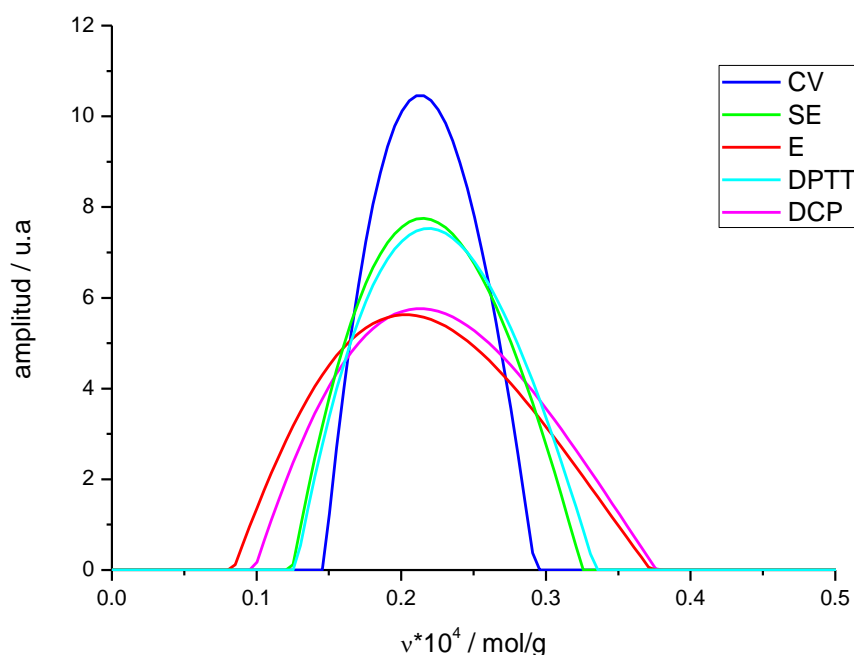


Fig.128. Estudio de la densidad de entrecruzamiento en todos los sistemas de vulcanización originales para NR.

Como se observa en la Fig. 128 el valor promedio de todos los sistemas coincide, como cabía esperar. Se observa, además, un aumento progresivo en las distribuciones para las muestras SE y DPTT en primer lugar, y mayor aún, en los sistemas E y DCP. Esta ampliación de la anchura refleja la existencia de diferentes densidades de entrecruzamiento en la muestra, lo que se asocia a una mayor heterogeneidad en su red.

A la hora de estudiar el tipo de entrecruzamiento ya se ha comentado ampliamente en el apartado de degradación química, que existen diversos métodos como los descritos por *Studebaker y Nabors* [20] con hidruro de litio aluminio (LiAlH_4), *Saville* [21] y *Moore* [22] con fosfinas y *Watson y Saville* con tioles. Este último tratamiento ha sido el elegido para la determinación de la tipología de entrecruzamiento por ser uno de los más extendidos en la literatura y reportar mayor fiabilidad al proceso de estudio.

Resumir que las muestras originales fueron atacadas de forma selectiva con **propano-2-tiol** para determinar los enlaces de tipo **polisulfuro** y posteriormente con **hexano-1-tiol** para determinar los enlaces de tipo **poli y disulfuro**. Los enlaces C-C y monosulfuro fueron calculados de dos formas, directamente por ataque con yoduro de metilo e indirectamente por sustracción del valor de enlaces poli y disulfuro a la cantidad total.

En la Fig. 129 se muestran de forma conjunta las distribuciones de los sistemas de vulcanización **CV** y **SE** para los ataques con los tioles. En las imágenes se aprecia claramente una migración de los máximos de distribución hacia valores menores, es decir, se da un efecto de pérdida de densidad de entrecruzamiento con el tratamiento, lo cual coincide con la degradación selectiva de los enlaces polisulfuro y disulfuro, y cuanto mayor sea su participación en la muestra más acusado será su efecto.

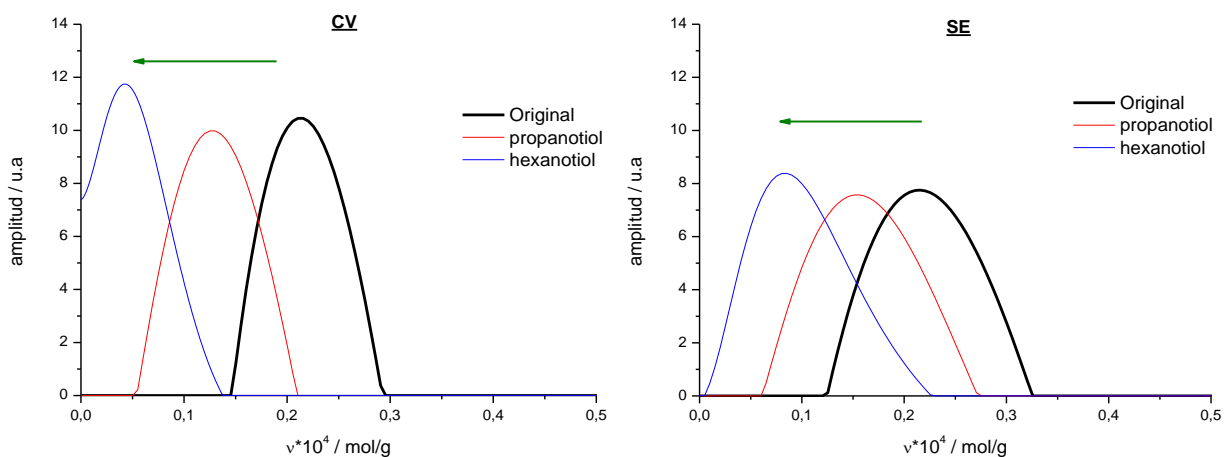


Fig.129. Valores de densidad de entrecruzamiento para las muestras CV y SE en NR.

Es importante destacar que a pesar de observarse un desplazamiento de las distribuciones a menores densidades de entrecruzamiento con los diferentes tratamientos, no se observa una variación significativa de la anchura de la misma, lo que indica una ruptura aleatoria (en el espacio) de los enlaces poli- y di-sulfídicos, es decir, no existen zonas preferentes de ruptura, lo que significa que estos enlaces se encuentran distribuidos uniformemente a lo largo de la red de entrecruzamientos.

En el caso del **DPTT** (Fig. 130) esta variación del máximo es menor por lo que podemos considerar que la participación de enlaces poli y disulfuro se verá contrarrestada con la presencia de otro tipo de enlaces como puedan ser los monosulfuro o las cadenas C-C, como luego se describirá en la Fig. 132. La formación de enlaces polisulfuro [23] sugiere la ruptura homolítica del donador (DPTT) para producir especies radicales (Fig. 32) que, a su vez, como indica *Gradwell* y *McGill* [24], pueden generar radicales de mayor rango de azufre, mediante vía de desproporción, que favorecerán la formación de los entrecruzamientos polisulfídicos. El resto de entrecruzamientos (mono y disulfuro), quedan también justificados por la propia complejidad de la reacción de descomposición del DPTT por formación de diversos tipos de especies radicalarias.

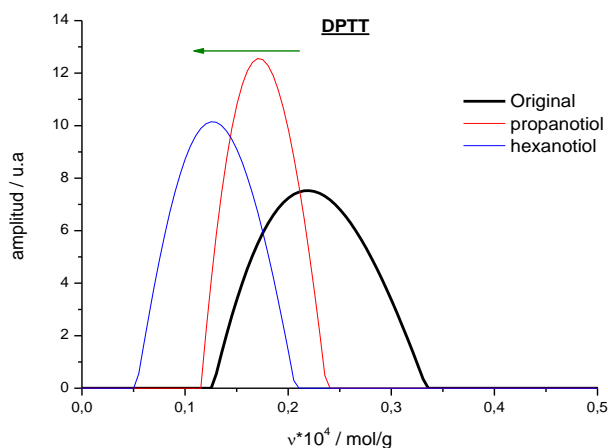


Fig.130. Valores de densidad de entrecruzamiento para la muestra DPTT en NR.

En la Fig. 131 se muestra las densidades de entrecruzamiento de las muestras **E** y **DCP**, el máximo de distribución permanece a valores relativamente similares, lo que significa que no se ha producido ningún tipo de ruptura de enlaces durante el tratamiento de tioles, es decir, los entrecruzamientos formados durante la vulcanización **son fundamentalmente enlaces monosulfídicos y C-C**. El hecho que se observen ligeros desplazamientos de la distribución hacia densidades de entrecruzamientos mayores se puede relacionar con la extracción durante el tratamiento de segmentos de cadena no entrecruzadas, que actuaban de elementos diluyentes

de la densidad de constricciones en el sistema. Para el caso del sistema E, se observa un ligero desplazamiento de la distribución hacia densidades de entrecruzamiento menores en el segundo ataque, debido a la presencia de una pequeña fracción de enlaces disulfuros en la muestra. Además, ocurre un estrechamiento de la anchura de la distribución, provocado posiblemente por el efecto de los disolventes (también apreciable en DPTT). Cuando las muestras se hinchan, el disolvente arrastra todas aquellas cadenas o segmentos de cadena que están libres (contenido sol), provocando una concentración del contenido restante (gel). Adicionalmente, el hinchamiento de las muestras provoca un desenmarañamiento de las cadenas elastoméricas, que vuelven a entrelazarse en un ovillo estadístico más compacto una vez el disolvente ha sido eliminado del sistema. Estos hechos provocan un ligero estrechamiento de la distribución espacial de los entrecruzamientos respecto de la estructura formada durante el proceso de moldeo y vulcanización.

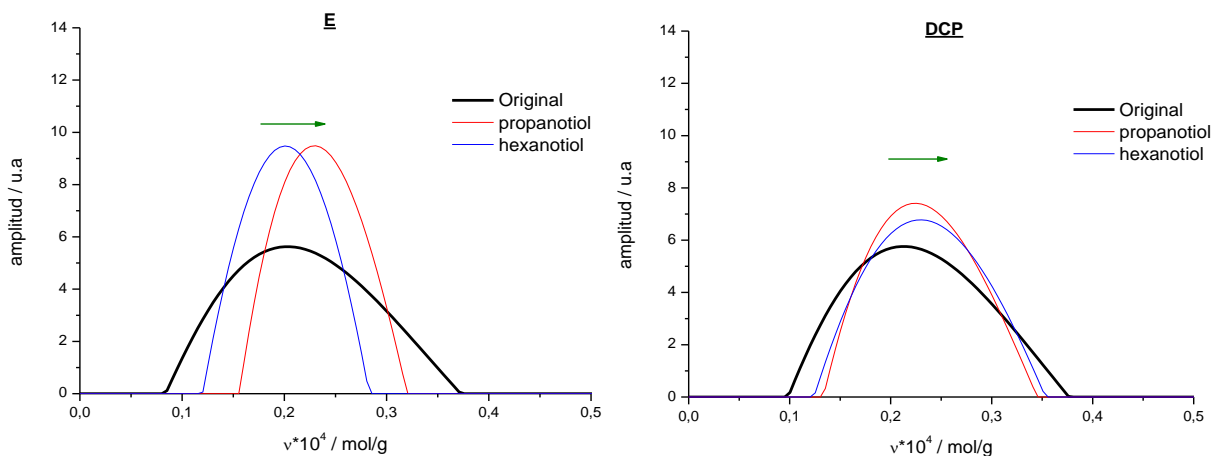


Fig.131. Valores de densidad de entrecruzamiento para las muestras E y DCP en NR.

En la Fig. 132 se muestra de forma esquematizada la distribución de enlaces para cada sistema de vulcanización. Se puede observar como en el caso de la muestra CV y SE existe una elevada participación de los enlaces poli y disulfuro. En el caso de las muestras vulcanizadas con un sistema EV existe una apreciable fracción de entrecruzamientos monosulfuro y/o C-C. Esta distribución múltiple de enlaces que se da en el sistema SE ya ha sido corroborada por algunos autores como *Gronski* y colaboradores [25] en sus estudios mediante espectroscopias C-RMN y H-RMN. *Skinner* [2] determinó también la concentración inicial de una muestra de caucho natural en un sistema SE, describiendo la presencia inicial de los enlaces polisulfuro que con el avance de la reacción se transforman en mono y disulfuro en una relación de 1/3 por cada tipo de enlace, semejante a nuestros resultados. *Brown* y colaboradores [26] estudiaron vulcanizados de NR y llegaron a la conclusión experimental que aumentando la relación

azufre/acelerante, se obtenían mayores porcentajes de enlaces poli y disulfuro, es decir, disminuía la cantidad de enlaces monosulfuro, y esto provocaba un aumento en la densidad de entrecruzamiento de la muestra elastomérica.

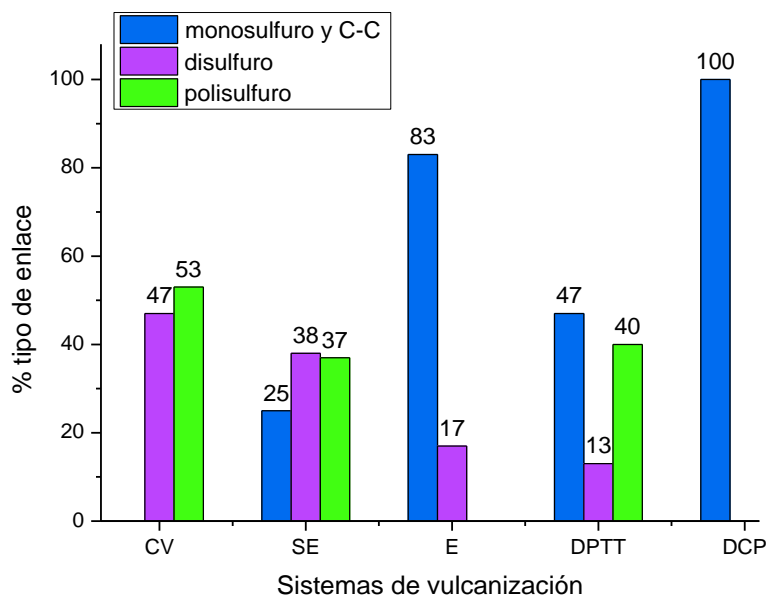


Fig.132. Tipos de entrecruzamientos en los sistemas de vulcanización de NR.

El caso de DPTT se puede apreciar como una situación similar al sistema SE pero con un menor contenido en entrecruzamientos disulfuros. Finalmente, el grupo constituido por las muestras E y DCP presentan un elevado contenido en entrecruzamientos monosulfuro y/o C-C y por tanto poco o nada susceptibles de ser atacadas por los tioles.

En la Fig. 133 se ha querido mostrar el estado de las muestras de caucho natural para los dos ataques químicos tratados. Una vez conocido el tipo y participación de los entrecruzamientos para cada sistema, se puede valorar a nivel macroscópico si la degradación coincide con los parámetros estructurales medidos, como así se refleja para los sistemas CV, SE y DPTT, que como se ha comentado, son los que mayores cambios presentaron en sus distribuciones de entrecruzamiento, además de poseer superiores porcentajes de enlaces polisulfuro, factor clave para validar la selectividad del ataque de tioles. Dentro de este grupo, la muestra más atacada fue la de CV, teniendo que ser extraída en un rotavapor en el ensayo con hexanotiol, por haber perdido la consistencia estructural (aspecto de látex disuelto), cabe decir que estas muestras fueron, las que mayor índice de hinchamiento presentaron. Por el contrario, las muestras E y DCP, no presentaron cambios significativos, como atestiguan la similitud de sus curvas de distribución antes y después de los ataques que ponen en evidencia la ausencia de enlaces poli y disulfuro.

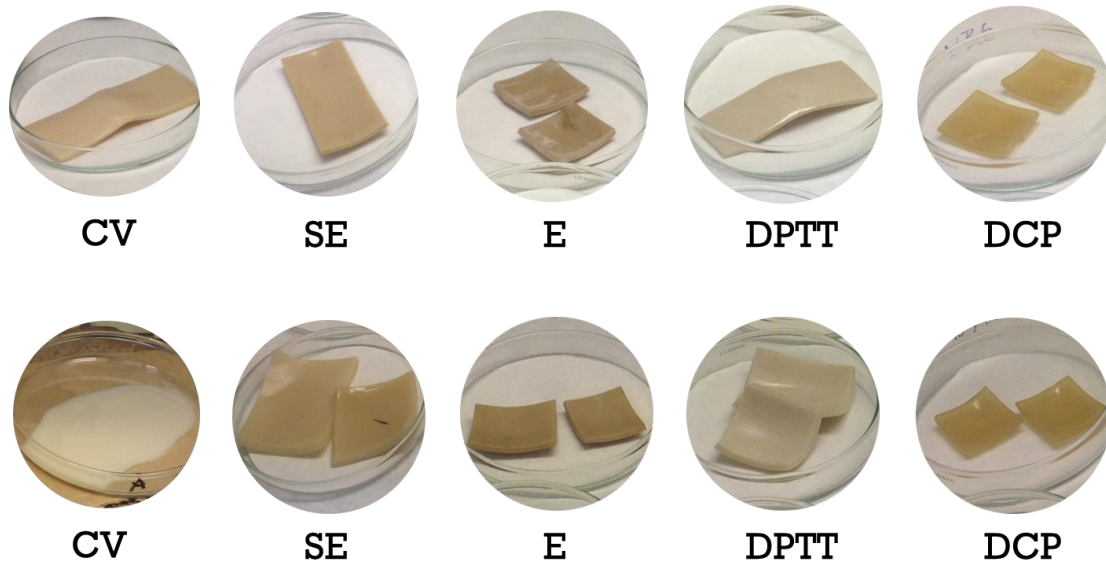


Fig.133. Estado de las piezas de NR después de los ensayos con propanotiol (superior) y hexanotiol (inferior).

La evolución de la fracción de material elásticamente inactivo durante el ataque selectivo con tioles se obtiene como la suma del porcentaje de defectos que encontramos en la red (medido por RMN) y el porcentaje de masa perdida (medida por gravimetría de las muestras hinchadas). La Fig. 134 representa la fracción complementaria del material, es decir, el porcentaje de segmentos **elásticamente activos** (o fracción de red) que participan en las propiedades del caucho. Este valor se relacionará, posteriormente, con los valores de propiedades mecánicas, para estudiar su influencia en el comportamiento del material.

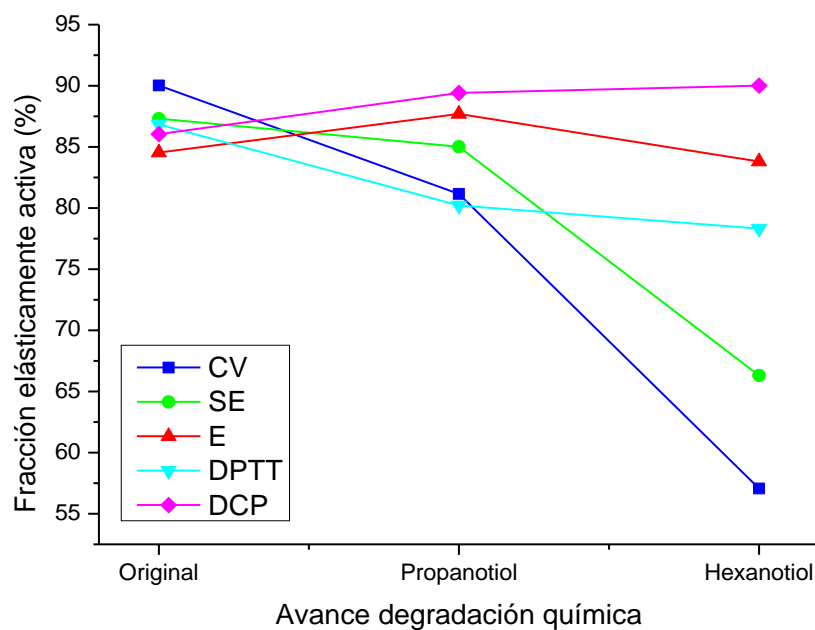


Fig.134. Evolución de los segmentos elásticamente no activos durante la degradación química – NR.

Como se observa claramente, las especies que poseían en su red entrecruzamientos de tipo poli- o disulfídicos, poseen mayores parámetros de porcentaje de defectos en la red y más cantidad de pérdida de masa elásticamente no activa. Por tanto, tendrán menor fracción elásticamente activa, la razón sería $CV < SE < DPTT < E < DCP$.

4.1.2. Propiedades

Una vez determinada la tipología de los entrecruzamientos, estudiaremos las propiedades de los distintos sistemas, para más adelante correlacionar ambos resultados y tratar de explicar la influencia que tiene la estructura de la red en su comportamiento.

En la *Tabla 21*, se presentan los valores medidos mediante el ensayo de tensión-deformación. Como se puede ver el módulo a 100% es muy aproximado para todos los sistemas, puesto que a bajas deformaciones las propiedades mecánicas se encuentran dominadas por la densidad de entrecruzamiento. En cambio, en los datos a rotura, tanto la tensión como la deformación, si se observan diferencias significativas que se pueden comentar y relacionar con las estructuras de red descritas para cada una de las muestras. Ambos valores presentan razones similares, ya que, para la tensión a rotura, el orden decreciente sería $CV > SE > DPTT > DCP > E$, mientras que para el caso de la deformación a rotura encontramos la misma secuencia, sólo que el valor del sistema E antecede al del DCP. Posteriormente trataremos de relacionar estos comportamientos de estabilidad mecánica con los tipos de enlaces que forman los sistemas vulcanizados y otros parámetros estructurales.

La resiliencia tiene ligerísimas variaciones varía a razón de $CV > SE > DPTT > E > DCP$. Este valor depende del grado de reticulación (constante para las muestras originales).

	CV	SE	E	DPTT	DCP
Módulo 100% (MPa)	0.623	0.718	0.662	0.765	0.668
Tensión a rotura (MPa)	13.532	8.746	5.001	6.599	5.802
Alargamiento a rotura (%)	672.8	655.4	578.2	591.4	538.8
Resiliencia (%)	81	79	78	79	75

Tabla.21. Valores medidos a través de la curva tensión-deformación para NR.

En la Fig. 135 se muestra la representación gráfica de los valores medidos, donde se puede apreciar más claramente la similitud en las curvas estudiadas.

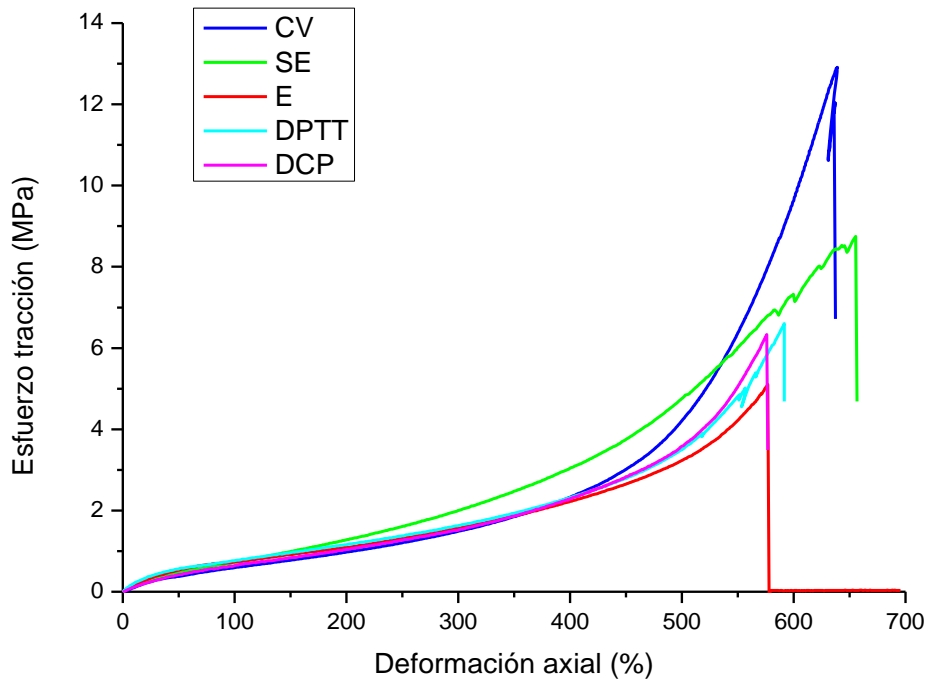


Fig.135. Curvas características de esfuerzo-deformación para NR.

4.1.3. Correlación Estructura-Propiedades

Una vez conocidas las características estructurales de las redes elastoméricas originales y el comportamiento mecánico de las mismas, para los cinco sistemas de vulcanización utilizados, vamos a tratar de vincular ambos para estudiar la interacción e influencia que tienen entre sí.

En el apartado de información obtenida a través del ensayo reológico podemos concluir que el porcentaje de azufre y tipología del mismo (elemental o molécula donadora) influye tanto en el tiempo óptimo de vulcanización (t_{97}), con una relación de valores de tiempos $DPTT < CV < SE < E < DCP$, como en el porcentaje de reversión de la especie curada. En este caso, se observa un comportamiento inverso al anterior, es decir cuanto mayor ha sido el tiempo óptimo de vulcanización menor reversión ha tenido la muestra. La literatura [27] relaciona este comportamiento de forma general con la presencia de especies polisulfídicas que favorecen dicha reversión. En los tiempos de inducción o de *scorch*, no se obtuvo relación vinculante con el conjunto completo de sistemas de vulcanización, pero sí una relación con los sistemas de

azufre, ya que a medida que aumenta la relación acelerante/azufre, se obtienen menores tiempos de *scorch*, lo cual es lógico puesto que se consigue una mayor eficiencia de reacción.

En primer lugar se puede valorar a través de la *Fig. 136*, la dependencia de la cantidad de azufre empleado en la vulcanización de las muestras con la deformación máxima o alargamiento a rotura. Se interpreta una influencia en el comportamiento elástico del material a través de la cantidad de azufres medido, especialmente en las muestras vulcanizadas por azufre según la razón: $CV > SE > E$. El caso del DPTT presenta un comportamiento anómalo, puesto que a pesar de tener menor cantidad de azufre que el sistema E, su deformación máxima es mayor, esto nos lleva a pensar que no sólo influirá el número de entrecruzamientos que se formen con el azufre, sino la efectividad de los mismos, y será ahí, con el estudio de los parámetros estructurales aportados por el ensayo de RMN, donde trataremos de explicarlo.

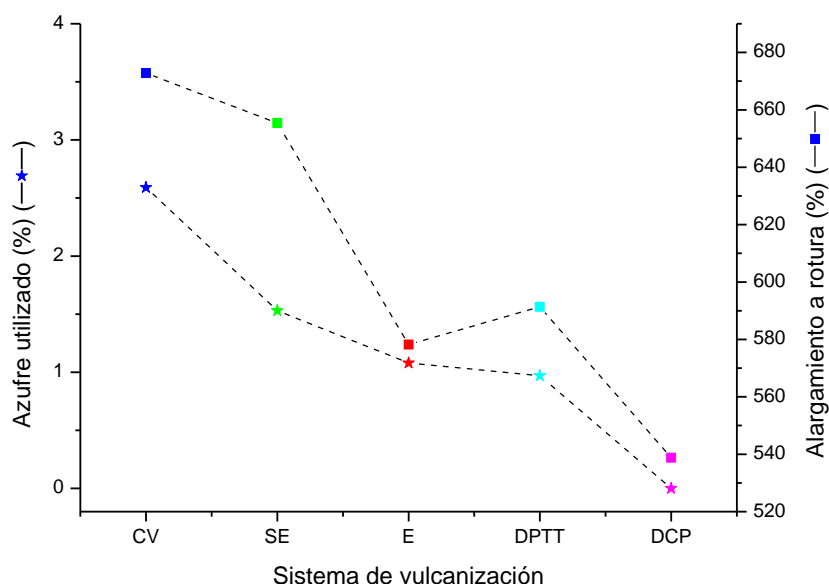


Fig.136. Relación del contenido de azufre con las propiedades mecánicas (deformación máxima).

Por tanto continuaremos esta fase de estudio con la relación de los parámetros: **anchura de la distribución, porcentaje de red elásticamente activa y tipología de enlaces** con el comportamiento mecánico para valorar si existe una correlación directa entre ellos.

El primer valor de referencia en las propiedades mecánicas es el **módulo a 100%**. Es un valor de estudio muy utilizado en la literatura para comprobar su variación[28, 29], pero en nuestro caso no varía con los diferentes sistemas de vulcanización, ya que este parámetro depende fundamentalmente de la densidad de entrecruzamientos y entrelazamientos de la muestra, que son semejantes en todas las muestras estudiadas.

Por el contrario en otras medidas como la tensión o la deformación a rotura si se observan relaciones directas, debido a que no sólo dependen de la densidad de entrecruzamiento sino también, de los parámetros estructurales mencionados. De hecho en la *Fig. 137* se ha representado la variación de la **anchura de la distribución** frente a la **tensión a rotura** (puntos ★), vemos cómo a medida que la red se vuelve más homogénea, es decir, tiene una menor anchura en su curva de distribución, se obtienen mejores resultados frente al esfuerzo. De igual modo, se ha relacionado la influencia de la fracción de segmentos elásticamente activos con la tensión a rotura (puntos ■), apreciando que las muestras con mayor fracción de red (menor fracción de segmentos elásticamente no activos) muestran mayores tensiones a rotura. Aquí ya se hace presente una máxima generalizada [29], y es el mayor valor de tensión a rotura del sistema CV frente al E.

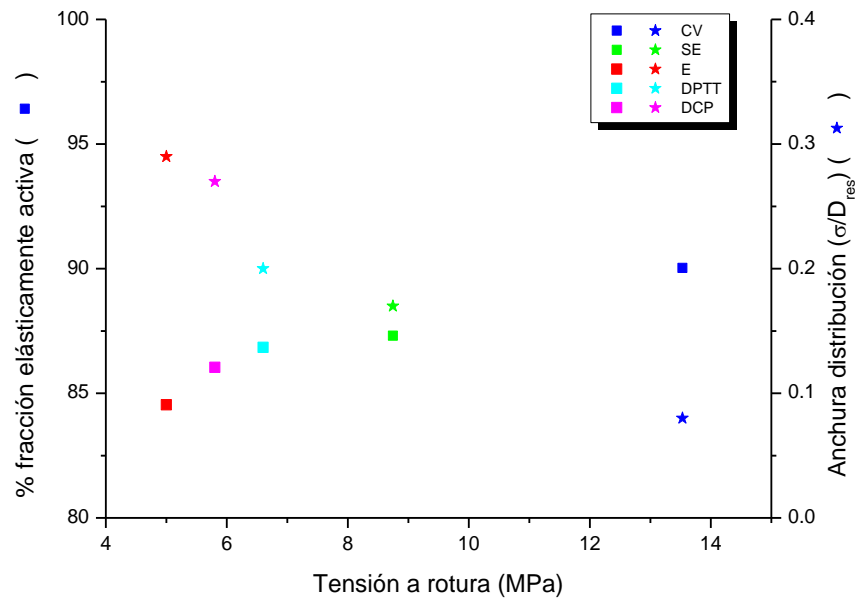


Fig.137. Relación de factores estructurales como el % de segmentos elásticamente activos y anchura de la distribución de entrecruzamiento, con una propiedad macroscópica como es la tensión a rotura – NR.

En cuanto al tercer aspecto estructural de la red, la **tipología de enlace** (tabla 22), hemos estudiado la influencia del contenido de enlaces polisulfuro en las propiedades mecánicas, esta vez frente al alargamiento a rotura. *Mullins* [30] y colaboradores propusieron que los vulcanizados con mejores propiedades mecánicas deberían contener entrecruzamientos de enlaces covalentes lo más débiles posibles. *Bristow* [31] y *Dogadkin* [32] demostraron que los entrecruzamientos polisulfuro, en general, generan una mayor deformación a rotura que los enlaces monosulfuro o incluso los C-C. La movilidad de los entrecruzamientos alrededor de su posición de equilibrio depende fundamentalmente de la longitud de los entrecruzamientos

formados [33-35], que está relacionada con la presencia de estos enlaces polisulfuro. Cuanto más grandes sean los enlaces, mayor será el posible desplazamiento que se genere durante el esfuerzo de deformación [36].

	CV	SE	E	DPTT	DCP
Monosulfuro (%)	0	25	83	47	100
Disulfuro (%)	47	38	17	13	0
Polisulfuro (%)	53	37	0	40	0
ε a rotura (%)	672.8	655.4	578.2	591.4	538.8

Tabla.22. Datos de % por cada tipo de enlace y el valor del alargamiento a rotura para NR.

En el caso de los sistemas vulcanizados con azufre, es posible la ruptura de un entrecruzamiento que puede favorecer la formación de un nuevo entrecruzamiento en una localización cercana. El resultado es una red con mayor deformación a rotura [37-39]. Esa relación es la observada con las muestras vulcanizadas por azufre (CV y SE) y DPTT, ya que en el caso de las muestras vulcanizadas con sistemas E y DCP, las cadenas están conectadas a través de enlaces más rígidos debido a la fuerza del enlace C-C o enlaces monosulfuro, que producen una cierta restricción a la movilidad de los entrecruzamientos y las cadenas durante su estiramiento, dando un menor valor de deformación (Fig. 138).

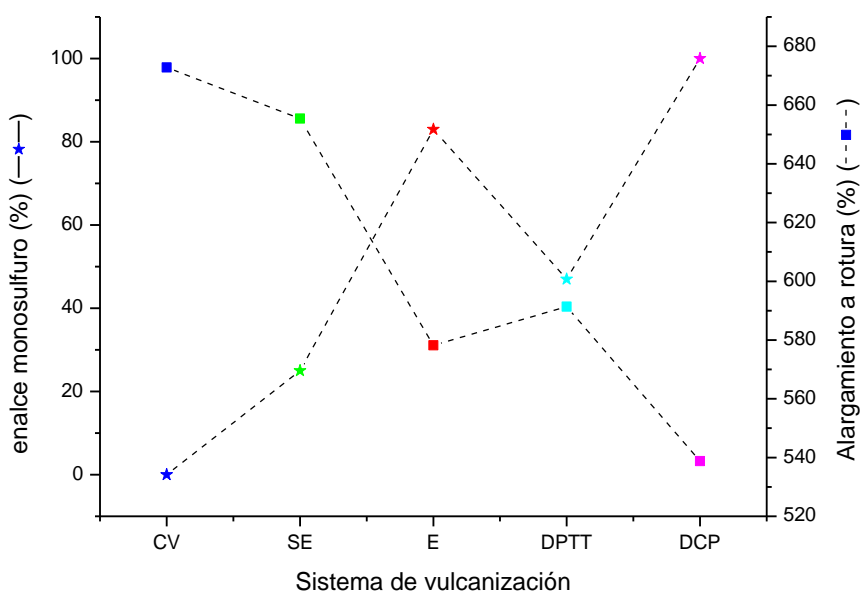


Fig.138. Relación entre el tipo de enlace y la deformación a rotura para los sistemas de vulcanización estudiados – NR.

4.2. **Tratamiento de degradación termo-oxidativa**

La acción del oxígeno sobre las muestras afecta notablemente a las propiedades mecánicas del elastómero, de hecho la incorporación de tan sólo un 1% dentro del caucho natural vulcanizado genera ya pérdidas de las propiedades físicas [40]. Por tanto, en presencia de oxígeno atmosférico, la vida útil de los cauchos estudiados estará limitada por reacciones oxidativas [41]. El ataque radical sobre el polímero causa escisiones en la cadena principal y reacciones de formación y/o escisión de los entrecruzamientos. Los cambios en las propiedades del elastómero dependerán de este tipo de reacciones y sobre todo de cómo evolucione la estructura de red generada atendiendo a la reactividad de los diferentes tipos de entrecruzamientos formados atendiendo al sistema de vulcanización empleado [19]. En este capítulo se estudiará cómo evoluciona la estructura interna para cada sistema de vulcanización con el tiempo de envejecimiento y posteriormente qué efecto tendrá sobre las propiedades del material. Se han realizado dos estudios de tratamiento térmico uno a corto plazo de 0 – 9 días y un tratamiento de larga duración de 0 – 157 días, con puntos de control intermedios (0, 1, 2, 5, 7, 9, 20, 50, 90 y 157 días).

4.2.1. Estructura - Caracterización

4.2.1.1. Espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR)

En este apartado se han representado los distintos espectros infrarrojos de todos los sistemas de vulcanización estudiados durante el tratamiento térmico. A pesar de haber caracterizado todas las muestras objeto de estudio (diferentes tipos de sistemas de vulcanización envejecidos a diferentes tiempos, se ha elegido representar una mínima parte significativa por cada sistema, para poder observar mejor las bandas y los posibles cambios generados en ellas tras el proceso de degradación. Para ello se han seleccionado y representado la muestra original de referencia (0 días) así como las muestras envejecidas durante 9 días (representación de tiempos cortos) y 157 días (como el final del tratamiento a larga duración) como los referentes de este estudio.

En el estudio del sistema **CV** (Fig. 139) se puede destacar la configuración del isómero cis en la banda 890-780 cm^{-1} , que mantiene su intensidad durante la degradación. Es significativo el aumento de la zona 1180-932 cm^{-1} , correspondiente con la formación de cadenas C-S en dicho sistema, en concreto destacar el máximo 1090 cm^{-1} para las tensiones del enlace C-S-C [42]. Este

dato avalaría las mediciones del tipo de enlace con el avance de la degradación, donde se observaba una creciente cantidad de enlaces monosulfuro en contraste con los poli- y disulfuro. La zona de las flexiones simétricas y asimétricas de los grupos C-H se mantienen (1459 y 1375 cm^{-1} respectivamente), esto es un indicativo de la estabilidad del sistema, puesto que, en caso contrario, la degradación provocaría escisiones en la cadena principal y por tanto un aumento de estos máximos. Se observa una disminución de la intensidad a 1540 cm^{-1} , suponemos por los datos de *Pocket* [43], que este máximo puede estar relacionado con la tensión C-N y la flexión N-H asumibles a la denominada banda II de amida, formada por reacciones de oxidación al inicio de la vulcanización a partir del complejo sulfurante activo o el propio CBS, y que posteriormente, se han eliminado a través del propio proceso de degradación. A 1666 cm^{-1} se observa un aumento de la intensidad de tensión del enlace C=C. Los máximos de las tensiones simétricas y asimétricas para CH_2 y CH_3 se mantuvieron (picos cerca de los 3000 cm^{-1}).

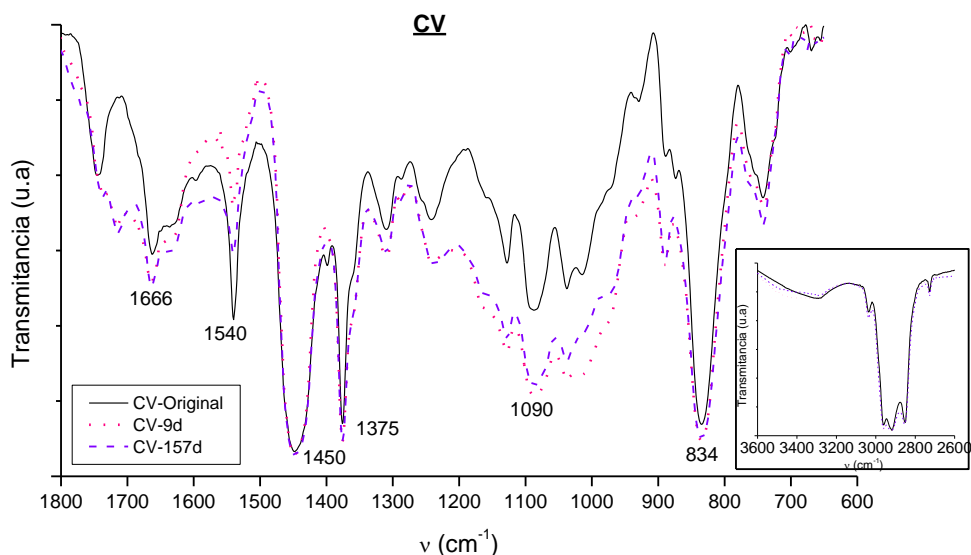


Fig.139. Espectro IR para el sistema CV – NR.

Para el sistema SE (Fig. 140), lo primero que debemos destacar es la drástica disminución de los picos a 720 y 740 cm^{-1} (más intensos que en el CV), que corresponden a los CH_2 de la cadena principal. Que este valor disminuya indica una degradación del elastómero, es decir, escisiones de la propia cadena. Al contrario que en el CV, el pico a 834 cm^{-1} no posee apenas intensidad en la muestra original y a medida que avanza la reacción, va incrementando su intensidad de forma considerable. Cabe pensar entonces, que durante el proceso de degradación de las muestras vulcanizadas con este sistema provoca la formación de dobles enlaces. La zona relacionada con los enlaces C-S-C pasa de presentar picos muy definidos a ensancharse para formar una gran banda de similar intensidad. Igual que en el caso anterior, hay presencia de grupos carbonilo a

1240 cm^{-1} . Inicialmente la intensidad de la tensión simétrica (1450 cm^{-1}) es menor que la asimétrica (1375 cm^{-1}), pero con el paso de los días, los máximos se igualan en intensidad. Como se mencionó para el sistema CV, el pico a 1540 cm^{-1} correspondía con vibraciones de C-N y N-H. Lo característico de este máximo es que va aumentando hacia los 9 días y luego pierde intensidad con el paso del tiempo. Coincidiendo con el aumento significativo del pico a 834 cm^{-1} (flexión C=C), ya comentado, su análogo vibracional en cuanto a tensión se refiere, se comporta de igual forma (1660 cm^{-1}). Por último, destacar la ausencia de los valores relacionados con las tensiones de los grupos CH_2 y CH_3 en la muestra original y que alcanzan sus máximos con el avance del tratamiento térmico.

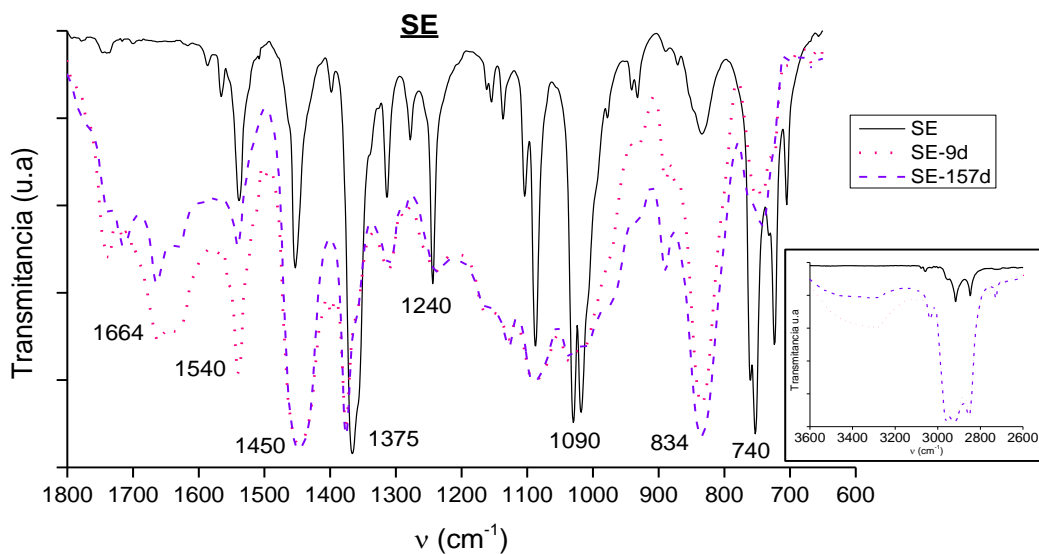


Fig.140. Espectro IR para el sistema SE – NR.

Las curvas de los sistemas SE y E son muy parecidas. En este caso, el sistema E (Fig. 141) si posee máximos correspondientes a las tensiones (simétrica y asimétrica) del grupo metilo (2920-2850 cm^{-1}) incluso, en muestra sin tratar, posteriormente la zona de vibraciones por tensión del doble enlace C=C (1680-1640 cm^{-1}) aumentó en intensidad y anchura. Aparece un nuevo pico a 1715 cm^{-1} que puede ser debido a la propia dispersión de los máximos o a una señal del ácido esteárico no reaccionado (C=O) [44]. El máximo a 1540 cm^{-1} , se comporta al contrario que en el SE, presenta valores altos al inicio, y va decreciendo con la degradación. Se observa, aquí también, un aumento de la vibración que corresponde a la flexión del doble enlace C=C (834 cm^{-1}) y una disminución de los grupos $-\text{CH}_2$ de la cadena elastomérica (740 cm^{-1}).

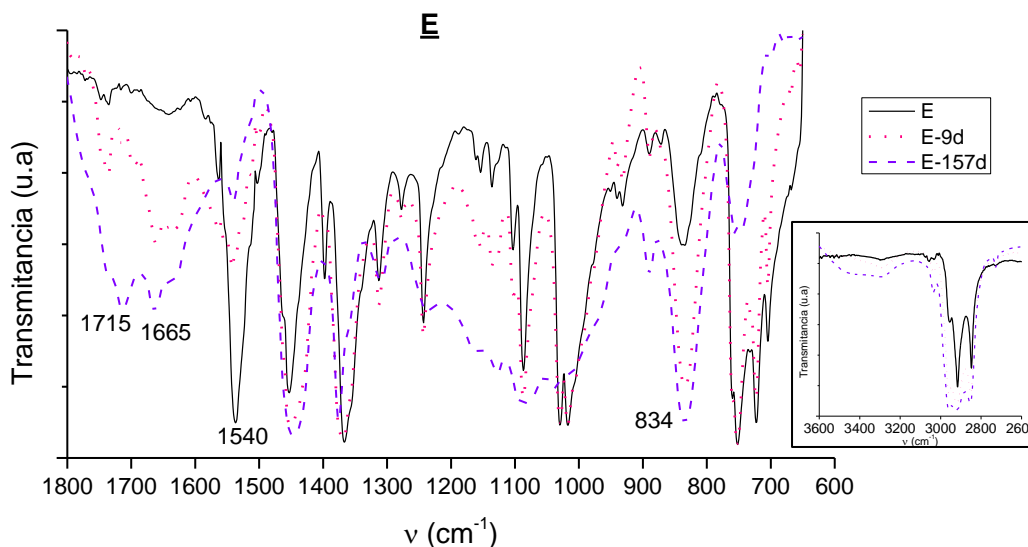


Fig.141. Fig.147. Espectro IR para el sistema E – NR.

Para la muestra de **DPTT** (Fig. 142), se puede ver que las zonas que corresponden a los dobles enlaces (1660 cm⁻¹) y el enlace N-H (1715 cm⁻¹) aumentan hasta el día 9 y posteriormente muestra un descenso de intensidad (157d), el mismo comportamiento se puede observar en el pico análogo a 834 cm⁻¹. Característico es el pico a 1375 cm⁻¹, que corresponde con las tensiones asimétricas de los grupos metilo presentando mayores valores a medida que avanza la degradación, sentido contrario al demostrado por el pico a 1240 cm⁻¹ del grupo carbonilo.

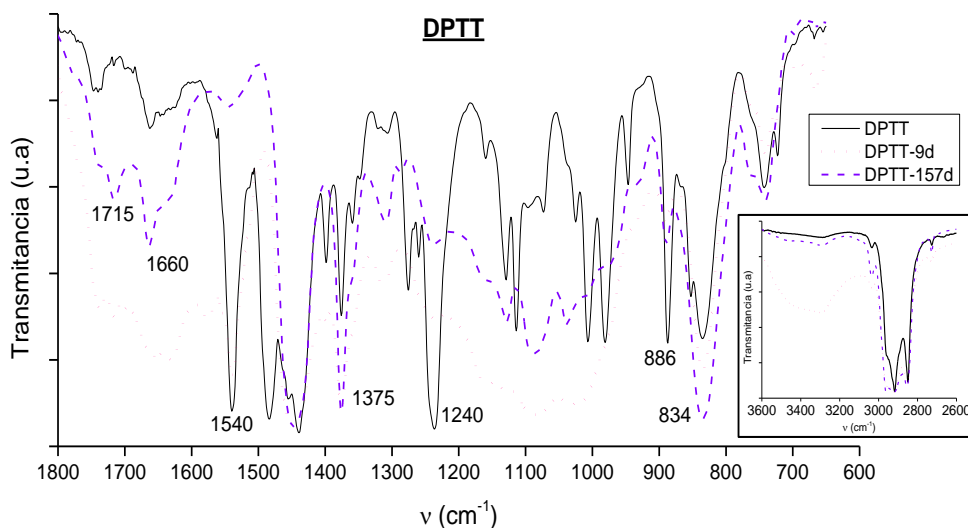


Fig.142. Espectro IR para el sistema **DPTT** – NR.

En el caucho vulcanizado por peróxidos (**DCP**) (Fig. 143), las curvas presentan grandes analogías salvo en la zona de 1665-1540cm⁻¹, donde se observa un descenso menor de la intensidad de los picos representativos. Esta zona corresponde a la tensión de los dobles enlace C=C. Se puede

relacionar a través de este hecho la formación de reacciones de adición del radical peróxido (o peróxido) a través del proceso degradativo [45].

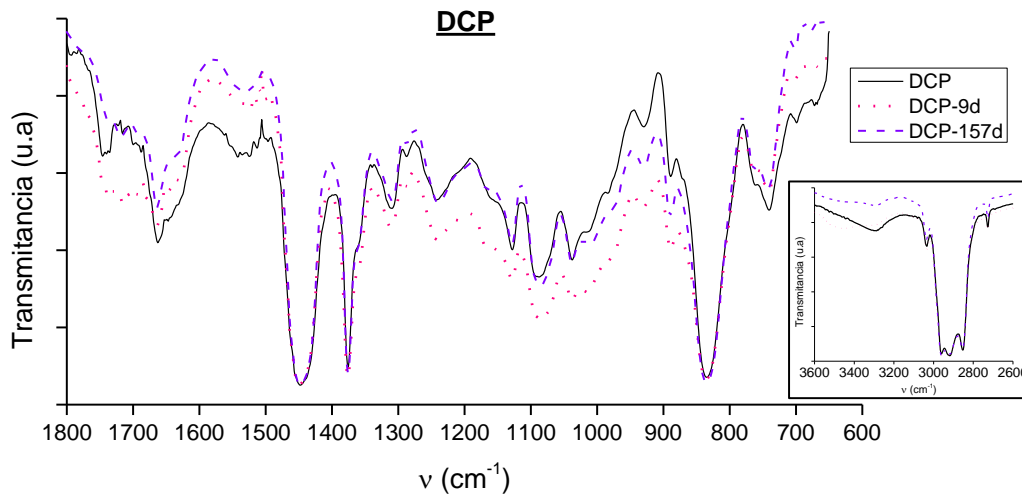


Fig.143. Espectro IR para el sistema DCP – NR.

4.2.1.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En las Fig. 144 y 145 se muestran las curvas de todos los sistemas vulcanizados estudiados. Se ha decidido unificar las gráficas de todos ellos, para que se pueda comprobar la similitud de sus gráficas. Se definirá con más detalle en la tabla 23.

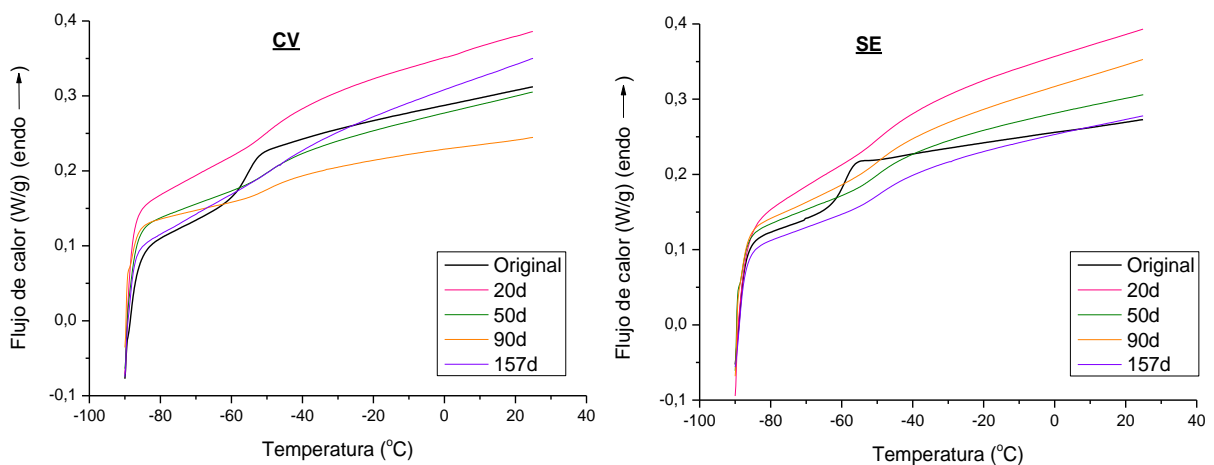


Fig.144. Curvas calorimétricas de los sistemas vulcanizados CV y SE – NR.

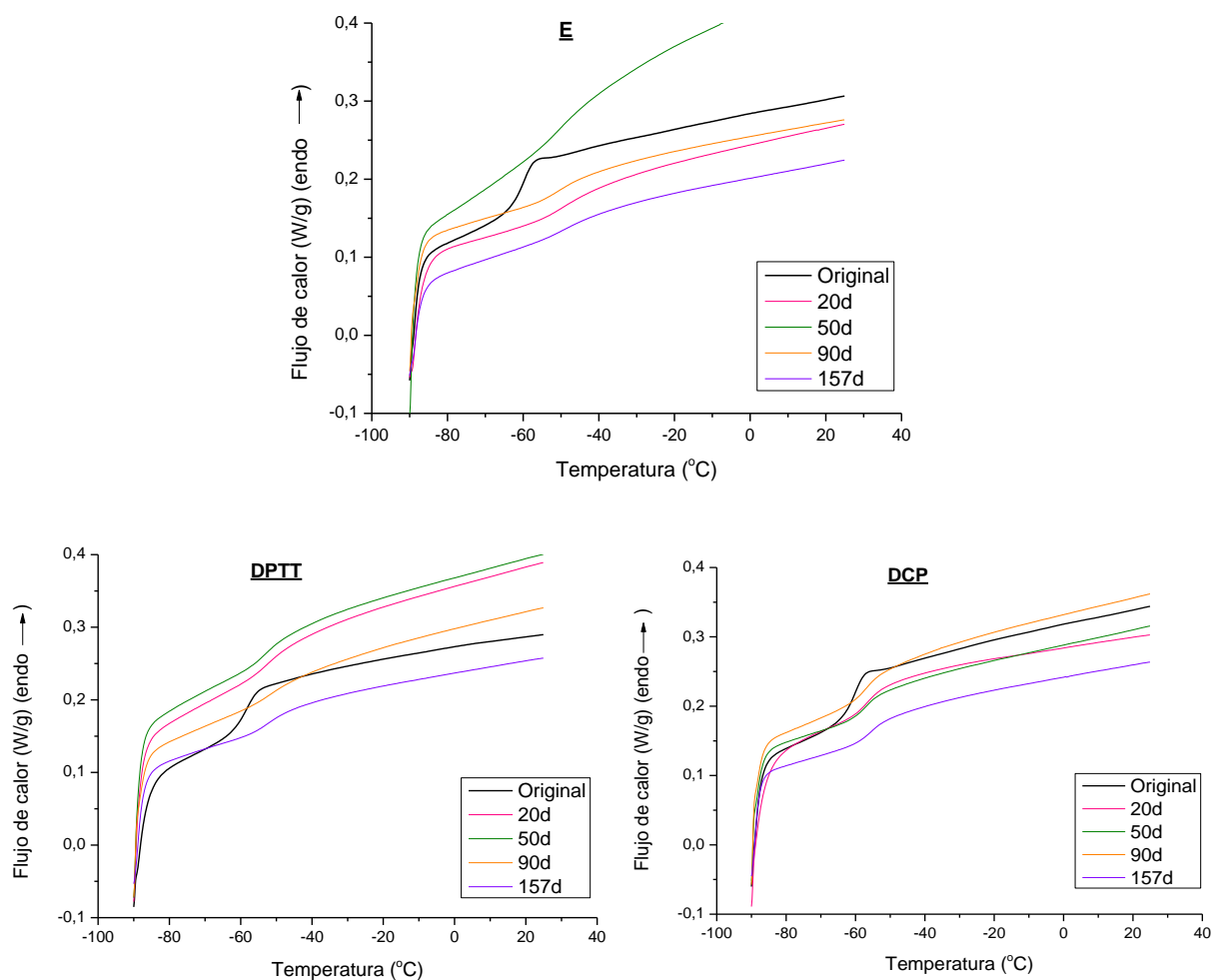


Fig.145. Curvas calorimétricas de los sistemas vulcanizados E, DPTT y DCP – NR.

El tratamiento termoxidativo tiene un efecto claro sobre el desplazamiento de los valores de T_g , debido a la destrucción de enlaces. Con los demás sistemas de vulcanización ocurre lo mismo, si bien a t_{50} y t_{90} se observa un repunte que podría deberse a formaciones de nuevos enlaces que se vuelven a destruir a 157 días. La muestra que presentó mejor estabilidad térmica fue el sistema DCP, puesto que está compuesto por enlaces C-C, más estable térmicamente que los sulfídicos, ya sean poli, di o polisulfuro (tabla 23).

T_g (°C)	CV	SE	E	DPTT	DCP
Original	-55.65	-59.52	-60.50	-57.90	-60.70
20d	-42.72	-44.17	-43.08	-46.80	-52.25
50d	-45.83	-46.16	-50.00	-49.15	-55.55
90d	-47.80	-46.93	-51.60	-46.02	-55.47
157d	-31.19	-47.09	-44.71	-49.04	-53.61

Tabla.23. Valores de T_g (°C) para los 5 sistemas de vulcanización en caucho NR.

4.2.1.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

En las Fig. 146 y 147 se han representado los resultados del análisis termogravimétrico de los sistemas de vulcanización en función del tratamiento degradativo documentado. Las curvas muestran los datos a largos tiempos, puesto que, para tiempos inferiores a 9 días, no se apreciaron cambios significativos en las gráficas.

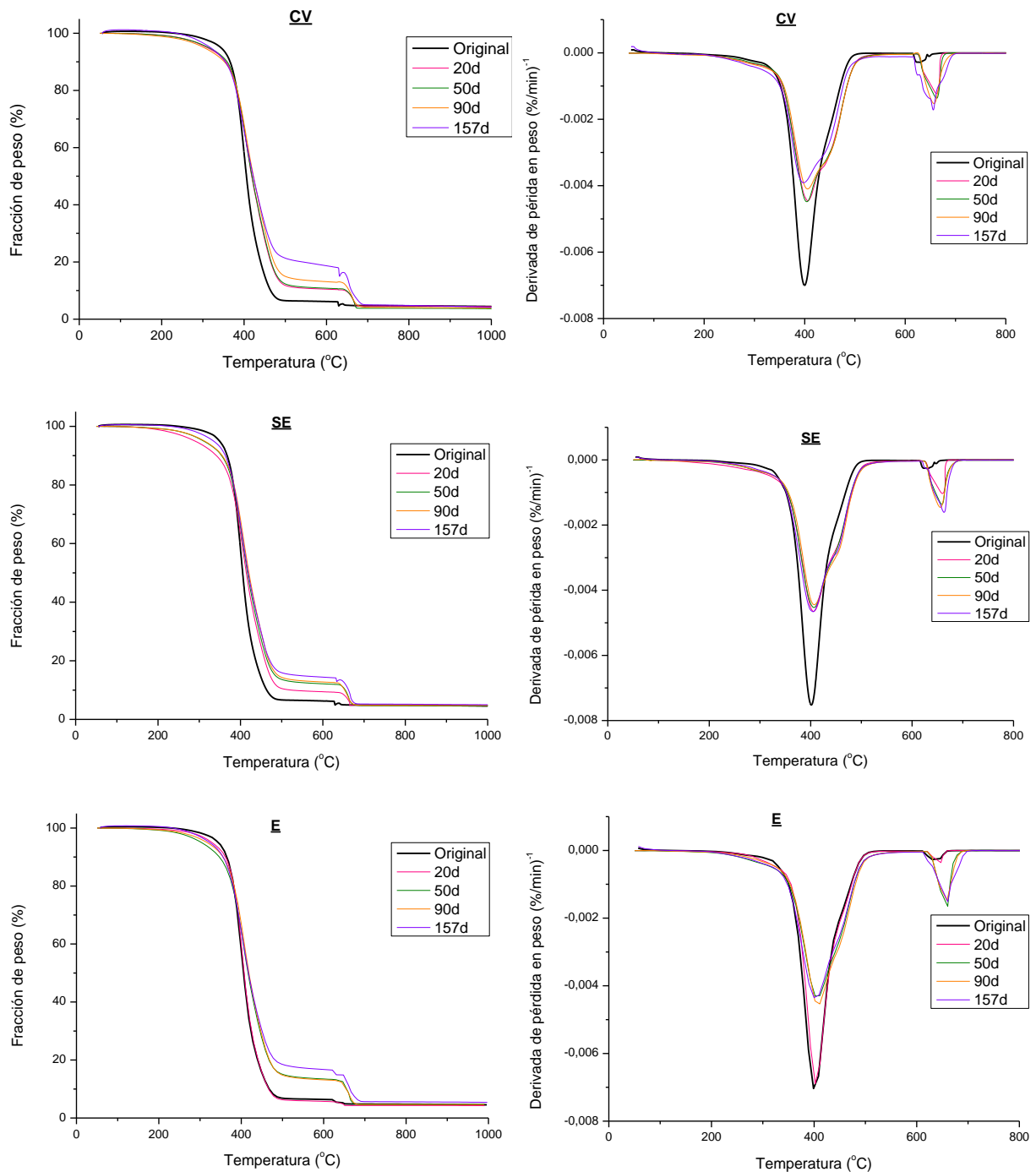


Fig.146. curvas termogravimétricas de los sistemas de vulcanización CV, SE y E para el tratamiento degradativo documentado.

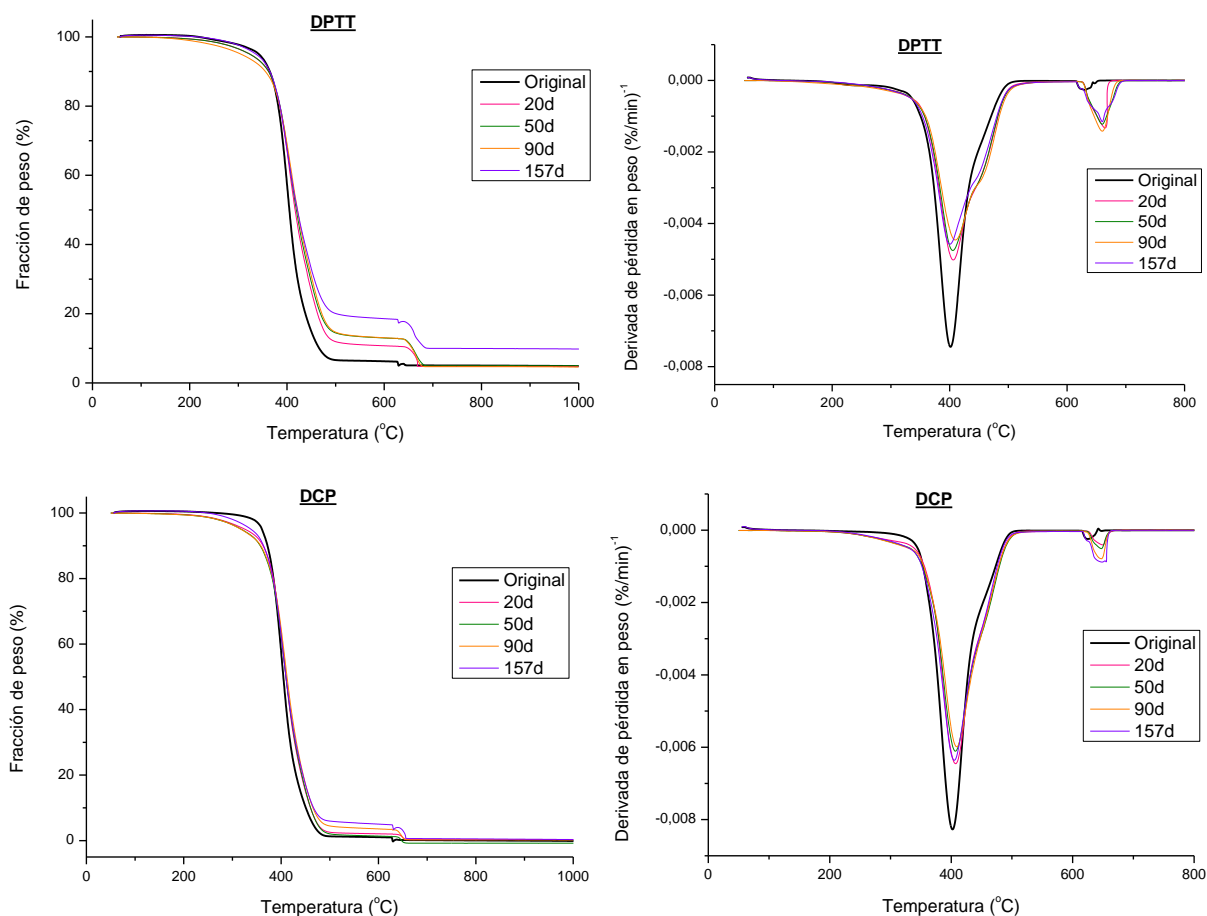


Fig.147. curvas termogravimétricas de los sistemas de vulcanización DPTT y DCP para el tratamiento degradativo documentado.

Si bien no existen diferencias significativas en la temperatura de degradación media, T_{50} , si se aprecia en la última parte de la degradación, previa al cambio de atmósfera de O_2 (≈ 650 °C), un incremento de la pérdida de masa resaltable. Las diferencias parecen significativas en todos los sistemas de vulcanización a excepción del DCP. Así mismo, en las derivadas, podemos observar como al aumentar el tiempo de tratamiento van apareciendo hombros a temperaturas mayores; con mayor incidencia en el sistema CV. Este comportamiento explicaría la destrucción de los enlaces más débiles con el aumento del tiempo de tratamiento, permaneciendo los más estables hasta el final del tratamiento degradativo [46]. Por último, también es significativo el último proceso, al someter las muestras a la atmósfera de O_2 , se obtiene un residuo carbonoso propio del caucho que también va aumentando con el tratamiento termoxidativo, achacable a la destrucción de enlaces C-C y C-S-C.

El porcentaje de residuo se puede vincular con la estabilidad térmica, es decir, las muestras que presenten menos valor, serán las que posean una estabilidad asociada a una energía de enlace mayor. Por tanto, dicho comportamiento se ve ratificado en la Fig. 148 (A), puesto que como se

observa para las muestras sin tratar (a tiempo 0), los valores mayores son alcanzados por los sistemas con entrecruzamiento de azufre, mientras que el DCP, debido a que su composición de red está formada por uniones C-C, más estables que las uniones de azufre, alcanza el menor valor de todos los sistemas. Además, en la evolución de dicho porcentaje en función de los días de tratamiento térmico se observa, como cabía esperar, que a medida que la estructura del caucho se encuentra más degradada, menor es su estabilidad térmica y, por tanto, más cantidad de residuo aparece. Por el contrario, el valor del sistema DCP presenta cierta estabilidad en el tiempo, incluso para los tiempos más largos de tratamiento.

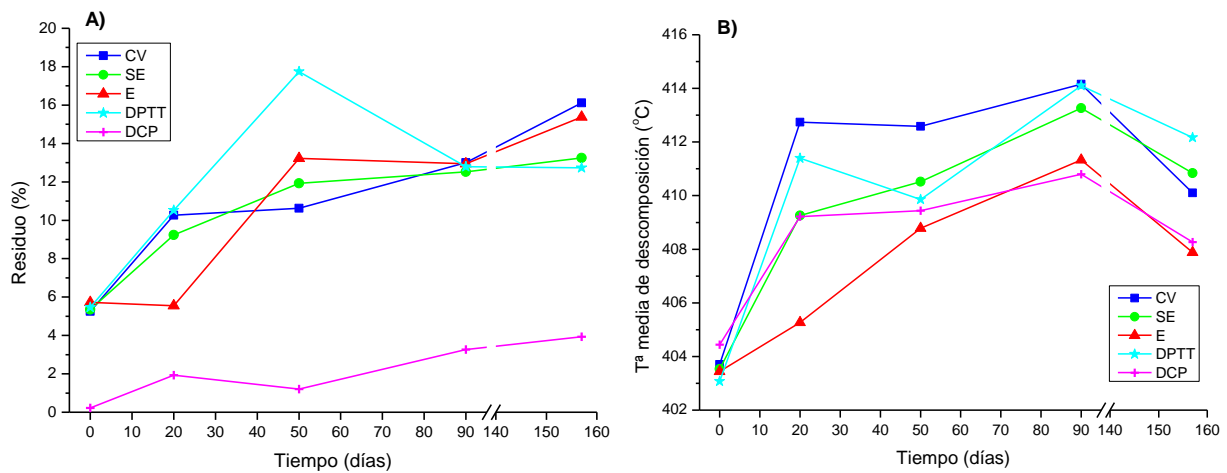


Fig.148. Representación del % de residuo (A) y la temperatura de descomposición media (B) con el tiempo de tratamiento térmico.

En la Fig. 148 (B) se presentan los datos de temperatura media de descomposición y su evolución con la degradación térmica. Hasta los 90 días de tratamiento, la temperatura de degradación sufre un aumento moderado, al final del tratamiento todas las muestras presentan una leve disminución de dicha temperatura.

4.2.1.4. Evolución de la estructura de la red de entrecruzamiento

Una vez estudiada la red a través de los ensayos térmicos y espectroscópicos, se procederá al análisis de la evolución de los diferentes parámetros que la definen mediante la caracterización por RMN de bajo campo. Dado que disponemos de amplia información, se ha decidido segmentar los resultados en función del tipo de sistema de vulcanización, para contemplar su comportamiento de forma individual y pormenorizada. Además, al final del apartado se

unificarán todos los resultados, para tener una perspectiva generalizada y valorar las posibles relaciones que existan entre algunos de los parámetros estudiados.

4.2.1.4.1. Dependencia del sistema de vulcanización empleado

Durante el tratamiento térmico se genera una variación de la red de entrecruzamiento provocando dos efectos confrontados:

- Ruptura de entrecruzamientos → enlaces de azufre y/o C-C.
- Formación de nuevos entrecruzamientos.

Una muestra de estos mecanismos y la enorme complejidad química de las reacciones que pueden producirse durante la degradación del caucho, se presenta en la Fig. 149.

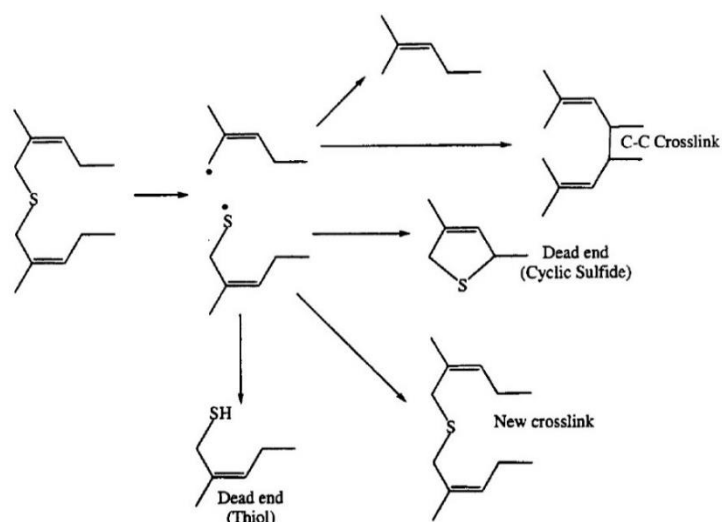


Fig.149. Mecanismos derivados de la degradación térmica de un entrecruzamiento monosulfuro [47].

La degradación termoxidativa genera, a partir de una rotura homolítica de un enlace monosulfuro, 2 radicales que intervienen en:

- 1) La ruptura del enlace, en el caso que los radicales reaccionen sin dar nuevos entrecruzamientos la densidad de entrecruzamientos disminuirá.
- 2) La ruptura de enlaces más la generación de un nuevo entrecruzamiento monosulfuro. La densidad de entrecruzamiento permanece constante, pero puede variar la distribución espacial.

- 3) La ruptura de enlaces más la generación de enlaces C-C. Podría aumentar la densidad de entrecruzamientos debido a que los radicales poliméricos pueden adicionarse al doble enlace y provocar la formación de un entrecruzamiento sin el consumo de radicales.

Todos estos factores son una muestra de la diversidad de mecanismos que ocurren durante la degradación y su variabilidad aumenta con el estudio de los distintos sistemas de vulcanización, asociados a distintas estructuras de entrecruzamiento de partida.

Sistema Convencional (CV)

En la Fig.150 se observa los dos tipos de evolución estructural del sistema CV, para el caso de un tratamiento a corto tiempo (0-9 días) y para el tratamiento de larga duración (0-157 días). Durante el primer día de tratamiento, se rompen y forman enlaces con una tendencia hacia valores de acoplamiento menores. El segundo día aumenta el porcentaje de rotura de entrecruzamientos (desplazamiento del máximo hacia la izquierda). A partir del quinto día en adelante se producen roturas más asimétricas, con formas de las curvas más irregulares, vinculadas a rupturas combinadas de entrecruzamientos y cadenas del elastómero, sin embargo, el caucho también tiene la capacidad de formar entrecruzamientos, manifestándose con la presencia de colas alargadas al final de la distribución, este fenómeno está vinculado a heterogeneidades que se presentan en la red debido a la formación de zonas densamente entrecruzadas [48, 49]. Hay por tanto un proceso de competencia entre formación y ruptura, con una tendencia acusada hacia la ruptura. Como se observa la tendencia se mantiene hasta el final del tratamiento, sin cambios significativos.

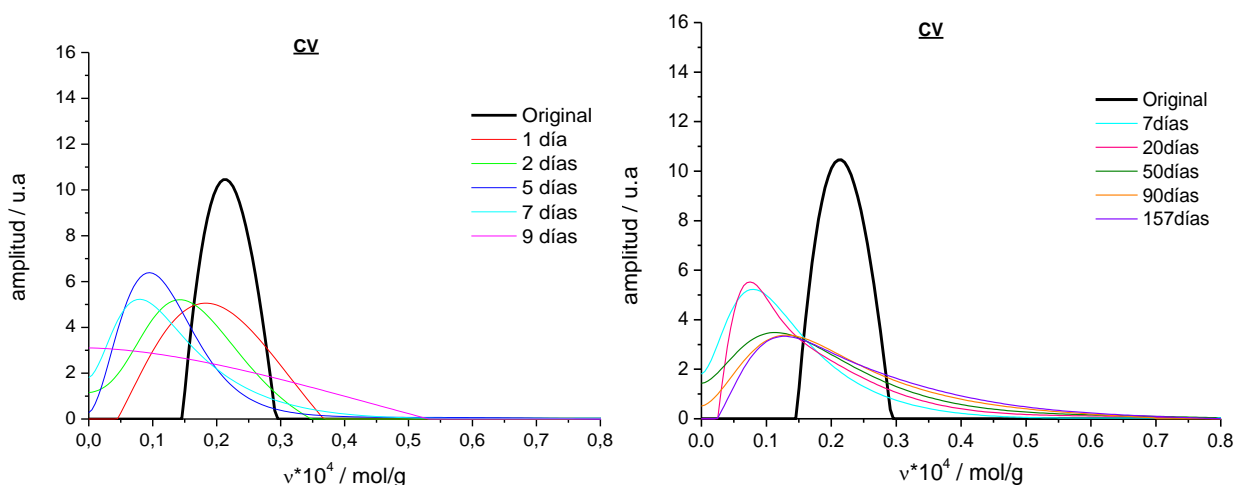


Fig.150. Variación de la densidad de entrecruzamiento para tiempos cortos (izda.) y tratamiento de larga duración (dcha.). Sistema CV – NR.

Para el estudio del porcentaje de defectos y la densidad de entrecruzamiento, como ya se ha comentado, existe una clara relación entre ambos valores de carácter antagónico. Es muy importante destacar la clara diferencia de comportamiento entre las muestras a tiempos cortos (0 - 9 o 20 días) y tiempos largos (20 – 157 días), este dato ha resultado ser del todo provechoso, puesto que hasta ahora la literatura se ha centrado en mayor medida, en los procesos degradativos hasta un cierto tiempo de ensayo (0 – 12 días). Este hecho, tiene su base en los fundamentos del propio ensayo, dado que un estudio de degradación térmica es una simulación del comportamiento de una muestra de manera acelerada, donde se busca extrapolar los resultados obtenidos a la vida útil del material estudiado.

En este escenario de análisis, no es necesario mantener por más tiempo una muestra cuando se supone una degradación tal que ponga fin a su funcionalidad real. La cuestión es que esta filosofía de análisis es coherente con el estudio de la estabilidad del material, pero el ánimo de esta tesis busca algo diferente, que el material alcance su límite máximo de degradación, sin tomar en cuenta que pueda ser o no válido funcionalmente, puesto que su aprovechamiento real parte de su eficaz degradación. En la Fig. 151, se aprecia claramente el comportamiento antagónico comentado y gracias a disponer de los datos para mayores tiempos, hemos podido conocer que la tendencia no seguía un patrón constante durante todo el tratamiento. En primer lugar, hay un aumento de los defectos de red, para después disminuir a partir del décimo día y mantener esta tendencia hasta el final del tratamiento hasta alcanzar valores próximos a los de partida. Los datos de densidad de entrecruzamiento actúan de forma contraria a lo comentado. En el caso del parámetro de la anchura de la distribución, aumenta de forma considerable hasta el décimo día, a partir del cual se mantiene el parámetro en el tiempo de forma estable.

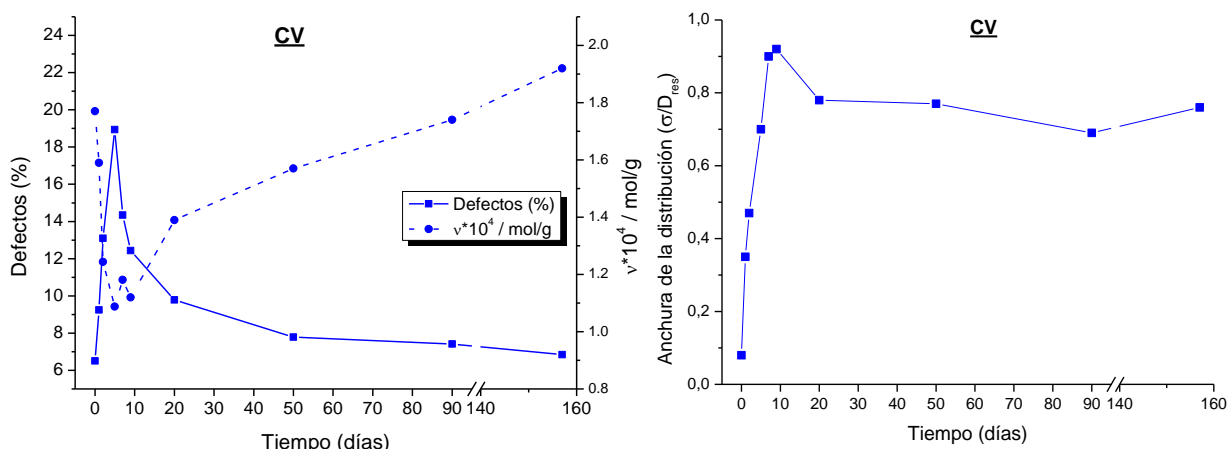


Fig.151. Representación del % de defectos y densidad de entrecruzamiento frente al tiempo de degradación (izda.) y la anchura de la distribución frente al tratamiento termoxidativo (dcha.) para el sistema CV – NR.

En la Fig. 152, se muestra a tiempos cortos, como ha evolucionado la densidad de entrecruzamiento y su vinculación con los distintos tipos de entrecruzamientos, se puede apreciar una disminución de la densidad a media que avanza el tratamiento, manteniéndose hasta el segundo día la distribución de especies sulfídicas. A partir del 5º día, el porcentaje de enlaces poli y disulfuro comienzan a descender, a favor de la generación de enlaces monosulfuro. Esto genera un aumento de la densidad de entrecruzamiento y cómo se ha tratado, un descenso de los defectos de la red.

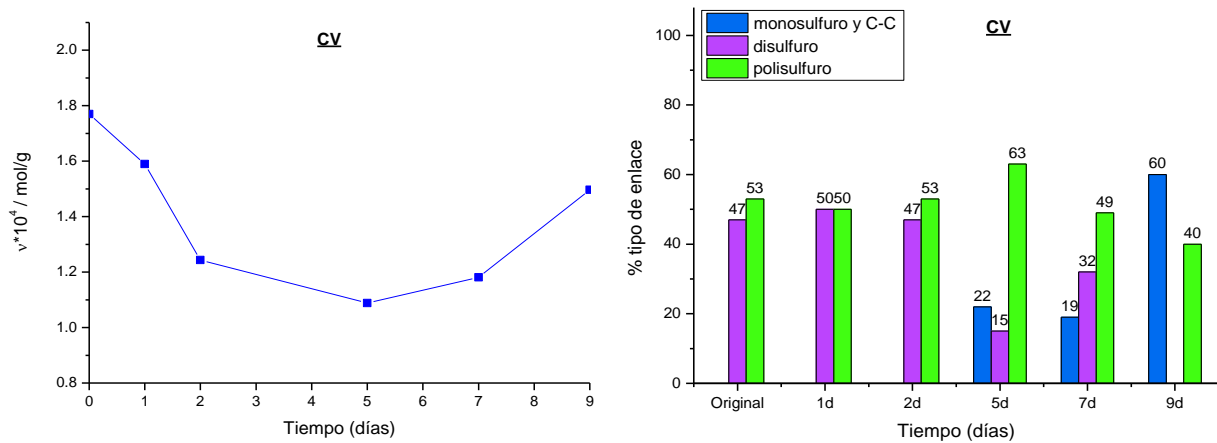


Fig.152. Representación de la densidad de entrecruzamiento (izda.) y distribución de entrecruzamientos para tiempos cortos (0 – 9 días) para el sistema CV – NR (dcha.).

Esta configuración de entrecruzamientos se puede vincular al aspecto exterior que presentan las muestras durante los ensayos con tiales (Fig. 153).

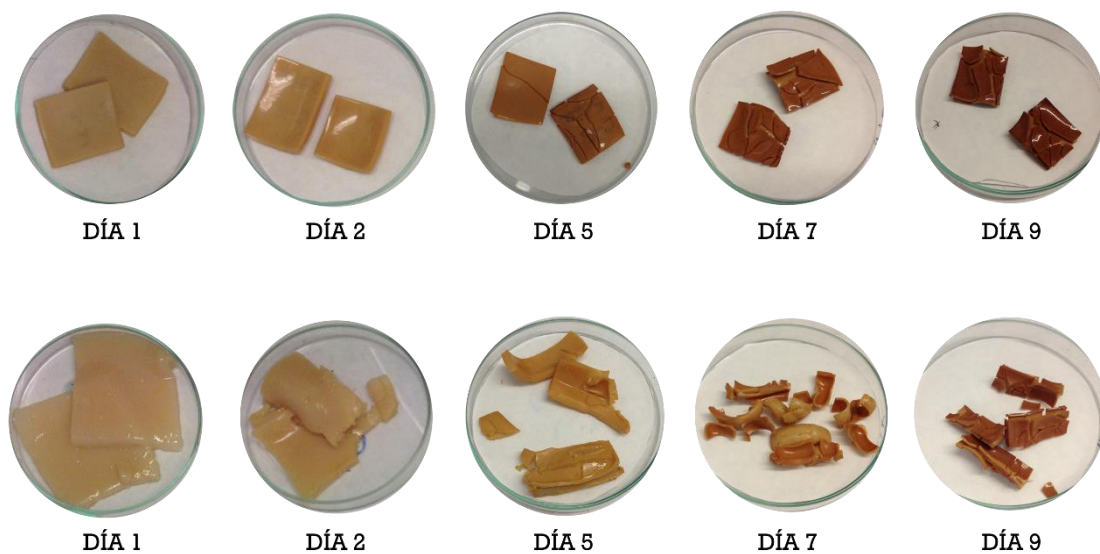


Fig.153. Muestras de sistema CV para el ataque de propanotiol (superior) y hexanotiol (inferior) -NR.

Recordar que este ensayo ataca selectivamente a los enlaces poli y disulfuro. Por tanto, cuanto mayor sea su presencia, mayor degradación se observará. En la primera fila, se observa (ensayo propanotiol) como la degradación avanza en el tiempo, desde un amplio hinchamiento, hasta una fisura generalizada de la muestra (enlaces polisulfuro), en la segunda fila (ensayo hexanotiol), la combinación de ataque a enlaces poli y disulfuro, hace que el efecto degradativo aumente.

Sistema Semieiciente (SE)

En la Fig. 154 (tiempos cortos) podemos ver para este sistema la formación y ruptura de entrecruzamientos ocurren por igual (al menos hasta el 5º día), el hecho que ocurra una reducción inicial de la anchura de la distribución puede estar motivada por la presencia de reactivos sin reaccionar, ya que una vez que se aumenta la temperatura al material, los reactivos no reaccionados anteriormente, migran para dar reacciones de curado (lo mismo ocurre para la muestra E). Del 5º al 9º día se mantiene una dualidad de ruptura y deformación, perdiendo la simetría anteriormente comentada y a partir del 9º día hasta el final del tratamiento, aparecen colas a zonas densamente más entrecruzadas y una pérdida total de la simetría de la curva.

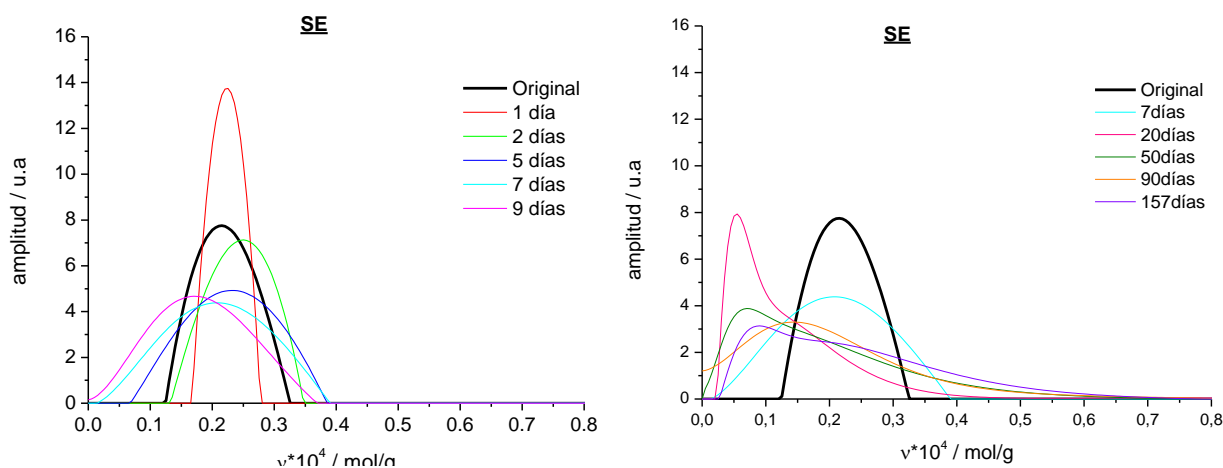


Fig.154. Variación de la densidad de entrecruzamiento para tiempos cortos (izda) y tratamiento de larga duración (dcha). Sistema SE – NR.

La misma conducta que en el sistema CV se observa en la Fig. 155, pero esta vez el cambio de tendencia ha sido a mayores tiempos de degradación, concretamente para el ensayo a 20 días. A partir de ese punto, las curvas cambian de pendiente según lo comentado.

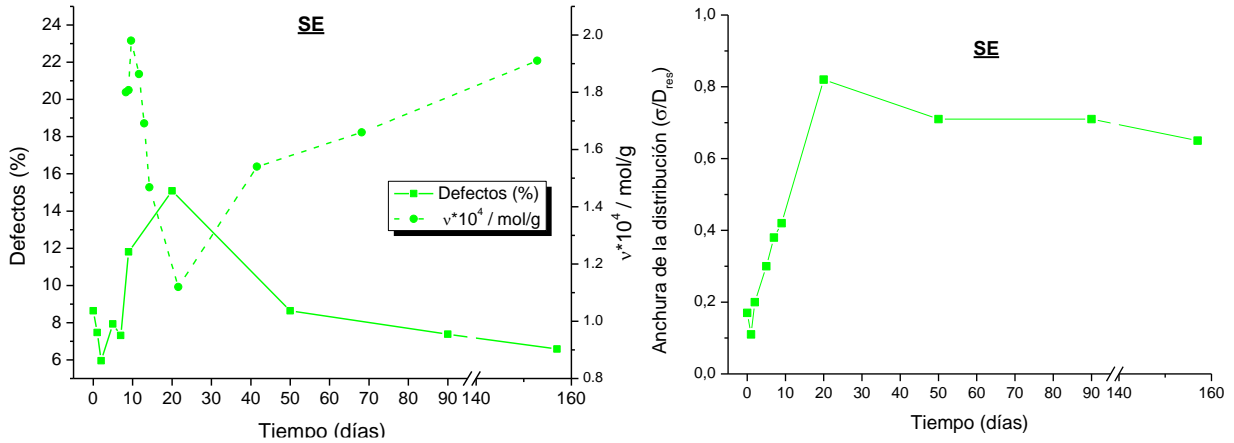


Fig.155. Representación del % de defectos y densidad de entrecruzamiento frente al tiempo de degradación (izda.) y la anchura de la distribución frente al tratamiento termoxidativo (dcha.) para el sistema SE – NR.

En la Fig. 156 se puede relacionar el porcentaje de polisulfuro presente con la tendencia a disminuir la densidad de entrecruzamiento, que se observa a partir del día 5.

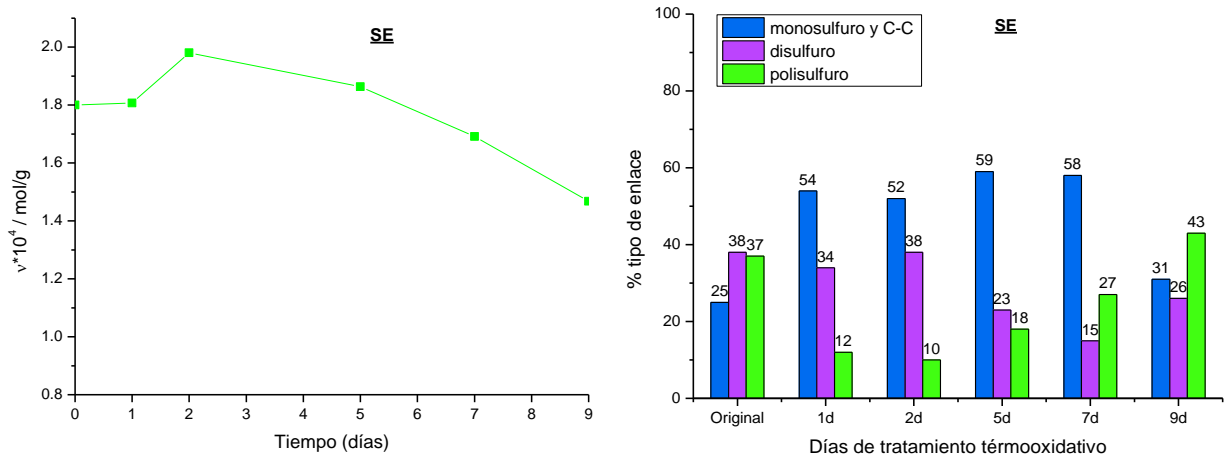


Fig.156. Representación de la densidad de entrecruzamiento (izda.) y distribución de entrecruzamientos para tiempos cortos (0 – 9 días) para el sistema SE – NR (dcha.).

El sistema SE posee enlaces monosulfuro y una menor concentración de enlaces polisulfuro. Esto genera una mayor resistencia térmica como acreditan las muestras de la Fig. 157, en comparación con el sistema CV, se aprecia menor deterioro superficial incluso a 9 días de tratamiento.

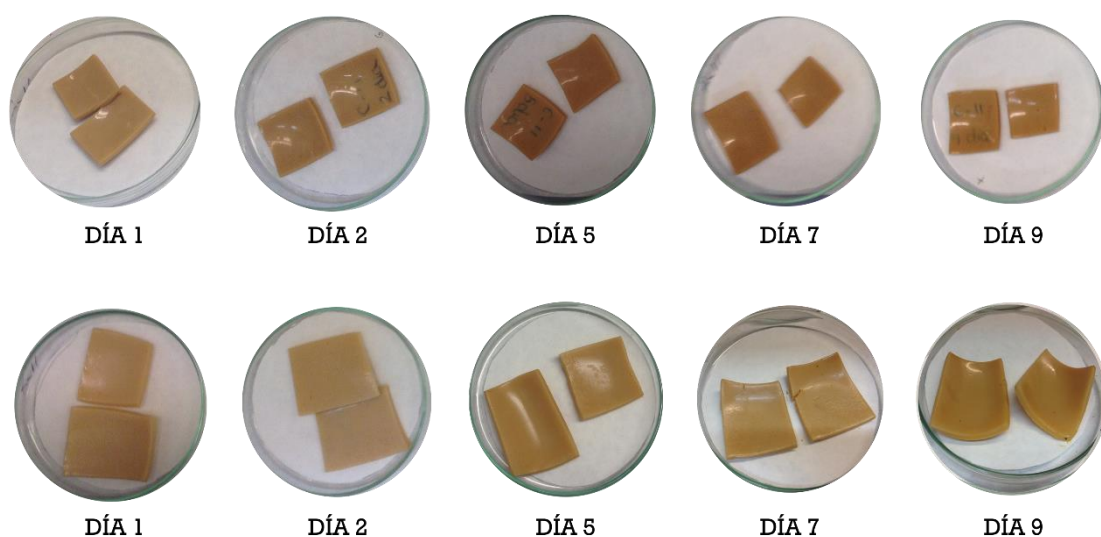


Fig.157. Muestras de sistema SE para el ataque de propanotiol (superior) y hexanotiol (inferior) - NR.

Sistema Eficiente (E)

Valorando la forma de sus distribuciones con el tiempo (Fig. 158), se puede considerar que es el sistema más estable de todos, al menos a tiempos cortos. Se da un efecto de formación y ruptura casi a la par, y de manera muy homogénea, con la reducción ya comentada en el caso del sistema SE, del ensanchamiento de la curva. Los cambios en la forma de la curva durante el tratamiento a tiempos cortos se mantienen con ligeras modificaciones. Una vez la muestra ha sido tratada durante más de 20 días, se rompe esa simetría, con la presencia de colas y migración de los máximos hacia zonas de menor densidad, lo cual coincide con los resultados mostrados en las gráficas de la Fig. 159.

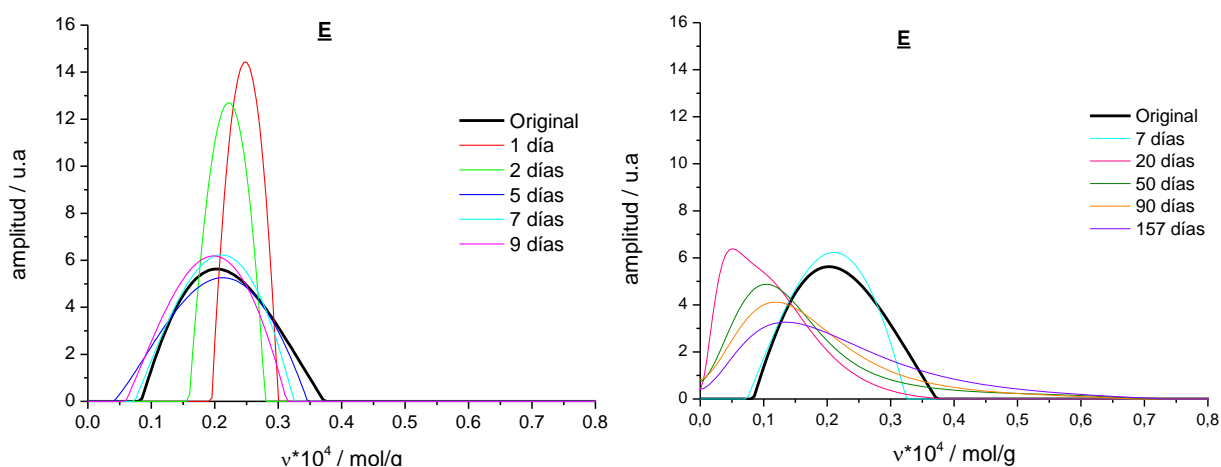


Fig.158. Variación de la densidad de entrecruzamiento para tiempos cortos (izda) y tratamiento de larga duración (dcha). Sistema E – NR.

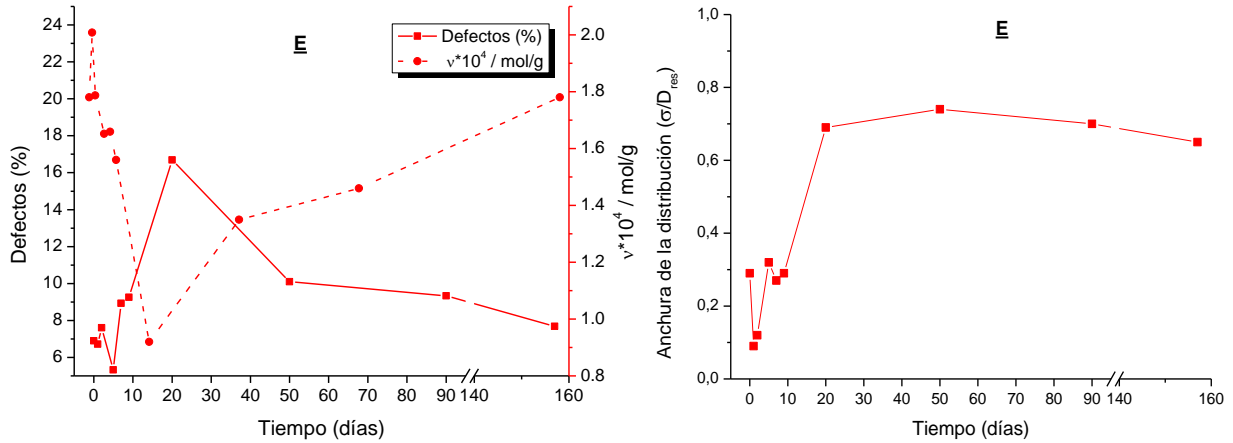


Fig.159. Representación del % de defectos y densidad de entrecruzamiento frente al tiempo de degradación (izda.) y la anchura de la distribución frente al tratamiento termoxidativo (dcha.) para el sistema E – NR.

La estabilidad de composición de entrecruzamientos, favoreciendo la formación de enlaces monosulfuro, hace que la densidad de entrecruzamiento mantenga una cierta tendencia estable en el tiempo (Fig. 160).

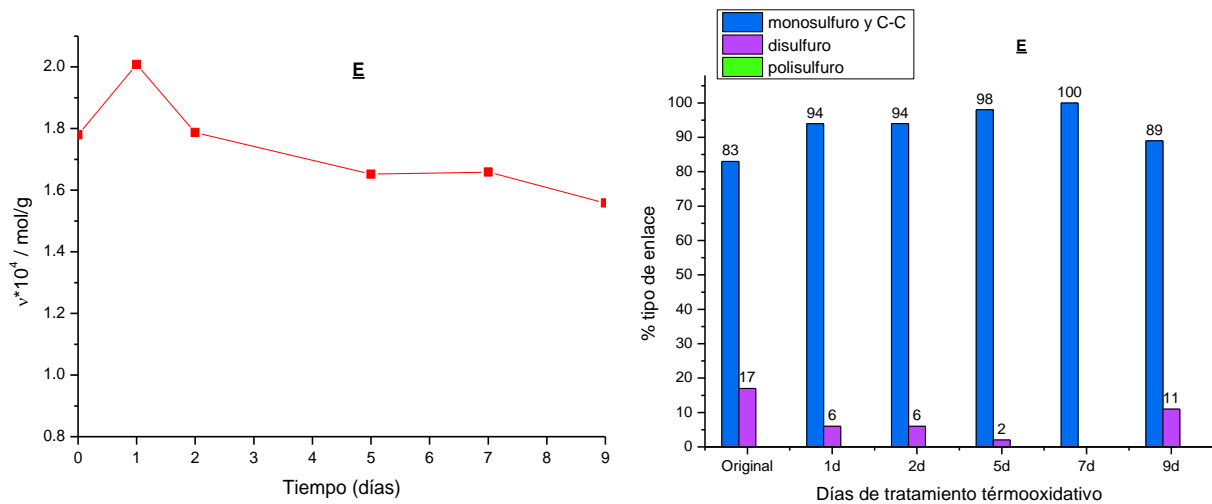


Fig.160. Representación de la densidad de entrecruzamiento (izda.) y distribución de entrecruzamientos para tiempos cortos (0 – 9 días) para el sistema E – NR (dcha.).

Como cabía esperar y siguiendo la serie CV \rightarrow SE \rightarrow E, en cuanto a la cantidad de entrecruzamientos monosulfídicos (debido a la relación acelerante/azufre), el sistema E es el que mayor cantidad de ellos posee. Esto genera por ende, mayor estabilidad térmica y se ve reflejado en las muestras de la Fig. 161.

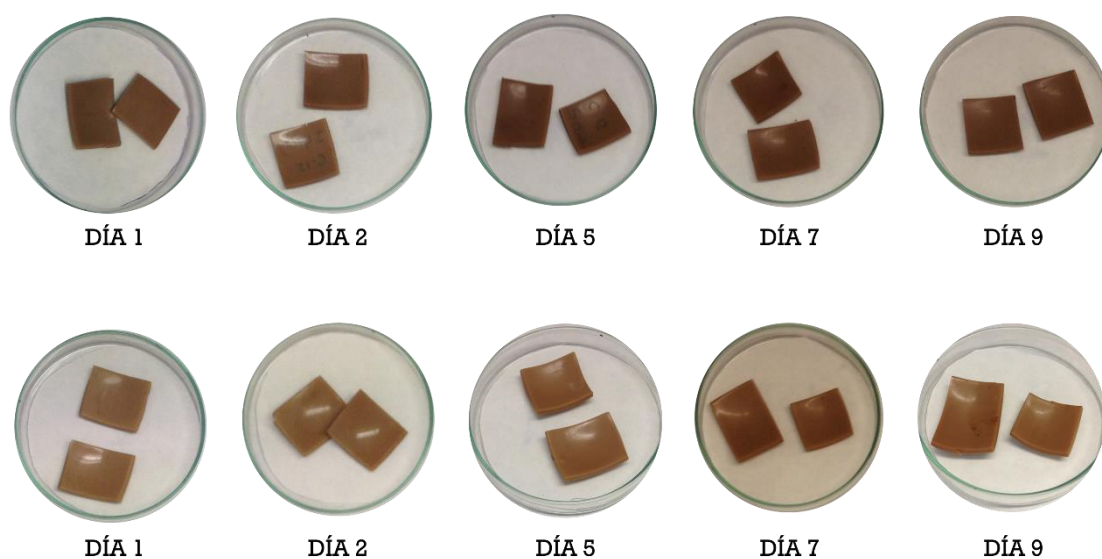


Fig.161. Muestras de sistema E para el ataque de propanotiol (superior) y hexanotiol (inferior) - NR.

Donador de Azufre (DPTT)

A tiempos cortos, la curva del sistema donador de azufre (Fig. 162) se va desplazando hacia densidades de entrecruzamiento menores, sin presencia de colas (0-7 días). No se observa, por tanto, la formación de áreas densamente entrecruzadas, esto es debido al tipo de vulcanización, los sistemas vulcanizados con azufre poseen acelerantes que influyen en la formación de entrecruzamientos, el sistema DPTT no, por tanto, toda la degradación existente es causa de la ruptura de entrecruzamientos.

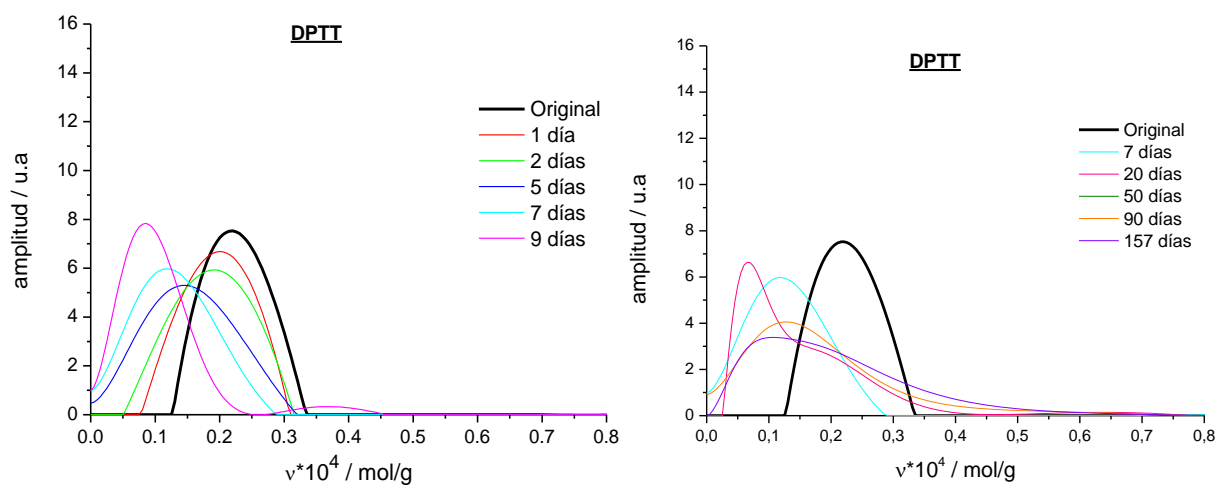


Fig.162. Variación de la densidad de entrecruzamiento para tiempos cortos (izda) y tratamiento de larga duración (dcha). Sistema DPTT - NR.

A tiempos largos el comportamiento cambia, al igual que en el resto de sistemas analizados se observa la aparición de colas y asimetrías en las curvas de distribución, asociados a los cambios en los valores estructurales mostrados en las gráficas de la Fig. 163.

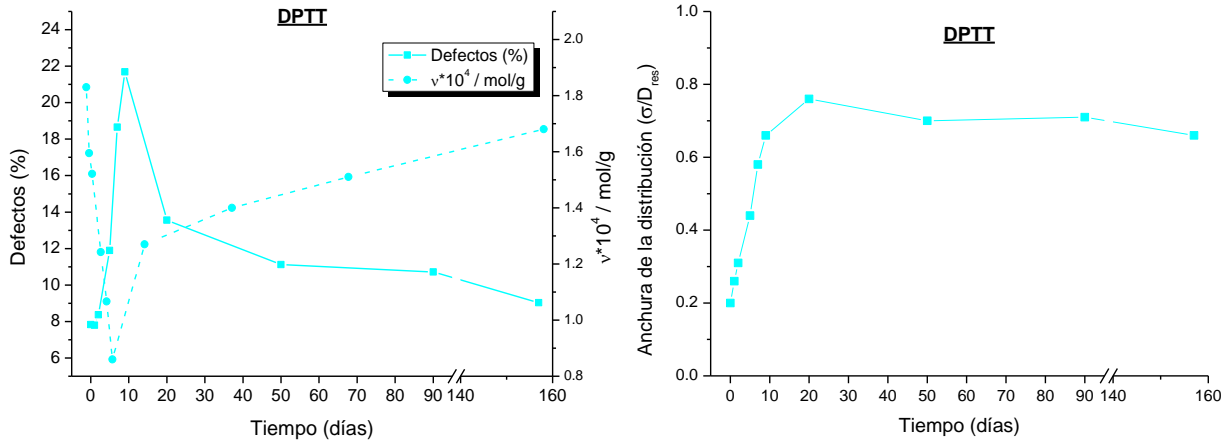


Fig.163. Representación del % de defectos y densidad de entrecruzamiento frente al tiempo de degradación (izda.) y la anchura de la distribución frente al tratamiento termoxidativo (dcha.) para el sistema DPTT – NR.

Para tratar de razonar la curva de densidad de entrecruzamiento de la Fig. 164, el patrón que se observa es un ascenso en el porcentaje de enlaces polisulfuro a medida que avanza la degradación térmica. Como no podría ser un factor único, se demuestra en este sistema, que el resto de factores estructurales también afectan al resultado observado.

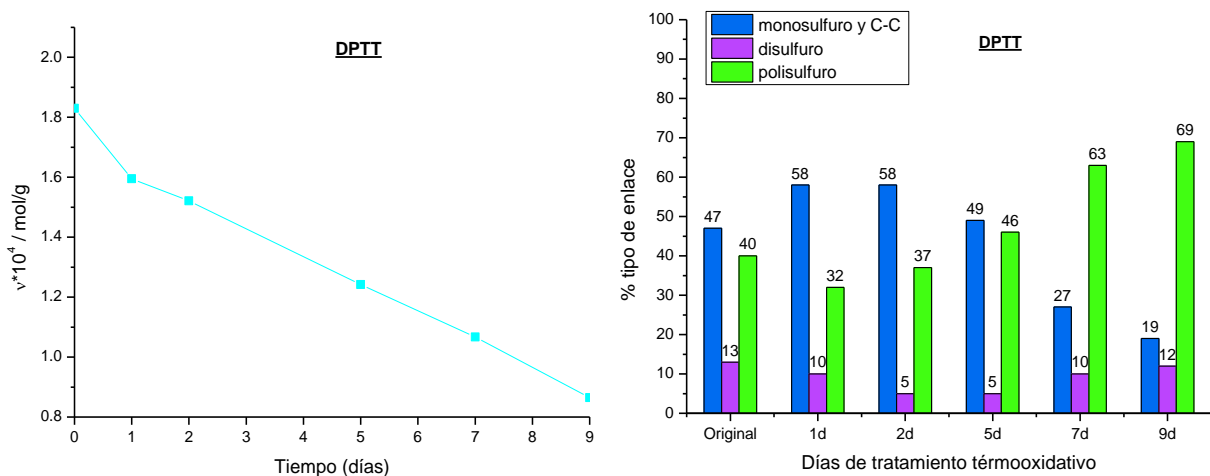


Fig.164. Representación de la densidad de entrecruzamiento (izda.) y distribución de entrecruzamientos para tiempos cortos (0 – 9 días) para el sistema DPTT – NR (dcha.).

Acorde a lo observado en las muestras CV y SE en cuanto a composición de enlaces poli y disulfuro, el sistema DPTT se comporta como una situación intermedia en cuanto al deterioro observado en las muestras tratadas con el ensayo químico (Fig. 165).



Fig.165. Muestras de sistema DPTT para el ataque de propanotiol (superior) y hexanotiol (inferior) - NR.

Peróxidos (DCP)

En este sistema de vulcanización no hay presencia de azufre, sólo enlaces C-C, por tanto, la forma de las gráficas durante el tratamiento mantienen una cierta proporcionalidad, derivada de la inexistencia de reacciones secundarias vinculadas al azufre, presentes en el resto de sistemas (Fig. 166).

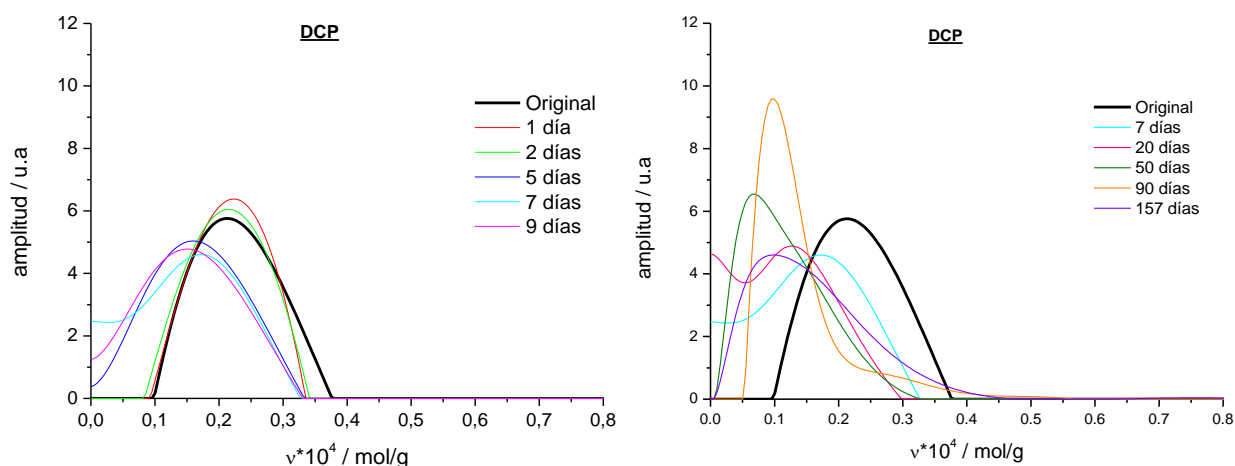


Fig.166. Variación de la densidad de entrecruzamiento para tiempos cortos (izda.) y tratamiento de larga duración (dcha.). Sistema DCP – NR.

De nuevo, la gráfica representa un proceso heterogéneo de degradación. Durante la vulcanización, a pesar de realizarse por compresión para evitar la acción del oxígeno, este puede actuar durante el proceso de curado, generando una difusión hacia la estructura del elastómero. Es por ello, que en aquellas zonas donde haya mayor concentración de oxígeno, se verá más acuciado el proceso de degradación. Este efecto tenderá a ser mayor, cuanto más alta sea la temperatura de tratamiento, puesto que aumentará la difusión del oxígeno.

En la Fig. 167 de nuevo se observa la tendencia general hasta ahora, el comportamiento inicial de ascenso del porcentaje de defectos y la disminución de la densidad de entrecruzamiento a tiempos cortos (Fig. 168), y pasado el día 10 de tratamiento, las curvas cambian drásticamente de comportamiento.

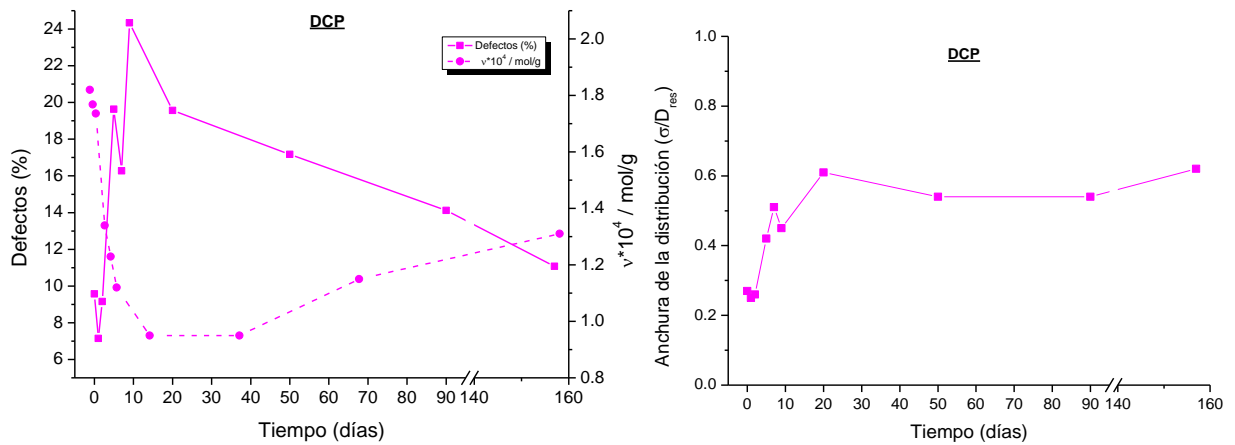


Fig.167. Representación del % de defectos y densidad de entrecruzamiento frente al tiempo de degradación (izda.) y la anchura de la distribución frente al tratamiento termooxidativo (dcha.) para el sistema DCP – NR.

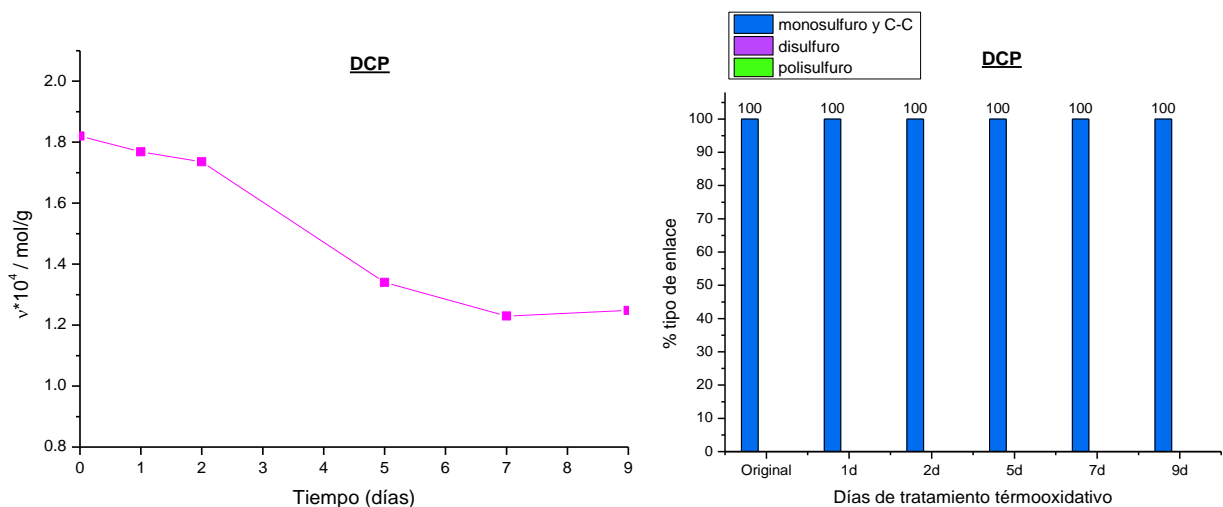


Fig.168. Representación de la densidad de entrecruzamiento (izda.) y distribución de entrecruzamientos para tiempos cortos (0 – 9 días) para el sistema DCP – NR (dcha.).

En el caso del sistema DCP, no se puede emplear la teoría de la estabilidad en función de la cantidad de entrecruzamientos monosulfídicos, dado que la particularidad de su vulcanización radica en la ausencia de azufre entre sus entrecruzamientos. Por el contrario, encontraremos enlaces C-C, los cuales tienen una mayor energía de enlace y deberían aportar más estabilidad al sistema. Como vemos esto no es así, puesto que las muestras experimentan un acusado deterioro superficial, sobre todo a partir del séptimo día. Esto nos lleva a pensar en la teoría que no sólo influye el tipo de entrecruzamientos generados, sino la distribución de los mismos y el propio comportamiento interno del caucho frente al envejecimiento, es decir, en la competencia entre formación y escisión de entrecruzamientos durante la degradación.



Fig.169. Muestras de sistema DCP para el ataque de propanotiol (superior) y hexanotiol (inferior) - NR.

4.2.1.4.2. Relación entre los parámetros estructurales

En la Fig. 170 se representa de forma conjunta la evolución del **porcentaje de defectos** con el avance del tratamiento térmico para todos los sistemas de vulcanización estudiados. En todos ellos se aprecia el mismo comportamiento, durante los primeros días de tratamiento (0-20 días). La cantidad de defectos aumenta, hasta alcanzar un máximo, el cual, no es alcanzado por todos los sistemas al mismo tiempo. El sistema CV resulta ser el más temprano a 5 días, le siguen los sistemas DPTT y DCP a 10 días y por último el SE y E a 20 días. No se ha podido asociar a ningún valor estructural dicha diferencia (para más detalle de las curvas ver figuras individuales de cada sistema anteriormente mencionadas).

Avanzado el tratamiento (20-157 días), las curvas van disminuyendo en valor hasta equilibrarse en el tiempo (salvo el sistema DCP), **los valores alcanzados se asemejan a los de partida de las muestras originales**. Mencionar el particular comportamiento del sistema DCP, que presenta un leve repunte de porcentaje de defectos a 90 días, sin poder llegar a concretar el origen de este suceso.

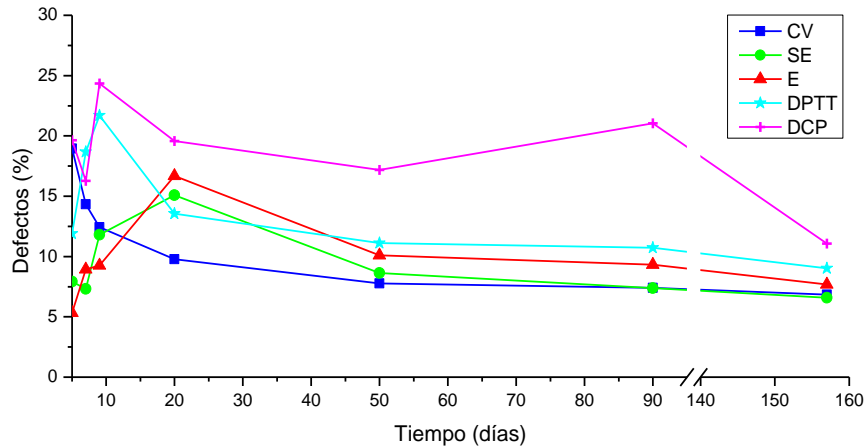


Fig.170. Variación del porcentaje de defectos por día de tratamiento térmico – NR.

El hecho que el tratamiento degradativo genere aumentos en la **anchura de la distribución** hace evidente una **gran heterogeneidad de defectos**. Cómo se observa en la Fig. 171, el comportamiento de la anchura de la distribución no difiere del sistema de vulcanización, es decir, en todos se observa una misma tendencia. El proceso de degradación es tan heterogéneo y complejo que independientemente del método de vulcanización empleado y la densidad de entrecruzamiento alcanzada durante la degradación térmica, se obtendrá una anchura suficientemente representativa e influyente, derivada de la química inherente del proceso, **considerando, por tanto, este valor estructural uno de los principales factores influyentes sobre las propiedades mecánicas.**

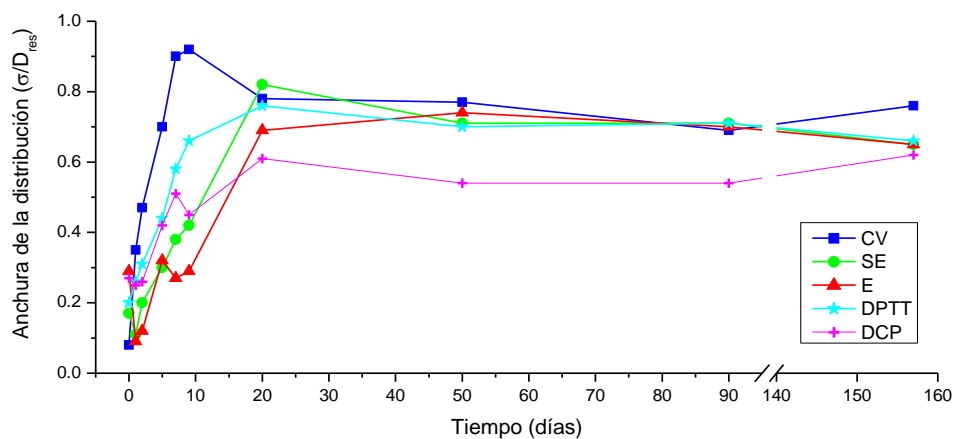


Fig.171. Variación de la anchura de la distribución por día de tratamiento térmico – NR.

En la Fig. 172 se representa el último valor estructural de estudio, la densidad de entrecruzamiento y su evolución en el tiempo. Su comportamiento, como luego se comprobará de forma más detenida en el siguiente apartado, está vinculado al porcentaje de defectos, de hecho, **ambos valores son inversamente proporcionales**. En el análisis de las curvas se puede destacar una disminución de la densidad de entrecruzamiento hasta los 10 días (CV y DPTT) o 20 días (SE, E y DCP), momento en el que la curva comienza a crecer hasta llegar al final del tratamiento a valores cercanos, de nuevo, a los de partida. El valor queda limitado por el propio tiempo del ensayo, aunque según la tendencia estudiada hasta ahora, se presupone una constancia en el tiempo. La muestra DCP es la única que refiere un menor valor final, caracterizada como ya se ha comentado por su composición única de enlaces monosulfuro, resaltar que ese factor está relacionado con el orden de densidades al final del tratamiento que como sigue la razón: $CV > SE > E > DPTT > DCP$.

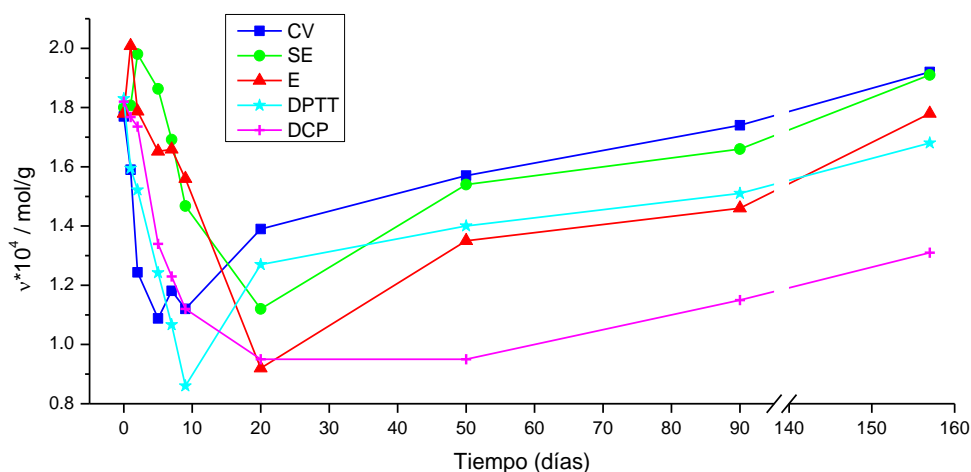


Fig.172. Variación de la densidad de entrecruzamiento por día de tratamiento térmico – NR.

Cómo se ha podido ver a medida que avanza la degradación, aumenta el número de defectos en la red y esto provoca una disminución de la densidad de entrecruzamiento. Esta relación inversa se ha mostrado en la Fig. 173 para todos los sistemas de vulcanización estudiados.

La anchura de la distribución no se puede relacionar con los otros parámetros estructurales, es decir, densidad de entrecruzamiento o defectos, sino más bien con el proceso de envejecimiento en si (ruptura y formación de enlaces de forma aleatoria debido a la complejidad y heterogeneidad del proceso).

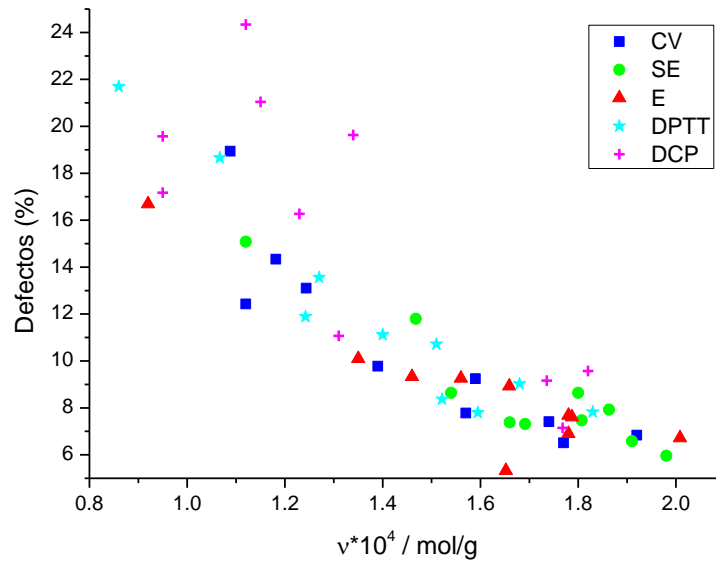


Fig.173. Relación directa entre la densidad de entrecruzamiento y el % de defectos de red.

4.2.2. Propiedades

En el proceso de envejecimiento, el método de vulcanización afecta a los resultados finales de las propiedades mecánicas como son la tensión a rotura, modulo, etc. Antes de aplicar el tratamiento de envejecimiento al caucho natural, se realizaron ensayos mecánicos dando mejores resultados los valores pertenecientes al sistema convencional frente al resto de sistemas, quedando demostrado la participación de los enlaces polisulfuro a la mejora de las propiedades mecánicas. Pero de igual forma, esta ventaja estructural se puede tornar en problema, cara a su estabilidad térmica, puesto que los enlaces polisulfuro son los más inestables. Escisiones de los mismos, generarán heterogeneidades en la red que afectarán directamente sobre las propiedades mecánicas. Los tratamientos a largos tiempos, generan por tanto un reordenamiento de la red, hacia una situación de estabilidad que inhiba la capacidad del material para someterse a una cristalización inducida por deformación, con la pérdida correspondiente de las propiedades mecánicas. Hay que remarcar, que el ensayo de tracción se realizó para la tanda de muestras del tratamiento térmico a “tiempos cortos”, es decir, hasta 9 días, puesto que las muestras del tratamiento de larga duración (20-157d) presentaban un aspecto quebradizo y hacían imposible su troquelado en probetas de tipo halterio y el ensayo de las mismas.

Una vez efectuado el tratamiento térmico, los resultados se representan en la Fig. 174, donde se puede observar como los sistemas CV, DPT y DCP, presentan una drástica disminución de su

resistencia a la tracción y deformación, así como el alargamiento a rotura. El sistema SE, presenta una situación intermedia, con un avance en la pérdida de propiedades, pero de manera más sostenida. Por último, el sistema E fue el que mejores resultados obtuvo, manteniendo de manera controlada los valores de tensión en cierta medida de deformación a pesar del tiempo de tratamiento. Por tanto, se podría decir que el orden de estabilidad térmica seguiría la razón de (orden decreciente): $E > SE > DCP > DPTT > CV$, que precisamente corresponde con el orden decreciente en cuanto a los resultados de sus propiedades mecánicas.

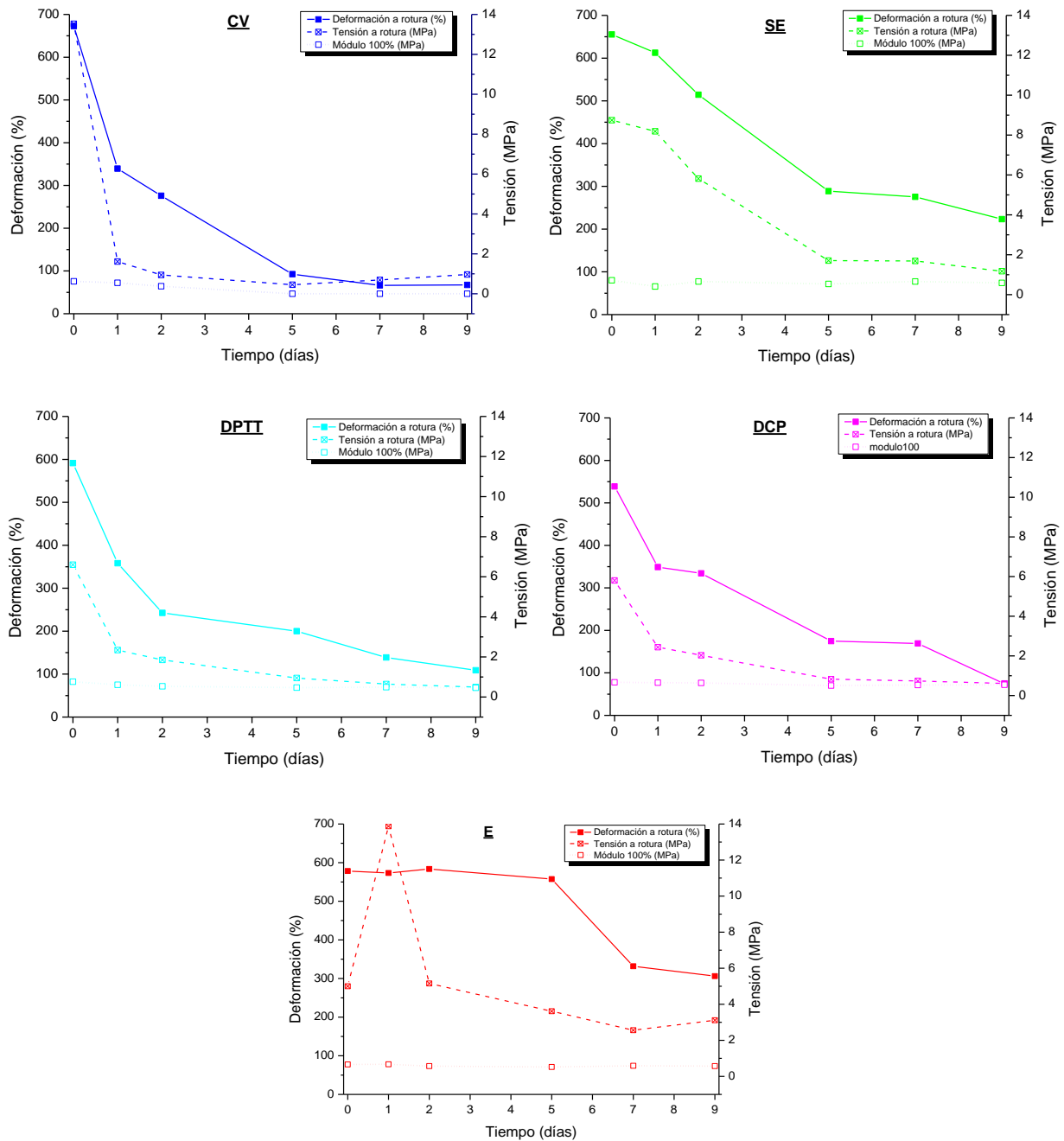


Fig.174. Valores de los principales parámetros medidos en el ensayo de tensión-deformación con respecto a los días de tratamiento degradativo para el sistema E.

Como se ha mostrado, de manera general, aunque el caucho natural posee buenas propiedades mecánicas, estas pueden interferir con la baja estabilidad térmica y esto causa que la cadena polimérica sea más susceptible a la degradación. Ahora bien, parece ser que las muestras SE y E, son las que mejor resultado han dado en las propiedades mecánicas, a pesar que sus composiciones internas son totalmente contrarias, mientras que el sistema SE presenta enlaces poli y disulfuro mayoritariamente, el E, posee enlaces C-C y monosulfuro, ambos tienen sistemas de curado análogos que no se comportan igual (CV, DPTT y DCP). Por tanto, se comprueba que el factor único para comprender el comportamiento frente a la degradación térmica no reside únicamente en la tipología de los enlaces que conforman la red.

En la Fig. 175, se ha resumido el comportamiento mecánico de manera general para todos los sistemas en el estudio de la tensión y la deformación máxima, y de esta forma facilitar el estudio de su evolución.

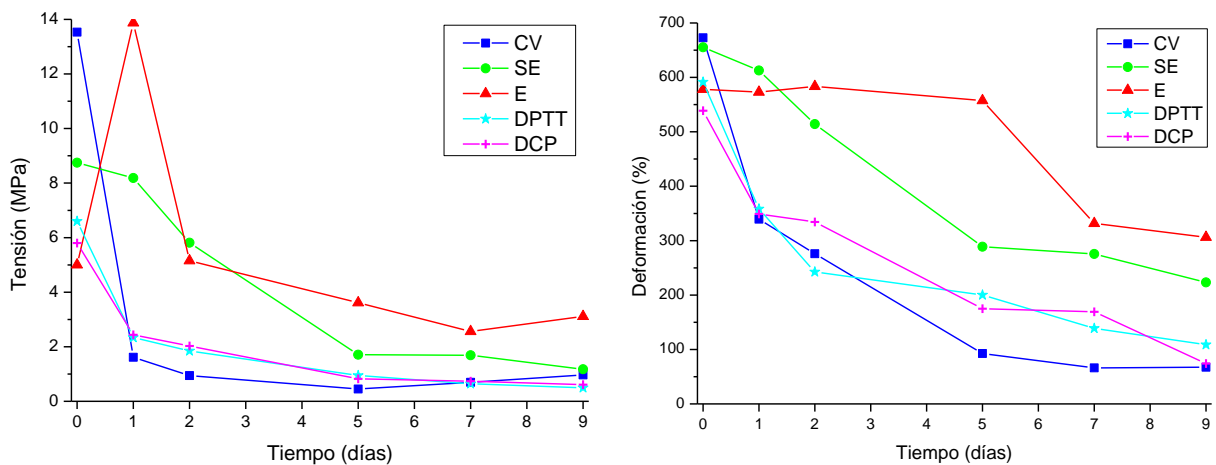


Fig.175. Evolución general de los valores de tensión a rotura (izda.) y deformación máxima (dcha.) para todos los sistemas de vulcanización por día de tratamiento – NR.

4.2.3. Correlación Estructura-Propiedades

En este apartado se ha querido representar las relaciones que existen entre los parámetros estructurales medidos mediante el ensayo de RMN y las propiedades mecánicas medidas a través del ensayo de tensión deformación, es decir, lo que individualmente se ha tratado hasta ahora, pero de una forma general incluyendo los datos de los días de tratamiento de las muestras desde 0 días hasta los 9 días de tratamiento termoxidativo.

Como se observa en la Fig. 176, la densidad de entrecruzamiento presenta un comportamiento asintótico en el caso de su representación frente a la tensión a rotura y cercano al lineal frente a la deformación máxima.

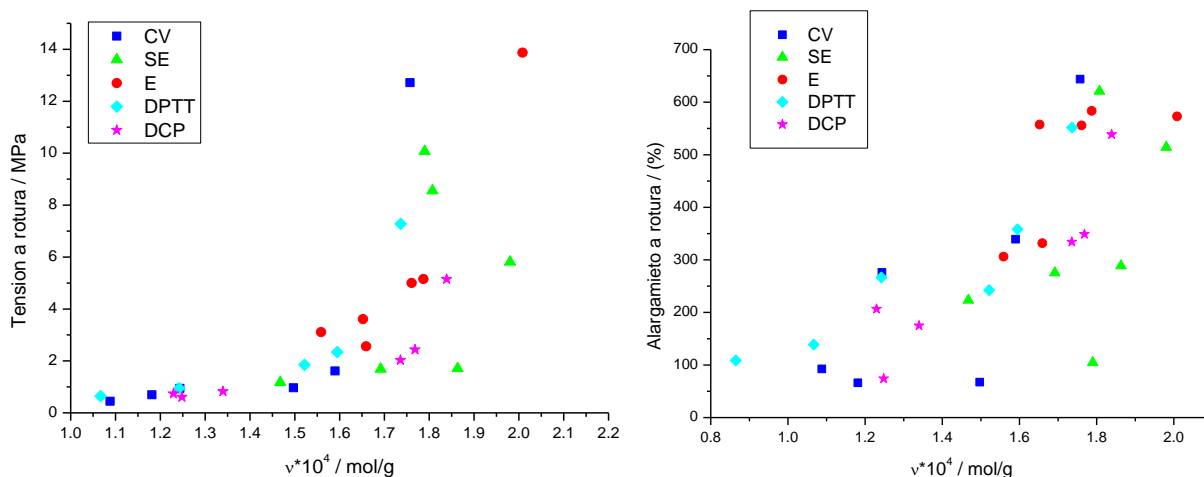


Fig.176. Representación de la densidad de entrecruzamiento frente a la tensión y deformación a rotura – NR.

En el caso de la anchura de la distribución representada en la Fig. 177, se vuelve a comprobar un comportamiento lineal para todos los sistemas, en este caso menores valores de anchura de distribución (red más homogénea) generan mejores valores mecánicos. Mientras que en el caso anterior una red con mayor número de entrecruzamiento, que aporte más densidad de reticulación aportará igualmente un beneficio sobre las propiedades mecánicas.

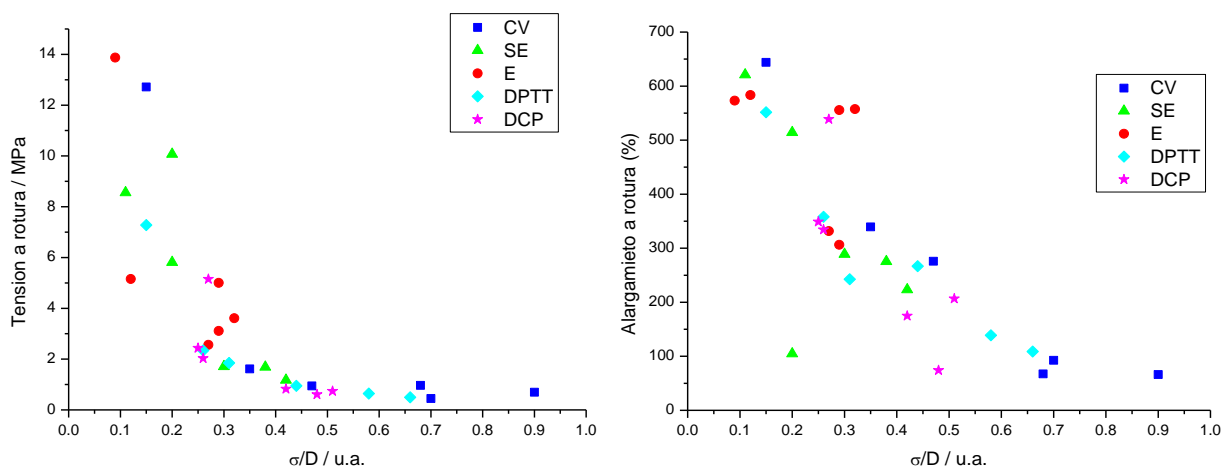


Fig.177. Representación de la anchura de la distribución frente a la tensión y deformación a rotura – NR.

4.3. Conclusiones

Diferenciando las muestras antes y después del tratamiento hemos de concluir que las muestras originales:

- Presentaron una relación directa entre los tiempos de vulcanización y el porcentaje de azufre utilizado, para los sistemas vulcanizados con azufre, debido a que la distribución de las estructuras de entrecruzamiento es diferente, en el sistema CV predominan los enlaces polisulfuro, menos estables térmicamente y que originan la reversión, mientras que en los sistemas eficientes predominan las estructuras monosulfuro que son más estables térmicamente y por tanto las curvas alcanzan un plateau.
- En cuanto al estudio espectroscópico no hay diferencias significativas entre los distintos sistemas de curado, lo cual era de esperar, dado que la mayor influencia sobre las bandas lo aporta el tipo de caucho y en este apartado se ha estudiado sólo para NR, en el tema siguiente (resultados BR), se hará una representación entre ambos tipos de caucho (NR-BR), para así valorar sus diferencias.
- Se ha demostrado que el modulo a 100% depende en mayor medida a la densidad de entrecruzamiento y por ello no se apreciaron cambios significativos.
- Por el contrario, la tensión y la deformación máxima dependen de otros parámetros estructurales de la red como son:
 - Porcentaje de red elásticamente activa.
 - Anchura de la distribución de entrecruzamiento.
 - Tipología de enlace y contribución a la red.
- Para valores de densidad de entrecruzamiento similares, las propiedades físicas son superiores según el orden creciente de azufre: CV > SE > E. El sistema DPTT se encuentra en una situación intermedia. Por último, el vulcanizado por peróxidos (DCP) es el que peores propiedades mecánicas presentó (sólo enlaces monosulfuro).
- Queda demostrado el uso de tioles como agentes selectivos para la determinación de enlaces poli y disulfuro. Una vez obtenido su contenido por sustracción se ha podido determinar la cantidad conjunta de enlaces monosulfuro y C-C. El orden decreciente de los enlaces polisulfuro sería: CV > SE > DPTT > E > DCP. Coincidente con el comportamiento mecánico.

- En el estudio de los parámetros estructurales, se ha podido realizar un estudio prolongado de degradación, que ha permitido obtener datos de tiempos hasta ahora no investigados (157 días).
- En dichos parámetros estructurales, se muestran dos cambios de tendencia significativos, tanto en la anchura de la distribución, como en la densidad de entrecruzamiento a partir de tiempos cercanos a los 10-20 días. Por el contrario, los puntos al final del ensayo tienden hacia sus valores iniciales.
- Se ha demostrado la relación inversamente proporcional entre la densidad de entrecruzamiento y la anchura de la distribución.
- La anchura de la distribución se relaciona con la heterogeneidad de los defectos, y se ha observado un aumento considerable hasta tiempos iniciales del tratamiento (20 días), posteriormente se mantiene constante con el tiempo. Se demuestra que dicho valor es un factor principal de influencia sobre las propiedades mecánicas.
- La tendencia del caucho natural frente a la degradación (independientemente de su sistema de vulcanizado) es una producción mayoritaria de defectos en la red que provoca una disminución de la densidad de entrecruzamiento.
- Las muestras que presentaron mayor deterioro externo, se pudieron vincular a su estabilidad térmica frente al tratamiento de degradación, según el orden decreciente de deterioro: $CV > DPTT > DCP > SE > E$. Esta misma relación concuerda de manera directa con los resultados obtenidos en los ensayos mecánicos (mayor deterioro implica peores resultados).

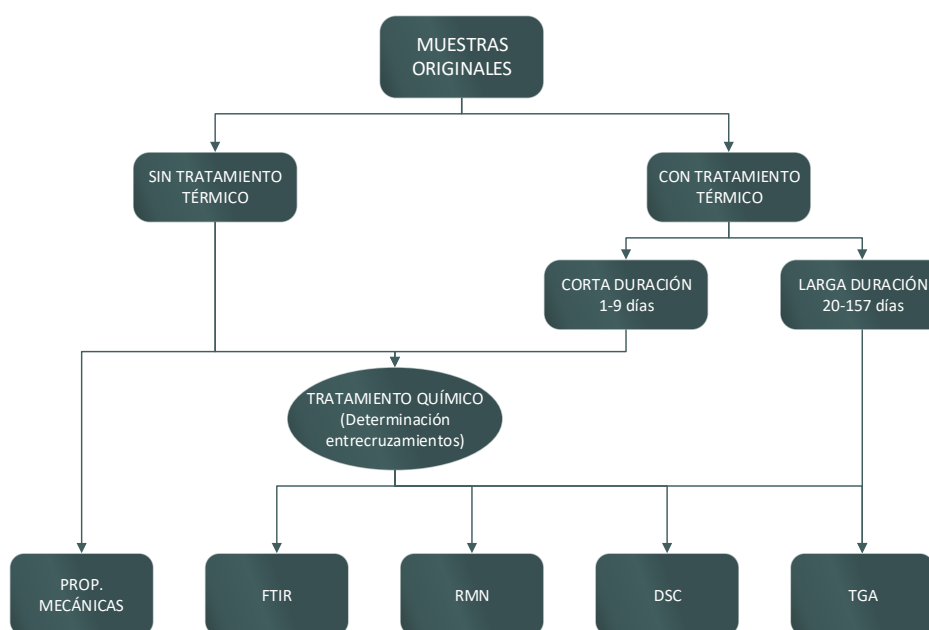


Fig.178. Esquema general de trabajo de este estudio.

4.4. Bibliografía

1. Posadas P, Fernández - Torres A, Valentin J, Rodríguez A, Gonzalez L: **Effect of the temperature on the kinetic of natural rubber vulcanization with the sulfur donor agent dipentamethylene thiuram tetrasulphide.** *Journal of applied polymer science* 2010, **115**(2):692-701.
2. Skinner T: **The CBS-accelerated sulfuration of natural rubber and cis-1, 4-polybutadiene.** *Rubber Chemistry and Technology* 1972, **45**(1):182-192.
3. Akiba M, Hashim A: **Vulcanization and crosslinking in elastomers.** *Progress in polymer science* 1997, **22**(3):475-521.
4. Hernández LG: **Ciencia y Tecnología de materiales poliméricos Vol II:** ICTP-CSIC; 2004.
5. Coran A: **Chemistry of the vulcanization and protection of elastomers: A review of the achievements.** *Journal of applied polymer science* 2003, **87**(1):24-30.
6. González Hernández L, Rodríguez Díaz A, Valentín J, Marcos-Fernández Á, Posadas P: **Conventional and Efficient Crosslinking of Natural Rubber: Effect of Heterogeneities on the Physical Properties.** 2005.
7. Urrego Yepes W, Yepes WU: **Efecto del sistema de vulcanización en la cinética de reacción y en las propiedades físico-químicas de un caucho natural colombiano.** Universidad EAFIT; 2014.
8. Ramos EP, Madero MCM: **Problemas de determinación estructural orgánica por espectroscopía IR:** Universidad de Sevilla; 1979.
9. El-Bahy G: **FTIR and Raman spectroscopic study of Fenugreek (*Trigonella foenum graecum* L.) seeds.** *Journal of Applied Spectroscopy* 2005, **72**(1):111-116.
10. Allinger NL: **Química orgánica:** Reverté; 1974.
11. Támara A, Reyes H: **Physicochemical analysis and characterization of the *Hevea brasiliensis* species.** *Entre Ciencia e Ingeniería* 2015, **9**(18):9-15.
12. Yoshizawa M, Marwanta E, Ohno H: **Preparation and characteristics of natural rubber/poly (ethylene oxide) salt hybrid mixtures as novel polymer electrolytes.** *Polymer* 2000, **41**(26):9049-9053.
13. Rai AK, Singh R, Singh K, Singh V: **FTIR, Raman spectra and ab initio calculations of 2-mercaptobenzothiazole.** *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2006, **63**(2):483-490.
14. Scheirs J: **Compositional and failure analysis of polymers: a practical approach:** John Wiley & Sons; 2000.
15. Muyonga J, Cole C, Duodu K: **Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic study of acid soluble collagen and gelatin from skins and bones of young and adult Nile perch (*Lates niloticus*).** *Food Chemistry* 2004, **86**(3):325-332.
16. Application S: **Analysis of Protein Secondary Structure Using FTIR.** In: *Shimadzu Application News Spectrophotometric Analysis N° 388.* 2017.
17. Arroyo M, Lopez-Manchado M, Herrero B: **Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds.** *Polymer* 2003, **44**(8):2447-2453.
18. Chaudhry A, Billingham N: **Characterisation and oxidative degradation of a room-temperature vulcanised poly (dimethylsiloxane) rubber.** *Polymer degradation and Stability* 2001, **73**(3):505-510.
19. Stephen R, Jose S, Joseph K, Thomas S, Oommen Z: **Thermal stability and ageing properties of sulphur and gamma radiation vulcanized natural rubber (NR) and carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR) latices and their blends.** *Polymer degradation and stability* 2006, **91**(8):1717-1725.

20. Studebaker ML, Nabors LG: **Sulfur group analyses in natural rubber vulcanizates.** *Rubber chemistry and technology* 1959, **32**(4):941-961.
21. Saville B, Watson A: **Structural characterization of sulfur-vulcanized rubber networks.** *Rubber chemistry and technology* 1967, **40**(1):100-148.
22. Moore C, Trego B: **Structural characterization of vulcanizates. Part II. Use of triphenylphosphine to determine the structures of sulfur linkages in unaccelerated natural rubber–sulfur vulcanizate networks.** *Journal of Applied Polymer Science* 1961, **5**(15):299-302.
23. Posadas P, Fernández A, Brasero J, Valentín J, Marcos A, Rodríguez A, González L: **Vulcanization of polybutadiene rubber with dipentamethylene thiuram tetrasulfide.** *Journal of applied polymer science* 2007, **106**(5):3481-3487.
24. Gradwell M, McGill W: **The thermal decomposition of sulfenamide accelerators.** *Journal of applied polymer science* 1994, **51**(1):169-176.
25. Gronski W, Hoffmann U, Simon G, Wutzler A, Straube E: **Structure and density of crosslinks in natural-rubber vulcanizates. A combined analysis by NMR spectroscopy, mechanical measurements, and rubber-elastic theory.** *Rubber chemistry and technology* 1992, **65**(1):63-77.
26. Brown P, Porter M, Thomas A: **Influence of crosslink structure on properties in crystallising and non-crystallising polyisoprenes.** In: *International Rubber Conference 1985: proceedings; Kuala Lumpur, Malaysia, 21-25 October 1985: 1986: Kuala Lumpur, Malaysia: Rubber Research Institute of Malaysia, 1986.; 1986.*
27. Milani G, Leroy E, Milani F, Deterre R: **Mechanistic modeling of reversion phenomenon in sulphur cured natural rubber vulcanization kinetics.** *Polymer testing* 2013, **32**(6):1052-1063.
28. De D, Maiti S, Adhikari B: **Reclaiming of rubber by a renewable resource material (RRM). III. Evaluation of properties of NR reclaim.** *Journal of applied polymer science* 2000, **75**(12):1493-1502.
29. Nasir M, Teh G: **The effects of various types of crosslinks on the physical properties of natural rubber.** *European polymer journal* 1988, **24**(8):733-736.
30. Mullins L, Thomas A: **The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances.** *Maclaren and Sons, London* 1963.
31. Bristow G, Tiller R: **Kautschuk Gummi, 23, 55,(1970).** *Natural Rubber Technical Information Sheets* (67).
32. Dogadkin B, Tarasova Z, Goldberg I: **Influence of vulcanisation structures on physical and mechanical properties of vulcanisates.** In: *Proc 4th Rubb Technol Conf London 1962: 1963; 1963.*
33. Sacrini E, Fontanelli R, Fontana A: **New organic peroxides and their use in elastomer curing.** *Kautschuk und Gummi, Kunststoffe* 1984, **37**(4):312-313.
34. Brazier D, Schwartz N: **The cure of elastomers by dicumyl peroxide as observed in differential scanning calorimetry.** *Thermochimica Acta* 1980, **39**(1):7-20.
35. Čapla M, Borsig E: **Simultaneous degradation and cross-linking effect of dicumyl peroxide on ethylene-propylene copolymers.** *European Polymer Journal* 1980, **16**(7):611-613.
36. Basfar A, Abdel-Aziz M, Mofti S: **Influence of different curing systems on the physico-mechanical properties and stability of SBR and NR rubbers.** *Radiation Physics and Chemistry* 2002, **63**(1):81-87.
37. Gehman S: **Network chain distribution and strength of vulcanizates.** *Rubber Chemistry and Technology* 1969, **42**(3):659-665.
38. Tobolsky A, Lyons P: **Tensile strength of rubbers.** *Journal of Polymer Science Part A - 2: Polymer Physics* 1968, **6**(9):1561-1566.

39. Yahya YR, Azura A, Ahmad Z: **Effect of curing systems on thermal degradation behaviour of natural rubber (SMR CV 60)**. *Journal of Physical Science* 2011, **22**(2):1-14.
40. McDonel E, Shelton JR: **Effect of Curing System on Rubber Oxidation and Physical Degradation**. *Journal of Chemical and Engineering Data* 1959, **4**(4):360-366.
41. Azura A, Thomas A: **Effect of Heat Ageing on Crosslinking Scission and Mechanical Properties. Elastomer and Components. Service Life Prediction–Progress and Challenges**. In.: Woodhead Publishing: Cambridge; 2006.
42. Gunasekaran S, Natarajan R, Kala A: **FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives**. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2007, **68**(2):323-330.
43. Pockett J: **Crystallinity in linear polyamides: a study using melt blending with small-molecule diluents**: University of South Australia; 2004.
44. Yariv S, Cross H: **Organo-Clay Complexes and Interactions**: Taylor & Francis; 2001.
45. Gonzalez L, Rodriguez A, Marcos A, Chamorro C: **Crosslink reaction mechanisms of diene rubber with dicumyl peroxide**. *Rubber chemistry and technology* 1996, **69**(2):203-214.
46. Gamlin C, Markovic M, Dutta N, Choudhury N, Matisons J: **Structural effects on the decomposition kinetics of EPDM elastomers by high-resolution TGA and modulated TGA**. *Journal of thermal analysis and calorimetry* 2000, **59**(1-2):319-336.
47. Ghosh P, Katare S, Patkar P, Caruthers JM, Venkatasubramanian V, Walker KA: **Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: from reaction mechanisms to a rational kinetic model**. *Rubber chemistry and technology* 2003, **76**(3):592-693.
48. Saalwächter K, Heuer A: **Chain dynamics in elastomers as investigated by proton multiple-quantum NMR**. *Macromolecules* 2006, **39**(9):3291-3303.
49. Valentin J, Posadas P, Fernandez-Torres A, Malmierca M, Gonzalez L, Chasse W, Saalwachter K: **Inhomogeneities and Chain Dynamics in Diene Rubbers Vulcanized with Different Cure Systems**. *Macromolecules* 2010, **43**(9):4210-4222.

RESULTADOS

BR



Capítulo 5 - **Resultados BR**

En este capítulo se mostrarán todos los resultados obtenidos para las muestras de caucho polibutadieno (BR), con sus distintos sistemas de vulcanización, de igual forma que en el capítulo anterior, trataremos de caracterizar sus estructuras y ensayaremos las muestras para conocer algunas de sus propiedades macroscópicas, para de esta forma, tratar de correlacionar el comportamiento físico con la estructura del material elastomérico.

5.1. **Materiales de partida**

5.1.1. Estructura - Caracterización

5.1.1.1. Formulación

De nuevo, se formularon una serie de muestras y se calculó su densidad de entrecruzamiento hasta llegar al valor de referencia próximo a $1,65 \times 10^{-4}$ (mol/g), cercano también al del caucho natural ($1,80 \times 10^{-4}$ (mol/g)), para no sólo comparar las muestras dentro del propio BR, sino también, para observar las diferencias entre NR y BR. Adjuntaremos en este capítulo estas comparaciones para que queden de manifiesto y realizaremos un análisis de las mismas. En la *tabla 24*, se presentan las cantidades de reactivos utilizadas para los distintos sistemas de vulcanización preparados. La primera diferencia que se aprecia en comparación con la formulación con NR, es que, para alcanzar una densidad de entrecruzamiento similar, hemos necesitado menos cantidad de acelerantes y precursores de la vulcanización, sirva de ejemplo el uso de 2 gr de DCP en NR, frente a 0.1 g de BR.

	CV	SE	E	DPTT	DCP
BR	100	100	100	100	100
ZnO	5	5	5	5	
Ac. Esteárico	2	2	2	2	
Azufre	2	0.9	0.2		
CBS	0.4	0.9	2.4		
DPTT				1.9	
DCP					0.1
$v * 10^{-4}$ mol/g	1.63	1.67	1.62	1.60	1.67

Tabla.24. Formulación para muestras de caucho butadieno (BR).

La elección de butadieno de alto cis está basada en una cuestión funcional, cuanto más alto sea el valor del isómero, mejores propiedades mecánicas podremos encontrar en la muestra (relacionadas con el carácter elastomérico), autores como Short y colaboradores [1], ya indicaban en sus trabajos el efecto del grado de cis/trans en las propiedades mecánicas, llegando a la conclusión que para que una muestra pueda tener un comportamiento adecuado debe partir de más del 80% de isómero cis.

5.1.1.2. Características de curado

Después de conocer cuáles son las muestras más adecuadas, mediante el estudio previo de su densidad de entrecruzamiento, pasamos a conocer sus características estructurales iniciales a través del ensayo reológico, en la *tabla 25*, se muestran sus principales valores medidos.

Sistema de vulcanización	CV	SE	E	DPTT	DCP
T_{s2} (min)	27.03	34.25	78.35	3.21	8.09
T₉₇ (min)	59.92	62.03	162.15	17.31	115.19
M_L (dN·m)	1.21	1.18	1.24	1.15	1.33
M_H (dN·m)	9.79	9.50	9.28	9.21	10.07
M_H-M_L (dN·m)	8.58	8.32	8.04	8.06	8.74

Tabla.25. Características de curado de polibutadieno (BR) vulcanizado con distintos sistemas.

Como se ha indicado el valor del torque máximo está vinculado a la rigidez y densidad de entrecruzamiento, si descontamos este segundo factor, podemos establecer una relación directa entre torque y rigidez de la red, tomada como el impedimento de las cadenas a poder moverse libremente por el sólido. De nuevo se observa que el mayor valor lo proporciona la muestra de DCP, como cabía de esperar por su alta composición en enlaces más fuertes tipo C- C. Pero como se puede ver la diferencia no es tan amplia como en el caso de NR, esto será un posible indicador cara a las propiedades mecánicas que deberían ser también más parejas entre los distintos sistemas de vulcanización, veremos entonces como afectan los otros tipos de entrecruzamiento a la red, pues será este un factor fundamental de estudio. En cualquier caso, la comparación entre torques de cauchos NR y BR deja una diferencia significativa como podemos en la *Fig. 179*.

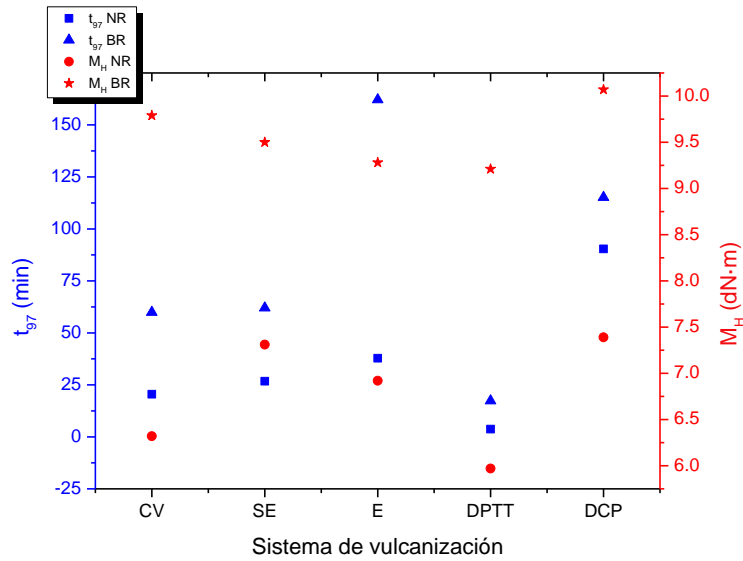


Fig.179. Diferencias del tiempo óptimo de vulcanización (t_{97}) y torque máximo (M_H) para NR y BR.

La Fig. 180 muestra la diferencia existente entre el tiempo de inducción (*scorch*) y el tiempo óptimo de vulcanización, las dos diferencias más significativas se observan en la mezcla E y DCP. De nuevo el DPTT, por su elevada velocidad de reacción, muestra los menores valores de esta diferencia de temperaturas.

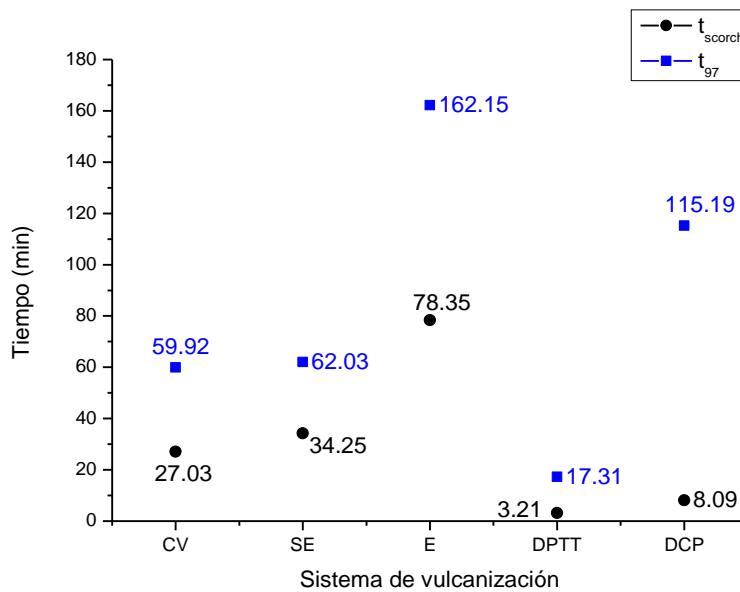


Fig.180. Representación del tiempo de scorch y tiempo óptimo de vulcanización para los distintos sistemas de vulcanización en BR.

La representación del torque (s') en función del tiempo característico de los reogramas se muestra en la Fig. 181. El primer valor de estudio, el tiempo de inducción (t_{scorch}), mantiene la misma relación que en el caso del NR, a razón de: $E > SE > CV > DCP > DPTT$, los valores de DCP y DPTT son análogos en ambos cauchos, pero en el caso de las muestras vulcanizadas con azufre,

se observa una gran diferencia de tiempo, hacia tiempos más extensos de inducción en el caso del BR y más acuciada su diferencia cuanto mayor es la relación acelerante/azufre (CV→SE→E).

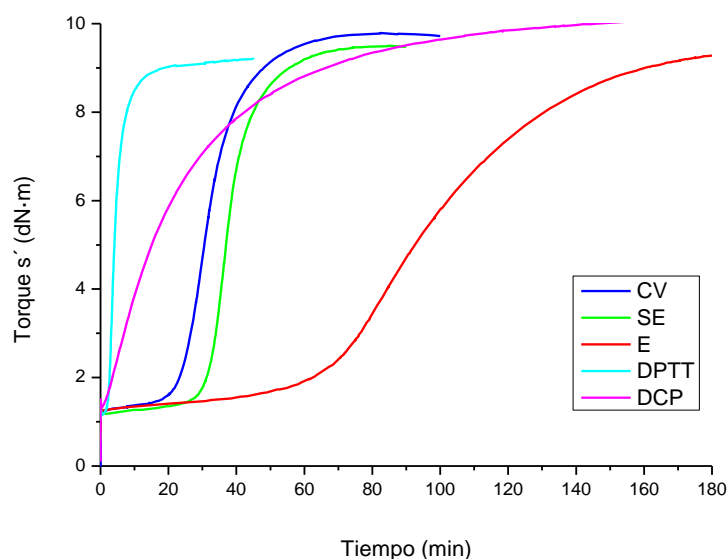


Fig.181. Curvas reométricas para distintos sistemas de vulcanización de BR.

Las **velocidades de la reacción** de vulcanización se pueden seguir a través de las pendientes de las gráficas, tanto el sistema CV, SE como el DPTT, poseen una pendiente similar, por el contrario, el sistema E presenta una curva menos pronunciada, significativo de velocidades de curado menores. El DPTT alcanza su entrecruzamiento óptimo al menor tiempo de todos los sistemas, seguidos de las muestras CV y SE, con tiempos similares. Posteriormente el DCP que casi duplica los tiempos de los anteriores y por último el caucho E, con los mayores tiempos de vulcanización (factor X3). La forma de la curva de DCP, puede ser debido a que, al inicio de la reacción, la molécula de peróxido se descompone rápidamente en dos radicales. La unión de estos a la cadena polimérica para formar un radical polimérico, a través de los dos mecanismos más probables (abstracción del hidrógeno alílico o adición al doble enlace), produce un aumento en la viscosidad del polímero (debería aumentar la componente viscosa y no la elástica). Sin embargo, los radicales reaccionan rápidamente formando entrecruzamientos y por ello se observa desde el principio del tiempo de curado un aumento continuo de la componente elástica.

Los cauchos de butadieno presentan una respuesta más reducida a los complejos de zinc durante la vulcanización, siendo capaces, a diferencia del caucho natural, de alcanzar ciertos grados de entrecruzamiento en ausencia de zinc. Esto indica que la utilización de zinc puede ser menor para la vulcanización. Se da por hecho la elevada presencia de **grupos colgantes de tipo**

monosulfuro que combinarían con el acelerante, privando al complejo de zinc actuar según lo comentado hasta ahora y siguiendo una vía de vulcanización no acelerada [2]. Posteriormente se pondrá de manifiesto este argumento en el estudio de los tipos de enlace de entrecruzamiento.

En cuanto a la **reversión**, el comportamiento coincide con el NR para las muestras CV y SE. No se aprecian señales acentuadas de reversión en los sistemas DPTT [3], DCP y E, veremos posteriormente en el apartado de la tipología de densidad de entrecruzamiento, qué relación tiene este comportamiento con la presencia o ausencia de enlaces polisulfuro, que son uno de los factores más destacados de este fenómeno. En la *tabla 26*, se describe un resumen de lo observado en el estudio reológico para las muestras de BR.

	CV	SE	E	DPTT	DCP
Etapas de inducción	Media	Media	Lenta	Muy rápida	Rápida
Etapas de Vulcanización	Lenta	Lenta	Muy lenta	Rápida	Muy lenta
Reversión	Alta	Alta	Baja	Baja	Baja
Posibles tipos enlace	-Monosulfuro -Disulfuro -Polisulfuro	-Monosulfuro -Disulfuro -Polisulfuro	-Monosulfuro	-Monosulfuro -Polisulfuro	-C-C

Tabla.26. Parámetros de reometría observados para cada sistema de vulcanización - BR.

5.1.1.3. Espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR)

De la misma manera que en el caso de NR, en las *tablas 27 y 28* se presentan las principales bandas de IR, características de las muestras de caucho BR [4, 5].

Banda (cm ⁻¹)	Asociado a vibraciones
3008	Tensión CH de las unidades <i>cis</i> CH=CH
2920	Tensión asimétrica ν_{as} -CH ₂
2850	Tensión simétrica ν_s -CH ₂ y ν_s -CH ₃ (alquil)
1667	Tensión ν -(C=C) _n - trans
1654	Tensión ν -(C=C) _n - cis

Tabla.27. Bandas principales de los BR y sus asignaciones.

Banda (cm ⁻¹)	Asociado a vibraciones
1640	Tensión ν-CH de las unidades <i>vinilo</i> CH ₂ =CH
1540	Tensión ν -(N-H)
1470-1450	Flexión asimétrica δ _{as} -CH ₃ y δ-CH ₂
1375	Flexión simétrica δ _s -CH ₃
994	Flexión C-H fuera del plano de las unidades <i>vinilo</i> CH ₂ =CH
964	Flexión C-H fuera del plano de las unidades <i>trans</i> CH=CH
911	Flexión CH ₂ fuera del plano de las unidades <i>vinilo</i> CH ₂ =CH
720	Flexión C-H fuera del plano de las unidades <i>cis</i> CH=CH

Tabla.28. Bandas principales de los BR y sus asignaciones (continuación) [6, 7].

En la Fig. 182 se representa el espectro completo IR del polibutadieno para los 5 sistemas de vulcanización de estudio. Se amplía para más detalle y comprensión de los puntos más significativos los tramos de frecuencias 1800-600 cm⁻¹ (Fig. 183) y 3400-2400cm⁻¹ (Fig. 184).

Al igual que en el caso de NR, se observa una semejanza gráfica entre todos los sistemas de vulcanización motivada por tratarse del mismo tipo de caucho (polibutadieno) y sus picos serán los que caractericen el infrarrojo. Aunque se detallará más adelante si se pueden diferenciar tres grupos por sus señales, según los sistemas CV, SE y DPTT y por otro lado E y DCP.

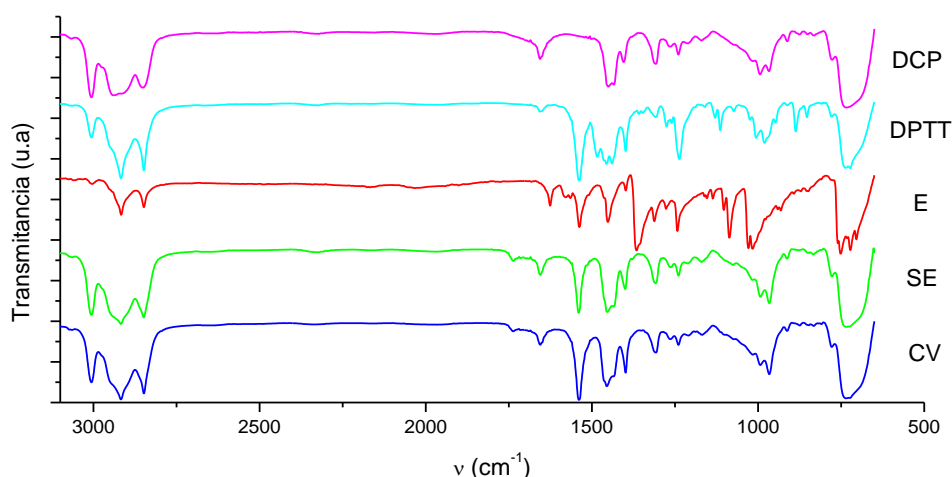


Fig.182. Espectros de infrarrojo para los 5 sistemas de vulcanización estudiados – BR.

La Fig. 183 presenta el espectro del polibutadieno utilizado antes de la degradación. Entre las señales más importantes observadas dentro de este espectro están las de 720 y 964 cm⁻¹ atribuidas a la deformación de los enlaces C-H del *cis* 1,4 y *trans* 1,4 de las unidades repetitivas del polibutadieno, esta última debería ser mínima en todas las muestras, por tratarse de un

polibutadieno de alto cis. También se encuentra a 911 cm^{-1} la deformación de los enlaces C-H de los dobles enlaces presentes en la unidad repetitiva vinil 1,2 del polibutadieno. A 1640 cm^{-1} se encuentra el estiramiento de los enlaces tipo C=C presentes en todas las unidades repetitivas del polibutadieno y a 3008 cm^{-1} se encuentra el estiramiento de los enlaces C-H de las unidades cis CH=CH [8].

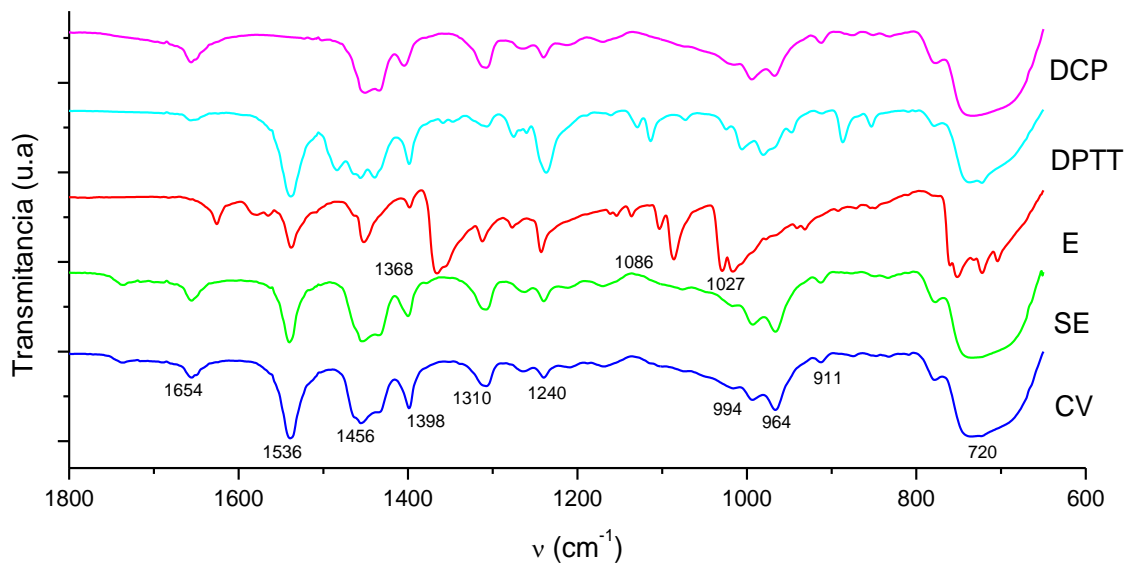


Fig.183. Espectro de infrarrojo ampliado en la franja $1800\text{-}600\text{ cm}^{-1}$, para los 5 sistemas de vulcanización estudiados - BR.

En la Fig. 184, se puede ver el aumento que se ha realizado sobre las regiones de mayor frecuencia ($3400\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$).

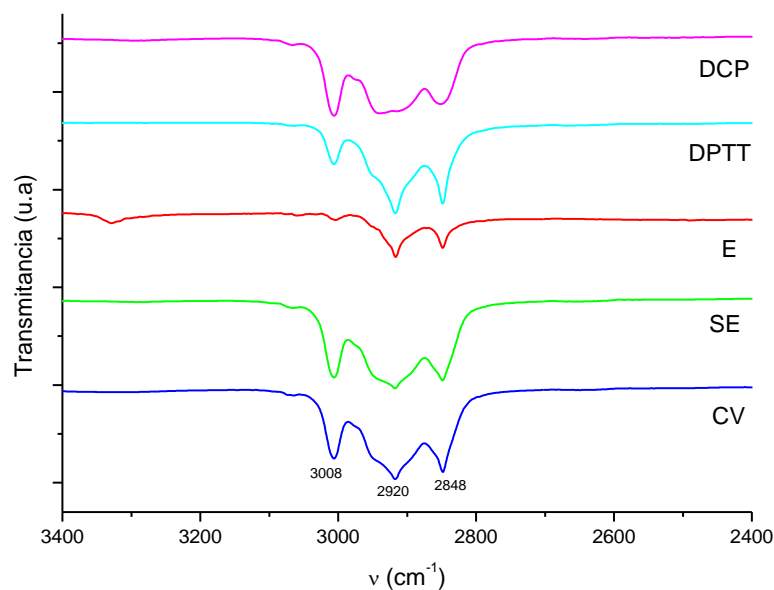
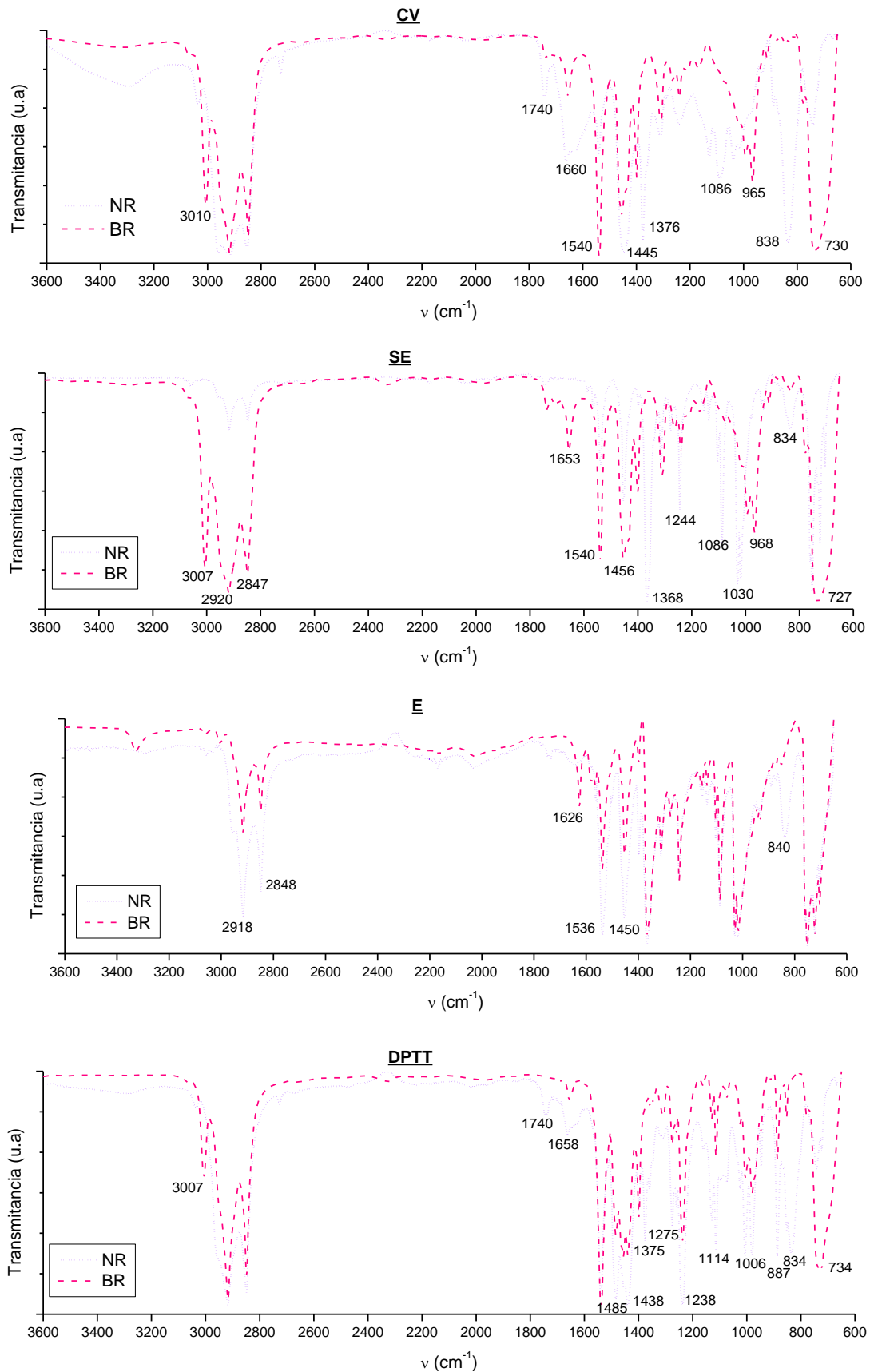


Fig.184. Espectro de infrarrojo ampliado en la franja $3400\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$, para los 5 sistemas de vulcanización estudiados - BR.

A continuación, se van a representar los espectros de IR de los cauchos NR y BR, para valorar sus diferencias más significativas (Fig. 185).



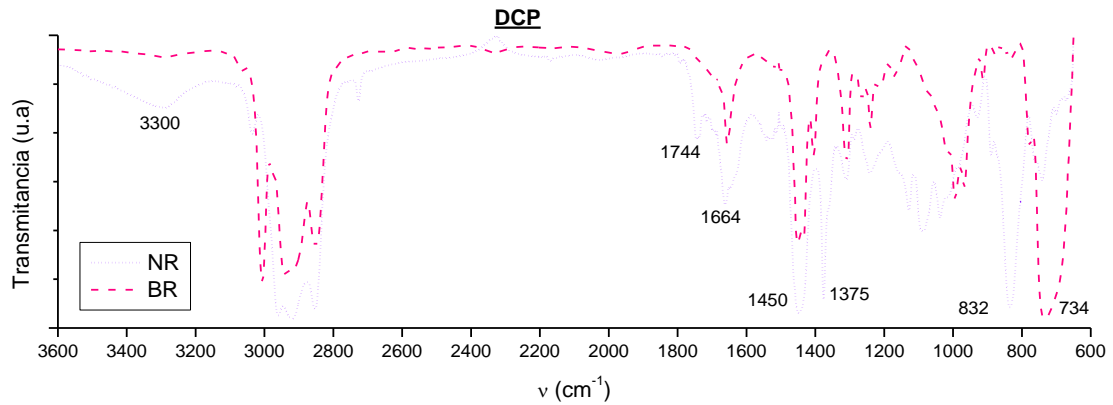


Fig.185. Comparativa de espectroscopía IR de todos los sistemas de vulcanización para NR y BR.

Una vez estudiadas las bandas más representativas, se describió sus diferencias a modo resumen en la *tabla 29*.

	735 cm ⁻¹	834 cm ⁻¹	1086 cm ⁻¹	1375 cm ⁻¹	1450 cm ⁻¹	1540 cm ⁻¹
NR	No existe	Flexión fuera de plano del CIS CH=CH ₂	Torsión del CH ₂ y grupos C-S-C	Flexión simétrica CH ₃	Alta intensidad Flexión simétrica CH ₃	Media Intensidad
BR	Asociado a las unidades CIS CH=CH	No existe	Muy débil	No existe	Baja intensidad Flexión simétrica CH ₂	Alta Intensidad enlace N-H

Tabla.29. Resumen de las diferencias entre las bandas más significativas de NR y BR.

Según muestra el cuadro resumen, las diferencias se van a encontrar en el grupo metilo unido al doble enlace del caucho natural (y sus vibraciones correspondientes) y a su análogo CH₂ en el polibutadieno. Además es significativa la banda a 1540 cm⁻¹, que ya se mencionó en el capítulo de resultados de NR, que se asociaba a un enlace N-H, lo cual confirmaría la teoría que proviene de la molécula de CBS, puesto que como se observa en las gráficas, sólo aparece como banda intensa en los sistemas CV, SE y E, que son los que lo han empleado. Esta intensidad nos podría estar informando que los vulcanizados no han utilizado todo el contenido de CBS para la vulcanización.

5.1.1.4. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En la *tabla 30* se representan los valores de T_g de los cinco sistemas de vulcanización para polibutadieno, sin apreciarse diferencias sustanciales, entre los valores.

	CV	SE	E	DPTT	DCP
OnSet (°C)	-102.53	-104.31	-104.54	-104.27	-102.76
Endpoint (°C)	-93.27	-94.29	-93.53	-93.38	-91.17
T_g (°C)	-97.55	-98.69	-98.39	-98.15	-96.19

Tabla.30. Valores del punto de inicio de la pendiente (onset) y T_g para BR.

En cuanto a las curvas observadas en la Fig. 186, se observa que la temperatura de transición vítrea se alcanza a valores inferiores al caucho natural (-100 °C frente a -60 °C del NR aproximadamente), además según se asciende de temperatura se ven dos transiciones que corresponden a una fusión y una cristalización, que no se obtuvieron para el caso del caucho natural.

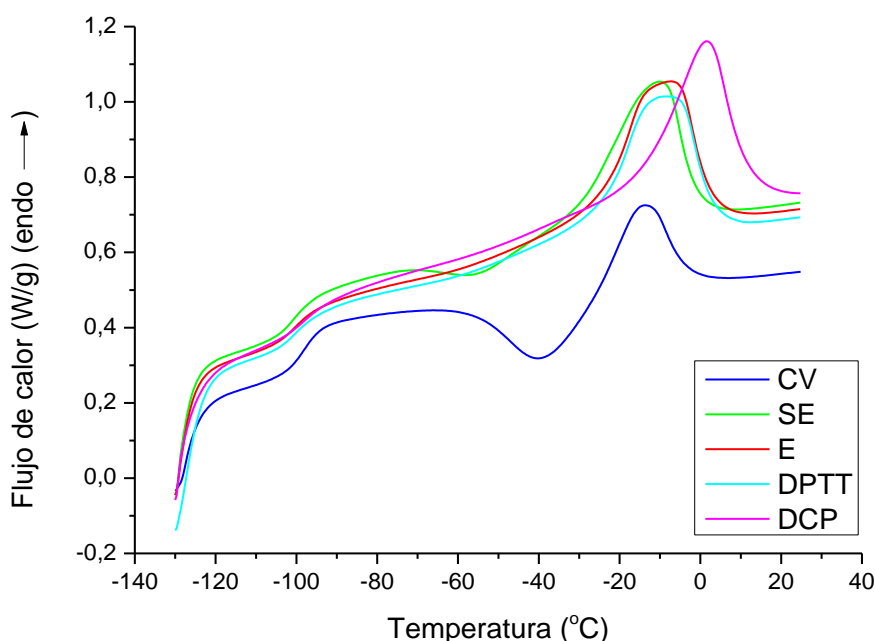


Fig.186. DSC de los distintos sistemas de vulcanización de estudio – BR.

5.1.1.5. Análisis termogravimétrico (TGA)

La degradación del polibutadieno por pirólisis ha sido ampliamente estudiada [9, 10]. Generalmente se observan dos cambios de masa diferentes, el primero desde los 350 °C hasta los 415 °C con una pérdida del 4-12% de la masa, donde la descomposición del polibutadieno es principalmente por escisión de la cadena principal seguida por una despolimerización hasta obtener su monómero butadieno y vinil ciclohexeno. Después, la segunda reacción (415 a 545 °C) procede hasta la pérdida total de la masa [10, 11] (Fig. 187 y 188). En esta región de

temperaturas, la reacción de descomposición ocurre a mayor velocidad, degradando productos intermedios de menor peso molecular [9]. Estos resultados han sido también contrastados por *Brazier* y colaboradores [12].

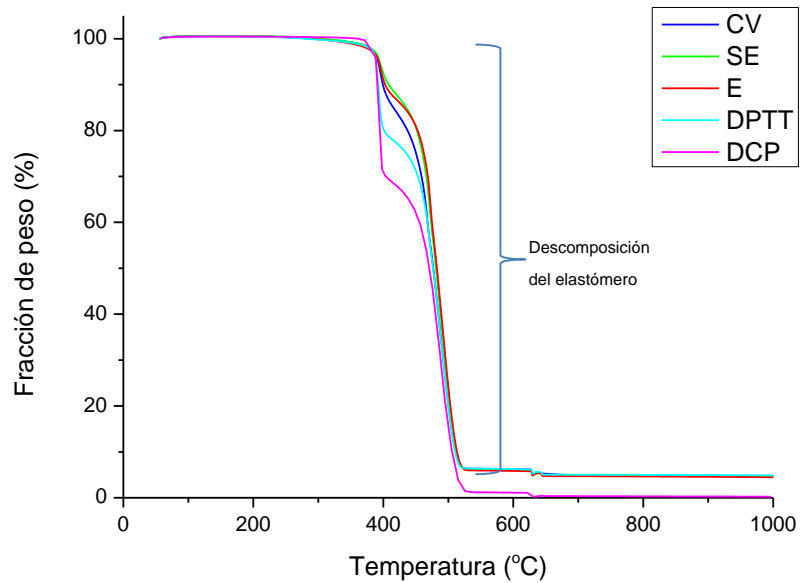


Fig.187. TGA de todos los sistemas de vulcanización en estudio – BR.

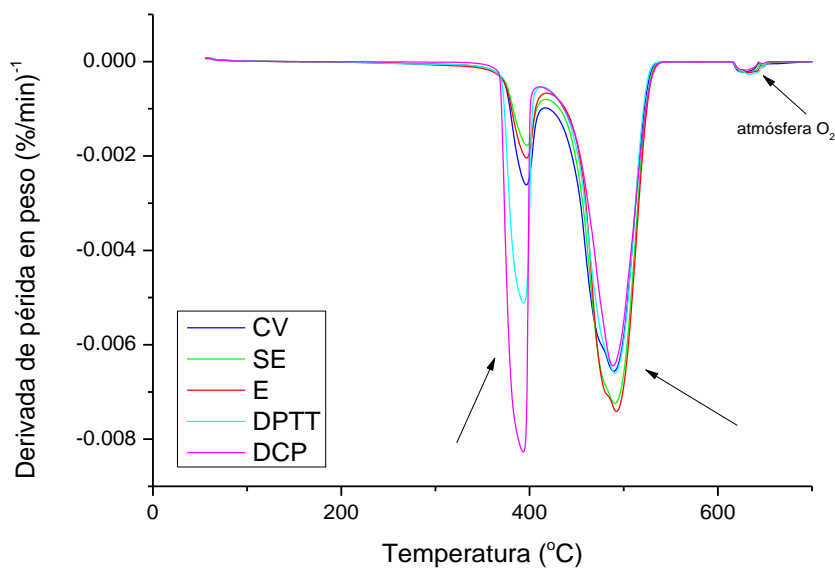


Fig.188. Curva de la derivada en peso procedente de los datos de la Fig. 185 - BR.

La *tabla 31* muestra las temperaturas de la descomposición inicial y la máxima temperatura de descomposición de los vulcanizados. La temperatura de descomposición del BR presenta un valor de casi 100 °C más que el NR. En este caso al igual que en el caucho natural, al compararse un mismo elastómero se obtienen temperaturas medias de descomposición muy similares. En el porcentaje de residuo corresponde a lo esperado, dada la ausencia de ZnO en el sistema DCP.

	CV	SE	E	DPTT	DCP
Tª de descomposición inicial (°C)	489.9	490.1	472.9	392	392.06
Tª media de descomposición (°C)	474.5	479.17	480.57	473.82	470.71
% residuo	5.2	5.21	5.18	5.58	0.47

Tabla.31. Temperaturas de descomposición para caucho polibutadieno.

En la Fig. 189 (A) se representa el valor del porcentaje de residuo encontrado en el ensayo termogravimétrico para los dos tipos de cauchos de estudio, NR y BR sin haber sido tratadas térmicamente (muestras originales). Como se ve en la imagen el comportamiento es el mismo para ambos tipos de elastómeros, manteniendo un valor próximo al 5% para todas las muestras salvo para el caso del sistema DCP, que presenta el menor porcentaje de todos los sistemas. Esto concuerda con lo comentado en el capítulo homólogo del caucho NR, donde se explicó la relación del porcentaje de residuo con la estabilidad térmica de la muestra.

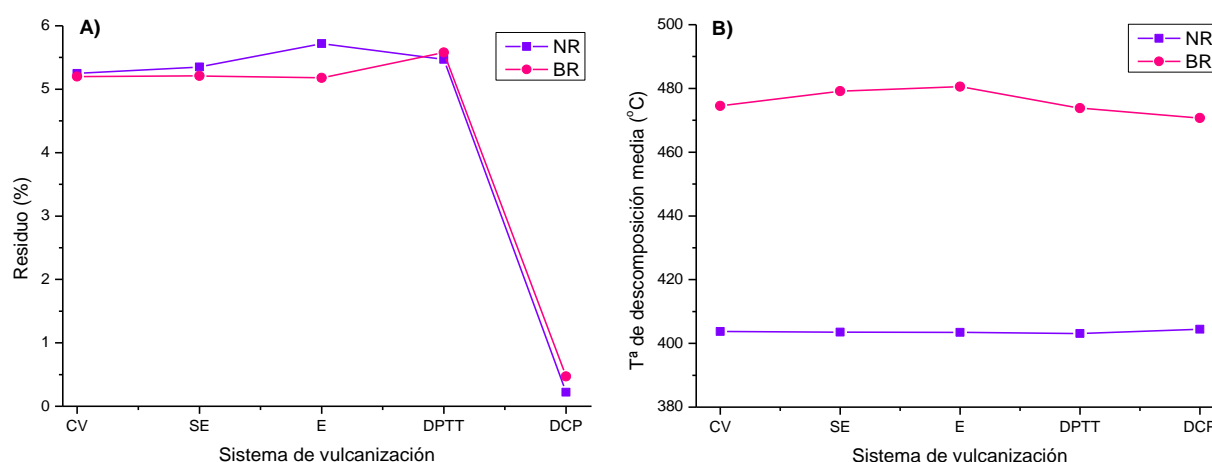


Fig.189. Representación del % de residuo encontrado a final de la descomposición térmica para NR y BR (A) y la diferencia entre la Tª de descomposición media que existe entre el caucho NR y BR (B).

En la Fig. 189 (B) se puede ver la continuidad del valor de temperatura media de descomposición para todos los sistemas de vulcanización, esto es así, porque el principal valor dependiente de esta temperatura es la densidad de entrecruzamiento, y como ya se ha mencionado es la misma para todos los sistemas formulados (muestras originales), si bien en esta gráfica se puede evaluar la diferencia de temperatura entre el caucho natural y el polibutadieno, siendo menor este último.

5.1.1.6. Pirólisis y Determinación del % de azufre por IR

Se comprueba de nuevo en la Fig. 190, la presencia de azufre según la razón $CV > SE > E > DPTT$, como ocurría en el caucho natural. El curado del caucho polibutadieno emplea menos cantidad de azufre por sistema de vulcanización que el NR.

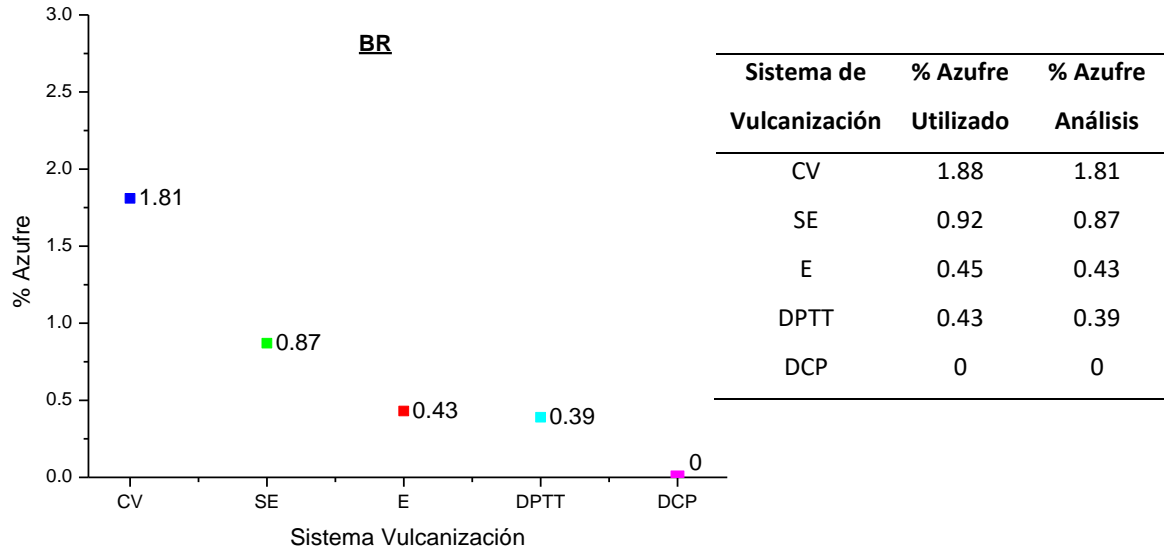


Fig.190. % de azufre en cada sistema de vulcanización para BR.

5.1.1.7. Determinación de la densidad, tipo y distribución de entrecruzamiento

Los valores estructurales (tabla 32) presentan en primera instancia una diferencia clara con el NR, en este caso, la anchura de la distribución si presenta una uniformidad de valor para cualquier sistema de vulcanización, al igual que la densidad de entrecruzamiento, que sí se da por hecho que sea similar, puesto que es lo que se buscó en la formulación de cada sistema.

	CV	SE	E	DPTT	DCP
Densidad de entrecruzamiento ($v \cdot 10^4$ mol/g)	1.63	1.67	1.62	1.60	1.67
Anchura de la distribución (σ/D_{res})	0.35	0.34	0.33	0.34	0.37
% de defectos	7.13	7.82	9.11	7.66	6.00

Tabla.32. Valores medidos por RMN para las muestras de BR.

La Fig. 191 hace visible esa similitud de valores, puesto que no se aprecian apenas diferencias entre las distribuciones espaciales de entrecruzamiento. Son curvas amplias, de anchura considerable, relacionadas con una mayor heterogeneidad en la distribución de los entrecruzamientos y por tanto de su red. Es decir, encontraremos áreas más densamente entrecruzadas junto a otras menos densamente entrecruzadas, pero en todas las distribuciones los valores promedio coinciden.

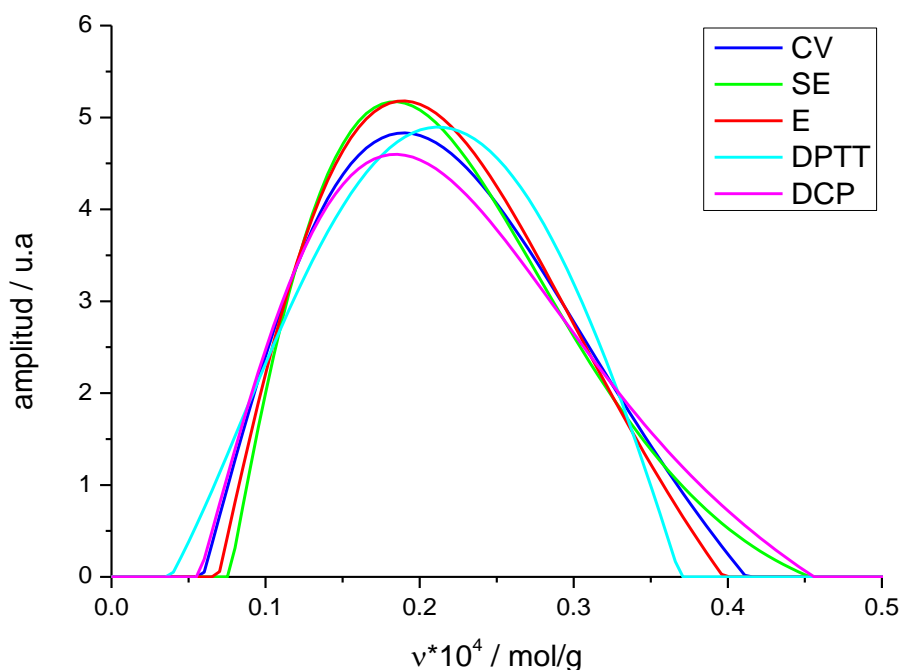


Fig.191. Estudio de la densidad de entrecruzamiento en todos los sistemas de vulcanización originales para BR.

En la Fig. 192 se muestra las curvas de distribución del sistema **CV** y **SE**, en el primer caso hay una clara tendencia de desplazamiento de la distribución hacia la izquierda, con zonas menos densamente pobladas.

En ambas muestras, pero más acentuado en el sistema SE, se observan la presencia de colas, ya hemos comentado que en proceso de degradación además de romperse enlaces S-S, también se generan y este caso es uno de ellos. Las colas son densidades de entrecruzamiento mayores, eso quiere decir, que las áreas nuevas que se formen se producen en zonas con movilidad reducida, porque ya hay entrecruzamientos en ellas. Eso denota una predisposición a la unión selectiva, en este caso no se refleja la aleatoriedad que se han observado en otras muestras. A pesar de la presencia de esas colas, el efecto dominante no deja de ser la eliminación de las cadenas.

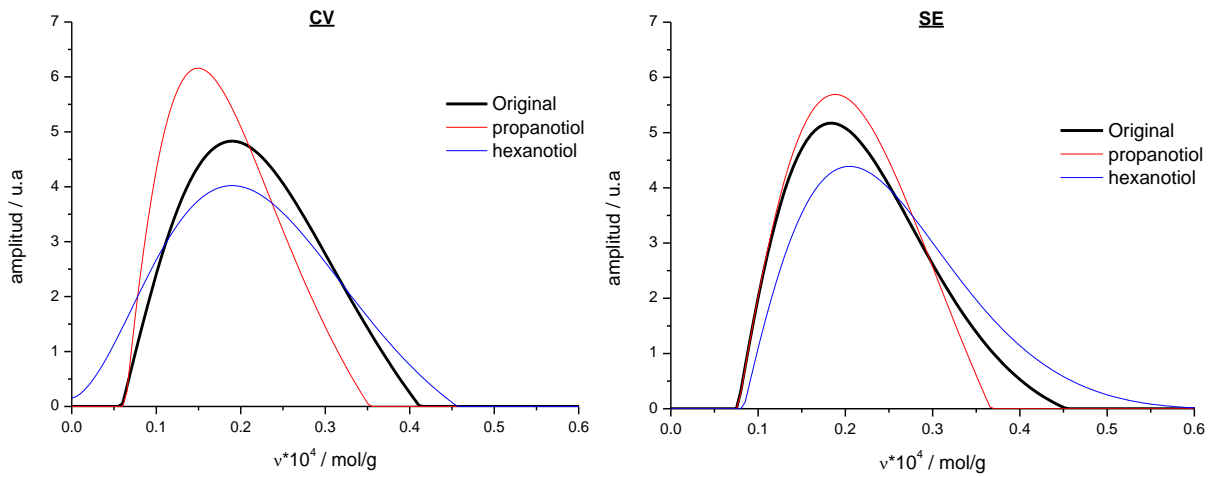


Fig.192. Valores de densidad de entrecruzamiento para las muestras CV y SE en BR.

En los sistemas E y DCP, que se muestran en la Fig. 193 no se observa ningún en la curva de distribución, lo que nos lleva a pensar en la total ausencia de enlaces poli- y disulfuro en las muestras originales de estos sistemas.

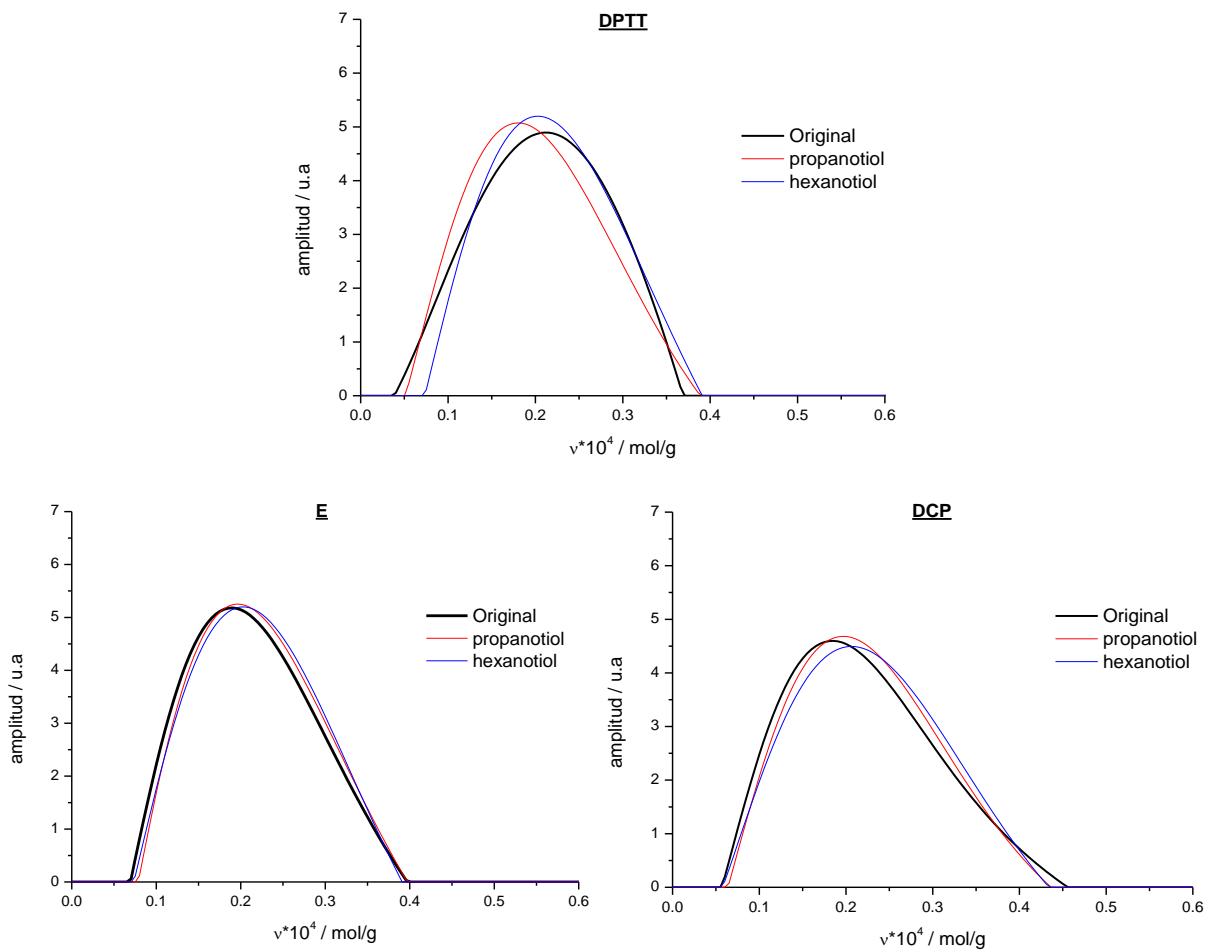


Fig.193. Valores de densidad de entrecruzamiento para las muestras DPTT, E y DCP en BR.

El caso del sistema **DPTT** se podría entender como una situación intermedia entre los sistemas CV y SE, frente al E y DCP. Tiene un mínimo de enlaces polisulfuro, y eso le genera ese mínimo cambio que se observa en su curva.

La *Fig 194*, refleja estas variaciones de manera cuantitativa y muestra los porcentajes de distribución de los distintos enlaces sulfídicos en los sistemas de polibutadieno.

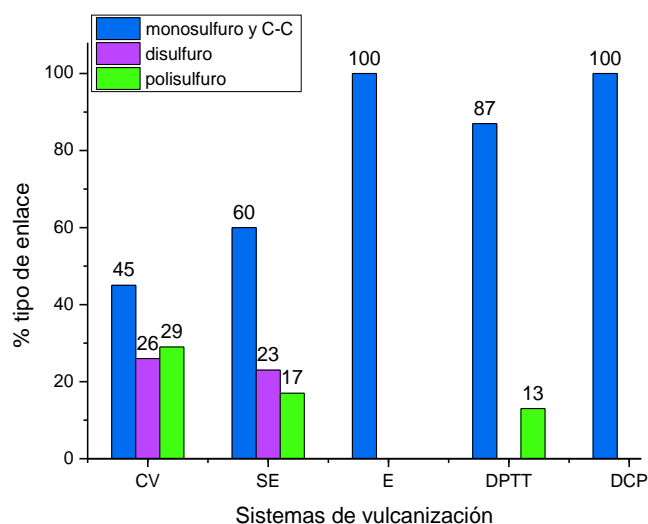


Fig.194. Tipos de entrecruzamientos en los sistemas de vulcanización de BR.

Por último y para unificar lo dicho hasta ahora en la *Fig. 195* se observa que las muestras más deterioradas son el sistema CV y SE, que coinciden con los que han reflejado los resultados dados.

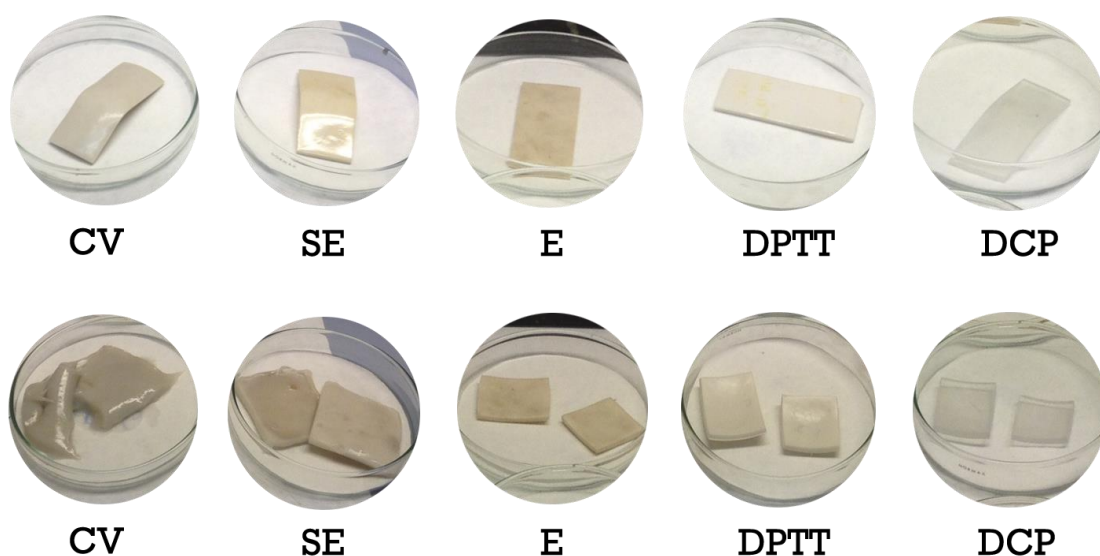


Fig.195. Estado de las piezas de BR después de los ensayos con propanotiol (superior) y hexanotiol (inferior).

En la Fig. 196 se ha representado de nuevo el porcentaje de segmentos elásticamente activos. Al igual que en el caso del caucho natural, los sistemas CV y SE, que poseen mayor número de enlaces poli y –disulfuro, resultan también con mayor porcentaje de defectos en su red y pérdidas de masa superiores, lo que les lleva a contener una menor fracción de elementos elásticamente activos.

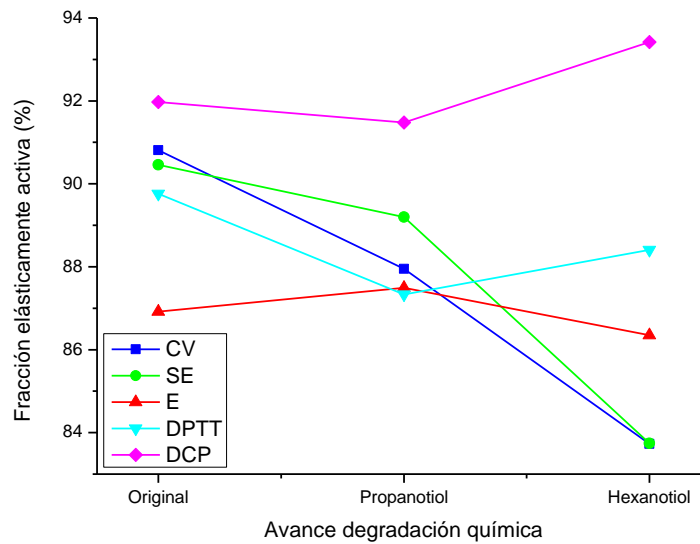


Fig.196. Evolución de los segmentos elásticamente no activos durante la degradación química - BR.

A continuación se ha querido estudiar las diferencias entre las distribuciones de entrecruzamiento que se dan para cada caucho en función de su sistema de vulcanización. En la Fig. 197 se representa el sistema CV y SE. En el primero se observa una distribución mucho más ancha y heterogénea, donde los entrecruzamientos abarcan tanto zonas más y menos densamente entrecruzadas casi por igual.

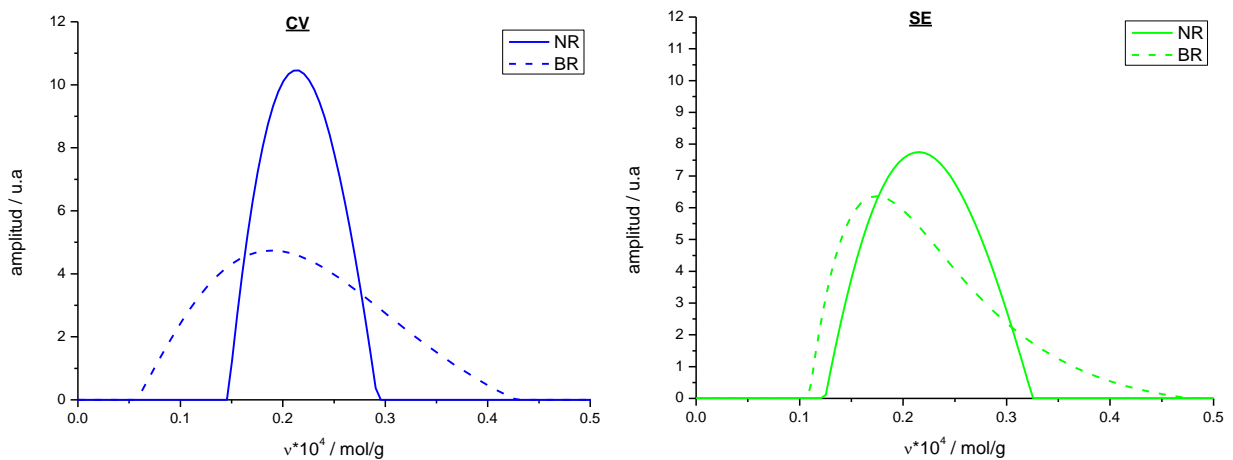


Fig.197. Diferencias entre las distribuciones de densidad de entrecruzamiento para muestras originales de caucho natural y polibutadieno en sistemas CV y SE.

El sistemas SE, por el contrario mantiene similar su zona de formación de entrecruzamientos (izda.), pero evoluciona con una cola en la curva hacia zonas con mayor densidad de entrecruzamiento.

En la Fig. 198, tanto el sistema E como el DCP, poseen un comportamiento similar, además de tener una cierta analogía con el caucho natural (el polibutadieno), se observa una tendencia en forma de cola hacia la derecha, correspondiente con zonas más densamente entrecruzadas. El sistema DPTT sería una situación intermedia entre CV, SE y DCP y E. Presenta ensanchamiento y colas con los comportamientos asociados ya mencionados.

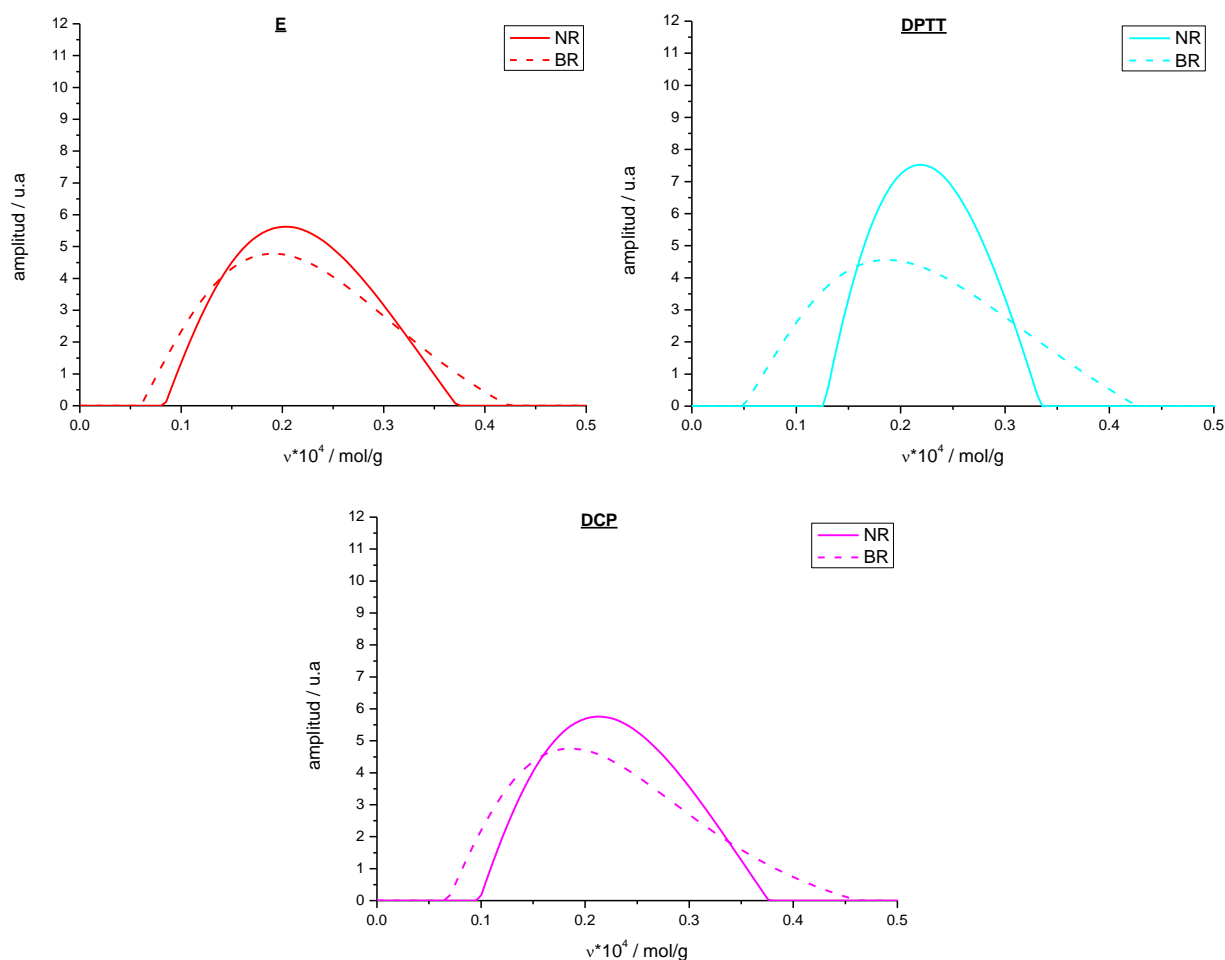


Fig.198. Diferencias entre las distribuciones de densidad de entrecruzamiento para muestras originales de caucho natural y polibutadieno en el sistema E, DPTT y DCP.

5.1.2. Propiedades

En la tabla 33, se muestran los valores obtenidos durante el ensayo de tensión-deformación para las muestras de polibutadieno.

	CV	SE	E	DPTT	DCP
Módulo 100% (MPa)	0.768	0.916	0.738	0.934	1.018
Tensión a rotura (MPa)	1.264	1.416	2.297	2.372	3.313
Alargamiento a rotura (%)	315.08	274.2	671.1	491.6	372.15
Resiliencia (%)	76	73	83	77	81

Tabla.33. Valores medidos a través de la curva tensión-deformación para NR.

Los valores obtenidos nos reportan ciertas similitudes con respecto al NR, en cuanto que tanto el módulo a 100%, como la resiliencia son muy similares entre los distintos sistemas de vulcanización, pero por otro lado, tanto la tensión a rotura como la deformación máxima, se comportan de una forma totalmente distinta que el caucho natural, recordar que en este, el orden decreciente de ambas propiedades era: $CV > SE > DPTT > E > DCP$, mientras que en el caso del polibutadieno, el orden es: $E > DPTT > DCP > CV > SE$. Por tanto, a pesar de ser estructuralmente muy parecidos sus comportamientos mecánicos no tienen relación alguna. En este caso los sistemas que en origen poseen mayor número de entrecruzamientos poli- y disulfuro han resultado penalizados en sus propiedades mecánicas. Caso aparte sería el sistema DPTT, que de nuevo vuelve a presentar un comportamiento intermedio.

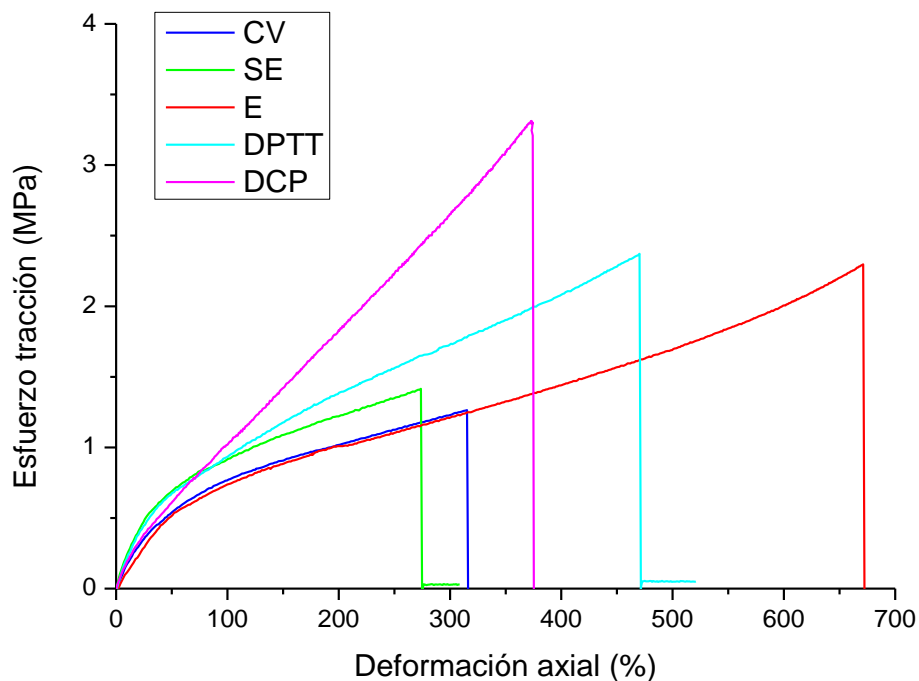


Fig.199. Curvas características de esfuerzo-deformación para BR.

En la Fig. 200, se puede apreciar de manera más representativa, las diferencias entre ambos cauchos, tanto para la tensión como para la deformación máxima. En primer lugar, en la tensión a rotura, todos los sistemas del caucho natural superan en valor a los de polibutadieno, motivado en parte por el efecto de cristalización inducida por deformación que presenta el NR.

En el segundo caso, el de la deformación máxima, de igual modo los valores del BR son menores en comparación con el NR, pero esta vez, para los sistemas E, DPTT y DCP, su diferencia es menor, tanto que el propio sistema E presenta un valor superior al NR.

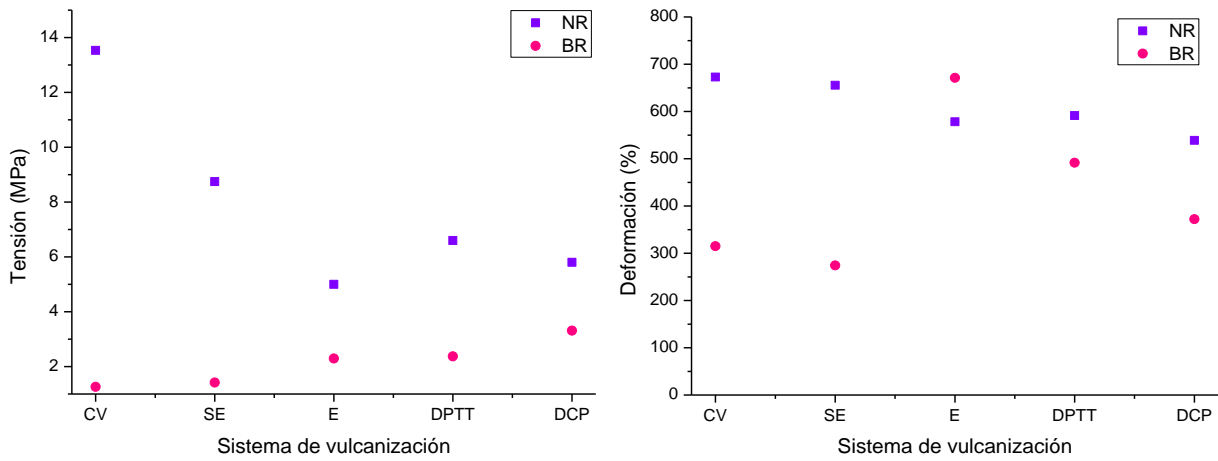


Fig.200. Diferencias entre los valores de la tensión a rotura (a) y la deformación a rotura (b) para los cauchos NR y BR.

5.2. ***Tratamiento de degradación termo-oxidativa***

En este apartado se estudiará, al igual que en para el caucho natural, el impacto del tratamiento degradativo sobre las propiedades del polibutadieno y qué cambios estructurales genera, estudiando los mismos, con las herramientas de análisis estructural descritas.

5.2.1. **Estructura - Caracterización**

5.2.1.1. ***Espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR)***

En las figuras siguientes se presenta la comparación de los espectros FTIR del polibutadieno analizado antes y después del tratamiento de degradación.

De manera general no se observan señales de nuevos grupos funcionales ni aumento o disminución de las bandas atribuidas a los dobles enlaces a causa del proceso oxidativo. Aparentemente, la concentración de éstos productos de la degradación no es lo suficientemente grande como para que sea apreciable en el espectro. Lo que si podemos concretar es que se forman productos de bajo peso molecular, puesto que se han manifestado durante el análisis térmico por termogravimetría.

Smith y Koenig [13] estudiaron la química de vulcanización de BR de alto cis, con donadores de azufre y observaron una isomerización cis a trans a medida que el proceso de curado avanzaba. En los estudios de *Bishop* [14] se obtuvieron los mismos resultados. La investigación mostró evidencias de la formación de entrecruzamientos poli- y disulfuro con una acumulación mayoritaria de enlaces monosulfuro en la red. También concluyeron que la red poseía una porción significativa de reticulaciones mecánicamente ineficaces como estructuras vecinales y cíclicas.

Como ya se describió en el análisis de IR para muestras originales, ha sido generalizado la presencia de la banda a 1540 cm^{-1} , correspondiente con un enlace N-H, ya se comentó que esta banda podía provenir del CBS, puesto que era en los sistemas vulcanizados con azufre donde se observaba. Dicha banda con el paso del tratamiento térmico desaparece.

A colación de lo comentado en cuanto a la isomerización cis a trans, hay evidencias que probaría dicha teoría, en la presencia de la banda a 964 cm^{-1} , presente en los sistemas DPTT, CV y SE,

siendo en estos dos últimos donde más se ha puesto de manifiesto su aumento de intensidad. Como comportamiento general las bandas han tendido a ensanchar con el avance de la degradación, además, cabe destacar el comportamiento invariable del DCP antes y después de la degradación.

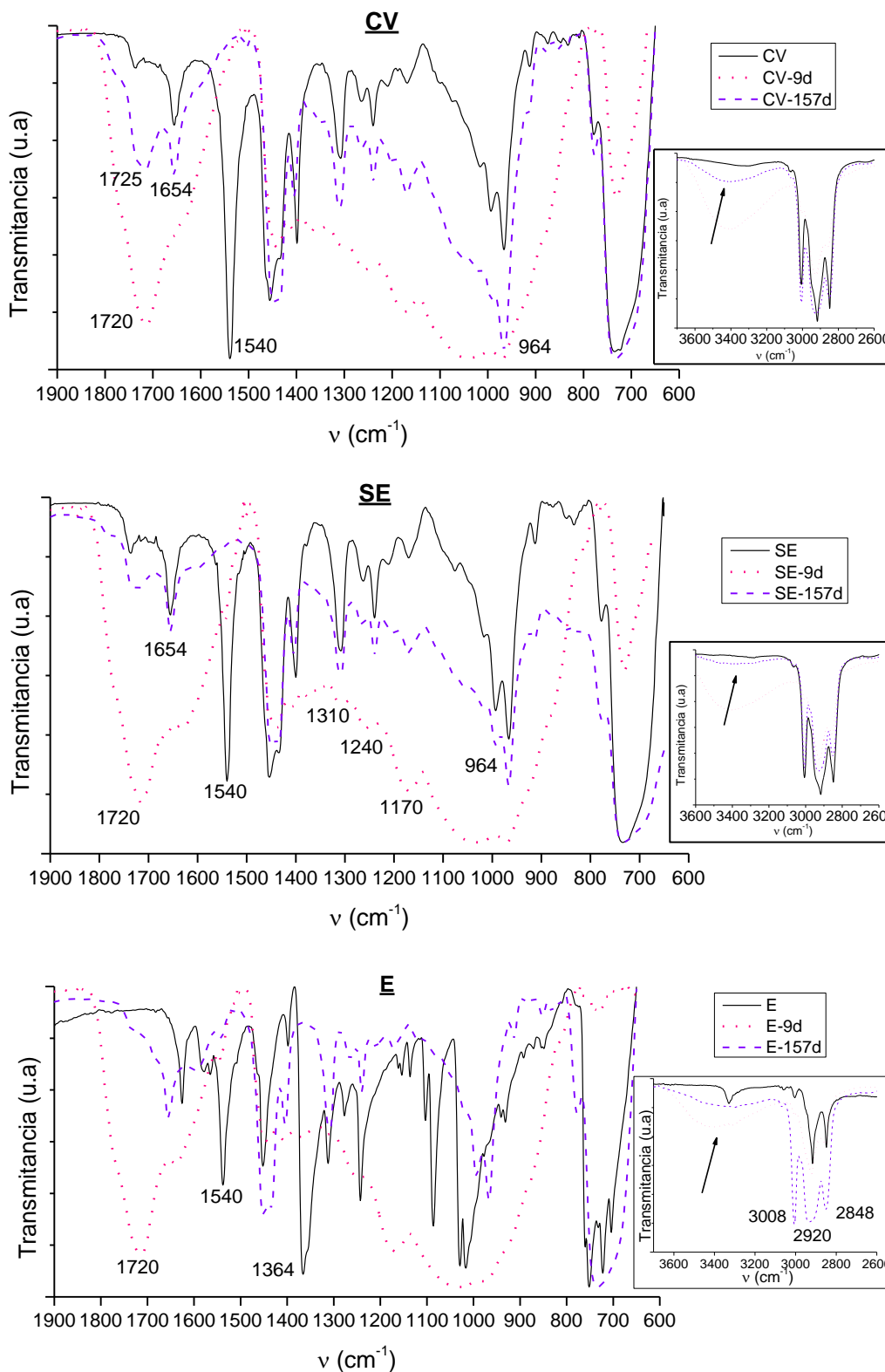


Fig.201. Espectro IR para los sistemas CV, SE y E – BR.

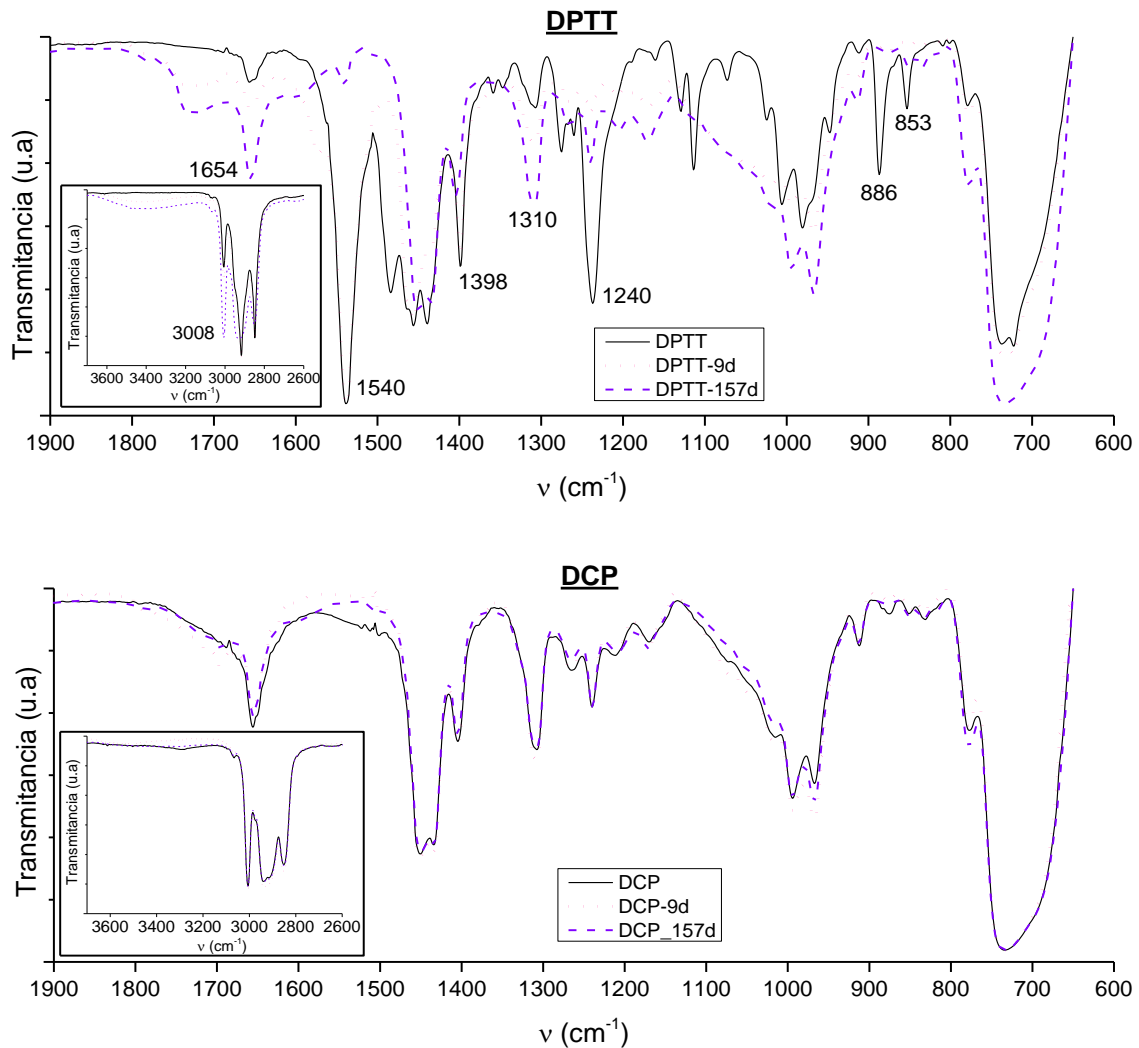


Fig.202. Espectro IR para los sistemas **DPTT** y **DCP** – BR.

5.2.1.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las diferencias que se observan en el comportamiento de la T_g , son poco significativas en todos los sistemas de vulcanización a excepción del CV que si es observable un comportamiento algo más acusado de disminución de la T_g . Podemos apuntar que es debido a la destrucción de un gran número de enlaces polisulfuros tras el tratamiento termoxidativo. En los demás sistemas de vulcanización, la disminución de la T_g es menos acusada debido a que tienen menor número de enlaces polisulfuros. Además, mientras en el sistema CV tras 20 días ya se observa un cambio significativo, en los demás sistemas es mucho más gradual. Posteriormente tiene lugar la destrucción del resto de los enlaces con el tratamiento termoxidativo (Fig. 203).

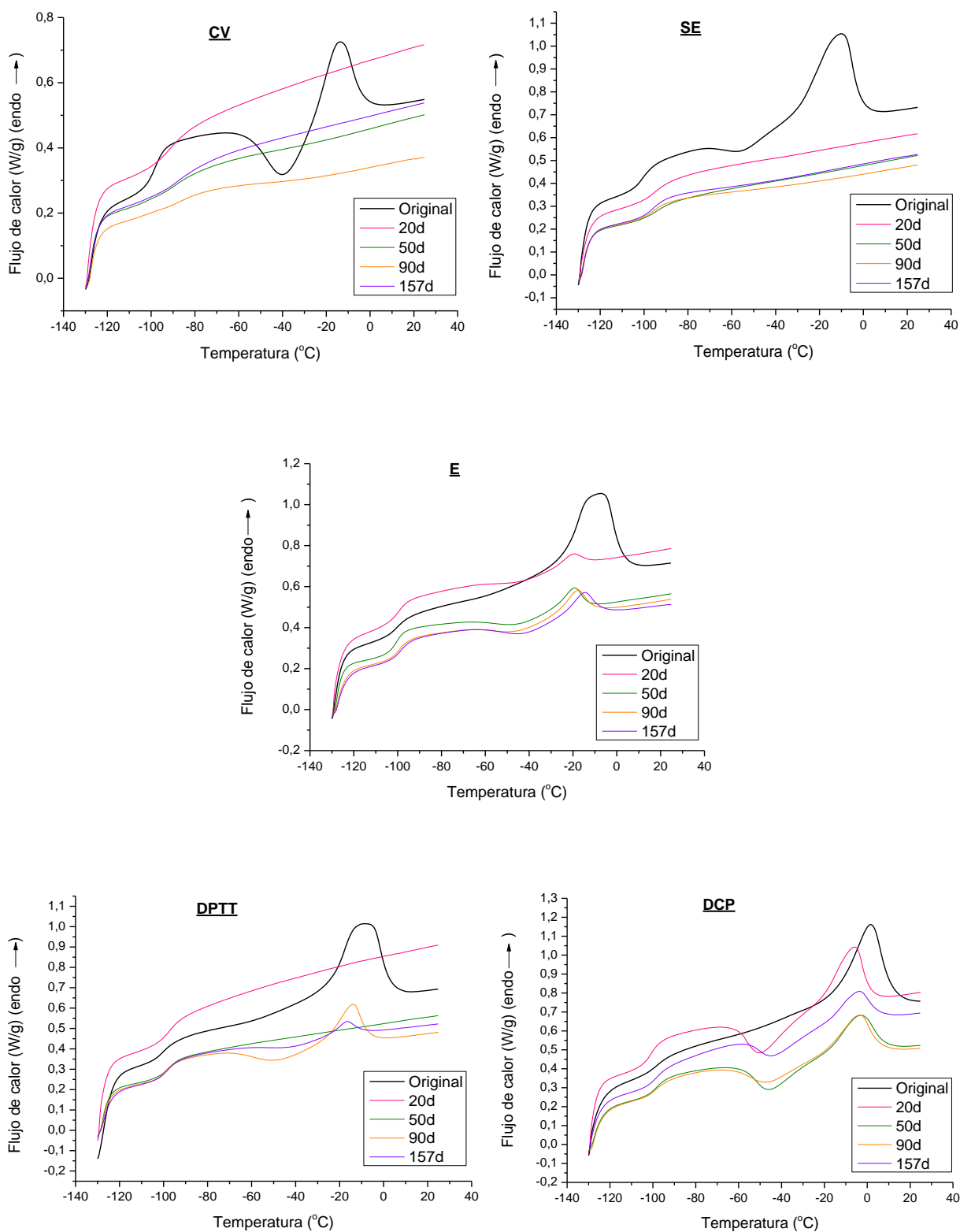


Fig.203. Curvas calorimétricas de todos los sistemas vulcanizados estudiados – NBR

En la *tabla 34* se recogen los valores de temperatura de transición vítrea obtenidos a partir del ensayo por calorimetría diferencial de barrido.

T_g (°C)	CV	SE	E	DPTT	DCP
Original	-97.55	-98.69	-98.39	-98.15	-96.19
20d	-88.20	-94.38	-98.22	-96.13	-99.41
50d	-85.30	-94.44	-99.78	-97.15	-96.84
90d	-82.65	-95.01	-99.08	-97.62	-95.68
157d	-83.94	-95.04	-97.15	-95.93	-98.96

Tabla.34. Valores de T_g (°C) para los 5 sistemas de vulcanización en BR.

5.2.1.3. Análisis termogravimétrico (TGA)

Del mismo modo, podemos interpretar los termogramas (*Fig. 204 y 205*) de los distintos sistemas de vulcanización, las temperaturas medias de degradación no son significativas, pero sí podemos observar ciertas diferencias en la T_{90} en el sentido de presentar mayor estabilidad térmica. Así mismo, Si observamos la degradación que ocurre al 20% (Primera degradación), todos los sistemas presentan disminución de la velocidad de degradación, disminuyendo ésta con el tiempo de tratamiento. Los más acusados son los correspondientes a los sistemas de $CV < E < SE < DPTT < DCP$ (6-10%), en este orden.

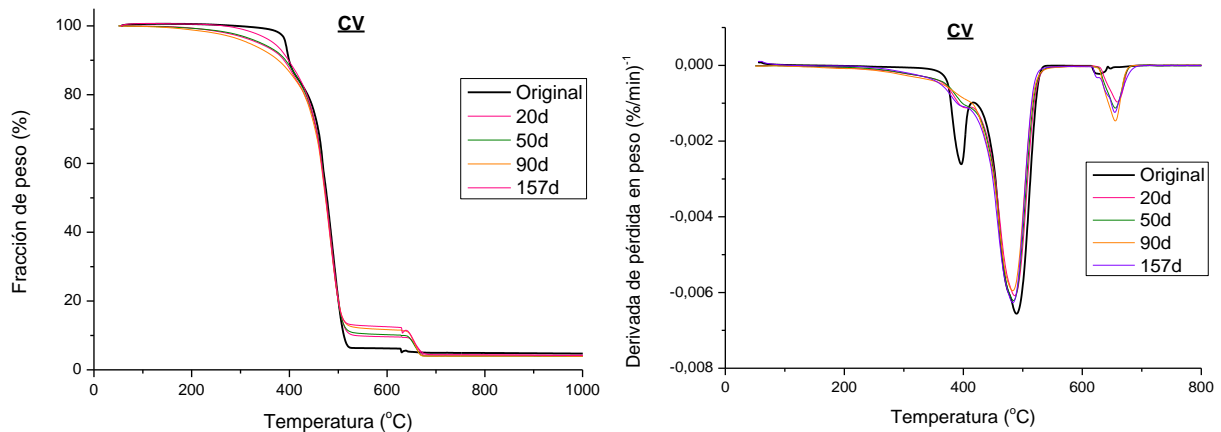


Fig.204. Curvas termogravimétricas de los sistemas de vulcanización CV, SE y E para el tratamiento degradativo documentado.

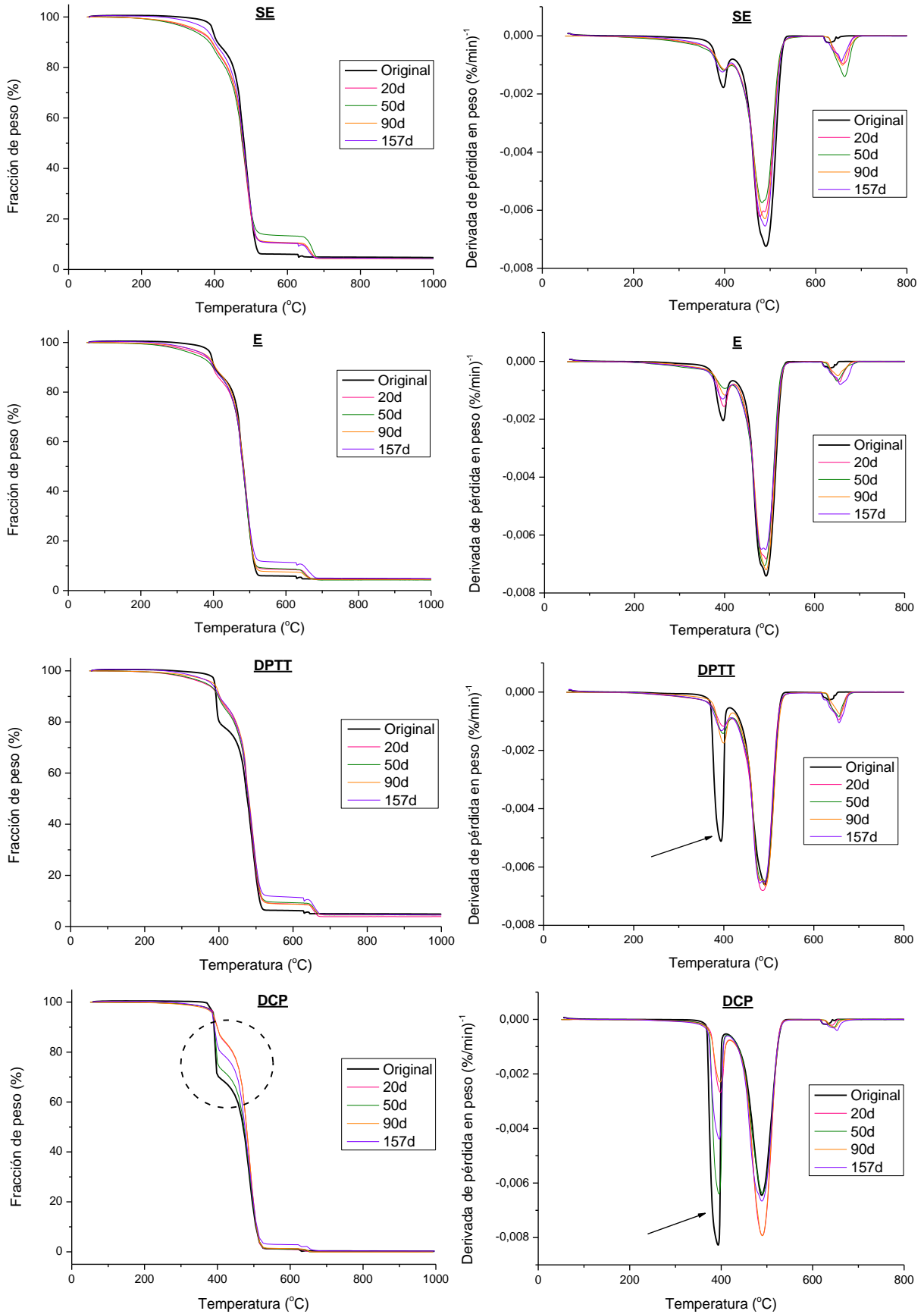


Fig.205. Curvas termogravimétricas de los sistemas de vulcanización CV, SE y E para el tratamiento degradativo documentado.

No se observa tendencia en los valores de temperatura de descomposición inicial ni en la temperatura media de descomposición, debido a que sus valores son muy próximos entre sí y no se pueden sacar conclusiones en los pequeños cambios que presentan. Por otro lado el estudio del porcentaje de residuo si presenta ciertas tendencias como muestra la *Fig. 206*, con un comportamiento similar al del caucho NR, es decir, con mayores valores de porcentaje para las muestras constituidas por entrecruzamientos más débiles que el enlace C-C (muestras vulcanizadas por azufre) y la misma tendencia estable en el tiempo del sistema DCP.

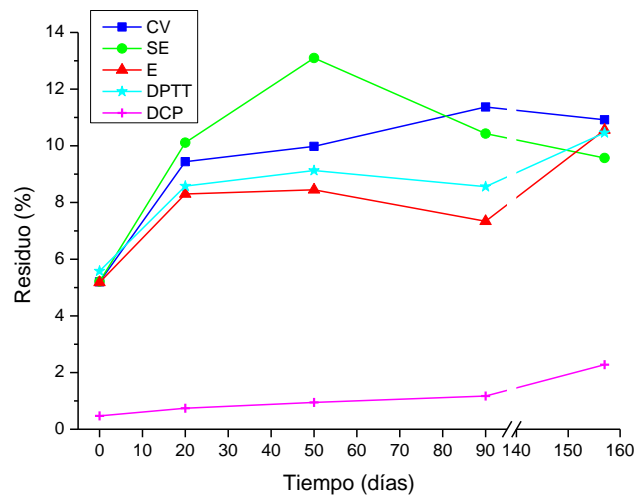


Fig.206. Evolución del % de residuo con el tratamiento térmico – BR.

5.2.1.4. Evolución de la estructura de la red de entrecruzamiento

5.2.1.4.1. Dependencia del sistema de vulcanización empleado

En primer lugar se estudiará de forma pormenorizada cada uno de los sistemas de vulcanización y posteriormente se hará una revisión global de todos los sistemas juntos, para ver si guardan similitudes entre sí.

Cuantificados los tipos de enlaces, ya se ha comentado anteriormente, que no es posible discriminar entre enlaces monosulfuro y C-C, pero en todo caso, si existe mayor concentración de entrecruzamientos C-C, la muestra deberá tener mayor densidad de entrecruzamiento o al menos mejor estabilidad frente a la degradación térmica. Además, como se ha remarcado en el estudio de infrarrojo, el BR es mucho más susceptible que el NR a la isomerización cis-trans en

presencia de azufre [15]. Bishop [16] demostró que el contenido cis se redujo de un 94% a un 70% cuando el polibutadieno se calentó con azufre a 160°C durante 140 minutos. Por lo tanto esta predisposición deberá quedar patente tanto en la presencia de las muestras degradadas como en sus parámetros estructurales.

Sistema Convencional (CV)

El tratamiento provoca la ruptura de los enlaces polisulfídicos, apareciendo un efecto combinado sobre los enlaces entre las cadenas, de ruptura (zona de menos densidad) y regeneración (zona de mayor densidad). Esto crea un ensanchamiento de la distribución (ligero aumento de la densidad de entrecruzamiento), siendo preferente la regeneración (*Fig. 207*).

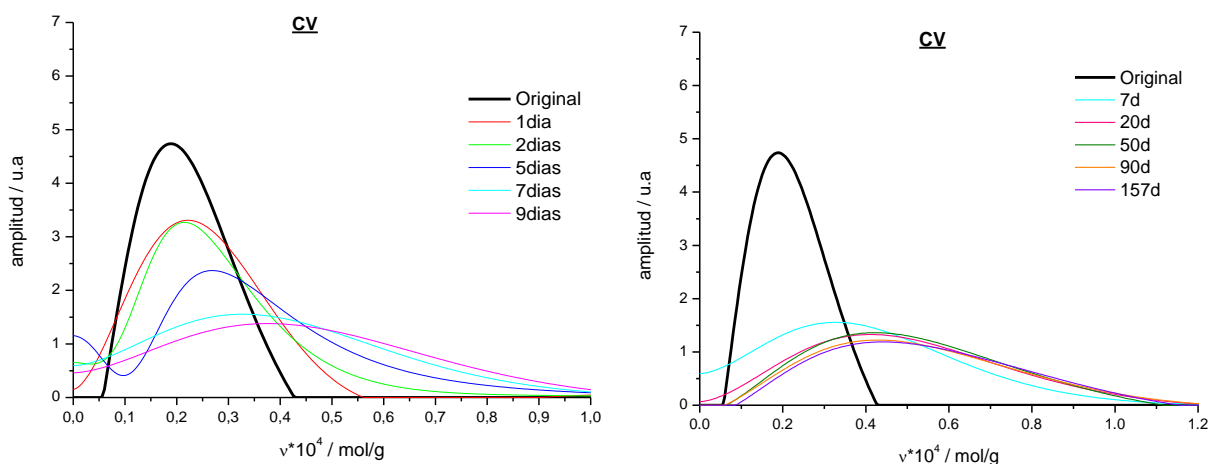


Fig.207. Variación de la densidad de entrecruzamiento para tiempos cortos (izda) y tratamiento de larga duración (dcha). Sistema CV – BR.

En la *Fig. 208* se cumple el mismo comportamiento que para el caucho natural, de nuevo y gracias al tratamiento de larga duración, se puede observar que lo que parecía una tendencia prolongada y factible de ser extrapolada, cambia drásticamente a tiempos relativamente cortos de degradación (10-20 días) en comparación con el tiempo total de ensayo. De igual modo que en el NR, los defectos tienden a un mínimo, mientras que la densidad de entrecruzamiento aumenta de forma lineal al final del tratamiento.

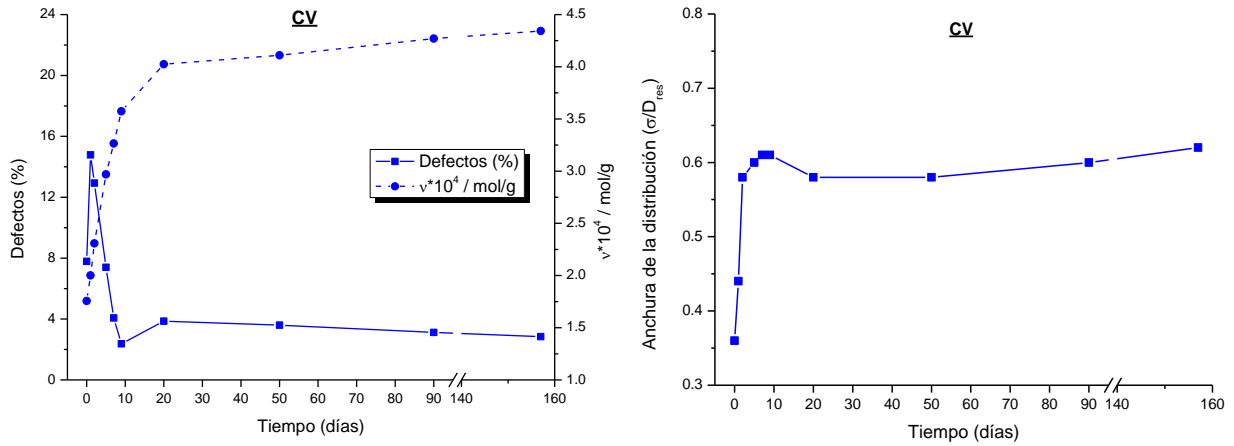


Fig.208. Representación del % de defectos y densidad de entrecruzamiento frente al tiempo de degradación (izda.) y la anchura de la distribución frente al tratamiento termoxidativo (dcha.) para el sistema CV – BR.

Las muestras del sistema CV no han presentado una degradación tan alta como su análogo en el caucho natural, aunque eso no sea áspice para que a partir del 9º día se haga patente una cierta rigidez y aspecto quebradizo de la pieza.

En cualquier caso, a pesar de la constancia de la isomerización cis-trans, de sus propiedades mecánicas inferiores con respecto a los otros sistemas, la muestra de polibutadieno vulcanizada de manera convencional ha resultado ser la que mayor resistencia a la degradación ha demostrado (Fig. 209). No se ha representado esta vez la evolución de la composición de entrecruzamientos, puesto que a partir del 2º día de tratamiento, todos los sistemas tendían a formar enlaces monosulfuro o C-C.



Fig.209. Muestras de sistema CV para el ataque de propanotiol (superior) y hexanotiol (inferior) -BR.

Sistema Semieficiente (SE)

De nuevo, como en el caso del sistema CV, al 2º día se produce la pérdida de los entrecruzamientos poli- y disulfuro para formar una red generalizada de enlaces monosulfuro y C-C. Además se vuelve a presentar el comportamiento de colas hacia zonas más densamente entrecruzadas (dcha.), lo que indica un aumento en la generación de entrecruzamiento en la red, frente a la rotura. El comportamiento a tiempos largos (incluso a partir del día 7) es similar para todos los días de tratamiento (Fig. 210).

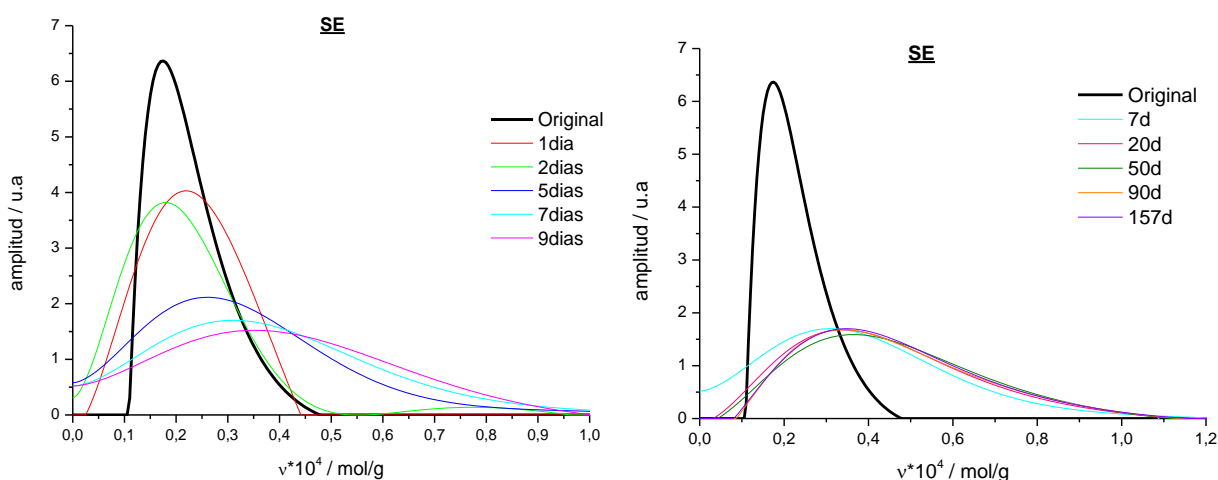


Fig.210. Variación de la densidad de entrecruzamiento para tiempos cortos (izda) y tratamiento de larga duración (dcha). Sistema SE – BR.

El comportamiento de los parámetros de red de defectos y anchura de la distribución es casi idéntico que en el caso del sistema CV (Fig. 211).

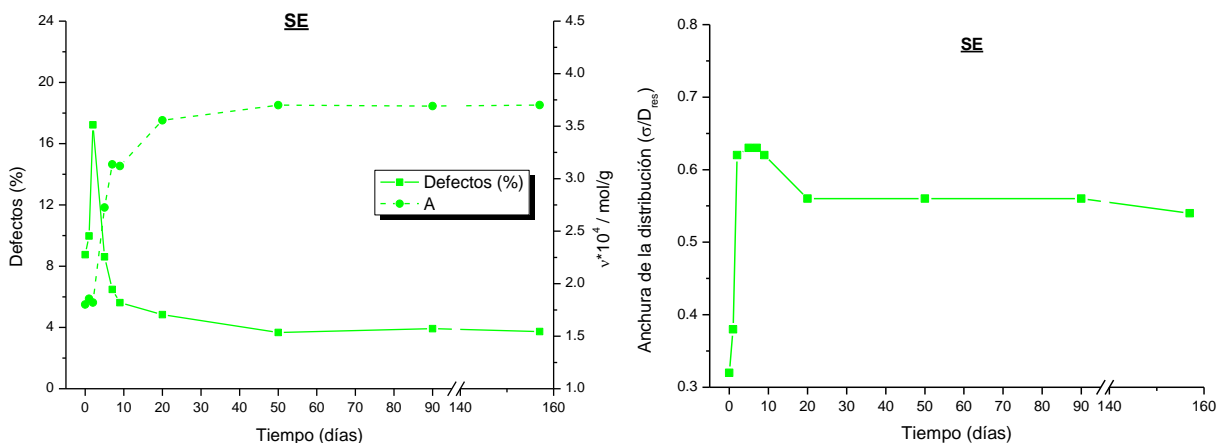


Fig.211. Representación del % de defectos y densidad de entrecruzamiento frente al tiempo de degradación (izda.) y la anchura de la distribución frente al tratamiento termoxidativo (dcha.) para el sistema SE – BR.

Las muestras de SE presentan un aspecto superficial más deteriorado (en comparación con el sistema CV), notándose un cambio brusco de color y fragilidad a partir del día 5, coincidiendo con lo comentado para la ausencia de enlaces poli- o disulfuro para entonces (Fig. 212).



Fig.212. Muestras de sistema SE para el ataque de propanotiol (superior) y hexanotiol (inferior) -BR.

Sistema Eficiente (E)

En el sistema E, ya no se observa ese cambio de anchura de la distribución de los dos primeros días observado en CV y SE, puesto que este sistema no dispone de enlaces polisulfuro ni siquiera en el inicio de su formulación (Fig. 213).

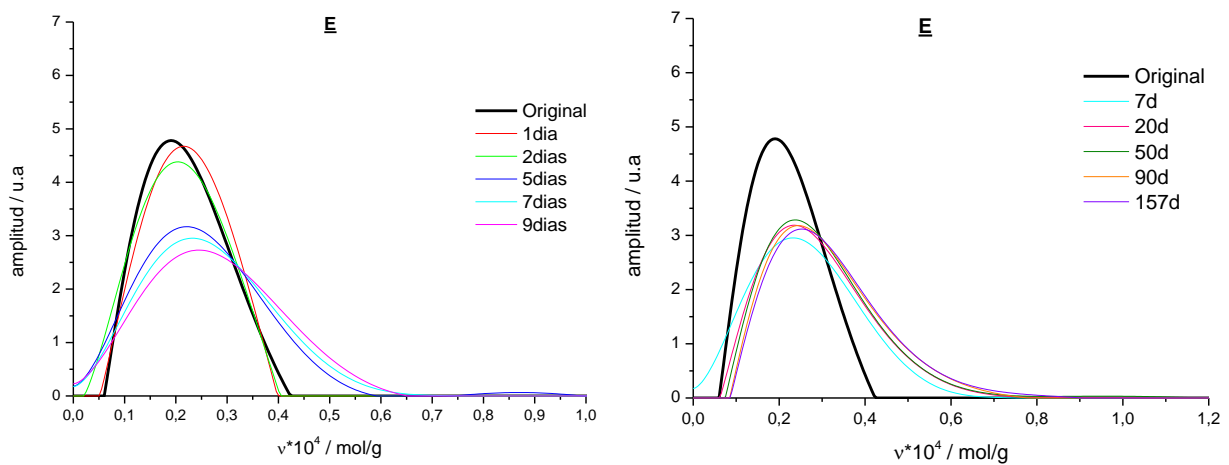


Fig.213. Variación de la densidad de entrecruzamiento para tiempos cortos (izda) y tratamiento de larga duración (dcha). Sistema E - BR.

Se trata de un comportamiento mucho más estable y recurrente en el tiempo, con una gran similitud entre sus gráficas a tiempos cortos y largos. Además, se vuelve a presentar las colas de distribución hacia las zonas de generación de entrecruzamientos.

En la Fig. 214, se aprecia que los tres parámetros estructurales estudiados (defectos, densidad de entrecruzamiento y anchura de la distribución) mantienen en inicio y final una diferencia muy pequeña.

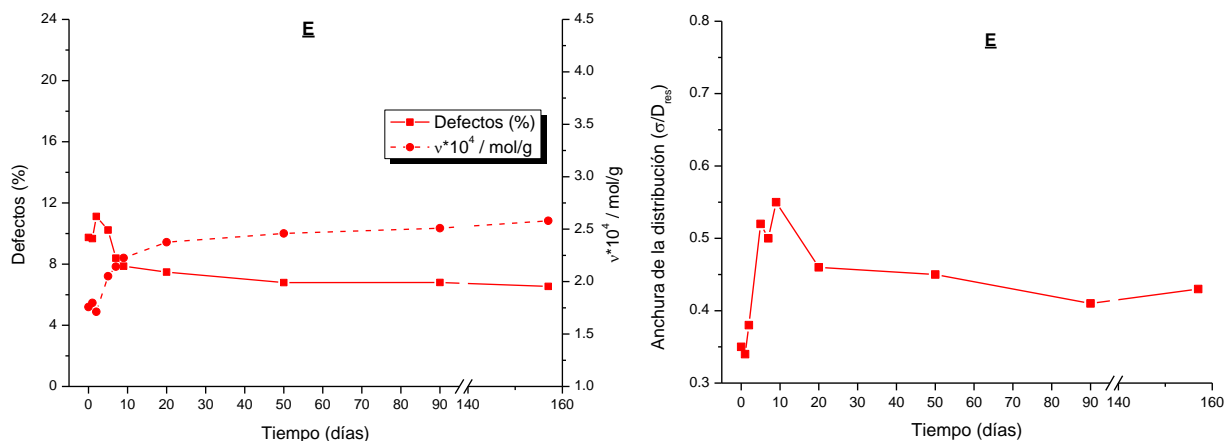


Fig.214. Representación del % de defectos y densidad de entrecruzamiento frente al tiempo de degradación (izda.) y la anchura de la distribución frente al tratamiento termoxidativo (dcha.) para el sistema E – BR.

Siguiendo la serie de sistemas de vulcanización por azufre, el sistema E, es el que presenta mayor degradación superficial. Sus muestras están agrietadas y son quebradizas y difíciles de operar. La mayor diferencia de conducta se encuentra del día 2 al 5 (Fig. 215).

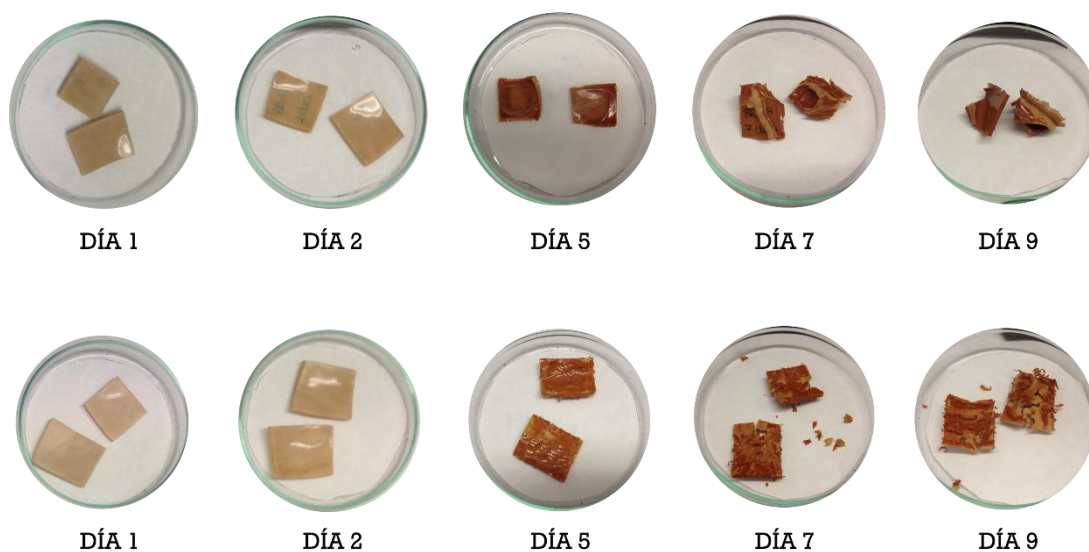


Fig.215. Muestras de sistema E para el ataque de propanotiol (superior) y hexanotiol (inferior) -BR.

Donador de Azufre (DPTT)

Aunque el DPTT presente unas curvas muy similares a tiempos cortos, su comportamiento cambia drásticamente a partir del 7º día, las curvas disminuyen en amplitud, porque aumenta su rango de distribución, con la tendencia de cubrir tanto las zonas más densamente entrecruzadas como las menos densamente entrecruzadas. Y de nuevo, valorando el balance entre ambas, se podría decir, que la generación de entrecruzamientos volvería a predominar (Fig. 216).

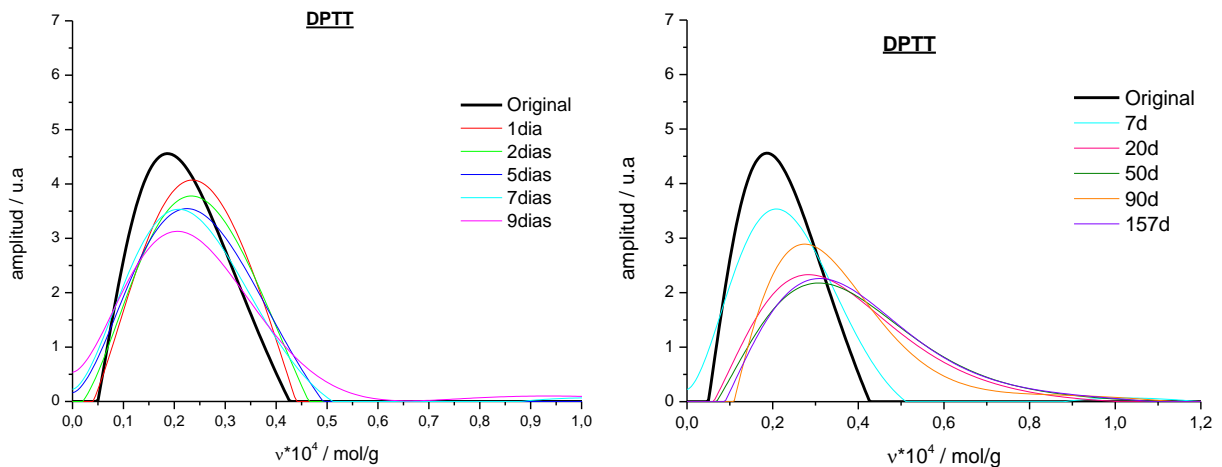


Fig.216. Variación de la densidad de entrecruzamiento para tiempos cortos (izda) y tratamiento de larga duración (dcha). Sistema DPTT – BR.

En cuanto a los parámetros de red, destacar el máximo alcanzado en la anchura a 10 días, a partir de esa fecha se regulariza su comportamiento (Fig. 217).

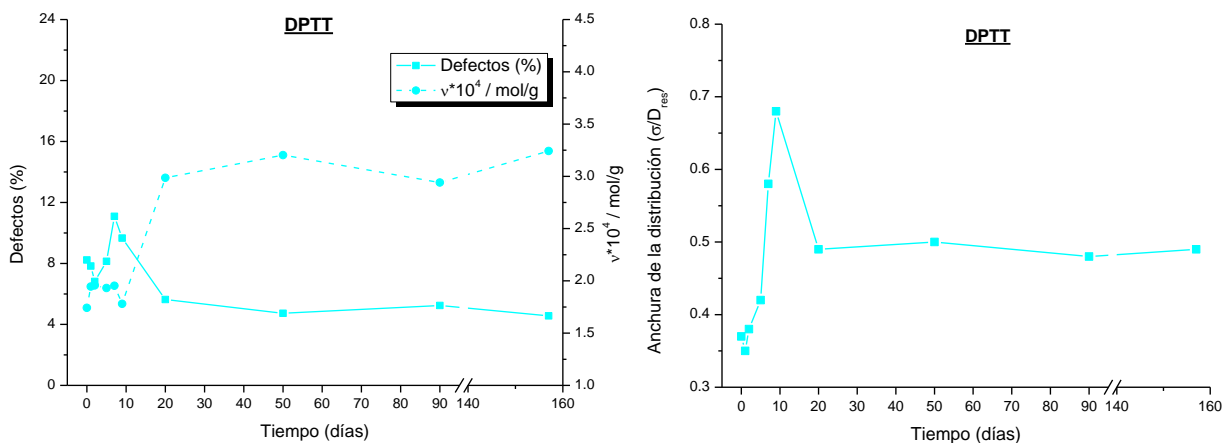


Fig.217. Representación del % de defectos y densidad de entrecruzamiento frente al tiempo de degradación (izda.) y la anchura de la distribución frente al tratamiento termoxidativo (dcha.) para el sistema DPTT – BR.

Una vez visto las muestras de los sistemas de vulcanización por azufre, se podría decir que la presencia de las muestras de DPTT no es de las más deterioradas, salvo las del día 9, que parece ser su punto máximo de resistencia térmica, porque en estos tiempos ya sí se aprecia un deterioro significativo de las piezas.

Recordar, que lo que se observa en las dos filas de imágenes son las muestras que han sido tratadas químicamente con propanotiol y hexanotiol y que por tanto en función de la cantidad de enlaces poli- o disulfuro que tenga la muestra se verá más afectado en una línea que en otra. Si la muestra no posee ninguno de los dos tipos de entrecruzamiento, las imágenes de ambas filas debería ser muy similar (como ese el caso de DPTT y E vistos hasta ahora). Además queda la evolución dentro de la misma fila de imágenes que en este caso se enfocará exclusivamente al comportamiento frente a la degradación termoxidativa (*Fig. 218*).

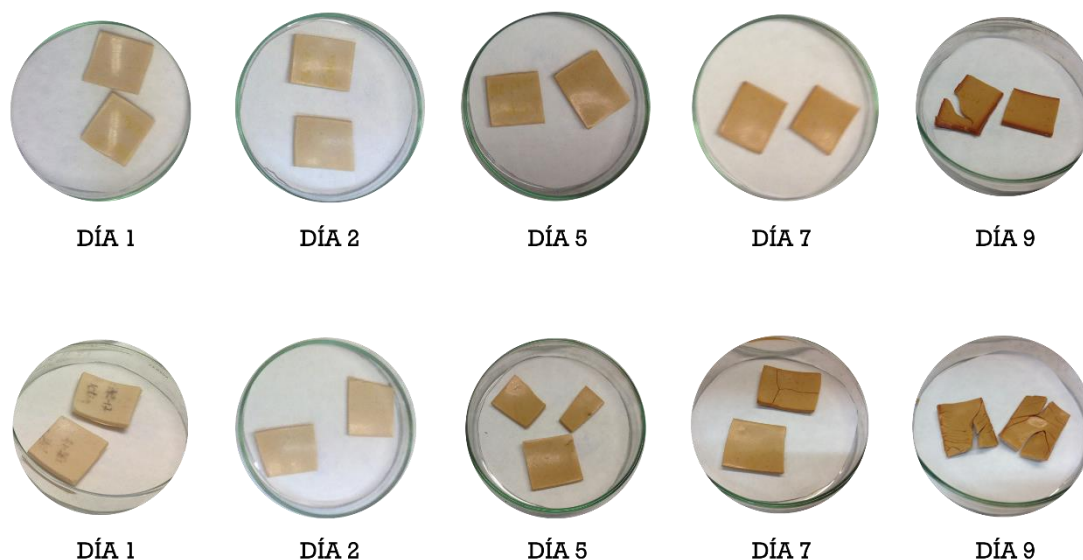


Fig.218. Muestras de sistema **DPTT** para el ataque de propanotiol (superior) y hexanotiol (inferior) - BR.

Peróxidos (DCP)

Durante la degradación térmica, al contrario que el tratamiento térmico de vulcanización, existe una presencia de oxígeno en el medio, que es mucho más reactivo con las muestras vulcanizadas por peróxidos, debido a la reacción con los radicales, rompiendo las cadenas en lugar de formar los entrecruzamientos (*Fig. 219*). Hasta el séptimo día se mantiene este comportamiento, pero a partir de este día, se puede ver la presencia moderada de colas hacia zonas más densamente entrecruzadas, asociadas a comportamientos de formación.

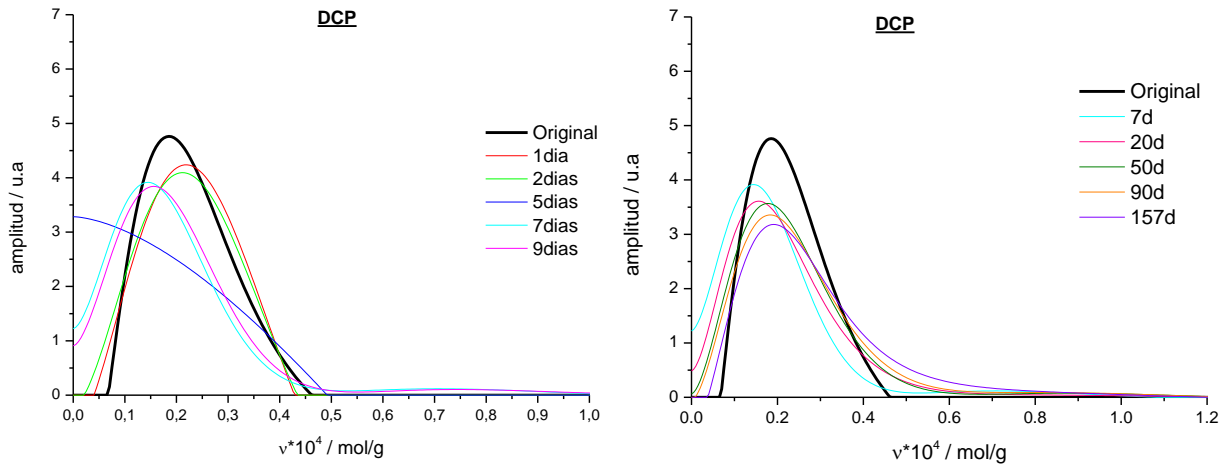


Fig.219. Variación de la densidad de entrecruzamiento para tiempos cortos (izda) y tratamiento de larga duración (dcha). Sistema DCP – BR.

El comportamiento representado en la Fig. 220, es el mismo que para el resto de los sistemas de vulcanización, aunque es destacado que el valor a tiempos cortos, tanto del porcentaje de defectos, como de la anchura de la distribución sea uno de los más altos de todos los sistemas. Lo que ocurre, es que como al resto, esos valores tienden finalmente a estabilizarse a medida que el tratamiento avanza hacia tiempos más largos.

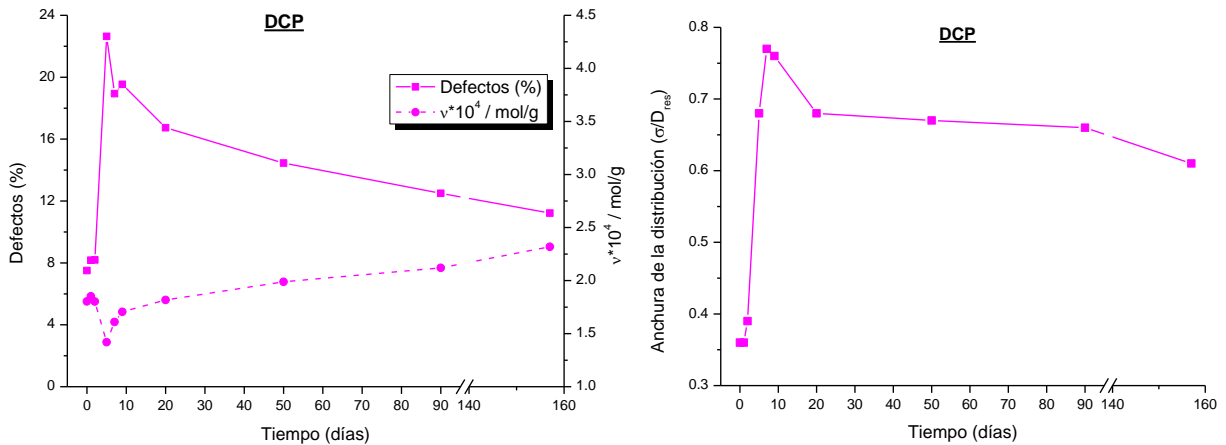


Fig.220. Representación del % de defectos y densidad de entrecruzamiento frente al tiempo de degradación (izda.) y la anchura de la distribución frente al tratamiento termoxidativo (dcha.) para el sistema DCP – BR.

Las muestras del sistema DCP, presentaron un comportamiento análogo frente a los dos tipos de tioles, puesto que su composición es integra en enlaces monosulfuro y C-C, pero sí que es característico el gran cambio en cuanto al deterioro que sufre la muestra a partir del 2º día. En lo

que más destaca es en la pérdida de transparencia de la pieza, tornando a un color ambar con una superficie quebradiza y de aspecto de vidriera (Fig. 221).

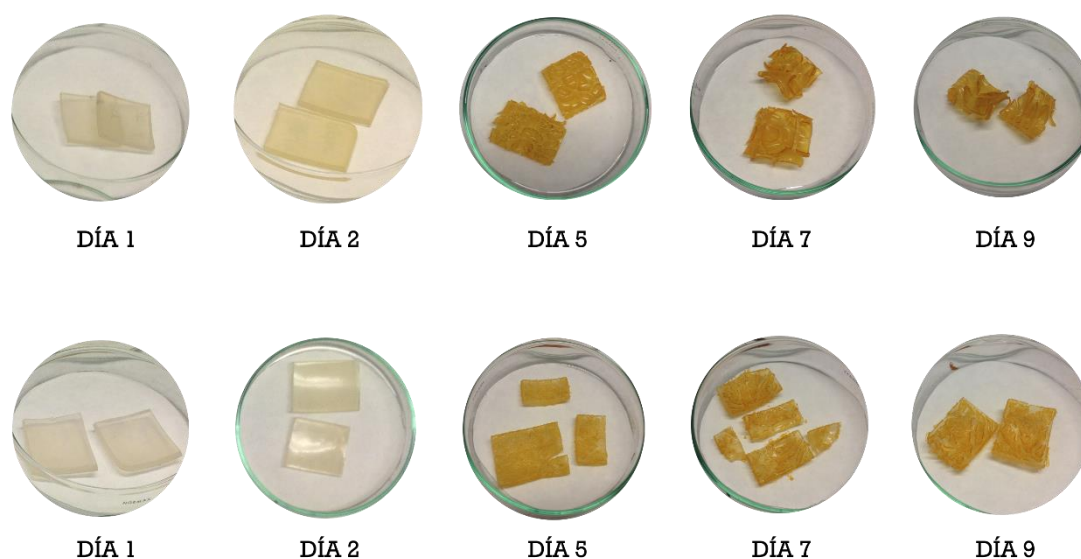


Fig.221. Muestras de sistema DCP para el ataque de propanotiol (superior) y hexanotiol (inferior) - BR.

5.2.1.4.2. Relación entre los parámetros estructurales

En las gráficas que se muestran a continuación se ha tratado de reunir la evolución de los tres principales parámetros medidos a través del ensayo de RMN, en función del tiempo de tratamiento, recogiendo la información todos los sistemas de vulcanización de manera conjunta.

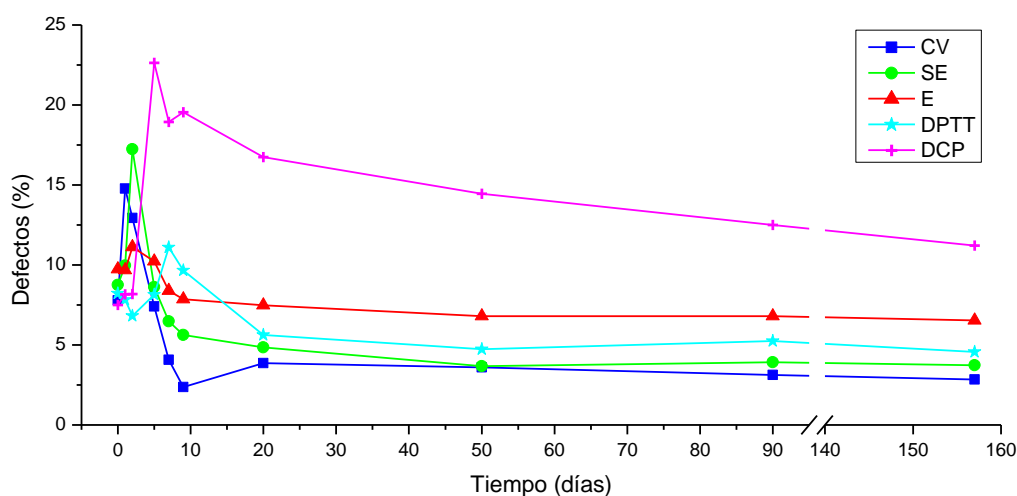


Fig.222. Variación del porcentaje de defectos por día de tratamiento térmico - BR.

El comportamiento de la Fig. 222, es análogo al del caucho natural, con un ascenso del porcentaje de defectos en los primeros estadios del tratamiento y una posterior disminución gradual de dicho porcentaje.

En cuanto a la anchura de la distribución ocurre lo mismo, nos encontramos con un aumento de la heterogeneidad de defectos en la red, vinculado a un ascenso del valor, hasta un máximo específico para cada sistemas, que coincide con el día 10 o 20 de tratamiento, y a partir de ahí, su valor se estabiliza en el tiempo (Fig. 223).

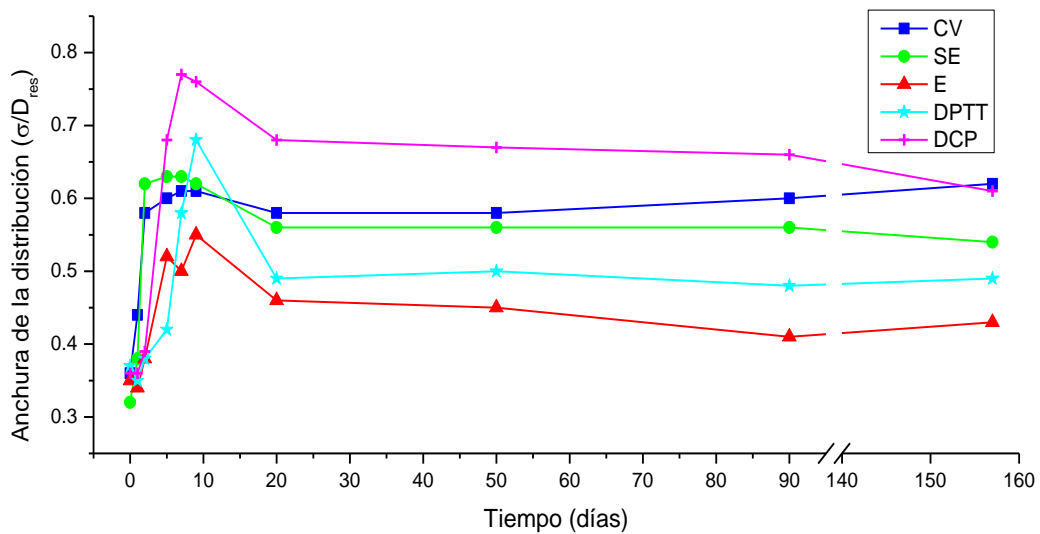


Fig.223. Variación de la anchura de la distribución por día de tratamiento térmico – BR.

Por último, la densidad de entrecruzamiento (Fig. 224) esta vez sí presenta un comportamiento completamente antagónico al caucho natural, puesto que a tiempos cortos en el polibutadieno, este valor tiende a ascender, mientras que en el caucho natural, no, dado que desciende.

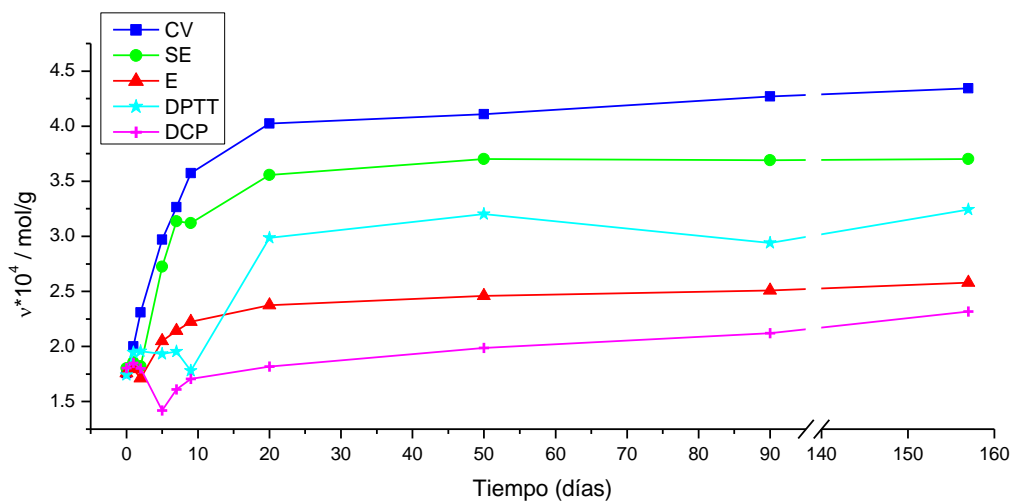


Fig.224. Variación de la densidad de entrecruzamiento por día de tratamiento térmico – BR.

Por el contrario, una vez que se alcanza el periodo de 10 o 20 días de tratamiento, la tendencia de descenso de valor del NR se invierte y la de ascenso del BR se suaviza, con la característica que ambos terminan finalmente en una situación de valor de densidad de entrecruzamiento muy próximo al de su inicio, sino superior (para el caso del BR).

Se demuestra también para el caucho polibutadieno en la Fig. 225, la relación directa que existe entre los valores del porcentaje de defectos y la densidad de entrecruzamiento, de manera que a medida que aumenta un valor, el otro disminuye.

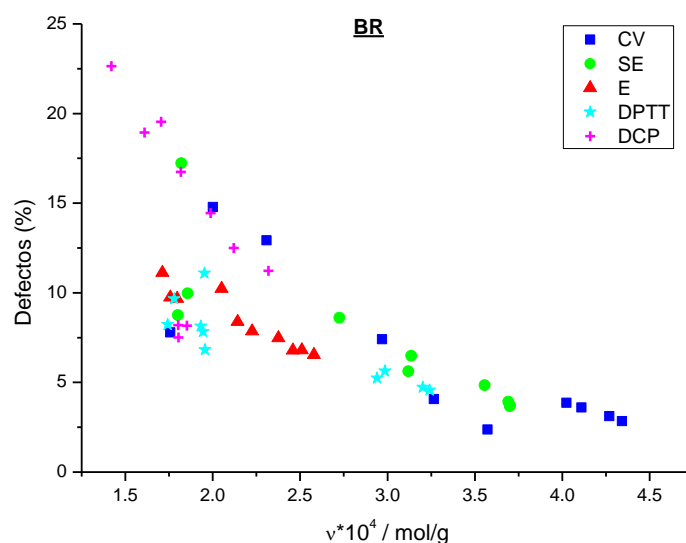


Fig.225. Relación directa entre la densidad de entrecruzamiento y el % de defectos de red - BR.

5.2.2. Propiedades

El tipo y grado de entrecruzamiento de un caucho vulcanizado determina las propiedades físicas, tales como el módulo, dureza, resistencia, alargamiento a la rotura [15]. Al aumentar la densidad de entrecruzamiento se observa un comportamiento de aumento de algunos de estos valores como el módulo, dureza, resistencia a la temperatura y aumento de resistencia a la abrasión, mientras que el alargamiento a rotura y la relajación de tensiones disminuyen. Los enlaces sulfuro, especialmente polisulfuros, se disocian por calentamiento [17, 18] y esto provoca la disminución de la densidad de entrecruzamiento. Por el contrario los agentes de curado, especialmente el azufre, en vulcanizados de caucho generan nuevos enlaces entrecruzados [19], que dan como resultado el aumento de la densidad de entrecruzamiento [20]. Es decir, en los tratamientos de envejecimiento termoxidativo podemos encontrarnos ambos efectos de generación y eliminación de entrecruzamientos, siendo el efecto predominante el de aumento

de dicha densidad. Se presentan los valores medidos en el ensayo de tensión-deformación para el tratamiento térmico a tiempos cortos en las Fig. 226, 227 y 228.

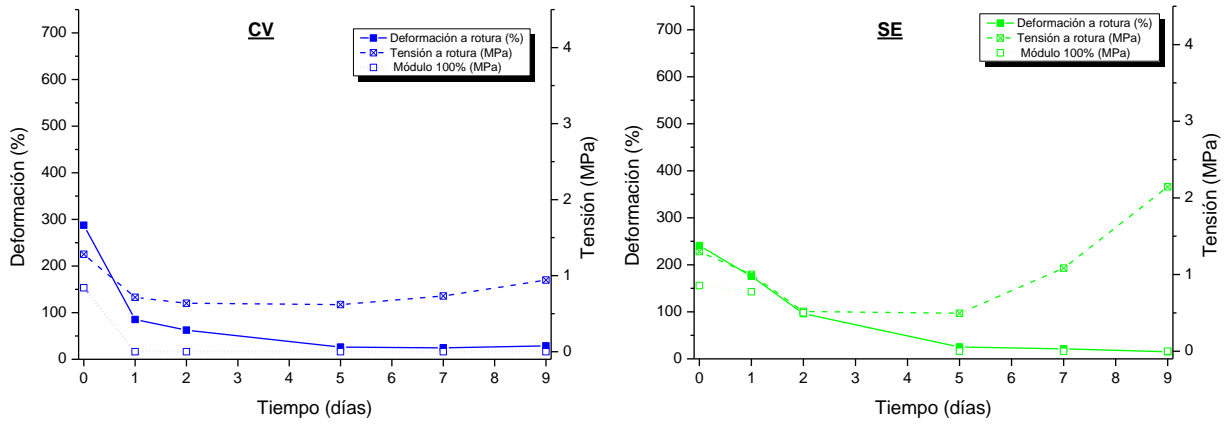


Fig.226. Valores de los principales parámetros medidos en el ensayo de tensión-deformación con respecto a los días de tratamiento degradativo para el sistema CV (izda.) y SE (dcha.).

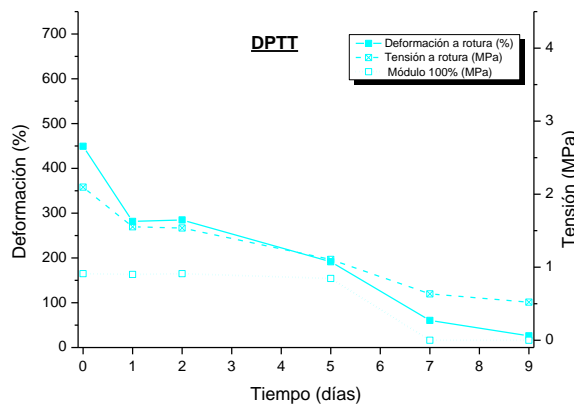


Fig.227. Valores de los principales parámetros medidos en el ensayo de tensión-deformación con respecto a los días de tratamiento degradativo para el sistema DPTT.

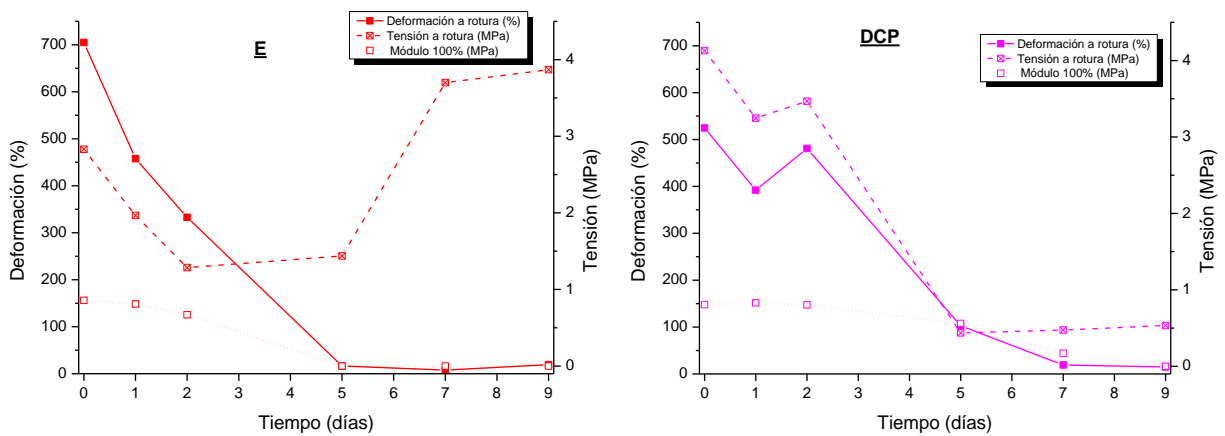


Fig.228. Valores de los principales parámetros medidos en el ensayo de tensión-deformación con respecto a los días de tratamiento degradativo para el sistema E (izda.) y DCP (dcha.).

La tendencia general de todos los sistemas estudiados es que además que provienen de menores valores de tensión y deformación máxima (salvo el sistema E), a medida que avanza el tratamiento, sus propiedades mecánicas empeoran y se observa una disminución de los valores, tanto es así que una vez se alcanza el 91 día de tratamiento ambos valores tienden a 0. Únicamente en el sistema SE, se observa hacia el día 9, un repunte del valor de tensión a rotura.

En la Fig. 229, se ha resumido el comportamiento mecánico de manera general para todos los sistemas en el estudio de la tensión y la deformación máxima, y de esta forma facilitar el estudio de su evolución.

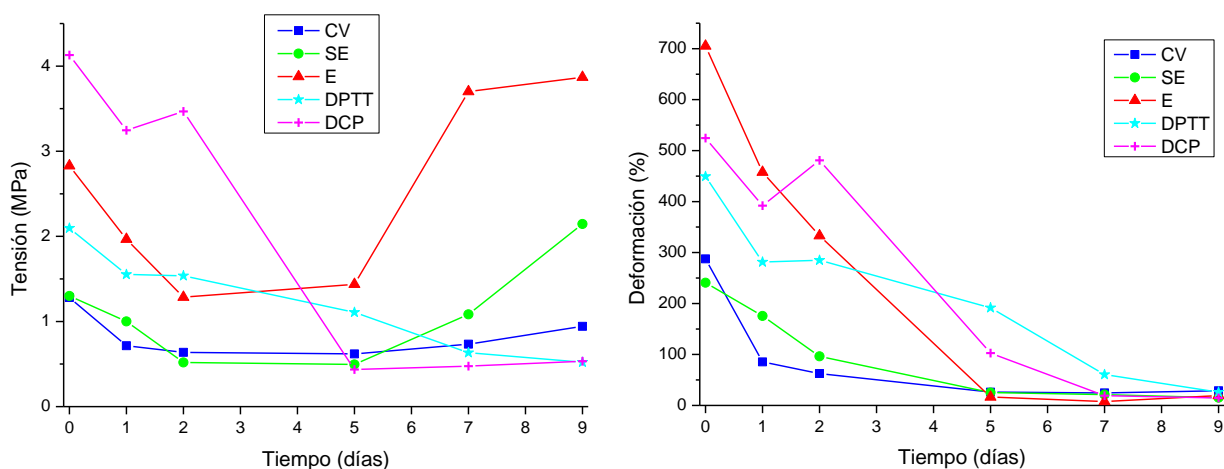


Fig.229. Evolución general de los valores de tensión a rotura (izda.) y deformación máxima (dcha.) para todos los sistemas de vulcanización por día de tratamiento – BR.

5.3. Conclusiones

- Las redes de todos los sistemas están formadas en origen, por un porcentaje mayoritario de enlaces monosulfuro, siendo el sistema CV y SE, una excepción, debido a su mínima participación de enlaces poli- y disulfuro.
- Esa disminución de la participación de los enlaces polisulfuro en las redes de los vulcanizados de BR, provoca una menor presencia de reversión en el curado. Por otro lado, presentan tiempos de vulcanización más prolongados en comparación con el caucho natural.
- En cuanto al estudio espectroscópico, aparece una nueva banda característica de la posible isomerización del isómero cis a su posición trans, vinculada directamente con el comportamiento frente a la degradación térmica.
- Además, siguiendo con el estudio de IR, se ha relacionado con la experimental reducción de reactividad de la vulcanización frente al NR, una banda con mayor intensidad que corresponde con el enlace N-H presente en el CBS no reaccionado.
- En ausencia del efecto de cristalización inducida por deformación, los valores de tensión a rotura para todos los sistemas de vulcanización estudiados, son menores que en el caucho natural, es decir, presentan peores propiedades mecánicas.
- La tendencia general de todos los sistemas de vulcanización frente al tratamiento termoxidativo resulta una formación de colas en la distribución hacia zonas más densamente entrecruzadas, y a pesar de estar en competencia con las rupturas en la red, esta tendencia favorece la generación de los entrecruzamientos.
- A pesar que algunos autores como *Campell* [21] y colaboradores aseguran que un aumento en el tratamiento térmico, ya sea de vulcanización o de envejecimiento, provoca una reducción de la densidad de entrecruzamiento, por disminución de los enlaces poli y disulfuro, que son térmicamente menos estables y más proclives a ser descompuestos a su forma de enlace monosulfuro, podemos comprobar con este estudio, que si bien esta afirmación puede ser cierta, lo será para tiempos cortos de tratamiento, puesto que según avanzan los días de degradación se hace efectivo un aumento de dicho valor a partir del mínimo alcanzado y comentado en las diversas gráficas analizadas. Esto corrobora que una vez producida la desulfuración de las muestras por la degradación, deben existir otros factores además del tipo de enlace que influyan en el consecuente aumento de densidad de entrecruzamiento.

- Se ha podido corroborar de nuevo, la eficacia del uso de tioles como agentes reactivos selectivos frente a entrecruzamientos formados por enlaces sulfídicos. Gracias a la medición de la densidad de entrecruzamiento antes y después del ataque químico, se ha conseguido conocer la cantidad presente de los enlaces mono, di y polisulfuro. Que para el caso del BR, se ha demostrado que exclusivamente el sistema CV y SE poseen enlaces poli- y disulfuro.

5.4. Bibliografía

1. Short J, Thornton V, Kraus G: **Effect of Cis-Trans ratio on the physical properties of 1, 4 polybutadienes.** *Rubber Chemistry and Technology* 1957, **30**(4):1118-1141.
2. Skinner T: **The CBS-accelerated sulfuration of natural rubber and cis-1, 4-polybutadiene.** *Rubber Chemistry and Technology* 1972, **45**(1):182-192.
3. Posadas P, Fernández A, Brasero J, Valentín J, Marcos A, Rodríguez A, González L: **Vulcanization of polybutadiene rubber with dipentamethylene thiuram tetrasulfide.** *Journal of applied polymer science* 2007, **106**(5):3481-3487.
4. Liu X, Zhou T, Liu Y, Zhang A, Yuan C, Zhang W: **Cross-linking process of cis-polybutadiene rubber with peroxides studied by two-dimensional infrared correlation spectroscopy: a detailed tracking.** *RSC Advances* 2015, **5**(14):10231-10242.
5. Binder JL: **The infrared spectra and structures of polybutadienes.** *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* 1963, **1**(1):47-58.
6. Golub M, Gargiulo R: **Thermal degradation of 1, 4 - polyisoprene and 1, 4 - polybutadiene.** *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Letters* 1972, **10**(1):41-49.
7. Golub M: **Developments in Polymer Degradation, 4: Thermal Rearrangements of Unsaturated Hydrocarbon Polymers.** In.: Applied Science, London; 1982.
8. Silverstein RM, Webster FX, Kiemle DJ, Bryce DL: **Spectrometric identification of organic compounds:** John wiley & sons; 2014.
9. Lin J-P, Chang C-Y, Wu C-H, Shih S-M: **Thermal degradation kinetics of polybutadiene rubber.** *Polymer degradation and stability* 1996, **53**(3):295-300.
10. Chen F, Qian J: **Studies on the thermal degradation of polybutadiene.** *Fuel processing technology* 2000, **67**(1):53-60.
11. Gupte SL, Madras G: **Catalytic degradation of polybutadiene.** *Polymer degradation and stability* 2004, **86**(3):529-533.
12. Brazier DW, Schwartz NV: **The effect of heating rate on the thermal degradation of polybutadiene.** *Journal of Applied Polymer Science* 1978, **22**(1):113-124.
13. Smith S, Koenig J: **Solid-state carbon-13 NMR studies of vulcanized elastomers. IX. TMTD-vulcanized cis-1, 4-polybutadiene at 75.5 MHz.** *Rubber chemistry and technology* 1992, **65**(1):176-200.
14. Bishop WA: **Sulfur-Induced cis-trans Isomerization of Polybutadiene.** *Rubber Chemistry and Technology* 1962, **35**(2):536-545.
15. Morrison N, Porter M: **Temperature effects on the stability of intermediates and crosslinks in sulfur vulcanization.** *Rubber chemistry and technology* 1984, **57**(1):63-85.
16. Bishop WA: **Sulfur - induced cis - trans isomerization of polybutadiene.** *Journal of Polymer Science* 1961, **55**(162):827-839.
17. Chen C, Koenig J, Shelton J, Collins E: **Characterization of the reversion process in accelerated sulfur curing of natural rubber.** *Rubber Chemistry and Technology* 1981, **54**(4):734-750.
18. Choi S-S: **Bond dissociation of sulfur crosslinks in IR and BR vulcanizates using semi-empirical calculations.** *Korea Polymer Journal* 1997, **5**(1):39-43.
19. Layer RW: **Recurring vulcanizates. I. A novel way to study the mechanism of vulcanization.** *Rubber chemistry and technology* 1992, **65**(1):211-222.
20. Choi S-S, Kim J-C: **Lifetime prediction and thermal aging behaviors of SBR and NBR composites using crosslink density changes.** *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2012, **18**(3):1166-1170.

21. Campbell D: **Structural characterization of vulcanizates part X. Thiol - disulfide interchange for cleaving disulfide crosslinks in natural rubber vulcanizates.** *Journal of Applied Polymer Science* 1969, **13**(6):1201-1214.

LÍNEAS FUTURAS



Capítulo 6 - *Líneas Futuras*

Gracias al estudio del arte referente a los procesos de degradación, se ha podido conocer las nuevas líneas de investigación actuales, que se encaminan hacia una mejora operativa del aprovechamiento integral de cauchos una vez finaliza su vida útil.

Uno de los procesos que están destacando por su innovación es el uso de **CO₂ supercrítico** [1-4] en combinación con agentes desvulcanizantes, como elemento de transporte de dichos reactivos. Este hecho hace que la difusión sea más efectiva, mejorando considerablemente el rendimiento de estos agentes desvulcanizantes.

Otro tratamiento al que apunta la literatura es la degradación mediante **ultrasonidos** [5-7], donde la energía térmica y/o mecánica es suplida por energía ultrasónica de tal forma que es posible modular la potencia de dicha energía para obtener un elastómero regenerado/desvulcanizado de una forma limpia y eficiente.

La principal desventaja de estas dos novedosas metodologías es la necesidad de utilizar tecnología especialmente desarrollada para su aplicación en el campo de elastómeros, lo que puede conllevar un cierto encarecimiento a nivel industrial cara a su implantación a escala, por tanto, su situación continua en vías de investigación.

En cuanto a las mejoras internas de este trabajo creemos conveniente tratar distintos campos de actuación que son factibles de desarrollo e investigación:

- *Degradación con tioles I*: La degradación con 1-hexanotiol, puede ser sustituida por el uso de **borohidruro de sodio** (NABH₄) [8, 9], ya que produce el mismo ataque selectivo sobre los enlaces poli y disulfuro, siendo un reactivo menos tóxico y sobre todo más cómodo de utilizar, por el fuerte olor que desprenden los tioles. Su experimentación es sencilla, pero necesita de atmósfera inerte durante 24 horas para consolidar la reacción.
- *Degradación con tioles II*: Otra alternativa encontrada en la literatura [10] es la mejora de la propia reactividad de los tioles, en lugar de su sustitución. Para ello se ha investigado en la utilización de una gama de **catalizadores básicos basados en aminas** que mejoren el mecanismo de la reacción. Por tanto, sería posible una nueva vía de estudio empleando reactivos como hexilamina o di-n-propilamina, como alternativas a la piridina empleada en esta tesis.

- Reactivos alquilantes I:* A pesar del estudio del yoduro de metilo como alquilante basada en la interpretación de *Meyer y Hosenemser* [11], algunos autores como *Selker y Kemp* [12, 13], o *Brown y Hauser* [14] ponen en duda la funcionalidad de la reacción de alquilación. Llegando a la conclusión que parte del sulfuro combinado (poli o disulfuro) que debería haber sido eliminado como yoduro de trimetil sulfonio, se ha unido como sulfuro al átomo de carbono en posición α del doble enlace. Dichos autores dejan abierta la duda sobre la eficiencia de dicha reacción, y como ya se ha comentado en este estudio, no se ha podido corroborar su eficiencia puesto que la experimentación realizada no ha reportado buenos resultados al respecto.

Esta teoría de la posición α es reinterpretada por los estudios de *Naylor* [15, 16] donde se confirma la mejora de la reacción con reactivos de tipo monosulfuro cíclico y monosulfuros unidos a grupos metilo sustituidos (por ejemplo: monosulfuros de di-terc-alkil) (*Fig.233*) en lugar de los estudios iniciales con monosulfuros de cadena simple.

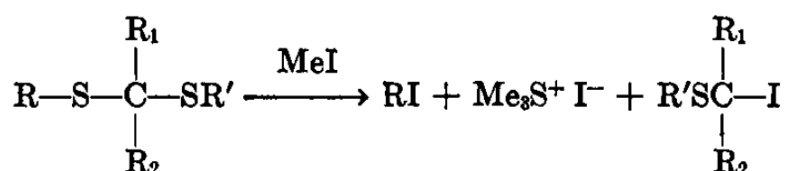


Fig.230. Ataque de yoduro de metilo sobre carbono en posición α polisustituido [17].

De igual forma se cataloga la reacción como una reacción lenta, en donde se ha descrito el posible uso de catalizadores como el yoduro de mercurio (*Fig. 234*), el cual no se empleó en la reacción de estudio de este trabajo.

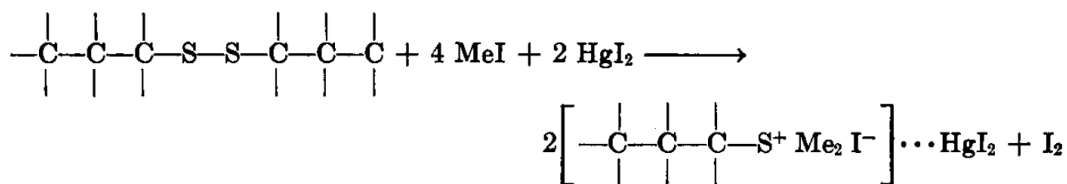


Fig.231. Metilación catalizada por yoduro de metilo de un disulfuro simple [17].

Hilditch y Smiles [18] asumen que las sales de sulfonio formadas por combinación con el mercurio aumentan la valencia del azufre de tetravalente a hexavalente y esto provoca una mejora en la cinética de la reacción (*Fig. 235*), mostrando un avance de 3 días a 12 horas de tiempo de tratamiento. Destacamos, por tanto, este punto como mejora de este estudio y posible ensayo en un trabajo futuro.

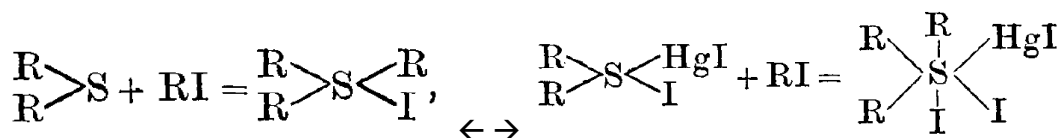


Fig.232. Unión de yoduro de alquil con enlace sulfuro con y sin la acción de yoduro de mercurio [18].

- *Reactivos alquilantes II:* Se han encontrado otras alternativas en la reacción de alquilación basa en el uso de diferentes medios de reacción de carácter más básico (Fig. 236), concretamente con el uso de KOH en DMSO (o NaOH concentrado) [19] Por tanto se podría valorar una nueva línea de investigación en este sentido.

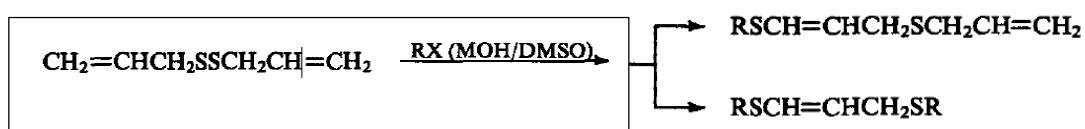


Fig.233. Posible mecanismo de alquilación en medio básico (KOS-DMSO) [19].

- *Tratamiento de larga duración I:* dado que los resultados obtenidos para tiempos hasta ahora no estudiados (157 días) han proporcionado resultados novedosos y muy provechosos para este estudio, se recomienda como vía de ampliación del mismo, el análisis de la tipología de enlace utilizando la reactividad con tioles, como se hizo para las muestras de 0 a 9 días. De esta forma se podrá conocer si existen variaciones en la composición de los entrecruzamientos sulfídicos para tiempos largos.
- *Tratamiento de larga duración II:* de igual forma, no se pudo avanzar en el estudio de las propiedades mecánicas de las muestras degradadas a largos tiempos, por tanto, se recomienda poder continuar con esta línea de investigación, a pesar de los inconvenientes que genera trabajar con muestras muy degradadas, con un comportamiento quebradizo. Había que estudiar la morfología de la probeta para que permitiera de manera eficiente realizar el ensayo de tracción.
- *Métodos de análisis estructural alternativos:* A pesar de que el estudio por espectroscopía IR es un método de determinación estructural muy útil, es recomendable acompañar los resultados obtenidos con otros métodos de similares características en cuanto a la información estructural que proporcionan. Algunos ejemplos de estas técnicas, serían el análisis mediante RMN de alto campo, espectroscopía Raman o incluso espectrometría de masas. De esta forma se busca reforzar las posibles hipótesis generadas durante la caracterización.

6.1. Bibliografía

1. Abraham E, Cherian BM, Elbi P, Pothen LA, Thomas S: **2. Recent advances in the recycling of rubber waste.** *Recent Developments in Polymer Recycling* 2011, **47**:100.
2. Kojima M, Ogawa K, Mizushima H, Tosaka M, Kohjiya S, Ikeda Y: **Devulcanization of sulfur-cured isoprene rubber in supercritical carbon dioxide.** *Rubber chemistry and technology* 2003, **76**(4):957-968.
3. Kojima M, Tosaka M, Ikeda Y: **Chemical recycling of sulfur-cured natural rubber using supercritical carbon dioxide.** *Green Chemistry* 2004, **6**(2):84-89.
4. Ikeda Y: **Recycling of sulfur cross-linked natural rubber (NR) using supercritical carbon dioxide.** *Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber* 2014:436.
5. Sun X, Isayev AI: **Ultrasound devulcanization: comparison of synthetic isoprene and natural rubbers.** *Journal of materials science* 2007, **42**(17):7520-7529.
6. Massey JL, Parr JC, Wagler TA, von Meerwall E, Hong CK, Isayev AI: **Ultrasound devulcanization of unfilled natural rubber networks, studied via component molecular mobility.** *Polymer international* 2007, **56**(7):860-869.
7. Yun J, Isayev AI, Kim SH, Tapale M: **Comparative analysis of ultrasonically devulcanized unfilled SBR, NR, and EPDM rubbers.** *Journal of Applied Polymer Science* 2003, **88**(2):434-441.
8. Brown WD: **Reduction of protein disulfide bonds by sodium borohydride.** *Biochimica et Biophysica Acta* 1960, **44**:365-367.
9. Jocelyn PC: **Chemical reduction of disulfides.** *Methods in enzymology* 1987, **143**:246-256.
10. Lowe AB: **Thiol-ene “click” reactions and recent applications in polymer and materials synthesis.** *Polymer Chemistry* 2010, **1**(1):17-36.
11. Meyer KH, Hohenemser W: **Contribution à l'étude de la réaction de vulcanisation.** *Helvetica Chimica Acta* 1935, **18**(1):1061-1066.
12. Selker M, Kemp A: **Sulfur Linkage in Vulcanized Rubbers.** *Industrial & Engineering Chemistry* 1944, **36**(1):16-28.
13. Selker M: **Reaction of Methyl Iodide with Sulfur Compounds.** *Industrial & Engineering Chemistry* 1948, **40**(8):1467-1470.
14. Brown JR, Hauser E: **Chemical structure of vulcanized rubber.** *Rubber Chemistry and Technology* 1939, **12**(1):43-55.
15. Naylor RF: **208. Syntheses in the thiopyran series. Part I. Tetrahydroderivatives.** *Journal of the Chemical Society (Resumed)* 1947:1106-1108.
16. Naylor RF: **582. Syntheses in the thiapyran series. Part II. Dihydro-derivatives.** *Journal of the Chemical Society (Resumed)* 1949:2749-2755.
17. Saville B, Watson A: **Structural characterization of sulfur-vulcanized rubber networks.** *Rubber chemistry and technology* 1967, **40**(1):100-148.
18. Hilditch TP, Smiles S: **CXXXI.—The influence of mercuric iodide on the formation of sulphonium iodides.** *Journal of the Chemical Society, Transactions* 1907, **91**:1394-1399.
19. Koval' IV: **The chemistry of disulfides.** *Russian Chemical Reviews* 1994, **63**(9):735-750.

CONCLUSIONES

GENERALES



Capítulo 7 - **Conclusiones Generales**

Se ha podido establecer el método de degradación por tioles, como un sistema efectivo y útil para la determinación de los tipos de entrecruzamientos que conforman la red vulcanizada de un elastómero (enlaces poli- y disulfuro). De la misma forma, no se ha validado el método de alquilación con yoduro de metilo para la determinación exclusiva de enlaces monosulfuro, por su ineficacia y elevada toxicidad. Paralelamente a estos métodos de identificación se han propuesto nuevas líneas de investigación que podrían ampliar el conocimiento.

Antes del envejecimiento las muestras tanto de caucho natural como butadieno han podido ser identificadas y caracterizadas estructuralmente, tanto por el estudio de sus propiedades térmicas, ópticas y mecánicas.

Se ha conseguido conocer la variación de los parámetros obtenidos mediante los distintos métodos de caracterización, durante un tratamiento termoxidativo. Dicho tratamiento se ha dividido en dos zonas de estudio, de 0 a 9 días (tiempos cortos) y de 9 a 157 días (larga duración). El hecho de haber podido alcanzar dichos tiempos ha revelado tendencias hasta ahora desconocidas.

Gracias a la utilización del ensayo de Resonancia Magnético Nuclear de Protón de Doble Coherencia Cuántica, se ha conseguido medir de manera cuantitativa los parámetros estructurales intrínsecos de cada sistema de vulcanización, según: densidad de entrecruzamiento, porcentaje de defectos y anchura de la distribución. Dichos parámetros han constituido otro bloque más de caracterización estructural de la red y ha sido fundamental estudiar su evolución para comprender el funcionamiento de la red de entrecruzamiento.

El caucho natural presentó mejores propiedades mecánicas que el polibutadieno, y dentro de cada tipo de caucho, en el NR se relaciona las mejores propiedades mecánicas según contengan mayor número de enlaces poli- y disulfuro. Por el contrario, en el caucho BR, el comportamiento es totalmente inverso, los sistemas de vulcanización que presentaron enlaces poli- o disulfuro en sus redes (CV y SE preferentemente) se vieron penalizados en los valores de tensión y deformación a rotura.

El análisis espectroscópico por IR ha conseguido mostrar las bandas más características de ambos cauchos, con eventos característicos, como la isomerización cis-trans en BR, la presencia

de enlaces N-H del acelerante CBS, que no ha reaccionado, también en BR. O bandas vinculadas a grupos carbonilo, generados por el tratamiento termoxidativo al caucho NR.

Los estudios de las propiedades térmicas, arrojan información sobre la diferencia de Tg existente entre ambos tipos de cauchos, no siendo muy significativa la referente al sistema de vulcanización, así como destacar la doble pérdida de masa del caucho BR, asociada a una despolimerización del elastómero con la formación de unidades monoméricas y residuos de bajo peso molecular.

En cuanto al comportamiento frente a la degradación térmica, para el caso del caucho natural, su relación de estabilidad es inversamente proporcional a sus propiedades mecánicas y a su vez al contenido de enlaces poli- y disulfuro, debido a la propia energía de enlace, que es superior en los enlaces C-C > monosulfuro > disulfuro > polisulfuro. En el caso del caucho BR, de nuevo el comportamiento es inverso, y los sistemas que mantuvieron más enlaces poli- y disulfuro en sus redes pudieron tener una mayor protección frente al calor y la oxidación.

Por último, la correlación entre la estructura y las propiedades de los dos cauchos estudiados ha permitido llegar a la conclusión que el comportamiento de la anchura de la distribución no difiere del sistema de vulcanización y se trata de uno de los principales factores influyentes sobre las propiedades mecánicas del material.