

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES



ELASTÓMEROS IÓNICOS CON MEMORIA DE FORMA
ESTRUCTURA, DINÁMICA Y PROPIEDADES

TESIS DOCTORAL DE:
MARTA ALONSO MALMIERCA

DIRIGIDA POR:
LUIS IBARRA RUEDA
JUAN LÓPEZ VALENTÍN

Madrid, 2013

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
Facultad de Ciencias Físicas
Departamento de Física de Materiales



CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros
Departamento de Física de Polímeros, Elastómeros
y Aplicaciones Energéticas

TESIS DOCTORAL

**ELASTÓMEROS IÓNICOS CON MEMORIA DE FORMA.
ESTRUCTURA, DINÁMICA Y PROPIEDADES**

Marta Alonso Malmierca

DIRECTORES:

Dr. Luis Ibarra Rueda
Dr. Juan López Valentín

Madrid, 2013

ELASTÓMEROS IÓNICOS CON MEMORIA DE FORMA. ESTRUCTURA, DINÁMICA Y PROPIEDADES

- ÍNDICE -

SUMMARY

Introduction.....	1
Materials.....	2
Results and discussion.....	2
Covalent and ionic elastomers.....	2
Mixed networks.....	4
Shape memory elastomers.....	4
Conclusions.....	7
References.....	8

1. INTRODUCCIÓN GENERAL Y OBJETIVOS

1.1. Presentación del capítulo.....	9
1.2. Introducción general.....	9
1.2.1. Características generales de los elastómeros.....	9
1.2.2. Proceso de vulcanización.....	11
1.2.3. Procesado de materiales elastoméricos.....	13
1.2.4. Elastómeros convencionales.....	14
1.2.4.1. <i>Mecanismos de entrecruzamiento:</i>	
<i>vulcanización por azufre.....</i>	14
1.2.4.2. <i>Mecanismos de entrecruzamiento:</i>	
<i>vulcanización por peróxidos.....</i>	15
1.2.4.3. <i>Otros ingredientes en la formulación de</i>	
<i>artículos de caucho.....</i>	16
1.2.5. Elastómeros termoplásticos.....	18
1.2.5.1. <i>Copolímeros de bloque.....</i>	20
1.2.5.1.a. <i>Elastómeros termoplásticos de poliestireno.....</i>	20
1.2.5.1.b. <i>Elastómeros termoplásticos de poliuretano.....</i>	21
1.2.5.1.c. <i>Elastómeros termoplásticos de poliésteres.....</i>	22
1.2.5.1.d. <i>Elastómeros termoplásticos de poliamidas.....</i>	23

1.2.5.2. Mezclas de poliolefinas con elastómeros.....	24
1.2.5.2.a. Elastómeros termoplásticos poliolefínicos (TPOs)...	24
1.2.5.2.b. Elastómeros termoplásticos poliolefínicos vulcanizados (TPVs)	24
1.2.5.3. Elastómeros iónicos.....	25
1.2.6. Elastómeros mixtos.....	26
1.2.7. Elastómeros con memoria de forma.....	27
1.3. Objetivos generales.....	28
1.4. Bibliografía.....	30
<u>2. MATERIALES Y TÉCNICAS</u>	
2.1. Presentación del capítulo.....	33
2.2. Materiales utilizados.....	33
2.2.1. Preparación de las mezclas.....	34
2.2.2. Curvas de vulcanización.....	34
2.2.3. Vulcanización de las muestras.....	36
2.3. Técnicas de caracterización.....	37
2.3.1. Espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR).....	37
2.3.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	38
2.3.3. Curvas reométricas.....	39
2.3.4. Propiedades dinámicas.....	41
2.3.5. Propiedades físicas.....	43
2.3.5.1. <i>Propiedades de Tracción</i>	44
2.3.5.2. <i>Resistencia al desgarro (probeta angular)</i>	46
2.3.5.3. <i>Dureza Shore A</i>	46
2.3.5.4. <i>Resiliencia</i>	47
2.3.5.5. <i>Resistencia a la abrasión</i>	48
2.3.5.6. <i>Deformación remanente por compresión</i>	48
2.3.6. Determinación de la densidad de entrecruzamiento	49
2.3.6.1. <i>Densidad de entrecruzamiento a partir de ensayos de esfuerzo-deformación mediante el modelo de Mooney Rivlin....</i>	51

2.3.6.2. Densidad de entrecruzamiento a partir de experimentos de resonancia magnética nuclear de múltiple coherencia cuántica (MQ-RMN).....	53
2.3.7. Resonancia magnética nuclear de protón (^1H -RMN) en espectrómetros de bajo campo.....	54
2.3.8. Difracción de rayos X.....	61
2.3.9. Reología capilar.....	62
2.3.10. Ensayos de memoria de forma y memoria de temperatura.....	64
2.4. Bibliografía.....	66
<u>3. ELASTÓMEROS COVALENTES</u>	
3.1. Presentación del capítulo.....	69
3.2. Introducción.....	69
3.2.1. Dinámica de polímeros.....	69
3.2.2. Caracterización de la dinámica de un polímero a través de la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón en estado sólido (^1H -RMN) en el dominio del tiempo.....	74
3.3. Formulaciones.....	84
3.4. Resultados y discusión.....	85
3.4.1. Reacción de entrecruzamiento del caucho XBNR con peróxido de dicumilo.....	85
3.4.2. Formación de las redes elastoméricas covalentes.....	88
3.4.3. Propiedades de las redes elastoméricas covalentes.....	97
3.5. Conclusiones.....	101
3.6. Bibliografía.....	103
<u>4. ELASTÓMEROS IÓNICOS</u>	
4.1. Presentación del capítulo.....	105
4.2. Introducción.....	105
4.3. Formulaciones.....	109
4.4. Resultados y discusión.....	109
4.4.1. Morfología de las interacciones iónicas.....	109
4.4.2. Estructura de las redes iónicas.....	113

4.4.2.1. <i>Medidas de múltiple coherencia cuántica en Resonancia Magnética Nuclear (MQ-RMN) de bajo campo</i>	113
4.4.2.2. <i>Efecto del contenido de MgO en la estructura de red de los ionómeros</i>	120
4.4.3. Dinámica de las redes iónicas.....	127
4.4.3.1. <i>Medidas de FID y MSE-FID</i>	127
4.4.3.2. <i>Movilidad de la fracción de polímero atrapado y de polímero móvil</i>	130
4.4.3.2.a. <i>Efecto del contenido de MgO</i>	130
4.4.3.2.b. <i>Efecto de la temperatura</i>	134
4.4.4. Propiedades de las redes iónicas. Relación con la estructura y dinámica.....	141
4.4.4.1. <i>Propiedades a temperatura ambiente</i>	141
4.4.4.2. <i>Propiedades a altas temperaturas</i>	143
4.5. Conclusiones	146
4.6. Anexo: Comparación de los métodos de análisis en los experimentos de RMN	152
4.7. Bibliografía	155
<u>5. ELASTÓMEROS MIXTOS</u>	
5.1. Presentación del capítulo	159
5.2. Introducción	159
5.3. Formulaciones	160
5.4. Resultados y discusión	161
5.4.1. Formación y morfología de los sistemas mixtos.....	161
5.4.2. Influencia de la inclusión de enlaces covalentes en la estructura de red y dinámica de un elastómero iónico.....	167
5.4.2.1. <i>Modificación de la estructura de red del sistema iónico</i>	167
5.4.2.2. <i>Modificación de la dinámica del sistema iónico</i>	173
5.4.3. Influencia de la formación de enlaces covalentes en las propiedades de un elastómero iónico.....	177
5.4.3.1. <i>Propiedades a temperatura ambiente</i>	177
5.4.3.2. <i>Propiedades a altas temperaturas</i>	180
5.4.4. Influencia de la inclusión de enlaces covalentes en el procesado.....	183

5.5. Conclusiones.....	185
5.6. Bibliografía.....	188
<u>6. MEMORIA DE FORMA</u>	
6.1. Presentación del capítulo.....	191
6.2. Introducción.....	191
6.2.1. Polímeros con memoria de forma.....	191
6.2.2. Ciclo de memoria de forma.....	194
6.2.3. Clasificación de los polímeros con memoria de forma.....	197
6.2.3.1. <i>Polímeros termoestables entrecruzados químicamente</i>	197
6.2.3.2. <i>Polímeros termoplásticos entrecruzados físicamente</i>	198
6.2.4.3. <i>Comparación entre diferentes clases de polímeros con memoria de forma</i>	200
6.2.5. Optimización y desarrollos en el ámbito de la memoria de forma.....	202
6.2.6. Principales aplicaciones de los polímeros con memoria de forma.....	204
6.2.7. Elastómeros iónicos con memoria de forma.....	205
6.3. Formulaciones.....	209
6.4. Resultados y discusión.....	209
6.4.1. Formación de las redes elásticas con memoria de forma: combinación de interacciones iónicas y covalentes.....	209
6.4.2. Efecto de memoria de forma en elastómeros iónicos.....	213
6.4.2.1. <i>Cuantificación del efecto de memoria de forma: ciclo de memoria de forma</i>	213
6.4.2.2. <i>Influencia de la estructura de la red de entrecruzamientos: modificación del contenido de peróxido</i>	218
6.4.2.3. <i>Modificación de los parámetros de programación de los ciclos de memoria de forma</i>	223
6.4.2.3.a. <i>Influencia de la temperatura de deformación y recuperación</i>	223
6.4.2.3.b. <i>Influencia de la velocidad de calentamiento / enfriamiento</i>	227
6.4.2.3.c. <i>Influencia del porcentaje de deformación</i>	228

6.4.3. Mecanismos moleculares del efecto de memoria de forma:	
recuperación de la forma original por pasos.....	230
6.4.4. Efecto de memoria de temperatura.....	238
6.4.4.1. <i>Descripción del efecto de memoria de temperatura</i>	238
6.4.4.2. <i>Evaluación del efecto de memoria de temperatura</i>	240
6.4.4.3. <i>Efecto de memoria de temperatura en elastómeros mixtos</i>	242
6.5. Conclusiones	251
6.6. Bibliografía	255

7. CONCLUSIONS AND FUTURE OUTLOOK

7.1 Presentation	261
7.2 Conclusions	261
7.3 Future work	271
7.3.1. Modification of vulcanization systems.....	271
7.3.1.1. <i>Ionic interactions: variation of metallic cation</i>	272
7.3.1.2. <i>Coordination bonds</i>	273
7.3.1.3. <i>Covalent cross-links: variation of cross-link agents</i>	274
7.3.2. Modification of the polymer matrix.....	275
7.3.3. Inclusion of fillers.....	276
7.4. References	278

ANEXO. PUBLICACIONES Y PATENTES

Publicaciones	279
Próximas publicaciones	280
Patentes	280

SHAPE MEMORY IONIC ELASTOMERS. STRUCTURE, DYNAMICS AND PROPERTIES -SUMMARY-

Introduction

Shape memory polymers (SMPs) are smart materials that can be deformed and stored in that shape until an external stimulus provides the recovery of the original shape.^{1,2,3} When the change in shape is triggered by heating, the material shows thermally induced shape memory effect. In general, thermo-sensitive SMPs require suitable polymer networks with chemical or physical netpoints (responsible for the original shape recovery) and reversible molecular switches activated by temperature (responsible for the temporal shape fixation).³

Switching phase in shape memory polymers is characterized by a reversible thermal transition T_{trans} , which commonly is a vitrification or crystallization of molecular domains,³ although different SMPs have been developed also by formation of other kind of interactions.^{4,5} This transition stabilizes the induced deformation when the sample is cooled below T_{trans} , while it allows the recovery of the original shape when it is heated above T_{trans} . On the other hand, an elastic force leads to the original shape recovery. This recovery force has an entropic origin¹ since maximum entropy state is favored when macromolecules form compact random coils. Consequently, permanent shape with random coiled conformation in a cross-linked network is more probable than a stretched conformation with reduced entropy (temporal shape).

According to these statements, elastomers would be the best candidates to obtain SME in terms of recovery requirements. However, there are not reported suitable mechanisms able to fix the temporal shape in conventional elastomers.

In this sense, the main objective of this work is the development of new shape memory elastomers based on combining ionic and covalent interactions in the same network. Besides, ionic transition will be used for the first time as the reversible thermal transition in shape memory elastomers.

Materials

A carboxylated nitrile rubber (XNBR) is the elastomer selected as the polymer matrix. It contains 27 % by weight of acrylonitrile and 7 % by weight of carboxylic groups (-COOH). MgO will be added to form ionic interactions by the reaction with carboxylic groups to yield the neutralized carboxylate salts. Dicumyl peroxide (DCP) was included to generate covalent cross-links (C-C) between polymer chains. Samples were denoted as MgO_x, DCP_y or M_xD_y, where x indicates the amount of MgO and y the DCP content in parts per hundred of rubber (phr).

Results and discussion

Covalent and ionic elastomers

Initially, XNBR was vulcanized with different amount of DCP to obtain covalent systems. In the vulcanization reaction, thermo-stable carbon-carbon cross-links are formed.⁶ The network structure and dynamics of these materials were measured by ¹H multiple-quantum NMR experiments in combination with rheological measurements. The results confirmed that vulcanization of XNBR with different DCP proportions provides covalent cross-links until the formation of a network above a percolation limit. Network characteristics and their related properties are the typical ones for elastomers vulcanized with DCP, without fillers.

Independently, different proportions of MgO were added in order to create ionic elastomers by the conversion of carboxylic moieties, directly grafted to the XNBR polymer backbone, to the corresponding carboxylate salts. These systems have unique physical and processing properties compared to their covalently cross-linked counterparts due to the hierarchical structure and dynamic nature of ionic interactions, the ionomer phase morphology, network structure and chain dynamics.

On the one hand, ionic pairs created during the vulcanization reaction tend to aggregate^{7,8} into multiplets trapping some polymer segments that show restricted mobility.^{9,10} This highly restricted polymer generates a separate phase characterized by its own thermal transition (the ionic transition, T_i)¹¹ which is extended approximately between 25 and 140 °C, as it was showed by mechano-dynamic measurements (Figure 1.a). The trapped polymer fraction was quantified by exploiting magic sandwich echo (MSE) experiments, performed on a low field NMR spectrometer. The results showed that the addition of MgO increases the strength of ionic interactions as well as the firmness with which the polymer segments are anchor by the corresponding ionic pairs.

As a consequence, the fraction of trapped rubber with restricted mobility experiences an appreciable rise that enhances the phase separated morphology.

Above the stoichiometric concentration, the neutralization process is completed but the addition of increasing amount of MgO limits the aggregation state of the existing ionic groups and thus alters the network structure of XNBR ionomers and their physical properties. The excess of MgO promotes the formation of higher number of ionic interactions with lower aggregation number (i.e. the number of ionic pairs per multiplet and/or cluster is reduced) and enhanced strength. These variations on the structure of ionic interactions intensify the limitations in the mobility of the polymer segments in the proximity of the anchoring points, but have not any effect on the fraction of trapped polymer as measured by NMR, which remains constant. It means that addition of MgO above the stoichiometric concentration increases the overall cross-link density and makes broader the aggregate size distribution.

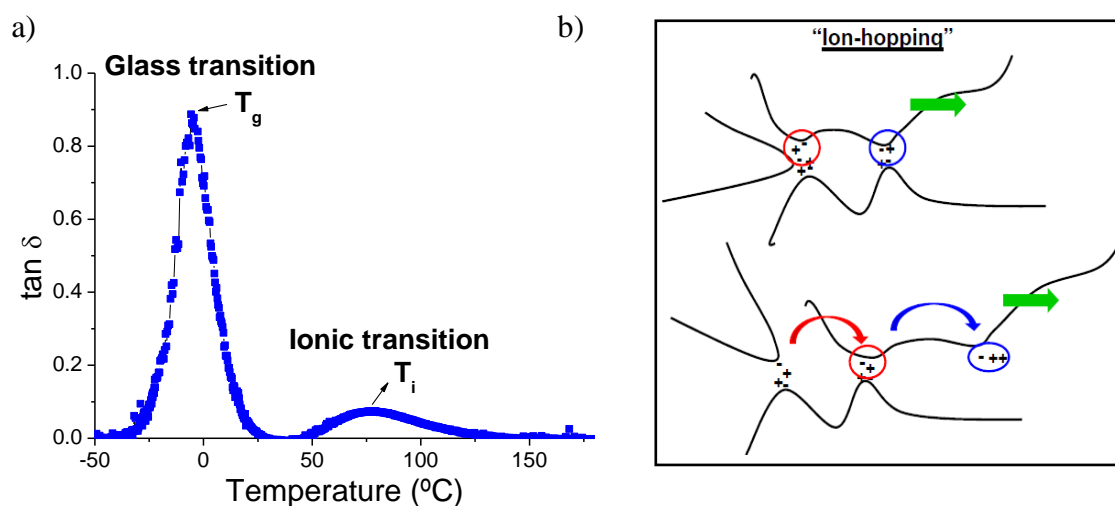


Figure 1. (a) Mechano-dynamical response of an ionic sample (MgO4). Variation of the loss factor ($\tan \delta = E''/E'$) with temperature. (b) Schema of “ion-hopping” mechanism, that consists in the migration of ionic groups from one aggregate to another allowing chain relaxation.

On the other hand, ionic interactions are dynamic bonds,¹² because ionic pairs can migrate from one aggregate to another by the “ion-hopping” mechanism^{13,14} (Figure 1.b). At room temperature ionic interactions act as effective cross-links and trapped polymer as reinforcing points. However, the “ion-hopping” dynamics is accelerated with temperature, allowing chain relaxation.

In addition, changes in the network structure and morphology of segregated thermo-labile ionic domains have significance on the “ion hopping” dynamics and, in consequence, on the thermoplastic behavior of these materials at elevated temperatures.

Mixed networks

Once ionic and covalent systems were independently characterized, some thermo-stable covalent cross-links have been included in thermo-labile ionic elastomers. The formation of covalent cross-links reduces the conformational space explored by ionic multiplets during the vulcanization process, fact that limits the aggregation of ionic moieties.¹⁵ Hence, the number of smaller ionic nano-domains increases with the addition of DCP. These variations in the network structure is closely related to the enhanced properties shown by these materials at a given temperature^{15,16} (Figure 2.a).

In addition, creation of covalent bonds modifies the “ion hopping” mechanism and, as a consequence, the thermal and recycling properties of mixed samples (Figure 2.a and 2.b). In this case, the percolation of covalent cross-links to form a covalent network represents the limit of two different thermal behaviors for mixed systems.

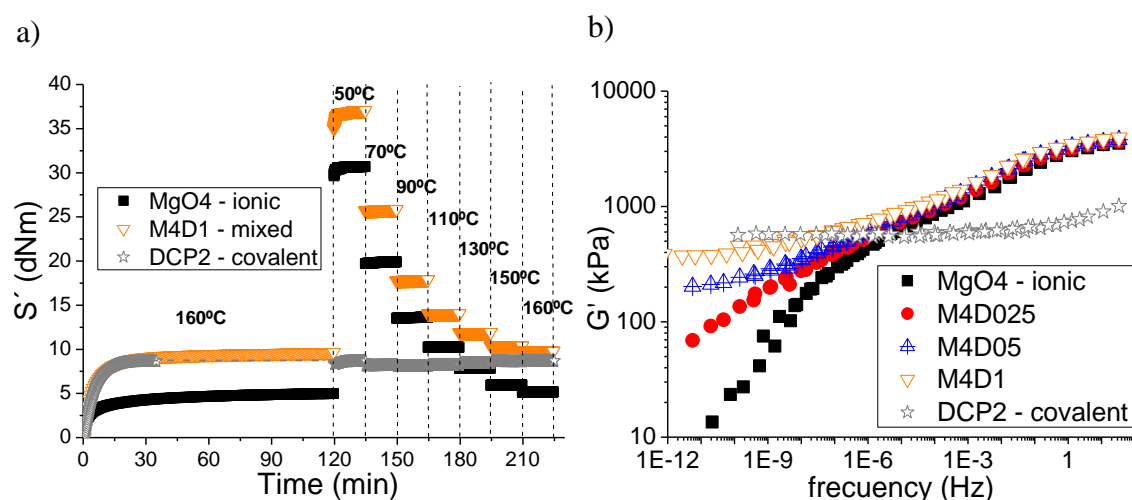


Figure 2. (a) Variation of the elastic component of torque for an ionic sample, a covalent and a mixed system with both kind of interactions, obtained from the rheometer at 6.98 % deformation, 1.667 Hz and variable temperatures. The first step at 160 °C corresponds to the vulcanization process for the different samples. (b) Master curves (elastic modulus) of some mixed samples and individual networks vs. oscillation frequency. Curves obtained by time-temperature superposition.

Shape memory elastomers

Shape memory properties have been proved in mixed systems with ionic transition as thermal transition responsible for shape fixation ($T_{trans} = T_i$). Samples with different contents of MgO and DCP have been analyzed with shape memory cycles. In those materials, thermo-reversible ionic interactions fix the temporal shape (below T_i) and permanent covalent cross-links promote the recovery of the original shape at high temperatures (above T_i).

A shape memory cycle includes two fundamental steps: programming and recovery (Figure 3).

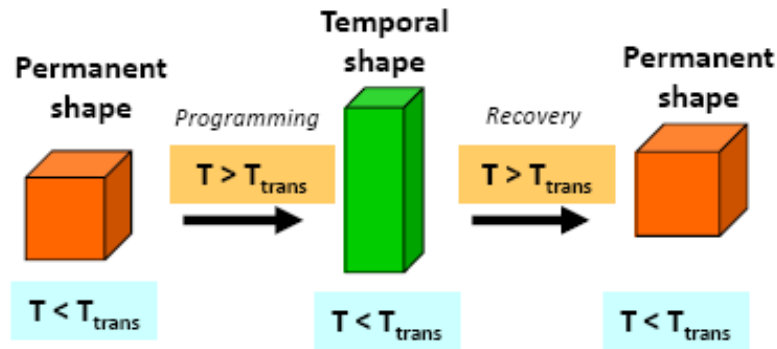


Figure 3. Shape memory steps, where there must be two stable shapes, permanent and temporal shapes.

- *Programming*: Initially, the sample is heated above ionic transition and is deformed until a certain value. At high temperature, ionic interactions become ineffective due to the accelerated “ion-hopping” mechanism and the release of trapped polymer in ionic nano-domains. Later, the sample is cooled down (below T_i) in this deformed state. Then, under those conditions, it is unloaded. Ionic interactions recover again their effectiveness as cross-links and consequently, they fix the temporal shape.

In this temporal shape ionic interactions adopt new positions and must compensate the retroactive elastic force imposed by the thermo-stable network structure (that tends to recover the permanent shape), in order to obtain a good fixation.

- *Recovery*: the sample is heated up above ionic transition in stress-free condition. Hence, ionic interactions are again ineffective and covalent cross-links tend to recover the original shape.

In order to quantify the shape memory effect, shape memory cycles were carried out controlling the applied stress and temperature and analyzing the strain of mixed samples. In this type of graph (Figure 4), different strain values were defined in order to calculate the fixation and recovery ratios, R_f and R_r , respectively:¹⁷

$$R_f(N) = \frac{\varepsilon_u(N)}{\varepsilon_m(N)} \times 100\% \quad (1)$$

$$R_r(N) = \frac{\varepsilon_u(N) - \varepsilon_p(N)}{\varepsilon_u(N) - \varepsilon_p(N-1)} \times 100\% \quad (2)$$

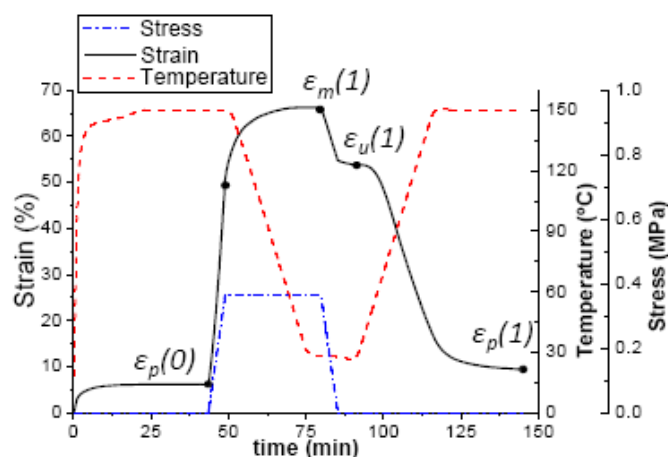


Figure 4. Shape memory cycle in stress-control conditions for the mixed sample M4D05. Some points are defined in strain to quantify the shape memory effect.

Fixation ratio is an indicator of the temporal shape fixation and recovery ratio is the proportion of the original shape recovered after the cycle.

Different mixed samples were analyzed in these terms, taking into consideration the effect of covalent cross-links (Figure 5).

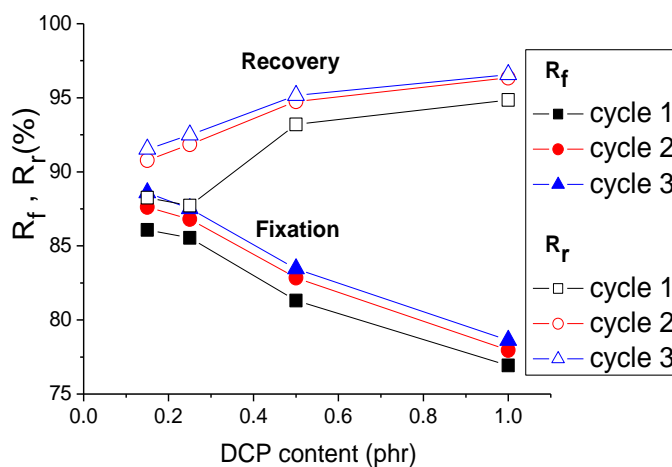


Figure 5. Fixation and recovery ratios in mixed elastomers with the same amount of MgO (4 phr) and different DCP content, for three consecutive cycles.

Recovery improves with the DCP content because there are more covalent bonds that contribute to the recovery elastic force. However, fixation is lower since ionic interactions have to compensate a higher elastic force to stabilize the temporal shape.

Finally, the broadness of the ionic transition makes possible a temperature memory effect (TME) in these elastomers with shape memory effect.^{18,19} In this sense, TME was evaluated with stress-free recovery condition, analyzing the stress and strain control modes in shape memory programming.

Conclusions

Ionic elastomers are thermo-reversible networks that present a complex structure. Ionic interactions tend to aggregate forming ionic nano-domains with highly restricted polymer which can establish its own thermal transition, the ionic transition. In addition, these materials are dynamic networks due to the “ion-hopping” mechanism, allowing chain relaxation at high temperatures.

The combination of ionic elastomers with covalent cross-links makes possible the enhancement of properties at high temperature and the shape memory effect in mixed elastomers. The inclusion of covalent bonds by vulcanization with dycumil peroxide in ionic elastomers produces several changes in the network structure and chain dynamics that promote the shape memory and temperature memory effects. Then, controlling the structure in these mixed systems it is possible to tune their physical and shape memory properties.

References

1. Lendlein, A.; Kelch, S., *Angewandte Chemie - International Edition* **2002**, *41*, 2034-2057.
2. Liu, C.; Qin, H.; Mather, P. T., *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 1543-1558.
3. Lendlein, A., *Shape-Memory Polymers*. *Advances in Polymer Science*: 2010; Vol. 226.
4. Li, J.; Viveros, J. A.; Wrue, M. H.; Anthamatten, M., *Advanced Materials* **2007**, *19*, 2851-2855.
5. Ware, T.; Hearon, K.; Lonneck, A.; Wooley, K. L.; Maitland, D. J., *Macromolecules* **2012**, *45* (2), 1062-1069.
6. Ibarra, L.; Rodríguez, A.; Mora-Barrantes, I., *Journal of Applied of Polymer Science* **2008**, *108*, 2197-2205.
7. Hird, B.; Eisenberg, A., *Macromolecules* **1992**, *25*, 6466-6474.
8. Eisenberg, A. K.; Kim, J. S., *Introduction to Ionomers*. John Wiley & Sons, Inc: New York, USA, 1998.
9. Castagna, A. M.; Wang, W.; Winey, K. I.; Runt, J., *Macromolecules* **2011**, *44* (8), 2791-2798.
10. Castagna, A. M.; Wang, W.; Winey, K. I.; Runt, J., *Macromolecules* **2011**, *44* (13), 5420-5426.
11. Ibarra, L.; Alzorriz, M., *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *103* (3), 1894-1899.
12. Wojtecki, R. J.; Meador, M. A.; Rowan, S. J., *Nature Materials* **2010**, *10*, 14-27.
13. Cooper, W., *Journal of Polymer Science* **1958**, *28*, 195-206.
14. Vanhoorne, P.; Register, R. A., *Macromolecules* **1996**, *29*, 598-604.
15. Mora-Barrantes, I.; Malmierca, M. A.; Valentin, J. L.; Rodriguez, A.; Ibarra, L., *Soft Matter* **2012**, *8*, 5201-5213.
16. Mora-Barrantes, I.; Malmierca, M. A.; Ibarra, L.; Rodríguez, A.; Valentín, J. L., *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **2012**, *7-8*, 47-50.
17. Rousseau, I. A., *Polymer Engineering and Science* **2008**, *48* (11), 2075-2089.
18. Xie, T., *Nature* **2010**, *464* (11 March 2010), 267-270.
19. Kratz, K.; Voigt, U.; Lendlein, A., *Advanced Functional Materials* **2012**, *22*, 3057-3065.

1.

**INTRODUCCIÓN
GENERAL Y OBJETIVOS**

1.1. Presentación del capítulo

Este capítulo introductorio pretende ser un breve resumen de las características más relevantes de los elastómeros, de manera que se pueda tener una visión general de la ciencia y tecnología de los mismos. Así, es posible encuadrar esta tesis doctoral dentro del mundo del caucho y comprender los objetivos que se persiguen con el desarrollo de la misma.

Finalmente, se explicarán los objetivos generales de esta tesis.

1.2. Introducción general

1.2.1. Características generales de los elastómeros

Un elastómero es un material polimérico con elevada elasticidad, es decir, experimenta deformaciones considerables bajo esfuerzos relativamente débiles y recupera rápidamente su forma y dimensiones al cesar la fuerza deformante. Esta propiedad se basa en la naturaleza polimérica del caucho, en su estructura amorfa, en la alta flexibilidad de sus cadenas, en las débiles interacciones entre ellas y en los entrecruzamientos creados en el proceso de vulcanización.¹ Mediante este proceso, el caucho crudo, que es un material relativamente plástico, se transforma en un material altamente elástico, debido a la creación de uniones cada cien o doscientos átomos de carbono entre las cadenas poliméricas. Es imprescindible formar entrecruzamientos químicos (principalmente a través la reacción con azufre o peróxidos orgánicos)^{2,3,4} o físicos entre las cadenas poliméricas lineales para formar una red tridimensional que proporcione las propiedades típicas de un caucho. En general, el término elastómero se emplea para designar al caucho vulcanizado y a veces al caucho en general, tanto crudo como vulcanizado.

La elasticidad de los elastómeros tiene un origen entrópico.^{5,6} Las cadenas macromoleculares, que forman una red tridimensional tras la vulcanización, pierden entropía conformacional al ser estiradas. 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.

Los elastómeros poseen propiedades de elasticidad siempre y cuando la temperatura se encuentre por encima de su temperatura de transición vítrea (T_g), ya que, en ese caso, el polímero se encontrará en estado amorfo y podrá volver a su forma original una vez cese la carga que se aplicó para deformarlo. Generalmente, los cauchos poseen valores de T_g inferiores a 0°C ;⁷ por ejemplo, el caucho natural posee una temperatura de transición vítrea en torno a -70°C , por lo que a temperatura ambiente se encuentra en estado amorfo.



Figura 1.1. Algunas de las numerosas aplicaciones de los cauchos.

Los elastómeros se utilizan en numerosas aplicaciones, como neumáticos, tubos y mangueras, suelas de zapato, recubrimiento de cables eléctricos, válvulas, juntas, bandas transportadoras, amortiguadores, suelos, impermeabilizaciones o adhesivos, tal y como se muestra en la Figura 1.1. Dependiendo de la aplicación final, se selecciona un caucho u otro atendiendo a su estructura química y propiedades.

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 butadieno (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.

1.2.2. Proceso de vulcanización

La vulcanización es la transformación de un caucho crudo, con comportamiento plástico, en un caucho altamente elástico, mediante la creación de uniones físicas o químicas entre las cadenas macromoleculares para la formación de una red tridimensional. Se trata de un proceso irreversible que se produce a alta temperatura y presión.¹

La reacción de vulcanización se sigue a través de la curva de vulcanización obtenida a partir de 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. La curva típica de vulcanización de un elastómero se divide en diferentes regiones, como puede apreciarse en la Figura 1.2.

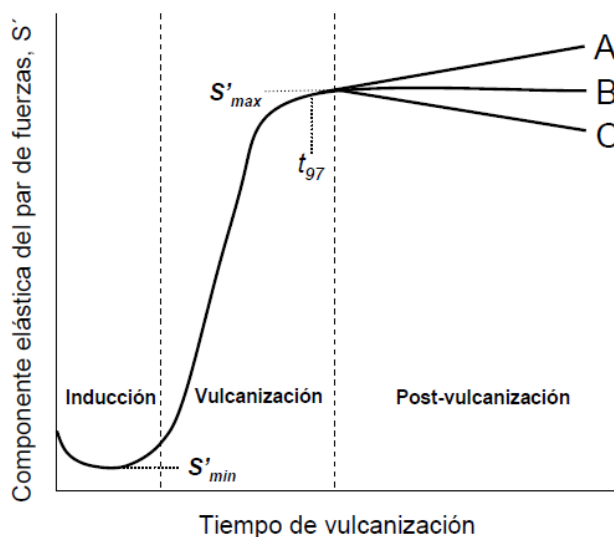


Figura 1.2. Curva de vulcanización típica de un caucho.

La primera parte de la curva se denomina región de inducción o prevulcanización. A continuación, en la etapa de vulcanización, la componente elástica del par de fuerzas S' aumenta a medida que transcurre el tiempo de vulcanización. En esta etapa se producen los entrecruzamientos que van a formar la red. 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 vulcanización, se llega a un valor máximo del par de fuerzas y el material entra en la fase de post-vulcanización. Si el par de fuerzas continúa aumentando, la reacción de vulcanización no ha llegado al equilibrio (caso A de la Figura 1.2). Si el par se mantiene constante (caso B), se llega a un “plateau” y durante ese tiempo se mantienen las propiedades del vulcanizado. Y por último, si el par de fuerzas disminuye a medida que transcurre el tiempo de vulcanización (caso C), se produce la degradación del material, con pérdida de propiedades, lo que se denomina reversión.

Habitualmente los artículos de caucho se vulcanizan un tiempo determinado en el que no se ha llegado a la fase de post-vulcanización. Según el caso, se puede utilizar el tiempo de vulcanización t_{95} , t_{97} ó t_{99} , que se calcula como el tiempo en el cual S' ha alcanzado el 95, 97 ó 99% de conversión en la curva completa de vulcanización, respectivamente.

1.2.3. Procesado de materiales elastoméricos

El procesado de elastómeros incluye la preparación de mezclas, su transformación y posterior vulcanización.⁸

La Figura 1.3 refleja el proceso habitual que se llevaría a cabo para obtener un artículo de caucho natural vulcanizado con azufre / acelerantes.



Figura 1.3. 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.

La mezcla debe tener incorporados todos los componentes que sean necesarios, convenientemente distribuidos y dispersos para vulcanizarla, reforzarla, protegerla de forma eficaz y fabricar el artículo de goma con las propiedades necesarias para la aplicación deseada. El mezclado se lleva a cabo, de forma general, en un mezclador de cilindros (abierto) o en un mezclador interno (cerrado) en cuyo caso el mezclado es un proceso discontinuo. Una vez obtenida la mezcla cruda de caucho, ésta puede

transformarse en un artículo vulcanizado según una de las siguientes técnicas: moldeo, extrusión o calandrado, dependiendo de las dimensiones y aplicación del artículo.

1.2.4. Elastómeros convencionales

1.2.4.1. Mecanismos de entrecruzamiento: vulcanización por azufre

Para que un caucho vulcanice y se produzcan enlaces entre las cadenas poliméricas como mínimo es necesario, además de la matriz elastomérica, un agente entrecruzante, temperatura y presión. La vulcanización por azufre fue descubierta por Charles Goodyear en 1839 y aunque ha existido un gran desarrollo científico desde entonces en el ámbito de los cauchos, el azufre continúa siendo el agente vulcanizante por excelencia en cauchos insaturados.^{9,10,11,12} Sin embargo, la reacción entre el caucho y el azufre, sin ningún otro aditivo, es muy lenta.

Como consecuencia, se desarrollaron los denominados acelerantes de vulcanización.² Los acelerantes son compuestos que, añadidos en cantidades pequeñas, acortan notablemente la reacción entre el caucho y el azufre, reduciendo el tiempo de vulcanización. Para que los acelerantes ejerzan por completo su efecto, se utilizan en combinación con activadores, generalmente óxido de zinc y ácido esteárico. Además, la adición de acelerantes permite disminuir la cantidad de azufre empleado, evitando las eflorescencias del azufre no reaccionado.

El mecanismo de vulcanización por azufre, después de más de 170 años de su descubrimiento, todavía no es totalmente conocido, pudiendo ser un mecanismo radical, iónico o mezcla de ambos.^{10,12,13,14} Aún así, el complejo proceso que se produce durante la vulcanización puede dividirse en tres etapas:^{12,15} la *química de los acelerantes*, donde se forman diferentes reacciones entre el azufre, acelerantes y activadores para formar un complejo activo, la *química de entrecruzamiento*, que incluye las reacciones entre el

complejo activo y las cadenas elastoméricas que conducen a la formación de los entrecruzamientos, y la *química de la post vulcanización*, que supone las reacciones que generan el acortamiento de los entrecruzamientos ya formados y la degradación del polímero en el caso de que exista reversión.

Mediante la vulcanización azufre/acelerantes se generan enlaces mono- di- y poli-sulfuros entre las cadenas elastoméricas dependiendo de la proporción de azufre/acelerante, generalmente entre 0.2 y 12. Los sistemas de vulcanización con una alta relación de proporciones azufre/acelerantes, denominados sistemas convencionales, generan enlaces polisulfuros (-C-S_x-C-) entre las cadenas. Por otra parte, se han desarrollado los denominados sistemas eficientes,¹⁶ basados en un menor contenido de azufre y una elevada proporción de acelerantes. Los sistemas eficientes proporcionan entrecruzamientos más cortos (el 80% de los entrecruzamientos son monosulfuros -C-S-C-), mejorando así la resistencia térmica y oxidativa de los compuestos finales, debido a la mejor estabilidad térmica de los mismos. Los sistemas semi-eficientes son intermedios entre los convencionales y eficientes, utilizándose bajas proporciones de azufre y altas de acelerantes o donadores de azufre. Los enlaces creados son de tipo monosulfuro (50%) y poli- y di-sulfuros (50%).

1.2.4.2. Mecanismos de entrecruzamiento: vulcanización por peróxidos

A pesar de la amplia utilización del azufre como agente de vulcanización, existen cauchos que no pueden ser entrecruzados por azufre y acelerantes. Estos son los cauchos denominados saturados, que no poseen dobles enlaces en su estructura. Para ello, se desarrolló por primera vez la vulcanización por peróxidos en 1915, entrecruzándose caucho natural con peróxido de benzoílo¹⁷. 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 NR, SBR o EPDM, como en cauchos saturados como el EPM, siliconas, etc.

La vulcanización por peróxidos en elastómeros derivados de isopreno y butadieno poseen propiedades inferiores que los vulcanizados con azufre y acelerantes. Sin embargo, se recurre a la utilización de peróxidos cuando se requieren aplicaciones a altas temperaturas y con buenas propiedades de fluencia.¹ Los artículos 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 a la oxidación.¹⁸ Esto es debido a la termo-estabilidad de los enlaces C-C, en contraposición con los enlaces C-S o S-S, que presentan una menor energía de enlace.^{2,19} Por el contrario, en cuanto a propiedades de tensión, los compuestos vulcanizados con peróxidos poseen bajas cargas de rotura, resistencia al desgarre y a la abrasión, así como una curva de vulcanización con tiempos de inducción y velocidad de vulcanización casi invariables.

Si bien los principales mecanismos de entrecruzamiento covalente en elastómeros son a través de azufre y acelerantes o peróxidos, también existe la posibilidad de crear enlaces covalentes a través de la aplicación de radiación,¹¹ o a través del empleo de azidas orgánicas.^{20,15}

1.2.4.3. Otros ingredientes en la formulación de artículos de caucho

Aun creada la red elastomérica, por sí solo, el caucho vulcanizado generalmente posee pobres propiedades mecánicas, por lo que se requiere la incorporación de otros ingredientes que refuercen el material, como son las cargas reforzantes. Las cargas son partículas sólidas que habitualmente se añaden en grandes cantidades a los materiales

elastoméricos, con los siguientes propósitos: abaratar el producto, modificar las propiedades físicas reforzando el material y mejorar el procesado. La carga más utilizada industrialmente es el negro de carbono,²¹ como cargas blancas inorgánicas se utilizan la sílice, silicatos o caolines y como orgánicas algunos tipos de resinas.^{22,23,24,25} También pueden utilizarse fibras o nanofibras, así como diferentes nanopartículas (carbonosas, inorgánicas, metálicas, etc.) para reforzar elastómeros.^{26,27,28} Las dos condiciones básicas para el reforzamiento son una alta superficie específica en las cargas, para obtener una elevada superficie de contacto con el caucho, y algún tipo de interacción caucho-carga.^{29,30} Además, el estado de agregación de las cargas afecta notablemente a las propiedades finales del vulcanizado.^{31,32}

Al incorporar negro de carbono a un elastómero, mejoran la carga de rotura y el esfuerzo a una deformación constante, la resistencia al desgarro y abrasión y aumenta la conductividad eléctrica del material. Las cargas inorgánicas se utilizan para sustituir al negro de carbono en aplicaciones de línea blanca, con las desventajas de que se consigue un menor reforzamiento, tienen mayor densidad y forman agregados. Su incorporación y dispersión en la mezcla es más complicada que con el negro de carbono,^{33,34,35} por lo que generalmente se añaden agentes de acoplamiento para aumentar la afinidad con el caucho.^{36,37}

Habitualmente, los compuestos de caucho también suelen incorporar otro tipo de ingredientes como cargas para abaratar el producto (por ejemplo, carbonato cálcico o talco) antidegradantes (antioxidantes o antiozonantes),³⁸ ingredientes que afectan al procesado (plastificantes como aceites, ceras o resinas), peptizantes, facticios, colorantes y pigmentos, espolvantes, retardadores de llama, etc.

Por lo tanto, en una mezcla de caucho pueden introducirse una gran cantidad de ingredientes en su formulación, dependiendo de la aplicación para la que se diseña el artículo final, dónde va a ser colocada la pieza, el color, el importe de la pieza, etc.

1.2.5. Elastómeros termoplásticos

Como se ha visto hasta ahora, la gran mayoría de los cauchos empleados hoy en día poseen entrecruzamientos químicos entre las cadenas elastoméricas, formando así una red tridimensional estable. El carácter covalente de estos enlaces creados a partir de los mecanismos descritos anteriormente hace que la red elastomérica posea un carácter termoestable e irreversible. Es decir, una vez procesado un artículo de caucho, no puede ser reprocesado, ya que por calentamiento los elastómeros convencionales no adoptan un estado viscoso-líquido. La nula posibilidad de reciclar los cauchos convencionales supone un problema económico y medioambiental, lo que llevó a desarrollar los elastómeros termoplásticos para solventar estos inconvenientes.

Los elastómeros termoplásticos (TPEs, de su acrónimo en inglés “Thermoplastic Elastomers”) combinan la procesabilidad de los materiales termoplásticos y el comportamiento elastomérico de los cauchos vulcanizados.^{39,40} Por tanto, los TPEs pueden reciclarse y procesarse en equipos típicamente utilizados para materiales plásticos, como el moldeo por inyección, extrusión o soplado.

El comportamiento elástico en este tipo de elastómeros se obtiene por la presencia de al menos dos fases separadas, de manera que se obtienen redes poliméricas de cadenas flexibles (fase blanda) entrecruzadas por dominios duros. La fase blanda se caracteriza por tener una baja temperatura de transición vítrea (T_g) y está constituida por segmentos elastoméricos con una elevada extensibilidad. La fase rígida consiste en dominios duros de baja extensibilidad con una T_g elevada y/o carácter cristalino (T_m).

Los dominios duros son uniones físicas que a temperatura ambiente actúan como entrecruzamientos. Sin embargo, estos dominios se debilitan cuando el material se calienta por encima de cierta temperatura, de manera que el polímero vuelve a ser moldeable. Así pues, al enfriar de nuevo, el material recristaliza o vitrifica en su fase dura, manteniendo su forma y obteniendo las propiedades elastoméricas debido a los entrecruzamientos físicos. En la Figura 1.4 puede observarse la estructura típica de un TPE, donde ambas fases son termodinámicamente incompatibles entre sí y existe separación de fases.

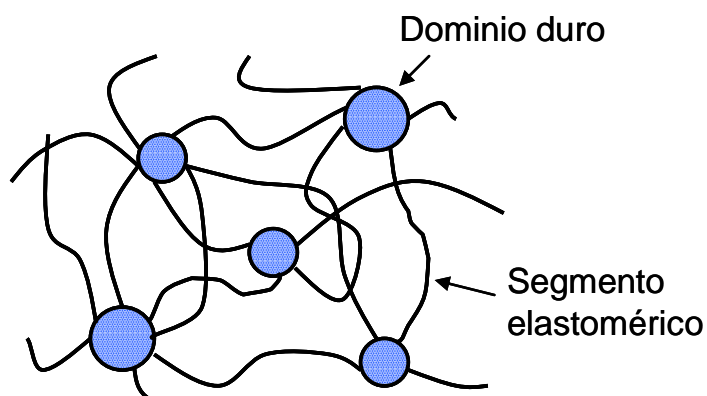


Figura 1.4. TPE con dominios duros y segmentos blandos elásticos

Las propiedades de los TPEs están íntimamente relacionadas con la estructura del material. Es decir, dependiendo de la naturaleza, proporción, tamaño, distribución y separación de las fases implicadas se pueden variar significativamente las propiedades finales del elastómero, lo que conduce a la fabricación de multitud de aplicaciones.

Los elastómeros termoplásticos se dividen fundamentalmente en copolímeros de bloque y mezclas de poliolefinas con elastómeros. No obstante, la formación de una red termolábil y reprocesable en el caso de los elastómeros iónicos,⁴¹ permite incluir este tipo de elastómeros entre los materiales termoplásticos. De esta manera, la clasificación de los elastómeros termoplásticos quedaría tal y como se muestra en la Figura 1.5.⁴²

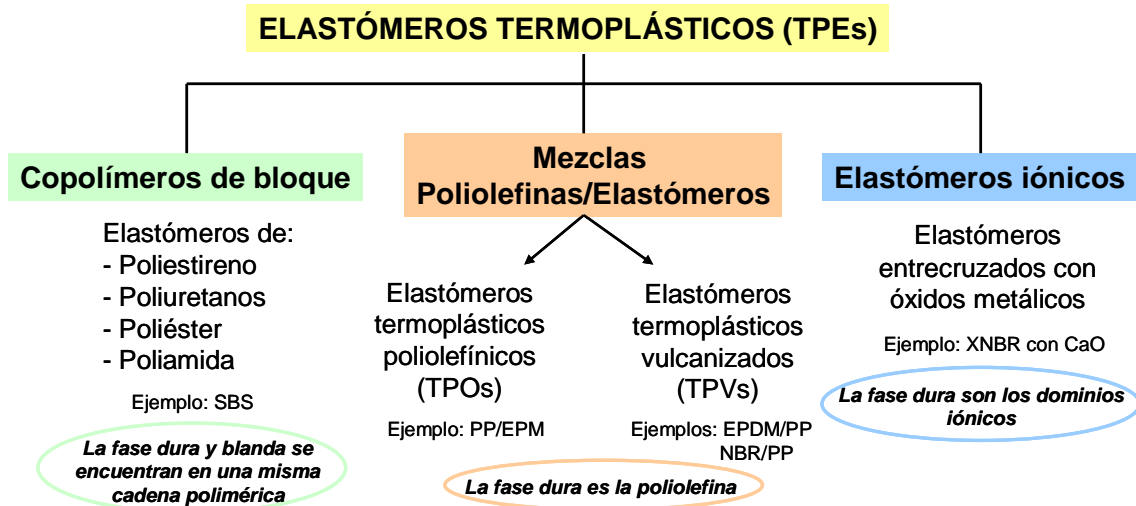


Figura 1.5. Clasificación de los TPEs

1.2.5.1. Copolímeros de bloque

Los copolímeros de bloque son aquellos que presentan estructuras macromoleculares como A-B, A-B-A ó $(A-B)_n$, siendo A y B diferentes monómeros.

1.2.5.1.a. Elastómeros termoplásticos de poliestireno

Los elastómeros de poliestireno son los elastómeros termoplásticos de mayor consumo y constan de bloques de poliestireno unidos por segmentos de cadena flexible, que pueden ser de polibutadieno (SBS), de poliisopreno (SIS) o de etileno-butileno (SEBS). En el caso del SBS,⁴³ es importante controlar el peso molecular de los segmentos para asegurar la separación de fases, obteniendo buenas propiedades físicas y de procesamiento, mientras que la proporción de estireno debe mantenerse por debajo del 30% para que predomine el carácter elástico del butadieno. Las dos fases son incompatibles puesto que el material exhibe dos temperaturas de transición vítrea, la correspondiente al polibutadieno aproximadamente a -63°C y la del poliestireno a unos 97°C . Las principales aplicaciones de los elastómeros de poliestireno son los adhesivos, calzados, modificación de betunes, piezas moldeadas y compatibilización de mezclas.

1.2.5.1.b. *Elastómeros termoplásticos de poliuretano*

Los elastómeros de poliuretano (TPUs) fueron los primeros elastómeros termoplásticos que se comercializaron en los años 50.⁴⁴ Las cadenas poliméricas constan de secuencias duras y blandas, generando una microestructura de dominios que proviene de una separación de fases debido a la diferencia de polaridad e incompatibilidad termodinámica entre ambas.⁴⁵

Tal y como se detalla en la Figura 1.6, el segmento duro se forma a partir de la adición de extendedores de cadena (generalmente glicoles de cadena corta) a diisocianatos, formando grupos uretanos. Como segmentos blandos se utilizan cadenas largas y flexibles de poliéster o poliéter, que interconectan dos segmentos duros.

Los grupos uretano presentan fuertes interacciones entre ellos por su carácter polar, estableciéndose puentes de hidrógeno entre los hidrógenos de los grupos NH y los grupos CO (Figura 1.6.c), por tanto, los segmentos duros tienden a juntarse y ordenarse en dominios. A temperatura ambiente los segmentos blandos están por encima de su T_g y aportan flexibilidad al material, mientras que los segmentos duros se encuentran por debajo de su T_g (o temperatura de fusión si cristalizan) actuando como puntos de entrecruzamiento y como una carga reforzante. Estas dos transiciones definen el intervalo de temperatura de uso del material. Al calentar por encima de la temperatura de transición de los segmentos duros el material se vuelve fluido y se puede procesar.

Una vez enfriado el material vuelven a regenerarse los entrecruzamientos físicos. El grado de segregación de fases y las propiedades finales del TPU depende de la naturaleza de los reactivos, de la relación entre ellos, de las condiciones de reacción y del proceso de fabricación.

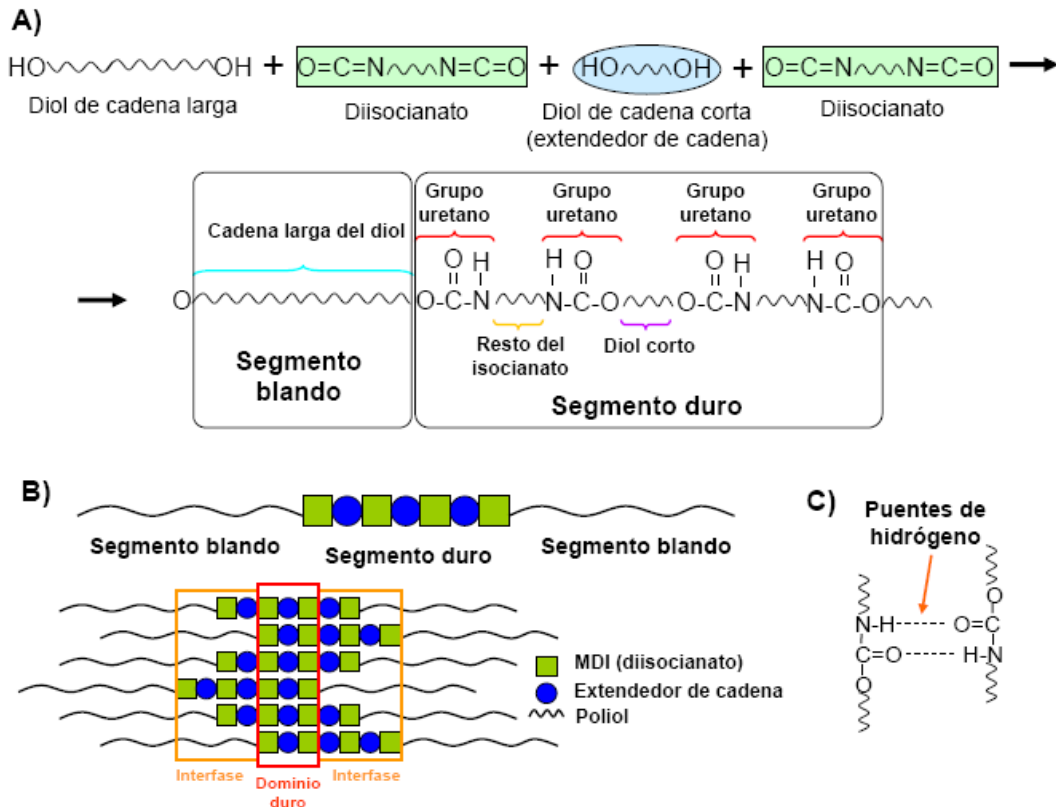


Figura 1.6. A) Reacción de formación de un poliuretano. Los diisocianatos forman grupos uretano con el diol de cadena corta (extendedor de cadena), obteniendo un segmento duro. Por otra parte, se unen a un diol de cadena larga formando el segmento blando. B) Las cadenas de poliuretano se agregan al formarse puentes de hidrógeno entre los segmentos duros. Así, se crean dominios rígidos y partes flexibles en la red. C) Formación de los puentes de hidrógeno entre grupos uretano de los segmentos.

Las principales aplicaciones de los TPU se encuentran en la industria eléctrica y en artículos técnicos moldeados y extruidos, en sustitución de los poliuretanos reticulados, cuando las temperaturas de servicio no son muy elevadas.

1.2.5.1.c. Elastómeros termoplásticos de poliésteres

Los elastómeros termoplásticos de poliésteres constan de una estructura alternante de segmentos blandos, amorfos y fácilmente deformables, a base de politereftalatos de dioles de cadena larga con grupos terminales OH, y segmentos rígidos y cristalinos a base de poliésteres de dioles de cadena corta. Los microcristales presentes en la estructura actúan como puntos de entrecruzamientos que se funden a la temperatura de procesamiento obteniendo un fundido polimérico que tras ser conformado,

mantiene su forma después del enfriamiento debido a la re-cristalización de los segmentos duros. Estos elastómeros presentan una excelente resistencia a la tracción y a la fatiga por flexión, buena resiliencia y resistencia a la abrasión, y mantienen su flexibilidad hasta temperaturas más bajas que los poliuretanos. Además, presentan buena resistencia a aceites y a disolventes hidrocarbonados alifáticos y aromáticos. Su principal campo de aplicación se encuentra en el sector de los adhesivos, aunque también es posible encontrarlos en la fabricación de mangueras hidráulicas, acoplamientos flexibles o correas dentadas de transmisión.

1.2.5.1.d. *Elastómeros termoplásticos de poliamidas*

Los elastómeros termoplásticos basados en poliamidas son copolímeros cuya estructura general es $(AB)_n$ y constan de cadenas regulares lineales de segmentos rígidos de poliamida espaciados por segmentos de poliéter de naturaleza flexible. Estos polímeros pueden ser poliésteres amida (PEAs), poliéteres ester amida (PEEAs), policarbonatos-esteramidas (PCEAs), a partir de poliamidas aromáticas y poliéter-bloque-amida (PEBA), derivado de poliamidas alifáticas. Los termoplásticos de poliamidas se caracterizan por una excelente resistencia y flexibilidad a bajas temperaturas en la ausencia de plastificante, baja densidad, elevada estabilidad dimensional, fácil procesado, buena resistencia química, alta recuperación elástica y buenas propiedades dinámicas. Estas propiedades varían en función de la longitud y la naturaleza de los bloques que configuran su estructura.

Industrialmente, estos elastómeros se aplican en el campo de la carrocería como sustituto del tradicional acero estampado, mediante el procesado de estas piezas por inyección reactiva, por colada o por transferencia de resina. Se emplean también en la fabricación de juguetes y calzado deportivo.

1.2.5.2. Mezclas de poliolefinas con elastómeros

1.2.5.2.a. Elastómeros termoplásticos poliolefínicos (TPOs)

Las mezclas de elastómeros y poliolefinas tienen propiedades propias de los elastómeros pudiendo ser procesados como termoplásticos. Las mezclas más habituales son las de PP/EPM, empleándose en la industria del automóvil, en recubrimiento de cables y en artículos moldeados. Las propiedades finales dependen de la morfología, es decir, de la proporción de cada componente y de la compatibilidad entre ambas.

1.2.5.2.b. Elastómeros termoplásticos poliolefínicos vulcanizados (TPVs)

Los TPVs generalmente son mezclas físicas de un termoplástico como el polipropileno y caucho EPDM, cuya vulcanización es simultánea a la mezcla con la poliolefina, en lo que se denomina como vulcanización dinámica.¹¹

El resultado es una morfología única, que depende de la proporción de cada uno de los componentes, de la interfase creada entre ambos compuestos y de su afinidad termodinámica, que permite a la fase caucho mantener sus características incluso a las temperaturas necesarias para su procesamiento posterior. Durante la vulcanización dinámica, el tamaño de las partículas de caucho se reduce al orden de magnitud de una micra, produciéndose un aumento sustancial tanto en la resistencia a la tracción como en el alargamiento a la rotura del compuesto, respecto de los TPOs análogos.

Las aplicaciones potenciales de estos materiales son muy variadas, teniendo un importante campo en el mundo de la automoción, donde se emplean como cubiertas de mangueras de aire acondicionado o mangueras de combustible, como conectores de vacío, tuberías de emisión o carcasas protectoras. Igualmente, pueden encontrarse en aplicaciones industriales o eléctricas como conectores o tuberías industriales

1.2.5.3. Elastómeros iónicos

Como ya se ha indicado, la formación de una red termolábil y la capacidad de reprocesarse, ha permitido incluir los elastómeros iónicos como elastómeros termoplásticos.

En efecto, un elastómero iónico posee grupos capaces de ionizarse que se encuentran injertados o incorporados en la propia estructura de las cadenas poliméricas (por ejemplo, grupos carboxílicos o sulfónicos) en cantidades menores del 15% del material. Estos grupos son capaces de reaccionar con un catión metálico produciéndose un entrecruzamiento iónico termolábil.⁴¹ Entre estos tipos de materiales se encuentra el caucho nitrílico carboxilado (XNBR), en cuya síntesis se emplea una pequeña cantidad de ácido acrílico o metacrílico como tercer monómero. Los grupos ácidos presentes en el XNBR se neutralizan con iones metálicos como pueden ser Na^+ , Mg^{2+} o Zn^{2+} , proporcionando uniones iónicas que tienden a agregarse debido a la diferencia de polaridad con respecto a las cadenas hidrocarbonadas de la matriz elastomérica. Los agregados iónicos disminuyen la movilidad de los segmentos de cadena adyacentes a estos, por lo que se forman dominios iónicos con caucho inmovilizado en su interior. Si existe en suficiente proporción, este caucho inmovilizado posee su propia transición térmica, denominada transición iónica, por encima de la cual las cadenas elastoméricas se encuentran en estado “gomoso”. Los dominios iónicos actúan como entrecruzamientos que proporcionan la elasticidad al material, mientras que el caucho atrapado ejerce una función similar a las cargas reforzantes, lo que explica el excelente comportamiento a tracción de estos cauchos a temperatura ambiente.

A elevada temperatura (por encima de la transición iónica), el caucho atrapado posee una mayor movilidad y los enlaces iónicos aumentan su dinámica, lo que permite a la cadena elastomérica ir “saltando” de un enlace iónico a otro. Por tanto, los cauchos

iónicos son reprocesables al aumentar la temperatura. Al enfriar el material, la movilidad se reduce y los enlaces iónicos vuelven a reorganizarse, formando los dominios iónicos rígidos para “adaptarse” a la nueva forma y dando lugar a una estructura estable.

Las principales aplicaciones de los elastómeros iónicos son suelas de zapato, adhesivos, mangueras de jardín, filmes para empaquetamiento y sellado en caliente, boyas, etc, debido a la excelente resistencia a la abrasión y propiedades de adhesión.

En esta Memoria, se ha dedicado un capítulo específico a los elastómeros iónicos (capítulo 4), donde se estudia en profundidad la estructura, dinámica y propiedades de estos complejos materiales, reflejando la evolución los mismos en función de la proporción del óxido metálico añadido a la matriz elastomérica y la temperatura aplicada.

1.2.6. Elastómeros mixtos

Con el término “elastómero mixto” se hace referencia a un material elastomérico en el que se combinan entrecruzamientos iónicos y covalentes en una misma matriz.

A pesar de las ventajas que presentan los elastómeros termoplásticos, su principal problema es la pérdida de propiedades con el aumento de temperatura, lo que reduce la posibilidad de utilizar estos materiales en numerosas aplicaciones. Por tanto, en esta tesis doctoral se propone como uno de los objetivos la elaboración de elastómeros que combinen una estructura estable con la temperatura, con el fin de mejorar las propiedades a altas temperaturas, pero manteniendo una estructura termolábil que permita reprocesar el material.

En concreto, en esta Memoria se ha dedicado un capítulo completo a los elastómeros mixtos (capítulo 5), combinando una red elastomérica iónica, de carácter

termoplástico, con entrecruzamientos covalentes permanentes. Esto se realizará incorporando pequeñas cantidades de uno de los agentes entrecruzantes utilizados en la vulcanización convencional (en concreto, peróxidos orgánicos) al caucho iónico vulcanizado con óxidos metálicos.

1.2.7. Elastómeros con memoria de forma

Los polímeros con memoria de forma son materiales que pueden deformarse fijando una forma temporal estable hasta que, a través de la aplicación de un estímulo externo, el material es capaz de recuperar su forma original. Cuando el estímulo externo es un cambio en la temperatura, se trata de un efecto de memoria de forma activado térmicamente. Para ello, es imprescindible que exista una red polimérica (independientemente de su naturaleza) capaz de “memorizar” la forma original y una transición térmica reversible (caracterizada por una temperatura de transición, T_{trans}) que sea capaz de fijar la forma temporal (Figura 1.7).

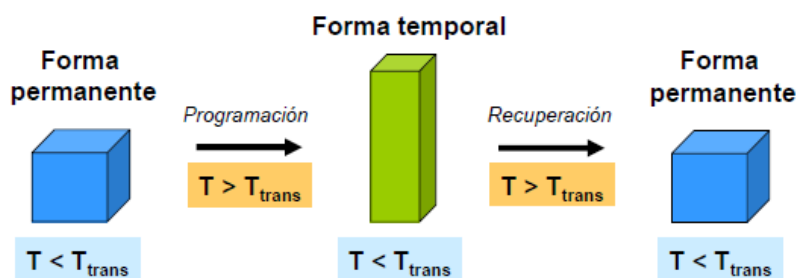


Figura 1.7. Esquema de un material con memoria de forma con los dos pasos fundamentales, la programación y la recuperación.

Hasta la actualidad se han desarrollado elastómeros con memoria de forma, generalmente poliuretanos, basados en dos transiciones térmicas, que definen la forma permanente y temporal de un polímero con memoria de forma. Las dos transiciones involucradas pueden ser transiciones vítreas (T_g) o procesos de cristalización/fusión (T_c) combinadas de diferente manera, de tal forma que una de ellas sea responsable de la

existencia de una red permanente, y la otra transición sea la responsable de la reversibilidad de la forma temporal.

La combinación de propiedades y excelente respuesta térmica de los elastómeros mixtos, en los que se forman enlaces permanentes y termolábiles en un mismo elastómero, hace posible desarrollar el efecto de memoria de forma en estos cauchos. Por tanto, se utilizará una red iónica reversible como la responsable de la fijación de la forma temporal y la inclusión de enlaces covalentes para recuperar la forma original.

En esta Memoria, se dedica un capítulo a los elastómeros con memoria de forma (capítulo 6), donde se estudiará en profundidad este efecto obtenido con diferentes elastómeros mixtos.

1.3. Objetivos generales

La Memoria se divide fundamentalmente en cuatro capítulos: elastómeros covalentes, elastómeros iónicos, elastómeros mixtos y elastómeros con memoria de forma. A lo largo de estos capítulos se irán desarrollando los siguientes objetivos:

- Estudio de la formación de entrecruzamientos covalentes en la matriz elastomérica XNBR mediante la utilización de diferentes cantidades de peróxido de dicumilo (DCP) como agente entrecruzante. Análisis de la estructura de red generada y la dinámica de estos compuestos, en relación con las propiedades finales. Estos objetivos se desarrollarán en el **capítulo 3**.
- Estudio del entrecruzamiento del caucho XNBR con distintas proporciones de óxido de magnesio (MgO) en la formación de elastómeros iónicos. Influencia de la temperatura y del contenido del óxido metálico en la estructura y dinámica segmental de la red iónica, así como la relación con sus correspondientes propiedades macroscópicas. Estos objetivos se analizarán en el **capítulo 4**.

- Desarrollo de diferentes elastómeros mixtos a través de la incorporación de diferentes proporciones de peróxido de dicumilo a una red iónica, de tal manera que se formen enlaces iónicos y covalentes en una misma matriz de caucho. Influencia de la inclusión de los enlaces covalentes en la estructura y dinámica molecular de la red iónica y su efecto sobre las propiedades del material, en comparación con las redes iónicas y covalentes. Estos compuestos se estudiarán en el **capítulo 5**.
- Empleo de diferentes elastómeros mixtos para el desarrollo de nuevos elastómeros con memoria de forma, cuya transición térmica reversible será la transición iónica. Por tanto, la red iónica será la responsable de la fijación de la forma temporal y los enlaces covalentes los principales responsables de la recuperación de la forma original. Relación del efecto de memoria de forma en diferentes redes mixtas con la estructura y dinámica de los elastómeros y análisis de la influencia de diferentes parámetros (temperatura, velocidad de calentamiento y enfriamiento y deformación) para optimizar los ciclos de memoria de forma de estos materiales.
- Investigación del efecto de memoria de temperatura en estos materiales, un novedoso concepto dentro del ámbito de los polímeros con memoria de forma. Estos últimos objetivos se desarrollarán en profundidad en el **capítulo 6**.

Para la realización de la tesis se han utilizado numerosas técnicas de caracterización, detalladas en el **capítulo 2**, con las que se ha estudiado la estructura y dinámica de las redes elastoméricas, así como las propiedades macroscópicas de los materiales. En este sentido, es importante mencionar que se han utilizado novedosas metodologías en el ámbito de la espectroscopía de resonancia magnética nuclear para el análisis de la microestructura de los cauchos iónicos y mixtos.

1.4. Bibliografía

1. Royo, J., *Manual de Tecnología del Caucho*. 2ª Edición ed.; Consorcio Nacional de Industriales del Caucho.
2. Brydson, J. A., *Rubber chemistry*. Applied Science Publishers: London, 1978.
3. Alliger, G. S.; Sjothun, I. J., *Vulcanization of Elastomers*. Reinhaold Publishing Corporation: New York, USA, 1964.
4. Eirich, F. R., *Science and Technology of Rubber*. Academic Press, Inc.: New York, USA, 1978.
5. Treloar, L. R. G., *The Physics of Rubber Elasticity*. 2ª Edición ed.; Oxford University Press: Londres y Nueva York, 1958.
6. Strobl, G., *The Physics of Polymers*. Springer: 1997.
7. Blow, C. M.; Hepburn, C., *Rubber Technology and Manufacture*. 2ª Edición ed.; Butterworth Scientific: 1982.
8. Rodríguez, A.; Marcos Fernández, A., *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos. Volumen II. Cap. 20*. Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC): Madrid, 2004.
9. Coleman, M. M.; Shelton, J. R.; Koenig, J. L., *Ind. Eng. Chem. Product Res. Dev.* **1974**, *13*, 154-165.
10. Krejsa, M. R.; Koenig, J. L., *Rubber Chemistry and Technology* **1993**, *66*, 376-410.
11. Akiba, M.; Hashim, A. S., *Progress in Polymer Science* **1997**, *22*, 475-521.
12. Heideman, G.; Datta, R. N.; Noodermeer, J. W. M., *Rubber Chemistry and Technology* **2004**, *77*, 512-541.
13. Manik, S. P.; Banerjee, S., *Rubber Chemistry and Technology* **1970**, *43*, 1311-1326.
14. Ghosh, P.; Katare, S.; Patkar, P.; Caruthers, J. M.; Venkatasumbramanian, V., *Rubber Chemistry and Technology* **2003**, *76*, 592-693.
15. Posadas, P. Vulcanización de Cauchos Insaturados con Azufre. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de CC. Químicas, 2010.
16. González, L.; Rodríguez, A.; Valentín, J. L.; Marcos-Fernández, A.; Posadas, P., *Revista del Caucho* **Enero - Febrero 2006**, *501*, 20-27.
17. Ostromislenskii, I. I., *Journal of Russian Physical Chemistry Society* **1915**, *47*, 1885.
18. Dluzneski, P. R., *Rubber Chemistry and Technology* **2001**, *74* (3), 451-492.

19. Ahmed, S.; Basfar, A. A.; Aziz, M. M. A., *Polymer Degradation and Stability* **2000**, 67 (2), 319-323.
20. de Benito, J. L.; Ibarra, L.; González, L., *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **1990**, 43, 146 y 697.
21. Donnet, J. B.; Bansal, R. C.; Wang, M. J., *Carbon Black*. New York, 1993.
22. Voet, A., *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews* **1980**, 15 (1), 327-373.
23. Donnet, J. B., *Rubber chemistry and technology* **1998**, 71 (3), 323-341.
24. Bokobza, L.; Rapoport, O., *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 85 (11), 2301-2316.
25. Heinrich, G.; Klüppel, M., *Advances in Polymer Science* **2002**, 160, 1-44.
26. Das, A.; Stöckelhuber, K. W.; Jurk, R.; Saphiannikova, M.; Fritzsche, J.; Lorenz, H.; Klüppel, M.; Heinrich, G., *Polymer* **2008**, 49 (24), 5276-5283.
27. Arroyo, M.; López-Manchado, M. A.; Herrero, B., *Polymer* **2003**, 44 (8), 2447-2453.
28. Maiti, M.; Bhattacharya, M.; Bhowmick, A. K., *Rubber chemistry and technology* **2008**, 81 (3), 384-469.
29. Fröhlich, J., *Composites. Part A, Applied science and manufacturing* **2005**, 36 (4), 449-460.
30. Wang, M. J., *Rubber chemistry and technology* **1998**, 71 (3), 520-589.
31. Payne, A. R., *Rubber chemistry and technology* **1971**, 44 (2), 440-478.
32. Zhu, Z.; Thompson, T.; Wang, S. Q.; Von Meerwall, E. D.; Halasa, A., *Macromolecules* **2005**, 38 (21), 8816-8824.
33. Voet, A.; Morawski, J. C.; Donnet, J. B., *Rubber chemistry and technology* **1977**, 50 (2), 342-355.
34. Gauthier, C.; Reynaud, E.; Vassoille, R.; Ladouce-Stelandre, L., *Polymer* **2004**, 45 (8), 2761-2771.
35. Klüppel, M.; Schuster, R. H.; Heinrich, G., *Rubber chemistry and technology* **1997**, 70 (2), 243-255.
36. Luginsland, H. D.; Fröhlich, J.; Wehmeier, A., *Rubber chemistry and technology* **2002**, 75 (4), 563-579.
37. Mittal, K. L., *Silanes and other Coupling Agents*. VSP: Utrecht, 1992.
38. Datta, R. N.; Huntink, N. M.; Datta, S.; Talma, A. G., *Rubber chemistry and technology* **2007**, 80 (3), 436-480.

39. Legge, N. R.; Holden, G.; Schroeder, H. E., *Thermoplastic elastomers: a comprehensive review*. Hanser: Munich, 1987.
40. Holden, G.; Kricheldorf, H. R.; Quirk, R. P., *Thermoplastic Elastomers*. 3ª Edición ed.; Hanser: Munich, 2004.
41. Alzórriz Bravo, M. C. Preparación y Estudio de Elastómeros Iónicos. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de CC. Químicas, 2005.
42. Mora-Barrantes, I.; Valentín, J. L.; Posadas, P.; Ibarra, L.; Rodríguez, A.; González, L., *Revista de Plásticos Modernos* **2009**, N° 631, 61-66.
43. Keller, A.; Pedemonte, E.; Willmouth, F. M., *Nature* **1970**, 225 (5232), 538-539.
44. Petrovic, Z. S.; Ferguson, J., *Progress of Polymer Science* **1991**, 16, 695-836.
45. Hepburn, C., *Polyurethane elastomers*. Elsevier Science Publishers: London and New York, 1992.

2.

**MATERIALES
Y TÉCNICAS**

2.1 Presentación del capítulo

En este capítulo se concretarán los materiales utilizados en esta memoria, la preparación de las muestras y su posterior vulcanización. Asimismo, se describirán las diferentes técnicas que se han utilizado a lo largo de la memoria para caracterizar los materiales, con una breve explicación teórica de los fundamentos de cada técnica y la correspondiente especificación de los equipos y condiciones de los ensayos realizados.

2.2 Materiales utilizados

La matriz elastomérica que se utiliza en esta Memoria es un caucho comercial butadieno-acrilonitrilo carboxilado (XNBR) cuyo nombre comercial es Krynac X 740, suministrado por Lanxess Elastomers SAS (Alemania). Según la información facilitada por el suministrador, este elastómero es un ter-polímero y posee en su estructura (Figura 2.1) dobles enlaces, una proporción del 27% en peso de grupos acrilonitrilos (-CN) y un 7% en peso de grupos carboxílicos (-COOH). La estructura química de este caucho hace posible la formación de entrecruzamientos covalentes a través de azufre y acelerantes o peróxidos orgánicos y la formación de interacciones iónicas cuando se añaden sales metálicas a su formulación.

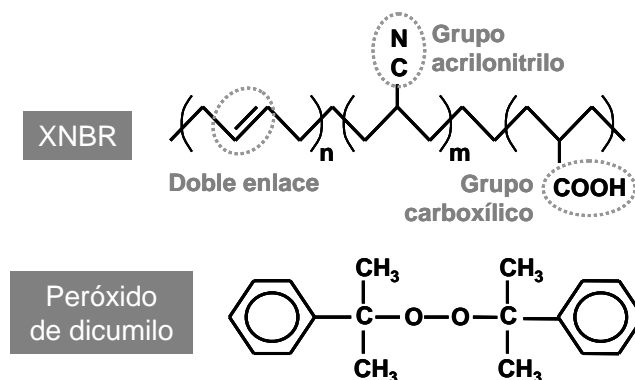


Figura 2.1. Estructura química del XNBR y peróxido de dicumilo.

La formación de entrecruzamientos covalentes en la matriz elastomérica se ha realizado utilizando peróxido de dicumilo (DCP) como agente entrecruzante,

proporcionado por Aldrich. Por otra parte, el caucho XNBR se entrecruza con diferentes proporciones de óxido de magnesio (MgO), proporcionado por Akrochem con nombre comercial Elastomag 170 Special, para formar redes elastoméricas iónicas. Todas las mezclas llevan incorporada una cantidad constante de ácido esteárico, proporcionado por Aldrich, tal y como se realizó en trabajos anteriores.¹

Las formulaciones empleadas se especificarán en los capítulos correspondientes. Los ingredientes se expresan siempre en “pcc”, partes de compuesto por cien partes de caucho.

2.2.1. Preparación de las mezclas

El proceso de mezclado se ha realizado en un mezclador de cilindros de diámetro 15 cm y longitud 30 cm con una relación de fricción de 1:1.15. Los rodillos se mantuvieron fríos durante el mezclado gracias a un sistema de enfriamiento con agua por el interior de los mismos. De este modo, el proceso de prevulcanización se ve reducido, puesto que el aumento de temperatura durante el proceso de mezclado puede iniciar la creación de entrecruzamientos.

Las mezclas crudas fueron almacenadas en un congelador para, igualmente, evitar una posible reacción de prevulcanización.

2.2.2. Curvas de vulcanización

Transcurridas 24 horas desde el mezclado de las muestras crudas, se obtuvieron las curvas de vulcanización en un reómetro de disco oscilante capaz de analizar diferentes procesos de curado o vulcanización del caucho. El modelo utilizado es un Rubber Process Analyzer RPA 2000 (Alpha Technologies), mostrado en la Figura 2.2. La reometría se realizó con una deformación de 6.98% y una frecuencia de oscilación

de 1.667 Hz. Para ello, se incorpora una cantidad de aproximadamente 4 gramos de mezcla cruda en el reómetro y se determina el aumento de la componente elástica del par de fuerzas en función del tiempo hasta alcanzar un plateau en la curva de vulcanización. En todas las muestras, la temperatura de vulcanización fue 160°C.

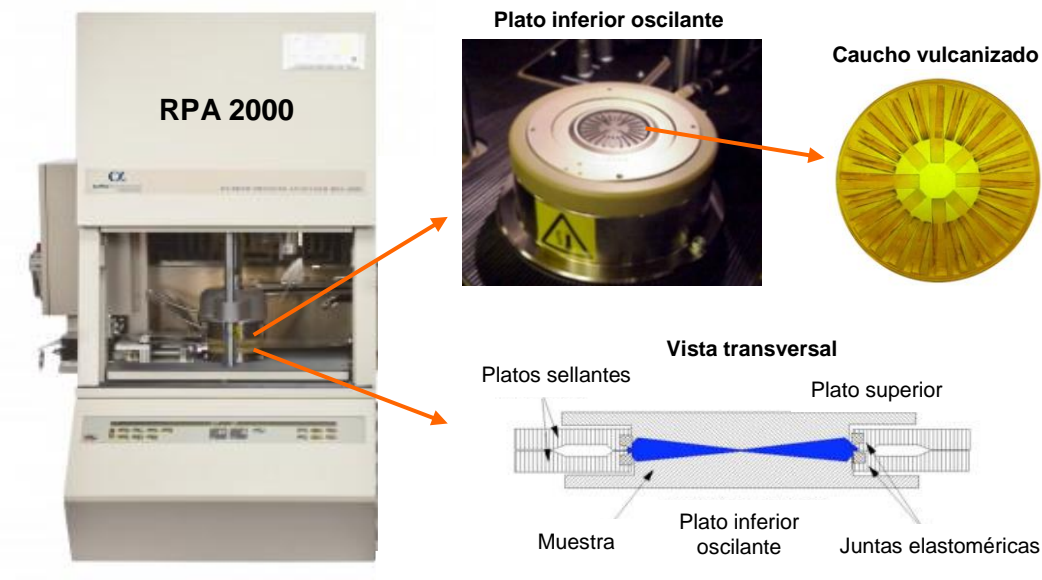


Figura 2.2. Reómetro Rubber Process Analyzer (RPA). En la figura se muestra el plato inferior oscilante, que posee unas hendiduras para posibilitar la aplicación de la fuerza de cizalla y que la muestra no resbale. El volumen de la cavidad donde se introduce el caucho es conocido y constante. Finalmente se muestra un rodete de caucho vulcanizado, con la forma de los platos.

El sistema permite la separación del par de fuerzas (S^*) en dos componentes: elástica (S') y viscosa (S''). Se toma como curva de vulcanización la representación gráfica de S' en función del tiempo. Las unidades para expresar el par de fuerzas son $N \cdot m$, aunque suelen utilizarse en $dN \cdot m$, para reflejar valores enteros del par de fuerzas.

Las curvas obtenidas de ambas componentes del par de fuerzas se representarán normalizadas. Esto implica que se resta el valor mínimo de la componente elástica del par de fuerzas en cada curva de S' y el valor mínimo de la componente viscosa del par de fuerzas en las curvas de S'' , para comparar diferentes muestras en una misma gráfica.

Para calcular el tiempo de vulcanización óptimo, previamente se obtiene el porcentaje de conversión de la curva de vulcanización:

$$\% \text{ conversión} = \frac{S' - S'_{\min}}{S'_{\max} - S'_{\min}} \quad [2.1]$$

Siendo S' la componente elástica del par de fuerzas en cada momento, S'_{\min} el valor mínimo de la componente elástica del par de fuerzas y S'_{\max} el valor máximo de la componente elástica del par de fuerzas, de la curva de vulcanización sin normalizar.

Una vez calculada la conversión se toma el valor del tiempo a una determinada conversión como el tiempo óptimo de vulcanización, por lo general al 90, 95 o 97%.

2.2.3. Vulcanización de las muestras

Todas las mezclas crudas se vulcanizaron en una prensa hidráulica, calentada por resistencias eléctricas a 160°C. Los tiempos de vulcanización en las muestras covalentes se determinaron a partir de los valores t_{99} , tiempo correspondiente al 99% de conversión obtenido a partir de las curvas de vulcanización. Sin embargo, las muestras con enlaces iónicos se vulcanizaron un tiempo fijo de 120 minutos, puesto que no se alcanza un plateau constante. La razón principal de utilizar en las muestras covalentes el t_{99} en vez de t_{97} o t_{90} , más empleados en el ámbito de la ciencia y tecnología del caucho, es la de utilizar el tiempo más largo posible, puesto que en muestras con un componente iónico los tiempos que se utilizaron son más largos.

Se prepararon diferentes probetas de ensayo mediante moldeo por compresión en una prensa Gumix, desgasificando tres veces, con una presión en la línea de 200 bares, utilizando moldes de acero preparados para la fabricación de muestras normalizadas.

2.3. Técnicas de caracterización

2.3.1. Espectroscopía infrarroja (FTIR-ATR)

La espectroscopía infrarroja (IR) es una técnica en la que se analizan las vibraciones moleculares a través de las absorciones 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 IR se encuentra en el mismo rango de frecuencias que la molécula en vibración. Por tanto, al irradiar una molécula con luz IR, 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 un ordenador la analiza determinando qué frecuencias se han absorbido. La forma de la absorción IR 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 IR medio ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$) y con espectrómetros de transformada de Fourier, los cuales permiten la obtención de un espectro IR 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 IR incide sobre un bloque trapezoidal de un material de alto índice de refracción, el cual refleja el rayo provocando que éste penetre unas pocas micras en la muestra antes de dirigirse hacia el

detector. 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 IR 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 espectrómetro FTIR Perkin Elmer, modelo Spectrum One, utilizando la técnica ATR con un bloque de diamante como elemento interno de reflectancia. La velocidad de barrido fue de 4 cm/s con una resolución de 4 cm^{-1} , siendo el espectro final el promedio de cuatro barridos. En todos los casos se efectuó la sustracción de la línea base antes de normalizar los espectros.

2.3.2. 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 entre una muestra y otra de referencia inerte en función de la temperatura, cuando ambas se someten a un calentamiento o enfriamiento, generalmente a velocidad constante. Esta técnica permite estudiar fenómenos exotérmicos y endotérmicos en polímeros y es capaz de diferenciar algunas de las transiciones térmicas más importantes, como una transición vítrea, una cristalización o una fusión. Sin embargo, en algunos casos, esta técnica no es capaz de diferenciar transiciones térmicas muy anchas, como en el caso de una transición iónica.

La transición vítrea de un polímero se observa como un cambio en la pendiente del flujo de calor en un barrido de temperaturas (Figura 2.3). La temperatura de transición vítrea se determina como el punto medio entre las dos pendientes.

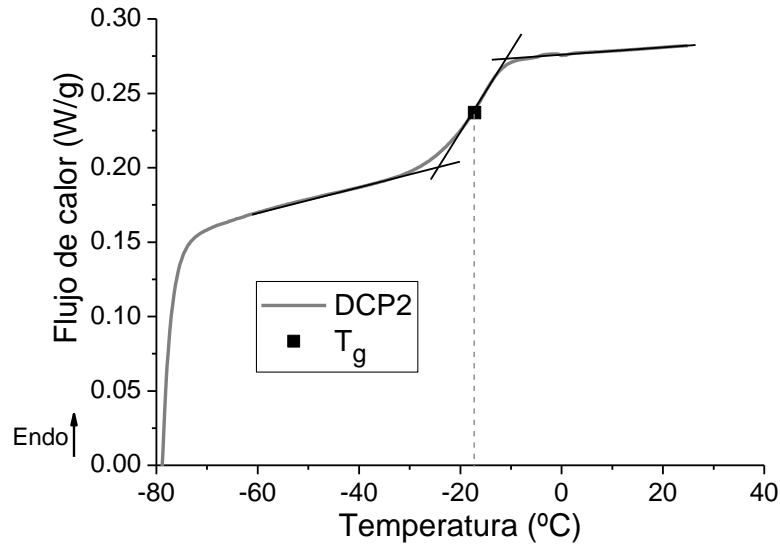


Figura 2.3. Flujo de calor respecto a la temperatura obtenido a partir de un ensayo de calorimetría diferencial de barrido (DSC) en una de las muestras covalentes (DCP2).

Los ensayos de DSC se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido Mettler Toledo modelo DSC822e, empleando nitrógeno como gas de purga, a un caudal de 20 ml/min. La calibración de la temperatura y del flujo de calor se llevó a cabo mediante muestras estándar de Indio y Zinc. La masa de las muestras ensayadas fue aproximadamente de 20 mg. Las muestras se midieron desde -100°C hasta 100°C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

2.3.3. Curvas reométricas

La reología abarca el estudio de la deformación y flujo de la materia. A partir de diversos ensayos de reología se puede obtener información de diferentes procesos que tienen lugar en el material. El aparato que se ha utilizado de nuevo ha sido el Rubber Process Analyzer RPA 2000 (Alpha Technologies), que permite modificar tanto la temperatura del ensayo, como la deformación aplicada o la frecuencia de oscilación.

Por una parte, se han realizado medidas del par de fuerzas elástico a diferentes temperaturas, realizando “escalones” o rangos de temperatura en las muestras elastoméricas. El procedimiento consiste en que, tras el periodo correspondiente al

proceso de vulcanización a 160°C, la muestra se enfría hasta 50°C en el interior del reómetro durante 10 minutos en reposo y posteriormente, se aplica de nuevo una fuerza oscilante con una deformación de 6.98% y una frecuencia de oscilación de 1.667 Hz durante 15 minutos. A continuación, se va calentando el material de manera discontinua desde 50°C hasta 160°C, manteniendo el mismo procedimiento experimental.

Por otra parte, se realizaron curvas maestras en las que se registró la componente elástica del módulo de cizalla (G') en función de la frecuencia de oscilación. Para ello, una vez transcurrido el tiempo de vulcanización de la muestra a 160°C, se enfría la muestra en reposo hasta 40°C durante 20 minutos y a continuación, se obtiene la componente elástica del módulo de cizalla, G' , como respuesta a una fuerza aplicada de amplitud 0.98% (que se encuentra dentro del régimen lineal de deformaciones) y a diferentes frecuencias equi-espaciadas en escala logarítmica (desde 0.002 hasta 33.33 Hz). A continuación se calienta en reposo hasta 80°C durante 10 minutos y se vuelve a medir el módulo en las mismas frecuencias. Así, se va calentando y registrando el módulo a temperaturas superiores (120, 160, 200 and 230°C) en los mismos valores de frecuencia.

Los valores obtenidos de la componente elástica del módulo de cizalla a las diferentes temperaturas se corrigen con una temperatura de referencia, que en este caso será 40°C (en grados Kelvin, 313.15 K), a partir de la siguiente relación:

$$G'_{\text{corregido}} = \frac{G' \cdot 313.15 K}{T(K)} \quad [2.2]$$

Finalmente, utilizando el principio de superposición², se obtiene una curva combinada de la componente elástica del módulo de cizalla (G') frente a la frecuencia.

2.3.4. Propiedades dinámicas

Los cauchos son materiales viscoelásticos, es decir, su respuesta a esfuerzos dinámicos tiene una componente elástica y otra viscosa. Cuando se les suministra energía, parte de la misma es devuelta (componente elástica) y el resto se disipa en forma de calor (componente viscosa) en el interior del material.

Por tanto, cuando se somete a un caucho a una deformación sinusoidal en tracción, ε , a una frecuencia angular, ω :

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \sin(\omega t) \quad [2.3]$$

Resultará una tensión sinusoidal σ con un desfase respecto de la deformación:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad [2.4]$$

Donde t es el tiempo, δ es el ángulo de desfase entre la tensión y la deformación, mientras que ε_0 y σ_0 definen la amplitud máxima de deformación y tensión, respectivamente, tal y como se muestra en la Figura 2.4.

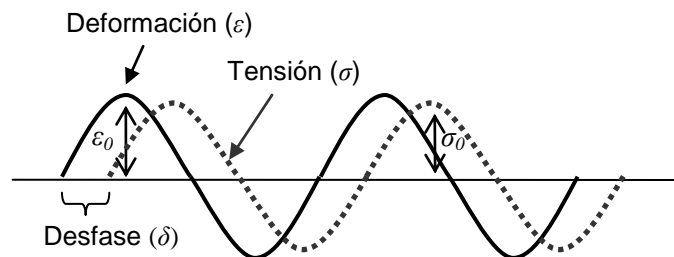


Figura 2.4. Aplicación de una deformación sinusoidal y la respuesta desfasada de la tensión correspondiente en un material viscoelástico, como es el caucho.

La tensión se expresa mediante dos componentes, una real y una imaginaria, que se encuentran una en fase y otra fuera de fase, respecto de la deformación:

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t) \cos \delta + \sigma_0 \cos(\omega t) \sin \delta \quad [2.5]$$

Por otra parte, si se define un módulo complejo, E^* , con dos componentes, una de almacenamiento o módulo elástico, E' , en fase con la deformación, y otra

componente viscosa o módulo de pérdidas, E'' , desfasada 90° respecto de la deformación:

$$E' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \cos \delta \quad [2.6]$$

$$E'' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \sin \delta \quad [2.7]$$

Se puede expresar la tensión en función de las componentes del módulo:

$$\sigma = \varepsilon_0 E' \sin(\omega t) + \varepsilon_0 E'' \cos(\omega t) \quad [2.8]$$

Finalmente, la relación de ambos módulos proporciona el ángulo de desfase a través de su tangente, también llamada tangente de pérdidas o factor de pérdidas:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad [2.9]$$

La adquisición de la tangente de pérdidas a lo largo de un rango de temperaturas se utiliza para evaluar diferentes transiciones térmicas en polímeros.

Por una parte, en los elastómeros covalentes e iónicos, se utilizó un analizador térmico dinamo-mecánico, modelo Rheometric Scientific DMTA V en el laboratorio del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (ICTP) de Madrid, siguiendo la norma UNE-EN ISO 6721-1:2012, en modo de tensión, con una deformación oscilatoria a una frecuencia de 1 Hz. La temperatura se varió desde -80°C a 200°C con una velocidad de calentamiento de $1.5^\circ\text{C}/\text{min}$. Las muestras fueron cortadas en probetas rectangulares de dimensiones aproximadas de $30 \times 6 \times 2$ mm.

En segundo lugar, en las muestras mixtas, se utilizó un analizador dinamo-mecánico modelo TA Q800 (TA Instruments, Inc.) en el laboratorio del Instituto de Biomateriales de Siracusa (SBI), de la Universidad de Siracusa, en EEUU, en modo tensión, con una deformación oscilatoria de amplitud $15 \mu\text{m}$ y una frecuencia de 1 Hz (ver Figura 2.14). La temperatura se varió desde -70°C a 200°C a una velocidad de

calentamiento de 2°C/min. Las probetas utilizadas en este caso fueron de tipo halterio, con 1 mm de espesor, según la norma ASTM D638.

En los experimentos llevados a cabo con muestras con interacciones iónicas se sustrajo la línea base en la tangente de pérdidas a partir de una función polinómica (Figura 2.5), para poder determinar con mayor claridad la transición iónica.³

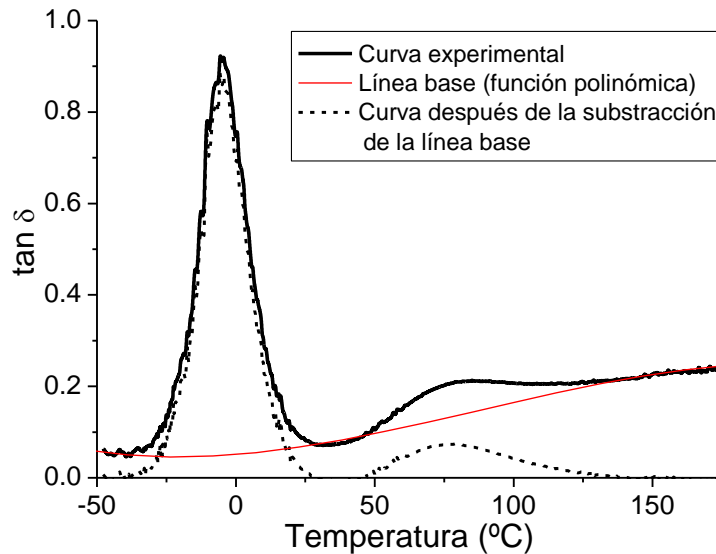


Figura 2.5. Variación del factor de pérdidas ($\tan \delta$) con la temperatura de una de las muestras iónicas (MgO_4) con una frecuencia de oscilación de 1 Hz, antes y después de la substracción de la línea base a partir de una función polinómica.

2.3.5. Propiedades físicas

Las propiedades físicas de las muestras elastoméricas se obtuvieron a través de diferentes ensayos sobre probetas previamente vulcanizadas. En la Figura 2.6 se muestran varios equipos que se han utilizado en estos experimentos.

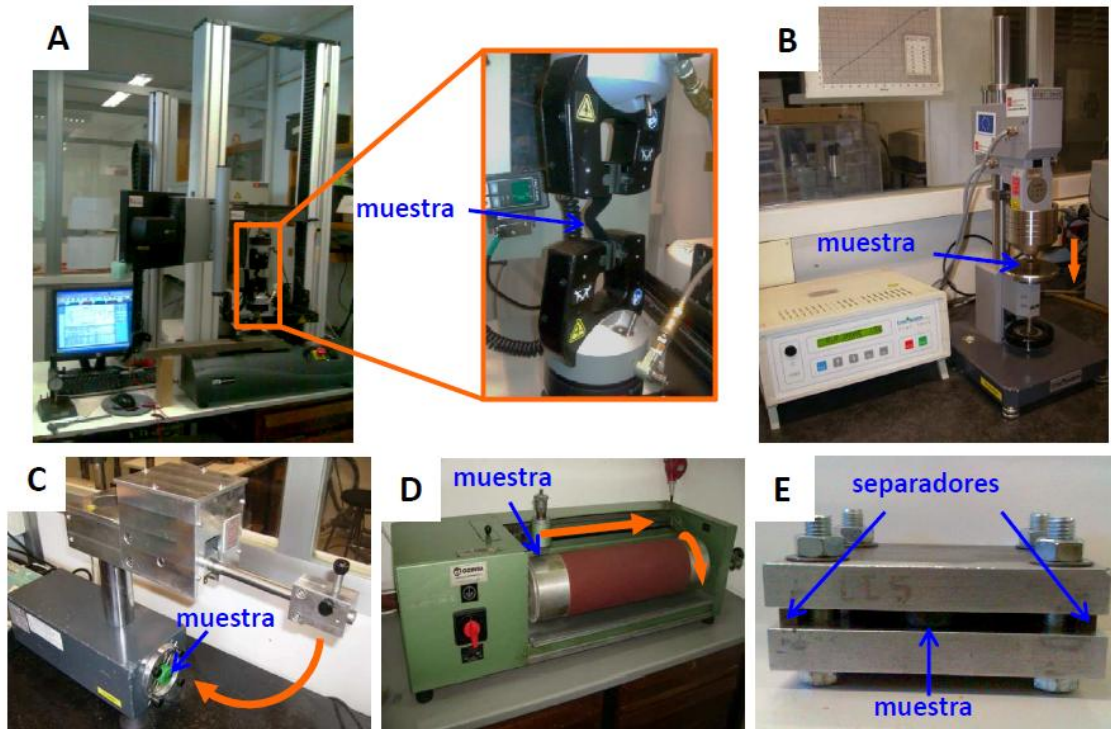


Figura 2.6. Equipos donde se realizaron los ensayos para obtener las propiedades físicas del material: (a) Instron, equipo utilizado en los experimentos de tracción y desgarro (en la figura se observa una probeta de desgarro angular entre las mordazas), (b) durómetro Bareiss, utilizado para obtener la dureza Shore A del material, (c) péndulo de resiliencia, (d) abrasímetro y (e) placas utilizadas para el ensayo de deformación remanente en compresión.

2.3.5.1. Propiedades de Tracción

Un ensayo de tracción consiste en estirar a velocidad constante una probeta de ensayo normalizada hasta su rotura, registrando la fuerza ejercida sobre la probeta durante el ensayo y los alargamientos resultantes.

Los ensayos de tracción se realizaron en un Instron modelo 3366, equipado con una videocámara que registra la deformación real aplicada (Figura 2.6.a). Se han utilizado probetas halterio tipo 2 de espesor aproximado de 2 mm, cuya longitud de ensayo es de 20 ± 0.5 mm y con una anchura en la sección estrecha de la probeta de 2.0 ± 0.2 mm, de acuerdo con la norma UNE-ISO 37:2011. La velocidad de deformación es de 500 mm/min de manera constante hasta la rotura de la probeta. Para cada muestra se ensayan cinco probetas, a temperatura ambiente.

A partir de la curva de tensión – deformación (Figura 2.7) se obtienen diferentes magnitudes.

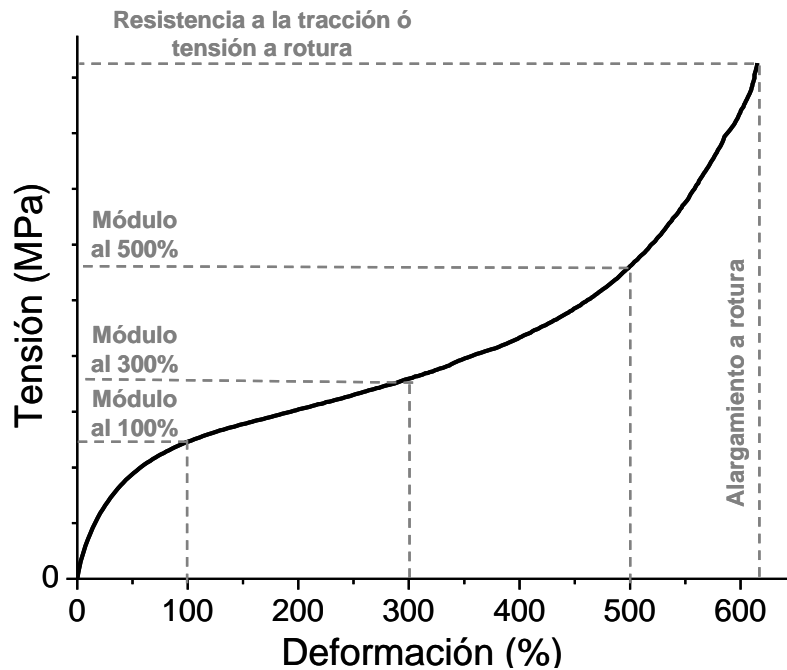


Figura 2.7. Curva de tensión – deformación de una muestra típica elastomérica donde se definen las principales magnitudes de la misma.

El esfuerzo o tensión de tracción es la fuerza necesaria para deformar la probeta. Este valor se calcula como la fuerza aplicada por unidad de superficie de la sección transversal original en la sección estrecha de la probeta y se expresa en MPa. En las curvas de tracción de materiales elastoméricos no es posible medir el módulo de Young como en otros materiales, puesto que la relación esfuerzo – deformación no sigue una relación lineal y por tanto, no se sigue la ley de Hooke. Lo habitual es mencionar el esfuerzo o tensión en determinados porcentajes de deformación longitudinal, como el esfuerzo o tensión al 100%, 300% y 500% de alargamiento de la longitud inicial, aunque en el mundo del caucho a estos esfuerzos se los denomina habitualmente “módulo a 100%”, “módulo a 300%” y “módulo a 500%”.

El alargamiento a rotura es la deformación en tracción alcanzada en el punto de rotura (expresada en % de deformación) y la resistencia a tracción es la fuerza necesaria

para romper la probeta por unidad de superficie (en MPa). Los resultados se expresan como el valor mediano de las cinco medidas.

2.3.5.2. Resistencia al desgarro (probeta angular)

La resistencia al desgarro determina la resistencia de un elastómero a la producción o propagación de una hendidura bajo los esfuerzos que ha de soportar el artículo durante su vida de servicio o en el propio proceso de fabricación.

Los ensayos de desgarro se realizaron en un Instron modelo 3366 sobre probetas de tipo angular, con un ángulo de 90° y espesor de 2 mm (Figura 2.6.a, en la que se observa además una probeta de tipo angular en la imagen ampliada de la zona de las mordazas). El ensayo se llevó a cabo según la norma UNE-ISO 34-1:2011, a una velocidad de deformación de 500 mm/min y consiste en registrar la fuerza necesaria para que la probeta se desgarre y se rompa por el vértice del ángulo. La resistencia al desgarro se expresa en KN/m, puesto que es una magnitud que depende del espesor de la probeta. Se ensayaron tres probetas de cada muestra, a temperatura ambiente. El resultado se expresa como el valor mediano de las tres medidas.

2.3.5.3. Dureza Shore A

La dureza de las muestras se evaluó mediante el método de dureza Shore A, en un durómetro Bareiss con punta troncocónica (Figura 2.6.b).

El ensayo consiste en la penetración de la punta en una probeta cilíndrica típica de compresión. El material se opone a la reacción de un resorte metálico calibrado, según la norma UNE-ISO 7619-1:2011, con un tiempo de indentación de 15 segundos. La fuerza aplicada sobre la punta del penetrador es de 3.9 mN. La dureza de penetración es inversamente proporcional a la penetración y depende del módulo de elasticidad y de

las propiedades viscoelásticas del material estudiado. La forma de la punta, la fuerza aplicada sobre la misma y la duración de la indentación afectan a los resultados de dureza obtenidos. La dureza se expresa en una escala de 0 a 100. Las unidades de escala son los grados Shore. Las medidas se realizaron en tres probetas diferentes para cada muestra, a temperatura ambiente. Los resultados se expresan como el valor medio de las medidas realizadas.

2.3.5.4. Resiliencia

La resiliencia de un caucho vulcanizado es la relación entre la energía restituida después de una deformación y la energía total suministrada para producir dicha deformación. El ensayo de resiliencia se ha determinado mediante el péndulo de rebote tras impactar en la goma, en cuyo caso se denomina resiliencia por rebote. El péndulo (Figura 2.6.c) tiene un peso normalizado, por lo que la energía cinética que se aplica es conocida. Así, el valor de resiliencia en porcentaje es el % de energía que la muestra es capaz de devolver, y cuanto mayor es ese porcentaje mejor resiliencia presenta el elastómero. La energía no restituida se disipa en forma de calor, dando origen a lo que se conoce como generación de calor.

Las medidas fueron realizadas en un aparato de la marca Gibitre Instruments, modelo Rebound Check-Resilience tester, según la norma UNE-EN ISO 8307:2007. Se realizaron 5 medidas de la resiliencia a temperatura ambiente, en diferentes caras de probetas de compresión para cada muestra. El resultado se expresa como el valor medio de las medidas realizadas.

2.3.5.5. Resistencia a la abrasión

La resistencia a la abrasión se mide como la pérdida en volumen del material tras su paso por una superficie abrasiva. El ensayo para evaluar las pérdidas por abrasión de un caucho se realiza en un abrasímetro (Figura 2.6.d), siguiendo el procedimiento descrito en la norma UNE 53527:1991. Este ensayo consiste en determinar la pérdida de volumen de una probeta cilíndrica normalizada, de aproximadamente 15 mm de diámetro, cuando se la somete a un frotamiento sobre una tela abrasiva, con un recorrido total de 40 metros sin ocupar nunca la misma posición. Por tanto, cuanto menor volumen perdido, mayor resistencia a la abrasión tiene el elastómero.

La probeta se somete a una fuerza constante de 10 N que la comprime por una de sus caras sobre una superficie abrasiva. El recorrido de la probeta se realiza desplazando la probeta a lo largo de un cilindro giratorio envuelto en una tela abrasiva. Para obtener el volumen perdido, expresado en cm^3 , es necesario medir la masa de la probeta en aire antes y después de someter a la probeta al desgaste, así como la masa de la probeta sumergida en agua destilada anteriormente al desgaste. Se realizaron medidas sobre tres probetas de cada muestra, a temperatura ambiente. El resultado se expresa como el valor medio de las medidas realizadas.

2.3.5.6. Deformación remanente por compresión

La reacción de una pieza de caucho frente a un esfuerzo o una deformación impuestos varía en función del tiempo. Cuando una pieza de goma se comprime a una deformación constante, al suprimir dicha deformación, la muestra experimentará una recuperación instantánea pero incompleta, quedando una deformación residual (deformación remanente), que a veces se reduce algo en el tiempo aunque sin llegar a

desaparecer por completo. Dada la variabilidad de esta recuperación con el tiempo, se prefiere el calificativo de remanente en vez de permanente.

En particular, se realizaron ensayos de deformación remanente en compresión a temperatura ambiente y a 70°C, siguiendo la norma UNE-ISO 815-1:2011. El ensayo consiste en deformar entre dos placas, ayudándose de separadores con el espesor adecuado (Figura 2.6.e) un 25% de la altura inicial de las probetas cilíndricas en compresión durante 23 ± 1 horas a la temperatura correspondiente. Posteriormente, se suprime la deformación y se deja recuperar durante 30 min a temperatura ambiente, tiempo tras el cual se registra la altura de las probetas. El valor que se proporciona como deformación remanente es el porcentaje de deformación que la probeta no es capaz de recuperar. Se realizaron ensayos sobre tres probetas de compresión para cada temperatura indicada. Los resultados se expresan como el valor medio de las medidas realizadas.

2.3.6. Determinación de la densidad de entrecruzamiento

La densidad de entrecruzamiento (ν) es el número de entrecruzamientos por unidad de volumen de caucho. Generalmente se expresa en unidades de moles de entrecruzamiento/cm³ de caucho. Igualmente, este parámetro puede expresarse a partir del peso molecular entre entrecruzamientos, M_c . Estas dos magnitudes son inversamente proporcionales:⁴

$$\nu \sim \frac{\rho N_A}{M_c} \quad [2.10]$$

Siendo N_A el número de Avogadro y ρ la densidad del caucho.

La densidad de entrecruzamiento, tradicionalmente en el ámbito de los cauchos, es obtenida a partir de medidas de hinchamiento, basándose en el modelo de Frenkel-Flory-Rehner,^{5,6,7,4,8} o a través de ensayos mecánicos de esfuerzo-deformación,

mediante la metodología Mooney-Rivlin.⁹ Adicionalmente, en los últimos años se han desarrollado experimentos basados en la resonancia magnética nuclear de bajo campo de protón, permitiendo la determinación de la densidad de entrecruzamiento a partir de la constante de acoplamiento dipolar residual.^{10,11,12}

En el caso de las medidas de hinchamiento, el modelo de Frenkel-Flory-Rehner⁵ plantea que en un polímero en estado hinchado, las componentes de la energía libre son aditivas y separables. Expresando la energía libre en términos de potenciales químicos se obtiene la expresión de Flory-Huggins,^{13,14} para una red entrecruzada:

$$\frac{\Delta\mu_s^{mix}}{RT} = \ln(1 - \phi_r) + \phi_r + \chi\phi_r^2 \quad [2.11]$$

Donde $\Delta\mu_s^{mix}$ es el término del potencial químico, R es la constante de gas ideal, T la temperatura, ϕ_r es la fracción volumétrica de caucho (o polímero) y χ es el parámetro de interacción polímero-disolvente de Flory-Huggins. En primer lugar, para determinar el término $\Delta\mu_s^{mix}$, se asume un modelo molecular de red, generalmente un modelo de deformación afín,¹⁵ aunque también se ha propuesto un modelo de red fantasma.^{16,17} El comportamiento real de una red hinchada se encuentra entre estos dos modelos, hecho que se tuvo en cuenta con el modelo de Flory-Erman.^{18,19}

Por otra parte, el parámetro de interacción polímero-disolvente, χ , para el caso del caucho XNBR, es desconocido. El valor de χ depende además de la fracción ϕ_r , que varía según la funcionalidad y estructura de red de los enlaces, por lo que χ no es un valor constante para un determinado par polímero-disolvente.^{8,20} Así pues, la determinación de χ en un caucho iónico es muy complicada, debido a la compleja estructura de las interacciones iónicas, que pueden encontrarse agregadas.

Debido a las incertidumbres que presentan los ensayos de hinchamiento,¹² en el caso del caucho XNBR se optó por utilizar experimentos de tracción basados en la

metodología de Mooney-Rivlin y espectroscopía de resonancia magnética nuclear de bajo campo para obtener la densidad de entrecruzamiento de las diferentes muestras elastoméricas.

2.3.6.1. Densidad de entrecruzamiento a partir de ensayos de esfuerzo-deformación mediante el modelo de Mooney-Rivlin

A través de diferentes modelos de elasticidad basados en el modelo del tubo,^{21,22} es posible explicar el comportamiento de los elastómeros cuando son sometidos a esfuerzos uniaxiales. Estos modelos no sólo tienen en cuenta el efecto del número de entrecruzamientos en la tensión total para una determinada deformación, sino también el impacto de entrelazamientos, lazos e interacciones topológicas entre las cadenas de red, dando lugar a la siguiente expresión:

$$\left(\frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}}\right) = G_x + G_e f(\lambda) \quad [2.12]$$

Donde σ es la tensión ingenieril, que se define como la fuerza de tensión requerida para deformar una muestra dividida por la sección original (sin deformar) de la muestra, y λ representa el factor de deformación macroscópico, definido como el cociente entre la longitud final de la muestra en la dirección de la deformación y la longitud inicial sin deformación. G_x es la contribución de los entrecruzamientos efectivos al módulo de cizalla, mientras que G_e es la contribución al módulo de cizalla debida a los entrelazamientos e interacciones topológicas entre los segmentos elastoméricos que conforman la red. Finalmente, $f(\lambda)$ es una función de deformación que adopta diferentes expresiones dependiendo del modelo de elasticidad asumido.

A bajas deformaciones, el carácter elástico de un caucho posee principalmente dos contribuciones, los entrecruzamientos y los entrelazamientos. Las restricciones topológicas entre cadenas se van liberando al deformar el sistema elastomérico, lo que

conlleva un decrecimiento de la tensión reducida $\left(\frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}}\right)$, hasta alcanzar un cambio abrupto debido a la extensibilidad finita de los segmentos de cadena que conforman la red (también puede estar relacionado por una posible cristalización por deformación, en aquellos elastómeros que posean esta característica). El modelo fenomenológico más utilizado que se ajusta a este comportamiento en experimentos de esfuerzo-deformación uniaxial es el de Mooney – Rivlin:

$$\left(\frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}}\right) = 2C_1 + \frac{2C_2}{\lambda} \quad [2.13]$$

Por tanto, en un ajuste lineal donde se represente $\left(\frac{\sigma}{\lambda - \lambda^{-2}}\right)$ frente a $\frac{1}{\lambda}$, de la zona lineal de una curva de tensión-deformación de un elastómero a muy bajas velocidades de deformación, el valor de la extrapolación hasta deformación infinita ($1/\lambda=0$), es decir, la ordenada en el origen ($2C_1$), se relaciona con la contribución al módulo de cizalla de los entrecruzamientos, G_x . Este valor de G_x puede relacionarse con la densidad de entrecruzamiento efectiva, a partir de la siguiente expresión:

$$2C_1 = N_A \nu K T \quad [2.14]$$

Donde N_A es el número de Avogadro, k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura y ν representa la densidad de entrecruzamiento efectiva.

En realidad, los modelos de elasticidad del tubo son más precisos a la hora de determinar G_x en comparación con el modelo de Mooney – Rivlin. Sin embargo, la sencillez de este último modelo y las incertidumbres que de por sí contiene la densidad de entrecruzamiento obtenida a partir del valor de G_x , hace que sea muy habitual el uso de esta sencilla aproximación para determinar la densidad de entrecruzamiento.²³

Los experimentos de tensión – deformación uniaxiales mediante el método de Mooney – Rivlin se realizaron en un Instron modelo 3366 con probetas de tipo T50, de

espesor aproximado 2 mm y anchura en su parte estrecha de 2 mm, a la temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Los ensayos se llevaron a cabo con una velocidad en la mordaza superior de 0.5 mm/min, correspondiente a una velocidad de deformación de $d\varepsilon/dt \approx 2.78 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Además, se utilizó una célula de carga de 100 N para obtener una buena sensibilidad. Se ensayaron tres probetas para cada muestra. El resultado es el obtenido a partir del valor medio de las medidas realizadas y se expresa en moles de entrecruzamiento / cm^3 de caucho.

2.3.6.2. Densidad de entrecruzamiento a partir de experimentos de resonancia magnética nuclear de múltiple coherencia cuántica (MQ-RMN)

A partir de experimentos de RMN de doble coherencia cuántica (MQ-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.^{20,24} Así, mediante el parámetro que se adquiere experimentalmente mediante esta técnica, la constante de acoplamiento dipolar residual, D_{res} , es posible obtener el parámetro de orden de las cadenas elastoméricas, que se relaciona directamente con la densidad de entrecruzamiento de la red. Por tanto, esta técnica no destructiva permite obtener información estructural y dinámica de un elastómero de manera eficaz, utilizando una metodología sencilla y barata, ya que puede ser desarrollada en espectrómetros de bajo campo.

Las bases científicas sobre las que se establece esta técnica experimental, así como la explicación de los métodos de análisis utilizados para su aplicación en la investigación de la estructura y dinámica de elastómeros se explican a lo largo de toda la Memoria. En el capítulo de elastómeros covalentes se explican los principales conceptos de la dinámica de polímeros, así como la relación entre la función de

autocorrelación de una red, la constante de acoplamiento dipolar y la densidad de entrecruzamiento del material. Posteriormente, en el capítulo de elastómeros iónicos se detalla el desarrollo de una novedosa metodología experimental basada en RMN de bajo campo para estudiar la compleja estructura y dinámica de las redes iónicas. Por tanto, en este capítulo sólo se explican conceptos muy generales de la RMN, aspectos prácticos del equipo y las secuencias de pulsos utilizados.

2.3.7. Resonancia magnética nuclear de protón (¹H-RMN) en espectrómetros de bajo campo

La resonancia magnética nuclear es un método espectroscópico basado en la observación de los espines nucleares en un campo magnético. La estructura molecular y dinámica se refleja en el comportamiento de los espines. Esta técnica espectroscópica puede utilizarse sólo para estudiar núcleos atómicos con un número impar de protones o neutrones (o de ambos).²⁵

Desde el punto de vista clásico, si se aplica un campo magnético a una partícula con espín, como los núcleos de protones, la respuesta del mismo es un movimiento de precesión alrededor de la dirección del campo magnético (Figura 2.8.a). La frecuencia de precesión del espín se denomina frecuencia de Larmor (ω^0):

$$\omega^0 = -\gamma B^0 \quad [2.15]$$

Donde γ es la constante giromagnética del núcleo (que para el protón (¹H) es $\gamma = 267.522 \cdot 10^6$ rad/s·T) y B^0 es el campo magnético aplicado.

Desde el punto de vista cuántico, los núcleos poseen un número cuántico de espín I que puede tener valores de 0, 1/2, 1... dependiendo del núcleo. Por otra parte, m es el número cuántico de espín magnético y varía como $m = -I, \dots, I-1, I$. Los posibles

valores de m son los autovalores de I_z , que es el operador momento angular de espín en el eje z , puesto que $I_z|m\rangle = m|m\rangle$.

Los núcleos con momento magnético nulo no presentan efectos de resonancia magnética. Así pues, de manera general, cuando se coloca un núcleo de espín no nulo en un campo magnético estático B_0 , su Hamiltoniano (o niveles de energía) se ve afectado como $\mathcal{H} = -\mu B_0 \cos\theta = -\gamma\hbar B_0 I_z$, debido a que el momento magnético característico del núcleo ($\mu = \gamma\hbar I$, siendo $\hbar = h/2\pi = 1.05 \times 10^{-34}$ J·s) interactúa con el campo aplicado en el eje z . Por tanto, se produce un desdoblamiento en los niveles energéticos del sistema (efecto Zeeman), apareciendo $2I+1$ subniveles energéticos separados por $\mu B_0/I$.

En la Figura 2.8.b se muestra el desdoblamiento Zeeman para un protón, con número cuántico $I = 1/2$, en los subniveles $|\uparrow\rangle$ y $|\downarrow\rangle$.

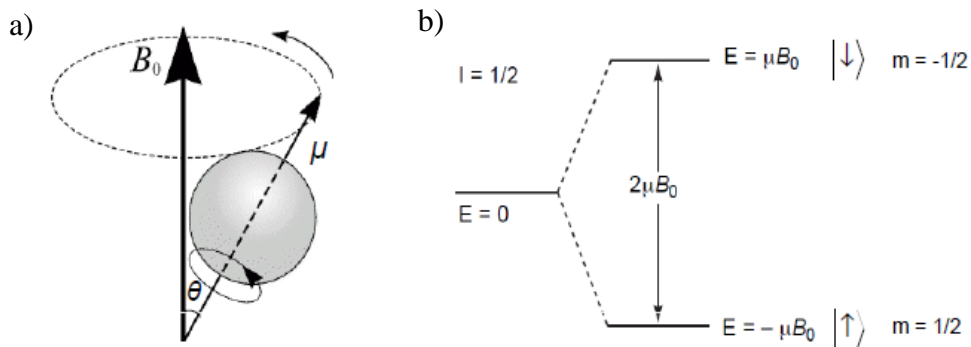


Figura 2.8. (a) Movimiento de precesión de un espín nuclear alrededor del eje del campo magnético aplicado B_0 . (b) Desdoblamiento Zeeman de los niveles energéticos de un espín nuclear con número cuántico de espín $I = 1/2$, debido a la aplicación de un campo magnético B_0 en dirección z .

El principio para obtener un espectro de RMN consiste en inducir una transición entre esos subniveles, de manera que se aplicará un pulso de radiofrecuencias para suministrar al núcleo la energía necesaria.

Así pues, el pulso de radiofrecuencias de campo B_1 necesario para que se produzcan transiciones entre niveles debe aplicarse perpendicularmente al campo principal B_0 y en segundo lugar, para que el campo B_1 sea continuamente efectivo, debe

de girar en un plano perpendicular a B_0 en fase con la precesión del núcleo, con la frecuencia de Larmor. Finalmente, lo que se registra en un espectro de RMN es la pérdida de magnetización tras producirse la estimulación de un nivel de energía a otro por el pulso de radiofrecuencias, es decir, la señal que se produce cuando el espín nuclear vuelve a su estado inicial, cuya frecuencia depende de la diferencia de energía entre los estados de espín. La intensidad de esta frecuencia disminuirá con el tiempo a medida que el núcleo vuelve a su estado inicial.

Lo explicado hasta ahora sería para el desdoblamiento de un espín nuclear aislado. En el caso de un par de espines, se produce el desdoblamiento con cuatro niveles de energía Zeeman correspondientes a los cuatro estados posibles, denotados como $|\uparrow\uparrow\rangle$, $|\downarrow\downarrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\rangle$ y $|\downarrow\uparrow\rangle$. En el caso de espines homonucleares los niveles de energía correspondientes a $|\uparrow\downarrow\rangle$ y $|\downarrow\uparrow\rangle$ están degenerados y se tienen tres niveles de energía igualmente espaciados. Entonces, el espectro de RMN para las transiciones SQ permitidas sería una única línea de resonancia. Este sería el resultado si no se tuviera en cuenta el acoplamiento entre ellos. Si se considera ahora la interacción dipolar, ésta desdobla los niveles de energía (ver Figura 2.9), puesto que hay una contribución adicional que se refleja como una variación de frecuencia debida a este acoplamiento dipolar, ω_D . El Hamiltoniano dipolar describe ese desdoblamiento,^{11,25,26} de tal manera que ahora, las dos transiciones SQ permitidas poseen diferentes frecuencias. Por lo tanto se ve un desdoblamiento de la línea que depende de la magnitud del acoplamiento. La coherencia entre los estados $|\uparrow\uparrow\rangle$ y $|\downarrow\downarrow\rangle$, llamadas coherencias cuánticas dobles (DQ), están ‘prohibidas’, esto es, no pueden ser detectadas directamente. Cuando estas consideraciones se extienden a sistemas de más de dos espines se habla de coherencias cuánticas múltiples (MQ).²⁷

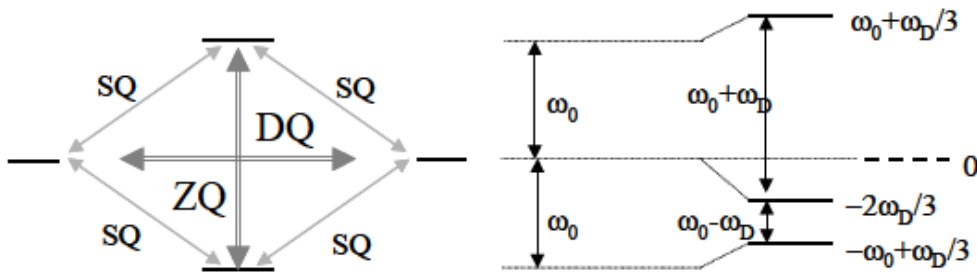


Figura 2.9. Niveles de energía para un sistema de dos espines equivalentes. a) Niveles de energía Zeeman para los estados $|\uparrow\uparrow\rangle$, $|\downarrow\downarrow\rangle$, $|\uparrow\downarrow\rangle$ y $|\downarrow\uparrow\rangle$. Se muestra la transición de coherencia simple permitida (SQ), la transición prohibida de coherencia cero (ZQ) y la coherencia doble (DQ). (b) Diagrama de niveles de energía del par de espines incluyendo el acoplamiento dipolar.

El esquema básico para la detección de MQ se ilustra en la Figura 2.10. La primera parte, llamada período de excitación está diseñada para excitar coherencias cuánticas múltiples mediante el diseño apropiado de los pulsos de radiofrecuencia. La correcta elección de la secuencia de pulsos a emplear depende del sistema a estudiar. En la segunda parte, el período de evolución, las MQ evolucionan durante un tiempo t_1 bajo la influencia de los campos locales del sistema y del campo estático externo B_0 . Como las MQ no se pueden observar directamente, éstas tienen que ser convertidas en modos ZQ en el período de reconversión. Posteriormente, aún siguen estando paralelas al campo B_0 y no pueden verse en la magnetización. Para hacerlas visibles debe agregarse a la secuencia un pulso de detección, tras cual pueden adquirirse durante un tiempo t_2 en el período de detección.

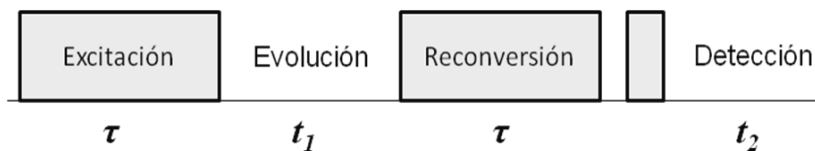


Figura 2.10. Esquema básico de un experimento de MQ-RMN

Las medidas de resonancia magnética nuclear (RMN) se llevaron a cabo en un equipo de bajo campo Bruker Minispec mq20, con un campo magnético aplicado de 0.5 T, correspondiente a la frecuencia de Larmor del protón, de aproximadamente, 20 MHz

(ecuación [2.15]). Los pulsos de radiofrecuencia aplicados son pulsos de 90° de $3 \mu\text{s}$ de duración y con un tiempo muerto de $12 \mu\text{s}$. La temperatura de las muestras se ha controlado con un mecanismo de calentamiento BVT3000 a través de un flujo de aire.

Los cauchos analizados mediante RMN se dispusieron en tubos de vidrio de diámetro 0.8 cm, ocupando una altura aproximada de 0.5 cm en el fondo de las mismas (Figura 2.11). 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 15 minutos, para homogeneizar la temperatura en la muestra.



Figura 2.11. RMN de estado sólido Bruker Minispec mq20 con un ejemplo de uno de los cilindros de vidrio cerrados a vacío que se introducen en el espectrómetro, donde puede apreciarse en el fondo del mismo la muestra elastomérica.

Inicialmente, durante los experimentos de RMN, se 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 orientación posible de los espines nucleares respecto a este campo aplicado. 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 fijar el tiempo de magnetización.

Se han utilizado varias secuencias de pulsos (Figura 2.12) según el tipo de muestra a analizar y la información que se deseaba adquirir. Los experimentos pueden dividirse en dos grupos. Por una parte, se han llevado a cabo experimentos de múltiple coherencia cuántica (MQ) para obtener información estructural. Por otra parte, se han utilizado experimentos de relajación transversal para obtener información dinámica y estructural de los elastómeros con interacciones iónicas.

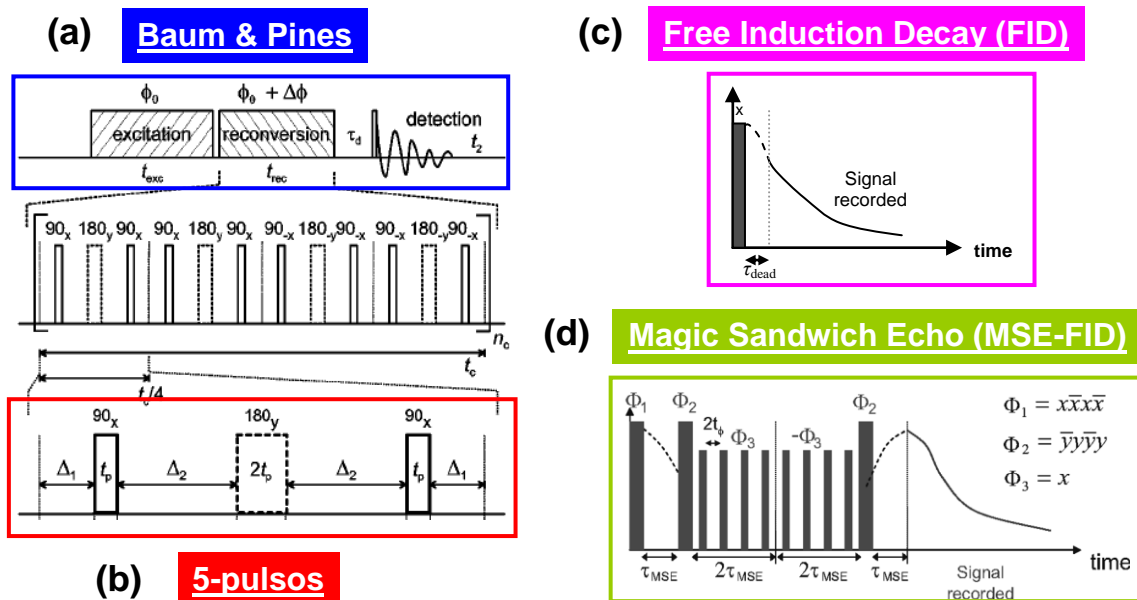


Figura 2.12. Secuencias de pulsos utilizadas en la RMN de bajo campo de protón. Las figuras están directamente tomadas de las referencias 1132 y 33.

Dentro del primer grupo, se ha utilizado la secuencia de pulsos desarrollada por Baum & Pines²⁶ (Figura 2.12.a), que sigue el esquema básico anteriormente mencionado en la Figura 2.10, y que se ha utilizado en numerosas ocasiones en el ámbito de los elastómeros.^{10,11} Esta serie de pulsos sirve para obtener la constante de acoplamiento dipolar, D_{res} , que se relaciona con la densidad de entrecruzamiento de una red elastomérica, como se explicará más detenidamente en capítulos posteriores. Debido

a la complejidad estructural de los cauchos iónicos y la existencia de segmentos poliméricos con un elevado acoplamiento dipolar (en el límite rígido), esta secuencia de pulsos se utiliza en combinación con una secuencia más corta.^{28,29,30} En particular, esta secuencia consta de 5 pulsos formados por dos pulsos que se muestran en la Figura 2.12.b para la excitación (el pulso de 180° se agrega para mejorar la robustez de la secuencia), otros dos iguales para la reconversión y un pulso final anterior a la detección. La secuencia de “5-pulsos” se utiliza para obtener información a tiempos de excitación cortos.

En el segundo grupo, se ha utilizado la señal inducida por decaimiento libre en los experimentos conocidos como “Free Induction Decay”, FID, (Figura 2.12.c), y la secuencia de pulsos “Magic Sandwich Echo”, MSE,^{31,32,33} (Figura 2.12.d). La secuencia FID permite obtener información de la dinámica y estructura del material a través del decaimiento de la magnetización (procesos de relajación transversal). Sin embargo, los elastómeros iónicos pierden una gran parte de su intensidad a tiempos muy cortos, debido a las fuertes interacciones dipolares de su fracción rígida. La primera parte de esta rápida relajación no se registra en la FID debido al tiempo muerto, en que no se obtiene señal (la línea discontinua en la Figura 2.12.c representa la intensidad que no se registra). El tiempo muerto es un tiempo en el cual puede existir un remanente del pulso de radiofrecuencias aplicado y durante el cual no se puede obtener una señal del material estudiado. Este tiempo viene impuesto por el equipo. La secuencia de MSE se utiliza para solucionar el problema del tiempo muerto de la intensidad del FID, ya que permite refocalizar las interacciones dipolares de espines múltiples. La combinación y análisis de estos ensayos representan un nuevo avance experimental para la caracterización de cauchos iónicos.

En todos los casos, el tratamiento de datos experimentales ha sido realizado con el software informático Origin.

2.3.8. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X se basa en la interacción de la radiación de rayos X con la materia. Un material dispersa la luz si posee en su estructura una cierta periodicidad, de manera que los haces de rayos X se dispersan elásticamente en ciertas direcciones y se amplifican siempre y cuando se encuentren en fase, produciendo una interferencia constructiva y originando un patrón de difracción.

Para que estas interferencias tengan lugar, el camino recorrido por los haces interferentes debe diferir en un número entero de longitudes de onda, según la ley de Bragg:^{34,35}

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad [2.16]$$

Donde θ es el ángulo de incidencia de la radiación, λ su longitud de onda y d la distancia entre planos cristalinos del material, tal y como se muestra en la Figura 2.13.

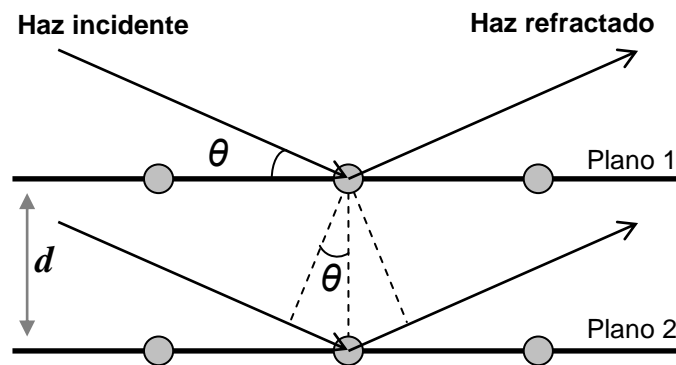


Figura 2.13. Difracción de rayos X según la Ley de Bragg, donde θ es el ángulo que forma el haz incidente con el plano atómico y d es la distancia entre planos.

Habitualmente, la distancia entre planos cristalinos se expresa en función de q , que es la distancia en el espacio recíproco:

$$q = \frac{2\pi}{d} \quad [2.17]$$

Es decir, cuando aparece un pico en el espectro de rayos X, el valor de q (o de distancia) de su máximo indica que existe una repetición de una estructura y d es la distancia entre esas estructuras repetitivas.

Los espectros de rayos X en polímeros suelen presentar difracciones anchas, con valores de cristalización máximos del 60%, existiendo un amplio halo amorfo en los espectros.³⁶

Los ensayos de difracción de rayos X se realizaron en un equipo Bruker D8 Advance dotado de una fuente de rayos X con blanco de cobre (con $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$), con una amplitud de ángulo de 2θ de 1° a 90° , con velocidad de 0.2 s/paso, en muestras vulcanizadas de 1 mm de espesor.

2.3.9. Reología capilar

La reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de los materiales, estableciéndose relaciones entre las fuerzas externas aplicadas sobre un material y su respuesta interna, ya sea como deformación o como flujo.^{2,37,38} En el caso concreto de la reología capilar, se obtienen dos funciones viscoelásticas, como son el esfuerzo a cizalla y la viscosidad, estrechamente relacionadas con el comportamiento del material durante su transformación a velocidades de deformación elevadas. Mediante la técnica capilar, también llamada extrusión capilar, se obliga al material a fluir a través de un orificio cilíndrico, registrando la presión necesaria para que el polímero fluya a una velocidad o caudal determinado. Por tanto, el material es sometido a una deformación en un flujo continuo, donde las funciones características son el esfuerzo a cizalla, τ , y la velocidad de deformación en cizalla, $\dot{\gamma}$, siendo la razón entre ambas funciones lo que se define como viscosidad en cizalla simple, $\eta(\dot{\gamma})$.

Sin embargo, para obtener las expresiones de los valores del esfuerzo a cizalla y velocidad de deformación, hay que tener en cuenta la geometría del sistema y la propia naturaleza del material.

En este sentido, Bagley³⁹ propuso un método para el cálculo del esfuerzo de cizalla aparente (τ_a) a través de la medida de las pérdidas de presión en el cilindro (B_p) y la relación existente entre la longitud (L) y el diámetro (D) del capilar por donde se obliga a fluir al material, a través de la aplicación de la siguiente expresión:

$$\tau_a = \frac{B_p}{4 \cdot \frac{L}{D}} \quad [2.18]$$

Por otro lado, es posible obtener la velocidad de deformación aparente, $\dot{\gamma}_a$, a partir de los valores experimentales de velocidad lineal de bajada del pistón (V_p) y parámetros geométricos, como el área del pistón (A) y el radio del capilar (R):

$$\dot{\gamma}_a = \frac{4A}{\pi R^3} V_p \quad [2.19]$$

Sin embargo, esta expresión es válida únicamente para fluidos Newtonianos (en los que $\eta = \tau/\dot{\gamma} = \text{cte}$), por lo que en caso de los elastómeros (con comportamiento no Newtoniano, es decir, $\eta(\dot{\gamma})$), este valor debe ser corregido a través de la ecuación de Weissemberg-Rabinowitch:^{40,41,42}

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{3n+1}{4n} \right) \dot{\gamma}_a \quad [2.20]$$

Donde n es el índice de flujo, o lo que es lo mismo, el exponente de la ley de potencias, a la cual se ajusta este tipo de materiales:

$$\tau_a = K \cdot \dot{\gamma}_a^n \quad [2.21]$$

Por lo tanto, el parámetro n puede obtenerse a través de la pendiente de la representación de los logaritmos del esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla, que son parámetros obtenidos experimentalmente:

$$n = \frac{d \log \tau_a}{d \log \dot{\gamma}_a} \quad [2.22]$$

Finalmente, la viscosidad de cizalla (η) se calcula a través de la relación entre el esfuerzo de cizalla aparente y la velocidad de deformación corregida o real y sus unidades en el SI son Pa·s:

$$\eta = \frac{\tau_a}{\dot{\gamma}} \quad [2.23]$$

Los ensayos de reología capilar se realizaron en un reómetro capilar de alta presión modelo Göttfert Rheograph 2003 (Karlsruhe, Alemania) a 190°C, con una velocidad de cizalla en el rango entre 1 y 10³ s⁻¹. La relación longitud/diámetro de la boquilla era de 30/2 mm y el ángulo de entrada era 180°. Las mezclas crudas se introdujeron en la cavidad a 190°C y se mantuvieron 15 minutos en su interior antes de comenzar el ensayo. Este tiempo inicial sirve para alcanzar la temperatura de medición y además, para completar la reacción de vulcanización dentro del reómetro. Tras el primer ensayo, las muestras se volvieron a pasar en tres ocasiones más por el reómetro para comprobar el procesado de los materiales.

2.3.10. Ensayos de memoria de forma y memoria de temperatura

Todos los ensayos de memoria de forma y memoria de temperatura se llevaron a cabo en un analizador mecano-dinámico (DMA) modelo TA Q800 (TA Instruments, Inc.), mostrado en la Figura 2.14, deformando la muestra uniaxialmente y controlando la temperatura aplicada con una corriente de gas de nitrógeno líquido. La deformación puede llevarse a cabo en modo de control de fuerzas o modo control de deformación,

según el caso. Los ciclos de memoria de forma tienen dos etapas fundamentales: la etapa de programación y la de recuperación. En estas etapas se pueden definir diferentes pasos, que se explicarán en detalle en el capítulo dedicado a la memoria de forma (capítulo 6).

Las muestras utilizadas son de tipo halterio con 1 mm de espesor, siguiendo la norma ASTM D638.

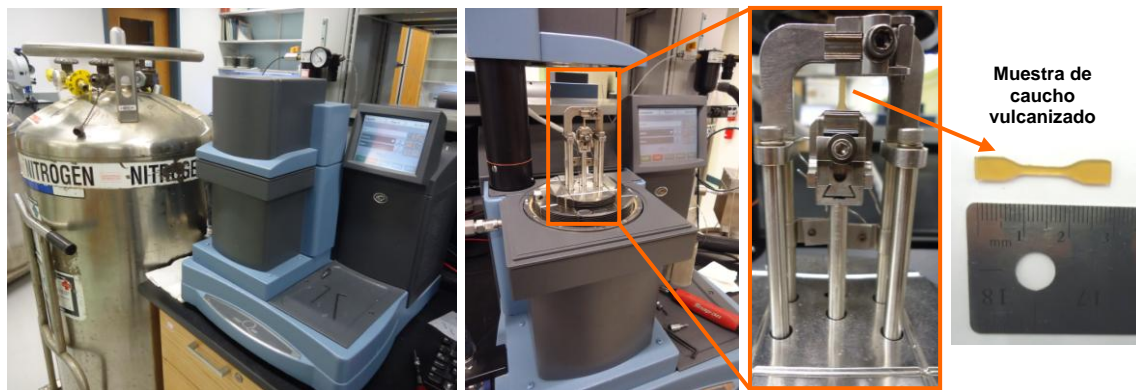


Figura 2.14. DMA TA Q800 con la configuración de mordazas de tensión. La mordaza superior es fija, mientras que la inferior es la móvil.

2.4. Bibliografía:

1. Alzórriz Bravo, M. C. Tesis Doctoral: Preparación y estudio de elastómeros iónicos. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de CC. Químicas, 2005.
2. Ferry, J. D., *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons, Inc.: United States of America, 1980.
3. Mora-Barrantes, I.; Malmierca, M. A.; Valentin, J. L.; Rodriguez, A.; Ibarra, L., *Soft Matter* **2012**, 8, 5201-5213.
4. Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press: Ithaca, NY, 1953.
5. Frenkel, J., *Rubber Chemistry and Technology* **1940**, 13, 264-274.
6. Flory, P. J.; Rehner, J., *Journal of Chemical Physics* **1943**, 11, 521-526.
7. Flory, P. J., *Journal of Chemical Physics* **1950**, 18.
8. McKenna, G.; Flynn, K. M.; Chen, Y., *Macromolecules* **1989**, 22, 4507-4512.
9. Rubinstein, M.; Colby, R. H., *Polymer Physics*. Oxford University Press: 2003.
10. Saalwächter, K.; Herrero, B.; López-Manchado, M. A., *Macromolecules* **2005**, 38 (23), 9650-9660.
11. Saalwächter, K., *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. **2007**, 51, 1-35.
12. Valentin, J. L.; Carretero-González, J.; Mora-Barrantes, I.; Chassé, W.; Saalwächter, K., *Macromolecules* **2008**, 41, 4717-4729.
13. Flory, P. J., *Journal of Chemical Physics* **1942**, 10 (51-61).
14. Huggins, M. L., *Journal of Chemical Physics* **1941**, 9, 440.
15. Kuhn, W.; Grün, F., *Kolloid-Zeitschrift* **1942**, 101, 248-271.
16. James, H. M.; Guth, E., *Journal of Chemical Physics* **1943**, 11, 455-481.
17. James, H. M.; Guth, E., *Journal of Chemical Physics* **1947**, 15, 669-683.
18. Flory, P. J.; Erman, B., *Macromolecules* **1982**, 15, 800-806.
19. Erman, B.; Flory, P. J., *Macromolecules* **1982**, 15, 806-811.
20. Hedden, R. C.; Saxena, H.; Cohen, C., *Macromolecules* **2000**, 33, 8676-8684.
21. Treloar, L. R. G., *The Physics of Rubber Elasticity*. 2ª Edición ed.; Oxford University Press: Londres y Nueva York, 1958.
22. Rubinstein, M.; Panyukov, S., *Macromolecules* **2002**, 35, 6670-6686.

23. Akiba, M.; Hashim, A. S., *Progress in Polymer Science* **1997**, 22, 475-521.
24. Saalwächter, K.; Heuer, A., *Macromolecules* **2006**, 39, 3291-3303.
25. Levitt, M. H., *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. Wiley-Blackwell: 2008.
26. Baum, J.; Pines, A., *Journal of the American Chemical Society* **1986**, 108 (24), 7447-7454.
27. Garro Linck, Y. Tesis de Licenciatura: RMN de ^1H aplicada al estudio de elastómeros: Coherencias Cuánticas Múltiples y Relaxometría. Universidad Nacional de Córdoba, Argentina, 2006.
28. Schneider, M.; Demco, D. E.; Blümich, B., *Journal of Magnetic Resonance* **1999**, 140 (2), 432-441.
29. Fechete, R.; Demco, D. E.; Blümich, B., *Journal of Magnetic Resonance* **2004**, 169 (1), 19-26.
30. Voda, M. A.; Demco, D. E.; Perlo, J.; Orza, R. A.; Blümich, B., *Journal of Magnetic Resonance* **2005**, 172 (1), 98-109.
31. Maus, A.; Hertlein, C.; Saalwächter, K., *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, 207, 1150-1158.
32. Mauri, M.; Thomann, Y.; Schneider, H.; Saalwächter, K., *Solid State NMR* **2008**, 34, 125-141.
33. Papon, A.; Saalwächter, K.; Schäler, K.; Guy, L.; Lequeux, F.; Montes, H., *Macromolecules* **2011**, 44 (4), 913-922.
34. Alexander, L. E., *X-ray diffraction methods in polymer science*. Wiley-Interscience: Universidad de California, 1969.
35. Kakudo, M.; Kasai, N., *X-ray Diffraction by Polymers* Elsevier Science: 1972.
36. Glatter, O.; Kratky, O., *Small Angle X-ray Scattering*. Academic Press: London, 1982.
37. Ferguson, J.; Zemblowski, Z., *Applied Fluid Rheology*. London, 1991.
38. Graessley, W. W., *Polymeric liquids & networks: dynamics and rheology*. 2008.
39. Bagley, E. B., *Journal of Applied Physics* **1957**, 28, 624-628.
40. Liang, J., *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 85 (3), 606-611.
41. Okieimen, F. E.; Akinlabi, A. K., *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 85 (5), 1070-1076.
42. Ibarra, L.; Posadas, P.; Esteban-Martinez, M., *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 94 (1), 332-344.

3.

ELASTÓMEROS COVALENTES

3.1. Presentación del capítulo

En este capítulo se estudiarán redes elastoméricas con una proporción distinta de entrecruzamientos covalentes. Previamente, se explicarán algunos conceptos básicos de dinámica de polímeros, así como de espectroscopía de resonancia magnética nuclear, para establecer un marco teórico que ayude a interpretar los resultados experimentales obtenidos mediante las diferentes técnicas. La matriz elastomérica que se utilizará es un caucho nitrílico carboxilado (XNBR) entrecruzado con diferentes proporciones de peróxido de dicumilo (DCP). Así, se estudiará la estructura de red, dinámica y propiedades de estos compuestos para compararlos más adelante con los sistemas presentados en capítulos posteriores.

3.2. Introducción

La formación de entrecruzamientos entre cadenas poliméricas varía la estructura y dinámica de un material polimérico, puesto que se forma una red tridimensional. De este modo, un polímero lineal plástico se transforma en un polímero entrecruzado elástico, modificándose sus propiedades mecánicas, su comportamiento térmico, su viscosidad, etc. Por tanto, es fundamental conocer de antemano algunos conceptos básicos, para poder evaluar la influencia de la formación de enlaces entre las cadenas elastoméricas en la dinámica de polímeros.

3.2.1. Dinámica de polímeros

La dinámica describe la evolución de un sistema físico en el tiempo. Su finalidad es describir los factores que lo alteran, cuantificarlos y plantear ecuaciones de movimiento o de evolución para dicho sistema. En el caso de los polímeros, existen diferentes modelos que explican el comportamiento de una cadena polimérica, dentro de

un entorno con otras cadenas. Fundamentalmente, la dinámica de un polímero lineal ha sido explicada por el “modelo del tubo”,^{1,2} que combina el modelo de Rouse³ para polímeros lineales sin entrelazamientos con el modelo de reptación propuesto por De Gennes^{4,5} para polímeros entrelazados. Este modelo confina el movimiento de una cadena polimérica en un tubo a través del cual repta, como una serpiente, a tiempos largos.

El modelo de Rouse es el más sencillo de todos, puesto que no tiene en cuenta los posibles entrelazamientos o interacciones topológicas de unas cadenas sobre otras. La cadena polimérica se sustituye por una serie de cuentas unidas por muelles³ (Figura 3.1), por lo que, dependiendo del número de segmentos de cadena que se muevan, la dinámica de la cadena será más rápida o más lenta, pudiéndose activar diferentes modos de relajación.

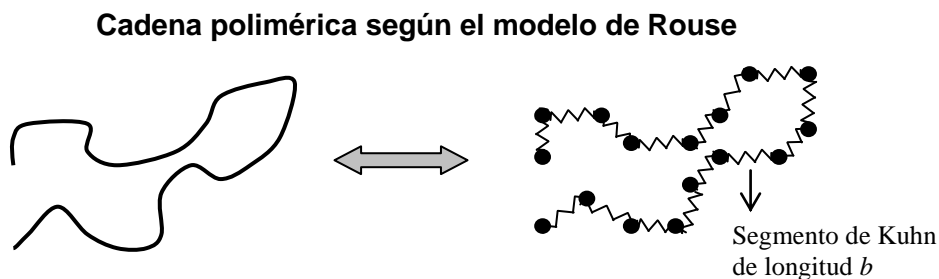


Figura 3.1. Representación de una cadena polimérica según el modelo de Rouse. La cadena de N monómeros se sustituye por una serie de “cuentas” o “bolas” unidas por N muelles de tamaño b .

Una cadena polimérica está formada por monómeros, sin embargo, es habitual dividirla en segmentos de Kuhn, que son una serie de monómeros con una cierta longitud de persistencia,⁶ es decir, una cantidad de monómeros correlacionados con una cierta “rigidez”. La longitud de un segmento de Kuhn, b , varía de un polímero a otro y corresponde a la longitud de un muelle dentro de la cadena que propone el modelo de Rouse.² Así, el tiempo que tarda un segmento de Kuhn en moverse su propio tamaño b

se define como $\tau_0 \approx \frac{b^2 \zeta}{KT}$, siendo b el tamaño del segmento de Kuhn, ζ el coeficiente de fricción del segmento (relacionado con la viscosidad, a través de la Ley de Stokes), K la constante de Boltzmann y T la temperatura.

Por lo tanto, a tiempos más largos se irán observando los denominados modos de Rouse, ya que se irán activando movimientos de segmentos poliméricos que contendrán cada vez mayor número de segmentos de Kuhn. De esta manera, se alcanza el tiempo de Rouse, definido como el tiempo que tarda la cadena en moverse una distancia del orden de su tamaño, es decir, en el que se mueven todos los segmentos de Kuhn a la vez. La expresión obtenida para el tiempo de Rouse es la siguiente: $\tau_R \approx \frac{b^2 \zeta}{KT} N^2 \approx \tau_0 N^2$, siendo N el número de segmentos de Kuhn de una cadena,

Finalmente, el modelo de Rouse diferencia entre un movimiento subdifusivo y un movimiento difusivo cuando se supera el tiempo de Rouse, tiempo característico a partir del cual la cadena completa se difunde en el medio.

Sin embargo, las cadenas poliméricas suelen encontrarse rodeadas por otras macromoléculas, por lo que deben tenerse en cuenta los entrelazamientos e interacciones topológicas de una macromolécula con respecto al resto de cadenas poliméricas. Así pues, la cadena macromolecular se encuentra confinada en un potencial de restricción, que es representado por el “tubo de Edwards”, tal y como se muestra en la Figura 3.2. Por tanto, el modelo de Rouse debe modificarse para incluir la limitación del movimiento que origina este tubo de Edwards, en lo que se conoce de manera general como “modelo del tubo”.^{1,7,8} Este último modelo combina ambos conceptos (el modelo de Rouse y el “tubo de Edwards”) y explica la dinámica de una cadena distinguiendo entre cuatro regímenes, según el tiempo de observación: un movimiento

de tipo Rouse libre, un movimiento de tipo Rouse restringido, un movimiento subdifusivo y un movimiento difusivo.

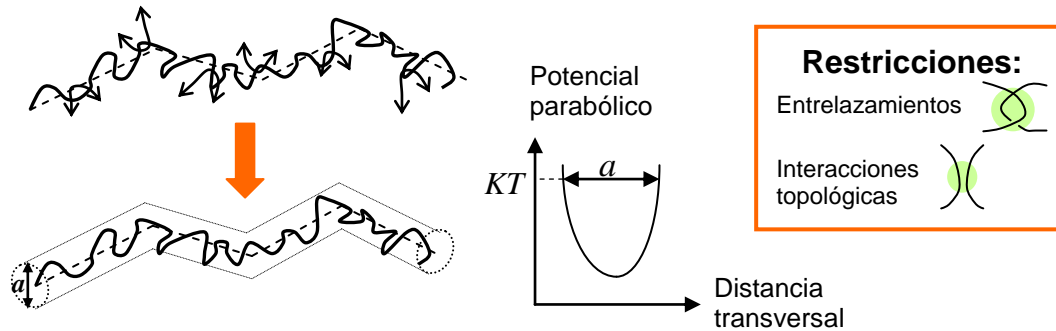


Figura 3.2. Representación del “tubo de Edwards”. Los entrelazamientos e interacciones topológicas creadas por la red elastomérica sobre una cadena se sustituyen por un tubo de confinamiento de diámetro a , que es en realidad un potencial parabólico y es proporcional al número de segmentos de Kuhn entre dos entrelazamientos o restricciones N_e según la expresión $a \sim bN_e^{1/2}$.

La Figura 3.3 muestra los diferentes regímenes del “modelo del tubo”, que contempla el movimiento de una cadena entrelazada con otras. Fundamentalmente, la dinámica de una cadena polimérica real queda explicada a partir de este modelo, aunque un análisis más exacto incluiría algunas modificaciones, por ejemplo, que el tubo de confinamiento puede variar, o que la morfología del polímero influye en su dinámica.

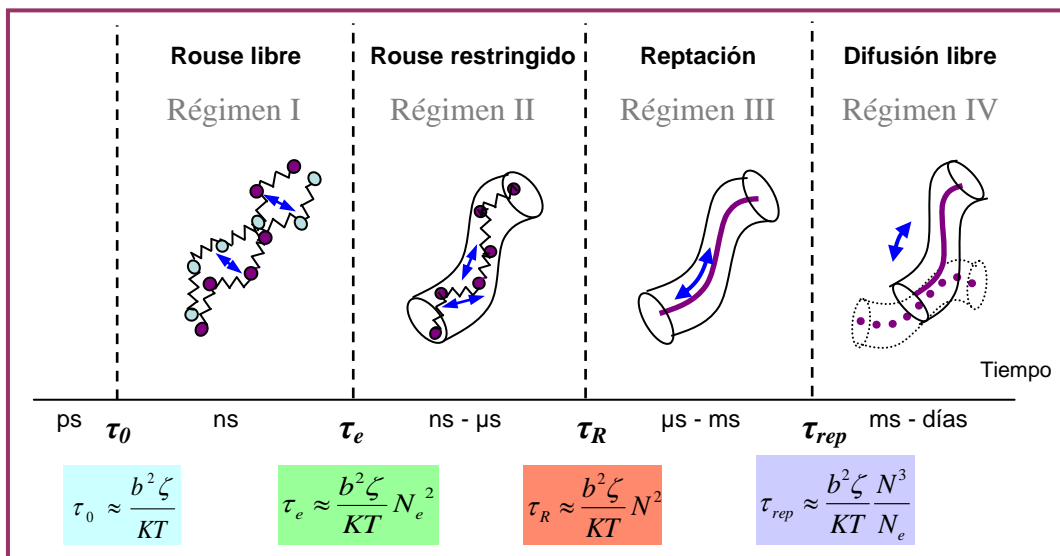


Figura 3.3. Relaxaciones en un polímero lineal entrelazado según el “modelo del tubo”. Se distinguen cuatro regímenes temporales definidos entre varios tiempos característicos, en los que se observan los diferentes movimientos posibles de una cadena polimérica según la escala de tiempo observada.

Dependiendo de la escala de tiempo, los movimientos de una cadena lineal polimérica varían. Consecuentemente, se definen unos tiempos característicos que separan los regímenes dinámicos. A tiempos muy cortos, del orden de picosegundos, los movimientos que pueden observarse son de tipo sub-segmental, o molecular, en el interior de los segmentos de Kuhn. Para tiempos $\tau_0 < t < \tau_e$ se producen movimientos cooperativos de los segmentos de Kuhn, lo que constituiría el **Régimen I** tal y como se observa en la Figura 3.3, que contempla un movimiento de Rouse libre.

Sin embargo, llega un punto (a partir de τ_e) en que los segmentos de Kuhn no pueden moverse libremente, debido a los entrelazamientos físicos entre cadenas y las interacciones topológicas, limitando su espacio conformacional a un tubo de potencial de anchura a proporcional al número de segmentos de Kuhn entre dos restricciones (el “tubo de Edwards” representado en la Figura 3.2). En tiempos comprendidos entre $\tau_e < t < \tau_R$ la cadena polimérica se modela como una serie de muelles con cuentas pero con movimiento de Rouse restringido por la presencia de otras cadenas, lo que constituye el **Régimen II**. Por tanto, la cadena polimérica se mueve dentro de este tubo para tiempos de observación superiores a $\tau_e \approx \frac{\zeta b^2}{KT} N_e^2$, que en realidad, es un “tiempo de Rouse” para una cadena con N_e segmentos entre dos entrelazamientos o restricciones topológicas.

Cuando se alcanzan tiempos en que se produce el movimiento de toda la cadena (de los N segmentos de Kuhn) entonces se supera el tiempo de Rouse, τ_R . Sin embargo, la cadena todavía se encuentra confinada en el tubo de potencial y repta a través de éste como si fuera una serpiente con un movimiento curvilíneo. El movimiento de reptación (que constituye el **Régimen III** entre $\tau_R < t < \tau_{rep}$) tendrá un tiempo característico de relajación, denominado tiempo de reptación, τ_d ó $\tau_{rep} \approx \frac{b^2 \zeta}{KT} \frac{N^3}{N_e} = \tau_e \left(\frac{N}{N_e} \right)^3$, que es el

tiempo que tarda la cadena en difundirse fuera del tubo original una distancia media de la longitud de contorno del tubo.

Finalmente, en el **Régimen IV**, a partir de $t > \tau_{rep}$ la cadena puede difundirse a través del material.

El desplazamiento cuadrático medio recorrido en un tiempo t de un segmento de Kuhn de una cadena polimérica, $\langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \rangle$, tiene una relación temporal diferente según el régimen dinámico que se observe.⁹ Esta dependencia se representa en la Figura 3.4 en conjunto con la función de autocorrelación, que se explicará a continuación.

Como conclusión, el “modelo del tubo” explica, en términos generales, la dinámica de un polímero lineal entrelazado. Sin embargo, no tiene en cuenta todas las relajaciones posibles de una cadena y habría que considerar que la longitud del tubo de restricción no es constante, sino que presenta fluctuaciones en su longitud. Además, dependiendo de la morfología del polímero (por ejemplo polímeros de tipo H, peine o con forma estrellada) se producen modificaciones en el modelo dinámico.

3.2.2. Caracterización de la dinámica de un polímero a través de la espectroscopía de resonancia magnética nuclear de protón en estado sólido (¹H-RMN) en el dominio del tiempo

De la misma manera que un segmento de Kuhn comprende una serie de monómeros correlacionados entre sí, es decir, que conociendo la posición del primer monómero del segmento, la posición del último monómero es conocida, en una cadena polimérica puede existir una correlación entre los diferentes segmentos de Kuhn. Para cuantificar este efecto, se define la función de autocorrelación, $C(t)$, que indica la probabilidad de conocer la posición de un segmento de cadena, que ha sido observado en una orientación particular θ_a en un tiempo t_a , con la misma orientación una vez

pasado un tiempo $t = |t_a - t_b|$. A partir de medidas de resonancia magnética nuclear de protón ($^1\text{H-RMN}$) en el dominio del tiempo es posible determinar esta función de autocorrelación,¹⁰ siendo θ la orientación del eje internuclear con respecto al campo magnético aplicado. La expresión de la función de autocorrelación se obtiene a partir del segundo polinomio de Legendre:¹⁰

$$C(|t_a - t_b|) = \langle P_2(\cos \theta_{t_a}) P_2(\cos \theta_{t_b}) \rangle \quad [3.1]$$

$$\text{Donde } P_2(\cos \theta) = \frac{1}{2}(3 \cos^2 \theta - 1).$$

De tal manera que, cuando la cadena se encuentra congelada (tiempo nulo), la correlación es igual a 1, ya que todas las posiciones de los segmentos de cadena son conocidas. A medida que el tiempo de observación aumenta, los segmentos de cadena poseen un número mayor de conformaciones accesibles y la probabilidad de conocer la posición de los mismos disminuye, por lo que va perdiéndose correlación.

La dependencia del desplazamiento cuadrático medio y la función de autocorrelación con el tiempo de un polímero lineal entrelazado dependen del régimen de observación en el “modelo del tubo” (Figura 3.4).^{1,9,11,12,13}

En el caso de una red elastomérica, la dinámica puede explicarse igualmente a partir del “modelo del tubo”. En cambio, el movimiento de las cadenas elastoméricas se ve impedido por la presencia de los entrecruzamientos permanentes creados a partir de la vulcanización. Por lo tanto, no es posible el movimiento de reptación de la cadena (**Régimen III**) a través del tubo, debido a que conllevaría un movimiento de los enlaces adyacentes y de toda la red. Así, en el caso de redes elastoméricas, el movimiento a tiempos largos se encuentra restringido, lo que provoca que la función de autocorrelación presente un plateau,^{10,14,15} persistiendo un orden local residual a tiempos largos, S_b^2 .

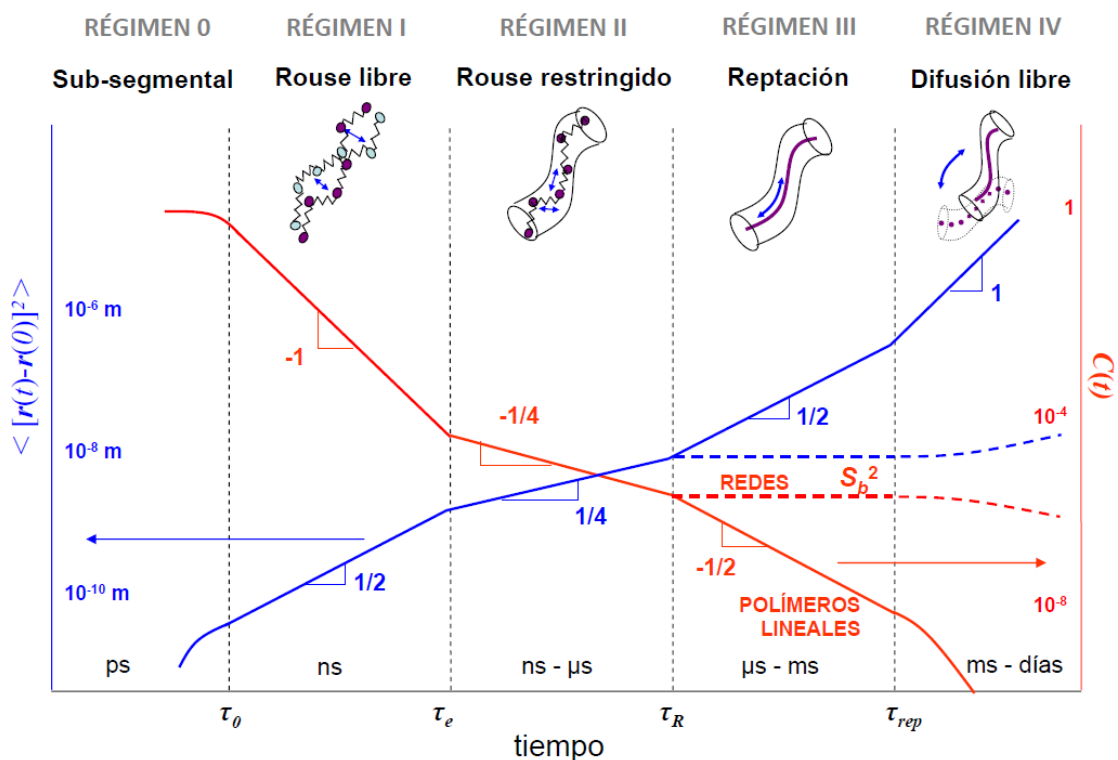


Figura 3.4. Relajaciones de un polímero lineal entrelazado fundido según el “modelo del tubo”. Se aprecian cuatro regímenes según la dependencia del desplazamiento cuadrático medio de los segmentos poliméricos $\langle [\vec{r}(t) - \vec{r}(0)]^2 \rangle$ y la función de autocorrelación $C(t)$ con el tiempo. Todos los ejes se encuentran en escala logarítmica.

Las fluctuaciones anisótropas de los diferentes segmentos poliméricos, por la presencia de interacciones que restringen el movimiento de reptación de las cadenas, no dependen del origen y naturaleza de las uniones, puesto que también se ha observado la presencia de un orden residual en sistemas con constricciones de diferente naturaleza.^{16,17,18} No obstante, en redes reversibles sí es posible una cierta reptación de cadenas, dependiendo del tiempo de residencia de las cadenas en los puntos de unión reversibles.^{19,20,21,22,23} Finalmente, para redes irreversibles, teóricamente, podría existir una pérdida de correlación más allá de la reptación (**Régimen IV**) debido a movimientos dinámicos cooperativos muy lentos, pero se ha demostrado que esa pérdida no es relevante.¹⁴

Los dos parámetros fundamentales para caracterizar redes elastoméricas son: (i) el valor de la función de autocorrelación en el plateau, que se define como el cuadrado

del parámetro de orden dinámico residual de la cadena polimérica, S_b , y (ii) el tiempo de autocorrelación, τ_f , que caracteriza la escala de tiempo de la pérdida inicial de las correlaciones de la orientación, en los regímenes dinámicos más rápidos.¹⁵ El valor de S_b está íntimamente relacionado con la densidad de constricciones (entrecruzamientos y entrelazamientos) de una red, es decir, proporciona información de la estructura, mientras que τ_f muestra información de la dinámica del polímero.

Precisamente, mediante experimentos de RMN de protón de doble coherencia cuántica (DQ), o de forma más general, de múltiple coherencia cuántica (MQ) (realizados en espectrómetros de bajo campo) es posible obtener información de estos dos parámetros fundamentales en la estructura y dinámica de los cauchos.^{10,24} El valor del parámetro de orden S_b , que define la estructura de red, se relaciona con la constante de acoplamiento dipolar residual D_{res} , que es el parámetro observable de la MQ-RMN,¹⁰ a partir de la siguiente expresión:

$$S_b = k \frac{D_{res}}{D_{stat}} = \frac{3}{5} \frac{r^2}{N} \quad [3.2]$$

Donde D_{res} se calcula como el valor medio de las fluctuaciones del tensor dipolar en la región del plateau de correlación para una red y D_{stat} es el acoplamiento dipolar estático en lo que se denomina el “límite rígido”, es decir, a tiempo cero, cuando la correlación es 1. Finalmente, k es un factor que depende de los movimientos y acoplamientos intra-segmentales (a tiempos muy rápidos, en el **Régimen 0** dinámico, dentro de los segmentos de Kuhn). Conjuntamente, en la parte de la derecha de la ecuación se relaciona el parámetro de orden con importantes parámetros estructurales, como N , que es el número de segmentos estadísticos (relacionados con los segmentos de Kuhn) entre constricciones y es proporcional al peso molecular entre nudos o restricciones topológicas, y r^2 , calculado como el cociente del vector final-final de

cadena con respecto de su valor promedio cuando el sistema se encuentra en estado no perturbado ($r^2 = \bar{r}^2 / \langle \bar{r}_0^2 \rangle$).

Para calcular el valor del cociente D_{stat}/k en el límite rígido, 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 acoplamientos de los diferentes protones en el interior de los segmentos de Kuhn de una cadena polimérica.

Estos cálculos han sido realizados únicamente para el caucho natural ($D_{stat}^{NR}/k = 2\pi \times 6.3 \text{ kHz}$), el caucho polibutadieno ($D_{stat}^{cis-BR}/k = 2\pi \times 8.1 \text{ kHz}$) y el polidimetil siloxano ($D_{stat}^{PDMS}/k = 2\pi \times 7.58 \text{ kHz}$).¹⁰ Sin embargo, en el caso de cauchos con estructura química y dinámica más complicadas, como ocurre en el XNBR, no se han realizado este tipo de cálculos. Por tanto, no es posible cuantificar el parámetro de orden S_b , si bien se puede relacionar cualitativamente la densidad de entrecruzamiento entre diferentes muestras de XNBR a través de la constante de acoplamiento dipolar residual D_{res} , independientemente de la dinámica segmental, sin necesidad de asumir ningún modelo específico. Por lo tanto:

$$S_b \propto D_{res} \propto \frac{1}{N} \quad [3.3]$$

Como ya se ha explicado anteriormente, el valor de S_b se define a partir del plateau alcanzado en la función de autocorrelación, por lo tanto, se utilizan los datos adquiridos en la MQ-RMN en este régimen dinámico, para obtener información de la estructura de red. Al aumentar la temperatura es posible alcanzar la escala de tiempos a la que se produce el plateau de correlación en este régimen dinámico, gracias al principio de superposición tiempo-temperatura.⁷ Por tanto, es imprescindible emplear una temperatura lo suficientemente alta (diferente dependiendo del sistema) para que la dinámica segmental sea lo suficientemente rápida para promediar todos los posibles

movimientos conformacionales dinámicos entre dos constricciones o entrecruzamientos, es decir, que la información provenga de la estructura de red y no de posibles efectos dinámicos. Si la temperatura no es tan alta como para que la dinámica sea lo suficientemente rápida, entonces el valor de D_{res} tendrá una contribución dinámica adicional a la información proveniente de la estructura de red y estará sobreestimada.^{14,25}

A partir de experimentos de espectroscopía de MQ en RMN en el régimen de altas temperaturas, puede separarse la información de la estructura de red (que es independiente de la temperatura) y de la dinámica segmental (que sí depende de la temperatura) sin asumir ningún modelo específico. Esto es posible debido a un proceso de normalización realizado a partir de los dos tipos de señales experimentales que se registran en este tipo de espectroscopía.¹⁰ Por un lado, se obtiene una curva creciente (I_{DQ}) que depende de la doble coherencia cuántica entre pares de espines, y por otro, se obtiene una señal de intensidad de referencia decreciente (I_{ref}). Ambas señales se miden en función del tiempo de evolución de doble coherencia cuántica (τ_{DQ}), que representa la duración de la secuencia de pulsos (Figura 3.5.a).

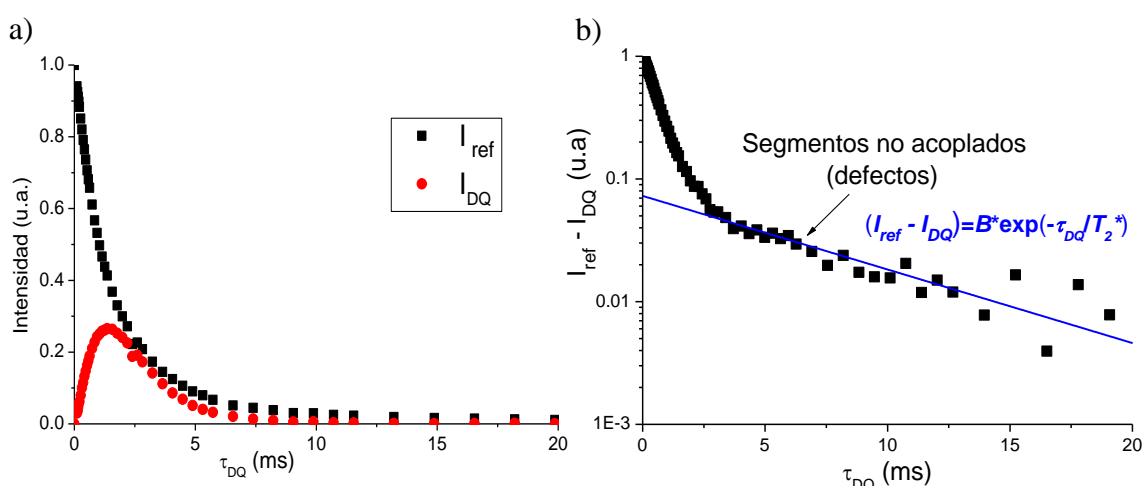


Figura 3.5. (a) Variación de la Intensidad de referencia (I_{ref}) y de la Intensidad de DQ (I_{DQ}) con el tiempo de evolución DQ (τ_{DQ}). (b) Relajación de los segmentos no acoplados a partir de la diferencia ($I_{ref} - I_{DQ}$) en función del tiempo DQ. La línea azul indica el ajuste exponencial que se realiza de la relajación de la fracción de defectos (B) con su correspondiente tiempo característico de decaimiento (T_2^*). En ambos casos se utilizó la muestra DCP1 medida a 80°C.

La señal de referencia (I_{ref}) contiene la relajación de los segmentos no acoplados, que constituyen los defectos de la red como finales de cadena o lazos colgantes, y la mitad de la información de los segmentos acoplados dipolarmente, mientras que la señal de DQ (I_{DQ}) contiene la información de la otra mitad de los segmentos acoplados. Por tanto, la suma de ambos componentes ($I_{ref} + I_{DQ}$) contiene la magnetización completa de la muestra con información no sólo de la estructura, proveniente de los segmentos acoplados (incluyendo las coherencias DQ y de mayor orden así como la magnetización dipolar longitudinal) y no acoplados de la red (defectos de red con movimientos isotrópicos), sino también de la dinámica molecular de la misma, que afecta por igual a ambas señales. Este hecho es fundamental para poder separar la información estructural y dinámica codificada en ambas señales a través del proceso de normalización, explicado a continuación.

La fracción de segmentos no acoplados, o defectos elásticamente no activos, se relaja mostrando un decaimiento exponencial lento, en contraposición con la rápida relajación mostrada por los segmentos acoplados dipolarmente debido a la red elastomérica. El diferente comportamiento de relajación se ve amplificado cuando se representa ($I_{ref} - I_{DQ}$) de donde se obtiene la función exponencial que define la relajación de los segmentos no acoplados dipolarmente (Figura 3.5.b).

Consecuentemente, es imprescindible identificar y sustraer la contribución de los defectos para obtener la magnetización total de los segmentos acoplados dipolarmente,

$I_{\Sigma MQ}$:

$$I_{\Sigma MQ} = I_{DQ} + I_{ref} - B \cdot e^{-\tau_{DQ}/T_2^*} \quad [3.4]$$

Donde B es la fracción de defectos y T_2^* es el tiempo de relajación característico de esos defectos.

Una vez extraída la contribución de los defectos de red, la magnetización total (la cual únicamente depende de la dinámica segmental del polímero) se utiliza para normalizar la intensidad de DQ punto por punto:

$$I_{nDQ} = \frac{I_{DQ}}{I_{\Sigma MQ}} \quad [3.5]$$

Donde I_{nDQ} es una función independiente de la temperatura, únicamente con información de la estructura de red. Esta función creciente debe alcanzar un valor constante de 0.5, puesto que I_{DQ} sólo contiene información de la mitad de los órdenes cuánticos excitados. Por lo tanto, I_{nDQ} está dominado por las interacciones dipolares relacionadas con la estructura de red, es decir, es proporcional a S_b .

A partir de I_{nDQ} se pueden evaluar no sólo las interacciones dipolares, sino también la distribución de las mismas en la red elastomérica, ajustándola a una función con una distribución típica. En cauchos convencionales como el caucho natural (NR) o butadieno (BR), se asume una distribución gaussiana de la distribución de acoplamientos dipolares obtenidos a partir de I_{nDQ} .¹⁰ Sin embargo, en el caso del caucho XNBR, debido a su compleja estructura, utilizar una distribución gaussiana para el ajuste de I_{nDQ} no es lo más adecuado, por lo que se utilizará una distribución de tipo gamma, tal y como se deduce a partir de la Figura 3.6.

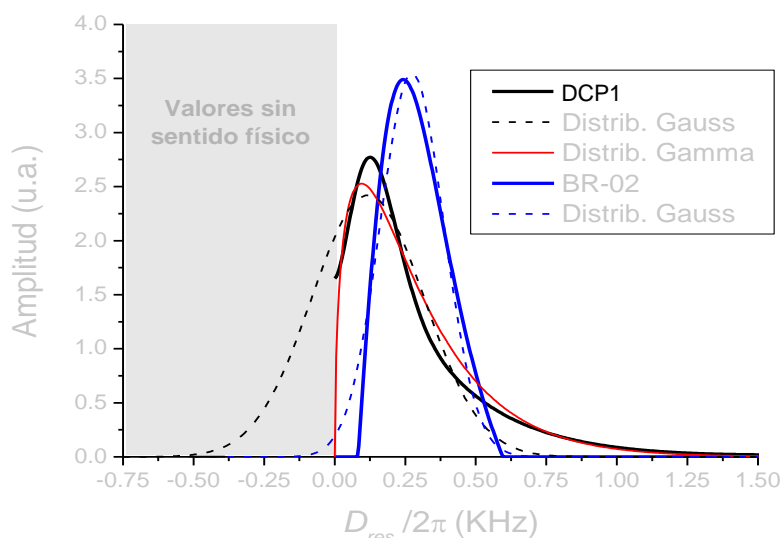


Figura 3.6. Distribuciones de acoplamiento dipolar residual (D_{res}) de la muestra DCP1 (línea negra), basada en una matriz de caucho XNBR entrecruzada con 1 pcc de DCP, y la muestra BR-02 (línea azul), con caucho BR entrecruzado con 0.2 pcc de DCP, obtenidas a partir de un proceso de regularización de I_{nDQ} a 80°C. Las curvas discontinuas son ajustes de tipo gaussiano de las correspondientes distribuciones de acoplamiento dipolares obtenidas mediante el proceso de regularización (de las líneas continuas). La curva roja indica el ajuste a una distribución gamma de la muestra DCP1. No puede existir un cambio de signo en parte de la distribución de la constante de acoplamiento dipolar, puesto que en ese caso, parte de la distribución no tiene sentido físico, lo que se representa en la Figura 3. como una zona sombreada.

En esta figura, se muestran las distribuciones de acoplamientos dipolares de dos muestras con diferente matriz entrecruzadas con peróxido de dicumilo. La muestra DCP1 está formada por XNBR entrecruzado con 1 pcc de peróxido de dicumilo y la muestra BR-02 es un caucho BR entrecruzado con 0.2 pcc de peróxido de dicumilo. Ambas se vulcanizaron a 160°C hasta su correspondiente tiempo óptimo. Se realizaron experimentos de MQ-RMN a 80°C y se obtuvieron las funciones de distribución del acoplamiento dipolar *reales* que se ajustan a los datos experimentales de I_{nDQ} (líneas continuas negra y azul), con un cierto error asociado, mediante un proceso de regularización (utilizando el programa FTIKREG).^{26,15}

Como puede observarse en la Figura 3.6, en la muestra DCP1, el hecho de asumir una distribución gaussiana en la distribución de acoplamientos dipolares (línea discontinua negra) no es una aproximación correcta, puesto que gran parte de la campana gaussiana se encuentra en valores de D_{res} que no tienen sentido físico, mientras

que en el caso de la muestra BR-02, esta aproximación (línea discontinua azul) representa bastante bien la distribución real. Sin embargo, la utilización de una distribución gamma parece una aproximación más adecuada para definir la distribución de acoplamiento dipolares entre muestras de XNBR. Por ello, se asumió este tipo de distribuciones para el cálculo de la constante de acoplamiento dipolar de todos los elastómeros de esta Memoria.

Una vez discutida la función que mejor define la distribución de acoplamiento dipolares para redes de XNBR, ésta se define por un valor medio denominado, D_{avg} .

Por tanto, se analiza I_{nDQ} para obtener D_{avg} , que es proporcional al número de constricciones de la red elastomérica. En el caso de redes poliméricas inhomogéneas o con distribuciones de acoplamiento dipolares residuales multimodales, para ajustar I_{nDQ} se utiliza una integral de distribución denominada ecuación integral de Fredholm:^{26,27,28}

$$I_{nDQ}(\tau_{DQ}) = \int_0^{\infty} K[D_{res}, \tau_{DQ}] f(D_{res}) dD_{res} \quad [3.6]$$

Donde la función $I_{nDQ}(\tau_{DQ})$ representa la intensidad de doble coherencia cuántica normalizada, obtenida según los datos experimentales, $f(D_{res})$ es la distribución del acoplamiento dipolar residual, y $K[D_{res}, \tau_{DQ}]$ es una función de dos variables, denominada núcleo de la integral o función kernel. Esta función kernel está basada en la aproximación del segundo momento estático:^{27,29,14}

$$K[D_{res}, \tau_{DQ}] = \frac{1}{2} \left(1 - \exp \left(-\frac{2}{5} D_{res}^2 \tau_{DQ}^2 \right) \right) \quad [3.7]$$

Por tanto, asumiendo que $f(D_{res})$ es una distribución de acoplamiento dipolares de tipo gamma, se obtiene el acoplamiento dipolar residual medio, D_{avg} , de acuerdo con la siguiente integral:

$$I_{nDQ}(\tau_{DQ}) = \int_0^{\infty} \frac{1}{2} \left(1 - \exp \left[-\frac{2}{5} D_{res}^2 \tau_{DQ}^2 \right] \right) \times \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{27 D_{res}}{8 D_{avg}^3}} \exp \left(-\frac{3 D_{res}}{2 D_{avg}} \right) dD_{res} \quad [3.8]$$

La intensidad de doble coherencia cuántica normalizada I_{nDQ} obtenida a partir de medidas experimentales de RMN de bajo campo en muestras elastoméricas cuya matriz es XNBR, se ajustará a esta función integral. Por tanto, se obtendrá un valor del acoplamiento dipolar medio D_{avg} , que corresponderá al valor medio de una distribución de acoplamientos dipolares residuales asumiendo una distribución de tipo gamma para los mismos. El ajuste sólo será llevado a cabo hasta una intensidad normalizada menor de 0.45, para asegurar una mayor correlación en el ajuste, tal y como se muestra en la Figura 3.7.

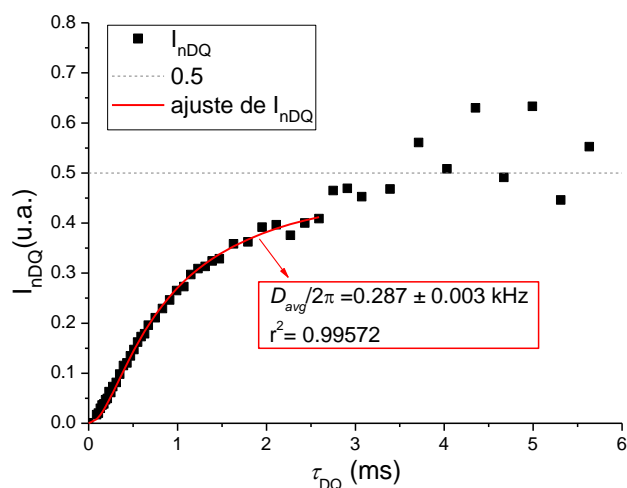


Figura 3.7. Intensidad de doble coherencia normalizada (I_{nDQ}) de la muestra DCP1 a 80°C, ajustada hasta valores menores de 0.45 a la ecuación [3.8] para obtener D_{avg} .

3.3. Formulaciones

Las muestras elastoméricas que se han utilizado como sistemas covalentes varían en el contenido de peróxido de dicumilo (DCP), manteniendo constantes las proporciones de matriz elastomérica y de ácido esteárico. Las muestras se nombran como DCPx, siendo x la proporción de DCP añadido, sin especificar el punto decimal.

La muestra “XNBR” es de caucho puro sin agente vulcanizante, que se preparó en el RPA 2000 tras un tiempo de 60 minutos a 160°C, mientras que las muestras con

diferente contenido de DCP se vulcanizaron durante un tiempo t_{99} , obtenido a partir de las curvas de vulcanización.

Tabla 3.1. Formulaciones de diferentes muestras covalentes y sus tiempos óptimos de vulcanización (t_{99}) a 160°C. Las cantidades se expresan en partes por cien de caucho (pcc).

	XNBR	DCP025	DCP05	DCP1	DCP2	DCP4
XNBR	100	100	100	100	100	100
Ácido Esteárico	-	1	1	1	1	1
DCP	-	0.25	0.5	1	2	4
t_{99} (min)	60	55.23	51.83	37.25	30.00	19.88

3.4. Resultados y discusión

3.4.1. Reacción de entrecruzamiento del caucho XNBR con peróxido de dicumilo

La estructura del XNBR, como ya se ha comentado en el capítulo anterior, posee grupos acrilonitrilo (en un 27% en peso) y grupos carboxílicos (7% en peso) pendientes de la cadena principal hidrocarbonada, lo que hace posible la formación de enlaces iónicos entre las cadenas poliméricas. Por otra parte, se pueden generar enlaces C-C entre cadenas mediante la adición de peróxidos orgánicos. Y por último, al ser un copolímero de butadieno, la presencia de dobles enlaces en la cadena polimérica permite el entrecruzamiento por azufre y acelerantes.

La utilización de peróxidos orgánicos en lugar de azufre y acelerantes como agente entrecruzante para formar elastómeros covalentes, se justifica por la simplificación de la formulación con peróxido de dicumilo, donde no se requiere la incorporación de activadores de la reacción de vulcanización.

La reacción de vulcanización en diferentes cauchos mediante el uso de peróxidos orgánicos ha sido ampliamente estudiada en nuestro grupo de investigación,^{30,31,32,33} la cual se produce básicamente en tres pasos, tal y como se muestra en la Figura 3.8 para un caucho de butadieno.^{34,35}

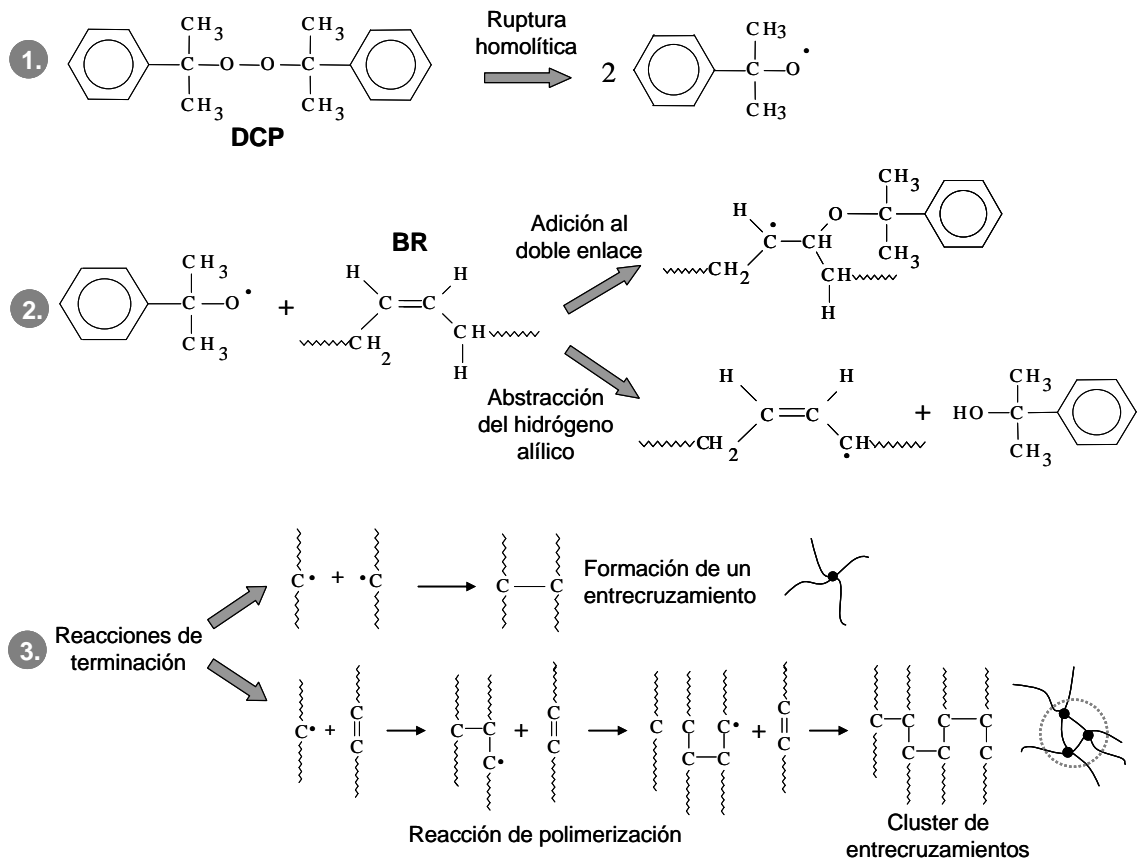


Figura 3.8. Reacciones de entrecruzamiento de una matriz de caucho butadieno con peróxido de dicumilo.

En primer lugar (paso 1, **iniciación**), la molécula de peróxido experimenta una rotura homolítica por la acción del calor, produciendo dos radicales libres. A continuación (paso 2, **propagación**), estos radicales extraen un átomo de hidrógeno de la cadena polimérica formando un radical polimérico, lo que se denomina reacción de *abstracción*, o puede unirse a un doble enlace (en el caso de elastómeros insaturados) formando un macro-radical polimérico en una reacción de *adición*. Por último (paso 3, **terminación**), existen dos reacciones de terminación que compiten entre sí. Por una parte, dos radicales poliméricos (independientemente del origen de los mismos) pueden combinarse para formar un entrecruzamiento tetra-funcional covalente, altamente estable, carbono-carbono. Por otra parte, la adición de un macro-radical a un doble enlace genera un entrecruzamiento y un nuevo macro-radical activo que puede

reaccionar con otra cadena. De este modo, se pueden llegar a formar áreas con una alta densidad de entrecruzamiento, denominadas clusters de entrecruzamientos. Aunque esta reacción en tres pasos parece relativamente simple, en general, la reacción real de entrecruzamiento es bastante compleja debido a las numerosas reacciones secundarias que pueden producirse y que compiten con el mecanismo de entrecruzamiento.

La estructura de la red tridimensional que se obtiene en el proceso de vulcanización de un caucho con peróxido de dicumilo varía en función de la matriz de caucho empleada, la concentración de peróxido y la temperatura de vulcanización.¹⁵

En el caso de los compuestos de XNBR entrecruzados con DCP, en primer lugar, se evaluó el espectro infrarrojo de las muestras de XNBR tras el mezclado (DCP1 cruda) y la vulcanización (DCP1 vulcanizada). En todos los casos se utilizó la técnica ATR (Figura 3.9).

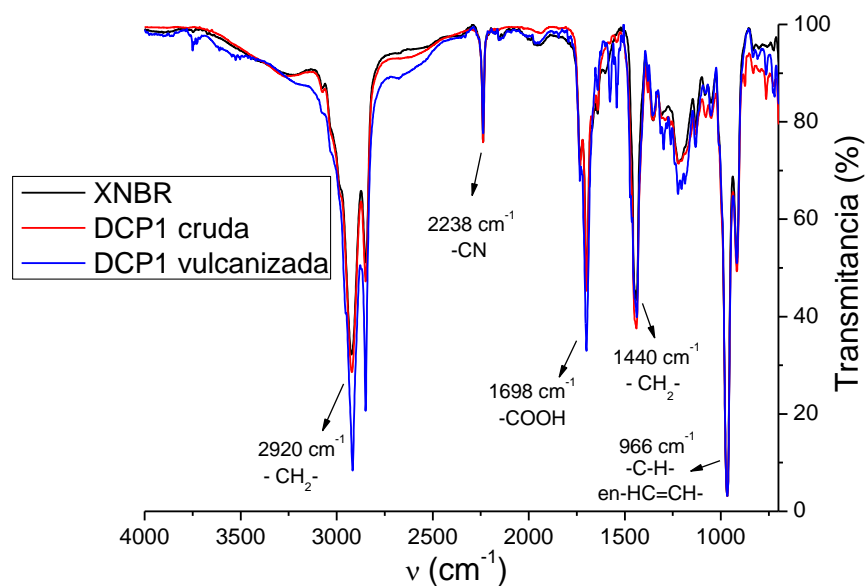


Figura 3.9. Espectro infrarrojo de la muestra de XNBR virgen mantenida a 160°C durante 60 minutos, la muestra DCP1 cruda y la DCP1 vulcanizada. En la figura se muestran las principales bandas de transmitancia que pueden identificarse a partir de vibraciones de diferentes grupos funcionales.

Las bandas de vibración infrarroja principales que se pueden identificar son las indicadas en la figura:^{36,37,38}

- Las bandas a frecuencias de 2920 y 1440 cm^{-1} corresponden a vibraciones de los grupos $-\text{CH}_2-$.
- La banda a 2238 cm^{-1} pertenece al grupo acrilonitrilo pendiente de las cadenas principales del XNBR ($-\text{CN}$).
- La banda a 1698 cm^{-1} es la banda de los grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$)
- La banda a 966 cm^{-1} corresponde a la vibración de la deformación fuera de plano del grupo $-\text{C-H}-$ asociada con los dobles enlaces ($-\text{HC}=\text{CH}-$) de la configuración *trans* de la cadena.

Las bandas de vibración características del XNBR virgen no desaparecen con la formación de entrecruzamientos covalentes, por tanto, en los vulcanizados covalentes los grupos carboxílicos de la matriz no reaccionan en el proceso de vulcanización.

3.4.2. Formación de las redes elastoméricas covalentes

La formación de los enlaces a lo largo del tiempo en la matriz elastomérica puede seguirse a partir de las curvas de vulcanización (Figura 3.10) de las muestras a 160°C. A partir de las mismas, se calcularon los tiempos de vulcanización óptimos t_{99} para cada muestra, mostrados en la Tabla 3.1.

Las curvas de vulcanización muestran que la reacción se produce sin tiempo de inducción. La descomposición del peróxido de dicumilo es muy rápida a 160°C, dando lugar a un inmediato aumento de la componente elástica del par de fuerzas, S' , debido a que se van creando los enlaces covalentes entre las cadenas poliméricas. El material se hace cada vez más elástico, hasta alcanzar un plateau, en que ya no se producen más entrecruzamientos.

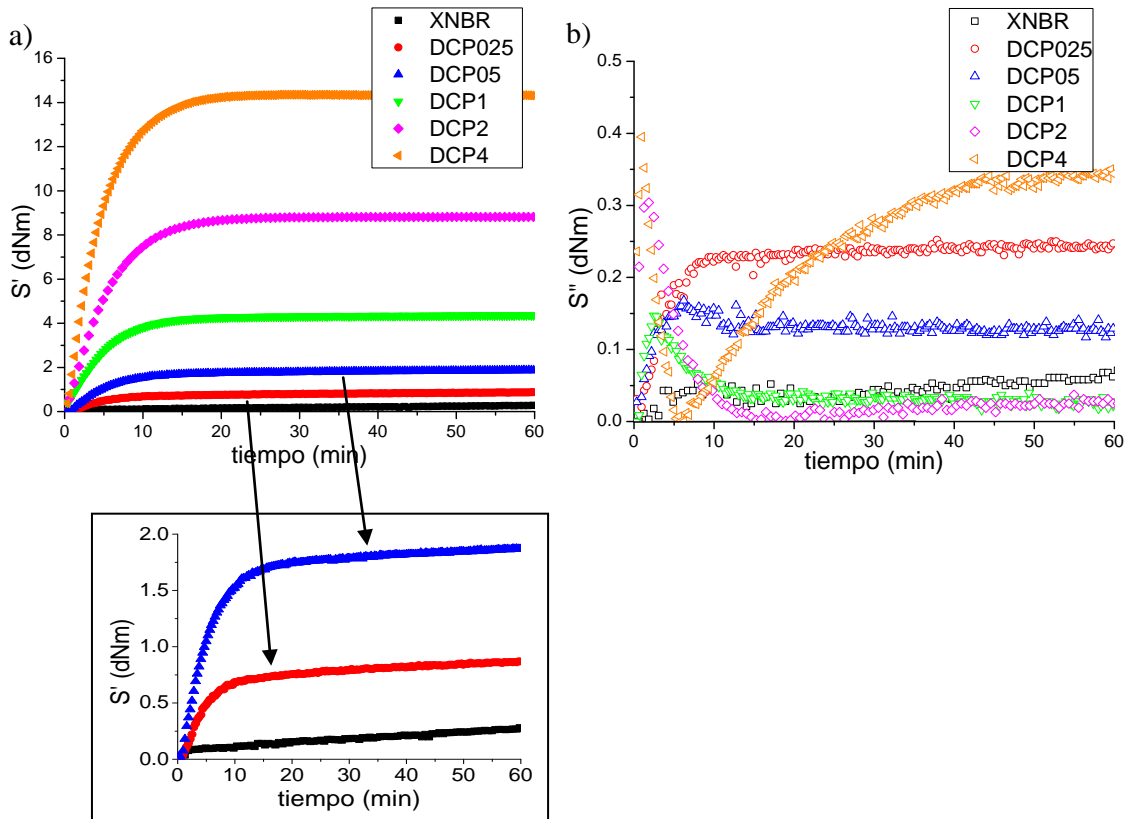


Figura 3.10. Curvas de vulcanización normalizadas de las muestras entrecruzadas con enlaces covalentes con diferente proporción de peróxido de dicumilo. (a) Componente elástica del par de fuerzas (S'), debajo se muestra un zoom de las muestras menos reticuladas, y (b) componente viscosa (S'').

Como puede observarse, en ninguna de las muestras existe un periodo de reversión (disminución del par de fuerzas), que sería indicativo de una degradación en la muestra producida por la rotura de enlaces o la presencia de reacciones secundarias, una vez alcanzado el plateau elastomérico. Esto es debido a que los enlaces C-C son enlaces altamente estables, en contraposición con los enlaces sulfuro que se generan en vulcanizados con azufre, puesto que la energía de enlace de los enlaces C-C es superior a la de los enlaces tipo C-S_x-C.³⁹

Comparando las diferentes muestras, en la Figura 3.10.a, al añadir peróxido de dicumilo a la matriz elastomérica aumenta la componente elástica normalizada del par de fuerzas S' , y por tanto, la densidad de entrecruzamiento. Sin embargo, a bajas proporciones de peróxido, en el caso de las muestras XNBR (sin DCP), DCP025 y DCP05, el valor de S' va aumentando ligeramente a medida que pasa el tiempo (ver

gráfica inferior donde se realiza un zoom). Esto es debido a que no se forma una red completa con esas proporciones de DCP, sino que se crean ciertos retículos aislados y se va produciendo una reorganización de las cadenas, de manera similar a un ionómero, tal y como se explicará en capítulos posteriores. De ahí que el tiempo de vulcanización óptimo (ver Tabla 3.1) sea significativamente mayor en las muestras covalentes con bajas proporciones de peróxido (DCP025 y DCP05) respecto a las muestras DCP1 y DCP2. Una vez se supera el límite de percolación, que se encontrará en una proporción de alrededor 0.5 pcc, se alcanza un plateau constante en S' , puesto que se genera una red que interconecta todas las cadenas elastoméricas.

Por otra parte, el comportamiento de la componente viscosa del torque, S'' en la Figura 3.10.b, se puede explicar atendiendo a las posibles reacciones que se producen entre el peróxido de dicumilo y el caucho. Como se ha explicado anteriormente, al principio de la reacción, la molécula de peróxido se descompone rápidamente en dos radicales. La unión de estos radicales a la cadena polimérica para formar un macro-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, y por tanto, la componente viscosa del par de fuerzas aumenta rápidamente en los primeros momentos de la vulcanización. Sin embargo, los macro-radicales reaccionan rápidamente formando entrecruzamientos, por lo que aumenta la componente elástica del material a la vez que la componente viscosa del par de fuerzas disminuye, hasta el consumo de los radicales, obteniendo un plateau en S' y S'' .

Cabe destacar dos casos particulares en la gráfica de S'' durante el proceso de vulcanización (Figura 3.10.b). La muestra DCP025 (por debajo del límite de percolación) no sufre una caída de la viscosidad, S'' simplemente aumenta y se mantiene constante, debido a que existen muy pocos radicales libres; el material se

encuentra casi sin entrecruzar, se producen reorganizaciones y agregaciones de los grupos más polares de la matriz y por tanto, la respuesta elástica es muy pobre. Por otra parte, la muestra DCP4 sigue un comportamiento anómalo en S'' , con un aumento inicial, una caída brusca y posteriormente un incremento de S'' continuo con el tiempo de vulcanización. Este comportamiento puede asociarse a que la presencia de altos contenidos de peróxido puede dar lugar a la formación de inhomogeneidades en la red.³⁴

La determinación de la densidad de entrecruzamiento según el método de Mooney-Rivlin, en el caso de las muestras de XNBR entrecruzado únicamente con DCP, no se pudo efectuar adecuadamente, puesto que las propiedades de tracción para las muestras con 2 y 4 pcc de DCP (como se comprueba más adelante, en la Tabla 3.2) y la plasticidad de las muestras con 0.25 y 0.5 pcc de DCP (en que no se ha generado una red) no permiten analizar un rango suficiente de deformación para aplicar el modelo en estas muestras. Únicamente se pudo ensayar la muestra DCP1, en la que se calculó (a partir de las ecuaciones [2.13] y [2.14]) una densidad de entrecruzamiento de $\nu = 0.37 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$.

No obstante, a través de medidas de RMN de bajo campo de las muestras vulcanizadas, se puede comparar cuantitativamente la estructura de las redes formadas con diferente contenido de DCP (Figura 3.11) medidas a diferentes temperaturas. El aumento de temperatura es equivalente a aumentar el tiempo de observación en la dinámica de polímeros, de acuerdo con el principio de superposición tiempo-temperatura.⁷

El parámetro observable que se obtiene a partir de estos experimentos es la constante de acoplamiento dipolar residual que se relaciona directamente con el parámetro de orden y con la densidad de entrecruzamiento, siempre y cuando haya tiempo suficiente para alcanzar una correlación constante (promedio de todas las

conformaciones accesibles). En ese caso, a mayor constante dipolar residual, mayor parámetro de orden y mayor densidad de entrecruzamiento.

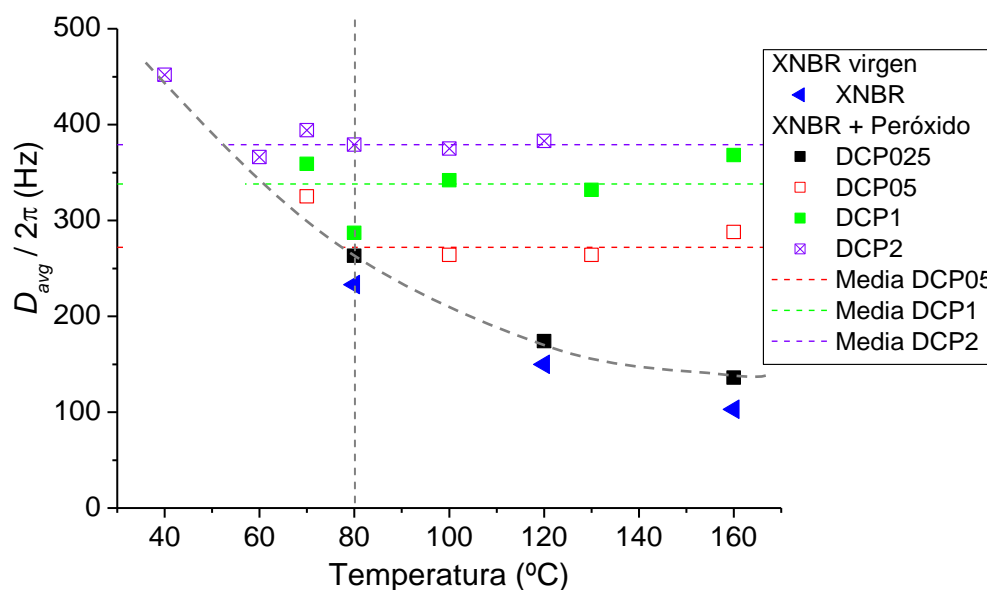


Figura 3.11. Valor medio de la constante de acoplamiento dipolar residual (D_{avg}) obtenida a partir de medidas de RMN de bajo campo, de muestras vulcanizadas con diferente contenido de DCP, a diferentes temperaturas. Las líneas punteadas indican el valor medio del acoplamiento dipolar en el plateau de correlación. La curva gris discontinua es una guía para los ojos para indicar la disminución del acoplamiento dipolar debido a la pérdida de correlación en el régimen dinámico de reptación.

Al aumentar la proporción de peróxido a una misma temperatura, la constante de acoplamiento dipolar D_{avg} se incrementa, lo que implica que el movimiento de los segmentos elastoméricos se encuentra más restringido y éstos alcanzan un menor número de conformaciones accesibles. Por lo tanto, este aumento de correlación a medida que se añade un mayor contenido de peróxido se relaciona con el incremento de la densidad de entrecruzamiento. Dependiendo de la concentración de DCP se observa un comportamiento diferente:

- A bajas proporciones de DCP, la muestra DCP025 tiene una constante de acoplamiento dipolar ligeramente superior a la muestra XNBR. Sin embargo, al aumentar la temperatura, no se alcanza un plateau en el acoplamiento dipolar en ninguna de las dos muestras. Esto es debido a que el material no contiene suficientes entrecruzamientos como para impedir movimientos longitudinales de

las cadenas poliméricas en el Régimen dinámico III (tal y como se indicaba en la Figura 3.4, en el caso de una red), por lo que la constante de acoplamiento dipolar residual disminuye con la temperatura (con el tiempo) como ocurre en un polímero lineal,¹² debido a la reptación de las cadenas poliméricas. Por tanto, 0.25 pcc de DCP no es suficiente cantidad de agente entrecruzante para formar una red tridimensional con todas sus cadenas interconectadas, conclusión que coincide con el hecho de obtener valores bajos de la componente elástica del par de fuerzas de la muestra DCP025 en la curva de vulcanización (Figura 3.10.a) y un valor creciente de la componente viscosa del par de fuerzas (Figura 3.10.b).

- Al aumentar hasta 0.5 pcc de DCP, en la Figura 3.11, la densidad de entrecruzamiento aumenta y parece alcanzarse un plateau en la constante de acoplamiento dipolar a temperaturas superiores de 80°C.
- Al llegar a 1 pcc de DCP sigue aumentando la densidad de entrecruzamiento y con ella, el parámetro de orden dinámico representado por el valor del plateau. Sin embargo, el plateau característico de una red en la función de autocorrelación se observa a menores temperaturas. Por tanto, el parámetro de orden típico de redes elastoméricas se alcanza a tiempos menores, lo que indica que el mínimo de conformaciones accesibles por parte de los segmentos de cadena se ven reducidos por la presencia de un mayor número de entrecruzamientos. Así, al añadir más peróxido de dicumilo, una vez alcanzado el plateau en la función de correlación, el aumento de la constante de acoplamiento dipolar se debe únicamente a cambios en la estructura de la red (aumenta la densidad de entrecruzamiento) y no a cambios producidos en la dinámica del polímero, ya que las cadenas elastoméricas han alcanzado todas las conformaciones posibles obteniendo un parámetro de orden residual.

Paralelamente, es posible observar los movimientos de las cadenas elastoméricas a tiempos más largos que los analizados a través del RMN, a partir del análisis reológico y posterior obtención de las curvas maestras de algunas de las muestras covalentes (Figura 3.12).

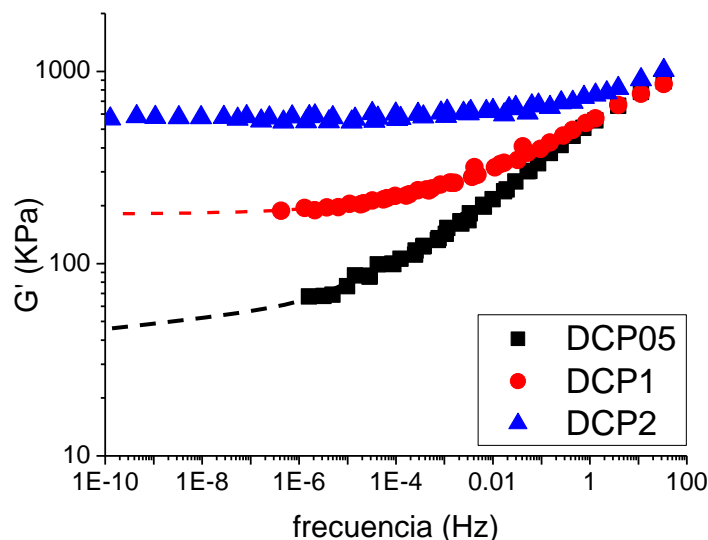


Figura 3.12. Curvas maestras en las que se representa el módulo elástico respecto a la frecuencia. Las curvas se han obtenido a partir del principio de superposición tiempo-temperatura.⁷ Las líneas discontinuas son guías para los ojos.

Estas curvas se relacionan con la estructura y dinámica del polímero, al igual que los resultados obtenidos a través de la RMN. Sin embargo, la información que se obtiene se encuentra en otra escala temporal, ya que caracterizan tiempos de relajación, es decir movimientos, mucho más largos. A mayor proporción de DCP, se crean más entrecruzamientos y por tanto, se va generando una red más densa. Una caída en el módulo elástico a bajas frecuencias se relaciona con la reptación de cadenas y la posterior fluidez del polímero (muestra DCP05). De este modo, en una red de entrecruzamientos (muestras DCP1 y DCP2) la reptación está totalmente inhibida, presentando un plateau en G' .^{1,2,7}

Como puede observarse en la Figura 3.12, el origen de todas las curvas es muy similar (a la frecuencia de 33 Hz), puesto que la dinámica más local de los segmentos

poliméricos (en los **Regímenes I y II**) no es tan sensible a la formación de entrecruzamientos en la matriz elastomérica. Sin embargo, la creación de entrecruzamientos influye en la dinámica de las cadenas en el **Régimen III**, donde se pueden producir movimientos cooperativos de los segmentos elastoméricos a tiempos largos. Al comparar la muestra DCP1 con la DCP2 de la Figura 3.12, el comienzo del plateau elastomérico en G' se alcanza a frecuencias más altas o tiempos más cortos (temperaturas más bajas) cuanto mayor es la proporción de peróxido, puesto que se generan más entrecruzamientos en la red.

Mientras que la estructura de la muestra DCP05 en las medidas de RMN parecía una “estructura fija” a 80°C, a partir de las curvas reométricas no parece alcanzar el plateau elástico a las frecuencias de oscilación más bajas (tiempos largos). Esto es indicativo de que la ventana de observación (relacionada con el régimen dinámico) es diferente según la técnica de caracterización empleada. En RMN la escala de tiempos observada es menor que en las curvas reométricas, de manera que a tiempos cortos (RMN) la estructura de la muestra DCP05 es la de una “red fija”, mientras que a escalas de tiempos largos (curvas maestras) la estructura es variable.

El cambio estructural debido al aumento de entrecruzamientos influye en la temperatura de transición vítrea del polímero, tal y como se observa a partir de medidas de calorimetría diferencial de barrido en la Figura 3.13.

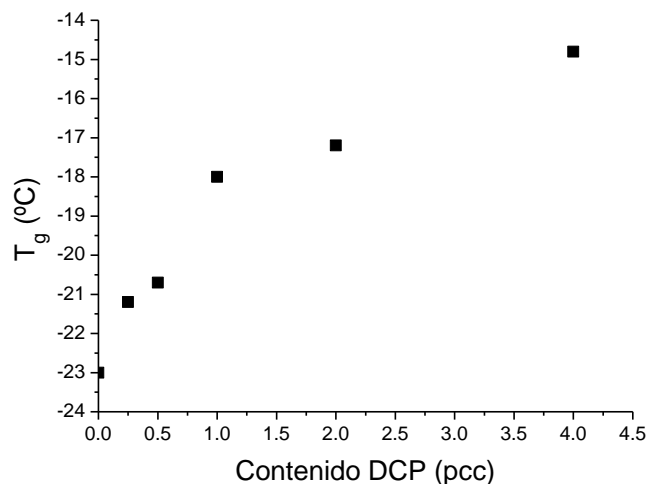


Figura 3.13. Medida de la temperatura de transición vítrea en función del contenido de DCP a partir de medidas de calorimetría diferencial de barrido.

El aumento de la temperatura de transición vítrea (T_g) se produce por la formación de un mayor número de restricciones al movimiento de cadenas al aumentar la densidad de entrecruzamiento.

Es importante señalar que la variación que se produce en la temperatura de transición vítrea es menor de 10°C entre la muestra XNBR y la de mayor contenido de peróxido, la DCP4. Por tanto, teniendo en cuenta únicamente la contribución dinámica, la función de autocorrelación debería desplazarse hasta 10°C para observar una misma dinámica entre las diferentes muestras. Sin embargo, la función de autocorrelación no sólo depende de factores dinámicos, sino también del número de conformaciones accesibles por parte de las diferentes muestras, por lo que se ve afectada en mayor medida, tal y como se observa en las medidas de RMN. Es decir, entre las muestras DCP05 y DCP2, hay que aumentar la temperatura del orden de 40°C para alcanzar todas las conformaciones accesibles, es decir, un valor constante de D_{avg} (Figura 3.11), mientras que el cambio en la dinámica debido a la T_g es simplemente de 3.5°C (Figura 3.13).

3.4.3. Propiedades de las redes elastoméricas covalentes

La estructura de las redes formadas, que depende principalmente del número de entrecruzamientos de las muestras, así como de las posibles inhomogeneidades en la red, influyen significativamente en las propiedades físicas finales del material.

En lo que se refiere a propiedades de tracción (Tabla 3.2), la muestra DCP025, al encontrarse muy poco entrecruzada, presenta un alargamiento a rotura muy elevado y los valores de esfuerzo a distintas deformaciones son similares entre sí, lo que indica que las cadenas se deslizan a medida que se deforma la probeta. Al añadir más DCP, aumenta el esfuerzo requerido para deformar la probeta un porcentaje determinado y la resistencia a la tracción. Sin embargo, a partir de 2 pcc de DCP las muestras se rompen a deformaciones menores de 500% y su resistencia al desgarro es menor, es decir, disminuyen sus propiedades debido a los posibles cambios en la estructura de red. La pérdida de propiedades de tracción se puede atribuir a la formación de inhomogeneidades para altas proporciones de DCP. Las áreas más densamente entrecruzadas proporcionan zonas más rígidas en el material y por tanto, son puntos predominantes de fractura del material.

Tabla 3.2. Propiedades de ensayos de tracción de las muestras elastoméricas covalentes.

Muestra	Esf. 100% (MPa)		Esf. 300% (MPa)		Esf. 500% (MPa)		Resistencia a la tracción (MPa)		Alargamiento (%)		Resistencia al desgarro (KN/m)	
DCP0.25	0.57	± 0.01	0.6	± 0.01	0.54	± 0.01	1.07	± 0.03	1343	± 30	8.7	± 0.8
DCP0.5	0.65	± 0.02	0.7	± 0.01	0.88	± 0.04	2.3	± 0.1	994	± 125	8.9	± 0.2
DCP1	0.7	± 0.02	1.1	± 0.01	1.8	± 0.1	2.8	± 0.1	616	± 13	10.4	± 0.4
DCP2	1.1	± 0.01	2.7	± 0.1			2.6	± 0.3	296	± 17	9.5	± 0.9
DCP4	1.7	± 0.02					3	± 0.3	178	± 10	7.60	± 0.1

Por tanto, a medida que se crean inhomogeneidades en la red tridimensional, la dureza del vulcanizado aumenta, mientras que la resiliencia disminuye, puesto que la muestra es menos elástica (Tabla 3.3). Por otra parte, las pérdidas por abrasión son muy

altas en comparación con muestras de XNBR vulcanizadas con otros agentes de entrecruzamiento.³⁷ En la muestra DCP025 no se pudieron medir las propiedades de abrasión, ya que la muestra era muy plástica y no fue posible sujetar correctamente la probeta.

Tabla 3.3. Propiedades físicas de las muestras elastoméricas.

Muestra	Dureza Shore A		Resiliencia (%)		Deformación remanente T _{ambiente} (%)		Deformación remanente T=70°C (%)		Pérdida por abrasión (mm ³)	
DCP0.25	15.8	± 0.5	46.7	± 0.3	73	± 2	84	± 2		
DCP0.5	21.9	± 0.2	47.7	± 0.6	45	± 1	56.9	± 0.8	460	± 30
DCP1	28.7	± 0.4	45.4	± 0.4	19.3	± 0.3	24.1	± 0.3	147	± 91
DCP2	43.1	± 0.4	41	± 0.5	5.1	± 0.2	6.5	± 0.2	279	± 63
DCP4	51.3	± 0.6	34.8	± 0.5	1.61	± 0.02	1.8	± 0.2	493	± 89

Los ensayos de deformación remanente a compresión se realizaron a temperatura ambiente y a 70°C. En ambos casos, al incorporar una mayor proporción de DCP, la deformación remanente disminuye, fundamentalmente porque aumenta la densidad de entrecruzamiento. Por otra parte, la variación entre medir a una temperatura u otra no es muy acusada, puesto que los enlaces covalentes formados a partir de la reacción de vulcanización son de tipo termoestable. Aun así, la influencia de la temperatura en el incremento de la deformación remanente, aumenta en redes poco entrecruzadas. En realidad, conjuntamente con el hecho de que a bajas concentraciones de DCP no se ha generado una red elastomérica completa y simplemente existan algunos entrecruzamientos entre las cadenas elastoméricas, se une la posible agregación e interacción entre los grupos carboxílicos en la propia matriz de caucho, la cual sería termo-lábil.^{40,41}

Este hecho es visible en los ensayos de propiedades mecano-dinámicas (Figura 3.14). En todas las muestras covalentes puede apreciarse una transición térmica en torno a 0°C, cuando se representa la variación de $\tan \delta$ con la temperatura, que se atribuye a la transición vítrea del polímero.

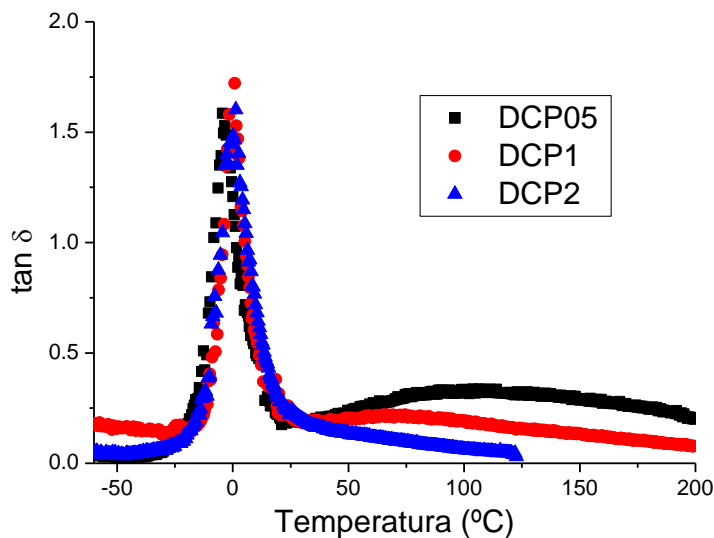


Figura 3.14. Propiedades mecano-dinámicas de varias muestras covalentes obtenidas a una frecuencia de oscilación de 1 Hz.

En las muestras menos entrecruzadas (DCP05 y DCP1) se observa un cierto incremento en la tangente de pérdidas en un rango muy amplio de temperaturas, que puede ser debido a una posible agregación de los grupos carboxílicos presentes en la matriz elastoméricas. Estos posibles agregados son interacciones débiles, cuya naturaleza se basa en puentes de hidrógeno.⁴¹ Así, es posible que restrinjan en cierta medida la movilidad de las cadenas poliméricas que se encuentran alrededor. Sin embargo, la agregación de estos grupos parece afectada por la presencia de los enlaces covalentes, tal y como se verá en capítulos posteriores. Lo que sí parece claro es que la formación de enlaces reduce la agregación de los grupos y el aumento de la tangente de pérdidas disminuye (como se observa comparando la muestra DCP05 con la DCP1), llegando a desaparecer al generar una red de entrecruzamientos (como ocurre en muestra DCP2).

Es importante decir que en el caso de la muestra DCP025, la muestra a partir de 80°C se reblandecía y no se pudo medir correctamente, mientras que en la muestra

DGP2 no fue posible llevar a cabo el ensayo hasta 200°C puesto que la probeta se rompía antes, al igual que sucedió con la muestra DGP4.

La movilidad de las cadenas en las muestras menos entrecruzadas aumentará con la temperatura y el tipo de ensayo, resultando en una ligera variación entre los valores de deformación remanente a temperatura ambiente y a 70°C en muestras con baja proporción de DGP (Tabla 3.3), además de que hay que tener en cuenta el hecho de que con bajas proporciones de peróxido no se ha formado un retículo completo, sino una serie de enlaces inconexos entre cadenas. Cuando se forman más enlaces covalentes, las cadenas ya no pueden deslizarse de igual manera y esa posible agregación se ve impedida, por lo que no se observa apenas variación en las propiedades de deformación remanente a diferentes temperaturas para las muestras más entrecruzadas.

3.5. Conclusiones

La reacción de vulcanización del caucho XNBR con peróxido de dicumilo es una reacción de tipo radical, en la que se forman enlaces C-C entre las cadenas elastoméricas. La formación de los mismos se puede seguir a través de las curvas de vulcanización, a partir de las cuales se observa que las muestras no presentan apenas tiempo de inducción y se alcanza un plateau elastomérico sin reversión a tiempos largos, debido a la estabilidad térmica de los enlaces formados.

A medida que aumenta el contenido de DCP, aumenta la densidad de entrecruzamiento, lo que se refleja en un incremento en la componente elástica del par de fuerzas. Sin embargo, a bajas proporciones de peróxido (por debajo del límite de percolación) el valor de S' va aumentando con el tiempo debido a una posible reorganización (agregación) de los grupos polares presentes en la matriz elastomérica. Por otra parte, a partir de medidas de resonancia magnética nuclear de bajo campo, se ha obtenido información de la estructura y dinámica de red generada. A concentraciones de peróxido de 0.25 pcc, los entrecruzamientos no parecen ser suficientes como para alcanzar el valor de acoplamiento dipolar constante con la temperatura, característico de una red en la función de autocorrelación. Por tanto, el material puede fluir en una escala de tiempos largos, cuando las cadenas tienen suficiente tiempo para deslizarse unas sobre otras.

Al aumentar la proporción hasta 0.5 pcc parece que se observa un plateau en las medidas de RMN a partir de 80°C, sin embargo, el material parece presentar una cierta fluidez a tiempos largos. Así pues, el comportamiento del material es diferente según el rango de tiempos observado.

En RMN se estudian efectos más locales (tiempos más cortos), mientras que en las curvas reométricas se observa el comportamiento a lo largo de periodos temporales

más largos. Por el contrario, por encima del límite de percolación (que se encontrará entre 0.5 y 1 pcc de DCP) se forma una red de entrecruzamientos entre las cadenas y por tanto, la reptación queda totalmente inhibida. A medida que aumenta la densidad de entrecruzamiento, el material es más elástico, aumenta su acoplamiento dipolar residual y el plateau elástico de las curvas maestras se alcanza a tiempos más cortos (mayores frecuencias).

Las diferencias que se observan en las propiedades de los sistemas covalentes tienen su origen en la modificación de la estructura y dinámica de las redes. Al añadir más peróxido de dicumilo a la matriz elastomérica, la densidad de entrecruzamiento aumenta, por lo que mejora el esfuerzo requerido para deformar la probeta un porcentaje determinado y la resistencia a la tracción. Asimismo, la termo-estabilidad de los enlaces covalentes permite obtener unas propiedades de deformación remanente muy similares a diferentes temperaturas, mejorando cuanto mayor sea la densidad de entrecruzamiento.

No obstante, las ligeras variaciones en los resultados de deformación remanente con diferentes temperaturas en las muestras con menor proporción de DCP se atribuye a dos posibles efectos: primeramente, a que no se ha formado una red completa (sólo hay regiones entrecruzadas, pero no todas las cadenas forman parte del retículo) y en segundo lugar, a una posible agregación de los grupos carboxílicos de la matriz, que pueden presentar enlaces débiles entre los mismos reduciendo la movilidad de las cadenas adyacentes, la cual puede variar con la temperatura. Este último argumento se sustenta en las medidas de la tangente de pérdidas en los ensayos de propiedades mecano-dinámicas de las muestras con baja concentración de DCP.

Por el contrario, a mayores proporciones de peróxido se produce una pérdida de propiedades de tracción, atribuida a la formación de inhomogeneidades en la red, que hacen más rígido y duro al material.

3.6. Bibliografía

1. Doi, M.; Edwards, S. F., *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford: 1986.
2. Rubinstein, M.; Colby, R. H., *Polymer Physics*. Oxford University Press: 2003.
3. Rouse, P. E., *Journal of Chemical Physics* **1953**, *21* (7), 1272-1280.
4. De Gennes, P. G., *Journal of Chemical Physics* **1971**, *55*, 572-579.
5. De Gennes, P. G., *Macromolecules* **1976**, *9* (4), 587-593.
6. Strobl, G., *The Physics of Polymers*. Springer: Berlin, 1997.
7. Ferry, J. D., *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons, Inc.: United States of America, 1980.
8. McLeish, T. C. B., *Advances in Physics* **2002**, *51* (6), 1379-1527.
9. Kremer, K.; Grest, G. S., *Journal of Chemical Physics* **1990**, *92* (8), 5057-5086.
10. Saalwächter, K., *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2007**, *51*, 1-35.
11. Vaca Chávez, F.; Saalwächter, K., *Physical Review Letters* **2010**, *104* (19), 198305.
12. Vaca Chávez, F.; Saalwächter, K., *Macromolecules* **2011**, *44* (6), 1549-1559.
13. Vaca Chávez, F.; Saalwächter, K., *Macromolecules* **2011**, *44* (6), 1560-1569.
14. Saalwächter, K.; Heuer, A., *Macromolecules* **2006**, *39*, 3291-3303.
15. Valentin, J. L.; Posadas, P.; Fernández-Torres, A.; Malmierca, M. A.; González, L.; Saalwächter, K., *Macromolecules* **2010**, *43*, 4210-4222.
16. Valentín, J. L.; López, D.; Hernández, R.; Mijangos, C.; Saalwächter, K., *Macromolecules* **2009**, *42* (1), 263-272.
17. Saalwächter, K.; Gottlieb, M.; Liu, R.; Oppermann, W., *Macromolecules* **2007**, *40* (5), 1555-1561.
18. Che, J.; Toki, S.; Valentin, J. L.; Brasero, J.; Nimpaiboon, A.; Rong, L.; Hsiao, B. S., *Macromolecules* **2012**, *45* (16), 6491-6503.
19. Gonzalez, A. E., *Polymer* **1983**, *24*, 78-80.
20. Gonzalez, A. E., *Polymer* **1984**, *25*, 1469-1474.
21. Leibler, L.; Rubinstein, M.; Colby, R. H., *Macromolecules* **1991**, *24* (16), 4701-4707.
22. Tanaka, F.; Edwards, S. F., *Macromolecules* **1992**, *25*, 1516-1523.

23. Rubinstein, M.; Semenov, A. N., *Macromolecules* **2001**, *34*, 1058-1068.
24. Saalwächter, K., *Rubber Chemistry and Technology* **2012**, *85* (3), 350-386.
25. Valentin, J. L.; Carretero-González, J.; Mora-Barrantes, I.; Chassé, W.; Saalwächter, K., *Macromolecules* **2008**, *41*, 4717-4729.
26. Chassé, W.; Valentin, J. L.; Genesky, D. G.; Cohen, C.; Saalwächter, K., *Journal of Chemical Physics* **2011**, *132*, 044907.
27. Saalwächter, K.; Ziegler, P.; Spyckerelle, O.; Haidar, B.; Vidal, A.; Sommer, J. U., *Journal of Chemical Physics* **2003**, *119*, 3468-3482.
28. Saalwächter, K.; Klüppel, M.; Luo, H.; Schneider, H., *Applied Magnetic Resonance* **27**, 401-417
29. Saalwächter, K.; Herrero, B.; López-Manchado, M. A., *Macromolecules* **2005**, *38*, 9650-9660.
30. González, L.; Rodríguez, A.; Marcos, A.; Chamorro, C., *Rubber Chemistry and Technology* **1996**, *69* (2), 203-214.
31. González, L.; Rodríguez, A.; Del Campo, A.; Marcos-Fernández, A., *Polymer International* **2004**, *53* (10), 1426-1430.
32. González, L.; Rodríguez, A.; Del Campo, A.; Marcos Fernández, A., *Rubber Chemistry and Technology* **2000**, *73*, 89-100.
33. Valentín, J. L.; Rodríguez, A.; Marcos-Fernández, A.; González, L., *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, *96* (1), 1-5.
34. Fernández-Torres, A. Vulcanización de Elastómeros con Peróxidos Orgánicos. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de CC. Químicas, 2009.
35. Van der Hoff, B. M. E., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1963**, *2* (4), 273-278.
36. Mandal, U. K., *Polymer International* **2000**, *49* (1653-1657).
37. Ibarra, L.; Rodríguez, A.; Mora-Barrantes, I., *Journal of Applied of Polymer Science* **2008**, *108*, 2197-2205.
38. Conley, R., *Espectroscopía infrarroja*. Editorial Alhambra: Madrid, 1979.
39. González, L.; Rodríguez, A.; Marcos-Fernández, A., *Recent Research Developments in Polymer Science* **1998**, *2*, 485-508.
40. Fetters, L. J.; Graessley, W. W.; Hadjichristidis, N.; Kiss, A. D.; Pearson, D. S.; Younghouse, L. B., *Macromolecules* **1988**, *21* (6), 1644-1653.
41. Wouters, M. E. L.; Litvinov, V. M.; Binsbergen, F. L.; Goossens, J. G. P.; van Duin, M.; Dikland, H. G., *Macromolecules* **2003**, *36*, 1147-1156.

4.

**ELASTÓMEROS
IÓNICOS**

4.1. Presentación del capítulo

En este capítulo se van a estudiar en profundidad la estructura, dinámica y propiedades de diferentes elastómeros iónicos, basados en un caucho XNBR entrecruzado con diferentes proporciones de MgO. Para ello, se han combinado diferentes técnicas experimentales, como la difracción de rayos X o las propiedades mecano-dinámicas, con el desarrollo de nuevas metodologías experimentales basadas en la resonancia magnética nuclear de bajo campo.

4.2. Introducción

Los elastómeros iónicos son elastómeros que poseen en su estructura asociaciones iónicas de carácter termo-lábil,¹ pudiéndose situar dentro del grupo de elastómeros termoplásticos,^{2,3} puesto que se pueden reprocesar a altas temperaturas.

Estos materiales, que igualmente se designan como ionómeros elastoméricos, contienen un número relativamente pequeño de grupos ionizables (por ejemplo, carboxílicos, sulfónicos, etc.) incorporados o pendientes de las cadenas principales no polares y generalmente, se encuentran neutralizados con cationes metálicos, formándose así pares iónicos, que constituyen las interacciones inter- o intra-cadenas más simples.⁴ Los pares iónicos tienden a agregarse en estructuras más complejas, denominadas multipletes, debido a la diferencia de polaridad respecto a las cadenas poliméricas.^{5,6,7}

El tamaño de estos agregados depende de numerosos factores, entre los que se encuentran el contenido iónico, la naturaleza y tamaño del poli-ión y contra-ión, la constante dieléctrica de la matriz polimérica, la T_g del polímero, la rigidez de la cadena principal, la posición relativa de los grupos iónicos respecto de la cadena principal, los impedimentos estéricos, la cantidad y naturaleza del plastificante que pueda añadirse, la presencia de cargas adicionales, etc.^{8,9,10,11} En los multipletes, los segmentos

poliméricos más cercanos a los grupos iónicos se encuentran firmemente anclados debido a las fuertes interacciones electrostáticas. Este hecho reduce la movilidad de las cadenas poliméricas adyacentes^{11,12} en comparación con el resto del polímero y, como consecuencia, se produce un gradiente de movilidad a medida que aumenta la distancia desde la superficie multipléte. En algunos casos, los multiplétes, o más concretamente, la fracción de polímero con movilidad restringida alrededor de los núcleos iónicos de los multiplétes, pueden solaparse formando agregados más grandes, denominados clusters iónicos.⁶ En este caso, se puede producir una separación de fases en la morfología del ionómero, generándose nano-dominios con diferentes núcleos de carácter iónico y cadenas poliméricas altamente restringidas alrededor, caracterizadas por su propia transición térmica, denominada transición iónica.¹³

Aunque no existe un consenso en la descripción de la morfología y estructura de los agregados iónicos en diferentes ionómeros,^{5,6,7,14,15,16,17,18,19} se han realizado algunos estudios sobre los efectos que provocan la compleja estructura jerárquica de estos sistemas, donde las interacciones iónicas actúan como entrecruzamientos y puntos de reforzamiento, generando una red polimérica con propiedades elásticas únicas.^{4,20,21,22}

Por otra parte, la mayor parte de las investigaciones en torno a la morfología de los ionómeros y la estructura de los agregados iónicos se han realizado mediante difracción de rayos X,^{15,19,23} microscopía electrónica de transmisión^{24,25,26} y análisis mecano-dinámico.^{7,27,28} No obstante, las conclusiones obtenidas en torno a la estructura y dinámica de las redes iónicas todavía son insuficientes para entender las excepcionales propiedades elásticas de estos materiales complejos.

En este sentido, se ha demostrado que la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN) de estado sólido en el dominio del tiempo es una herramienta muy útil y versátil para investigar estos factores en diversos materiales elastoméricos.^{29,30,31} Sin

embargo, hasta la fecha, esta técnica experimental no se ha aplicado de manera extensiva en la caracterización de elastómeros iónicos.

Los experimentos llevados a cabo anteriormente, en términos de la aplicación de la RMN en ionómeros,^{16,17} se dividen en dos metodologías. Por una parte, la secuencia de pulsos denominada “Hahn Echo” se emplea para obtener la relajación transversal de la parte *móvil* (a escalas de tiempos largos) de las cadenas macromoleculares. Esta parte *móvil* se relaciona con la dinámica segmental y las restricciones conformacionales en las cadenas poliméricas debidas a la formación de los entrecruzamientos iónicos, es decir, a la estructura de la red elastomérica. Por otra parte, se ha empleado una secuencia de pulsos denominada “Solid-Echo” para analizar la fracción de polímero *rígido* alrededor de los agregados iónicos (a escalas de tiempos cortos), cuyas cadenas poseen una movilidad restringida y una dinámica más impedida.^{11,12}

Estos experimentos de relajación poseen un origen dipolar.^{32,33} Sin embargo, el análisis cuantitativo a partir de las curvas de relajación es en parte discutible, debido a la sobreinterpretación de los modelos que se proponen para los ajustes realizados, con diferentes dependencias entre diversos parámetros utilizados.^{34,35} Por lo tanto, para el estudio de estos materiales complejos, se considera más adecuado el uso de otras alternativas que incluyan metodologías de RMN basadas en un uso más directo del acoplamiento dipolar.^{36,37}

En los últimos años, se han desarrollado experimentos de RMN de múltiple coherencia cuántica (MQ, del inglés “Multiple-Quantum”) que proporcionan información del parámetro de orden de la dinámica local de las cadenas poliméricas. Este parámetro de orden se relaciona con las limitaciones a los movimientos colectivos (procesos de relajación lentos), debidos a la presencia de entrecruzamientos y/o impedimentos topológicos, tal y como se explicó en el capítulo anterior de esta

Memoria. En el régimen de alta temperatura, a partir de los datos obtenidos de los experimentos de MQ, es posible separar, sin asumir ningún modelo específico, el efecto de la estructura de red (independiente de la temperatura) de la dinámica segmental (que depende de la temperatura). Como consecuencia, esta metodología permite obtener una mejor y más precisa cuantificación de la densidad de entrecruzamiento y su distribución espacial en comparación con los experimentos de “Hahn Echo”, tan ampliamente utilizados.

Conjuntamente, a partir de experimentos de “Free Induction Decay” (FID) en RMN se pueden estudiar fenómenos estructurales y dinámicos de muestras con comportamientos dinámicos diferenciados. Estos experimentos se combinan con la secuencia denominada “Magic-Sandwich Echo” (MSE), que permite refocalizar la señal a tiempos muy cortos, donde no es posible registrar señal de relajación transversal debido al tiempo muerto impuesto por el equipo de RMN. Por tanto, la combinación de experimentos de MSE y FID constituye la metodología complementaria necesaria para caracterizar la fracción de polímero con fuertes interacciones dipolo-dipolo, con una relajación muy rápida (menor de 0.2 ms). La secuencia MSE es más eficiente al refocalizar las interacciones dipolares multiespín que los experimentos de “Solid-Echo”. Por ello, se ha utilizado como un método consistente para caracterizar fracciones de polímero con movilidad restringida, en particular, en la fracción cristalina de polímeros semicristalinos^{38,39,40} y en el caucho inmovilizado/ocluido por partículas reforzantes.^{41,42}

En consecuencia, el principal objetivo de este capítulo es investigar la estructura y dinámica de elastómeros iónicos con una diferente proporción de MgO, así como su evolución con la temperatura, utilizando las más recientes metodologías experimentales basadas en la RMN en el dominio del tiempo en combinación con otras técnicas, como la difracción de rayos X o las propiedades mecano-dinámicas. De esta manera, se

obtendrá información única para entender mejor la relación entre estructura, dinámica y propiedades finales de estos materiales.

4.3. Formulaciones

Las muestras iónicas utilizadas se basan en un caucho XNBR, con una cantidad constante de ácido esteárico y diferente proporción de MgO. La muestra con 3.26 pcc de MgO es la estequiométrica, es decir, la proporción teórica en que se neutralizan todos los ácidos carboxílicos de la matriz de caucho. Todas las muestras se vulcanizaron 120 min, salvo la covalente, vulcanizada hasta su $t_{99} = 30$ min.

Tabla 4.1. Formulaciones de las diferentes redes iónicas estudiadas y una red entrecruzada con enlaces covalentes. Las cantidades se expresan en partes por cien de caucho (pcc).

	Iónicas							Covalente
	MgO1	MgO2	MgO3.26	MgO4	MgO6	MgO8	MgO12	DCP2
XNBR	100	100	100	100	100	100	100	100
Ácido Esteárico	1	1	1	1	1	1	1	1
MgO	1	2	3.26	4	6	8	12	-
DCP	-	-	-	-	-	-	-	2

4.4. Resultados y discusión

4.4.1. Morfología de las interacciones iónicas

La formación de los enlaces iónicos en la matriz elastomérica se produce a través de la reacción química entre el óxido metálico y los grupos carboxílicos pendientes del caucho XNBR. De esta manera, se generan las correspondientes sales de carboxilato, tal y como puede seguirse a partir de los espectros de infrarrojo (FTIR-ATR) de la Figura 4.1. En la muestra MgO6, la banda de los ácidos carboxílicos de la mezcla cruda (a una frecuencia de 1698 cm^{-1}) desaparece totalmente al vulcanizar la muestra y se forma la banda de los carboxilatos (a la frecuencia de vibración de 1591 cm^{-1}), generándose pares iónicos⁴ (Figura 4.1). Sin embargo, por debajo de la

concentración estequiométrica (3.26 pcc de MgO), persiste una señal de la banda de los grupos carboxílicos, tal y como se observa en el espectro de la muestra MgO1 en la Figura 4.1, puesto que no se han llegado a neutralizar en su totalidad y por tanto, coexisten ambas especies en la misma matriz elastomérica.

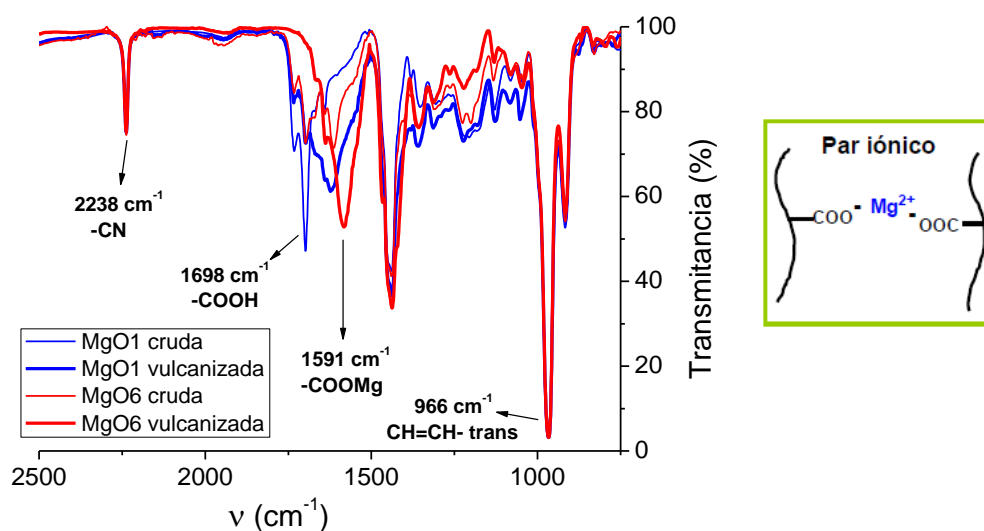


Figura 4.1. Espectro infrarrojo (FTIR-ATR) de las muestras MgO6 y MgO1 crudas y vulcanizadas, donde se observan las principales bandas de transmitancia que pueden ser identificadas a partir de vibraciones de diferentes grupos funcionales. A la derecha se representa un par iónico, formado a partir de la reacción entre grupos carboxílicos y MgO.

Según el modelo de Eisenberg,^{1,5,6} el más aceptado en el ámbito de los ionómeros,¹⁴ los pares iónicos tienden a agregarse en multipletes y clusters que actúan como entrecruzamientos de la red, formando así una red tridimensional. Estas interacciones iónicas reducen drásticamente la dinámica de los segmentos poliméricos adyacentes a los agregados iónicos, creando áreas de polímero atrapado con movilidad muy restringida.^{11,12} La Figura 4.2 representa un esquema de la estructura jerárquica según este modelo. En la zona más cercana a los pares iónicos se encuentran los segmentos de cadena cuyos movimientos se encuentran más limitados. En los multipletes, también se genera un área de polímero atrapado y, en el caso de que existan clusters iónicos, se forma un nano-dominio con diferentes multipletes, que poseen una porción de caucho altamente inmovilizada (la más cercana a los núcleos iónicos) y

cadena elástica con movilidad restringida entre los multipletes que conforman el cluster.

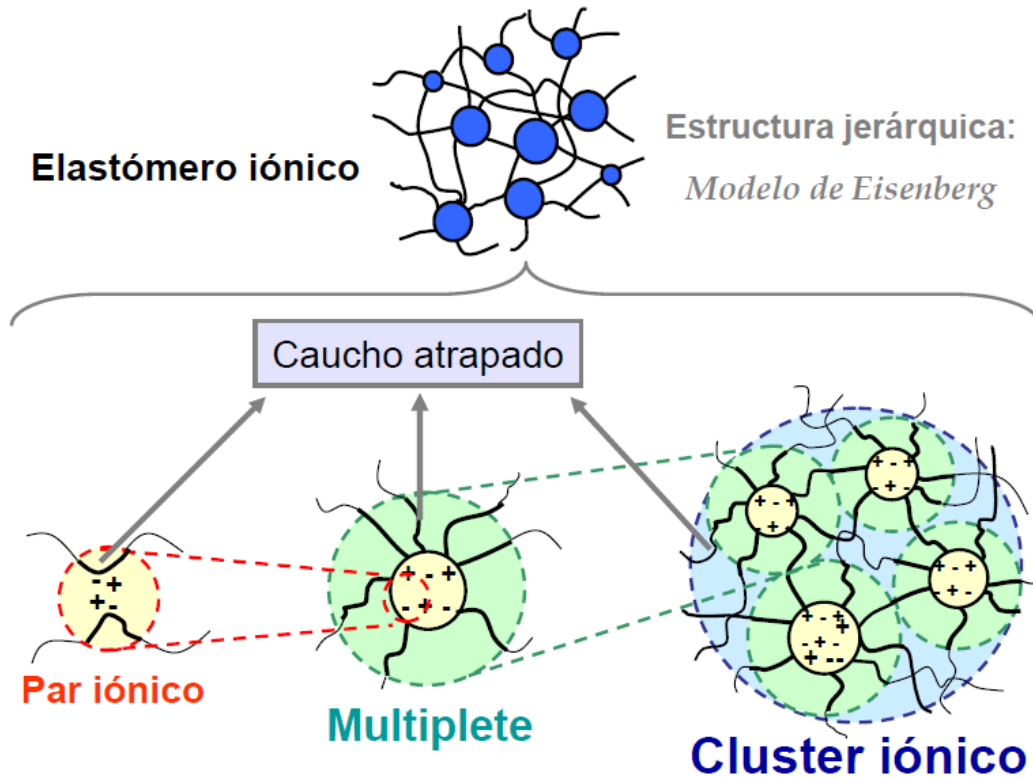


Figura 4.2. Representación esquemática de la estructura jerárquica de un elastómero iónico según el modelo de Eisenberg, en que los enlaces iónicos pueden coexistir como pares iónicos individuales, o agregarse en multipletes o clusters iónicos en una misma matriz.

Si la formación de agregados es capaz de generar una morfología con separación de fases, la fracción de polímero atrapado muestra su propia transición térmica, denominada *transición iónica*, que se puede observar a partir de ensayos mecánicos⁷ (DMTA) en la Figura 4.3.a. La tangente de pérdidas ($\tan \delta$) a la frecuencia de 1 Hz, muestra un máximo a bajas temperaturas que se corresponde con la transición vítrea del caucho XNBR, mientras que el segundo máximo se atribuye a la transición iónica, que aparece exclusivamente en los sistemas iónicos a temperaturas superiores a la T_g del polímero.⁴

Es importante destacar que la separación de fases se produce entre las cadenas de polímero más cercanas a las interacciones iónicas (y cuya movilidad está altamente

restringida), y el resto de las cadenas elastoméricas que conforman la red entre las interacciones iónicas (con una mayor movilidad, de manera análoga a las cadenas en un elastómero convencional entrecruzado). Por tanto, la transición térmica se produce por una separación de fases entre regiones de caucho con diferente movilidad y, puesto que el origen de esta diferencia es la presencia de interacciones iónicas, a esta transición térmica frecuentemente se la denomina, como se ha indicado, transición iónica.

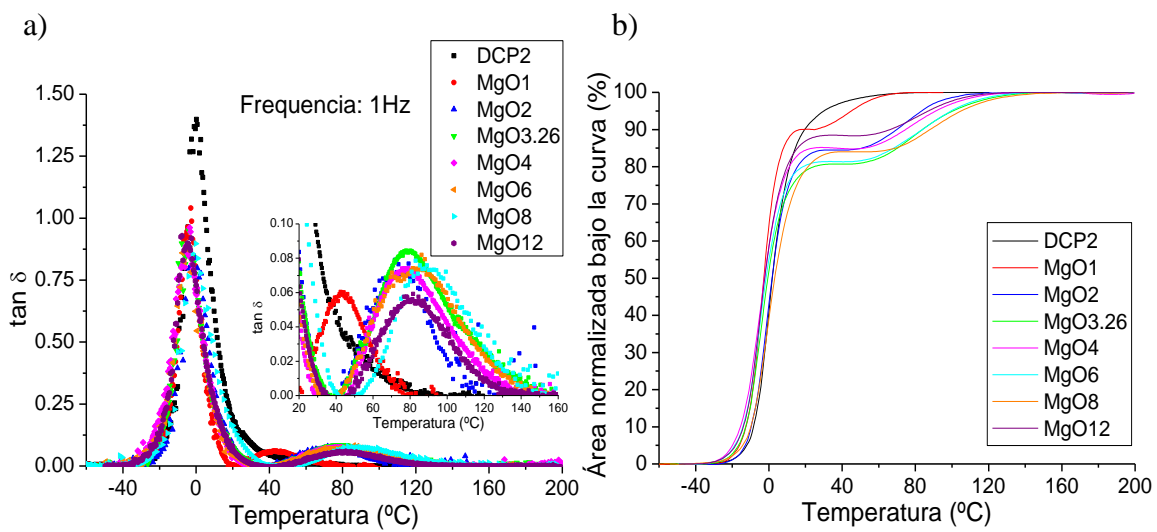


Figura 4.3. (a) Variación del factor de pérdidas ($\tan \delta$) con la temperatura a la frecuencia de 1 Hz para las muestras iónicas con diferente contenido de MgO y una muestra covalente (DCP2), a partir de ensayos mecano-dinámicos (DMTA). La gráfica insertada es una ampliación de la región de transición iónica. (b) Área normalizada bajo la curva de la $\tan \delta$ de cada muestra respecto a la temperatura.

A partir de las medidas mecano-dinámicas se advierte que la transición iónica es una transición ancha, lo que refleja la heterogeneidad de los posibles agregados en la red. Esta transición se caracteriza por la temperatura de transición iónica, T_i , que se define como la temperatura a la que se produce el máximo del pico de $\tan \delta$. Para las muestras con bajo contenido de MgO, por ejemplo la MgO1, T_i aparece a la temperatura aproximada de 50°C. Al aumentar la cantidad de MgO, la transición iónica se desplaza a mayores temperaturas, con máximos alrededor de 80°C. Este hecho refleja un incremento en la morfología de separación de fases, donde los dos entornos dinámicos, correspondientes a los segmentos de cadena de la matriz y los cercanos a los agregados

iónicos, respectivamente, cada vez se encuentran mejor definidos y más diferenciados. Esto es debido a que existe una tendencia termodinámica de los grupos carboxílicos y carboxilatos a agregarse en el seno de una matriz de cadenas hidrocarbonadas, que constituye un entorno energéticamente no favorable.^{5,6,43} Además, al ir aumentando la cantidad de MgO hasta la proporción estequiométrica, la transición iónica se hace más ancha, lo que indica que los segmentos de polímero atrapado tienen una dinámica más compleja y heterogénea. Este comportamiento coincide con las medidas de relajación dieléctrica en otros ionómeros, con diferencias de varias décadas en la frecuencia entre los dos entornos de relajación.^{11,12}

Por el contrario, según los resultados de DMTA, por encima de la concentración estequiométrica de MgO, la proporción añadida de MgO no parece modificar la morfología de separación de fases, tal y como se refleja en la Figura 4.3.b, donde se ha calculado el área normalizada bajo las curvas de la tangente de pérdidas. En la muestra MgO1 únicamente el 10% del polímero proviene de la transición iónica, es decir, sólo el 10% del polímero estaría como fase separada. Esta proporción aumenta hasta aproximadamente el 20% al añadir más cantidad de MgO, manteniéndose casi invariable al superar la proporción estequiométrica.

4.4.2. Estructura de las redes iónicas

4.4.2.1. Medidas de múltiple coherencia cuántica en Resonancia Magnética Nuclear (MQ-RMN) de bajo campo

Los experimentos de MQ-RMN comprenden la excitación de coherencias que contienen los espines acoplados (en este caso, protones), y consecuentemente, proporcionan información sobre la constante de acoplamiento dipolar entre ellos, que está directamente relacionada con los factores estructurales que caracterizan una red

elastomérica. La metodología experimental utilizada para caracterizar las muestras de caucho³⁰ es una versión renovada de la secuencia de pulsos utilizada por Baum & Pines.⁴⁴ La introducción de pulsos de tipo π en la secuencia de pulsos original proporciona una mejor estabilidad a tiempos de excitación largos.²⁹ Sin embargo, a partir los datos obtenidos en función del tiempo de evolución de la doble coherencia cuántica (τ_{DQ}) para un elastómero iónico (Figura 4.4.a), se observa la pérdida de señal de RMN debido a la limitación impuesta por el tiempo mínimo de un ciclo de la secuencia de pulsos (~ 0.09 ms). Esta pérdida de señal es despreciable para elastómeros cuya transición vítrea se encuentre alejada de las temperaturas de utilización del RMN ($T_g + 100^\circ\text{C}$), pero se convierte en un problema en la caracterización de elastómeros iónicos, debido a que el polímero atrapado contiene una dinámica muy restringida y un alto acoplamiento dipolar (en un orden de magnitud correspondiente al límite rígido), lo que produce que la intensidad de MQ decaiga en gran medida durante el primer ciclo de la secuencia de Baum & Pines.

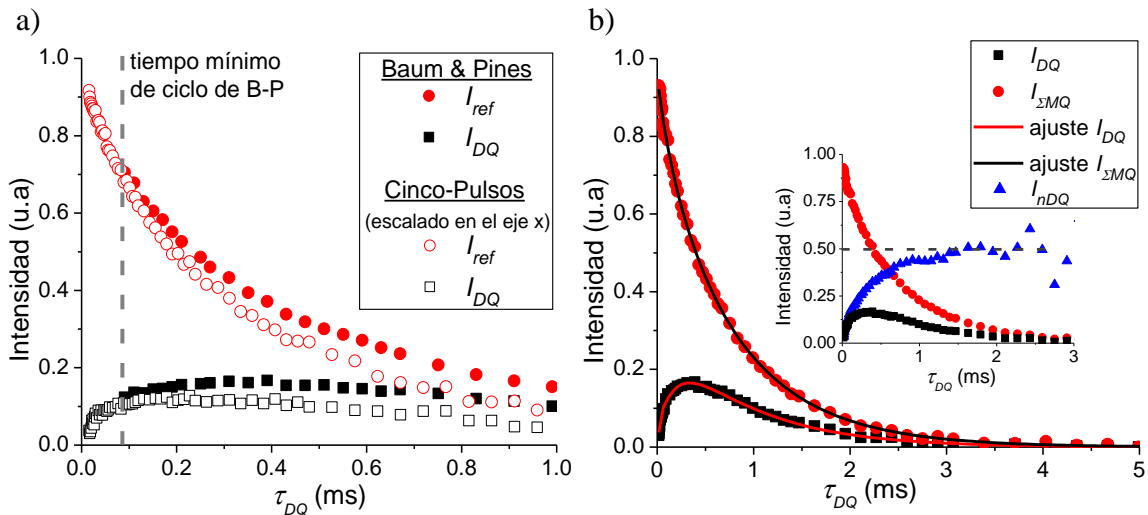


Figura 4.4. (a) Intensidades de MQ (I_{ref} e I_{DQ}) para la muestra MgO6 a 80°C , utilizando las secuencias de pulsos Baum & Pines (B-P) y cinco-pulsos. En las intensidades obtenidas a partir de los cinco-pulsos se reescaló el eje x. La línea vertical identifica el tiempo mínimo del ciclo de la secuencia de B-P. (b) Señales $I_{\Sigma MQ}$ (tras la extracción de defectos, como $I_{\Sigma MQ} = I_{DQ} + I_{ref} - B \cdot \exp(-2\tau_{DQ}/T_2^*)$) e I_{DQ} , que se obtuvieron combinando las intensidades de ambas secuencias de pulsos (B-P y 5-pulsos) y fueron ajustadas a partir de las ecuaciones [4.1] y [4.5] de manera simultánea. La gráfica insertada muestra la intensidad I_{nDQ} obtenida tras el proceso de normalización.

Con el objetivo de resolver este problema de pérdida de señal inicial, se utiliza una versión simplificada de la secuencia de Baum & Pines, denominada secuencia de cinco-pulsos (5P),^{45,46,47} descrita en el capítulo de materiales y técnicas. Para obtener una mejor estabilidad a tiempos largos de la secuencia de dos-pulsos en el bloque de excitación y reconversión de MQ, se introduce un pulso de tipo π en cada bloque, obteniendo un tiempo mínimo de la secuencia de pulsos de ~ 0.01 ms, en lugar de los 0.09 ms de la secuencia de Baum & Pines. Esto permite adquirir la señal de RMN proveniente de los segmentos con alto acoplamiento dipolar cercanos al límite rígido (~ 10 kHz).

Sin embargo, la secuencia mejorada de cinco-pulsos resulta menos eficiente que la de Baum & Pines para tiempos de excitación largos (requeridos para caracterizar los segmentos elastoméricos entre entrecruzamientos, con débil acoplamiento dipolar). Por lo tanto, para caracterizar tanto los segmentos *rígidos* del polímero atrapado debido a las interacciones iónicas (con movilidad muy restringida en los clusters iónicos) y los segmentos *blandos* de la red de caucho comprendidos entre diferentes entrecruzamientos, se requiere la combinación de ambas secuencias de pulsos. Esto no es necesario en el análisis de los elastómeros covalentes, siendo suficiente la utilización de la secuencia de pulsos de Baum & Pines, puesto que únicamente existía un comportamiento, asociado a la movilidad de las cadenas entre entrecruzamientos, tal y como se muestra en la señal de I_{DQ} de la Figura 4.5, donde se comparan los dos tipos de sistemas elastoméricos.

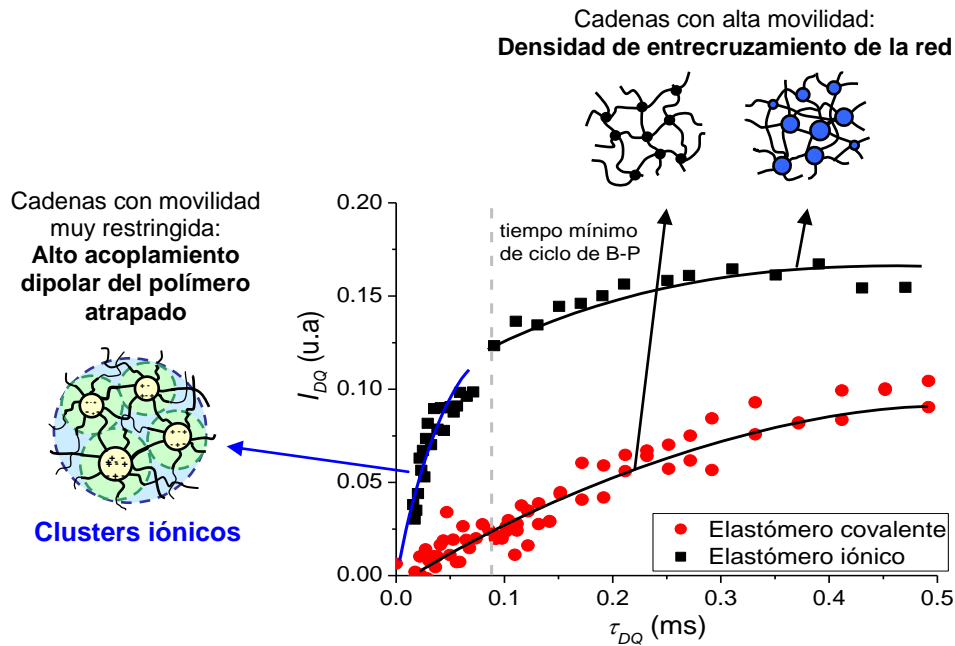


Figura 4.5. Comparación de la intensidad de doble coherencia cuántica (I_{DQ}) de un elastómero covalente (muestra DCP2) y un elastómero iónico (MgO6) a 80°C. Se han combinado las señales obtenidas con la secuencia de 5 pulsos (por debajo del tiempo mínimo de ciclo de B-P, 0.09 ms) y la de Baum & Pines (por encima de 0.09 ms). En el elastómero iónico se distinguen dos regiones diferenciadas, mientras que en el covalente existe un único comportamiento. Las líneas son guías para los ojos.

Hay que destacar que, para comparar los datos experimentales obtenidos a partir de los experimentos con la secuencia de Baum & Pines y de cinco-pulsos, es imprescindible corregir el tiempo de evolución τ_{DQ} de la secuencia de cinco-pulsos con un pre-factor de $3/2$.³⁰ De este modo, la señal de ambas metodologías se superponen (incluyendo tanto la intensidad de doble coherencia cuántica, I_{DQ} , como la intensidad de referencia, I_{ref} , (ver Figura 4.4.a)) y se complementan como una señal única en un rango de tiempos mayor que por separado, lo que permite obtener una información muy completa de los elastómeros iónicos, cuyos segmentos elastoméricos se encuentran en diferentes regímenes dinámicos.

La señal combinada (Figura 4.4.b) codifica tanto los efectos de la estructura de la red que son independientes de la temperatura, como la dinámica segmental dependiente de la temperatura. Tal y como se explicó en el capítulo de elastómeros covalentes, se realizó el proceso de normalización punto por punto, para separar la

contribución dinámica de la estructura de la red y así obtener la intensidad de doble coherencia cuántica normalizada, I_{nDQ} , sin asumir ningún modelo específico de la red elastomérica. Sin embargo, en los elastómeros iónicos, la señal I_{ref} decae por debajo del 20% de la intensidad inicial a tiempos τ_{DQ} muy cortos, debido al alto acoplamiento dipolar del polímero atrapado alrededor de las interacciones iónicas. Este rápido decaimiento de la magnetización hace que la curva de I_{nDQ} muestre muchas incertidumbres (ver gráfica insertada en la Figura 4.4.b), ya que la normalización se realizaría con intensidades de magnetización débiles. Por lo tanto, el proceso de normalización y posterior análisis de I_{nDQ} no parece ser la metodología más apropiada para el análisis de la constante de acoplamiento dipolar en estos materiales iónicos. Pese a todo, en el Anexo final a este capítulo se compara esta metodología con la utilizada a continuación, reflejando tendencias similares.

Para evitar las posibles incertidumbres matemáticas causados por la utilización de intensidades débiles, $I_{\Sigma MQ}$ e I_{DQ} se han ajustado de manera simultánea. Sin embargo, cada señal contiene una información diferente y requieren un análisis más complejo.

Tras la extracción de los defectos, $I_{\Sigma MQ}$ únicamente codifica información sobre la dinámica segmental, dependiente de la temperatura. Por el contrario, I_{DQ} depende tanto de los efectos de la estructura de red que son independientes de la temperatura, como de la dinámica segmental.³⁰

Puesto que en los elastómeros iónicos coexisten dos entornos dinámicos bien diferenciados, la señal $I_{\Sigma MQ}$ se ajusta a dos funciones con decaimientos de tipo exponencial:

$$I_{\Sigma MQ} = B \cdot \left(A \cdot \exp\left(-\tau_{DQ} / \tau_1\right)^{\beta_1} + (1 - A) \exp\left(-\tau_{DQ} / \tau_2\right)^{\beta_2} \right) \quad [4.1]$$

Donde B es el valor inicial de la intensidad en la ordenada (proporcional a la fracción de protones acoplados dipolarmente en la muestra), A es la fracción de

polímero atrapado, τ_1 y τ_2 son los tiempos de relajación característicos y β_1 y β_2 son los factores de forma de las funciones de decaimiento de la fase de caucho atrapado y del caucho *móvil* (el “bulk”), respectivamente. Se podrían utilizar modelos dinámicos más complejos que tuvieran en cuenta el gradiente de movilidad del caucho restringido desde la superficie de interacción de los agregados iónicos, pero esto complicaría en gran medida el análisis al tener que incluir parámetros adicionales en los diferentes ajustes, por lo que se descartó esta posibilidad.

Por otra parte, el análisis de las constantes de acoplamiento dipolar en redes poliméricas inhomogéneas con distribuciones complejas de acoplamientos dipolares residuales requiere la utilización de una ecuación integral de Fredholm (una distribución integral) para definir la función que describe los datos experimentales,^{30,48,49} tal y como se explicó en el capítulo de elastómeros covalentes.

$$g(\tau_{DQ}) = \int_0^{\infty} K[D_{res}, \tau_{DQ}] f(D_{res}) dD_{res} \quad [4.2]$$

Siendo $g(\tau_{DQ})$ los datos experimentales, $f(D_{res})$ la función de distribución asumida de acoplamiento dipolar y $K[D_{res}, \tau_{DQ}]$ es una función kernel, basada en la aproximación estática del segundo-momento.^{30,35,50}

$$K[D_{res}, \tau_{DQ}] = \frac{1}{2} \left(1 - \exp\left(-\frac{2}{5} D_{res}^2 \tau_{DQ}^2\right) \right) \quad [4.3]$$

Tal y como se explicó en el capítulo anterior, $f(D_{res})$ se define como una distribución gamma de acoplamientos dipolares caracterizada por un acoplamiento dipolar medio residual D_{avg} , puesto que el caucho XNBR es un ter-polímero y la estructura de red de estos materiales es muy compleja.

Por tanto, la función de ajuste para los datos experimentales sería:

$$g(\tau_{DQ}, D_{avg}) = \int_0^{\infty} \frac{1}{2} \left(1 - \exp\left[-\frac{2}{5} D_{res}^2 \tau_{DQ}^2\right] \right) \times \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{27D_{res}}{8D_{avg}^3}} \exp\left(-\frac{3D_{res}}{2D_{avg}}\right) dD_{res} \quad [4.4]$$

Mientras que una única función de ajuste para $g(\tau_{DQ})$ resultó adecuada para estudiar la estructura de elastómeros covalentes, en los elastómeros iónicos, al existir dos tipos de comportamientos en la magnetización, es necesario utilizar dos funciones, cada una asociada a una constante de acoplamiento dipolar media. Es decir, la estructura de la red se caracteriza a partir de $g_1(\tau_{DQ}, D_{avg1})$ y $g_2(\tau_{DQ}, D_{avg2})$, que corresponden a la fracción de polímero *rígido* y la fracción de polímero *móvil*, respectivamente.

Por tanto, la intensidad de doble coherencia cuántica se ajusta a la siguiente expresión, en que se tiene en cuenta que existen segmentos de cadena atrapados alrededor de las interacciones iónicas con un alto acoplamiento dipolar, segmentos de caucho con acoplamientos dipolares débiles y dos dinámicas diferenciadas:

$$I_{DQ} = B \cdot \left(A \cdot g_1(\tau_{DQ}, D_{avg1}) \exp(-\tau_{DQ}/\tau_1)^{\beta_1} + (1-A) \cdot g_2(\tau_{DQ}, D_{avg2}) \exp(-\tau_{DQ}/\tau_2)^{\beta_2} \right) \quad [4.5]$$

Finalmente, se ajustan simultáneamente $I_{\Sigma MQ}$ e I_{DQ} con las ecuaciones [4.1] y [4.5], obteniendo en todas las muestras iónicas buenos ajustes, tal y como se observa en la Figura 4.4.b.

Un estudio más exhaustivo podría incluir una fracción de polímero adicional con un gradiente de movilidad entre la fracción de caucho rígida y móvil. Sin embargo, el análisis de los datos resultaría muy complicado.

Por lo tanto, a través de la espectroscopía de múltiple coherencia cuántica (MQ) se obtiene información de las conformaciones accesibles de los segmentos elastoméricos (medidos como D_{avg}) y la dinámica segmental (τ) de los segmentos que constituyen la fracción de polímero atrapado (identificado como A) y del caucho móvil, respectivamente. Sin embargo, únicamente se va a utilizar la información estructural en esta sección, puesto que para caracterizar diferentes comportamientos en la dinámica, es más efectiva la metodología basada en medidas de MSE-FID. Con todo, en el anexo

final de este capítulo se presentan las diferencias entre las fracciones de caucho atrapado a partir de los experimentos de MQ-RMN y de MSE-FID.

4.4.2.2. Efecto del contenido de MgO en la estructura de red de los ionómeros

El análisis de los experimentos de MQ-RMN sobre los elastómeros iónicos muestra dos comportamientos diferenciados del polímero (Figura 4.6). Por una parte, la fracción de polímero atrapado se caracteriza por tener altos acoplamientos dipolares, D_{avg1} , del orden de 9 kHz (Figura 4.6.a), correspondiente a los segmentos de polímero *rígidos*, con fuertes interacciones y dinámica restringida. Por otra parte, D_{avg2} se encuentra en el rango de 0.5 - 1 kHz (Figura 4.6.b) y se atribuye al parámetro de orden de los segmentos de caucho *móviles* entre restricciones (entrecruzamientos y entrelazamientos).

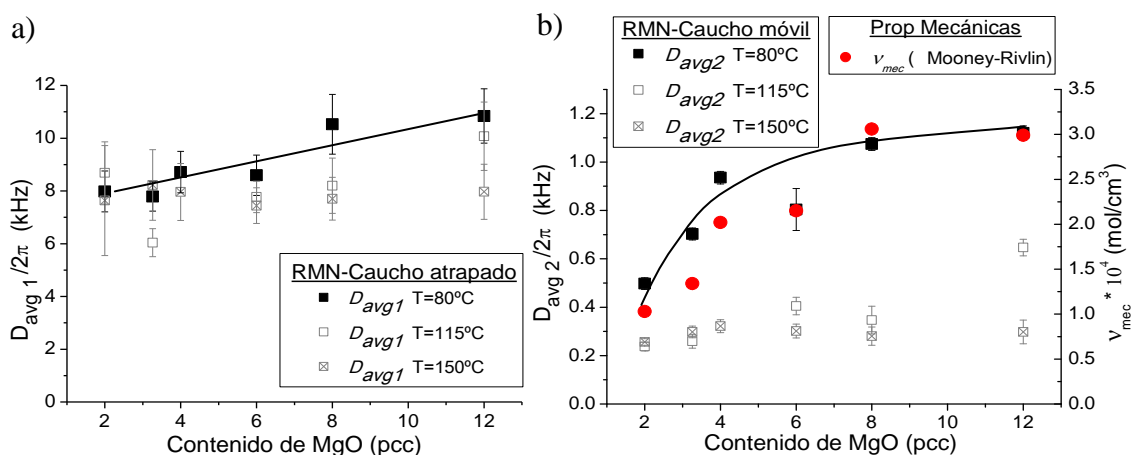


Figura 4.6. Medida de la constante del acoplamiento dipolar a través de MQ-RMN correspondiente a (a) la fracción de caucho *rígida* (polímero atrapado), D_{avg1} , y (b) la fracción de caucho *móvil* (polímero entre restricciones), D_{avg2} , en función del contenido de MgO para los elastómeros iónicos a 80°C, 115°C y 150°C, respectivamente. En la gráfica (b) también se ha representado la densidad de entrecruzamiento medida a través de ensayos de tensión-deformación uniaxiales (método de Mooney-Rivlin), para comparar con los resultados de RMN. Las líneas son guías para los ojos.

La asignación de D_{avg1} y D_{avg2} en estos elastómeros iónicos se ha realizado comparando con la muestra covalente DCP2, que mostraba un único comportamiento (ver Figura 4.5) caracterizado por una constante de acoplamiento dipolar del orden de

0.4 kHz, atribuida a la existencia de entrecruzamientos e interacciones topológicas que generan la persistencia de un acoplamiento dipolar residual.

En la Figura 4.6.a se observa un incremento de ~ 25 % en la constante de acoplamiento dipolar de la fracción de polímero atrapado con el contenido de MgO. Esto parece indicar que los segmentos elastoméricos se encuentran más fuertemente anclados a las interacciones iónicas a través de los grupos carboxilatos de la cadena principal del caucho XNBR. Así, se genera una correlación mayor entre los segmentos de caucho atrapado, posiblemente por la reducción del espacio conformacional y la dinámica segmental más restringida al añadir más proporción de MgO.

Al incorporar más MgO, aumenta la densidad de entrecruzamiento de los ionómeros, tal y como se demuestra en la Figura 4.6.b. A pesar de que no se conoce el cociente D_{stat}/k en el límite rígido dinámico para la matriz de XNBR, D_{avg2} es proporcional a la densidad de entrecruzamiento que caracteriza a la red de caucho.³⁰ Además, los resultados de RMN son comparables con los obtenidos por medidas de tensión – deformación uniaxial, siguiendo el método de Mooney – Rivlin, según las ecuaciones [2.13] y [2.14]. Independientemente de los posibles errores asociados al modelo de red utilizado y teniendo en cuenta la diferencia de la temperatura (80°C en RMN y ~ 25°C en los experimentos mecánicos), la densidad de entrecruzamiento aumenta con el contenido de MgO. Estos resultados indican que la adición de MgO conlleva la formación de un mayor número de interacciones iónicas que se comportan como entrecruzamientos en la red elastomérica. En consecuencia, es importante tener en cuenta el número de agregación, es decir, el número de carboxilatos (o grupos iónicos) que se asocian en las interacciones iónicas, puesto que no sólo influye en el número de interacciones presentes en la red, sino que se modifica la funcionalidad de los agregados iónicos y por tanto, el comportamiento elástico de las redes.

En este sentido, en el caso teórico de que todos los pares iónicos participasen de igual manera en los agregados (es decir, únicamente hubiese una distribución de tamaños homogénea), es posible estimar un número medio de agregación de las interacciones iónicas a partir de la densidad de entrecruzamiento obtenida con los experimentos de Mooney – Rivlin. Asumiendo que todos los grupos participan en al menos una interacción iónica, el número de agregación teórico a temperatura ambiente, se calcula como el cociente entre la concentración de grupos carboxílicos presentes en la matriz de caucho XNBR ($\sim 1.53 \cdot 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$) y la densidad de entrecruzamiento iónicos. A partir de los resultados obtenidos (Figura 4.7) se estima que el número de agregación va disminuyendo con la cantidad de MgO, llegando a un valor mínimo ideal de 5 grupos iónicos por cada agregado, que se mantiene a altas concentraciones de MgO. Por tanto, se obtienen agregados más pequeños a medida que se añade más MgO.

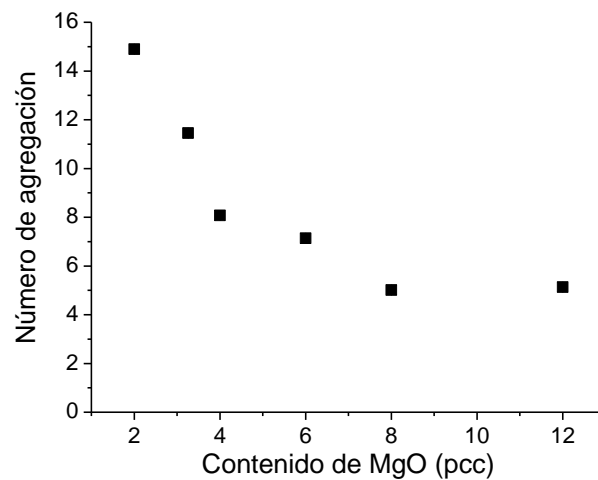


Figura 4.7. Número de agregación teórico medio en función del contenido de MgO, obtenido a partir de la densidad de entrecruzamiento medida con experimentos de tracción según la metodología de Mooney-Rivlin, a temperatura ambiente.

De manera complementaria, los sistemas iónicos se caracterizaron a partir de medidas de difracción de rayos X, en un rango de ángulo amplio (WAXS) a temperatura ambiente, para obtener información directa de su compleja estructura (Figura 4.8).

El espectro obtenido a partir de la difracción de rayos X de los elastómeros iónicos muestra una serie de picos a diferentes distancias (calculadas a partir de las ecuaciones [2.16] y [2.17]). Por una parte, los sistemas con exceso de MgO poseen picos estrechos de difracción a distancias de $q = 2.7 \text{ \AA}^{-1}$ ($2\theta = 37.8^\circ$), 3.0 \AA^{-1} ($2\theta = 42.6^\circ$), 4.2 \AA^{-1} ($2\theta = 61.9^\circ$), 4.9 \AA^{-1} ($2\theta = 74.3^\circ$) y 5.1 \AA^{-1} ($2\theta = 78.4^\circ$), que corresponden a diferentes planos cristalinos de la estructura de las partículas de MgO.⁵¹ Esto indica que existen partículas de MgO dispersas en la matriz de caucho a concentraciones superiores a la estequiométrica. Por otra parte, todas las muestras (incluida la muestra denominada XNBR, sin ningún agente entrecruzante) presentan un halo amorfo en el rango aproximado de q entre 1 y 2 \AA^{-1} ($2\theta = 14.1^\circ$ a 28.4°). Finalmente, se observa un pico ancho para los valores entre $q = 0.07$ y 0.7 \AA^{-1} ($2\theta = 1^\circ$ a 9.9°), que se corresponde a distancias periódicas entre 90 y 9 \AA y que se atribuyen a la presencia de nanodominios iónicos como una fase separada.

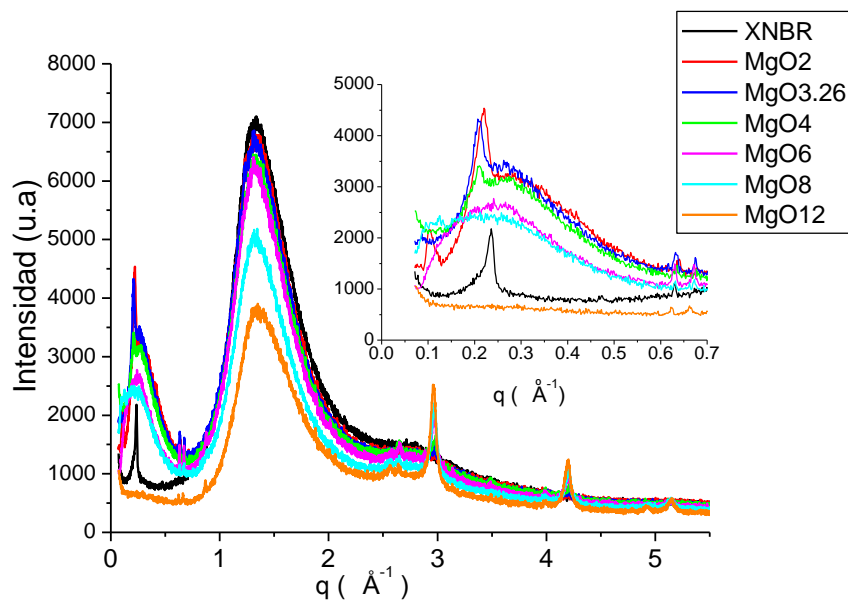


Figura 4.8. Difracción de rayos X como función del vector de difracción q de diferentes muestras iónicas vulcanizadas. La muestra XNBR es una muestra de caucho XNBR sin ningún ingrediente, pero tratada durante 120 min a 160°C en el reómetro RPA. La gráfica insertada es una ampliación de los valores más bajos de q , atribuidos a los agregados iónicos

Esta región de q asignada a los agregados iónicos se ha ampliado en la gráfica insertada de la Figura 4.8.

En esta gráfica se observa un pico de difracción estrecho en $q = 0.24 \text{ \AA}^{-1}$ ($2\theta = 3.3^\circ$) para la muestra XNBR sin vulcanizar. Este pico se atribuye a una fase cristalina de la matriz de XNBR.⁵²

Por otra parte, la adición de MgO produce una separación de fases al generarse los agregados iónicos y se forma un pico de difracción ancho. Ambos picos de difracción coexisten en la misma región, aunque el pico estrecho atribuido a la cristalización del XNBR no es visible a concentraciones de MgO por encima de 4 pcc.

En el pico de difracción que se atribuye a los agregados iónicos se observan dos efectos significativos:

- Por una parte, la posición del máximo de difracción varía desde $q = 0.27 \text{ \AA}^{-1}$ para la muestra MgO2, hasta $q = 0.21 \text{ \AA}^{-1}$ para la muestra MgO8. Esto significa que la distancia media entre agregados se incrementa desde $\sim 23 \text{ \AA}$ hasta $\sim 30 \text{ \AA}$ con el exceso de MgO (Figura 4.9.b). Es importante mencionar que la anchura del pico de difracción y la coexistencia de la fase cristalina dificultan la identificación del máximo de cada pico, por lo que se utilizaron dos picos gaussianos (sin sentido físico, simplemente para formar una curva adecuada) y así obtener el valor de q correspondiente a la intensidad máxima. Para realizar el ajuste en la muestra MgO3.26, se obviaron los datos de la intensidad más cercanos al pico a $q = 0.24 \text{ \AA}^{-1}$, atribuido a la cristalinidad de la matriz de XNBR. (Figura 4.9.a).

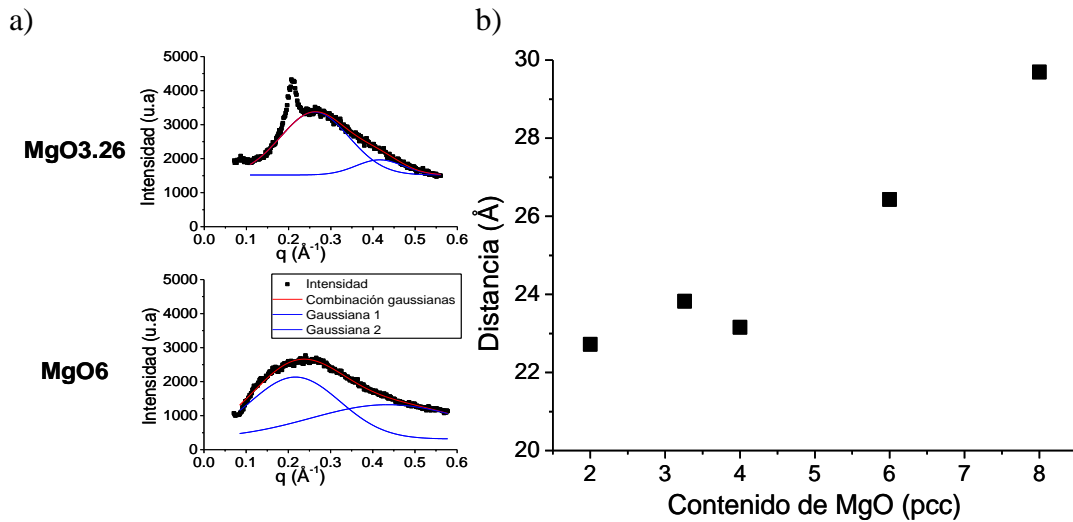


Figura 4.9. (a) Ajustes realizados a los picos de difracción de rayos X atribuidos a los nano-dominios iónicos de las muestras MgO3.26 y MgO6, a partir de dos picos gaussianos. (b) Distancias (calculadas como $d=2\pi/q$) a las que se producen los máximos de difracción de rayos X atribuidos a los nano-dominios iónicos, en función del contenido de MgO.

- Por otra parte, la intensidad del pico (ancho) de difracción va reduciéndose con el contenido de MgO hasta su completa desaparición en la muestra MgO12, posiblemente debido a una pérdida de contraste entre los agregados y la matriz polimérica. Esto significa que la diferencia entre la densidad electrónica de los agregados polares y la matriz apolar se reduce al incorporar MgO. La causa de la pérdida de contraste podría ser la presencia de pequeñas entidades de difracción, es decir, agregados iónicos más pequeños o pares iónicos dispersos aleatoriamente en la matriz que modificasen el entorno de difracción de la matriz, de manera que la frontera entre los agregados iónicos y la matriz polimérica sería cada vez más difusa al añadir más MgO.^{18,19}

Esta interpretación se argumenta en base a las evidencias experimentales obtenidas con RMN y las medidas de la densidad de entrecruzamiento a partir de la metodología de Mooney – Rivlin. Es decir, en el hecho de que la adición de MgO genera la formación de un número mayor de interacciones iónicas con un estado de agregación menor (Figura 4.7). Por tanto, que se forme una distribución de tamaños de

agregados ancha es un resultado que parece lógico, puesto que la presencia de entidades más pequeñas hace más difusa la difracción de agregados más grandes (que a su vez se encuentran cada vez más separados, puesto que aumenta la distancia entre ellos).

Además, la presencia de un exceso de partículas de MgO en la matriz de caucho es posible que dificulte la identificación de los picos de difracción, puesto que el contraste necesario para determinarlos puede verse afectado.

Finalmente, para analizar la evolución de la estructura de la red con la temperatura (ver Figura 4.6) también se han estudiado los resultados de los experimentos de MQ-RMN. En todos los casos, la constante de acoplamiento dipolar (tanto en la fase de polímero atrapado como en la *móvil*) decrece con la temperatura. Sin embargo, el efecto observado más importante es el comportamiento en la fase de caucho *móvil*. D_{avg2} disminuye drásticamente a temperaturas superiores a 80°C (Figura 4.6.b).

Este hecho parece indicar que los agregados iónicos pierden su efectividad como entrecruzamientos en el rango de tiempo explorado por los experimentos de RMN. Por esta razón, los experimentos de MQ-RMN no parecen ser los más adecuados para analizar la estructura de red dinámica de los ionómeros elastoméricos a temperaturas elevadas. El descenso de D_{avg2} revela que se pierde correlación entre los diferentes segmentos (no se alcanza un parámetro de orden con un valor constante, típico de una red elástica), debido a que las interacciones iónicas permiten que los segmentos elastoméricos puedan explorar conformaciones adicionales a alta temperatura. Por tanto, ante el dinamismo de las redes iónicas a altas temperaturas, es más conveniente utilizar otras metodologías que permitan cuantificar estos procesos de relajación.

4.4.3. Dinámica de las redes iónicas

4.4.3.1. Medidas de FID y MSE-FID

La señal inducida por decaimiento libre (FID, del inglés “Free Induction Decay”) en la RMN de estado sólido consiste en el decaimiento de la magnetización en una muestra tras la aplicación de un pulso de radiofrecuencias transversal al campo magnético inicial aplicado. La intensidad de FID es sensible a la movilidad de un polímero y puede utilizarse para estudiar la composición de diferentes fases en polímeros con dinámicas bien separadas para cada fase, como ocurre en el caso de los ionómeros elastoméricos. Tal y como ya se ha explicado, el parámetro observable de la RMN es el acoplamiento dipolar, que depende de la movilidad segmental. Las interacciones dipolares más intensas entre protones en la fracción de caucho atrapado (cerca del límite rígido) provocan un rápido decaimiento inicial de la magnetización, en comparación con los segmentos de cadena más *móviles* de la red de caucho. En la señal de FID se pierde parte de la información producida por el rápido decaimiento inicial debido al tiempo muerto, durante el cual no se detecta señal. Para resolver este problema, se utiliza la secuencia denominada “Magic Sandwich Echo” (MSE), que refocaliza la señal dipolar desfasada y permite recuperar la forma completa de la señal de relajación.

La intensidad obtenida de los elastómeros iónicos es una superposición del caucho atrapado con movilidad restringida alrededor de los grupos iónicos y una fracción de caucho con alta movilidad, que constituyen las cadenas de la red generada. Por tanto, se analizan las señales refocalizadas de FID en los primeros 0.3 ms de tiempo de relajación (Figura 4.10.a) utilizando una superposición de dos funciones exponenciales:³⁸

$$I(t) = I_0 \left[A \cdot \exp\left(-t/T_2^{\text{atrapado}}\right)^{n1} + (1 - A) \cdot \exp\left(-t/T_2^{\text{móvil}}\right)^{n2} \right] \quad [4.6]$$

Donde I_0 es la intensidad inicial, A es la fracción de polímero atrapado, $T_2^{atrapado}$ y $T_2^{móvil}$ son los tiempos de relajación de la magnetización transversal característicos de la fase atrapada y la fase móvil, respectivamente, y n_1 y n_2 son los exponentes de forma en cada fase.

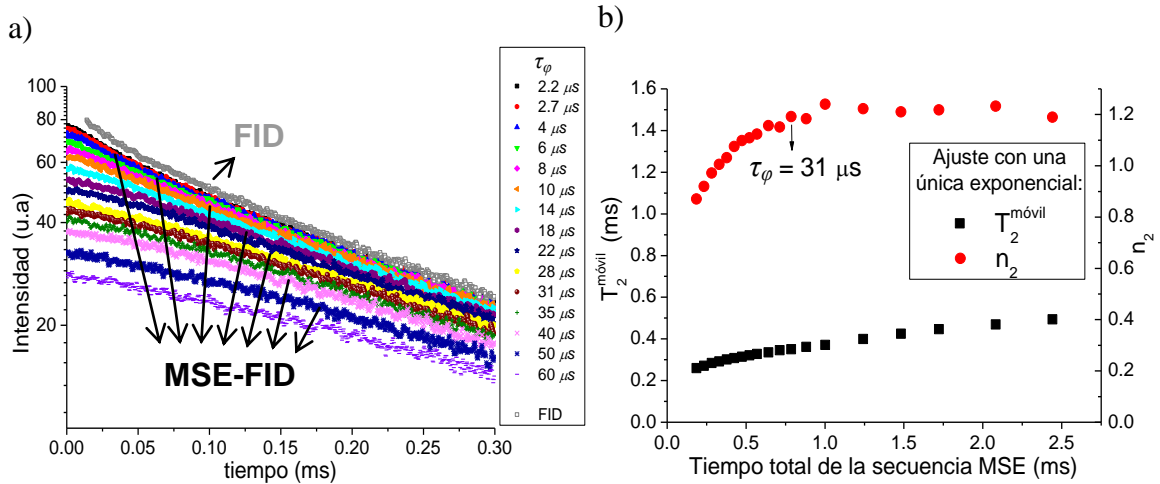


Figura 4.10. (a) Señales de FID y MSE-FID a diferentes “switching times”, τ_ϕ , para la muestra MgO6 a 80°C. El rápido decaimiento del inicio de la señal va desapareciendo con el incremento de τ_ϕ . (b) Variación de los parámetros $T_2^{móvil}$ y n_2 con el tiempo total de la secuencia de MSE, que va aumentando al incrementar el valor de τ_ϕ . A partir de $\tau_\phi > 31 \mu\text{s}$ el parámetro n_2 es un valor prácticamente constante. Por tanto, este tiempo es el requerido para que se relaje totalmente la señal proveniente del polímero rígido.

A partir la secuencia de pulsos de MSE,^{38,39,41} es posible utilizar diferentes “switching times”, τ_ϕ , para identificar y caracterizar los componentes individuales que coexisten en estas muestras heterogéneas. El “switching time” (τ_ϕ) es el tiempo entre dos pulsos de la secuencia MSE-FID, por tanto, aumentar el valor de τ_ϕ implica incrementar el tiempo total de la secuencia de pulsos. De este modo, se va perdiendo la rápida señal de decaimiento inicial, atribuida a la relajación del polímero atrapado (Figura 4.10.a), actuando como un filtro que separa las dos fases con diferente movilidad. A continuación, cada intensidad de MSE-FID con τ_ϕ variable se analiza con una única exponencial decreciente, como si únicamente existiese una fase *móvil* caracterizada por los parámetros $T_2^{móvil}$ y n_2 (por tanto, $A = 0$ en la ecuación [4.6]),

cuyos resultados se muestran en la Figura 4.10.b. Como se observa en esta gráfica, a partir de valores $\tau_\phi > 31 \mu s$ se filtra la señal proveniente del polímero *rígido*, puesto que se obtienen valores constantes de n_2 . Así, la intensidad se ajusta a una única exponencial característica del decaimiento de la fase de caucho *móvil* en los elastómeros iónicos.

Por lo tanto, los parámetros $T_2^{móvil}$ y n_2 obtenidos en el análisis de la señal de MSE-FID con $\tau_\phi = 31 \mu s$ representan el comportamiento de la fase *móvil*. Con estos parámetros fijos, se utiliza la señal de MSE-FID con duración más corta, la correspondiente a $\tau_\phi = 2.2 \mu s$ (que contiene información tanto de la fase *móvil* como de la *rígida*) y se ajusta según la ecuación [4.6], dejando variar libremente en el ajuste los parámetros correspondientes a la fracción de polímero atrapado (A , $T_2^{atrapado}$ y n_1).

En este punto, es importante señalar que la señal de MSE-FID pierde efectividad cuando los movimientos moleculares alcanzan escalas de tiempo características (0.1 - 0.01 ms) del mismo orden que la interacción refocalizada ($D_{avg1} \sim 10$ kHz según los experimentos de MQ) y la duración total de la secuencia (~ 0.2 ms).^{41,53} Los elastómeros iónicos, al poseer una transición iónica ancha, dan lugar a una distribución ancha de tiempos de correlación. Esto significa que los segmentos de caucho con un régimen de movimientos intermedios (principalmente el caucho atrapado) pueden estar subestimados al utilizar la secuencia MSE-FID. Por esta razón, la intensidad de FID sin refocalizar siempre muestra intensidades superiores en los cauchos iónicos (Figura 4.10.a), por lo que, finalmente, se utilizaron las señales de FID para cuantificar la fracción de polímero atrapado.

De este modo, la intensidad de FID se ajustó a la ecuación [4.6] para obtener la fracción de polímero atrapado A , fijando los parámetros de forma de los componentes individuales ($T_2^{atrapado}$, n_1 , $T_2^{móvil}$ y n_2) que fueron calculados independientemente a partir de las señales de MSE-FID con $\tau_\phi = 31 \mu s$ y $2.2 \mu s$.

4.4.3.2. Movilidad de la fracción de polímero atrapado y de polímero móvil

4.4.3.2.a. Efecto del contenido de MgO

Como se ha visto en las secciones anteriores, el contenido de MgO afecta a la estructura de red iónica, puesto que se produce un número mayor de interacciones que se comportan como enlaces multifuncionales y se incrementa ligeramente la fuerza iónica. Estos fenómenos afectan a la dinámica tan compleja que presentan estos elastómeros. En este sentido, se utiliza la relajación de la magnetización transversal, caracterizada por el tiempo de relajación T_2 , como herramienta sensible a estos movimientos heterogéneos.

Las diferentes componentes de T_2 que describen el comportamiento de los ionómeros elastoméricos estudiados se muestran en la Figura 4.11. La gran diferencia entre el tiempo de decaimiento de las dos fases ($T_2^{atrapado} \sim 0.05 - 0.10$ ms y $T_2^{móvil} \sim 0.4 - 0.8$ ms, según la temperatura de medida), pone de manifiesto el gran impedimento en el movimiento local de los segmentos de caucho más cercanos a los pares iónicos (agregados o no), en comparación con el movimiento de los segmentos de cadena de la red elastomérica (del “bulk”) entre interacciones iónicas.

Tal y como se ha descrito anteriormente, la fracción de polímero más cercana a las asociaciones iónicas se comporta como caucho atrapado con movilidad reducida (comportamiento típico de los polímeros cerca de su T_g), presentando un alto acoplamiento dipolar (cercano al límite rígido) y unos tiempos de relajación cortos. En la Figura 4.11.a se observa un ligero decrecimiento de $T_2^{atrapado}$ con el contenido de MgO, que se atribuye a una reducción en las conformaciones de los segmentos de caucho más cercanos a los enlaces iónicos y/o a una dinámica más lenta.

Independientemente de las posibles causas, el comportamiento de $T_2^{atrapado}$ refleja un incremento de la fortaleza de las interacciones iónicas con la adición de MgO,

es decir, los segmentos de cadena se encuentran anclados más firmemente en los pares iónicos y multiplétes.

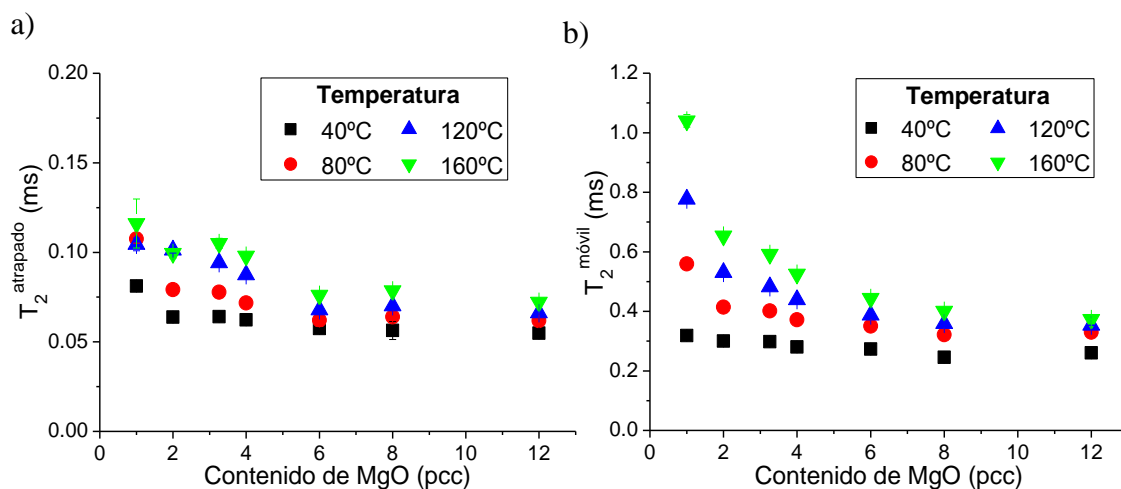


Figura 4.11. Tiempos de relajación a partir del análisis de la intensidad de MSE-FID en función del contenido de MgO de las muestras iónicas a diferentes temperaturas. (a) T_2^{atrapado} corresponde a la fracción de polímero atrapado o *rígido*, mientras que (b) T_2^{movil} caracteriza la fracción de polímero *móvil*.

En la misma línea, se observa que T_2^{movil} disminuye con el contenido de MgO (Figura 4.11.b). Este comportamiento indica la reducción del espacio conformacional de los segmentos de caucho del “bulk”, hecho que es compatible con los resultados de los experimentos de MQ-RMN, puesto que la formación de entrecruzamientos adicionales acorta la longitud de las cadenas elastoméricas entre constricciones, disminuyendo el número de conformaciones accesibles.

Según la información obtenida hasta ahora, la adición de MgO disminuye la tendencia de los pares iónicos a asociarse en entidades más voluminosas (multiplétes o clusters iónicos). Por tanto, el número de interacciones iónicas aumenta y poseen una mayor fortaleza iónica, actuando como entrecruzamientos multifuncionales. Sin embargo, estos cambios en la estructura no parecen afectar a la fracción de caucho total que restringe la movilidad de las cadenas a una temperatura dada, una vez superada la concentración estequiométrica de MgO (Figura 4.12.a). Cada par iónico, independientemente de que se encuentre en solitario, o agregado en forma de

multipletes o clusters, ancla firmemente los segmentos poliméricos más cercanos, reduciendo la movilidad del caucho de acuerdo a una longitud de persistencia dada. La movilidad se incrementa gradualmente con la distancia respecto al enlace iónico hasta que alcanza el comportamiento de las cadenas del “bulk”. Por ello, la fracción de polímero atrapado se mantiene constante a una temperatura dada y sólo depende de la cantidad de pares iónicos totales generados en la red.

Por debajo del límite estequiométrico, los grupos carboxílicos se encuentran parcialmente neutralizados por la reacción con el óxido metálico, lo que produce una fracción de caucho atrapado menor que va incrementándose al añadir MgO, hasta la completa neutralización (Figura 4.12.a).

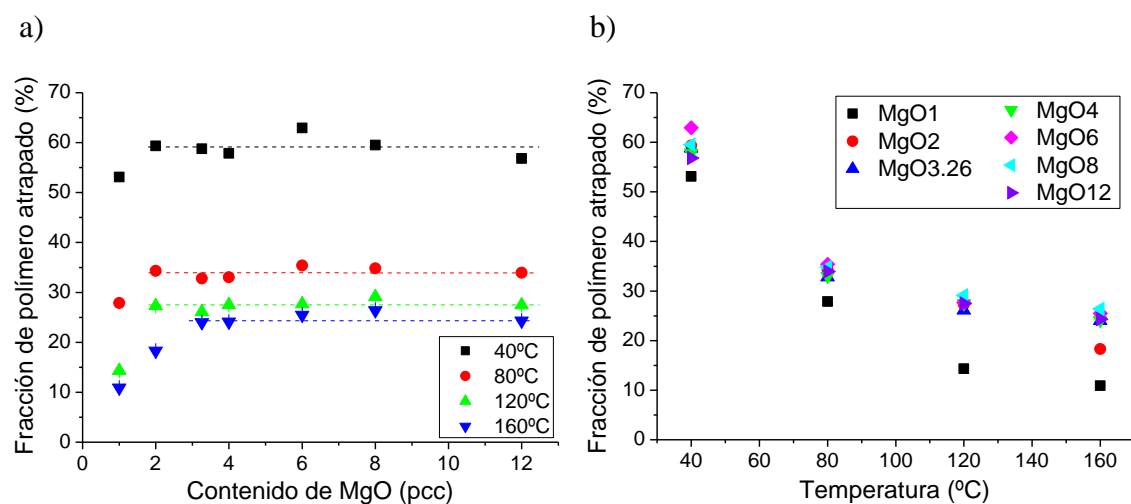


Figura 4.12. Fracción de polímero atrapado obtenido a partir del análisis de los resultados de las curvas de MSE-FID y FID (a) en función del contenido de MgO y (b) en función de la temperatura, en diferentes muestras iónicas. Las líneas discontinuas son guías para los ojos.

Es importante considerar las diferencias entre los resultados obtenidos de la fracción de polímero atrapado según la técnica empleada, puesto que se estudian distintas escalas de tamaño en cada caso. Mediante el análisis de la señal de FID en RMN se observa que el 60% de los segmentos poliméricos se encuentran firmemente anclados por las interacciones iónicas y con una movilidad altamente restringida a 40°C

(por debajo de la transición iónica, según las propiedades mecano-dinámicas de la Figura 4.3.a). Esto es tres veces la cantidad obtenida a partir del área bajo la curva de las medidas mecano-dinámicas (DMTA), en torno al 15-25% (Figura 4.3.b).

El DMTA proporciona información de la fracción de caucho con movilidad restringida que genera una separación de fases (la fracción debe ser significativa, deben crearse suficientes clusters iónicos para que se genere la fase independiente) con su transición térmica característica. El DMTA es completamente insensible a los segmentos de caucho con movilidad reducida alrededor de los pares iónicos o multipletes aislados, mientras que los experimentos de RMN proporcionan información más local y cuantitativa de los segmentos elastoméricos atrapados en los cauchos iónicos. Esto significa que un caucho iónico puede presentar una fracción de caucho atrapado que sea medible a través de RMN pero que, si no genera una separación de fases, no es observable a través de las medidas de tangente de pérdidas en el DMTA.

Del mismo modo, el análisis de los espectros de rayos X de ionómeros, ampliamente utilizado en numerosas publicaciones, y que proporciona información del espesor de una cierta capa de polímero atrapado alrededor de los multipletes iónicos (de manera general, a través del modelo de Yarusso-Copper¹⁵), está sujeto a algunas limitaciones. El análisis cuantitativo asume que todo el polímero atrapado se encuentra en una fase separada respecto del “bulk” y por tanto, genera una difracción debido a las diferencias entre densidades electrónicas. Sin embargo, a partir de la Figura 4.8 se ha demostrado que esta técnica no es sensible a entidades de difracción pequeñas (principalmente pares iónicos y multipletes aislados) que se encuentran dispersas en la matriz de manera aleatoria, y que modifican el espectro de difracción. Por el contrario, estos problemas para cuantificar la fracción de polímero atrapado real que existe en la matriz se resuelven a partir de los experimentos de RMN.

4.4.3.2.b. Efecto de la temperatura

La principal ventaja de los elastómeros iónicos respecto a los elastómeros convencionales es su comportamiento termoplástico, ya que se pueden reprocesar bajo condiciones de cizalla baja, como en moldeo por compresión, debido a la termolabilidad de los enlaces iónicos. Por tanto, la caracterización del efecto de la temperatura en la estructura y dinámica de los elastómeros iónicos es un factor esencial para comprender el comportamiento de estos materiales.

El aumento de la temperatura en las redes iónicas tiene dos efectos fundamentales que se encuentran interrelacionados. Por una parte, la temperatura influye en la movilidad de la fracción de caucho atrapado y por otra, afecta a la movilidad de los propios pares iónicos, puesto que se pueden producir saltos entre los diferentes agregados iónicos que funcionan como entrecruzamientos de la red.

En primer lugar, las redes basadas en interacciones iónicas son redes dinámicas, que van evolucionando a lo largo del tiempo. Una primera evidencia del comportamiento dinámico de los ionómeros elastoméricos se observa en su proceso de vulcanización a 160°C. Tal y como se observa en la Figura 4.13.a, el incremento de S' va siendo mayor a medida que se añade más proporción de MgO al caucho XNBR, hecho atribuido al aumento de la densidad de entrecruzamiento con el contenido de óxido metálico (Figura 4.6.b).

Por otra parte, en contraposición con una red covalente (muestra DCP2), las redes iónicas presentan un valor ascendente continuo en la componente elástica del par de fuerzas, S' , (Figura 4.13.a) y de manera simultánea, la componente viscosa del par de fuerzas, S'' , aumenta de manera continua con la formación de entrecruzamientos (Figura 4.13.b). Este comportamiento se asocia a una continua reorganización de la red, es decir, a una estructura que va modificándose a medida que pasa el tiempo.

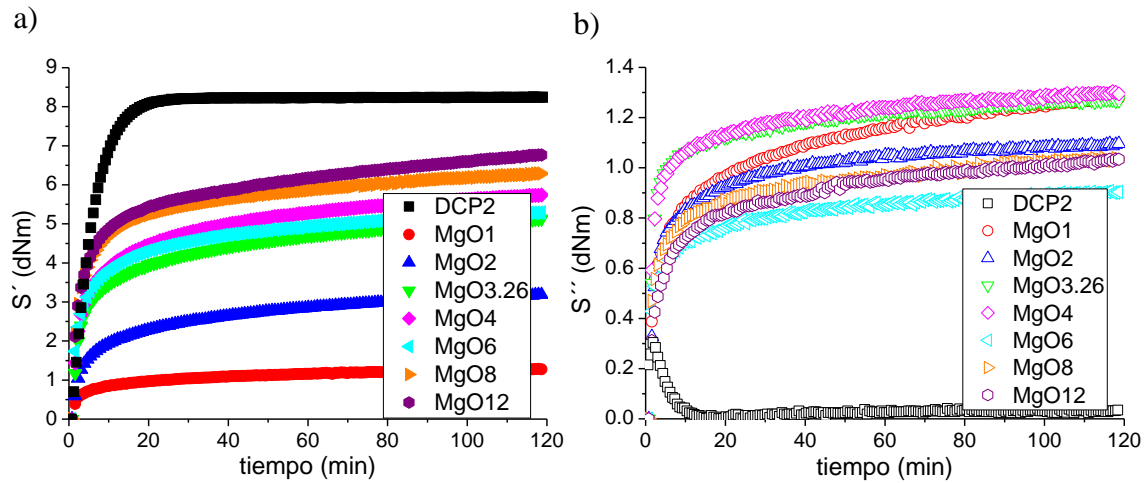


Figura 4.13. Curvas de vulcanización de las muestras iónicas. (a) Componente elástica y (b) componente viscosa del par de fuerzas.

El singular incremento de S'' en los elastómeros iónicos se asocia a que las interacciones iónicas son “enlaces dinámicos” no permanentes, que pueden romperse de manera reversible tras un cierto tiempo de residencia característico del par iónico en un determinado agregado y reformarse posteriormente.⁵⁴ Este proceso de migración de los pares iónicos entre diferentes agregados es lo que se conoce como mecanismo de “ion-hopping”.^{55,56,57} Los saltos iónicos se aceleran con la temperatura, o lo que es lo mismo, el tiempo de residencia de un par iónico en un determinado agregado se reduce al calentar la muestra. En la Figura 4.14 se representa de manera esquemática dos saltos (“hops”) entre diferentes agregados iónicos, lo que permite la relajación de las cadenas poliméricas en un régimen de observación de tiempos largos.

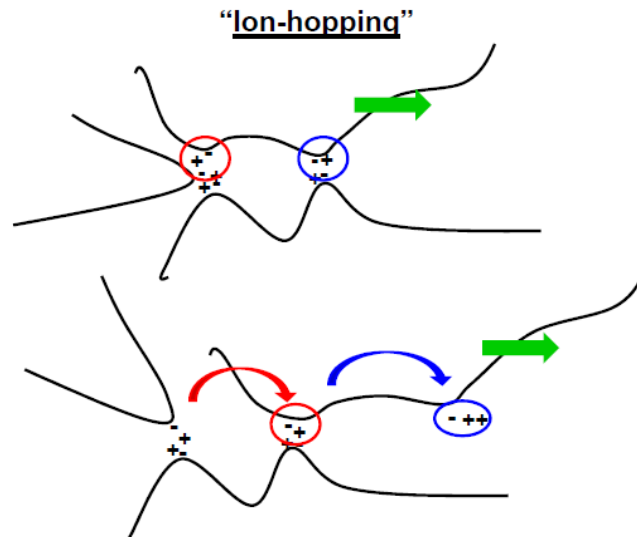


Figura 4.14. Representación esquemática del mecanismo de “ion-hopping”, que consiste en la migración de grupos iónicos de un agregado a otro adyacente, permitiendo a las cadenas elastoméricas explorar nuevas conformaciones espaciales. Estos saltos iónicos se aceleran con la temperatura.

A partir de los experimentos de MSE-FID en combinación con la FID, es posible conocer aspectos fundamentales tanto de la dinámica de las redes iónicas como de la movilidad del caucho atrapado, puesto que los tiempos de relajación contienen información tanto estructural como dinámica. No obstante, es importante aclarar que las redes iónicas poseen comportamientos diferentes según el régimen dinámico (diferentes escalas de tiempo) que se esté analizando.

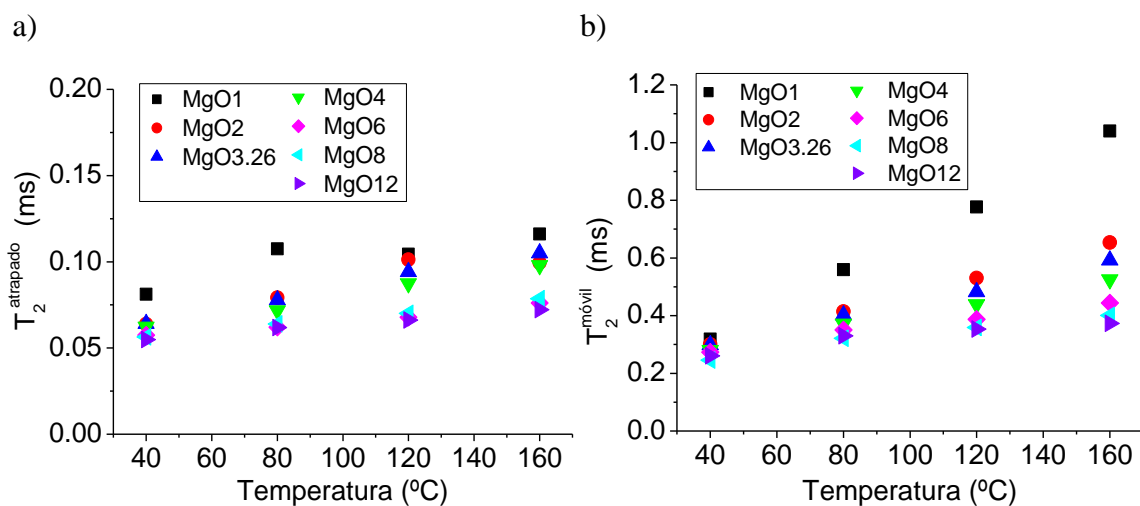


Figura 4.15. Tiempos de relajación a partir del análisis de la intensidad de MSE-FID en función de la temperatura, para las diferentes muestras iónicas. Los datos experimentales son idénticos a los representados en la Figura 4.11, pero ahora se expresan en función de la temperatura para una mayor comodidad en la interpretación de resultados. (a) T_2^{atrapado} corresponde al tiempo de relajación de la fracción de polímero atrapado, mientras que (b) $T_2^{\text{móvil}}$ caracteriza al de la fracción de polímero móvil.

La Figura 4.15 muestra la evolución de los tiempos de relajación con la temperatura para los diferentes sistemas iónicos. Aunque la movilidad local de los segmentos anclados a los pares iónicos (T_2^{atrapado}) aumenta ligeramente con la temperatura (Figura 4.15.a), éstos se comportan como caucho rígido con movilidad muy restringida hasta 160°C. Aun así, la fracción de polímero atrapado disminuye progresivamente al calentar las muestras, debido a que varía el área de polímero inmovilizado alrededor de las asociaciones iónicas caracterizado por un gradiente de movilidad (ver Figura 4.12.b).

Es importante remarcar que a través de las medidas de RMN se detecta una alta fracción de polímero (~ 30%) que permanece inmovilizado por encima de la transición iónica, cuando se supera la cantidad estequiométrica de MgO. Este resultado tiene dos consecuencias destacables:

- Las interacciones iónicas permanecen como puntos de anclaje a alta temperatura en una escala de tiempos cortos. Es decir, en el orden de magnitud de T_2^{atrapado} no existe tiempo suficiente para observar una relajación de las cadenas. Se está observando un instante en el que todavía los pares iónicos no han tenido tiempo de migrar a otros agregados, a pesar de que el tiempo de residencia de los pares iónicos en un determinado agregado se ha reducido al aumentar la temperatura (se ha acelerado el “ion-hopping”).
- Los segmentos de polímero atrapado en el régimen de altas temperaturas permanecen inmovilizados en una longitud de, al menos, el orden de magnitud de la longitud de persistencia.

De manera opuesta al comportamiento de T_2^{atrapado} , el tiempo de relajación de la fracción *móvil* ($T_2^{\text{móvil}}$) depende significativamente de la temperatura y varía conforme se añade más MgO, tal y como se observa en la Figura 4.15.b. La relajación de la

fracción móvil es mucho más lenta ($T_2^{móvil}$ varía entre 0.4 ms y 1 ms a alta temperatura) y es sensible a los movimientos segmentales cooperativos. Por esta razón, en las redes elastoméricas entrecruzadas con enlaces covalentes, $T_2^{móvil}$ alcanza un plateau a temperaturas por encima de su T_g , de igual manera que la constante de acoplamiento dipolar residual alcanza un valor constante debido a la presencia de los entrecruzamientos y restricciones topológicas,^{58,59} tal y como se explicó en el anterior capítulo.

En el caso de los elastómeros iónicos, $T_2^{móvil}$ aumenta de manera continua con la temperatura, demostrando que los segmentos de caucho acceden a conformaciones adicionales a medida que se calientan las muestras. Por tanto, se produce la migración de los pares iónicos entre diferentes multiplétes en el marco temporal de las medidas de RMN y las interacciones iónicas pierden efectividad como entrecruzamientos multifuncionales de la red. Este comportamiento está relacionado con la dinámica terminal de los elastómeros iónicos y con el mecanismo de “ion-hopping”.^{60,61,62,63} Es por ello necesario utilizar una aproximación experimental más sensible a este régimen dinámico como es la reología.

El proceso de relajación de cadenas se estudió a partir del principio de superposición frecuencia – temperatura⁶⁴ en ensayos en el RPA, a diferentes frecuencias y temperaturas. Así, se obtuvieron las curvas maestras, que representan la relajación de esfuerzos del módulo, en un amplio rango de frecuencias, de diferentes elastómeros basados en XNBR (Figura 4.16).

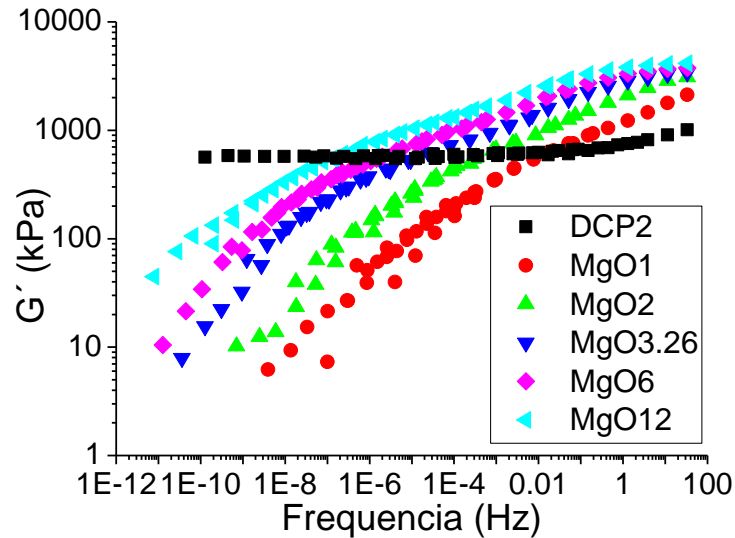


Figura 4.16. Curvas maestras que muestran la componente elástica del módulo de cizalla respecto de la frecuencia de oscilación, en algunas de las muestras iónicas y una covalente, previamente vulcanizadas. Las curvas se obtienen a partir del principio de superposición, al medir el módulo a varias frecuencias y diferentes temperaturas, aplicando un factor de desplazamiento diferente, respecto a la temperatura tomada como referencia, a cada muestra.

Los ionómeros exhiben propiedades viscoelásticas similares a los polímeros fundidos con alto peso molecular y cadenas altamente entrelazadas o en soluciones concentradas.^{60,61} Sin embargo, los elastómeros iónicos fluyen a través del mecanismo de “ion-hopping” sin romper todas sus asociaciones iónicas de manera simultánea.^{65,66,67}

La reptación de las cadenas es un proceso lento (visible a bajas frecuencias) que requiere altas temperaturas, puesto que se necesita que los saltos iónicos sean lo suficientemente rápidos para que las cadenas elastoméricas vayan relajándose. Este comportamiento termoplástico es opuesto al obtenido con la muestra covalente con entrecruzamientos permanentes (DCP2), donde se observa un claro plateau elástico en un amplio rango de frecuencias y temperaturas (Figura 4.16).

Adicionalmente, se observan diferencias en la dinámica de fluidez de las muestras iónicas dependiendo de la concentración de MgO. Si se asume que el tiempo de residencia de los pares iónicos en cada agregado iónico es el mismo independientemente de su estructura (pares iónicos, multipletes o clusters iónicos), la dinámica de cadenas es más lenta con una mayor cantidad de MgO (es decir, aumenta el

tiempo de relajación terminal) debido al incremento en el número de interacciones iónicas. Esto significa que cualquier segmento de cadena requiere un número mayor de “saltos” para explorar el mismo espacio, al aumentar la densidad de entrecruzamiento en los ionómeros.⁵⁷

Por lo tanto, aunque el tiempo de residencia de cualquier par iónico en un agregado se reduce con la temperatura, existe un número mayor de agregados, aunque de menor tamaño, que reducen la dinámica de cadena terminal. Estos efectos dinámicos explican las diferencias observadas en la evolución de $T_2^{móvil}$ con la temperatura para los diferentes elastómeros iónicos (Figura 4.15.b) y también clarifica la ineficacia de los experimentos de MQ-RMN al caracterizar la estructura de red de estas muestras a alta temperatura (Figura 4.6).

Sin embargo, a bajas temperaturas las interacciones iónicas se comportan como entrecruzamientos “fijos” en la ventana de tiempos medidas por los experimentos de RMN, lo que provoca la persistencia de un acoplamiento dipolar residual débil (D_{avg2}).

Cuando la temperatura aumenta debido al principio de superposición tiempo – temperatura, el “ion-hopping” se acelera y los segmentos de cadena pueden adquirir conformaciones accesibles antes no observados a esos tiempos de medida. En ese caso, D_{avg2} disminuye, puesto que las interacciones iónicas no son capaces de fijar las posiciones de las cadenas elastoméricas durante las medidas, simplemente actúan como puntos de anclaje dinámicos que retienen durante algún tiempo los segmentos de cadena hasta el siguiente salto. Por tanto, el valor de D_{avg2} que se obtiene es un promedio subestimado de los posibles puntos de unión.

4.4.4. Propiedades de las redes iónicas. Relación con la estructura y dinámica

4.4.4.1. Propiedades a temperatura ambiente

La compleja estructura y dinámica de las redes iónicas determinan las propiedades físicas de estos materiales y su evolución con la temperatura. Como se demuestra en las Tablas 4.2 y 4.3, los elastómeros iónicos basados en una matriz de caucho XNBR presentan excelentes propiedades a temperatura ambiente, significativamente superiores con respecto a las de una red covalente (DCP2).

Tabla 4.2. Propiedades de ensayos de tracción de diferentes muestras iónicas y una covalente.

Muestra	Esf. 100% (MPa)	Esf. 300% (MPa)	Esf. 500% (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento (%)	Resistencia al desgarro (KN/m)
DCP2	1.13 ± 0.01	2.7 ± 0.1		2.6 ± 0.3	296 ± 17	9.5 ± 0.9
MgO2	3.39 ± 0.06	6.7 ± 0.2	16 ± 2	37 ± 7	615 ± 43	43.6 ± 0.7
MgO3.26	4.25 ± 0.08	9.0 ± 0.3	22 ± 1	45 ± 4	616 ± 14	50 ± 4
MgO4	5.0 ± 0.1	10.6 ± 0.2	24.6 ± 0.9	50.1 ± 0.9	627 ± 174	55 ± 4
MgO6	5.7 ± 0.2	12.2 ± 0.3	28 ± 1	52.3 ± 0.9	623 ± 9	59 ± 5
MgO8	6.30 ± 0.06	13.4 ± 0.1	29.1 ± 0.7	51 ± 2	637 ± 43	53 ± 6
MgO12	7.2 ± 0.2	15.3 ± 0.4	32 ± 3	53 ± 2	619 ± 12	61.0 ± 0.8

Tabla 4.3. Propiedades físicas de las muestras elastoméricas.

Muestra	Dureza Shore A	Resiliencia (%)	Deformación remanente T _{ambiente} (%)	Deformación remanente T=70°C (%)	Pérdida por abrasión (mm ³)
DCP2	43.1 ± 0.4	41 ± 0.5	5.1 ± 0.2	6.5 ± 0.2	279 ± 63
MgO2	61.9 ± 0.9	43.1 ± 0.9	52 ± 1	86 ± 5	64 ± 2
MgO3.26	69 ± 1	43.1 ± 0.4	48 ± 2	95 ± 3	77 ± 3
MgO4	72 ± 1	44.5 ± 0.6	47 ± 2	89.4 ± 0.2	78 ± 3
MgO6	74.6 ± 0.5	44 ± 1	47 ± 1	92 ± 1	83 ± 2
MgO8	75.9 ± 0.6	44.5 ± 0.4	44 ± 1	85.8 ± 0.1	86 ± 1
MgO12	77.0 ± 0.3	44.2 ± 0.4	43 ± 4	83 ± 2	87 ± 1

Los multipletes iónicos, formados por una asociación de grupos iónicos y caucho inmovilizado alrededor de las mismas (60% de polímero rígido en las muestras por encima de la concentración estequiométrica de MgO, según las medidas de RMN), se comportan como puntos reforzantes de la red. Así pues, en los elastómeros iónicos se mejora sensiblemente la dureza, el esfuerzo a una deformación dada, la resistencia a la

tracción y al desgarro y se reducen las pérdidas por abrasión respecto a las redes covalentes.

Hay que tener en cuenta que estas propiedades de los elastómeros iónicos se están comparando con una muestra covalente sin carga reforzante. No obstante, al contrario del efecto adverso que producirían las cargas reforzantes convencionales en la elasticidad del caucho (por ejemplo, partículas de sílice o negro de carbono),^{68,69} la existencia de la fase iónica en los elastómeros iónicos mejora la elongación a rotura de las redes gracias al mecanismo de “ion-hopping”. A altas deformaciones, en lugar de producirse roturas de las cadenas en los puntos de reforzamiento del material, los segmentos poliméricos tienen la capacidad de ir deslizándose mediante los saltos iónicos en un proceso dinámico. Así, las cadenas van relajándose debido a que la deformación “estimula” el mecanismo de “ion-hopping”, saltando las interacciones iónicas de un agregado a otro, lo que permite que se alcancen elongaciones a rotura por encima del 600% (el doble que la red covalente). Obviamente, este proceso dinámico es un mecanismo disipativo, que se refleja como un efecto negativo en propiedades como la deformación remanente.

Las diferencias en la estructura de las redes iónicas originadas por la adición de MgO, se encuentran relacionadas con las variaciones de las propiedades mecánicas que presentan estos materiales. La formación de un número mayor de interacciones iónicas pero más pequeñas (con un número de agregación menor) incrementa el número total de entrecruzamientos (relacionado con D_{avg2}) y la fuerza iónica (relacionada con D_{avg1}). Sin embargo, la fracción de polímero atrapado se mantiene constante por encima de la concentración estequiométrica de MgO para una temperatura dada. Estas modificaciones estructurales mejoran el valor del esfuerzo a una deformación dada, la tensión a rotura y la dureza de los elastómeros iónicos.

La combinación de estos resultados con la tendencia entre el esfuerzo a deformación constante y la constante de acoplamiento dipolar a partir de los experimentos de MQ-RMN (Figura 4.17), parece demostrar que la densidad de entrecruzamiento iónicos es el principal factor que determina las propiedades de los elastómeros iónicos totalmente neutralizados, de manera similar a los cauchos entrecruzados covalentemente.

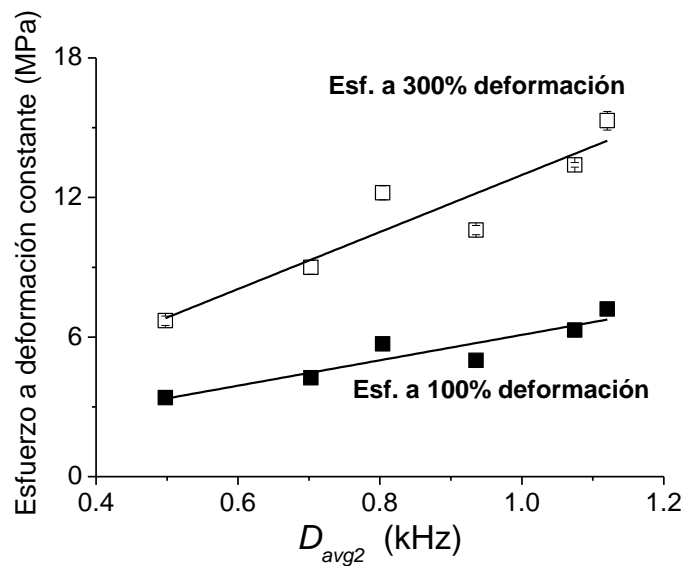


Figura 4.17. Correlación entre el esfuerzo a deformación constante (a 100% y 300%, respectivamente) medidos a temperatura ambiente, con la constante de acoplamiento dipolar D_{avg2} (proporcional a la densidad de entrecruzamiento) medida a 80°C a partir de experimentos de MQ-RMN para los diferentes elastómeros iónicos. Las líneas son ajustes lineales que sirven como guía para los ojos.

4.4.4.2. Propiedades a altas temperaturas

En contraposición con las redes de caucho XNBR entrecruzadas con enlaces covalentes, que muestran propiedades elásticas prácticamente invariables, las propiedades físicas de los elastómeros iónicos están fuertemente influenciadas por la temperatura (Figura 4.18).

A la temperatura de 50°C, las muestras iónicas alcanzan valores de la componente elástica del par de fuerzas (S') hasta cuatro veces superior a la red covalente. Sin embargo, al calentar las redes iónicas, el mecanismo de “ion-hopping” se acelera y aumenta la movilidad del polímero atrapado cercano a las interacciones

iónicas (de acuerdo con el gradiente de movilidad). Como consecuencia, la componente elástica del par de fuerzas disminuye con la temperatura, hasta que cae por debajo de la red covalente (Figura 4.18).

Es importante recordar que las interacciones iónicas no desaparecen con la temperatura, tal y como se demostró a partir de la persistencia de una fracción de polímero atrapado con movilidad restringida a altas temperaturas, sino que pierden efectividad como entrecruzamientos de la red debido a su naturaleza dinámica.

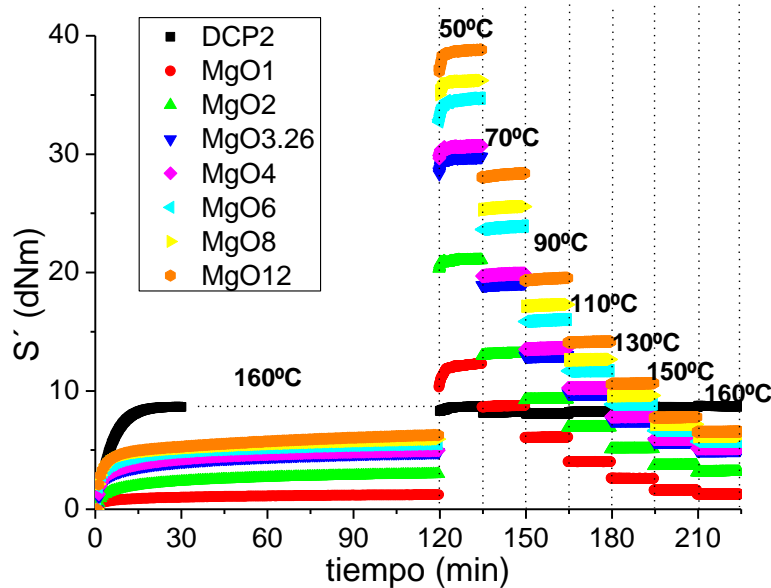


Figura 4.18. Variación de la componente elástica del par de fuerzas, S' , obtenido a partir de medidas reométricas a 6.98% de deformación, 1.667 Hz de frecuencia de oscilación y diferentes temperaturas, para diferentes muestras iónicas y una covalente (DCP2). El primer paso a 160°C corresponde al proceso de vulcanización de las diferentes muestras.

Entre las diferentes muestras iónicas se observa que la formación de más puntos de anclaje iónicos al aumentar la concentración de MgO, aun siendo más pequeños, mejora las propiedades elásticas medidas en el RPA en las diferentes temperaturas. Sin embargo, S' aumenta con el contenido de MgO de una manera mucho más acentuada entre las diferentes muestras a 50°C que a altas temperaturas, por ejemplo a 160°C. Esto quiere decir que la dependencia con la proporción de MgO en estos ionómeros parece minimizarse a altas temperaturas.

Las principales diferencias a alta temperatura se deben a la dinámica terminal más lenta mostrada por los sistemas con mayor densidad de entrecruzamiento. Así pues, los resultados dependen del régimen temporal de los experimentos, tal y como se demuestra en la Tabla 4.3, puesto que las diferencias entre los elastómeros iónicos desaparecen completamente en experimentos con un marco temporal mayor, tal y como se observa en los ensayos de deformación remanente a 70°C, con resultados similares entre las muestras iónicas con diferente proporción de MgO. En estos experimentos, el tiempo de medida es suficientemente largo para que la estructura de red se reorganice completamente. El mecanismo disipativo genera una relajación de esfuerzos en las cadenas elastoméricas y en consecuencia, las muestras sólo almacenan una energía de aproximadamente el 10% de la aplicada en la deformación.

4.5. Conclusiones

Los elastómeros iónicos tienen propiedades físicas y de procesado únicas en comparación con los entrecruzados covalentemente, para una misma matriz de caucho XNBR, debido a la estructura jerárquica y naturaleza dinámica de las interacciones iónicas, la estructura de red y la dinámica de cadenas.

La caracterización de estos materiales requiere la combinación de diferentes técnicas experimentales que describan, de una manera lo más completa posible, tanto su estructura como su dinámica de red.

Se han empleado diferentes estrategias basadas en la espectroscopía de RMN de bajo campo. En concreto, se han llevado a cabo experimentos de MQ-RMN y de MSE-FID para obtener información local sobre la estructura de red y la movilidad del caucho de los elastómeros iónicos.

En el caso de los experimentos de MQ, se han combinado las intensidades obtenidas a partir de las secuencias de Baum & Pines (BP) y de cinco-pulsos (5P) para obtener las intensidades en tiempos de evolución cortos, características de las regiones de caucho alrededor de las interacciones iónicas, con alto acoplamiento dipolar y movilidad restringida. La utilización del proceso de normalización para separar la contribución estructural de los efectos dinámicos que coexisten en las intensidades de I_{DQ} e $I_{\Sigma MQ}$ en los experimentos de MQ-RMN, parece que no es la aproximación más adecuada para el caso de los elastómeros iónicos, debido al rápido decaimiento de la magnetización de RMN. Por tanto, se ha utilizado un nuevo procedimiento analítico basado en un ajuste simultáneo de I_{DQ} e $I_{\Sigma MQ}$, teniendo en cuenta tanto las consideraciones estructurales como las dinámicas de las redes iónicas. Así pues, una vez realizadas las correspondientes modificaciones sobre la secuencia de pulsos convencional y el procedimiento de análisis, se ha utilizado por primera vez la

espectroscopía de MQ para caracterizar las conformaciones accesibles de los segmentos poliméricos entre restricciones y la fortaleza con la que las interacciones iónicas inmovilizan a las cadenas.

La incorporación de MgO al caucho XNBR genera la reacción entre los grupos carboxílicos, pendientes directamente de la cadena principal del elastómero, y el óxido metálico, para formar enlaces iónicos a través de la formación de sales de carboxilatos. A medida que se añade MgO, hasta la concentración estequiométrica, aumenta el grado de neutralización así como el número de agregados. Además, aumenta la fuerza de las interacciones iónicas y con ella, la firmeza con la que los pares iónicos anclan los segmentos poliméricos adyacentes. En consecuencia, la fracción de polímero altamente restringido aumenta y se mejora la morfología de separación de fases.

Por encima de la concentración estequiométrica, aunque el proceso de neutralización se ha completado, la adición de un exceso de MgO afecta considerablemente al estado de agregación de los grupos iónicos, por lo que se altera la estructura de red y las propiedades físicas de los ionómeros elastoméricos. El exceso de MgO genera la formación de un número mayor de interacciones iónicas, con un número de agregación menor, y una mayor fortaleza iónica. Estas variaciones en la estructura limitan más intensamente el movimiento de los segmentos poliméricos próximos a los puntos de anclaje. Sin embargo, no parecen surtir ningún efecto en la fracción de polímero atrapado obtenido a partir de los experimentos de RMN basados en la metodología de MSE-FID, puesto que permanece constante. Esto significa que aumenta la densidad de entrecruzamiento y la distribución de tamaños de los agregados se amplía, lo que genera una pérdida de contraste (basada en la diferencia entre las densidades electrónicas) entre las interacciones iónicas y la matriz de caucho en los patrones de difracción de rayos X de los ionómeros. Los cambios estructurales

provocados por la adición de MgO en los ionómeros basados en XNBR se esquematizan en la Figura 4.19.

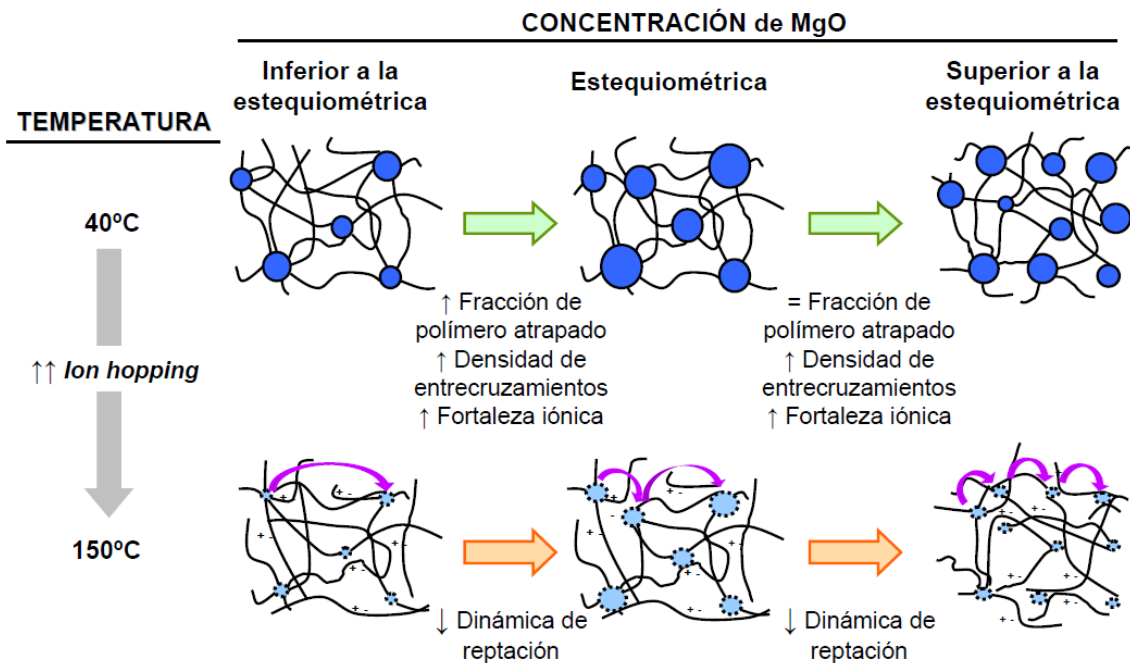


Figura 4.19. Esquema que representa la evolución teórica de una red elastomérica iónica con la concentración de MgO a dos temperaturas diferentes.

La naturaleza dinámica de las interacciones iónicas es la responsable del comportamiento y evolución de los parámetros estructurales y dinámicos de los elastómeros iónicos en función de la temperatura. Los resultados de los experimentos de RMN y reología demuestran que un aumento de la temperatura incrementa la movilidad de las cadenas poliméricas y acelera el proceso de “ion-hopping”.

La fracción de caucho inmovilizado alrededor de las interacciones iónicas (aproximadamente un 60% del polímero a 40°C) disminuye de manera continua con la temperatura, demostrando la existencia de un gradiente de movilidad en las cadenas elastoméricas dependiendo de la distancia desde la interacción iónica hasta el polímero *móvil* (el “bulk”). Sin embargo, a partir de las medidas de RMN a alta temperatura (por encima de la transición iónica, a 160°C), se ha comprobado que persiste una alta

fracción de segmentos poliméricos inmovilizados (~30%). Esto es indicativo de que a escalas de tiempo muy cortas, la mayoría de los pares iónicos permanecen activos como puntos de anclaje y a su vez, los segmentos poliméricos en las proximidades de los enlaces iónicos poseen una movilidad impedida de acuerdo a la longitud de persistencia del polímero. Por tanto, los factores más importantes que determinan la fracción de polímero atrapado en los elastómeros iónicos estudiados son: (i) la concentración de grupos iónicos insertados en la cadena principal del elastómero y (ii) la longitud de persistencia propia del polímero.

Por el contrario, el estado de agregación, es decir, la estructura jerárquica de las interacciones iónicas, parece que no afecta significativamente en la fracción de caucho atrapado. En este sentido, hay que remarcar que las metodologías basadas en experimentos de RMN en el dominio del tiempo resultan mucho más sensibles que otras técnicas experimentales ampliamente utilizadas en este campo, tales como el análisis de propiedades mecano-dinámicas o difracción de rayos X, en la determinación de la fracción de polímero atrapado en elastómeros iónicos.

Por otra parte, en una escala de tiempos mucho mayor, se puede observar la activación del mecanismo de “ion-hopping” con la temperatura, a partir de movimientos cooperativos lentos de las cadenas de la red. Así pues, se pueden definir las interacciones iónicas como puntos de anclaje dinámicos y temporales, puesto que los pares iónicos residen durante un tiempo determinado en un agregado hasta su migración a otro cercano. Este fenómeno dispersivo domina el comportamiento del ionómero cuando el tiempo de observación del proceso estudiado es mayor que el tiempo de residencia del par iónico. Por el contrario, a tiempos más cortos, las interacciones iónicas se comportan como entrecruzamientos fijos y los ionómeros son capaces de proporcionar una respuesta elástica. Este hecho hace posible combinar en los

elastómeros iónicos unas excelentes propiedades elásticas a temperatura ambiente, con la posibilidad de efectuar un reprocesado a alta temperatura, puesto que las cadenas elastoméricas del XNBR pueden fluir lentamente a través del mecanismo de “ion-hopping”, sin romper de manera simultánea todas sus asociaciones iónicas.

Las grandes diferencias en frecuencia (alrededor de tres órdenes de magnitud, según las medidas reológicas) que se producen en la dinámica de flujo de los ionómeros vulcanizados con diferente concentración de MgO, parecen indicar que la existencia de un mayor número de interacciones iónicas ralentizan la dinámica terminal de las cadenas, debido a que los pares iónicos requieren un mayor número de saltos para que las cadenas se deslicen. El efecto de la temperatura en el caucho atrapado, así como la dinámica del mecanismo de “ion-hopping” se representa de manera esquemática en la Figura 4.19.

La estructura y dinámica de las redes iónicas determina las propiedades físicas de estos materiales y su evolución con la temperatura. La fase rígida del polímero atrapado aumenta la dureza de los sistemas iónicos, en comparación con los covalentes, mientras que el hecho de que los pares iónicos puedan “saltar” entre multipletes (de manera inducida por la deformación, a temperatura ambiente) produce una redistribución del esfuerzo aplicado y mejora la elongación a rotura de los ionómeros. Esta interpretación también es válida para entender las propiedades físicas de los sistemas iónicos con diferente grado de neutralización.

De manera opuesta, la mejora del módulo (esfuerzo) a una deformación dada, la tensión a rotura y la dureza con el exceso de MgO, tiene su origen en la variación de la estructura de la red iónica. Es decir, la formación de un número mayor de interacciones iónicas, aun siendo más pequeñas, que incrementa el número de entrecruzamientos y la fuerza iónica manteniendo constante la fracción de polímero rígido, pone de manifiesto

la importancia de la densidad de entrecruzamiento para comprender las propiedades elásticas de los sistemas iónicos totalmente neutralizados.

En resumen, en este capítulo de elastómeros iónicos se ha podido identificar la relación entre la estructura de la red, la movilidad de las cadenas elastoméricas y la estructura de las interacciones iónicas con las excepcionales propiedades elásticas de los cauchos iónicos.

4.6. Anexo: Comparación de los métodos de análisis en los experimentos de RMN

En este capítulo de elastómeros iónicos se ha desarrollado una nueva metodología de análisis a partir de las señales obtenidas de MQ-RMN. Para ello se han ajustado de manera simultánea las intensidades $I_{\Sigma MQ}$ e I_{DQ} a las ecuaciones [4.1] y [4.5] respectivamente, que son las señales obtenidas a partir de la combinación de una secuencia de 5-pulsos con la secuencia Baum & Pines.

El desarrollo de esta nueva metodología está motivado en el hecho de que el proceso de normalización, descrito en el capítulo de elastómeros covalentes, no parece el más recomendable en el caso de los ionómeros de XNBR, puesto que la rápida caída de la señal de I_{ref} genera incertidumbres y posibles artefactos matemáticos en la señal normalizada I_{nDQ} calculada. No obstante, en este anexo se va a utilizar este proceso de normalización en el análisis de las señales de MQ-RMN para comparar los resultados obtenidos con los que se han mostrado a lo largo de este capítulo de elastómeros iónicos y así demostrar la robustez del nuevo método de análisis.

Tras calcular la intensidad normalizada (I_{nDQ}) del mismo modo que en el capítulo de elastómeros covalentes, esta señal, que contiene únicamente información de la estructura de las redes, debe ajustarse teniendo en cuenta que existen dos comportamientos diferenciados en los elastómeros iónicos.

Por tanto, I_{nDQ} se ajusta a la siguiente expresión, teniendo en cuenta que existe un acoplamiento dipolar de una fracción de caucho atrapado, D_{avg1} , otro del caucho móvil, D_{avg2} , y se asumen dos distribuciones de tipo gamma:

$$I_{nDQ} = A \cdot g_1(\tau_{DQ}, D_{avg1}) + (1-A) \cdot g_2(\tau_{DQ}, D_{avg2}) \quad [4.7]$$

Donde A es la fracción de caucho atrapado y $g_1(\tau_{DQ}, D_{avg1})$ y $g_2(\tau_{DQ}, D_{avg2})$ son las distribuciones gamma de las correspondientes constantes de acoplamiento dipolar, de igual manera que en la ecuación [4.4].

Los resultados obtenidos a partir del ajuste de I_{nDQ} con la ecuación [4.7] se muestran en la Figura 4.20, comparándolos con los obtenidos en el proceso de análisis simultáneo de $I_{\Sigma MQ}$ e I_{DQ} (ecuaciones [4.1] y [4.5]), donde fue necesario añadir la contribución dinámica, para el caso concreto de la muestra iónica MgO6.

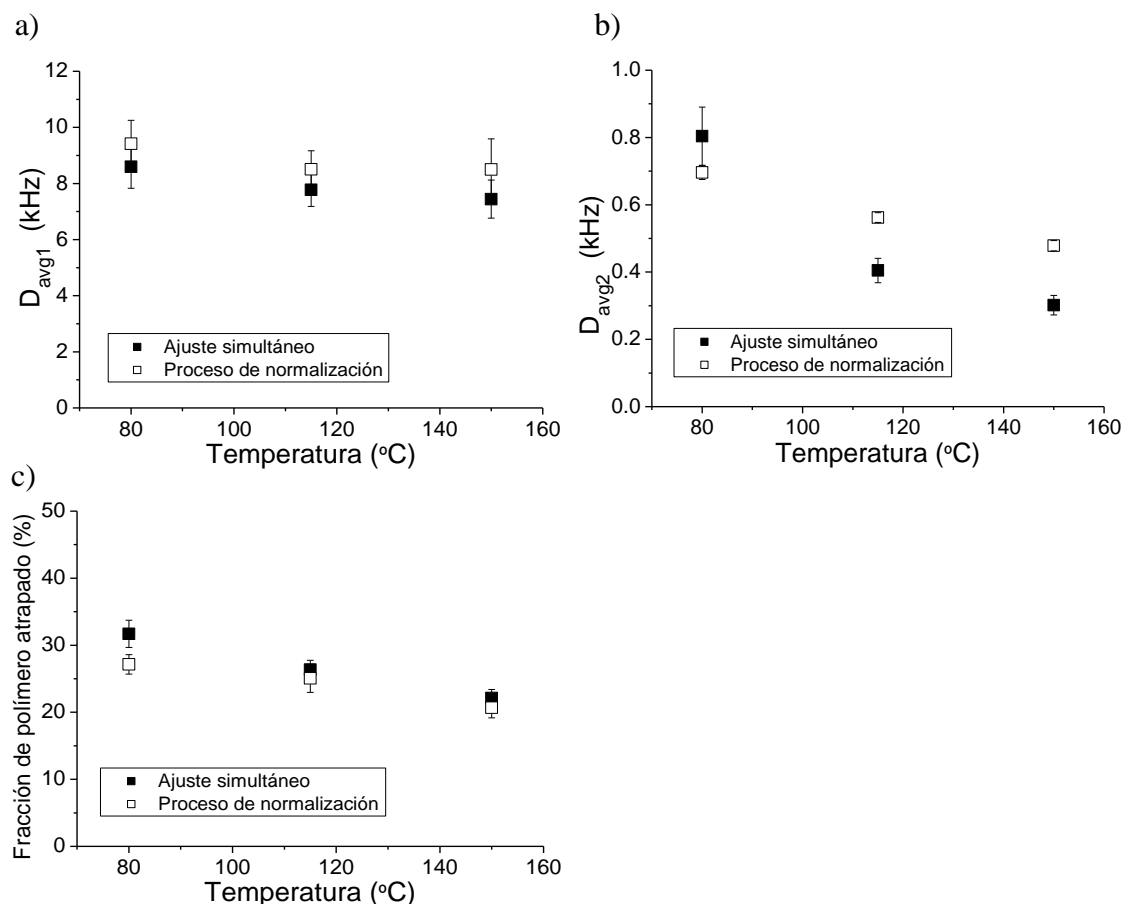


Figura 4.20. Comparación del análisis de la muestra MgO6 con el ajuste simultáneo de $I_{\Sigma MQ}$ e I_{DQ} ó el proceso de normalización, ajustando I_{nDQ} . (a) Constante de acoplamiento dipolar del polímero atrapado, D_{avg1} , en función de la temperatura. (b) Constante de acoplamiento dipolar del caucho móvil, D_{avg2} , en función de la temperatura. (c) Variación de la fracción de polímero atrapado con la temperatura.

Los resultados confirman que ambos métodos presentan tendencias similares, por lo que se demuestra que el ajuste simultáneo de I_{DQ} e $I_{\Sigma MQ}$ es un método robusto para el análisis de elastómeros iónicos.

Por otra parte, a pesar de que los experimentos basados en MQ-RMN son un buen método para analizar la estructura de red de los cauchos iónicos, los experimentos de MSE-FID son más adecuados para caracterizar la dinámica del polímero y

consecuentemente, son una mejor aproximación para analizar la fracción de polímero atrapado. La Figura 4.21 muestra los resultados para los dos tipos de experimentos realizados, demostrando que los ensayos de MSE-FID (tras los cálculos con la ecuación [4.6]) son más eficientes al refocalizar las fuertes interacciones dipolares y por tanto, la fracción de polímero atrapado es mayor que con los experimentos de MQ-RMN (intensidades ajustadas simultáneamente con las ecuaciones [4.1] y [4.5]).

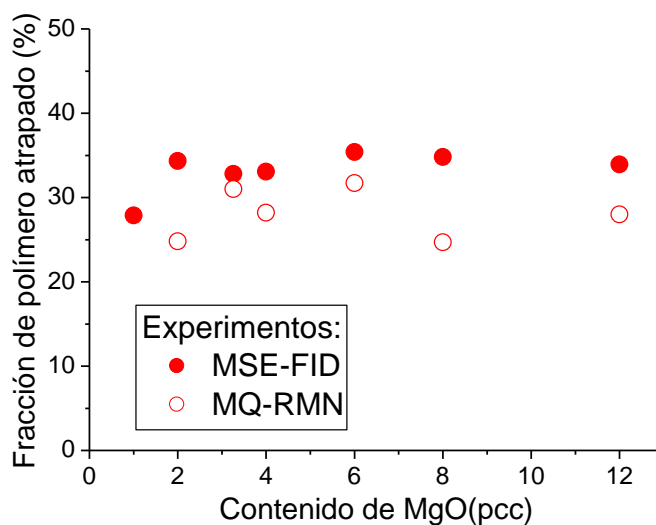


Figura 4.21. Evolución de la fracción de polímero atrapado con el MgO medido a 80°C según los experimentos de MSE-FID o MQ-RMN (con el método de ajuste simultáneo).

4.7. Bibliografía

1. Eisenberg, A. K.; Kim, J. S., *Introduction to Ionomers*. John Wiley & Sons, Inc: New York, USA, 1998.
2. Legge, N. R.; Holden, G.; Schroeder, H. E., *Thermoplastic Elastomers. A Comprehensive Review*. Carl Hanser Verlag: Munich, Germany, 1987.
3. Holden, G.; Kricheldorf, H. R.; Quirk, R. P., *Thermoplastic Elastomers*. Carl Hanser Verlag: Munich, Germany, 2004.
4. Alzórriz Bravo, M. C. Tesis doctoral: Preparación y estudio de elastómeros iónicos. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de CC. Químicas, 2005.
5. Eisenberg, A., *Macromolecules* **1970**, *3* (2), 147-154.
6. Eisenberg, A.; Hird, B.; Moore, R. B., *Macromolecules* **1990**, *23*, 4098-4107.
7. Hird, B.; Eisenberg, A., *Macromolecules* **1992**, *25*, 6466-6474.
8. Kurian, T.; Khastgir, D.; De, P. P.; Tripathy, D. K.; De, S. K.; Peiffer, D. G., *Polymer* **1996**, *37* (3), 413-419.
9. Wouters, M. E. L.; Goosens, J. G. P.; Binsbergen, F. L., *Macromolecules* **2002**, *35*, 208-216.
10. Rodríguez, A.; Ibarra, L.; Mora, I., *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *106*, 973-980.
11. Castagna, A. M.; Wang, W.; Winey, K. I.; Runt, J., *Macromolecules* **2011**, *44* (13), 5420-5426.
12. Castagna, A. M.; Wang, W.; Winey, K. I.; Runt, J., *Macromolecules* **2011**, *44* (8), 2791-2798.
13. Hird, B.; Eisenberg, A., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1990**, *28*, 1665-1675.
14. Macknight, W. J.; Earnest, J. R., *J. Polym. Sci.: Macromol. Rev.* **1981**, *16*, 41-122.
15. Yarusso, D. J.; Cooper, S. L., *Macromolecules* **1983**, *16*, 1871-1880.
16. Litvinov, V. M.; Braam, A. W. M.; Van Der Ploeg, A. F. M. J., *Macromolecules* **2001**, *34*, 489-502.
17. Wouters, M. E. L.; Litvinov, V. M.; Binsbergen, F. L.; Goosens, J. G. P.; Van Duin, M.; Dickland, H. G., *Macromolecules* **2003**, *36*, 1147-1156.
18. Sun, C. X.; Van der Mee, M. A. J.; Goosens, J. G. P.; Van Duin, M., *Macromolecules* **2006**, *39*, 3441-3449.
19. Van der Mee, M. A. J.; L'Abbe, R. M. A.; Portale, G.; Goosens, J. G. P.; Van Duin, M., *Macromolecules* **2008**, *41*, 5493-5501.

20. Ibarra, L.; Alzorritz, M., *Polymer International* **2000**, *49* (1), 115-121.
21. Ibarra, L.; Alzorritz, M., *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, *87* (5), 805-813.
22. Ibarra, L.; Alzorritz, M., *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *103* (3), 1894-1899.
23. Marx, C. L.; Caulfield, D. F.; Cooper, S. L., *Macromolecules* **1973**, *6* (3), 344-353.
24. Moffitt, M.; Eisenberg, A., *Macromolecules* **1997**, *30* (15), 4363-4373.
25. Laurer, J. H.; Winey, K. I., *Macromolecules* **1998**, *31* (25), 9106-9108.
26. Dalmas, F.; Leroy, E., *Macromolecules* **2011**, *44* (20), 8093-8099.
27. Mani, S.; Weiss, R. A.; Williams, C. E.; Hahn, S. F., *Macromolecules* **1999**, *32* (11), 3663-3670.
28. Weiss, R. A.; Yu, W. C., *Macromolecules* **2007**, *40* (10), 3640-3643.
29. Saalwächter, K.; Ziegler, P.; Spyckerelle, O.; Haidar, B.; Vidal, A.; Sommer, J. U., *Journal of Chemical Physics* **2003**, *119* (6), 3468-3482.
30. Saalwächter, K., *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2007**, *51*, 1-35.
31. Valentin, J. L.; Posadas, P.; Fernández-Torres, A.; Malmierca, M. A.; González, L.; Saalwachter, K., *Macromolecules* **2010**, *43*, 4210-4222.
32. Cohen-Addad, J. P., *Macromolecules* **1989**, *22* (1), 147-151.
33. Cohen-Addad, J. P., *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **1993**, *25* (1-3), 1-316.
34. Saalwächter, K., *Macromolecules* **2005**, *38* (4), 1508-1512.
35. Saalwächter, K.; Herrero, B.; López-Manchado, M. A., *Macromolecules* **2005**, *38*, 9650-9660.
36. Demco, D. E.; Hafner, S.; Fülber, C.; Graf, R.; Spiess, H. W., *Journal of Chemical Physics* **1996**, *105* (24), 11285-11296.
37. Callaghan, P. T.; Samulski, E. T., *Macromolecules* **1997**, *30* (1), 113-122.
38. Maus, A.; Hertlein, C.; Saalwächter, K., *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 1150-1158.
39. Mauri, M.; Thomann, Y.; Schneider, H.; Saalwächter, K., *Solid State NMR* **2008**, *34*, 125-141.
40. Schäler, K.; Ostas, E.; Schröter, K.; Thurn-Albrecht, T.; Binder, W. H.; Saalwächter, K., *Macromolecules* **2011**, *44* (8), 2743-2754.

41. Papon, A.; Saalwächter, K.; Schäler, K.; Guy, L.; Lequeux, F.; Montes, H., *Macromolecules* **2011**, *44* (4), 913-922.
42. Papon, A.; Montes, H.; Lequeux, F.; Obberdise, J.; Saalwächter, K.; Guy, L., *Soft Matter* **2012**, *8* (15), 4090-4096.
43. Tobolsky, A. V.; Lyons, P. F.; Hata, N., *Macromolecules* **1968**, *1* (6), 515-519.
44. Baum, J.; Pines, A., *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108* (24), 7447-7454.
45. Schneider, M.; Demco, D. E.; Blümich, B., *Journal of Magnetic Resonance* **1999**, *140* (2), 432-441.
46. Fechete, R.; Demco, D. E.; Blümich, B., *Journal of Magnetic Resonance* **2004**, *169* (1), 19-26.
47. Voda, M. A.; Demco, D. E.; Perlo, J.; Orza, R. A.; Blümich, B., *Journal of Magnetic Resonance* **2005**, *172* (1), 98-109.
48. Valentin, J. L.; López, D.; Hernández, R.; Mijangos, C.; Saalwächter, K., *Macromolecules* **2009**, *42*, 263-272.
49. Chassé, W.; Valentin, J. L.; D., G. G.; Cohen, C.; Saalwächter, K., *Journal of Chemical Physics* **2011**, *134* (044907).
50. Saalwächter, K.; Heuer, A., *Macromolecules* **2006**, *39*, 3291-3303.
51. Carabineiro, S. A. C.; Bogdanchikova, N.; Pestryakov, A.; Tavares, P. B.; Fernandes, L. S. G.; Figueiredo, J. L., *Nanoscale Research Letters* **2011**, *6* (1), 435.
52. Thakur, V.; Das, A.; Mahaling, R. N.; Rooj, S.; Gohs, U.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G., *Macromolecular Materials and Engineering* **2009**, *294* (9), 561-569.
53. Sturniolo, S.; Saalwächter, K., *Chemical Physics Letters* **2011**, *516* (1-3), 106-110.
54. Wojtecki, R. J.; Meador, M. A.; Rowan, S. J., *Nature Materials* **2010**, *10*, 14-27.
55. Cooper, W., *Journal of Polymer Science* **1958**, *28*, 195-206.
56. Hara, M.; Eisenberg, A.; Storey, R. F.; Kennedy, J. P., In *Coulombic Interactions in Macromolecular Systems*, American Chemical Society: **1986**, *302*, 176-183.
57. Vanhoorne, P.; Register, R. A., *Macromolecules* **1996**, *29*, 598-604.
58. Fry, C. G.; Lind, A. C., *Macromolecules* **1988**, *21* (5), 1292-1297.
59. Litvinov, V. M.; Barendswaard, W.; Van Duin, M., *Rubber Chemistry and Technology* **1998**, *71* (1), 105-118.
60. Gonzalez, A. E., *Polymer* **1983**, *24*, 78-80.
61. Gonzalez, A. E., *Polymer* **1984**, *25*, 1469-1474.

62. Cates, M. E., *Macromolecules* **1987**, 20 (9), 2289-2296.
63. Semenov, A. N.; Rubinstein, M., *Macromolecules* **2002**, 35 (12), 4821-4837.
64. Ferry, J. D., *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons, Inc.: United States of America, 1980.
65. Leibler, L.; Rubinstein, M.; Colby, R. H., *Macromolecules* **1991**, 24 (16), 4701-4707.
66. Tanaka, F.; Edwards, S. F., *Macromolecules* **1992**, 25, 1516-1523.
67. Rubinstein, M.; Semenov, A. N., *Macromolecules* **2001**, 34, 1058-1068.
68. Donnet, J.-B.; Bansal, R. C.; Wang, M.-J., *Carbon Black Science and Technology*. Marcel Dekker, Inc.: New York, USA, 1993.
69. Wang, M.-J., *Rubber Chemistry and Technology* **1998**, 71, 520-589.

5.

**ELASTÓMEROS
MIXTOS**

5.1. Presentación del capítulo

En este capítulo se analizará el efecto de la adición de entrecruzamientos covalentes en elastómeros iónicos, lo que se denominará como elastómeros mixtos. Para ello se combinarán diferentes técnicas de caracterización ya empleadas en capítulos anteriores, cuyos resultados permitirán conocer en profundidad y relacionar la estructura de las redes generadas con su dinámica y sus correspondientes propiedades.

5.2. Introducción

Los elastómeros iónicos son cauchos con excelentes propiedades a temperatura ambiente, tal y como se ha demostrado en el capítulo anterior de esta Memoria. La formación de agregados de grupos iónicos restringe la movilidad de las cadenas elastoméricas adyacentes,^{1,2} lo que genera una fracción de polímero atrapado. Si existen suficientes grupos iónicos, este polímero atrapado tiene su propia transición térmica, la transición iónica,³ por debajo de la cual las cadenas inmovilizadas actúan como cargas reforzantes, origen de las excelentes propiedades de los elastómeros iónicos a temperatura ambiente.

Las redes iónicas poseen una estructura dinámica, ya que las interacciones iónicas pueden migrar de un agregado a otro a través del mecanismo de “ion-hopping”.^{4,5} Estos saltos iónicos, más rápidos al aumentar la temperatura, permiten la relajación de las cadenas poliméricas, por lo que los elastómeros iónicos pueden fluir a alta temperatura y son materiales reciclables.^{6,7} Sin embargo, la ventaja económica y medioambiental que supone la termolabilidad de los enlaces iónicos en términos de reciclabilidad, es igualmente el origen de las deficiencias de estos materiales en sus propiedades mecánicas a alta temperatura y sus altos valores de deformación remanente, por lo que se ven reducidas sus posibles aplicaciones.

Consecuentemente, el material elastomérico ideal combinaría la estabilidad térmica de las redes covalentes convencionales y el comportamiento termoplástico de los elastómeros iónicos. De esta manera, el principal objetivo de este capítulo es evaluar el efecto de la formación de enlaces covalentes en la estructura y dinámica de un elastómero iónico, para relacionarlo con las propiedades del material tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas. Así, a través del control de la estructura de la red, se podrán modificar las propiedades finales del material.

5.3. Formulaciones

Las muestras mixtas están basadas en una matriz de caucho XNBR y una cantidad de óxido de magnesio (MgO) constante de 4 pcc. Esta concentración, ligeramente superior a la estequiométrica, se utiliza para asegurar la neutralización de todos los grupos carboxílicos presentes en la matriz elastomérica y obtener interacciones iónicas entre las cadenas poliméricas. Además, se añadirán diferentes proporciones de peróxido de dicumilo (DCP) para obtener entrecruzamientos covalentes. De manera separada, se contemplan tres muestras ya estudiadas en capítulos anteriores, una iónica “pura” y dos muestras covalentes “puras”, para comparar con los sistemas mixtos, según convenga en cada caso. El calificativo de “puras” simplemente indica que sólo hay un tipo de interacción formando la red, covalentes o iónicas.

Tabla 5.1. Formulaciones una red iónica, dos covalentes y diferentes sistemas mixtos que combinan de ambos sistemas de vulcanización. Las cantidades añadidas se expresan en partes por cien de caucho (pcc).

	Iónica	Covalentes		Sistemas mixtos				
	MgO4	DCP1	DCP2	M4D015	M4D020	M4D025	M4D05	M4D1
XNBR	100	100	100	100	100	100	100	100
Ácido Esteárico	1	1	1	1	1	1	1	1
MgO	4	-	-	4	4	4	4	4
DCP	-	1	2	0.15	0.20	0.25	0.5	1

Las muestras con contenido iónico (sistema iónico puro y muestras mixtas) se vulcanizaron 120 minutos a 160°C, las muestra covalentes DCP1 y DCP2 se vulcanizaron al $t_{99} = 37.25$ y 30 minutos, respectivamente.

5.4. Resultados y discusión

5.4.1. Formación y morfología de los sistemas mixtos

Los elastómeros mixtos que se presentan en este capítulo varían únicamente en la proporción de peróxido añadido. Por tanto, se irán creando enlaces covalentes adicionales a las interacciones iónicas generadas por el entrecruzamiento del XNBR con el óxido metálico. Así pues, el primer paso a realizar es la comprobación de que se siguen creando enlaces iónicos en las muestras mixtas.

A partir de los espectros de infrarrojo se comprueba que se produce la misma reacción que la mostrada para las muestras iónicas puras, en que se neutralizan los grupos carboxílicos de las macromoléculas con el MgO, formándose los correspondientes carboxilatos,^{8,9,10,11} tal y como se observa en la Figura 5.1. El espectro de la red mixta M4D05 es prácticamente igual al de la muestra iónica MgO4 una vez vulcanizadas, con la banda de transición característica de las sales de carboxilato, a la frecuencia de 1591 cm^{-1} . Por tanto, la reacción de entrecruzamientos a partir de peróxidos no influye en la generación de enlaces iónicos.

Teóricamente, la estructura y morfología de las redes mixtas seguiría el esquema de la Figura 5.2. Por una parte, se forman enlaces covalentes de tipo C-C que tendrán un carácter permanente. Por otra parte, las interacciones iónicas tenderán a formar una estructura jerárquica reversible de igual manera que un elastómero iónico puro.

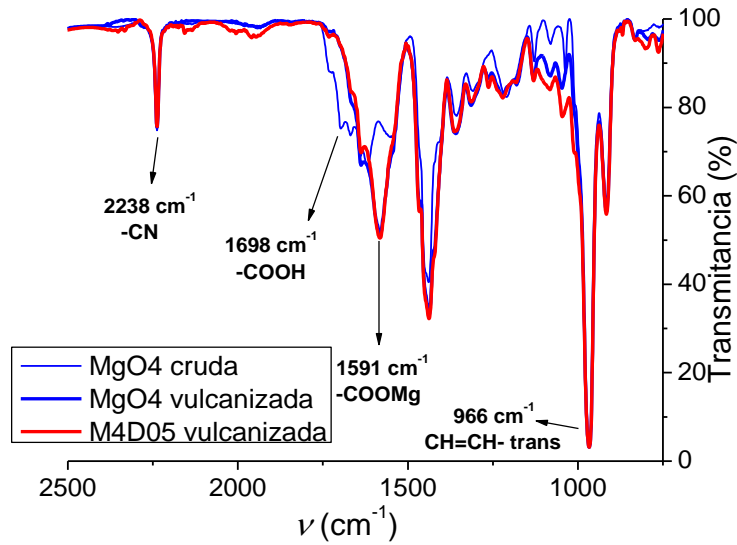


Figura 5.1. Espectro infrarrojo de las muestra iónica pura MgO4 cruda y vulcanizada y una red mixta vulcanizada, con una proporción adicional de 0.5 pcc de DCP (muestra M4D05).

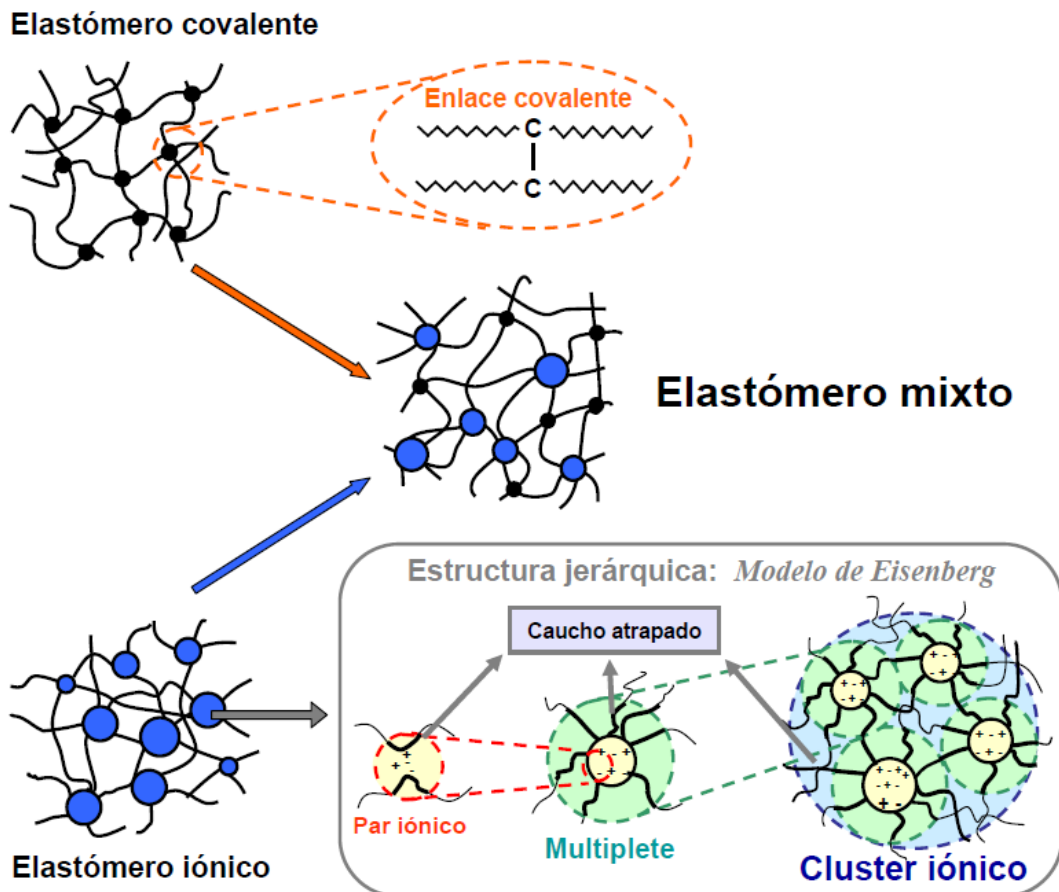


Figura 5.2. Esquema representativo de la estructura de red de un elastómero iónico, un covalente y uno mixto. El elastómero covalente posee entrecruzamientos covalentes de tipo C-C obtenidos a partir de la reacción de vulcanización con peróxido de dicumilo. El elastómero iónico puede tener diferentes tipos de agregados, en una estructura de tipo jerárquica. En un elastómero mixto se combinan ambos tipos de interacciones en la misma matriz.

Este esquema representa una red ideal en la que se forman simultáneamente los dos tipos de entrecruzamientos sin tener en cuenta la influencia de unos sobre otros. Sin embargo, en la realidad, la estructura y dinámica de la red iónica se ve alterada por la presencia de enlaces covalentes, modificándose el comportamiento de estos materiales respecto a los iónicos puros, tal y como se demostrará a lo largo de este capítulo.

A medida que se añade peróxido de dicumilo al elastómero iónico, se generan puntos de unión covalentes adicionales entre las cadenas. De este modo, los pares iónicos generados tenderán a agregarse debido a las fuertes interacciones electrostáticas entre los mismos, en oposición con la fuerza elástica debida a los entrecruzamientos covalentes entre las cadenas elastoméricas.

Generalmente, las interacciones electrostáticas son mayores en comparación con esta barrera energética, por lo que el único requisito para la agregación de enlaces iónicos es la presencia de dos o más grupos reactivos que procedan de dos segmentos de cadenas diferentes y que se encuentren en un punto determinado. Por tanto, es imprescindible que el espacio conformacional accesible de los enlaces (relacionado con las constricciones topológicas de estos polímeros de alto peso molecular) y su dinámica molecular (principalmente, movimientos de reptación muy lentos) sea suficiente para que pueda existir una cierta movilidad segmental y se produzca la agregación de los pares iónicos.^{12,13}

La formación de las interacciones iónicas y covalentes puede seguirse a partir de las curvas de vulcanización de los elastómeros mixtos de la Figura 5.3. Esta reacción se produce a alta temperatura (160°C), muy por encima de la temperatura de transición vítrea del XNBR, por lo que se satisfacen los requerimientos energéticos y dinámicos para la asociación de pares iónicos en multipletes (al menos en el caso del caucho XNBR, donde otros factores como el contenido iónico o los factores estéricos no

limitan la reacción). Además, las altas temperaturas favorecen la dinámica de los multipletes (entendida como la difusión de un multiplete de una posición a otra),¹³ que es el factor más importante en la formación de clusters iónicos.

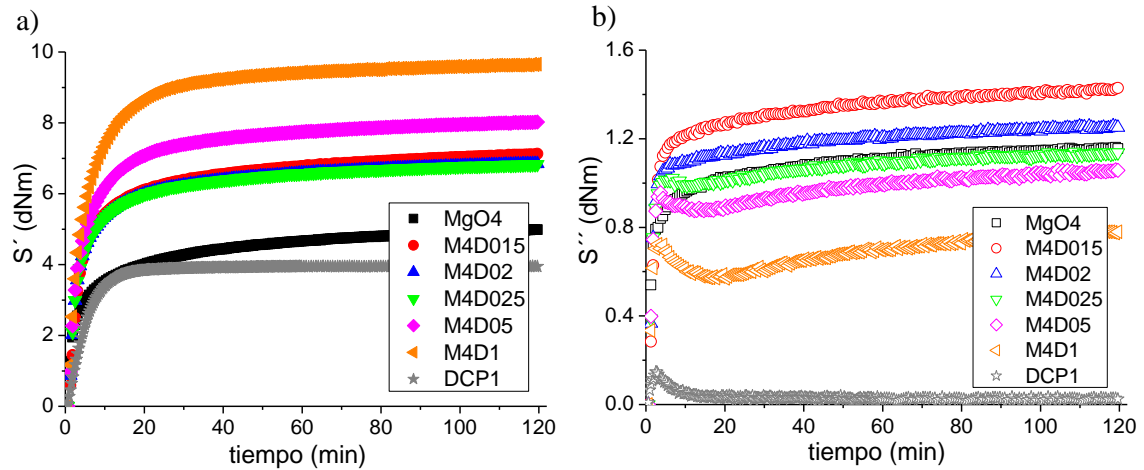


Figura 5.3. Curvas de vulcanización normalizadas de los sistemas iónico, covalente y mixtos con variación de la proporción de peróxido de dicumilo. Se muestran la (a) componente elástica del par de fuerzas (S') y (b) la componente viscosa (S'').

En todos los sistemas con interacciones iónicas se observa un comportamiento ascendente continuo en la componente elástica del par de fuerzas (S') y un aumento de la componente viscosa (S''), demostrando que, a pesar de la inclusión de enlaces covalentes, existe una continua reorganización de la red iónica debido al mecanismo de “ion-hopping”. De este modo, se produce una disociación reversible de los grupos iónicos y una posterior reformación en otros agregados, mecanismo responsable del carácter termoplástico de los elastómeros iónicos puros. Sin embargo, la vulcanización con peróxidos se produce a través de una reacción radical en la que se forman enlaces covalentes permanentes, obteniendo redes termoestables. Por ello, la muestra covalente DCP1 alcanza un plateau en S' y una viscosidad con un incremento inicial y posteriormente, un decrecimiento en S'' hasta alcanzar igualmente un plateau.

En el caso de los elastómeros mixtos,¹⁴ las curvas de la componente elástica S' aumentan respecto al sistema iónico puro. Esto se debe principalmente a la formación

de enlaces C-C al añadir peróxido, aunque también puede producirse una variación en la estructura de red iónica. No obstante, el carácter iónico se mantiene, ya que en todas las muestras estudiadas se observa un aumento continuo en S' con el tiempo.

Por otra parte, dependiendo de la concentración de peróxido el comportamiento de S'' (covalente o iónico) es diferente (ver Figura 5.3.b):

- A bajas concentraciones de peróxido (por debajo de su límite de percolación, que se sitúa entre 0.5 y 1 pcc de DCP) se forman entrecruzamientos covalentes entre las cadenas, pero sin formar una red en la que todas las cadenas se encuentren conectadas de manera covalente. La estructura de estos sistemas se asemeja a la de un polímero de tipo estrella más que a la de un polímero lineal, ya que los movimientos de las cadenas están limitados y su dinámica es más lenta, con un amplio rango de tiempos de relajación.^{15,16,17} Sin embargo, la dinámica traslacional está dominada por el “ion-hopping” de las interacciones iónicas, por lo que los sistemas mixtos muestran un incremento de S'' durante el proceso de vulcanización, de manera similar a los elastómeros iónicos.
- Cuando se forma una red covalente (por encima del límite de percolación) y todas las cadenas están conectadas entre sí, se anula totalmente la dinámica traslacional de las mismas, de manera que S'' se comporta de manera similar a una red covalente. La componente viscosa del par de fuerzas disminuye con el tiempo de vulcanización, con un aumento inicial y una disminución parcial, aunque posteriormente, se produce un aumento continuo de S'' y no un plateau constante, como ocurre en la muestra DCP1. Tanto este posterior incremento de S'' , como el hecho de que el valor absoluto de S'' en los sistemas mixtos siempre es superior al del covalente puro, se deben a que existe una reorganización local de las interacciones dinámicas iónicas entre los grupos más

cercanos (aumentando la viscosidad), a pesar de que sus movimientos traslacionales estén totalmente impedidos.

Por lo tanto, el comportamiento predominante en los sistemas mixtos es el de un sistema iónico, de tal manera que a pesar de la formación de enlaces covalentes, se produce una agregación de los pares iónicos y a altas temperaturas se producen reorganizaciones en la red iónica.

La afirmación de que las interacciones iónicas se asocian en agregados, a pesar de la restricción en los movimientos de reptación de las cadenas que supone la inclusión de enlace covalentes, se fundamenta además en las propiedades mecano-dinámicas estudiadas en los sistemas mixtos (Figura 5.4).

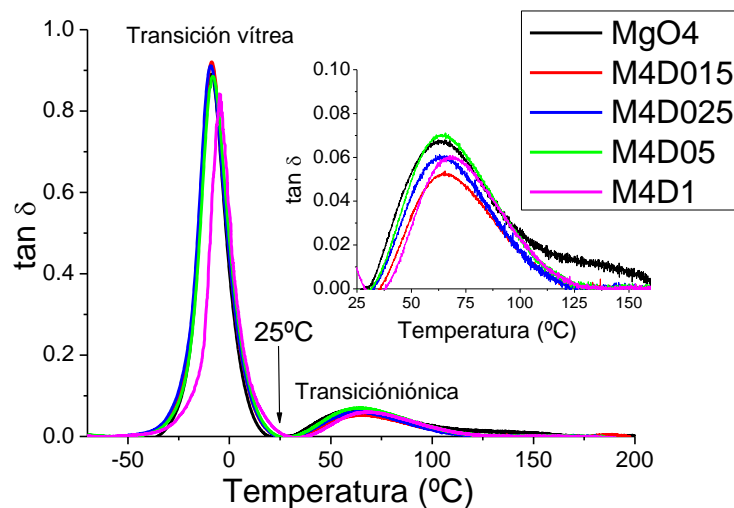


Figura 5.4. Factor de pérdidas ($\tan \delta$) con respecto a la temperatura a la frecuencia de 1 Hz de elastómeros mixtos con diferente contenido de peróxido de dicumilo. La gráfica insertada es una ampliación de la región de la transición iónica.

Las propiedades mecano-dinámicas reflejan que los elastómeros mixtos estudiados se produce una separación de fases, debida a la asociación de una cantidad suficiente de multipletes en agregados de mayor tamaño (clusters iónicos), inmovilizando una fracción de caucho caracterizada por su propia transición térmica. Así pues, existe una transición iónica a pesar de la inclusión de los enlaces covalentes.

5.4.2. Influencia de la inclusión de enlaces covalentes en la estructura de red y dinámica de un elastómero iónico

5.4.2.1. Modificación de la estructura de red del sistema iónico

Para estimar las modificaciones que se producen en la estructura de red, el primer paso es evaluar la densidad de entrecruzamiento de los elastómeros iónicos con diferente proporción de peróxido de dicumilo. Para ello, se han utilizado dos alternativas diferentes. Por una parte, se han llevado a cabo experimentos de tensión-deformación uniaxial según la metodología de Mooney-Rivlin. Por otra parte, se han utilizado experimentos de resonancia magnética nuclear, que permite obtener los diferentes acoplamientos dipolares, la fracción de polímero atrapado y los tiempos de relajación de las muestras elastoméricas, con la misma metodología desarrollada en el capítulo de elastómeros iónicos.

En el caso de la determinación de la densidad de entrecruzamiento a partir del método de Mooney-Rivlin, en la Figura 5.5.a se representan las curvas de tensión-deformación uniaxial de acuerdo con la ecuación de Mooney-Rivlin (ecuación [2.13]).

Se utilizó un rango de $1/\lambda=0.75$ y $1/\lambda=0.25$ para realizar el ajuste lineal de las curvas a partir del cual se calcula la ordenada en el origen, relacionada directamente con la densidad de entrecruzamiento ν (mediante la ecuación [2.14]).

La densidad de entrecruzamiento de los elastómeros mixtos, ν_{total} , comprende tanto las interacciones iónicas como las covalentes (Figura 5.6.a). Como todos los sistemas mixtos contienen la misma cantidad de MgO, inicialmente, el aumento de la densidad de entrecruzamiento podría atribuirse al aumento de contenido de peróxido de dicumilo. Sin embargo, la densidad de entrecruzamiento del sistema mixto M4D1 es superior ($\nu_{total} = 3.27 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$) a la suma de la muestra covalente con 1 pcc de DCP ($\nu_{covalente} = 0.37 \cdot 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$) y la muestra iónica pura MgO4 ($\nu_{iónica} = 1.9 \cdot 10^{-4}$

mol/cm³). En consecuencia, se puede concluir que en los elastómeros mixtos se produce una sinergia entre ambos sistemas de vulcanización.

Para distinguir la contribución de ambos tipos de interacciones en la densidad de entrecruzamiento final se realizó un tratamiento con amonio en los sistemas mixtos. En este tratamiento, las muestras vulcanizadas se mantuvieron en atmósfera de amoniaco, en concreto con 30% de hidróxido de amonio, en un desecador cerrado durante diez días.

El ión amonio actúa como plastificante interno de los dominios iónicos.^{18,19} Aunque el origen de esta plastificación iónica no está muy claro, la efectividad de las interacciones iónicas como entrecruzamientos de la red y puntos reforzantes se ve reducida,²⁰ empeorando las propiedades físicas de los elastómeros a temperatura ambiente (Figura 5.5.a). Por lo tanto, el comportamiento de las redes tratadas con amoniaco en las gráficas de Mooney-Rivlin, inicialmente se atribuiría a los enlaces covalentes formados a través de la reacción con peróxido de dicumilo y no a los enlaces iónicos.

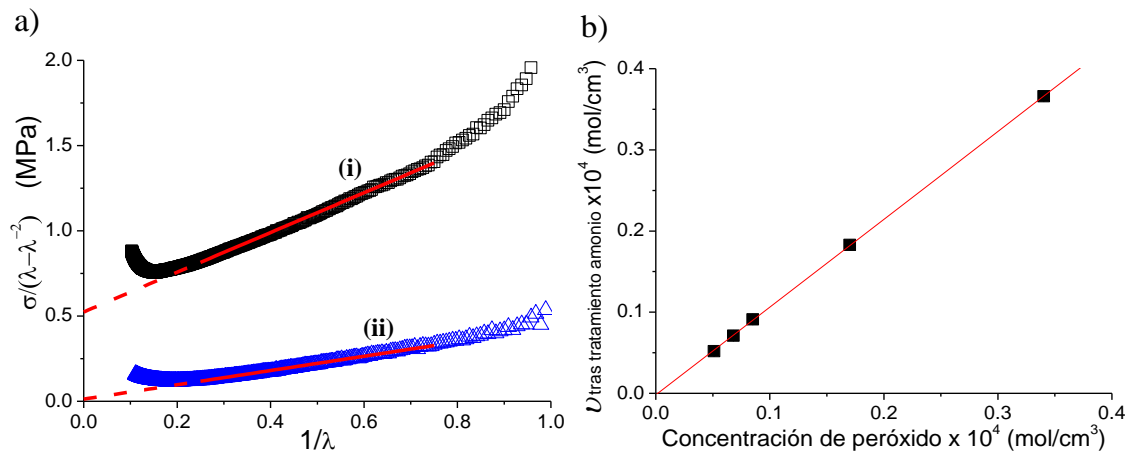


Figura 5.5. (a) Curvas de tensión-deformación a partir del método de Mooney-Rivlin para la muestra M4D015 (i) antes y (ii) después de un tratamiento en atmósfera de amoniaco. Las líneas rojas indican el ajuste lineal de los datos experimentales con respecto a la ecuación de Mooney-Rivlin [2.13]. La extrapolación en la ordenada en el origen indica el parámetro $2C_1$ para una deformación infinita. (b) Variación de la densidad de entrecruzamiento con el método de Mooney-Rivlin, tras el tratamiento con amonio de los elastómeros mixtos, con diferente proporción de peróxido de dicumilo. La línea roja es el ajuste lineal de los datos experimentales.

En los elastómeros mixtos estudiados, se observa una muy buena correlación lineal entre la concentración de peróxido y la densidad de entrecruzamiento medida tras el tratamiento con amonio (Figura 5.5.b). La eficiencia entre la cantidad de peróxido añadido y la formación de enlaces covalentes es cercana a la unidad (1.08, según el ajuste lineal), lo que indica que la adición de un mol de peróxido genera un mol de entrecruzamientos C-C, sin afectarle la presencia de las interacciones iónicas.

Por lo tanto, una vez se ha comprobado que a partir de la plastificación con amonio únicamente la densidad de entrecruzamiento covalente es efectiva, es posible descomponer la densidad de entrecruzamiento total en dos contribuciones.¹⁴ De esta manera, el valor obtenido experimentalmente por el método de Mooney-Rivlin en los sistemas mixtos será la densidad de entrecruzamiento total, mientras que si las muestras son tratadas con amonio, se registra únicamente la contribución de la densidad de entrecruzamiento covalentes. Finalmente, se calcula la densidad de entrecruzamiento iónica como la diferencia de las dos anteriores (Figura 5.6.a).

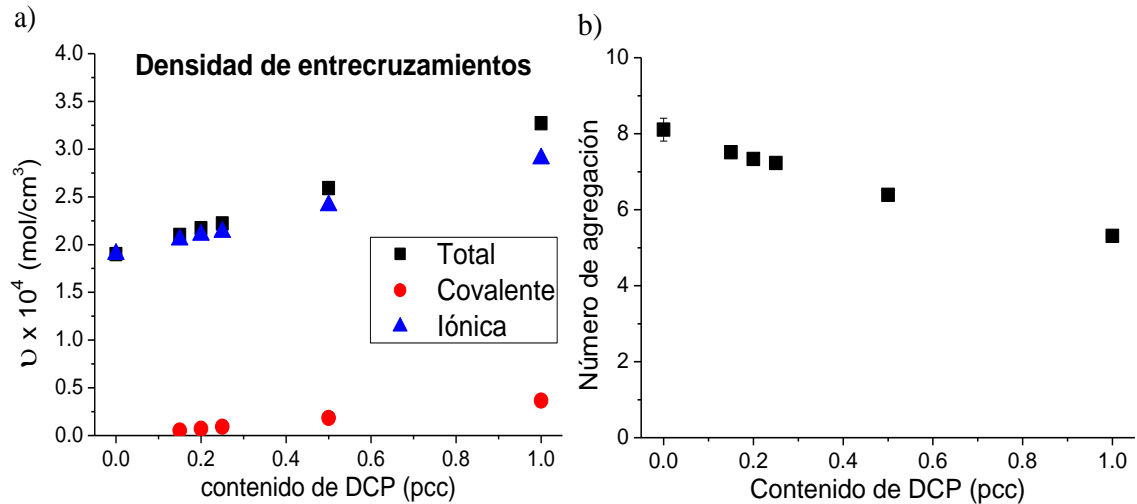


Figura 5.6. (a) Densidad de entrecruzamiento de los sistemas mixtos a partir de medidas de Mooney-Rivlin. (b) Número de agregación de los grupos iónicos que forman los multipletes o clusters iónicos en los elastómeros mixtos con diferente proporción de peróxido de dicumilo.

Los resultados obtenidos demuestran que el efecto sinérgico, al combinar ambos sistemas de vulcanización, tiene su origen en un aumento del número de interacciones iónicas al incrementar la proporción de peróxido de dicumilo. Esto significa que la formación de enlaces covalentes influye notablemente en la agregación de los grupos iónicos, y por tanto, en la estructura de red iónica.

Del mismo modo que en los elastómeros iónicos puros, se puede estimar de una manera teórica el número de agregación o número de grupos iónicos por agregado que actúa como interacción efectiva, simplemente dividiendo la concentración de grupos carboxílicos presentes en la matriz de XNBR ($\sim 1.53 \cdot 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$), entre la densidad de entrecruzamiento iónica calculada para cada sistema mixto (Figura 5.6.b).

A la vista de los resultados, los elastómeros mixtos poseen un número mayor de interacciones iónicas formando agregaciones más pequeñas (menor número de grupos iónicos en cada agregado) a medida que se aumenta la proporción de peróxido, respecto a la muestra iónica MgO4. Esta conclusión se puede relacionar con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X (Figura 5.7).

Tal y como puede observarse de manera cualitativa en la gráfica insertada, el máximo de difracción situado en valores q entre 0.07 y 0.7 \AA^{-1} ($2\theta = 1^\circ$ a 9.9°) atribuido a los agregados iónicos (máximo que no existe en la muestra covalente DCP2) se mantiene prácticamente invariable a bajas proporciones de de DCP. Sin embargo, en las muestras mixtas, a partir de 0.5 pcc de DCP añadido a la red iónica la intensidad de este pico de difracción va disminuyendo. Este hecho podría estar relacionado con la reducción del contraste entre agregados debido a la formación de un mayor número de interacciones iónicas de menor estado de agregación al incorporar enlaces covalentes. Además se observa que salvo la muestra MgO4, que presenta una reminiscencia del

pico atribuido a la cristalinidad del XNBR para $q = 0.21 \text{ \AA}^{-1}$ ($2\theta = 3^\circ$), al incluir DCP, esta posible cristalización se ve impedida.

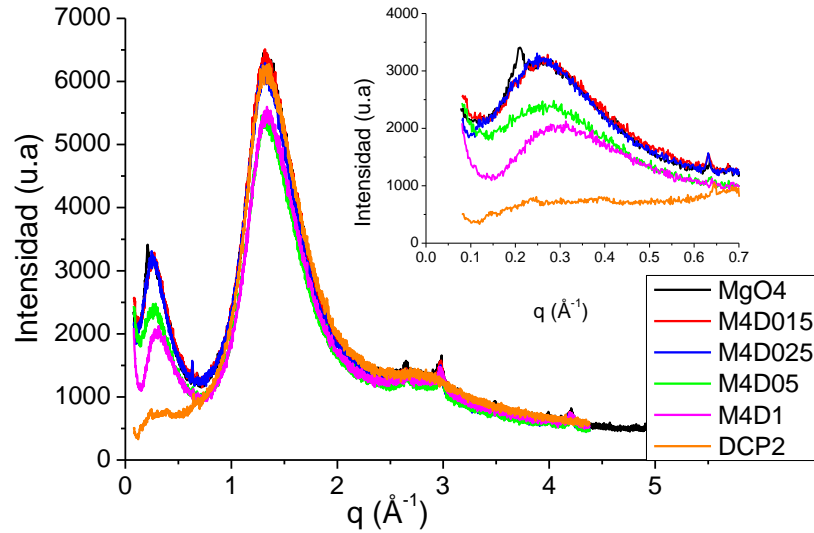


Figura 5.7. Difracción de rayos X como función del vector de difracción q de diferentes muestras mixtas vulcanizadas y del sistema iónico MgO4 y covalente DCP2. La gráfica insertada es una ampliación de los valores más bajos de q , que se atribuyen a los agregados iónicos.

Por otra parte, se realizaron experimentos de MQ-RMN para obtener información adicional de la estructura de estos elastómeros mixtos. De igual manera que en los elastómeros iónicos, se tuvo en cuenta que existían dos regiones de caucho con movilidad bien diferenciada y, por tanto, dos posibles acoplamientos dipolares.

La Figura 5.8 muestra los dos acoplamientos dipolares que presentan los elastómeros mixtos, en base a estos dos comportamientos. Se puede diferenciar entre el acoplamiento dipolar $D_{avg 1}$, del orden de 5-8 KHz, que corresponde a la fracción de polímero más restringida (fracción *rígida*) y el acoplamiento dipolar $D_{avg 2}$, del orden de 0.3-1 KHz, relacionada con la movilidad de las cadenas elastomérica (fracción *móvil*) y por tanto, con la densidad de entrecruzamiento.

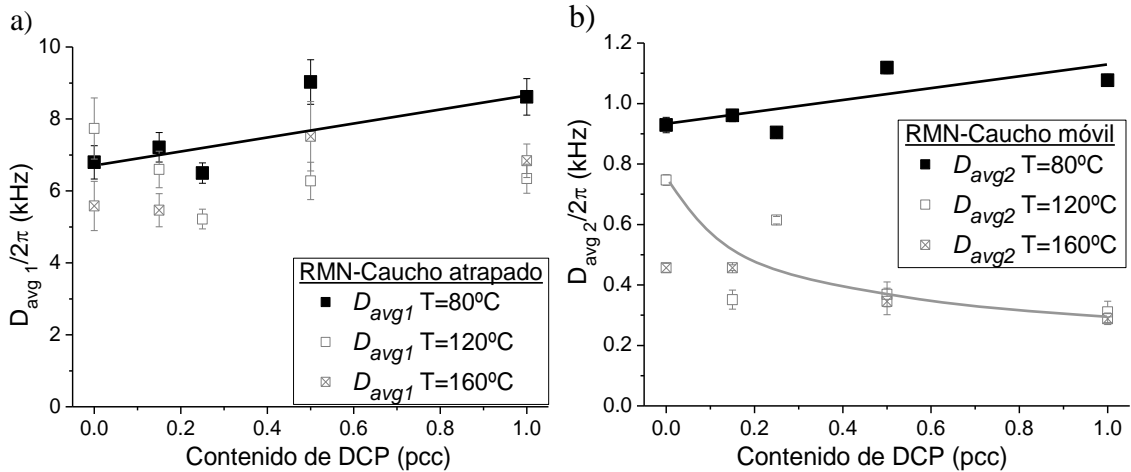


Figura 5.8. Acoplamiento dipolar de los cauchos mixtos en función del contenido de DCP añadido a la red iónica para temperaturas de 80, 120 y 160°C. (a) Acoplamiento dipolar de la fase polimérica más restringida (D_{avg1}), debida a la agregación de interacciones iónicas. (b) Acoplamiento dipolar de la fase de la red elastomérica o “bulk” (D_{avg2}). Las líneas son guías para los ojos.

La constante de acoplamiento dipolar de la fracción de polímero atrapado en las muestras mixtas (D_{avg1}) presenta una ligera tendencia ascendente respecto a la muestra iónica pura a 80°C (Figura 5.8.a). Así pues, el caucho atrapado es ligeramente más rígido a medida que aumenta el contenido de DCP, por lo que los segmentos poliméricos con movilidad restringida, debido a las interacciones iónicas, parecen incrementar su fortaleza. En cambio, a mayores temperaturas las medidas pierden efectividad, conservándose en todo momento en valores superiores a 5 kHz.

De manera simultánea, la constante de acoplamiento dipolar del caucho *móvil* entre restricciones (D_{avg2} medida a 80°C en la Figura 5.8.b) aumenta con el contenido de DCP, indicando que la densidad de entrecruzamiento aumenta en las redes mixtas, hecho ya demostrado anteriormente a través de los experimentos de Mooney-Rivlin.

Al aumentar la temperatura, las interacciones iónicas aumentan su movilidad y pierden efectividad como entrecruzamientos, por lo que la constante de acoplamiento dipolar D_{avg2} disminuye. Sin embargo, el hecho de que disminuya la densidad de entrecruzamiento en las medidas ensayadas a 120°C y 160°C al aumentar el contenido

de DCP, aun formándose mayor número de interacciones tanto covalentes como iónicas, sugiere que los experimentos de resonancia magnética dipolar pierden efectividad en este tipo de materiales a temperaturas superiores de 120°C, al igual que ocurría en los sistemas iónicos puros. Es decir, la constante de acoplamiento dipolar es un promedio de todas las posibles conformaciones de una cadena, por tanto, a escalas de tiempos largos y altas temperaturas (en este caso, a partir de 120°C sería suficientemente elevada) la red pierde efectividad como tal y no es posible analizar la estructura real de la muestra, puesto que posee una estructura dinámica.

5.4.2.2. Modificación de la dinámica del sistema iónico

La formación de entrecruzamientos covalentes entre las cadenas de los elastómeros iónicos modifica la estructura y dinámica de los sistemas, puesto que se restringe el espacio que pueden explorar los grupos iónicos para migrar de un agregado a otro, reduciendo la sección longitudinal del tubo teórico de restricción (tubo de Edwards). Es decir, la agregación de los pares iónicos está más impedida al aumentar la proporción de peróxido de dicumilo, lo que explica la reducción del número de agregación en las redes mixtas (Figura 5.6.b). Este hecho puede afectar a la fracción de polímero atrapado. Así pues, a partir de experimentos de RMN de relajación transversal (FID y MSE-FID) y siguiendo la misma metodología que en el capítulo de elastómeros iónicos, se obtiene información de la fracción de polímero atrapado por los agregados iónicos (Figura 5.9).

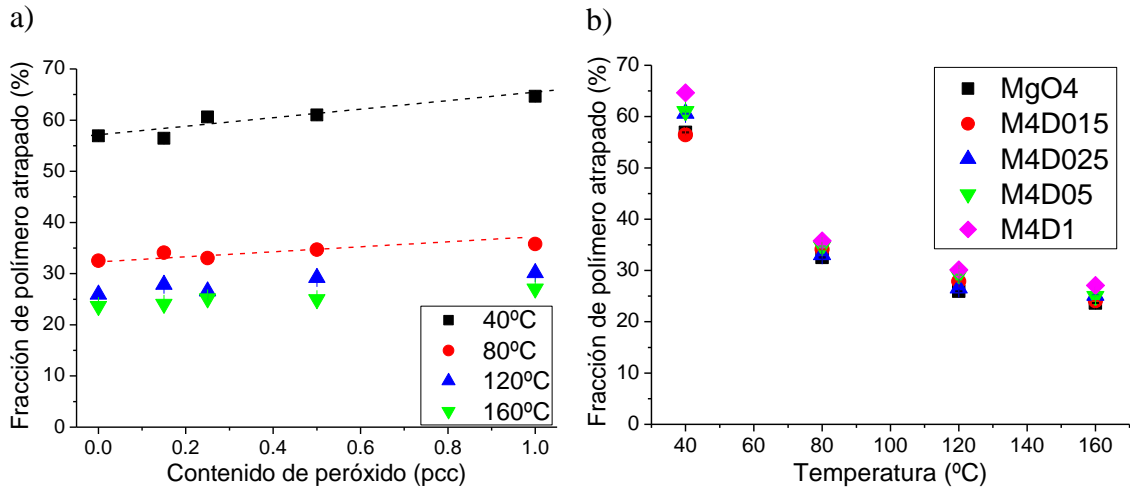


Figura 5.9. Fracción de polímero atrapado obtenida a partir del análisis de las curvas de FID y MSE-FID en RMN de bajo campo, (a) en función del contenido de peróxido añadido a la red iónica y (b) en función de la temperatura. Las líneas discontinuas son guías para los ojos.

Los resultados obtenidos en la Figura 5.9.a indican que la adición de peróxido aumenta ligeramente la fracción de caucho atrapado, respecto al elastómero iónico puro. La razón por la que se produciría este incremento podría ser la mayor fortaleza de las interacciones iónicas al aumentar el número de enlaces covalentes, tal y como se observó en las medidas de D_{avgI} de MQ-RMN (Figura 5.8.a).

Por otra parte, la fracción de polímero atrapado disminuye con la temperatura (Figura 5.9.b), debido a que aumenta la movilidad de parte del caucho restringido por los dominios iónicos, pasando a estar en estado “cauchoso” o “rubbery” al ir aumentando la temperatura a través de la transición iónica.

Al igual que ocurría con los elastómeros iónicos puros, existe una significativa proporción de polímero atrapado (~ 25-30%) que continúa con movilidad restringida a pesar de superar la transición iónica, a 160°C.

La modificación de las redes con la temperatura también se refleja en los tiempos de relajación transversal de las diferentes muestras (Figura 5.10), que contienen información tanto de la dinámica como de la estructura de los sistemas.

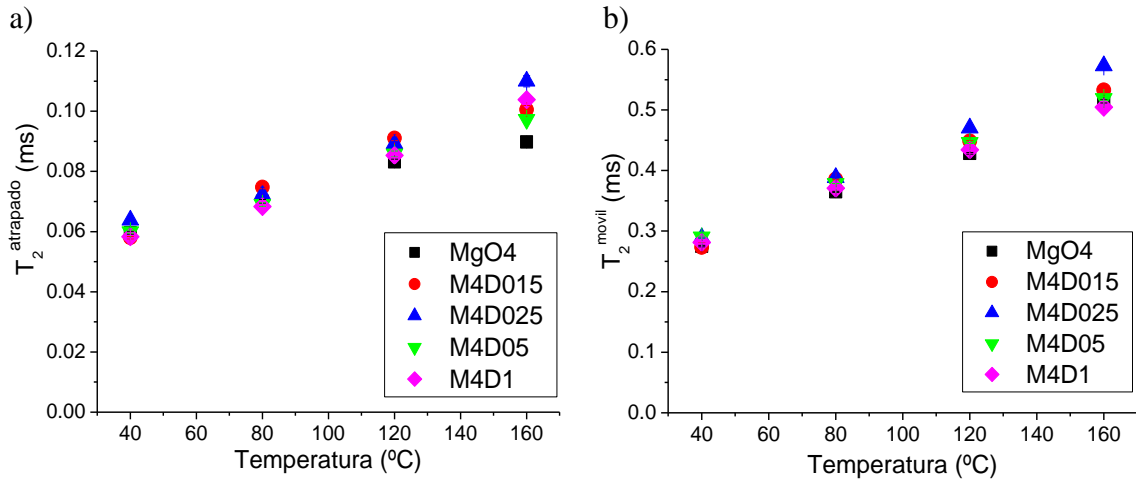


Figura 5.10. Tiempos de relajación transversal de (a) la fracción de caucho móvil $T_2^{móvil}$ y (b) de la fracción de polímero atrapado $T_2^{atrapado}$ obtenidos a partir de experimentos de MSE y FID en función de la temperatura, para redes iónicas con diferente contenido de peróxido de dicumilo.

Estos tiempos se obtuvieron con la misma metodología que en el caso de los cauchos iónicos, distinguiendo entre el tiempo de relajación de la fracción de caucho móvil, o de la red elastomérica, ($T_2^{móvil}$) y de la fracción de caucho atrapado ($T_2^{atrapado}$).

Al aumentar la temperatura existen dos efectos a considerar. Por una parte, aumenta la dinámica de los sistemas, y por otra, disminuye la efectividad de las interacciones iónicas como entrecruzamientos de la red. Ambos efectos contribuyen a un aumento en los valores de T_2 . Sin embargo, no se observa una tendencia clara en relación a los valores de T_2 con la cantidad de DCP añadido.

Por el contrario, en el análisis de las curvas maestras obtenidas a partir del principio de superposición tiempo-temperatura,²¹ en las que se representa el módulo elástico a diferentes frecuencias de oscilación, sí es posible observar variaciones entre las diferentes muestras mixtas (Figura 5.11). Estos análisis permiten analizar la dinámica terminal de las cadenas poliméricas.

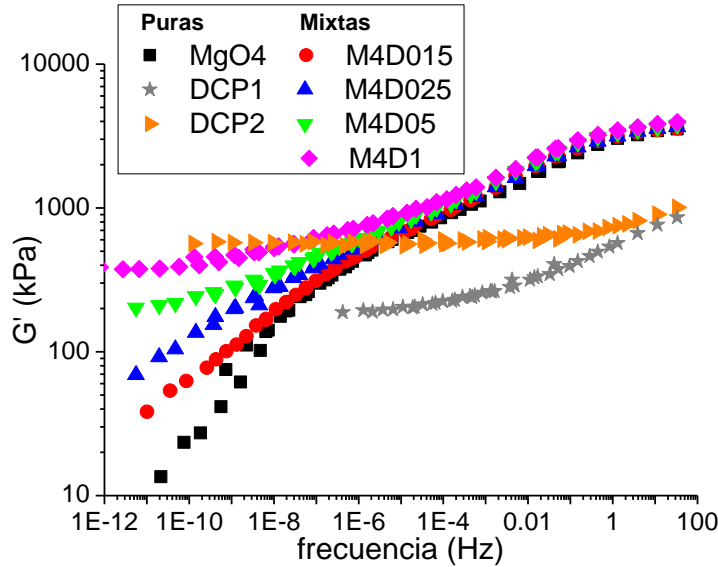


Figura 5.11. Curvas maestras que muestran la componente elástica del módulo de cizalla respecto de la frecuencia de oscilación en muestras previamente vulcanizadas. Las curvas se obtienen a partir del principio de superposición tiempo-temperatura.

En los sistemas covalentes, la muestra DCP2 alcanza un plateau elástico a frecuencias de oscilación del orden de 1 Hz, mientras que la muestra DCP1 necesita más tiempo (mayores temperaturas) para alcanzar valores constantes en el módulo elástico. Esto es debido a que la muestra DCP1 contiene un peso molecular mayor entre nudos (menor densidad de entrecruzamiento) que la DCP2, por lo que necesita mucho más tiempo para que las cadenas puedan abarcar todas sus conformaciones accesibles.

Por el contrario, la muestra iónica pura MgO4 fluye a escalas de tiempos largos y no alcanza un plateau en la componente elástica del módulo, debido al mecanismo de “ion-hopping”, ampliamente explicado en el capítulo de elastómeros iónicos.

En comparación con el elastómero iónico puro, los sistemas mixtos son más estables y sus cadenas elastoméricas fluyen en menor medida a altas temperaturas (bajas frecuencias) cuanto mayor sea la proporción de peróxido añadido, tal y como se aprecia en la Figura 5.11. Esta dinámica terminal o fluidez más lenta en los elastómeros mixtos tiene su origen en dos hechos diferenciados. Por una parte, los enlaces covalentes (permanentes) impiden la relajación de cadenas, hasta la formación de un retículo

covalente que impide la fluidez de las mismas (muestra M4D1). Por otra parte, como se explicó anteriormente, la inclusión de los enlaces covalentes produce un cambio en la microestructura del elastómero iónico, ya que al añadir más peróxido aumenta la densidad de entrecruzamiento iónica. De este modo, para concentraciones de DCP inferiores a su límite de percolación la fluidez de las cadenas a través del mecanismo de “ion-hopping” se modifica. Para que exista reptación de una o varias cadenas, éstas requieren una serie de saltos a través de un número mayor de agregados iónicos para pasar de una posición a otra, resultando una dinámica de fluidez más lenta al aumentar el contenido de DCP.

5.4.3. Influencia de la formación de enlaces covalentes en las propiedades de un elastómero iónico

5.4.3.1. Propiedades a temperatura ambiente

Las propiedades de los sistemas mixtos están íntimamente relacionadas con su correspondiente microestructura, de manera que se ven influenciadas directamente con la variación de la estructura y dinámica producida por la presencia de enlaces covalentes en el elastómero iónico. En las Tablas 5.2 y 5.3 se indican las propiedades físicas de las muestras mixtas y puras (iónica y covalente).

Tabla 5.2. Propiedades de los ensayos de tracción de las redes elastoméricas.

Muestra	Esf. 100% (MPa)		Esf. 300% (MPa)		Esf. 500% (MPa)		Resistencia a la tracción (MPa)		Alargamiento (%)		Resistencia al desgarro (KN/m)	
MgO4	5.0	± 0.1	10.6	± 0.2	24.6	± 0.9	50.1	± 0.9	627	± 174	55	± 4
M4D0.15	5.6	± 0.1	12.3	± 0.2	29.2	± 0.7	42	± 2	564	± 15	49	± 8
M4D0.2	5.7	± 0.2	12.7	± 0.3	31	± 2	44	± 4	561	± 24	44	± 4
M4D0.25	5.6	± 0.2	12.4	± 0.5	30	± 3	42	± 5	552	± 36	46	± 2
M4D0.5	6.5	± 0.3	15.3	± 0.8			40	± 3	490	± 21	45	± 5
M4D1	6.5	± 0.3	16.3	± 0.8			27	± 5	395	± 22	33	± 8
DCP1	0.70	± 0.02	1.10	± 0.01	1.8	± 0.1	2.8	± 0.1	616	± 13	10.4	± 0.4

Tabla 5.3. Diferentes propiedades físicas de las redes elastoméricas.

Muestra	Dureza Shore A		Resiliencia (%)		Deformación remanente T _{ambiente} (%)		Deformación remanente T=70°C (%)		Pérdida por abrasión (mm ³)	
	MgO4	72	± 1	44.5	± 0.6	47	± 2	89.4	± 0.2	78
M4D0.15	72.4	± 0.4	43.2	± 0.3	52.2	± 0.2	81	± 2	88	± 1
M4D0.2	73.0	± 0.2	42.6	± 0.5	52	± 1	80	± 2	90	± 5
M4D0.25	72.7	± 0.6	41.9	± 0.5	51	± 3	76	± 2	94	± 1
M4D0.5	73.7	± 0.2	40.0	± 0.2	48	± 2	65	± 3	105	± 3
M4D1	74.4	± 0.1	37.1	± 0.5	49.0	± 0.5	47	± 2	130	± 2
DCP1	28.7	± 0.4	45.4	± 0.4	19.3	± 0.3	24.1	± 0.3	147	± 91

A temperatura ambiente, la red iónica pura (MgO4) posee propiedades muy superiores al caucho vulcanizado con peróxido de dicumilo (DCP1). A pesar de la diferencia en la densidad de entrecruzamiento, éste no parece ser el factor determinante que explique el gran cambio que existe entre las propiedades de los sistemas iónico y covalente puros, tal y como se muestra en la Figura 5.12.

Como ya se comentó en el capítulo de elastómeros iónicos, la asociación de grupos iónicos inmoviliza una fracción de polímero que actúa como carga reforzante. Por tanto, las propiedades de tracción (el módulo a cualquier deformación y la resistencia a la tracción), desgarró, dureza y abrasión son excelentes en comparación con el caucho entrecruzado de manera covalente, aunque hay que tener en cuenta que por regla general estos cauchos, en una vulcanización convencional o con peróxido, es habitual la adición de cargas.

La elevada elongación a rotura (alargamiento) es otra de las características propias de elastómeros iónicos, puesto que al deformar la muestra, las cadenas son capaces de ir relajándose y fluyendo mediante saltos iónicos (“ion-hopping”) a pesar de que existen zonas de caucho atrapado, en contraposición con el caso en que se añadiesen cargas reforzantes convencionales (por ejemplo, negro de carbono o sílice).^{22,23}

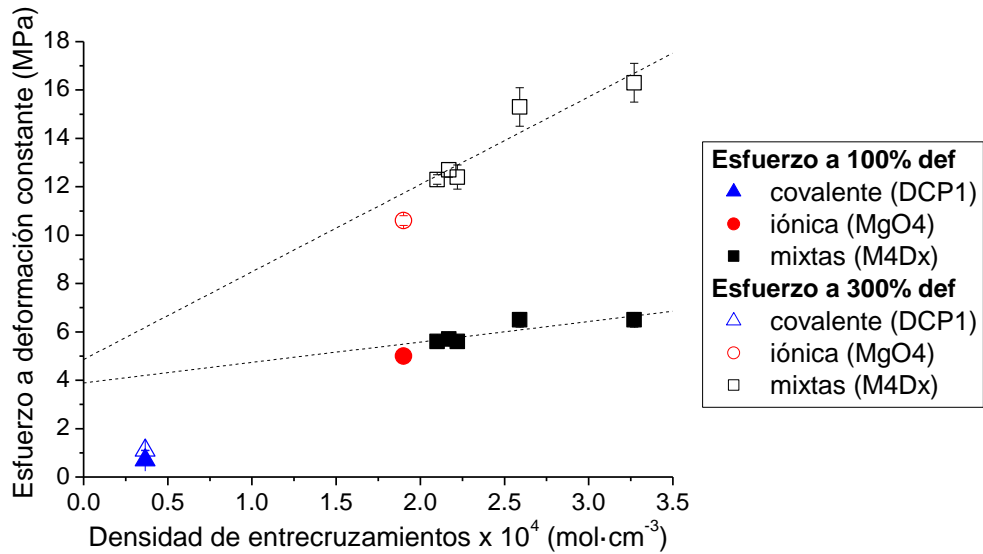


Figura 5.12. Relación entre el esfuerzo al 100% de deformación (símbolos rellenos) y 300% de deformación (símbolos huecos) con respecto a la densidad de entrecruzamiento (total) de los sistemas puros y mixtos. Las líneas discontinuas son ajustes lineales de los datos de las redes mixtas.

La formación de enlaces covalentes en los elastómeros iónicos (muestras mixtas) incrementa ligeramente la dureza y el esfuerzo a deformaciones de 100% y 300%, respecto al caucho iónico puro. En este caso, la Figura 5.12 parece mostrar una tendencia entre los valores de estos esfuerzos y la densidad de entrecruzamiento de los sistemas mixtos, por lo que éste sería el principal factor que influye en la mejora de propiedades. Aun así, las líneas discontinuas obtenidas como ajustes lineales para el módulo de las diferentes muestras mixtas, parecen pasar ligeramente por encima del valor del módulo para el sistema iónico puro. Por tanto, es posible que ese ligero incremento entre la muestra iónica y la tendencia con respecto a la densidad de entrecruzamiento, se deba al leve aumento de la fracción de caucho atrapado con la proporción de peróxido que se observó en las medidas de MSE-FID en RMN (Figura 5.9.a).

Contrariamente, la presencia de enlaces covalentes en sistemas iónicos afecta negativamente a las propiedades de tensión de rotura, alargamiento máximo y desgarro. La formación de entrecruzamientos permanentes minimiza la migración de las

interacciones iónicas a través del mecanismo de “ion-hopping”, debido que se reduce el espacio conformacional que pueden explorar los grupos iónicos y las cadenas se relajan en menor medida al ser deformadas, tal y como se concluyó a partir de la Figura 5.11.

Las pérdidas por abrasión también empeoran con el aumento de enlaces covalentes. En general, los cauchos entrecruzados con peróxidos sin cargas reforzantes poseen malas propiedades de abrasión,²⁴ por lo que, a medida que el elastómero pasa a ser más covalente, se producen mayores pérdidas por abrasión.

5.4.3.2. Propiedades a altas temperaturas

Las propiedades a altas temperaturas tienen un comportamiento opuesto a las observadas a temperatura ambiente.

La Figura 5.13 representa la componente elástica del par de fuerzas medido a diferentes temperaturas para los elastómeros puros y mixtos, tras el proceso de vulcanización.

En el caso de los elastómeros vulcanizados con peróxido de dicumilo, las propiedades elásticas de la muestra DCP2 permanecen casi constantes con la temperatura, puesto que la estructura de red formada por entrecruzamientos carbono-carbono no se ve afectada. El origen entrópico de la elasticidad de un caucho²⁵ puede ser el causante de las pequeñas variaciones de S' con la temperatura.

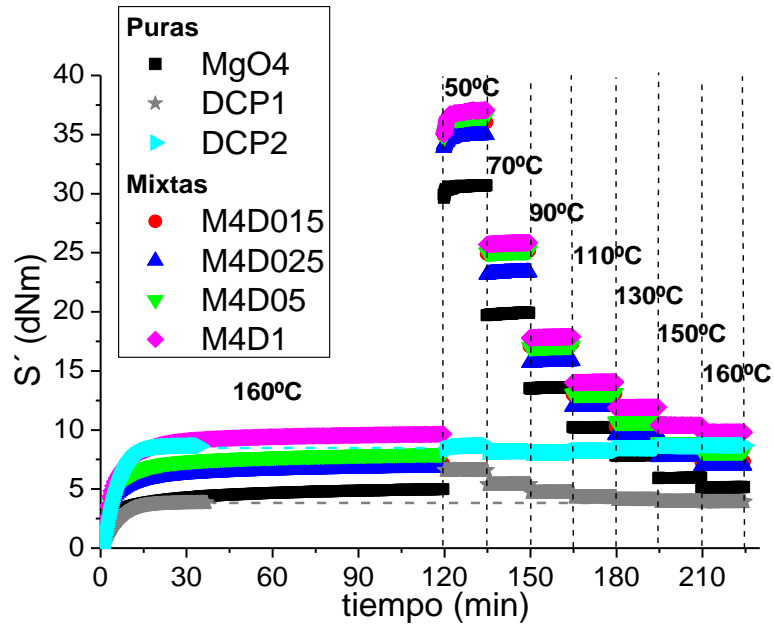


Figura 5.13. Componente elástica del par de fuerzas obtenido tras el proceso de vulcanización a diferentes temperaturas de las redes puras (iónica y covalentes) y las mixtas con variación de peróxido de dicumilo.

Consecuentemente, la red covalente DCP2 es un sistema invariable con la temperatura, mientras que la red DCP1 parece que muestra un pequeño aumento de S' a bajas temperaturas. Como ya se comentó en el capítulo de elastómeros covalentes de esta Memoria, es posible que exista una cierta agregación de los grupos carboxílicos presentes en la matriz de XNBR en la muestra DCP1, formando interacciones débiles entre los mismos.²⁶ Es posible que estas asociaciones reduzcan la movilidad de las cadenas poliméricas adyacentes (presentando un ligero incremento en la tangente de pérdidas, ver Figura 3.14 del capítulo 3) y por tanto aumente la respuesta elástica (S') a bajas temperaturas, mientras que altas temperaturas no se produzca esta contribución. Por el contrario, esta agregación desaparece en la red covalente DCP2, puesto que la presencia de un número mayor de entrecruzamientos covalentes inhibe completamente la asociación de los grupos carboxílicos mediante interacciones débiles.

Por el contrario, la respuesta elástica de los cauchos iónicos es totalmente diferente a la de los cauchos covalentes. Tras el proceso de vulcanización a 160°C, la

enfriar a 50°C, la dinámica de la red iónica (MgO₄) se ralentiza y las cadenas alrededor de los agregados iónicos poseen una movilidad muy restringida, tal y como se explicó en el capítulo de elastómeros iónicos. Por tanto, en la Figura 5.13 se observa un aumento en su respuesta elástica (S'). Si se incrementa la temperatura, se originan dos efectos: aumenta la movilidad de las cadenas elastoméricas antes atrapadas y se aceleran los posibles saltos entre los grupos iónicos, haciendo que las propiedades elásticas (S') disminuyan, hasta regresar de manera reversible al valor que se obtuvo a la temperatura de 160°C tras los 120 minutos de vulcanización.

A la vista de los resultados obtenidos en la Figura 5.13, se puede concluir que, en general, la naturaleza dinámica de las interacciones iónicas es el fenómeno que domina el comportamiento de los elastómeros mixtos, aunque la proporción de enlaces covalentes influye notablemente en las propiedades a alta temperatura. A medida que se aumenta la proporción de peróxido, mejoran los valores de S' de los sistemas mixtos puesto que aumenta la densidad de entrecruzamiento, si bien existe una gran dependencia con la temperatura al igual que con el sistema iónico puro, puesto que la fracción de polímero atrapado varía con la temperatura, como se pudo comprobar en la Figura 5.9.b.

Además, en los valores de deformación remanente a baja temperatura (temperatura ambiente) no se aprecia un efecto de la inclusión de enlaces covalentes en la red iónica, a pesar de que aumente la densidad de entrecruzamiento²⁷ (Tabla 5.3). Sin embargo, a temperaturas superiores (70°C), cuanto mayor es la proporción de peróxido mejores son los valores de deformación remanente (menor deformación remanente respecto a la muestra iónica pura), puesto que los enlaces covalentes no se ven afectados por la temperatura. Es decir, la presencia de enlaces covalentes influye y optimiza las propiedades de los elastómeros iónicos puros a alta temperatura.

5.4.4. Influencia de la inclusión de enlaces covalentes en el procesado

Los elastómeros iónicos se caracterizan por ser materiales termoplásticos. Como ya se ha comentado, a elevadas temperaturas el mecanismo de “ion-hopping” se acelera, ya que se reduce el tiempo de residencia de los pares iónicos en un determinado agregado y éstos pueden migrar de un agregado a otro. De esta manera, para altas temperaturas de procesado, el material fluye sin que las cadenas rompan todas sus asociaciones de manera simultánea, volviendo a obtener las propiedades iniciales del elastómero al enfriar.

Por lo tanto, puesto que se ha comprobado que la dinámica de los elastómeros mixtos se ve influenciada por la presencia de enlaces covalentes, se han evaluado las características de procesado de la muestra iónica pura y dos muestras mixtas, analizando el comportamiento reológico en un viscosímetro capilar¹⁴ a partir de la medición de la viscosidad aparente a diferentes velocidades de cizalla (Figura 5.14).

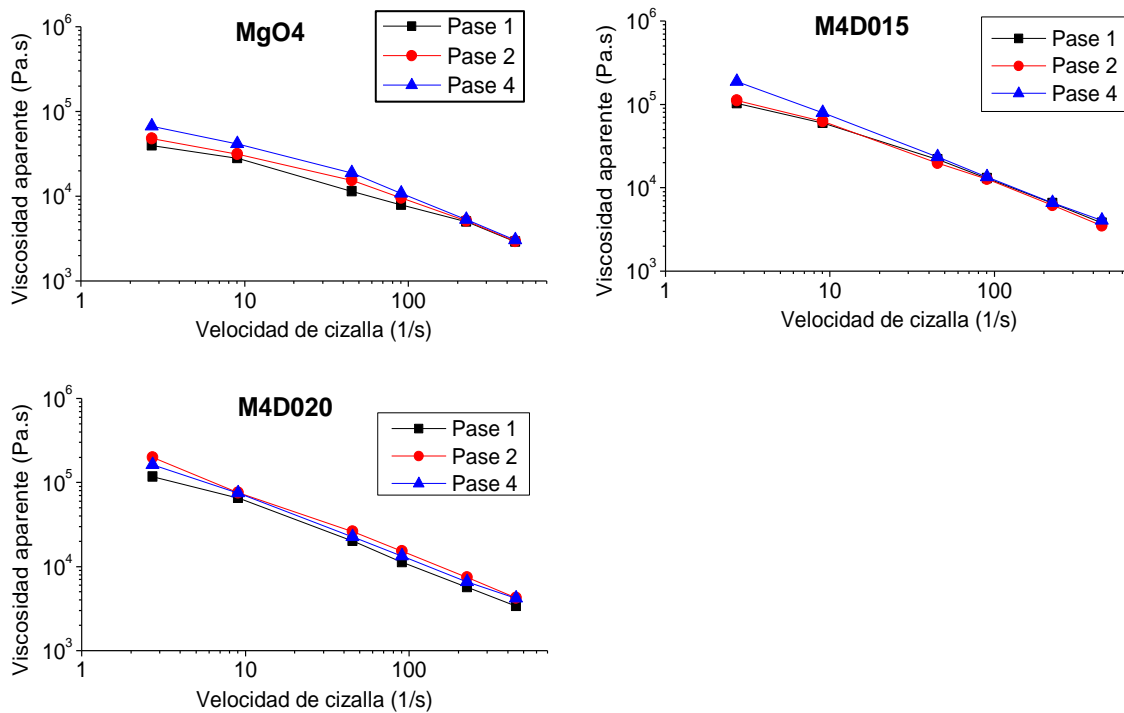


Figura 5.14. Viscosidad aparente en función de la velocidad de cizalla en diferentes pases o ciclos de extrusión para la muestra iónica MgO4 y las muestras mixtas M4D015 y M4D020.

Las muestras analizadas muestran un comportamiento similar, típico de fluidos pseudo-plásticos, donde la viscosidad disminuye con la frecuencia.²¹ La evaluación de esta propiedad tras cuatro ciclos de extrusión muestra el comportamiento termoplástico y las propiedades de reciclaje de estos materiales.

La formación de enlaces covalentes aumenta la viscosidad aparente a velocidades de cizalla bajas, aunque los ensayos se pudieron realizar sin dificultad. Estos resultados demuestran que los sistemas mixtos con baja concentración de peróxido, en que simplemente se han formado algunos enlaces covalentes, pero no una red que interconecta todas las cadenas, son elastómeros reciclables con propiedades mecánicas mejoradas (tanto a temperatura ambiente como a altas temperaturas) respecto al sistema iónico puro.

5.5. Conclusiones

En este capítulo de elastómeros mixtos se ha combinado un sistema de vulcanización basado en interacciones iónicas (a partir de la neutralización de los grupos carboxílicos con una proporción constante de MgO) con entrecruzamientos de tipo carbono-carbono (a partir de la vulcanización con diferentes cantidades de peróxido de dicumilo) en una misma red elastomérica.

Cuanto mayor es la proporción de entrecruzamientos covalentes, más se asemejan las muestras mixtas a una red covalente, tal y como se observó a partir de las curvas de vulcanización, aunque en todos los casos estudiados, el carácter predominante es el de la estructura dinámica iónica, dominada por el mecanismo de “ion-hopping”. Así, las redes mixtas son también redes dinámicas, puesto que se produce el reordenamiento de la red a altas temperaturas, generando en todas las muestras mixtas un valor ascendente en la componente elástica del par de fuerzas.

Se ha comprobado que la inclusión de enlaces covalentes modifica la estructura, dinámica y propiedades de la red iónica, debido a la variación de la movilidad de las cadenas poliméricas al formarse entrecruzamientos permanentes entre las mismas.

Mediante experimentos de tensión-deformación según la metodología de Mooney-Rivlin y resonancia magnética nuclear se estableció que el aumento de densidad de entrecruzamiento en los sistemas mixtos tiene su origen no sólo en la generación de nuevos entrecruzamientos covalentes provenientes de la vulcanización con peróxidos, sino también en la redistribución de los agregados iónicos respecto de la red iónica pura. La presencia de enlaces covalentes entre las cadenas reduce el espacio que pueden explorar los grupos iónicos de las cadenas elastoméricas y por tanto, la asociación de pares iónicos se ve alterada. Así, al aumentar la concentración de enlaces permanentes, se produce un número de agregados iónicos mayor, aunque de tamaño

menor, puesto que el número medio de grupos iónicos que los conforman disminuye. En consecuencia, a partir de la difracción de rayos X se observa una disminución de intensidad en el pico de intensidad asociado a los agregados iónicos, debido a una posible pérdida de contraste al existir un mayor número de interacciones que forman una red más difusa.

Por otra parte, se ha comprobado que en los elastómeros mixtos, a pesar de la inclusión de los enlaces covalentes, se produce una separación de fases debido a la inmovilización de las cadenas adyacentes a los agregados iónicos. Así pues, los sistemas mixtos presentan una transición iónica y una cantidad de polímero atrapado que varía de notablemente con la temperatura y de una manera más tenue con la cantidad de peróxido añadido.

A temperatura ambiente, la estructura de red iónica en los elastómeros mixtos se mantiene “congelada”, ya que la fracción de polímero atrapado se encuentra altamente restringida, reforzando el material. Por tanto, se obtienen excelentes propiedades en comparación con la muestra covalente y módulos superiores a la muestra iónica pura debido fundamentalmente al aumento de la densidad de entrecruzamiento. Sin embargo, la presencia de los enlaces covalentes, empeora las propiedades de tensión y alargamiento a rotura, ya que inhiben el deslizamiento de las cadenas a través del mecanismo de “ion-hopping”.

De manera opuesta, a altas temperaturas, la dinámica de las interacciones iónicas se acelera, convirtiéndolas en inefectivas a efectos de entrecruzamientos de la red, además de presentar una disminución de la fracción de polímero atrapado. Por ello, en general, las propiedades de los elastómeros basados en interacciones iónicas se reducen con el aumento de temperatura. Sin embargo, la formación de los entrecruzamientos permanentes, cuya naturaleza no se ve afectada por la temperatura, mejoran las

propiedades a alta temperatura, como la deformación remanente, debido a que la dinámica de la red se hace más lenta, tal y como se observó en las curvas reométricas de los sistemas mixtos.

Finalmente, en la Tabla 5.4 se resumen las principales conclusiones obtenidas en este capítulo de elastómeros mixtos.

Tabla 5.4. Resumen de la influencia de la formación de enlaces covalentes en la estructura, propiedades físicas y procesado de un elastómero iónico.

		SISTEMAS IÓNICOS	SISTEMAS MIXTOS		SISTEMAS COVALENTES
ESTRUCTURA		<i>Red iónica</i>	<i>Red iónica</i> + <i>enlaces covalentes</i>	<i>Red iónica</i> + <i>red covalente</i>	<i>Red covalente</i>
			↑ Interacciones iónicas ↓ Número de agregación ↑ Polímero atrapado	↑↑ Interacciones iónicas ↓↓ Número de agregación ↑ Polímero atrapado	
PROPIEDADES FÍSICAS	Temperatura ambiente	Excelentes propiedades	Excelentes propiedades	Excelentes propiedades, empeoran a altas deformaciones	Propiedades pobres
	Altas temperaturas	Pobres propiedades, varían con la temperatura	Propiedades algo superiores a las de sistemas iónicos, varían con la temperatura	Mejores propiedades que los sistemas iónicos y covalentes, varían con la temperatura	Propiedades estables con la temperatura
PROCESADO Y RECICLAJE		Termo-lábiles, reciclables	Termo-lábiles, reciclables	Termo-estables, no reciclables	Termo-estables, no reciclables

En conclusión, a través del control de la formación de enlaces covalentes en elastómeros iónicos, es posible modificar la estructura de la red, su dinámica y sus correspondientes propiedades.

5.6. Bibliografía

1. Castagna, A. M.; Wang, W.; Winey, K. I.; Runt, J., *Macromolecules* **2011**, *44* (8), 2791-2798.
2. Castagna, A. M.; Wang, W.; Winey, K. I.; Runt, J., *Macromolecules* **2011**, *44* (13), 5420-5426.
3. Hird, B.; Eisenberg, A., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1990**, *28*, 1665-1675.
4. Cooper, W., *Journal of Polymer Science* **1958**, *28*, 195-206.
5. Vanhoorne, P.; Register, R. A., *Macromolecules* **1996**, *29*, 598-604.
6. Legge, N. R.; Holden, G.; Schroeder, H. E., *Thermoplastic Elastomers. A Comprehensive Review*. Carl Hanser Verlag: Munich, Germany, 1987.
7. Holden, G.; Kricheldorf, H. R.; Quirk, R. P., *Thermoplastic Elastomers*. Carl Hanser Verlag: Munich, Germany, 2004.
8. Ibarra, L.; Marcos, A.; Alzorriz, M., *Polymer* **2002**, *43*, 1649-1655.
9. Ibarra, L.; Alzorriz, M., *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *103* (3), 1894-1899.
10. Alzórriz Bravo, M. C. Tesis Doctoral: Preparación y estudio de elastómeros iónicos. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de CC. Químicas, 2005.
11. Mandal, U. K., *Polymer International* **2000**, *49* (1653-1657).
12. Cates, M. E., *Macromolecules* **1987**, *20* (9), 2289-2296.
13. Semenov, A. N.; Rubinstein, M., *Macromolecules* **2002**, *35* (12), 4821-4837.
14. Mora-Barrantes, I.; Malmierca, M. A.; Valentin, J. L.; Rodriguez, A.; Ibarra, L., *Soft Matter* **2012**, *8*, 5201-5213.
15. Pearson, D. S.; Helfand, E., *Macromolecules* **1984**, *17* (4), 888-895.
16. Ball, R. C.; McLeish, T. C. B., *Macromolecules* **1989**, *22* (4), 1911-1913.
17. Fetters, L.; Kiss, A. D.; Pearson, D. S.; Quack, G. F.; Vitus, F. J., *Macromolecules* **1993**, *26* (4), 647-654.
18. Mandal, U. K.; Tripathy, D. K.; De, S. K., *Polymer* **1996**, *37*, 5739-5742.
19. Ghosh, S. K.; Bhattacharya, A. K.; De, P. P.; Khastgir, D.; De, S. K.; Peiffer, D. G., *Rubber Chemistry and Technology* **2001**, *74* (5), 883-897
20. Bauzuin, C. G.; Eisenberg, A., *J. Polym. Sci., Part B: Polymer Phys.* **1986**, *24* (1137-1153).

21. Ferry, J. D., *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons, Inc.: United States of America, 1980.
22. Donnet, J. B.; Bansal, R. C.; Wang, M. J., *Carbon Black Science and Technology*. Marcel Dekker, Inc.: New York, USA, 1993.
23. Wang, M. J., *Rubber Chemistry and Technology* **1998**, *71*, 520-589.
24. Ibarra, L.; Rodríguez, A.; Mora-Barrantes, I., *Journal of Applied of Polymer Science* **2008**, *108*, 2197-2205.
25. Treloar, L. R. G., *The Physics of Rubber Elasticity*. 2^a Edición ed.; Oxford University Press: Londres y Nueva York, 1958.
26. Wouters, M. E. L.; Litvinov, V. M.; Binsbergen, F. L.; Goossens, J. G. P.; van Duin, M.; Dikland, H. G., *Macromolecules* **2003**, *36*, 1147-1156.
27. Eirich, F. R., *Science and Technology of Rubber*. Academic Press, Inc.: New York, USA, 1978.

6.

ELASTÓMEROS CON MEMORIA DE FORMA

6.1. Presentación del capítulo

En este capítulo se estudiarán los elastómeros mixtos, en los que se combina una red iónica termolábil reversible con enlaces covalentes termoestables, como materiales que presentan efecto de memoria de forma.

En primer lugar, se presentará una introducción de los polímeros con memoria de forma para encuadrar el uso de los materiales propuestos en esta Memoria en el ámbito de los polímeros inteligentes.

Posteriormente, se explicará la formación de las redes mixtas para su uso como elastómeros con memoria de forma, detallando además, los pasos de un ciclo de memoria de forma. Se estudiará la influencia de la proporción de entrecruzamientos covalentes y se optimizará dicho efecto en estos materiales.

Finalmente, la particular naturaleza y anchura de la transición iónica permite desarrollar ciclos de memoria de forma con una recuperación con pasos y activar el efecto de memoria de temperatura, un novedoso concepto que supone una ventaja fundamental de estos materiales respecto a otros sistemas.

6.2. Introducción

6.2.1. Polímeros con memoria de forma

En las últimas décadas, los materiales con memoria de forma han sido foco de atención de numerosos grupos de investigación y en algunos sectores de la industria, debido a su excelente funcionalidad y las enormes posibilidades que ofrecen como materiales inteligentes.^{1,2,3,4}

Desde un punto de vista más formal, el efecto de memoria de forma es la respuesta mecánica de un material debida a la aplicación de un estímulo externo.⁵ Estos materiales poseen una forma permanente que puede ser deformada hasta alcanzar una

forma temporal estable. La forma temporal se retiene hasta que el material se expone a un estímulo apropiado, recuperándose la forma original.^{1,2}

Aunque la temperatura es el estímulo más comúnmente utilizado, también se puede obtener el efecto de memoria de forma mediante otros estímulos⁶, tales como campos magnéticos,^{7,8} eléctricos,⁹ disolventes,^{10,11} variaciones de pH¹² o luz,¹³ tal y como se representa en la Figura 6.1.

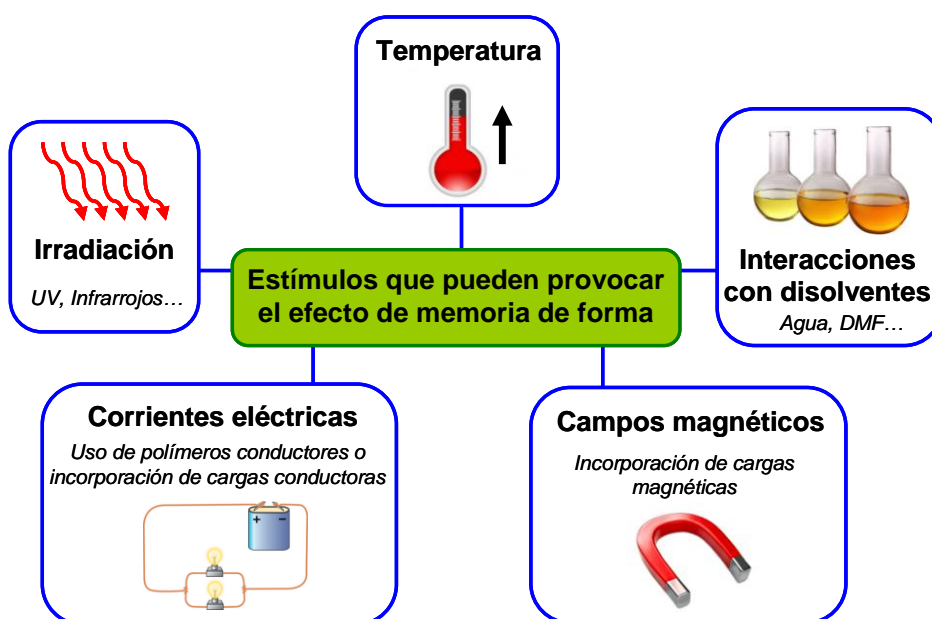


Figura 6.1. Esquema de los posibles mecanismos que pueden estimular el efecto de memoria de forma. En algunos casos son mecanismos indirectos, como corrientes eléctricas o campos magnéticos, donde se origina un calentamiento, que finalmente es el estímulo que provoca dicho efecto.

El efecto de memoria de forma no es una propiedad intrínseca ni es exclusivo de un tipo de material. Es la combinación de la estructura, morfología y procesado para llevar a cabo dicho efecto.¹⁴ De hecho, existen materiales metálicos, cerámicos, poliméricos y compuestos con memoria de forma.¹⁵ Entre los más utilizados actualmente se encuentran las aleaciones cuya memoria de forma está basada en la existencia de dos fases estables: la fase austenita a alta temperatura y la fase martensita a baja temperatura.¹⁶ La importancia de estos materiales no fue reconocida hasta 1963,

cuando se descubrió el efecto de memoria de forma en aleaciones de Titanio – Níquel (NiTi, Nitinol).¹⁷ Durante las últimas décadas, se han investigado diferentes variedades de este tipo de aleaciones binarias, hasta conseguir interesantes aplicaciones comerciales.¹⁸

Sin embargo, dichas aleaciones poseen algunas características que limitan sus posibles aplicaciones, como su alto coste, su notable toxicidad, una difícil procesabilidad y un bajo límite de deformación reversible (mantienen las propiedades de memoria de forma hasta deformaciones máximas del 10%).¹⁹ En este sentido, los polímeros con memoria de forma se presentan como una alternativa con numerosas ventajas, como su alta deformación elástica (deformaciones reversibles mayores de 200%), bajo coste, baja densidad y en algunos casos, con características de biocompatibilidad y biodegradabilidad.²

Para conseguir tal efecto en un polímero debe existir una forma permanente (macroscópica) y al menos una forma temporal caracterizada por una transición reversible, de manera que, a través de la aplicación del estímulo adecuado, se recupere la forma original. A partir de este punto, sólo van a considerarse polímeros con memoria de forma estimulada térmicamente.

En primer lugar, es fundamental conocer la microestructura del material para comprender la evolución del efecto de memoria de forma en un polímero. Como es bien sabido, durante la deformación de los materiales poliméricos existe un cierto deslizamiento entre cadenas. Para impedirlo es necesario generar entrecruzamientos químicos (enlaces covalentes) ó físicos (interacciones intermoleculares que forman morfologías de al menos dos dominios segregados, por ejemplo, una fase cristalina y otra amorfa), que serán los que fijen la forma original permanente. Estas uniones

permiten a las cadenas poseer una cierta elasticidad de origen entrópico, que es la fuerza impulsora para restaurar la forma permanente desde la forma deformada.⁵

Por otra parte, es necesaria la formación de otro tipo de interacciones en la red polimérica que sean reversibles con la temperatura,¹ de manera que puedan fijar la forma temporal y por tanto, contrarresten la fuerza elástica que tiende a devolver al material a su forma original. Estas interacciones deben regirse por una transición térmica reversible, caracterizada por la temperatura de transición, T_{trans} . De este modo, a temperaturas superiores a T_{trans} , sólo persistirán las uniones permanentes, mientras que a temperaturas inferiores a T_{trans} , las uniones reversibles y las uniones permanentes son efectivas.

De manera generalizada, las principales transiciones térmicas responsables del efecto de memoria de forma en polímeros son una transición vítrea (T_g) o una cristalización/fusión (T_c y T_m , respectivamente). Asimismo, se han descrito mecanismos para fijar la forma temporal a través de la formación de enlaces covalentes reversibles adicionales que se crean o liberan según interese^{1,2} o mediante interacciones supramoleculares como enlaces de hidrógeno auto-complementarios.^{20,21} Sin embargo, la principal novedad que se presenta en esta Memoria es la utilización de elastómeros, caracterizados por su elevada elasticidad, como materiales con memoria de forma en los que la transición iónica (T_i) será la transición térmica reversible que permite fijar la forma temporal.

6.2.2. Ciclo de memoria de forma

Para evaluar el efecto de memoria de forma de un material es imprescindible realizar un ensayo de referencia que contemple los pasos imprescindibles que se realizan en un ciclo. La Figura 6.2 representa un diagrama que explica, de manera

cualitativa, los principales pasos en un ciclo de memoria de forma y las transformaciones que sufre el polímero en cada uno de ellos, concretamente, para un polímero semicristalino estimulado térmicamente.

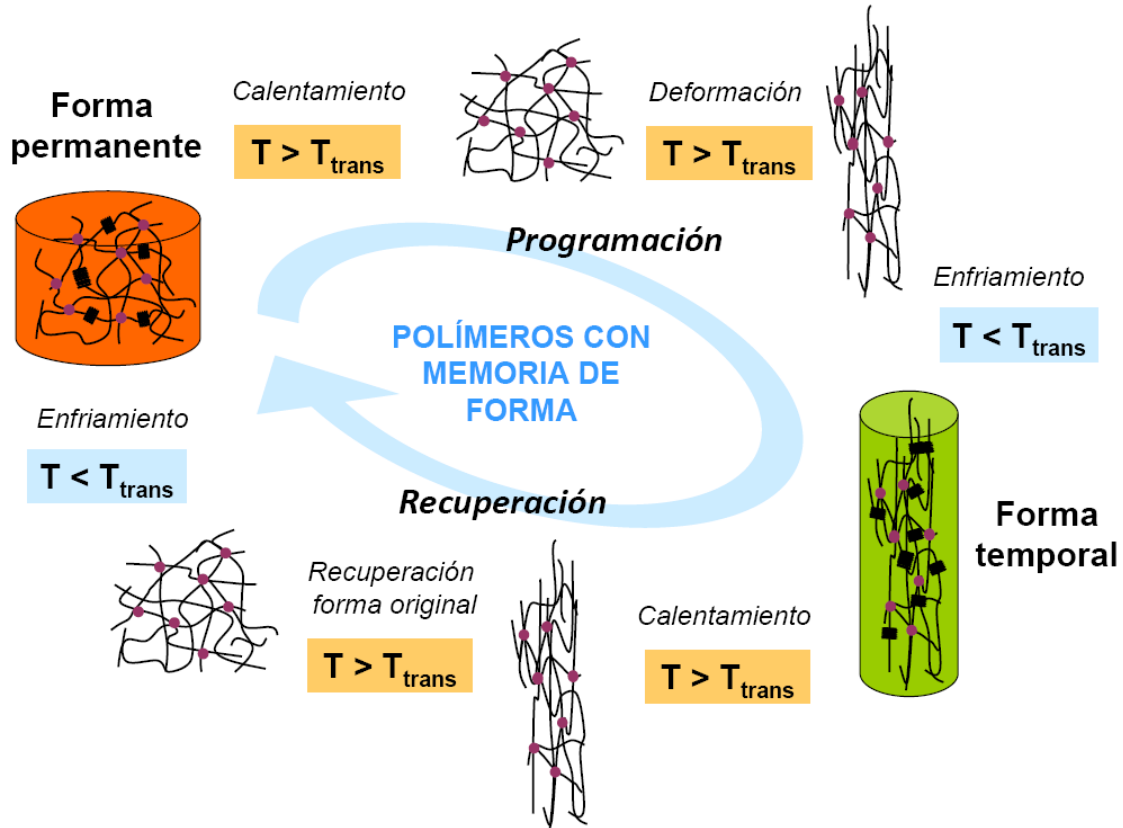


Figura 6.2. Esquema de un ciclo de memoria de forma de un polímero semicristalino. Por una parte, existe un tipo de interacciones (puntos granates) que no se ven afectadas por la transición térmica responsable del efecto de memoria de forma, y proporcionan la forma original. Por otra parte, debe haber otro tipo de interacciones reversibles (rectángulos negros) que fijen la forma temporal, dependiendo de si el polímero se encuentra por debajo o por encima de T_{trans} . En este caso las interacciones reversibles serán dominios semicristalinos y T_{trans} será la fusión/cristalización de los mismos.

Un ciclo de memoria de forma puede dividirse en dos procesos fundamentales: la *programación* y la *recuperación*.

- El proceso de **programación** conlleva todos los pasos necesarios para fijar una forma temporal a través de las interacciones reversibles. Inicialmente, la forma permanente del polímero, obtenida tras su procesado, posee dos tipos de interacciones, unas que no se ven afectadas en el rango de temperaturas en el que se realiza el ciclo (que fijan y dan consistencia mecánica a la forma original)

y otras que son reversibles con la temperatura (responsables de la fijación de la forma temporal). A continuación, la muestra original se deforma y calienta por encima de la temperatura de transición T_{trans} , volviéndose ineficaz uno de los dos tipos de uniones involucradas en la red, en este caso los cristales poliméricos. Seguidamente la muestra se enfría por debajo de T_{trans} , conservando la deformación aplicada, y las interacciones reversibles vuelven a formarse. Una vez se procede a la liberación de la carga de deformación, la forma temporal debe mantenerse estable. Estructuralmente, al bajar la temperatura por debajo de T_{trans} , se forman dominios de segmentos de cadena (dominios semicristalinos) que actúan como puntos de unión en el estado deformado debido a que son puntos de anclaje efectivos, de manera que la forma transitoria se mantiene estable. Estos dominios reversibles contrarrestan el efecto retráctil de las interacciones iniciales, que tienden a devolver al material a su forma original.

- La **recuperación** es el proceso de obtención de la forma original del material desde la forma temporal, únicamente por la aplicación del estímulo térmico. Si el material se calienta de nuevo por encima de T_{trans} , los dominios termoreversibles desaparecen (los puntos de anclaje de la forma temporal son inefectivos) y se induce el efecto de memoria de forma, debido a la existencia de los puntos de unión iniciales que permanecen efectivos a alta temperatura, recuperándose la forma original.

Por tanto, las formas estables (tanto la original como la temporal) deben mantenerse invariables a temperaturas inferiores a la de transición, mientras que la evolución de una forma a otra y la recuperación de la forma original se producen a temperaturas superiores a la de transición.

Por otra parte, para estimar de manera cuantitativa el comportamiento de memoria de forma de un material se utilizan las relaciones de fijeza (R_f) y de recuperación (R_r), que aportan información de la proporción de forma temporal que el polímero es capaz de fijar y la proporción de forma original que el material es capaz de recuperar desde la forma temporal, respectivamente.²² Estos valores se obtienen a partir de un ciclo de memoria de forma y se expresan en porcentajes.

6.2.3. Clasificación de los polímeros con memoria de forma

Los polímeros con memoria de forma estimulados térmicamente se diferencian en dos grandes grupos o clases, basándose en el origen de la elasticidad de la forma permanente:^{2,5,6,22,23}

6.2.3.1. Polímeros termoestables entrecruzados químicamente

En este primer grupo se incluyen las redes con entrecruzamientos químicos covalentes que generan la forma permanente a través del procesado inicial del material. Los enlaces químicos permanentes se pueden formar a través del entrecruzamiento de polímeros lineales (por métodos físicos, por ejemplo por radiación ionizante,^{24,25,26} o métodos químicos^{27,28}) o a través de la copolimerización de monómeros monofuncionales con entrecruzantes de bajo peso molecular u oligómeros.^{29,30} Estos materiales no pueden ser reprocesados debido a la naturaleza irreversible de los enlaces covalentes que conforman la red tridimensional.

Atendiendo al tipo de transición reversible que fija la forma temporal de estos materiales con entrecruzamientos químicos, se distingue entre aquellos que poseen una transición vítrea y una cristalización/fusión:

- Generalmente, los materiales termoestables con memoria de forma basados en una transición vítrea presentan unas relaciones de fijeza y recuperación excelentes, en torno al 95%. Esto es debido a los altos valores del módulo por debajo de la T_g al poseer enlaces covalentes mientras que por encima de la T_g , presentan excelente elasticidad.²² Algunos ejemplos en este grupo de polímeros son sistemas epoxi con memoria de forma,^{31,32} redes de copoliéster-uretano,³³ o poliuretanos (PU) entrecruzados químicamente.^{34,35,36,37}
- Los polímeros químicamente entrecruzados semicristalinos se deforman por encima de la temperatura de fusión (T_m) de las regiones cristalinas y posteriormente, se enfrían por debajo de su temperatura de cristalización (T_c) para fijar la forma temporal. Dentro de este grupo pueden incluirse ejemplos como copolímeros de polietileno y poliacetato de vinilo entrecruzados con peróxidos orgánicos,²⁷ copolímeros de polietileno y Nylon-6,³⁸ o cristales líquidos elastoméricos.³⁹ La relación de recuperación de este tipo de polímeros puede llegar hasta el 95%, sin embargo, el módulo en la forma temporal (en torno a 10^2 MPa) es un orden de magnitud menor que en el caso anterior, en el que la forma temporal se fijaba por una transición vítrea. Además, la temperatura de transición para el efecto de memoria de forma suele ser menor en el caso de una cristalización que en el caso de una transición vítrea, debido a la histéresis térmica entre las temperaturas de fusión y cristalización.²²

6.2.3.2. Polímeros termoplásticos entrecruzados físicamente

En este tipo de polímeros, generalmente copolímeros de bloque, se genera una segregación y, por tanto, separación de fases. Cada fase presenta una transformación térmica característica. La transición térmica que presenta una mayor temperatura de

transición será la encargada de fijar la forma permanente de modo que, por debajo de esta temperatura ($T_{permanente}$) pudiendo ser una transición vítrea o una fusión/cristalización, se mantiene la forma original. La fase que presenta esta transición (fase dura) actúa como puntos de anclaje físicos que unen segmentos de cadenas que conforman la otra fase (fase blanda). Conjuntamente, debe existir otra transición térmica en la fase blanda que active el efecto de memoria de forma cuando se aplique el estímulo térmico. Esta transición, cuya temperatura característica es T_{trans} , puede ser de nuevo una transición vítrea o de fusión/cristalización, cumpliéndose que $T_{trans} < T_{permanente}$. Por consiguiente, la forma temporal se mantiene estable a $T < T_{trans}$, mientras que a $T_{trans} < T < T_{permanente}$ se induce el efecto de memoria de forma, recuperándose la forma original.

Dependiendo de la naturaleza de la transición térmica responsable de la fijación de la forma temporal, existen dos grupos de polímeros, aquellos en que T_{trans} es una transición vítrea (T_g) y aquellos en que T_{trans} es una cristalización/fusión (T_c y T_m). Por tanto, existe la posibilidad de combinar las diferentes transiciones (transición vítrea y/o cristalización/fusión) de ambas fases (fase dura y fase blanda) para proporcionar el efecto de memoria de forma deseado.

- En el caso de polímeros termoplásticos amorfos, en que la temperatura de transición es una transición vítrea, la forma temporal se obtiene al enfriar el material por debajo de la temperatura de transición (T_g), una vez deformado. La gran mayoría de los ejemplos de esta clase de polímeros están basados en poliuretanos,^{40,41,42} y mezclas de copolímeros de bloque con poliuretanos,^{43,44} aunque también se ha desarrollado el efecto de memoria de forma en otros tipos de copolímeros^{45,46} Las propiedades de memoria de forma suelen variar entre relaciones de fijeza entre el 80 y 90% y relaciones de recuperación entre el 75 y

100%, dependiendo de la longitud y/o distribución de pesos moleculares, tanto del segmento blando como del duro.⁴⁷ Así, aunque las propiedades de memoria de forma son ligeramente inferiores que en polímeros entrecruzados químicamente, el módulo para temperaturas inferiores de la T_{trans} es del orden de 10^3 MPa.²²

- Si la temperatura de transición es una fusión/cristalización (T_c y T_m), ésta se produce en el segmento blando, mientras que la forma permanente se obtiene mediante entrecruzamientos físicos entre los segmentos duros. De nuevo, los sistemas más utilizados son poliuretanos con formulaciones habituales,^{48,49,50,51,52,53} aunque también se han utilizado otro tipo de polímeros.^{54,55,56,57} Las relaciones de fijeza y recuperación se encuentran entre el 65 y 96% y entre el 56 y 100%, respectivamente, dependiendo de la composición del material.²² Además, estos polímeros pueden ser diseñados para ser biocompatibles y biodegradables, por lo que el número de posibles aplicaciones se amplía.

6.2.4.3. Comparación entre diferentes clases de polímeros con memoria de forma

A pesar de que el comportamiento de memoria de forma de los polímeros entrecruzados físicamente se puede adaptar más fácilmente a los requerimientos necesarios para cada aplicación respecto a los entrecruzados químicamente, precisan de una serie de ciclos iniciales (dos o tres) para optimizar sus propiedades. Esto no es necesario en los polímeros con entrecruzamientos covalentes, ya que su comportamiento se mantiene desde el primer ciclo. Por otra parte, las relaciones de fijeza y recuperación (mayores de 95%), la estabilidad térmica y resistencia química son superiores en polímeros entrecruzados químicamente debido a la presencia de los

enlaces covalentes. En contraposición, es importante mencionar que los polímeros con entrecruzados físicamente, tienen la ventaja tecnológica de ser reprocesables como termoplásticos convencionales una vez superada su $T_{permanente}$, mientras que los polímeros entrecruzados químicamente no pueden modificar su forma permanente una vez procesados.

Es importante señalar que la inclusión de entrecruzamientos, ya sean químicos o físicos, en una red termolábil (semi-cristalina o con dominios vítreos) afecta sensiblemente a la misma. Es decir, es posible que la formación de cristales se vea impedida o modificada (reflejándose en una variación de los tamaños de los cristales o de la temperatura de fusión) al formar uniones entre las cadenas del material. Por tanto, el diseño de polímeros con memoria de forma no se basa en un efecto acumulativo de propiedades, sino en la correcta combinación de una estructura permanente con interacciones termolábiles que se influyen mutuamente.

Respecto a las transiciones térmicas, en general, una transición más estrecha (es decir, el intervalo de temperaturas en que se produce la transición térmica) conlleva una recuperación más rápida de la forma original. Las transiciones de fusión y sus relajaciones moleculares asociadas suelen ser transiciones más estrechas que las transiciones vítreas; por tanto, los polímeros semicristalinos muestran recuperaciones más rápidas siempre y cuando estén bien diseñados. Además, la modificación de la temperatura de transición vítrea en un material es más complicada que la variación de la temperatura de una transición cristalina. No obstante, hay que tener en cuenta la histéresis térmica ya mencionada en el proceso de fusión y cristalización, que puede hacer que los tiempos de un ciclo aumenten al no coincidir las temperaturas de fusión y de cristalización y requerir tiempos mayores de calentamiento. Por otra parte, como ya se ha comentado, los polímeros semicristalinos generalmente poseen módulos inferiores

que aquellos en que la fijeza de la forma temporal se produce mediante una transición vítrea, aspecto a tener en cuenta en la elección del polímero para una determinada aplicación.

6.2.5. Optimización y desarrollos en el ámbito de la memoria de forma

Para mejorar el módulo elástico de los polímeros con memoria de forma se pueden incluir cargas que refuercen al material.⁶ Pueden utilizarse partículas carbonadas,⁵⁸ fibras,^{59,60,61} partículas inorgánicas como sílices o nanocargas⁶² y recientemente, nanotubos de carbono.^{63,64,65} Sin embargo, aunque el polímero se refuerce, se puede producir una pérdida de las propiedades, ya que las cargas pueden afectar a la recuperación o fijeza de las formas permanente y temporal al modificar la estructura de las redes.

Las cargas también pueden influir en la transferencia de calor en la muestra y en sus propiedades viscoelásticas. Generalmente, la conductividad térmica del polímero mejora y el tiempo requerido para un ciclo termomecánico de memoria de forma se reduce. Conjuntamente, la adición de cargas modifica la viscosidad del polímero, lo que conlleva que la relajación de cadenas sea más lenta. Por lo tanto, la mejora de una serie de propiedades con la adición de cargas a la matriz polimérica puede implicar una disminución, incluso drástica, de las propiedades de memoria de forma.

Otro factor a tener en cuenta es la vida del ciclo, es decir, el número de ciclos de memoria de forma que puede soportar un polímero. En un polímero este número es sustancialmente menor que en una aleación. Aún así, es posible incrementar su vida si, por ejemplo, se reduce la deformación a la que se somete el material.

Asimismo, la anchura de la transición térmica juega un papel esencial en el tiempo necesario para llevar a cabo un ciclo de memoria de forma. Puesto que las

transiciones de fusión/cristalización suelen ser más estrechas que las transiciones vítreas, sus tiempos de recuperación son más cortos. Sin embargo, hay que tener en cuenta la histéresis térmica entre el calentamiento y enfriamiento. La anchura de estas transiciones puede variar si se modifica la longitud de cadenas poliméricas del material, así como las interacciones moleculares y constricciones.

Por otra parte, se pueden obtener polímeros con múltiples formas temporales que presenten varios efectos de memoria de forma en una misma muestra,^{66,67} siempre y cuando existan dos o más transiciones lo suficientemente separadas entre sí para obtener diferentes formas temporales estables. El concepto de materiales con múltiple memoria de forma y su correcta terminología será uno de los puntos que se desarrollarán en este capítulo. Además, recientemente, se ha podido relacionar un posible efecto de memoria de forma múltiple con el efecto de memoria de temperatura.^{66,68}

Por último, los polímeros con memoria de forma pueden llegar a ser multifuncionales⁶⁹ a través de la combinación con otras propiedades como una posible transparencia, permeabilidad, magnetismo, biodegradabilidad, etc. por lo que pueden diseñarse materiales especiales para una determinada aplicación. En la Figura 6.3 se muestran dos ejemplos de polímeros multifuncionales.

Por tanto, la optimización del efecto de memoria de forma en un polímero requiere el diseño apropiado de la estructura del mismo, un compromiso entre las propiedades del material y la respuesta al estímulo térmico, así como unas condiciones experimentales adecuadas.

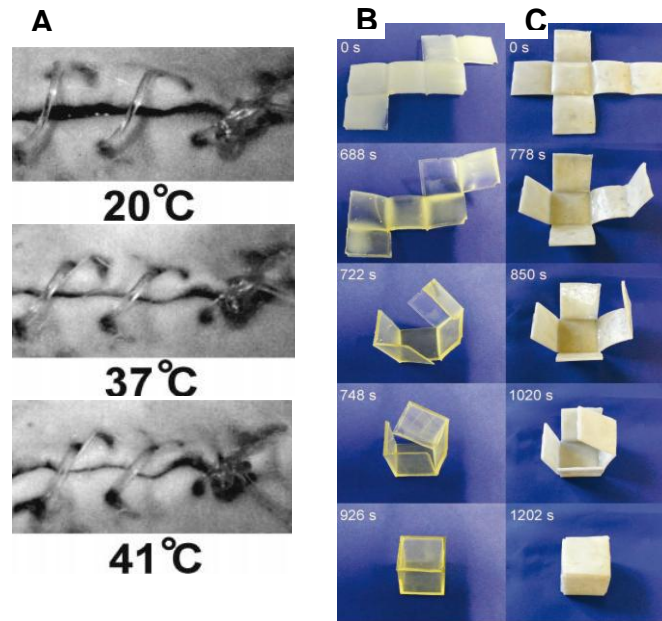


Figura 6.3. Ejemplos de polímeros con memoria de forma multifuncionales. A) Sutura biodegradable con memoria de forma que cierra un corte al subir la temperatura. Figura tomada de la referencia 16. B y C) Polímeros de diferentes poli(ϵ -caprolactona). B) Cuando $T < T_{trans}$ el polímero es opaco. Al aumentar a $T > T_{trans}$ el material recupera su forma y se vuelve transparente. C) El polímero se mantiene opaco debido a la presencia de cristalinidad para $T > T_{trans}$. Figuras tomadas de la referencia 69.

6.2.6. Principales aplicaciones de los polímeros con memoria de forma

Existen numerosas aplicaciones en las que los polímeros con memoria de forma pueden utilizarse,^{3,70} tal y como puede observarse en la Figura 6.4. Entre ellas, se encuentran los tejidos inteligentes,⁷¹ en los cuales se incorporan fibras o filmes que varían su forma ante la aplicación de un estímulo. Por ejemplo, estos materiales pueden utilizarse en ropa deportiva para impermeabilizar frente a la humedad, ya que las fibras cambian de forma con algún estímulo externo y se obtienen tejidos transpirables o impermeabilizantes reversibles. Algunos ejemplos son copolímeros de bloque como elastómeros de poliéter amida (con Nylon 6), polímeros lineales con amplias proporciones de norborneno o elastómeros de poliuretano.

También se han descrito aplicaciones ingenieriles,⁷² como artículos estructurales en combinación con adhesivos, piezas de aeronáutica, células solares, artículos de

automóviles cuyo ensamblaje resulta complicado, sensores, juguetes, aplicaciones espaciales, empaquetamientos, tuberías, ruedas, etc.

Sin embargo, las principales aplicaciones estos polímeros inteligentes son las de uso biomédico, como por ejemplo suturas biodegradables, actuadores, catéteres o productos de ortodoncia.^{5,15,16,73} Las suturas biodegradables con memoria de forma reducen los riesgos de la cirugía. Para ello, es evidente la necesidad de biocompatibilidad y unas temperaturas de transición no superiores a 40°C para activar el efecto deseado.



Figura 6.4. Algunas de las aplicaciones de los polímeros con memoria de forma.

6.2.7. Elastómeros iónicos con memoria de forma

La fuerza responsable de la recuperación de la forma original tiene un origen entrópico. Por encima de la temperatura de transición, la forma permanente está más favorecida que la forma temporal deformada y por ello, se induce el efecto de memoria de forma. Esto es debido a que el estado de máxima entropía está favorecido cuando las

macromoléculas forman ovillos estadísticos compactos. En consecuencia, la forma permanente obtenida tras el procesado del material, consta de una red de entrecruzamientos (ya sean físicos o químicos) que unen las diferentes cadenas poliméricas, cuyas conformaciones están distribuidas al azar, y es más probable que la forma temporal, donde las cadenas se encuentran deformadas y en un estado de entropía más reducida.⁵ Por tanto, por debajo de T_{trans} , los dominios que fijan la forma temporal, ya sea por agregación o solidificación, deben “bloquear” la fuerza elástica recuperadora de origen entrópico en el estado deformado.¹

Además, se consigue una mayor fuerza de recuperación cuanto mayor sea el módulo elástico a temperaturas por encima de T_{trans} , cuestión no trivial en el caso de los polímeros con memoria de forma.²²

En este sentido, desde el punto de vista de la recuperación de la forma original, los elastómeros son los mejores candidatos para obtener un efecto de memoria de forma, debido a su comportamiento único en cuanto a elasticidad y sus extraordinarias propiedades obtenidas por la formación de una red tridimensional de entrecruzamientos.

Entre las mismas, se pueden incluir que los elastómeros se calientan cuando son repetidamente deformados, su módulo elástico aumenta con el calentamiento y el coeficiente de expansión térmica es positivo para una muestra sin carga y negativo para una muestra deformada por encima de su temperatura de transición vítrea.⁵ Sin embargo, hasta el momento no se ha descrito ningún tipo de mecanismo adecuado para fijar la forma temporal en elastómeros convencionales. Por ejemplo, se han diseñado elastómeros en los que, como transición térmica reversible, se ha utilizado una cristalización para fijar la forma transitoria, pero en ese caso, la cristalización empeora la flexibilidad de la muestra.⁵

Por tanto, en este capítulo se propone la utilización de elastómeros iónicos con entrecruzamientos covalentes añadidos para desarrollar materiales con memoria de forma. En este caso, la transición iónica, al producirse separación de fases entre la matriz elastomérica y una fracción de caucho atrapado, será la transición térmica reversible que permitirá obtener este efecto en el material elastomérico.

Es importante señalar que, aunque la utilización de interacciones iónicas se ha aplicado en algunos polímeros con memoria de forma, en ningún trabajo anterior se ha empleado la transición iónica como la única transición térmica reversible responsable de la fijación de la forma temporal en materiales elastoméricos. En concreto, Kim et al.⁷⁴ y Hu et al.^{75,76,77} estudiaron la influencia de los agregados iónicos en segmentos duros o blandos de poliuretanos con memoria de forma. Posteriormente, Im et al.^{78,79} desarrollaron ionómeros de poli(oxietileno-*b*-butileno adipato) (POBAi), llegando a la conclusión de que los grupos iónicos actúan como puntos de entrecruzamiento físicos, mejorando la relación de recuperación en comparación con polímeros no iónicos. Estos trabajos fundamentan el efecto de memoria de forma en cristalizaciones en el material, por tanto, los agregados iónicos no son los responsables de la transición térmica reversible que activa dicho efecto. En vez de eso, los agregados iónicos simplemente mejoran las propiedades, puesto que refuerzan el material y actúan como puntos de anclaje adicionales a los de la forma permanente.

Por otra parte, Weiss et al.^{80,81} diseñaron ionómeros elastoméricos de EPDM sulfonado con ácidos grasos de bajo peso molecular o sus sales. Sin embargo, en este caso, se utilizó la separación de fases del ionómero para desarrollar la red permanente, mientras que las sales de los ácidos grasos generaban una red secundaria en la que la temperatura de activación de la memoria de forma se relacionaba con el punto de fusión de los ácidos grasos.

Finalmente, Xie, T.⁶⁶ estudió el efecto de memoria de forma en el ionómero ácido perfluorosulfónico (PFSA), más conocido por su nombre comercial (Nafion), cuya principal aplicación se encuentra en membranas de intercambio de protones para pilas de energía. Experimentalmente, este material presenta una fase de clusters iónica y una fase cristalina, mientras que su transición vítrea es difícil de caracterizar. Así, la forma original viene dada por la fase cristalina, mientras que la forma temporal es fijada conjuntamente por la transición iónica de los agregados iónicos y la transición vítrea del polímero, puesto que ambas coexisten en el mismo rango de temperaturas. Por tanto, la forma temporal es un polímero rígido, no flexible, ya que ésta se fija a temperaturas por debajo de su temperatura de transición vítrea.

En conclusión, los nuevos elastómeros iónicos presentados en esta Memoria combinan interacciones termo-reversibles de tipo iónico, capaces de fijar la forma temporal, y entrecruzamientos permanentes covalentes, que se encargan de la recuperación de la forma original. Estos nuevos elastómeros inteligentes preservan además su naturaleza elástica tanto en la forma original como en la forma transitoria, exhibiendo excelentes propiedades mecánicas. Al mismo tiempo, mientras que la mayoría de los polímeros con memoria de forma son sintetizados, con la correspondiente utilización de disolventes y una complicada preparación de las muestras, los elastómeros con memoria de forma aquí propuestos presentan ventajas adicionales desde el punto de vista tecnológico. Los materiales de este trabajo se han preparado con una metodología libre de disolventes, siguiendo el típico proceso (rápido y barato) que suele utilizarse en cualquier elastómero dentro del ámbito de la ciencia y tecnología del caucho.

6.3. Formulaciones

Las muestras donde se evaluará el efecto de memoria de forma son algunos de los elastómeros mixtos que se estudiaron en el capítulo anterior. Además, se incluyen algunas muestras con un único tipo de enlace (se denominarán como muestras puras, una iónica y dos covalentes) para comparar sus comportamientos.

Tabla 6. 1. Formulaciones empleadas en diferentes muestras elastoméricas. Las cantidades añadidas se expresan en partes por cien de caucho (pcc).

	Iónica	Covalentes		Sistemas mixtos			
	MgO4	DCP05	DCP2	M4D015	M4D025	M4D05	M4D1
XNBR	100	100	100	100	100	100	100
Ácido Esteárico	1	1	1	1	1	1	1
MgO	4	-	-	4	4	4	4
DCP	-	0.5	2	0.15	0.25	0.5	1

6.4. Resultados y discusión

6.4.1. Formación de las redes elásticas con memoria de forma: combinación de interacciones iónicas y covalentes

Como ya se ha explicado en capítulos anteriores, los elastómeros iónicos poseen una compleja estructura de red, en la que coexisten distintos tipos de agregaciones de una manera jerárquica, obtenidos a partir de la reacción entre los grupos carboxílicos pendientes de la estructura de la matriz y el MgO.^{82,83} Estas agregaciones forman nanodominios iónicos con una fracción de polímero atrapado que, si existe suficiente proporción de multipletes o clusters, forma su propia transición térmica, la transición iónica.⁸⁴ Por otra parte, la estructura de una red iónica es dinámica,⁸⁵ ya que los grupos iónicos pueden migrar de un agregado a otro mediante el mecanismo de “ion-hopping”, que permite la relajación de las cadenas a altas temperaturas y bajas frecuencias.⁸⁶

Aunque teóricamente un elastómero iónico puro podría presentar por sí mismo un comportamiento de memoria de forma, tal y como se explica más adelante, en la

práctica no es posible obtener unas buenas propiedades de memoria de forma. La razón es su comportamiento dinámico a altas temperaturas, que permite la relajación de las cadenas a tiempos largos, tal y como se demostró en el capítulo de elastómeros iónicos. Este hecho hace que no sea posible recuperar adecuadamente la forma original con interacciones iónicas únicamente como enlaces permanentes.^{80,81} Consecuentemente, la mejor estrategia parece ser la adición de entrecruzamientos permanentes a la red iónica, para obtener suficientes enlaces que recuperen la forma original.

A partir de estas premisas, se desarrollan los elastómeros con memoria de forma mediante la combinación de interacciones iónicas y entrecruzamientos covalentes en una misma matriz. En particular, en esta Memoria se utiliza el caucho iónico comercial, XNBR, y se generan entrecruzamientos covalentes termo-estables, a partir de la vulcanización con peróxidos, mientras que se obtienen interacciones iónicas termo-lábiles y reversibles, vulcanizando con cationes metálicos (en este caso MgO). Por tanto, la transición iónica que se observa en las redes mixtas (Figura 6.5) es la transición térmica que se utiliza para fijar la forma temporal.

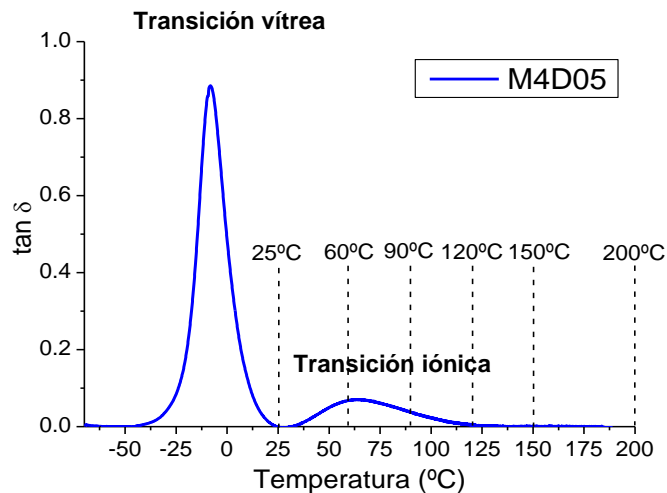


Figura 6.5. Variación de la tangente de pérdidas respecto a la temperatura del sistema mixto M4D05, a partir de experimentos mecano-dinámicos a la frecuencia de 1 Hz.

Por todo lo dicho anteriormente, la efectividad de la población de entrecruzamientos iónicos en el elastómero mixto varía dependiendo de la temperatura.

A temperaturas por debajo de la transición iónica, el polímero atrapado está inmovilizado y el mecanismo de “ion-hopping” es muy lento. Por tanto, los agregados iónicos operan como entrecruzamientos “fijos”.

En cambio, tanto en la muestra iónica pura (MgO4) como la muestra mixta (M4D05), la fracción de polímero inmovilizado decrece con la temperatura cuando se va superando la transición iónica. Así pues, a alta temperatura, el polímero atrapado aumenta su movilidad y el mecanismo de “ion-hopping” se acelera, por lo que las interacciones iónicas pierden efectividad como entrecruzamientos y no son capaces de mantener y fijar las cadenas poliméricas. Esto significa que son interacciones capaces de ser activadas y desactivadas con la temperatura y, por tanto, sensibles de ser utilizadas como desencadenantes del efecto de memoria de forma. Por el contrario, los entrecruzamientos covalentes (que no se ven afectados por el cambio de temperatura) proporcionan la suficiente elasticidad para que el material tienda a su estado de máxima entropía, que corresponde a la forma permanente (no deformada).

Consecuentemente, a alta temperatura, el material recupera la forma original, revelando el efecto de memoria de forma, tal y como se muestra de manera cualitativa en la Figura 6.6, donde se observa la recuperación de diferentes formas deformadas hasta la forma original, que resultan ser las letras para formar la palabra “rubber”.

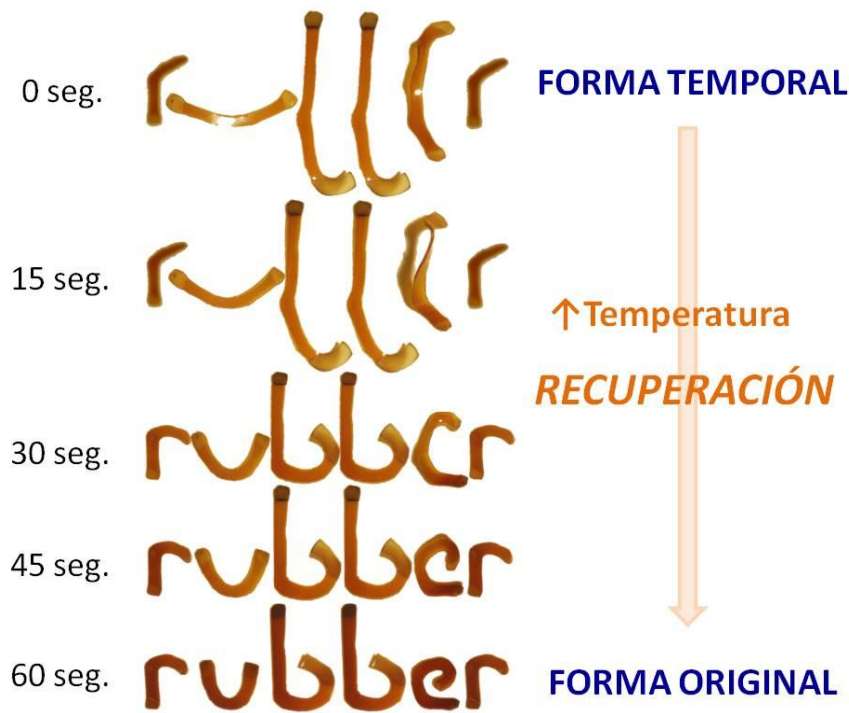


Figura 6.6. Serie de fotografías del efecto de memoria de forma macroscópico de diferentes muestras de la red M4D05, recuperando la palabra “rubber” (caucho), cuyas letras fueron previamente deformadas.

Adicionalmente a los enlaces permanentes, existe una contribución de algunas interacciones iónicas que permanecen como entrecruzamientos efectivos incluso a temperaturas por encima de la transición iónica, tal y como se demostró por medidas de RMN en experimentos de MSE-FID (ver Figura 5.9.b), donde la fracción de polímero atrapado a 160°C en todas las muestras es del orden del 25% del total del polímero, y por el valor de la componente elástica del par de fuerzas en las curvas de vulcanización (ver Figura 5.3.a), que muestran un valor no nulo a 160°C en los sistemas iónicos. Esto indica que existe una respuesta elástica adicional proveniente de la red iónica a alta temperatura.

Como conclusión, en un ensayo de memoria de forma en un elastómero mixto, primeramente, se parte de una forma original con dos tipos de interacciones (iónicas y covalentes). La muestra se deforma a alta temperatura para que la mayor parte de las interacciones iónicas pierdan efectividad, mientras que las covalentes se mantienen

invariables. Posteriormente, el material se enfría para que los agregados iónicos, que han cambiado sus posiciones de acuerdo a la muestra deformada, fijen la forma temporal por debajo de la transición iónica, formando una red “congelada”. La temperatura de 25°C, es la que se establece como la adecuada para fijar la forma temporal en todos los ensayos realizados, mientras que la temperatura de deformación y recuperación se establece inicialmente en 150°C. A esta temperatura de recuperación se ha superado la transición iónica, de modo que la mayor parte de las interacciones iónicas son de nuevo inefectivas y los enlaces permanentes son capaces de recuperar la forma original.

6.4.2. Efecto de memoria de forma en elastómeros iónicos

6.4.2.1. Cuantificación del efecto de memoria de forma: ciclo de memoria de forma

Para evaluar cuantitativamente el efecto de memoria de forma que presentan los elastómeros mixtos se define un ciclo de referencia dividido en cinco pasos generales, cuyos tiempos característicos se adecuan al material en cuestión. Dentro del propio ciclo se han definido unos puntos significativos (puntos *a* al *g*), tal y como se observa en la Figura 6.7.

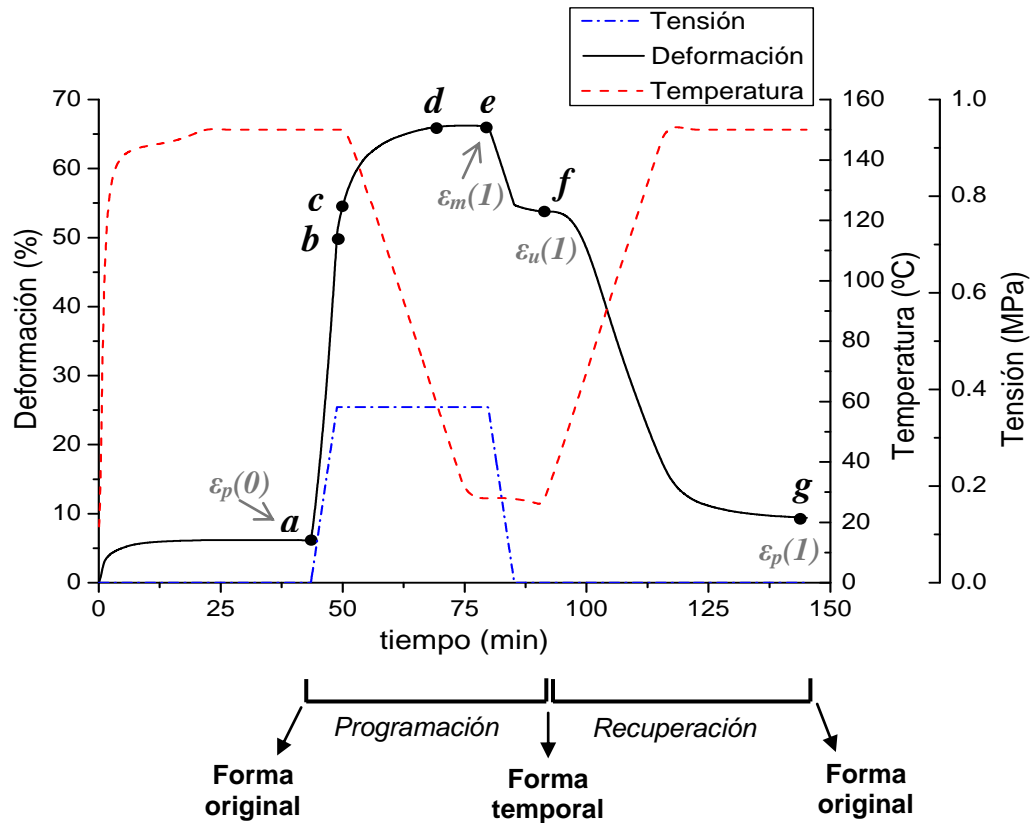


Figura 6.7. Primer ciclo ($N=1$) del sistema M4D05, establecido como el ciclo de referencia para las demás muestras. Se definen una serie de puntos: (a) es la deformación $\varepsilon_p(0)$ tras el ensayo de fluencia inicial a 150°C ; (b) es el punto hasta el cual se deforma la muestra a 150°C , en este caso, hasta el 50%; (c) es la deformación alcanzada tras una isoterma de un minuto a 150°C en estado deformado, con tensión aplicada constante; (d) es el punto a partir del cual la deformación permanece prácticamente constante en el enfriamiento de la muestra a tensión constante. Este punto se ha definido como aquel en el que la deformación es un 0.5% menor que el valor $\varepsilon_m(1)$; (e) es la deformación $\varepsilon_m(1)$ tras estabilizar durante 5 minutos a 25°C , con tensión constante; (f) es la deformación $\varepsilon_u(1)$ a 25°C una vez se ha liberado la tensión y finalmente, (g) es el valor de la deformación de recuperación $\varepsilon_p(1)$ tras calentar hasta 150°C sin aplicar tensión y mantener esa temperatura durante 30 minutos.

Inicialmente, la red formada a partir del proceso de vulcanización posee enlaces covalentes e iónicos, componiendo la forma original. Entonces, el material se somete al ciclo de memoria de forma, con dos procesos fundamentales, la *programación de la forma temporal* (pasos 1 al 4) y la *recuperación de la forma original* (paso 5):

1) Fluencia inicial (hasta el punto a, que será el valor $\varepsilon_p(0)$): La muestra se calienta hasta alcanzar la temperatura de deformación (T_d). Sin embargo, las redes mixtas presentan fluencia, es decir, un aumento de la deformación cuando se aplica una fuerza constante. Por ello, es necesario aplicar una isoterma de 30 minutos a la

temperatura de deformación en el ciclo de memoria de forma, con una fuerza constante de 0.01 N. En el ciclo de referencia, se establece que $T_d = 150^\circ\text{C}$, donde la transición iónica, caracterizada por el máximo en la tangente de pérdidas (T_i), ya se ha superado.

La utilización de 30 minutos de isoterma se justifica a partir de un ensayo previo de fluencia de las muestras mixtas que se emplearán posteriormente (Figura 6.8). En este ensayo se comienza a contabilizar el tiempo a partir del cual se alcanza la temperatura constante de 150°C , observándose que a partir de 30 minutos de isoterma la deformación se mantiene prácticamente constante en todos los sistemas mixtos.

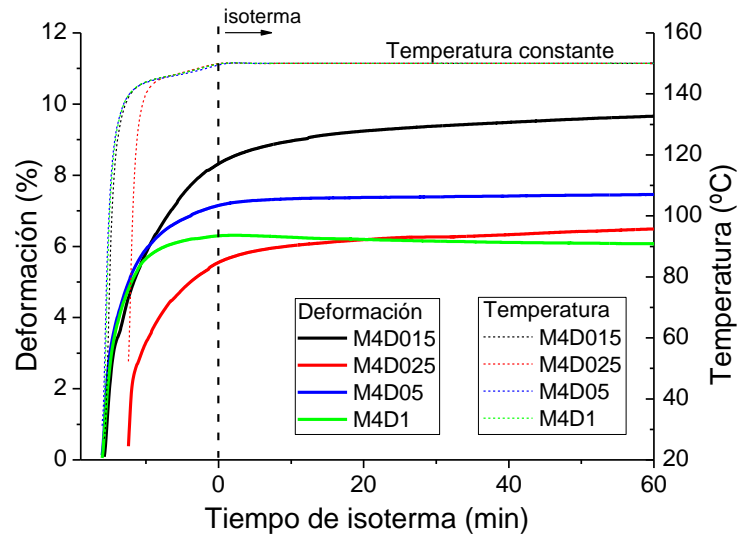


Figura 6.8. Fluencia de las muestras mixtas a 150°C (con una fuerza constante de 0.01N). El tiempo negativo anterior a la isoterma a 150°C no tiene sentido físico, simplemente se ha desplazado el origen ya que el tiempo necesario para alcanzar la temperatura adecuada no es igual en todas las muestras.

2) Deformación (del punto *a* al *b*): Cuando la muestra se ha equilibrado a una temperatura T_d por encima de T_i , la red se deforma (controlando la tensión) aumentando la fuerza aplicada a una velocidad de 0.1 N/min desde 0.01 N hasta el valor de carga necesario para obtener un 50% de deformación (punto *b*). En este punto, las cadenas elastoméricas varían su configuración manteniendo los enlaces covalentes en sus posiciones iniciales, uniendo las cadenas deformadas. Sin embargo, los nano-dominios iónicos pierden su identidad como entrecruzamientos físicos, puesto que los segmentos

elastoméricos restringidos aumentan su movilidad y el mecanismo de “ion-hopping” se acelera con la temperatura. La muestra se mantiene un minuto en este estado deformado. Es decir, se mantiene constante la tensión a la temperatura de deformación. En ese minuto, la deformación aumenta (desde el punto *b* al *c*).

3) Enfriamiento (del punto *c* al *e*): La muestra deformada se enfría hasta temperatura ambiente, controlando la velocidad de enfriamiento, en este caso, 5°C/min. A 25°C la dinámica de las cadenas es muy lenta y los segmentos poliméricos alrededor de los agregados iónicos de nuevo tienen muy baja movilidad, por tanto, la estructura de la red iónica está “congelada”. En este punto *e*, correspondiente a la deformación $\epsilon_m(I)$, el factor clave es que los agregados iónicos adoptan nuevas posiciones más relajadas de acuerdo con el estado deformado.

4) Liberación de la carga (del punto *e* al *f*): Tras cinco minutos a temperatura ambiente en estado deformado, se libera la carga hasta 0.01 N, con una velocidad de 0.1 N/min. Al llegar al valor de 0.01 N, la muestra se mantiene durante 5 minutos en ese estado para que ésta alcance el equilibrio en la forma temporal, con deformación $\epsilon_u(I)$. Los nano-dominios iónicos fijan la forma deformada, en contraposición a la fuerza retráctil elástica impuesta por los enlaces covalentes, que tienden a recuperar la forma original, correspondiente al estado conformacional de máxima entropía. Esta forma temporal se mantiene estable hasta que la muestra se expone a un estímulo térmico.

5) Recuperación (del punto *f* al *g*): Para estimular la memoria de forma, la muestra se calienta con una velocidad de 5°C/min hasta la temperatura de recuperación T_r (que en todos los casos va a ser igual a la temperatura de deformación). En el ciclo de referencia, $T_r = 150^\circ\text{C}$ y la recuperación de la deformación se produce bajo condiciones de tensión nula o libre. Durante el calentamiento, el polímero atrapado en los agregados iónicos aumenta su movilidad y el mecanismo de “ion-hopping” se acelera. Como

consecuencia, la fuerza elástica debido a la presencia de los entrecruzamientos covalentes, tiende a recuperar la forma original de la muestra, puesto que los agregados iónicos dinámicos no pueden mantener las posiciones adoptadas durante la forma temporal (vuelven a perder su eficacia como puntos de unión al aumentar la temperatura). Cuando finalmente se alcanza la temperatura de recuperación, se aplica una isoterma de 30 minutos para permitir la relajación de cadenas y obtener así la máxima recuperación posible, que corresponderá al valor $\varepsilon_p(I)$.

Este ciclo se repite consecutivamente dos veces más, comenzando desde el paso 2 (por tanto, el punto *g* pasará a ser el punto *a* del siguiente ciclo).

Por último, si la muestra recuperada (de manera ideal, en la forma original) se enfría de nuevo por debajo de T_i , las interacciones iónicas recuperan su comportamiento como entrecruzamientos físicos adicionales a los enlaces covalentes, pero en este caso fijando la forma original.

Tal y como se mencionó en la introducción de este capítulo, para cuantificar el comportamiento de memoria de forma de un material se utilizan la relación de fijeza (R_f) y la relación de recuperación (R_r). Estas proporciones se calculan a partir de las siguientes expresiones:²²

$$R_f(N) = \frac{\varepsilon_u(N)}{\varepsilon_m(N)} \times 100\% \quad [6.1]$$

$$R_r(N) = \frac{\varepsilon_u(N) - \varepsilon_p(N)}{\varepsilon_u(N) - \varepsilon_p(N-1)} \times 100\% \quad [6.2]$$

Donde ε_m , ε_u , ε_p y N representan la deformación en el instante anterior de la liberación de la carga aplicada, la deformación tras liberar la carga, la deformación permanente (residual) tras la recuperación inducida por calentamiento (incluyendo la isoterma final de 30 minutos) y el número de ciclo, respectivamente. En ambos casos, un valor de 100% en estas relaciones indica la completa fijeza o recuperación,

dependiendo de la expresión. Para el primer ciclo ($N = 1$), $\varepsilon_p(0)$ es el valor tras la isoterma de 30 minutos (tras el ensayo de fluencia).

6.4.2.2. Influencia de la estructura de la red de entrecruzamientos: modificación del contenido de peróxido

La cantidad de interacciones iónicas y covalentes presentes en la matriz modifica la estructura y la dinámica de los materiales,^{87,88} tal y como se ha demostrado en capítulos anteriores, y por ende, el efecto de memoria de forma. Por tanto, el siguiente paso es investigar diferentes proporciones de interacciones iónicas y covalentes. Para ello se han ensayado tres ciclos en elastómeros mixtos que poseen una proporción constante de MgO y diferente cantidad de peróxido de dicumilo (Figura 6.9).

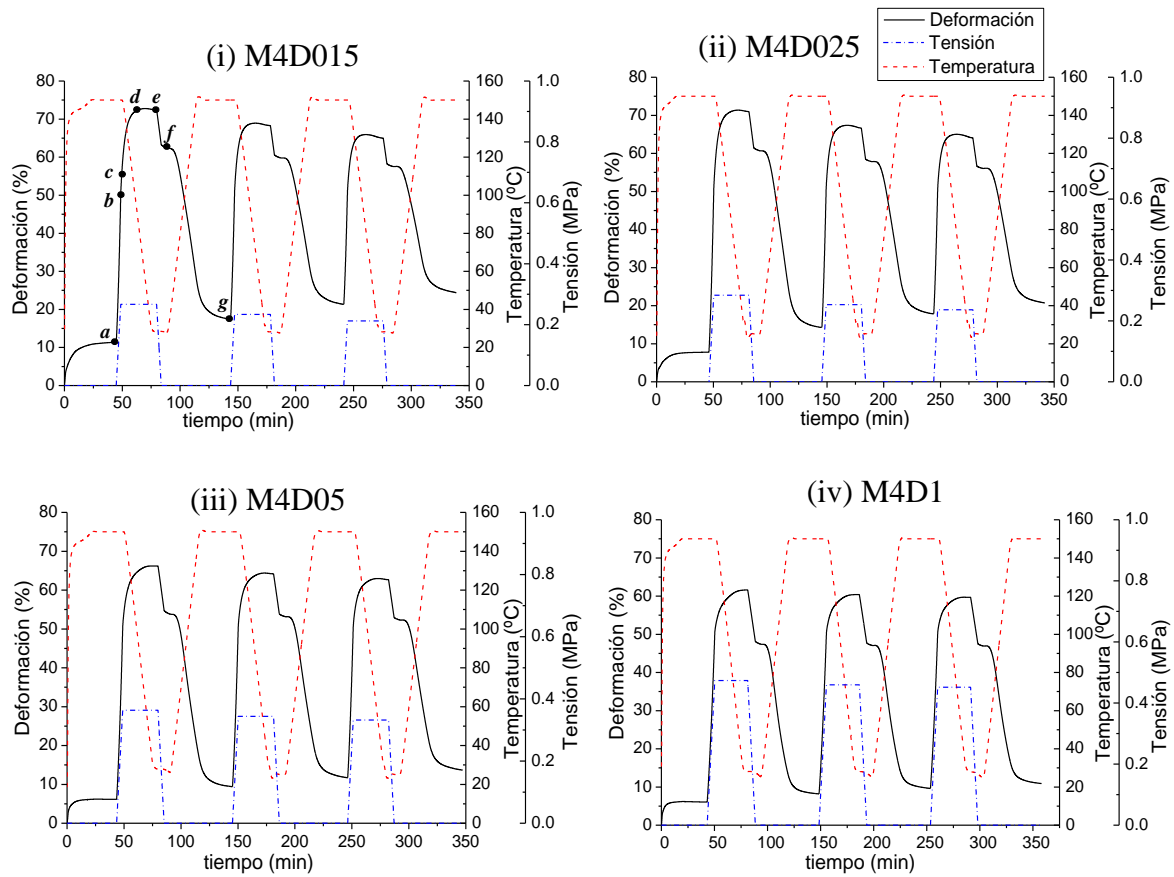


Figura 6.9. Ciclos de memoria de forma de los elastómeros mixtos, en modo de control de fuerzas. La línea negra continua corresponde a la deformación, la línea azul discontinua con puntos es la tensión aplicada y la línea roja discontinua indica la temperatura.

La formación de entrecruzamientos covalentes durante la vulcanización reduce las conformaciones accesibles de las cadenas elastoméricas y se produce una menor relajación del material. El efecto de los enlaces covalentes se observa en el primer paso de los ciclos, es decir, en la fluencia inicial durante la isoterma de 30 minutos (Figura 6.9, hasta el punto *a*), puesto que con un mayor contenido de DCP la fluencia disminuye y se inhibe el deslizamiento de cadenas. Por tanto, la deformación inicial ($\epsilon_p(0)$) es menor cuanto mayor es la densidad de entrecruzamiento.

En los pasos de la programación, los elastómeros se comportan de manera diferente según el contenido de DCP. En la Figura 6.9 se han descrito una serie de puntos sobre la muestra M4D015, de manera análoga al ciclo de referencia (Figura 6.7). Entre los puntos *b* y *e*, en el estado deformado con tensión constante, se produce una serie de reconfiguraciones que dependen de la temperatura y la estructura de la red.

Entre los puntos *b* y *c* existe un incremento de deformación, en este caso por encima del 50%, que es la deformación a partir de la cual se mantiene constante el esfuerzo. Este incremento es típico para los elastómeros: una muestra elastomérica aumenta su deformación para mantener constante un cierto esfuerzo aplicado⁸⁹ (en cierta manera vuelve a ser un experimento de fluencia).

Comparando las diferentes muestras, se observa que tras la isoterma a 150°C durante un minuto (punto *c*), se produce un menor incremento en la deformación cuanto mayor es la concentración de peróxido en el ionómero elastomérico (Figura 6.10.a). El aumento de las restricciones permanentes (mayor densidad de entrecruzamiento), reduce los movimientos de cadena a alta temperatura, hasta la creación de una red covalente (a 150°C gran parte de las interacciones iónicas son ineficientes como entrecruzamientos).

Sin embargo, la temperatura necesaria para “paralizar” las reconfiguraciones en el proceso de enfriamiento y alcanzar el punto *d*, donde la deformación es muy cercana

al valor justo anterior a la liberación de la carga, $\varepsilon_m(N)$, decrece con el contenido de DCP (Figura 6.10.b). La muestra debe enfriarse más para alcanzar una forma temporal estable cuanto más DCP se añade a la red iónica. Cuanto mayor es la proporción de enlaces covalentes, mayor es la fuerza retráctil, por lo que es necesario hacer efectivas una mayor cantidad de enlaces iónicos para fijar la forma temporal. Este concepto está relacionado con la activación de diferentes poblaciones de interacciones iónicas. La manera de provocar que las interacciones iónicas fijen la forma temporal es disminuir la temperatura, por lo tanto, es necesario enfriar más cuantos más enlaces covalentes tenga la muestra, para llegar a una deformación estable y que se contrarreste la mayor tendencia a la recuperación.

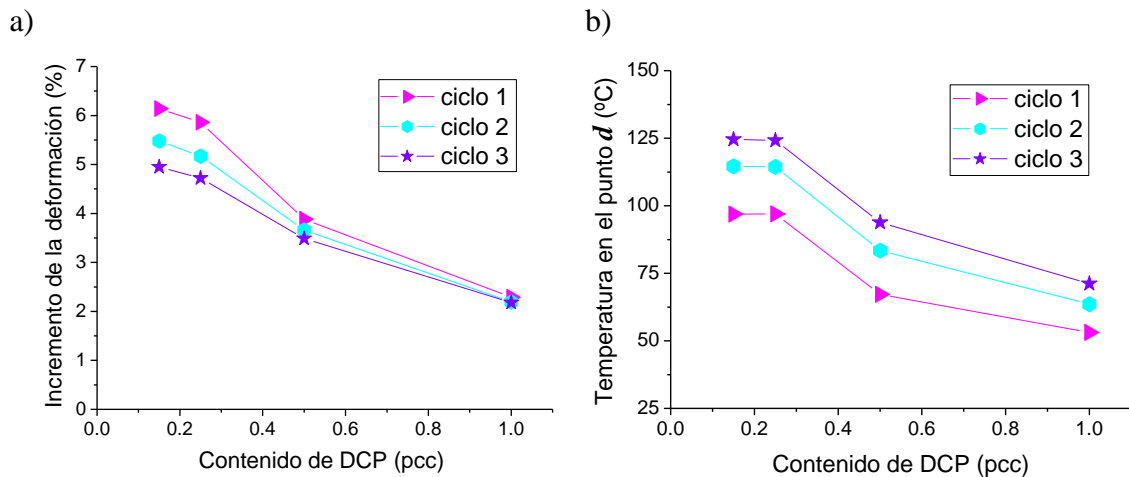


Figura 6.10. Reconfiguraciones durante la programación de los ciclos en función del contenido de DCP. (a) Incremento de la deformación durante la isoterma de un minuto a 150°C en el estado deformado con tensión constante (entre los puntos *b* y *c* del ciclo de referencia). (b) Temperatura necesaria para alcanzar el punto *d* definido en el ciclo de referencia, en función del contenido de DCP. Por debajo de esta temperatura, la deformación es prácticamente constante. Por encima de esta temperatura, existen reconfiguraciones en el material.

Por una parte, el origen de estos cambios en la programación (entre los puntos *a* al *f*) se debe a la existencia de dos contribuciones a la fuerza total elástica, con diferente dependencia con la temperatura. Una de las contribuciones es la fuerza elástica que proviene de la generación de los entrecruzamientos covalentes entre las cadenas de caucho. Esta fuerza elástica, de origen entrópico, aumenta con la temperatura. Sin

embargo, existe otra contribución a la fuerza total elástica, debido a los agregados iónicos, con un comportamiento opuesto con la temperatura. Esta “fuerza elástica iónica” se reduce cuando la temperatura aumenta debido a dos razones ya mencionadas: el incremento de la movilidad del polímero atrapado por las interacciones iónicas y la aceleración del mecanismo de “ion-hopping” con la temperatura, permitiendo la relajación de cadenas. Como resultado, existe un balance entre ambas contribuciones, que básicamente está controlado por la temperatura, para una muestra dada. La influencia y explicación en profundidad del mecanismo que rige el comportamiento de la memoria de forma en los elastómeros propuestos en esta memoria se explica en una sección más adelante.

Por otra parte, los cambios en la estructura de la red del ionómero influyen en el comportamiento de memoria de forma. Como ya se ha comentado a lo largo de esta Memoria, la inclusión de un mayor número de enlaces covalentes en un elastómero iónico genera unos agregados iónicos más pequeños pero más numerosos,⁸⁷ hecho que altera la “fuerza elástica iónica”. Simultáneamente, la contribución de los enlaces covalentes varía la fuerza elástica recuperadora, puesto que aumenta la densidad de entrecruzamiento al añadir más contenido de DCP.

Por lo tanto, es obvio que las relaciones de fijeza y recuperación (calculadas según las ecuaciones [6.1] y [6.2], respectivamente) se modifican con la cantidad de DCP añadido en el sistema iónico (Figura 6.11), debido a las variaciones en la densidad de entrecruzamiento, tamaño y homogeneidad de los agregados iónicos.

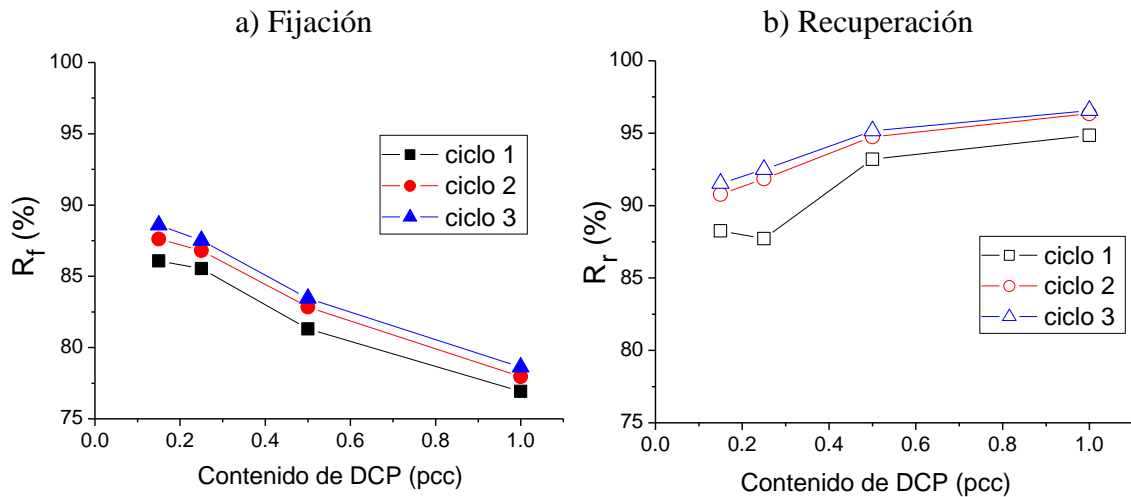


Figura 6.11. (a) Relación de fijeza de la forma temporal (R_f) a 25°C y (b) relación de recuperación de la forma original (R_r) a 150°C de tres ciclos de memoria de forma consecutivos en elastómeros mixtos con diferente proporción de DCP.

La fijación de la forma temporal empeora con el contenido de DCP añadido porque aumenta el número de enlaces covalentes (Figura 6.11.a). Por lo tanto, las interacciones iónicas que fijan la forma temporal deben equilibrar una mayor fuerza elástica recuperadora. Para bajas proporciones de DCP, la relación de fijeza es superior al 85%. Asimismo, como la fuerza elástica recuperadora aumenta con el contenido en peróxidos, se necesita un mayor esfuerzo o tensión para deformar hasta el 50% tras el proceso de fluencia (Figura 6.9) al aumentar la densidad de entrecruzamiento. En consecuencia, la relación de recuperación mejora con la concentración de peróxido (Figura 6.11.b). Las muestras M4D05 y M4D1 proporcionan unos valores de recuperación del orden del 95%.

En todos los casos, las relaciones de fijeza y recuperación mejoran con el número de ciclos sucesivos aplicados. Primeramente, estos resultados pueden asociarse al hecho de que la deformación inicial en cada ciclo es ligeramente superior que en el anterior, mientras que la deformación que siempre se aplica (punto *b* en cada ciclo de memoria de forma) es del 50% respecto al valor inicial de la secuencia de los ciclos. Por consiguiente, la deformación real aplicada es inferior respecto al ciclo anterior, debido a

que no se recupera completamente la forma original y se necesita un menor esfuerzo aplicado para los ciclos de memoria de forma sucesivos (ver Figura 6.9). Igualmente, pueden existir efectos de reorganización que provoquen cambios en los valores de recuperación y fijeza con el número de ciclos, debido a la posible relajación del caucho por la repetición de ciclos de deformación, de modo similar al efecto Mullins en elastómeros.⁹⁰

6.4.2.3. Modificación de los parámetros de programación de los ciclos de memoria de forma

Una vez se ha estudiado cómo afecta la proporción de DCP añadida en la red iónica en los resultados de memoria de forma, se selecciona la red M4D05 para optimizar el ciclo de referencia y estudiar la influencia de diferentes parámetros de programación en dicho efecto.

6.4.2.3.a. Influencia de la temperatura de deformación y recuperación

En los elastómeros iónicos con memoria de forma propuestos en esta Memoria, la temperatura es el factor que activa y desactiva los mecanismos que fijan la forma temporal. Inicialmente, se estableció que la temperatura de fijación de la forma temporal fuese 25°C y la de deformación y recuperación fuese 150°C, debido a que estas temperaturas se encuentran en los extremos de la transición iónica (Figura 6.5).

Así pues, se midieron ciclos de memoria de forma a diferentes temperaturas de deformación ($T_d = 60, 90, 120, 150, 200^\circ\text{C}$) en todo el intervalo de la transición iónica (Figura 6.12) para estudiar la influencia de la temperatura. En estos ciclos, la temperatura de recuperación será siempre la misma que la de deformación.

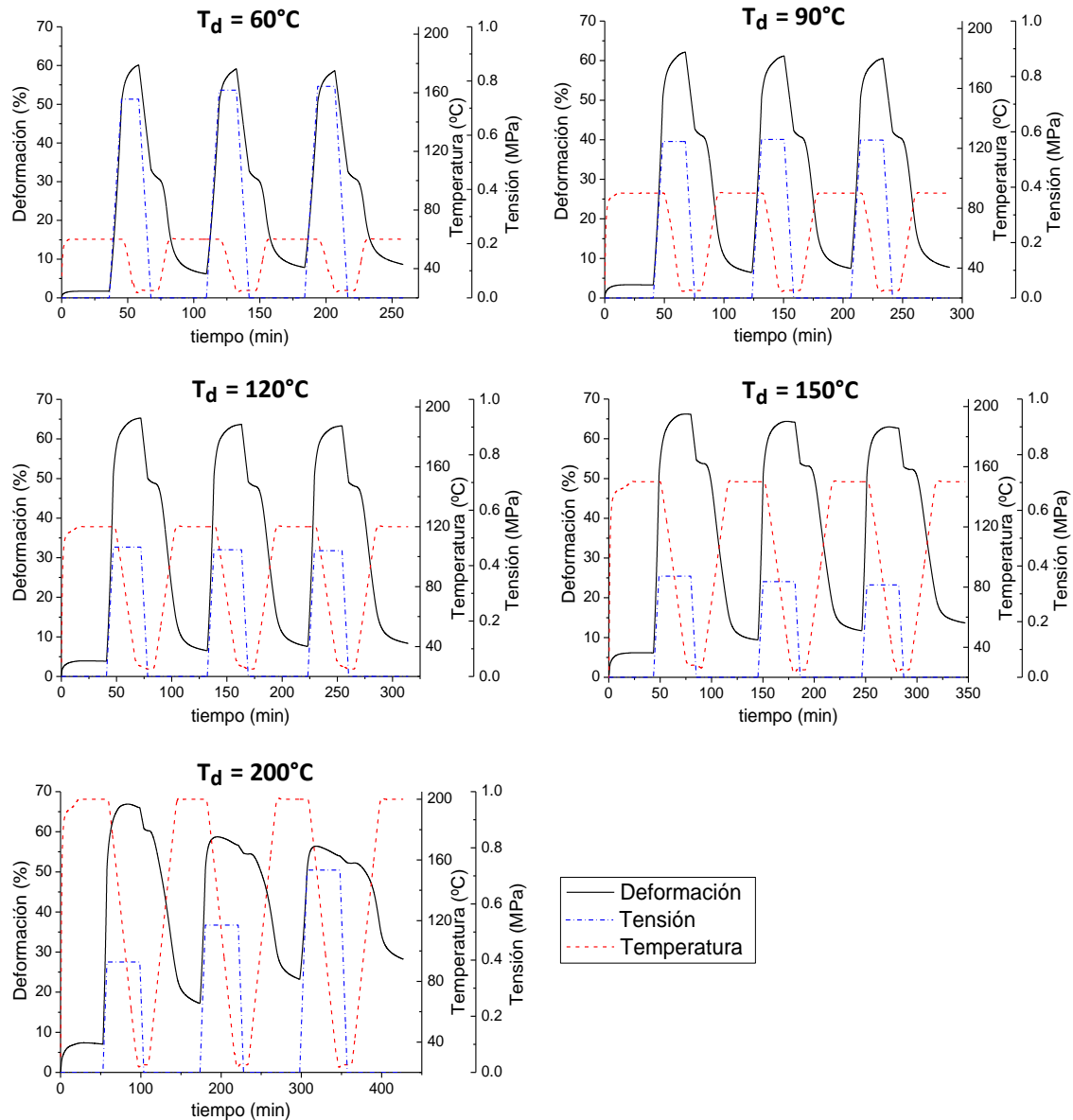


Figura 6.12. Ciclos de memoria de forma de la muestra mixta M4D05 a diferentes temperaturas de deformación T_d (y de recuperación), en modo de control de fuerzas, aplicando una velocidad constante de calentamiento/enfriamiento de 5°C/min y una deformación del 50%. La línea negra continua corresponde a la deformación, la línea discontinua con puntos es la tensión aplicada y la línea discontinua roja indica la temperatura.

A partir de los ciclos, se calculan las relaciones de fijeza y recuperación (Figura 6.13) en función de la temperatura de deformación, con las mismas expresiones que se indicaron en el ciclo de referencia.

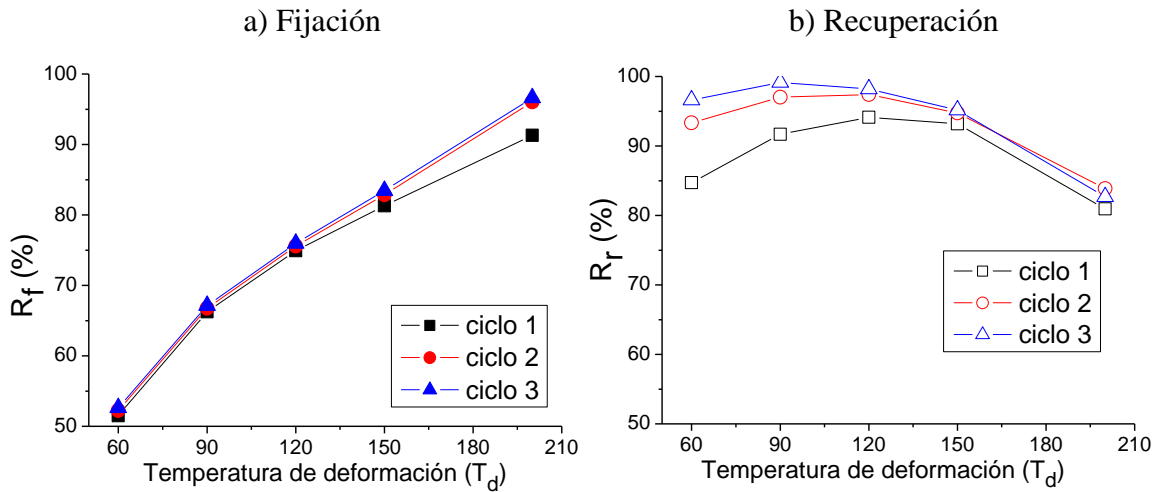


Figura 6.13. Variación de (a) la relación de fijez y (b) la relación de recuperación con la temperatura de deformación (y recuperación) en la muestra M4D05 para tres ciclos de memoria de forma consecutivos.

La fijez de la forma temporal mejora al aumentar la temperatura de deformación (Figura 6.13.a). Si la temperatura no es lo suficientemente alta como para superar la transición iónica, la proporción de interacciones iónicas estimuladas es menor, permaneciendo una mayor cantidad en sus posiciones iniciales, definidas por la forma original. Por tanto, una mayor densidad de entrecruzamiento (enlaces covalentes e interacciones iónicas no activadas por la temperatura) forman parte de la red original y a su vez, una menor cantidad de interacciones iónicas fijan la forma temporal.

Por ejemplo, a la temperatura de deformación de 60°C, únicamente una pequeña proporción de la población total de las interacciones iónicas se activa durante la deformación, de manera que, el resto de las interacciones no activadas por la temperatura permanecen en sus posiciones iniciales establecidas durante la vulcanización, actuando como puntos de anclaje de la forma permanente. Así, cuando la muestra se enfría, sólo las interacciones previamente estimuladas se reorganizan y fijan la forma temporal, mientras que los enlaces covalentes y agregados iónicos no activados contribuyen a tener una fuerza elástica superior para recuperar la forma permanente. Como resultado, la relación de fijez a 60°C es bastante baja, alrededor del 55%.

Por el contrario, a medida que se incrementa la temperatura de deformación, la población de interacciones iónicas que se activa aumenta, reflejándose en una mejora de la relación de fiexa. En conclusión, en la forma temporal hay un equilibrio entre la fuerza elástica que recupera la forma original y la fijación de la forma temporal, proveniente de las interacciones iónicas.

En cambio, aunque la fijación temporal mejora con la temperatura, la recuperación pierde efectividad (Figura 6.13.b). Esto es debido a que hay una cantidad menor de grupos iónicos que actúan como entrecruzamientos físicos en la forma permanente (por consiguiente, la fuerza elástica retráctil es menor).

Es importante resaltar los resultados obtenidos a 200°C, donde se generan enlaces adicionales entre cadenas, produciéndose degradación en la muestra. Este auto-entrecruzamiento se ha observado incluso en la matriz de XNBR sin ningún agente de entrecruzamiento, para temperaturas superiores a 200°C (Figura 6.14). La componente elástica del par de fuerzas aumenta con el tiempo de vulcanización a 225°C. Así pues, en los ciclos de memoria de forma ensayados a 200°C se crean nuevos entrecruzamientos permanentes en el estado deformado, obteniendo una peor recuperación. Además, la muestra es más oscura y rígida al finalizar los ensayos.

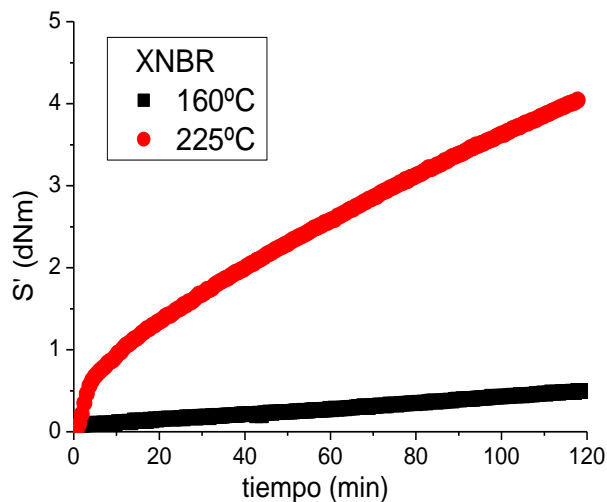


Figura 6.14. Curvas de vulcanización del caucho XNBR sin ningún agente entrecruzante a 160°C y 225°C.

Finalmente, a la vista de los resultados de la relación de fijeza y recuperación, la temperatura de deformación de 150°C parece la opción más equilibrada para los ciclos de memoria de forma en la muestra M4D05.

6.4.2.3.b. Influencia de la velocidad de calentamiento / enfriamiento

La velocidad de calentamiento / enfriamiento es un parámetro que no sólo tiene su importancia práctica, ya que la duración de los ciclos varía, sino que también influye en los resultados de memoria de forma. Cuanto más lento es el calentamiento, las cadenas poliméricas tienen más tiempo para relajarse y recolocarse en otras posiciones a través del mecanismo de “ion-hopping”, por tanto, las reconfiguraciones en los ciclos, una vez mantenida constante la carga, son mayores (Figura 6.15).

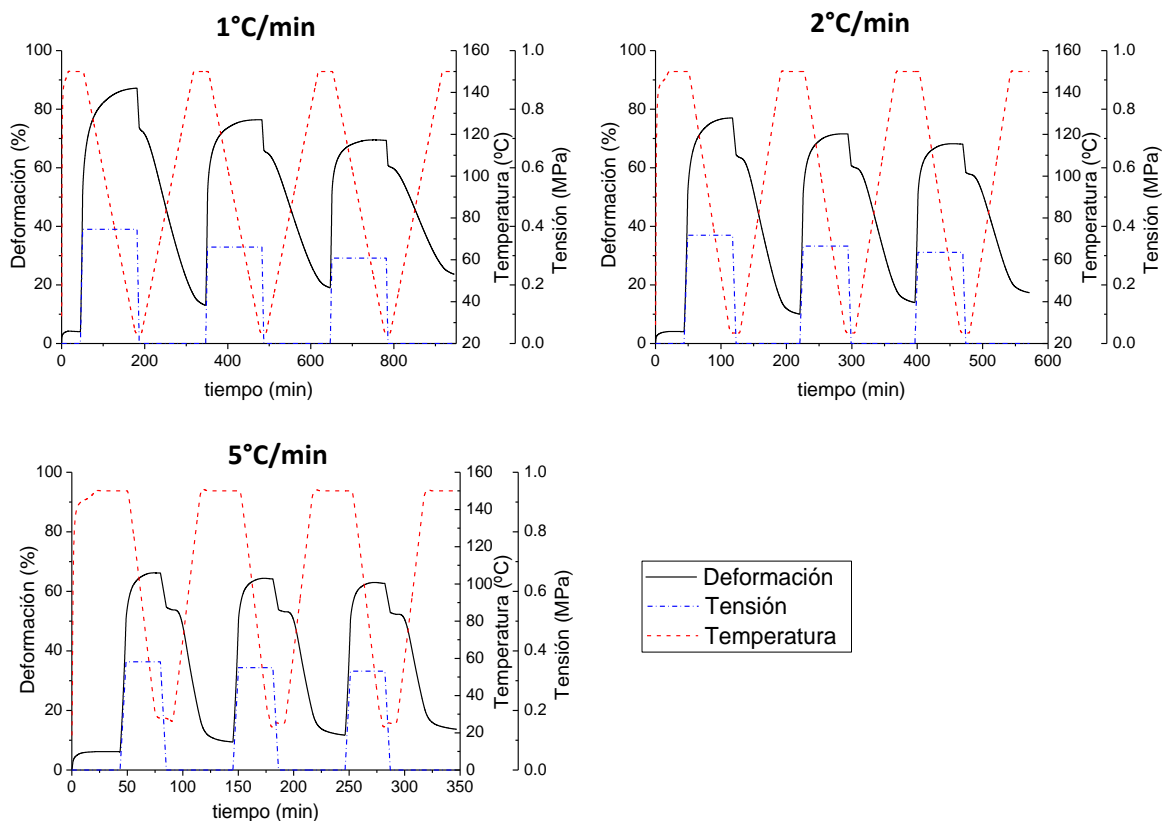


Figura 6.15. Ciclos de memoria de forma de la muestra mixta M4D05 a diferentes velocidades de calentamiento/enfriamiento: 1°C/min, 2°C/min y 5°C/min en modo de control de fuerzas, con una temperatura de deformación y recuperación de 150°C y una deformación del 50%.

Al disponer de más tiempo, se alcanza mejor el equilibrio entre fuerzas en la forma deformada, así, la relación de fijeza aumenta ligeramente para velocidades más lentas de calentamiento y enfriamiento (Figura 6.16.a). En contraposición, y por las mismas razones planteadas anteriormente, la recuperación de la forma original aumenta cuanto más rápido sea el calentamiento (Figura 6.16.b). Además, parece que la isoterma de 30 minutos no es suficiente para alcanzar la máxima recuperación a las velocidades más bajas (Figura 6.15), lo que haría necesario incrementar aún más el tiempo del ciclo. Por tanto, el tiempo de relajación tiene un efecto contrapuesto en las relaciones de fijeza y la recuperación.

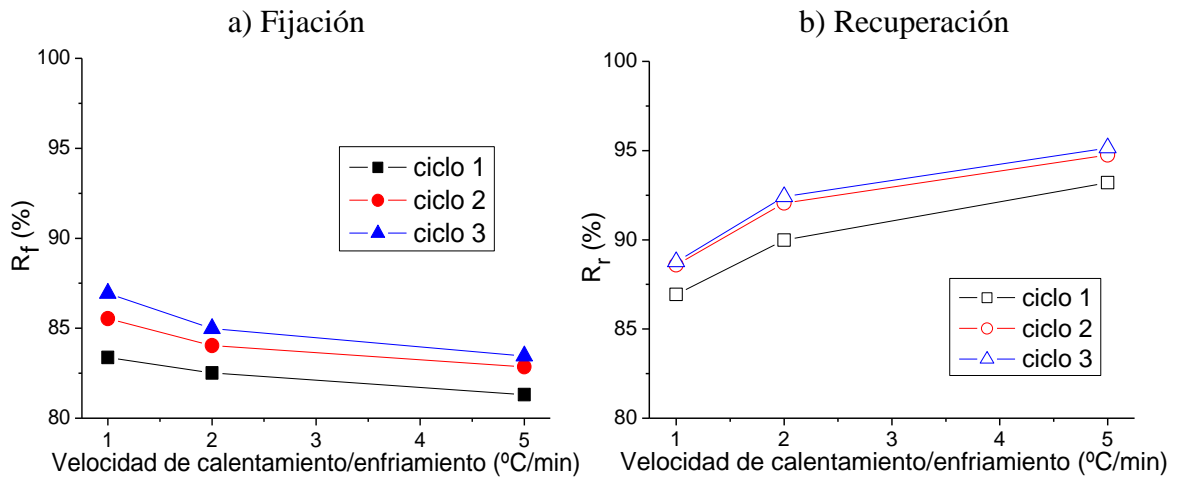


Figura 6.16. (a) Variación de la relación de fijeza y (b) de recuperación con las velocidades de calentamiento / enfriamiento de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en la muestra M4D05, en tres ciclos consecutivos de memoria.

6.4.2.3.c. Influencia del porcentaje de deformación

Para evaluar la influencia de la deformación aplicada se han ensayado ciclos con diferente porcentaje de deformación (25, 50 y 100%) en la muestra M4D05, representados en la Figura 6.17.

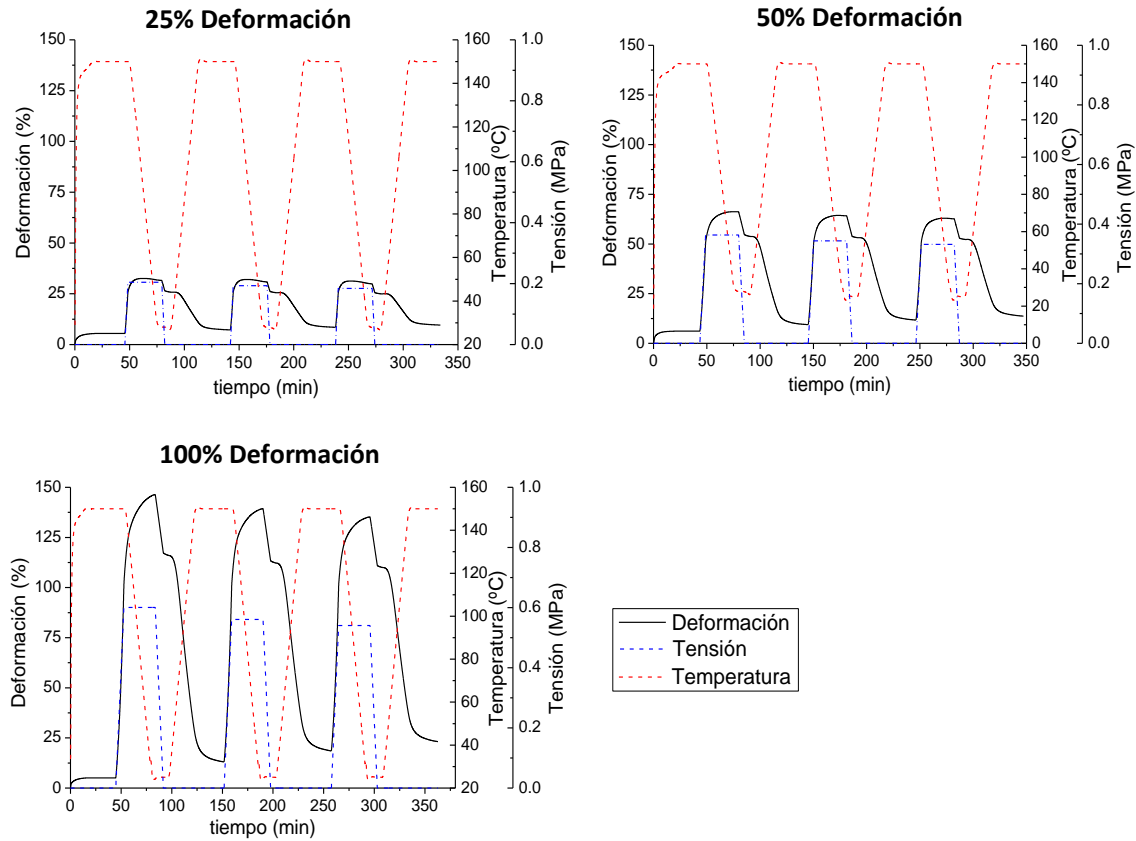


Figura 6.17. Ciclos de memoria de forma de la muestra mixta M4D05 a diferentes deformaciones aplicadas: en modo de control de fuerzas, con una temperatura de deformación y recuperación de 150°C y una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 5°C/min.

Obviamente, los ciclos presentan un aspecto muy diferente dependiendo de la deformación empleada. Además, las reconfiguraciones en la muestra son mayores cuanto más deformación se aplique. En cambio, los resultados en términos del efecto de memoria de forma son bastante similares, tal y como se comprueba en las relaciones de fijeza y recuperación (Figura 6.18). La fijeza a bajas deformaciones es ligeramente superior, lo que podría asociarse a una menor fuerza elástica de recuperación, ya que se necesita aplicar una mayor tensión cuanto mayor es la deformación que se desea.

Por lo tanto, los nano-dominios iónicos tienen que compensar una mayor fuerza elástica en la forma temporal cuando el porcentaje de deformación es superior, si bien los cambios en la fijeza son muy leves.

En el caso de la recuperación, en todos los casos es muy similar. Por tanto, ambos resultados indican que aunque la deformación de la forma temporal varíe, el efecto de memoria de forma se mantiene prácticamente invariable.

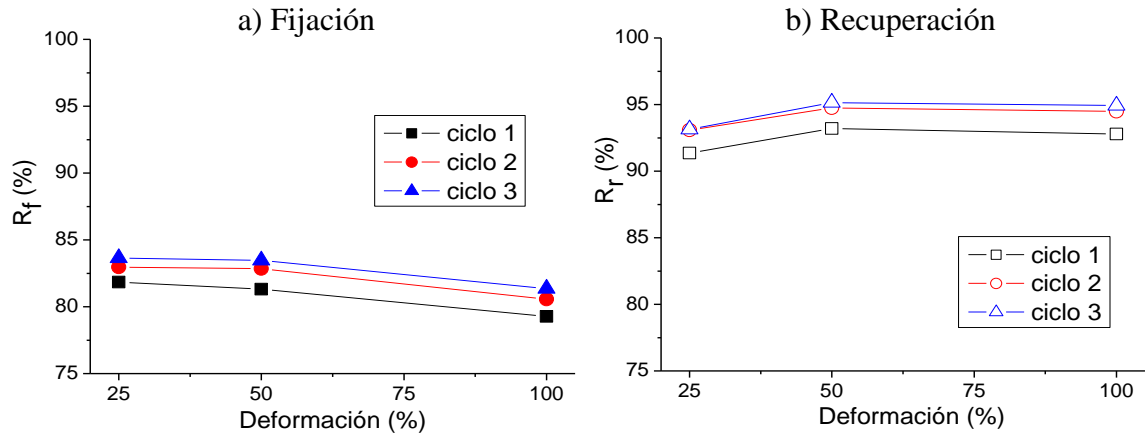


Figura 6.18. (a) Variación de la relación de fijeza y (b) de recuperación con deformaciones del 25%, 50% y 100% en tres ciclos consecutivos de memoria en la muestra M4D05.

Finalmente, una vez se han evaluado los diferentes parámetros experimentales para obtener los mejores resultados en los elastómeros iónicos con memoria de forma, las condiciones más adecuadas son las utilizadas en el ciclo de referencia: 150°C como temperatura de deformación y recuperación, 5°C/min como velocidad de calentamiento/enfriamiento y una deformación aplicada del 50%.

6.4.3. Mecanismos moleculares del efecto de memoria de forma: recuperación de la forma original por pasos

Hasta ahora, se ha mencionado el hecho de que la transición iónica es una transición térmica ancha (entre 25°C y 140°C, aproximadamente) en los elastómeros mixtos y que mediante la temperatura se pueden activar diferentes poblaciones de interacciones iónicas. Para comprender mejor los mecanismos involucrados en el efecto de memoria de forma es necesario detallar más en profundidad las diferentes poblaciones que existen y sus contribuciones en cada momento del ciclo.

La estimulación de poblaciones iónicas en un elastómero iónico es un concepto similar a las diferentes cantidades de unidades elementales de memoria (EMUs, de su acrónimo en inglés “Elemental Memory Unit”) activadas por la temperatura, previamente definidas por Xie⁹¹. Xie propone que una única transición térmica ancha se puede considerar como una distribución continua de un número infinito de transiciones muy estrechas. Cada una de esas transiciones estrechas se considera una unidad elemental de memoria (EMU) con su correspondiente temperatura de transición T_{trans} . Así, únicamente los EMUs con T_{trans} , menor que la temperatura de deformación, T_d , se activan como elementos de memoria. Cualquier cambio en T_d , dentro del rango de la transición iónica, implica siempre un grupo variable de EMUs activados.

Estos EMUs se corresponden igualmente a las porciones almacenadas/congeladas que definen Lendlein y sus colaboradores como dominios activadores de memoria de forma (“switching domains”), que fijan una forma temporal.⁹² Por lo tanto, utilizando dos o más temperaturas de deformación dentro de una transición térmica ancha, se activan diferentes grupos de EMUs, obteniendo más de una temperatura de activación de memoria de forma (“switching temperature”), T_{sw} , y en consecuencia, teóricamente, podría observarse un efecto de memoria de forma múltiple. Sin embargo, en estos términos, el concepto de memoria de forma múltiple es discutible, tal y como se explica a continuación.

En la bibliografía, la activación de EMUs o poblaciones de interacciones iónicas ha sido identificada como los componentes fundamentales para desarrollar polímeros con múltiple memoria de forma, como por ejemplo en el polímero conocido como Nafion, que contiene una transición iónica ancha.^{66,93} Sin embargo, este efecto podría no ser estrictamente denominado como efecto de memoria de forma múltiple.

Generalmente, un efecto de memoria múltiple precisa de diferentes transiciones térmicas discretas^{94,95,96} para obtener distintas formas temporales independientes, con buenas relaciones de fijeza. Sin embargo, en el caso de una transición térmica ancha, no es posible una programación con diferentes formas temporales estables y altos valores de fijeza en cada una de ellas, puesto que sólo una fracción de la cantidad total de EMUs contribuye a fijar las distintas formas temporales. Se podría decir que en ese caso, la programación de las diferentes formas temporales serían en realidad “fragmentos de una única forma temporal”. No obstante, sí que es posible obtener una *recuperación por múltiples pasos* de esa “única forma temporal” programada en la que se irán recuperando “fragmentos de una única forma temporal”, aunque *no será una memoria de forma múltiple*, sino simplemente una recuperación por tramos, puesto que sólo se fija una forma temporal. Es decir, teóricamente por sí mismas, en una transición térmica ancha, las poblaciones parciales podrían ser suficientes para alcanzar buenos resultados de fijación de diferentes formas temporales, pero esta cuestión no es trivial.

En el caso de la transición iónica, dependiendo de la temperatura aplicada en el proceso de programación, se activa una fracción de los EMUs disponibles, que serán efectivos en la posterior fijación de la forma temporal. El resto, que no se ha activado con la temperatura, permanece como entrecruzamiento físico de la forma permanente, contribuyendo a memorizar la forma original.

Teóricamente, tal y como se mencionó anteriormente, un elastómero iónico puro podría presentar memoria de forma sin necesidad de ninguna otra interacción. Es decir, se podría alcanzar una determinada temperatura de deformación en la cual existiese un equilibrio entre el número de interacciones iónicas que se activan a esa temperatura, fijando la forma temporal, y las que no se activan, tendiendo a fijar y recuperar la forma original. Sin embargo, puesto que la red iónica en sí es dinámica y se ha demostrado

que fluye a bajas frecuencias, se necesita incorporar elementos que sean permanentes con la temperatura (los enlaces covalentes), para obtener una red original estable.

La activación de diferentes poblaciones de interacciones iónicas se demuestra a partir de la Figura 6.19, donde se representa un ciclo de memoria de forma para la muestra M4D05, de manera similar al ciclo de referencia que se describió anteriormente, pero ahora con una recuperación con múltiples pasos. La muestra es inicialmente equilibrada a 150°C durante 30 minutos y posteriormente, se deforma hasta el 50% de su longitud inicial. Una vez se ha alcanzado la deformación, se mantiene constante el esfuerzo y la muestra se enfría hasta 25°C.

Tras la liberación de la tensión, se produce una cierta recuperación de la forma deformada, reduciéndose la deformación hasta la forma temporal estable. Finalmente, la muestra se calienta por múltiples pasos incrementando la temperatura de manera discontinua, con isothermas de 30 minutos en determinadas temperaturas discretas.

Por tanto, se obtiene una única relación de fijeza (el cuadrado azul en la Figura 6.19.b), a partir de la expresión definida en el ciclo de referencia de memoria de forma (la ecuación [6.3] es la misma que la ecuación [6.1], sólo varía en que se especifica que los valores de deformación dependen de la temperatura de deformación) mientras que la recuperación (la línea azul y el triángulo azul, que corresponde el valor final de recuperación, en la Figura 6.19.b) se calcula como una recuperación instantánea según la ecuación [6.4], que depende de la temperatura de recuperación, T , en cada instante:

$$R_f(\%) = \frac{\varepsilon_u(T_d, N)}{\varepsilon_m(T_d, N)} \times 100\% \quad [6.3]$$

$$R_r(\%) = f(T) = \frac{\varepsilon_u(T_d, N) - \varepsilon_p(T, N)}{\varepsilon_u(T_d, N) - \varepsilon_p(T_d, N - 1)} \times 100\% \quad [6.4]$$

Donde $\varepsilon_p(T_d, N - 1)$ es la deformación inicial antes de la deformación aplicada, tras el proceso de fluencia a la temperatura de deformación, $\varepsilon_m(T_d, N)$ es la deformación justo antes de la liberación de la carga a la temperatura de fijación de la forma temporal (siempre 25°C), $\varepsilon_u(T_d, N)$ es la deformación tras la liberación de la carga, y $\varepsilon_p(T, N)$ es la deformación instantánea durante la recuperación (que depende de la temperatura). Ambas relaciones dependen de la temperatura de deformación, T_d , del número de ciclos, N , (en este caso, $N = 1$) y de la temperatura de fijación (siempre 25°C).

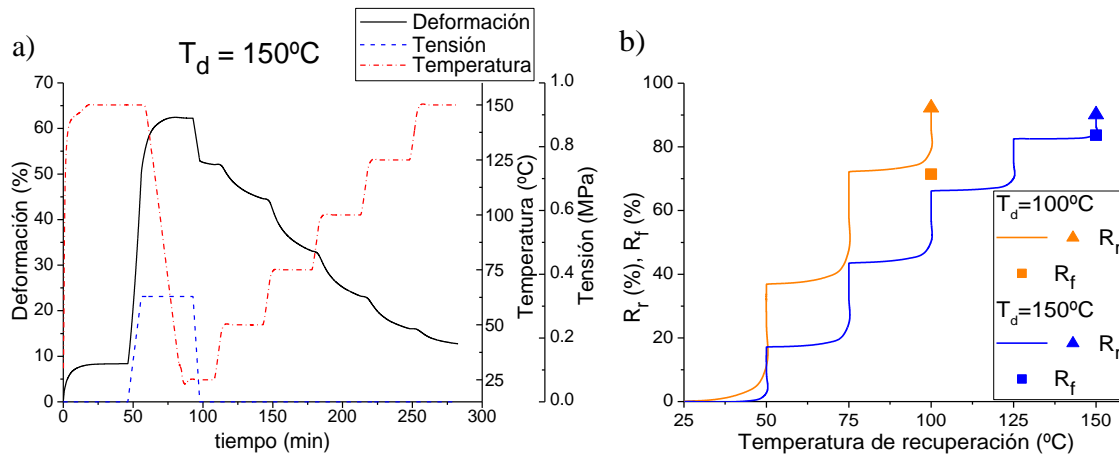


Figura 6.19. (a) Ciclo de memoria de forma del sistema mixto M4D05 con una recuperación por pasos, calentando la muestra con isotermas de 30 minutos, hasta 150°C. (b) Recuperación instantánea (líneas y triángulos a la temperatura final), en función de la temperatura a través de múltiples pasos y valores de fijeza a 25°C (cuadrados) para la muestra mixta M4D05 deformada previamente a 150°C y 100°C.

Los mecanismos que gobiernan el efecto de memoria de forma con una recuperación por pasos, considerando diferentes poblaciones de interacciones (iónicas y covalentes) y sus correspondientes contribuciones a las fuerzas elásticas envueltas en proceso, se ilustran de manera esquemática en la Figura 6.20.

El mecanismo propuesto en la figura tiene en cuenta el porcentaje de fuerza elástica que actúa en cada momento, de manera paralela a la evolución de la forma de una muestra rectangular. Cada paso en el ciclo se identifica con una letra en color gris.

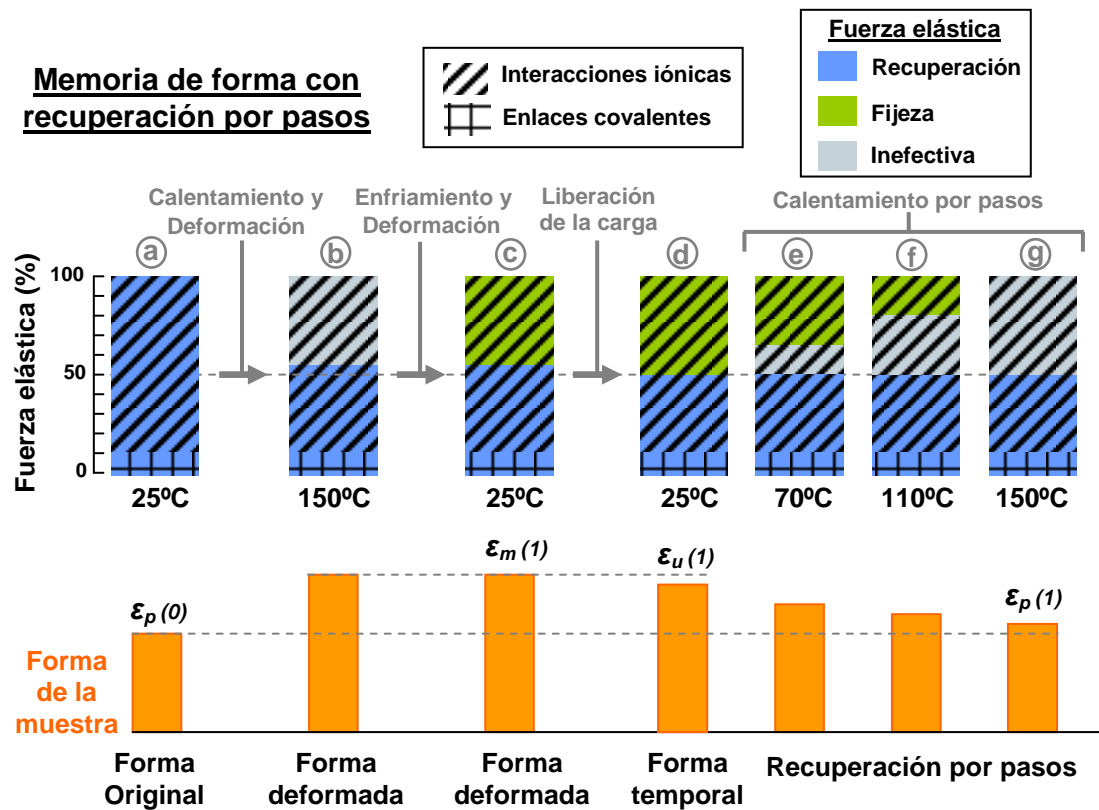


Figura 6.20. Esquema del mecanismo de memoria de forma en un elastómero mixto con una recuperación a través de un calentamiento discontinuo, por pasos. Las poblaciones de las interacciones son constantes, pero no sus correspondientes contribuciones a la fuerza elástica total. En la parte inferior se representa la evolución de la forma de una muestra rectangular en paralelo con el esquema

El estado **a** representa la forma inicial de la muestra (M4D05) a 25°C, tras el proceso de vulcanización. Este red mixta posee una población de interacciones iónicas de aproximadamente el 90% (representadas por rayas) del total, y una población de enlaces covalentes, aproximadamente del 10% (representados por cuadrados), obtenidas a partir de la densidad de entrecruzamiento de esta muestra calculada en el capítulo de elastómeros mixtos. En este punto, se asume que una interacción iónica (agregado) es un punto de anclaje igual al que constituye un enlace covalente.

Sin embargo, sus contribuciones a la fuerza elástica dependen de la temperatura de deformación, debido a la activación térmica de las poblaciones iónicas. Los entrecruzamientos covalentes son permanentes y siempre contribuyen a la fuerza de recuperación, mientras que las interacciones iónicas son termo-reversibles y pueden

contribuir a la fuerza de recuperación, a la fuerza de fijeza o ser inefectivas, dependiendo de la temperatura.

Por tanto, en el punto **a** de la Figura 6.20, si la muestra se deformase a 25°C, todas las interacciones (iónicas y covalentes) actuarían como entrecruzamientos elásticos, es decir, la muestra recuperaría la forma original en cuanto cesase la deformación, debido al origen entrópico de la fuerza elástica (la fuerza elástica recuperadora se representa por el color azul). La forma original se caracteriza por un valor de deformación $\varepsilon_p(0)$. Por el contrario, si la muestra se calienta y se deforma (punto **b**), una gran fracción de las interacciones iónicas se convierten en inefectivas a 150°C (la fuerza inefectiva se representa por el color gris), debido a la disminución del polímero atrapado y la aceleración del mecanismo de “ion-hopping”. Es importante señalar que, en el punto **b**, existe una porción de interacciones iónicas en color azul que persiste como entrecruzamientos (de acuerdo con los resultados obtenidos en el capítulo de elastómeros mixtos) y tienden a recuperar la forma original. Esta población iónica inefectiva a la temperatura de deformación serán los posibles EMUs involucrados en la fijación de la forma temporal, cuando la temperatura se reduce a 25°C (punto **c**). Entonces, la dinámica de la red iónica (“ion-hopping”) es muy lenta a esa temperatura y las cadenas elastoméricas atrapadas por los grupos iónicos tienen una movilidad muy restringida, lo que permite la fijación de la forma temporal, con una deformación $\varepsilon_m(I)$.

Sin embargo, tras la liberación de la carga (punto **d**), la fuerza de recuperación es algo superior que la fuerza de fijeza, por lo que se produce una cierta recuperación, disminuyendo la deformación hasta el valor $\varepsilon_u(I)$. Por tanto, la muestra recupera una cierta deformación hasta que existe un equilibrio entre la fuerza de recuperación y la de fijeza. Este fenómeno se cuantifica con la relación de fijeza (R_f).

Finalmente, la recuperación se provoca mediante la aplicación de calor. La población iónica de nuevo se estimula y se vuelve inefectiva como entrecruzamientos de la red temporal. De este modo, la fuerza de recuperación supera a la fuerza de fijeza y la deformación disminuye, recuperando la forma original de la muestra. Si el calentamiento es continuo, simplemente hay un efecto de memoria dual, que ha sido ampliamente estudiado en los apartados anteriores. En cambio, si el calentamiento se lleva a cabo a través de diferentes temperaturas individuales con intervalos isotermos (puntos **e**, **f**, **g**), las poblaciones de interacciones iónicas (o EMUs) son inefectivas en cantidades discretas. Por tanto, la relación de recuperación instantánea aumenta de manera discontinua, es decir, por pasos (línea azul en la Figura 6.19.b). Cuando se alcanza la temperatura final de recuperación, el elastómero muestran algún tipo de deformación permanente, obteniendo como valor final de recuperación alrededor del 95% (triángulo azul en la Figura 6.19.b).

De acuerdo con el mecanismo estructural involucrado en los elastómeros iónicos, para explicar y entender el efecto de memoria de forma (dual o en múltiples pasos), se procedió a modificar la temperatura de deformación en la programación, puesto que ésta juega un papel clave en la estimulación de los EMUs. Por ello, se realizó un ciclo de memoria de forma con una temperatura de deformación de 100°C y con recuperación a través de múltiples pasos sobre la misma muestra M4D05. Tal y como se esperaba, la relación de fijeza es inferior (cuadrados en la Figura 6.19.b), aunque se obtiene una relación de recuperación final similar (ligeramente superior) (triángulos en la Figura 6.19.b), respecto a la muestra deformada a 150°C.

A la temperatura de 100°C, no se ha superado la transición iónica y se activa una menor cantidad de interacciones iónicas en comparación con la muestra ensayada a 150°C (punto **b** en la Figura 6.20). Por tanto, una vez que se enfría la muestra, el

posterior porcentaje de fuerza de fijeza es menor que en la muestra deformada a 150°C. Esto causa un mayor desequilibrio entre la fuerza de recuperación y la de fijeza (punto **c**), por lo que se obtiene una peor fijación de la forma temporal tras la liberación de la carga (punto **d**).

Sin embargo, a 100°C, hay más interacciones iónicas en sus posiciones originales que contribuyen a la fuerza de recuperación, hecho que explica el ligero incremento en la relación de recuperación final (triángulos Figura 6.19.b), respecto al ciclo realizado a 150°C. Del mismo modo, la gráfica de recuperación muestra unos resultados superiores en cada paso, debido a la mayor población de interacciones iónicas o EMUs que actúan como entrecruzamientos originales.

6.4.4. Efecto de memoria de temperatura (TME)

6.4.4.1. Descripción del efecto de memoria de temperatura

En los últimos años, se han llevado a cabo avances significativos en los polímeros con memoria de forma a través del desarrollo de nuevos mecanismos para obtener múltiples formas y recuperaciones, nuevos efectos de memoria y nuevas aplicaciones.^{2,3,97} Algunos de estos nuevos progresos se relacionan con el efecto de memoria de temperatura (TME, de su acrónimo en inglés “Temperature Memory Effect”), polímeros con triple o múltiple memoria de forma y los mecanismos involucrados en dichos efectos.⁹⁸

El efecto de memoria de temperatura (TME) se refiere a la capacidad de un polímero de memorizar temperaturas. Los polímeros con memoria de forma que presentan memoria de temperatura memorizan no sólo la deformación, sino también la historia termo-mecánica de la muestra. Para que un polímero presente TME, es

imprescindible que posea una transición térmica ancha (ΔT_{trans}), para que memorice la temperatura de deformación (T_d) dentro del rango de esta transición.⁶⁶

En este sentido, en los polímeros con memoria de forma, es importante distinguir entre la temperatura de deformación (T_d), la temperatura de transición (T_{trans}) y la temperatura de respuesta (T_{sw}), denominada por Lendlein y colaboradores como la temperatura de activación de la memoria de forma (“switching temperature”).^{92,99}

Así, es posible definir las siguientes temperaturas:

- Temperatura de deformación (T_d) es la temperatura aplicada cuando se deforma la muestra en el proceso de programación de un ciclo.
- La temperatura de transición (T_{trans}), es una temperatura que depende de la estructura molecular del polímero. Generalmente es una temperatura de fusión o transición vítrea, pero en el caso de los elastómeros de esta Memoria es la transición iónica. Ésta puede modificarse a través de la variación de la longitud del segmento que funciona como activador de la memoria de forma, o a través de un cambio en la composición química del material. T_{trans} provoca un cambio estructural en el polímero virgen.
- La temperatura de respuesta o de activación del efecto de memoria de forma (“switching temperature”, T_{sw}) es la temperatura a la cual los dominios o segmentos que fijan la forma temporal estabilizan la deformación mecánica frente a la fuerza elástica de recuperación. T_{sw} no sólo depende del material, sino también de la programación del ciclo.

En los polímeros con memoria de forma dual, T_{sw} y T_{trans} corresponden a la misma temperatura. Sin embargo, T_{sw} se puede modificar en algunos polímeros variando la temperatura de deformación de la muestra durante la programación. Además, T_{sw} se determina en un ensayo termo-mecánico durante el proceso de recuperación, mientras

que T_{trans} generalmente se determina a través de técnicas térmicas como la calorimetría diferencial de barrido o el análisis dinamo-mecánico, independientemente de las condiciones termo-mecánicas de memoria de forma. Por lo tanto, un material puede incluir diferentes temperaturas de transición y diferentes temperaturas de activación (por ejemplo en un polímero con triple memoria de forma²¹), mientras que otro polímero con una única transición térmica ancha puede exhibir diferentes temperaturas de activación, dependiendo de la temperatura de deformación aplicada.^{92,100}

6.4.4.2. Evaluación del efecto de memoria de temperatura

Tal y como se manifiesta en la bibliografía, una vez programada la forma temporal de igual manera que en un ciclo de memoria de forma, en el proceso de recuperación se puede establecer el efecto de memoria de temperatura bajo condiciones de (a) deformación constante o de (b) tensión nula.^{99,101}

a) En una recuperación donde se realice un barrido de temperaturas con deformación constante ($\varepsilon = \text{constante}$), se genera una curva de recuperación tensión – temperatura. En esa curva, aparece un máximo de tensión de recuperación a una determinada temperatura (relacionada con la temperatura de activación, T_{sw}) prácticamente igual a la temperatura de deformación, T_d .¹⁰² El material recuerda la temperatura a la que fue previamente deformado, “devolviendo” la tensión aplicada cuando se excede de nuevo la temperatura de deformación.⁹⁹ Por lo tanto, existirá TME si al aplicar diferentes temperaturas de deformación en el proceso de programación, la temperatura en la que aparece el esfuerzo máximo también varía en concordancia.

Este pico en el esfuerzo de recuperación se puede asociar con un almacenaje de energía, de manera similar a lo que ocurre en un polímero convencional respecto a su transición vítrea, en el que hay un efecto de memoria en el estado congelado o vítreo.¹⁰³

En la transición vítrea se observa un pico de tensión, en el que se almacena una energía. Sin embargo, a temperaturas por encima de la transición vítrea las cadenas poliméricas se relajan cuando se deforman, y en ese caso, disminuye el potencial de la energía mecánica almacenada. Por tanto, la existencia de un pico de tensión en otro rango de temperaturas lejanas a la transición vítrea, se puede relacionar de igual manera a un cierto almacenaje de energía, que sería la razón de que se observe un efecto de memoria de temperatura.

b) La otra posibilidad para determinar el TME es con un barrido de temperaturas en una recuperación sin carga aplicada o tensión nula ($\sigma = 0$). En este caso, se genera una curva deformación – temperatura y el punto de inflexión de la misma proporciona la temperatura de activación característica, T_{sw} .⁹⁹ Si la temperatura de activación presenta una relación con la temperatura de deformación en un rango de temperaturas, existe efecto de memoria de temperatura. Sin embargo, este efecto se puede estudiar de manera cuantitativa si la temperatura equivalente a la máxima velocidad de recuperación (que se corresponderá con la temperatura de activación, T_{sw}) se relaciona con T_d en un polímero con memoria de forma que presenta una transición térmica ancha.⁹³ Esta metodología experimental, basada en la condición de tensión nula y en el análisis de la velocidad de recuperación instantánea en un barrido de temperaturas, es la que se utiliza para evaluar el TME en uno de los elastómeros mixtos con memoria de forma propuestos en esta Memoria.

Así pues, el beneficio práctico del efecto de memoria de temperatura radica en que con un mismo polímero, se puede controlar la recuperación de tensión o deformación en un ciclo de memoria de forma dentro de un amplio rango de temperaturas,⁹¹ es decir, se obtiene una respuesta de memoria de forma a diferentes temperaturas, sin modificar químicamente ni requerir la síntesis de un nuevo material.⁹⁹

Por otra parte, mientras que la mayoría de los trabajos acerca del TME descritos en la bibliografía se centran fundamentalmente en la detección de este efecto en el proceso de recuperación de la forma, Xie et al. también estudian las condiciones de programación en el efecto de memoria de forma. De hecho, este grupo demuestra que los parámetros experimentales del ciclo pueden influir significativamente en la respuesta de memoria de forma y memoria de temperatura de una misma muestra.^{93,104}

Consecuentemente, en esta Memoria se evalúan de manera análoga diferentes modos de deformación (controlando la tensión o la deformación), optimizándose las condiciones necesarias para conseguir el TME.

6.4.4.3. Efecto de memoria de temperatura en elastómeros mixtos

Tal y como se ha explicado, una transición térmica ancha es el factor clave para observar TME. El hecho de que la transición iónica de los elastómeros mixtos tenga una extensión entre 25°C y 140°C (Figura 6.5) y permita obtener relaciones de recuperación por encima del 85% en un amplio rango de temperaturas de deformación (Figura 6.13.b), es indicativo de un posible efecto de memoria de temperatura en este tipo de materiales.

La evolución de la estructura de la red con la temperatura, por tanto, la cantidad de EMUs activados en la transición iónica, está íntimamente relacionada con los resultados obtenidos en las relaciones de fijeza y recuperación a diferentes temperaturas de deformación y también con el efecto de memoria de temperatura.⁹¹

Por tanto, el TME se ha investigado en uno de los elastómeros mixtos propuestos, la muestra M4D05, siguiendo las pautas descritas por Xie.⁹³ En concreto, se van a realizar ciclos de memoria de forma a diferentes temperaturas de deformación (T_d), realizando un barrido de temperaturas en la recuperación.

En todos los casos, se utiliza una recuperación con tensión libre ($\sigma \sim 0$), comparando el comportamiento que resulta de deformar controlando la tensión o la deformación. Es decir, en el proceso de programación, una vez se deforma la muestra hasta el 50% de su longitud inicial, en el modo control de tensión se mantiene constante la tensión, mientras que en el modo control de deformación se mantiene constante el 50% de la deformación. En la Figura 6.21 se representan los ciclos para caracterizar el efecto de memoria de temperatura en la muestra M4D05, a una temperatura de deformación de 60°C, con diferentes condiciones en la programación.

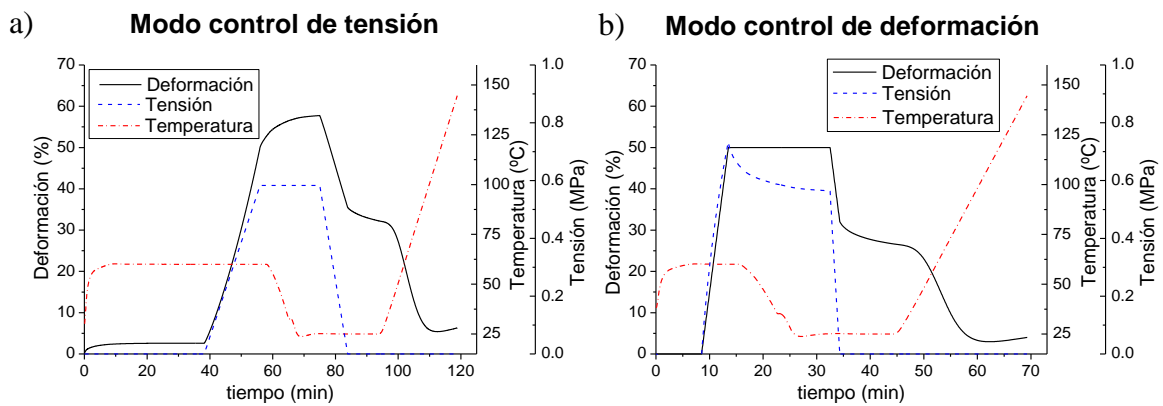


Figura 6.21. Comparación entre un ciclo de memoria de forma de la muestra M4D05 a una temperatura de deformación de 60°C, deformando (a) con control de tensión (a partir de 50% de deformación se mantiene constante la tensión) y (b) con control de deformación (una vez alcanzada un 50% de deformación, ésta se mantiene constante).

La primera parte del ciclo con modo control de tensión corresponde al ensayo de fluencia. En el modo control de deformación, previamente al ciclo, se realizó el mismo ensayo de fluencia durante 30 minutos (con una fuerza inicial de 0.01 N) obteniendo deformaciones menores del 3%, aunque este proceso inicial no se registró en el ciclo.

Se realizaron ciclos para diferentes muestras de un mismo elastómero (M4D05), variando la temperatura de deformación. Tras el proceso de deformación a diferentes temperaturas, se fijó la forma temporal a 25°C, manteniendo constante la tensión o la deformación, según el caso. Posteriormente, las muestras se calentaron con una

velocidad de calentamiento lineal (5°C/min) bajo la condición de carga nula (en realidad, se aplicó una fuerza de 0.001 N, por requerimientos del DMA utilizado) y se registró la recuperación de la deformación (Figura 6.22).

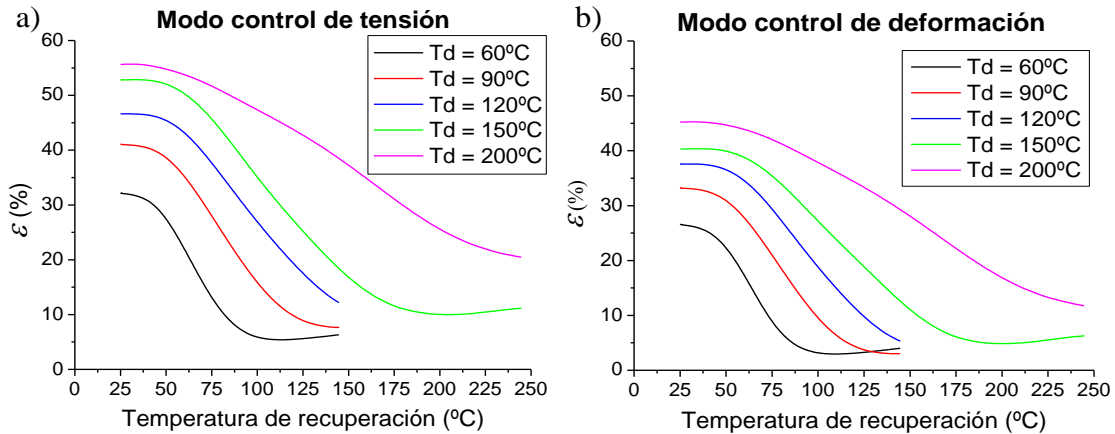


Figura 6.22. Curvas de la recuperación de la deformación en condiciones de tensión libre en función de la temperatura de recuperación en los modos de (a) control de la tensión y (b) control de la deformación, para la muestra M4D05 programada a distintas temperaturas de deformación.

Si se compara la recuperación de la deformación a diferentes temperaturas de deformación (T_d) según un modo de programación u otro, se observa que las curvas tienen formas muy similares. La principal diferencia entre los modos de programación radica en que los valores de la deformación inicial a 25°C son mayores en el caso del modo control de tensión que en el de deformación, debido a la expansión elástica, al aplicar una tensión constante durante la programación.

En cambio, si se calcula la relación de recuperación instantánea (utilizando la ecuación [6.4]) para cada ciclo realizado a una temperatura de deformación diferente, las gráficas en ambos modos de programación son casi idénticas (Figura 6.23). A la vista de estas gráficas, es posible estimar el TME a partir del análisis de los puntos de inflexión de las curvas de recuperación de la deformación.¹⁰⁰ Sin embargo, la identificación de estos puntos no es trivial, puesto que las curvas presentan unas amplias zonas lineales y es complicado señalar un punto claro de inflexión.

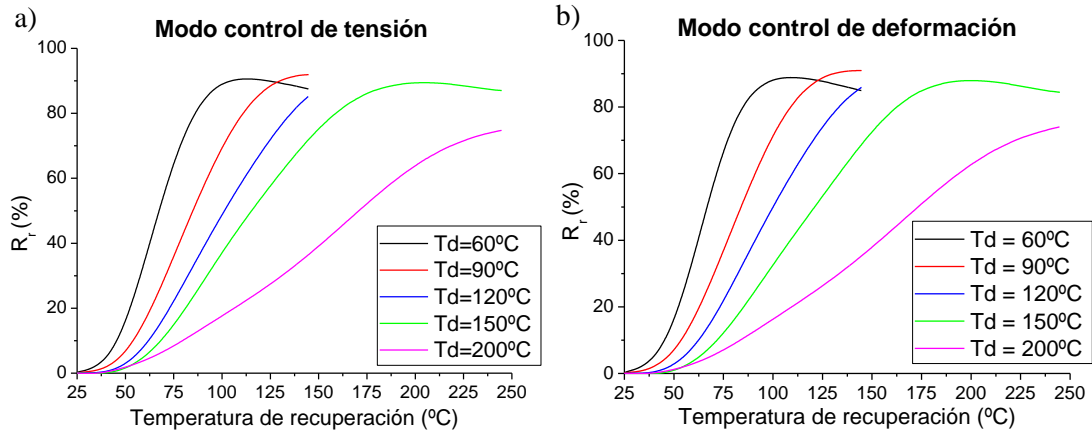


Figura 6.23. Curvas de la relación de recuperación instantánea en función de la temperatura de recuperación en el modo de (a) control de tensión y (b) control de deformación en la programación del ciclo, para diferentes ensayos del sistema M4D05 a diferentes temperaturas de deformación (T_d)

Por ello, para analizar el TME, se calcula la velocidad de recuperación instantánea (V_r) a partir de la siguiente expresión:

$$V_r (\%/min) = f(T) = \left(- \frac{\partial \varepsilon_p(T)}{\partial T} \right) \cdot (5^\circ C / min) \times 100\% \quad [6.5]$$

Donde $\frac{\partial \varepsilon_p(T)}{\partial T}$ es la derivada respecto de la temperatura aplicada de la deformación que se va recuperando en el calentamiento lineal, a la velocidad de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. Esta derivada de la deformación es negativa debido a que las curvas de la deformación de recuperación son fundamentalmente decrecientes (Figura 6.22). Por tanto, se introduce el signo negativo en la derivada para convertir la velocidad instantánea en un valor positivo. La velocidad de recuperación instantánea depende de la temperatura de recuperación T en cada momento.

La Figura 6.24 representa la distribución de la velocidad de recuperación para los dos modos de fijación de la forma temporal, revelando que no se observan diferencias apreciables entre las curvas de velocidad de recuperación instantánea, comparando el modo control de tensión y el modo control de deformación. En consecuencia, ambos modos de programación son adecuados para la evaluación del

efecto de memoria de temperatura en los elastómeros con memoria de forma propuestos en esta Memoria. No obstante, a partir de ahora, se opta únicamente por el modo de control de deformación en el proceso de programación, modo que se utiliza para analizar cada velocidad de recuperación dependiendo de la temperatura de deformación.

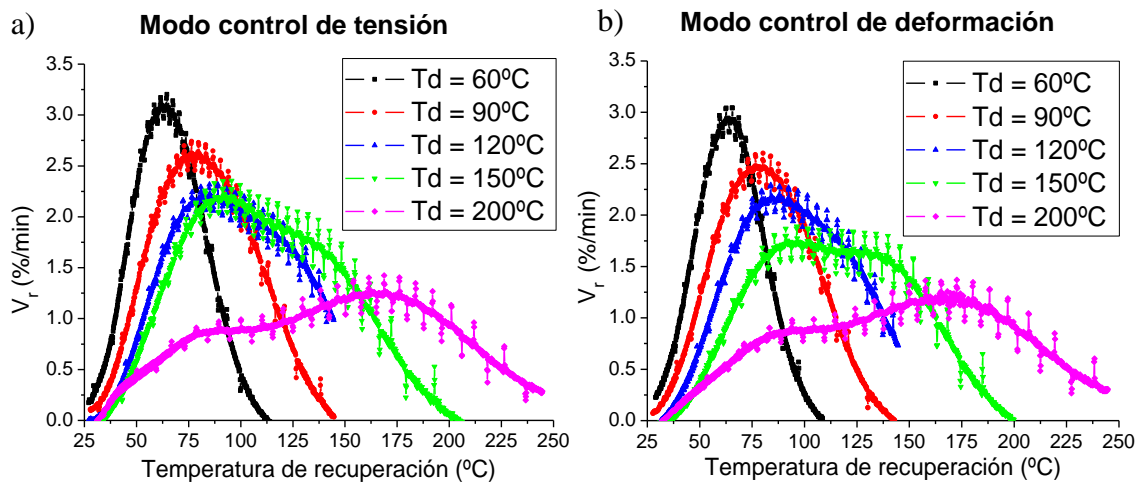


Figura 6.24. Velocidad instantánea de recuperación en función de la temperatura de recuperación para la muestra M4D05 a diferentes temperaturas de deformación (T_d) bajo (a) modo control de tensión y (b) control de la deformación en la programación del ciclo de memoria de forma.

Es importante señalar que las muestras deformadas a 60 y 150°C mostraron una cierta velocidad negativa, debida que el material se expande tras alcanzar la máxima recuperación (se incrementa la deformación, como se observa la Figura 6.22 y por tanto, se produce una caída en la recuperación, tal y como se comprueba en la Figura 6.23).

Una vez seleccionado el modo control de deformación en la programación, se observa que el máximo en la velocidad de recuperación instantánea, se desplaza con la temperatura (Figura 6.24.b), hecho indicativo de un posible efecto de memoria de temperatura. Así pues, los valores de temperatura en que se produce una máxima velocidad de recuperación se identifican como la temperatura de activación del efecto de memoria de forma (T_{sw}), y deben relacionarse con la temperatura de deformación (T_d) para obtener un material con memoria de temperatura. Sin embargo, las velocidades

presentan uno o dos máximos, dependiendo de la temperatura de deformación que se aplicó en el proceso de programación. Estos picos se distinguen mejor cuanto mayor sea la temperatura de deformación, aunque la anchura de los picos de velocidad es cada vez mayor. Así pues, es necesario realizar un análisis cuantitativo de los máximos reflejados en la velocidad de recuperación instantánea, de manera que cada curva se ajustó a dos picos gaussianos (Figura 6.25), mediante el software OriginPro 7.

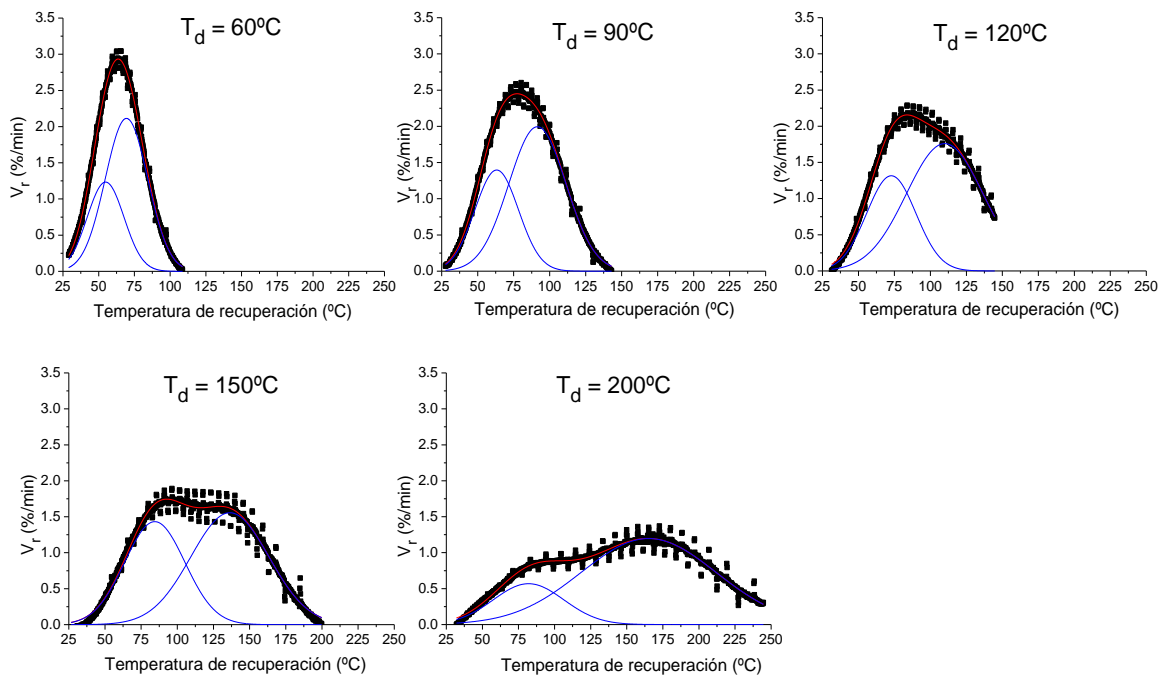


Figura 6.25. Deconvolución de la velocidad instantánea de recuperación en dos picos gaussianos, para cada temperatura de deformación (T_d) ensayada.

Al comparar las diferentes velocidades deconvolucionadas, se observa que el primer pico de la distribución a temperaturas cercanas a 60°C no varía en exceso, mientras que el máximo de la segunda distribución se desplaza de acuerdo con la temperatura de deformación, demostrando que existe un efecto de memoria de temperatura.

El primer pico de la deconvolución de la velocidad instantánea de recuperación se encuentra en el rango de la transición iónica (Figura 6.5), y a medida que varía la temperatura de deformación (desde 60 a 200°C) varía ligeramente (aproximadamente

30°C). Por tanto, este máximo se atribuye a la transición iónica denominándose *pico iónico*. Por otra parte, el segundo pico gaussiano se desplaza significativamente con la temperatura de deformación T_d , demostrando que se produce el efecto de memoria de temperatura, por tanto se denominará *pico TME*.

Ambos picos contribuyen a la función total de la velocidad de recuperación, separándose más entre ellos cuanto mayor es la temperatura de deformación, debido a que el *pico TME* se desplaza en mayor medida que el *pico iónico* al variar la temperatura de deformación. Esta separación implica que hay un amplio rango de temperaturas en que tiene lugar el efecto de memoria, aunque al aumentar la temperatura de deformación va disminuyendo el valor de la velocidad máxima de recuperación V_r . Consecuentemente, este tipo de elastómeros con memoria de forma basados en una transición iónica son materiales con una recuperación relativamente lenta.⁹³

Por otra parte, es importante señalar que el máximo valor de V_r de entre las temperaturas de deformación ensayadas, se observa a la temperatura 60°C. Sin embargo, a esta temperatura de deformación, sólo una mínima población de interacciones iónicas se activa con la temperatura volviéndose inefectivas como entrecruzamientos, obteniendo unos pobres resultados de fijación de la forma temporal. El resto de interacciones iónicas contribuye a la recuperación de la fuerza elástica y por ello, la recuperación es más rápida. Por lo tanto, una máxima velocidad de recuperación no tiene por qué corresponder a un máximo efecto de memoria de forma.

Para cuantificar el efecto de memoria de temperatura, en la Figura 6.26 se han representado las temperaturas a las cuales se produce el máximo del *pico iónico*, $T_{pico}^{iónico}$, y el máximo del *pico TME*, T_{pico}^{TME} , en función de la temperatura de deformación, T_d , para la muestra M4D05, en modo control de deformación.

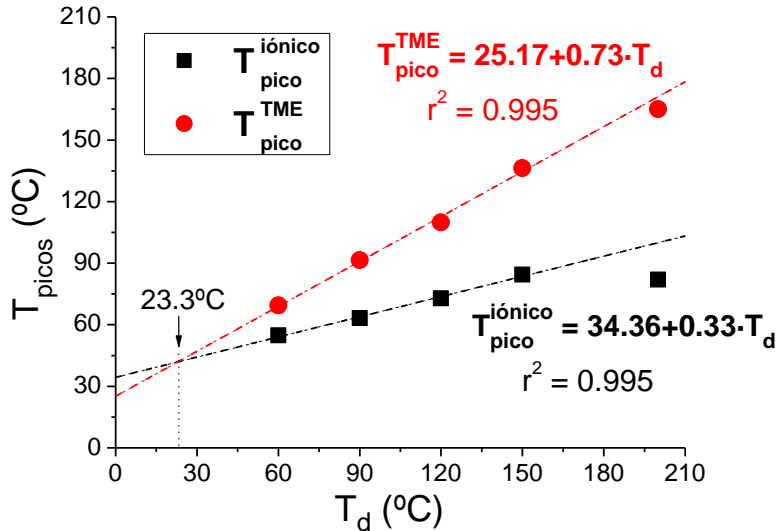


Figura 6.26. Representación de los máximos de los picos de temperatura ($T_{pico}^{iónico}$ y T_{pico}^{TME}) obtenidos a partir de la deconvolución de la velocidad instantánea de recuperación en función de la temperatura de deformación (T_d). Las líneas discontinuas son los ajustes lineales de los cuatro primeros valores (a $T_d = 60, 90, 120, 150^\circ\text{C}$) para los máximos de los picos cuyos resultados se muestran en la gráfica.

A partir de los datos obtenidos de los picos gaussianos, se realizaron dos ajustes lineales para los cuatro primeros valores de temperatura de deformación en cada pico, obteniendo unos buenos valores de correlación ($r^2 = 0.995$). La pendiente de los ajustes lineales muestra que la variación para T_{pico}^{TME} es mayor que el doble de la variación de $T_{pico}^{iónico}$ cuando aumenta la temperatura de deformación. Esto significa que el segundo pico, caracterizado por T_{pico}^{TME} , tiene una influencia más acusada en el efecto de memoria que las reorganizaciones iónicas. Así pues, el *pico TME* representa los EMUs que se ven envueltos en el efecto de memoria de temperatura, cuando se incrementa la temperatura de deformación.

El punto en el que cruzan ambos ajustes lineales en la Figura 6.26 se produce a la temperatura de deformación de 23.3°C , que corresponde aproximadamente con el principio de la transición iónica de la muestra (Figura 6.5). En este punto, teóricamente ambas contribuciones (el *pico iónico* y el *pico TME*) serían idénticas y sumarían un máximo valor en V_r . Sin embargo, a esta temperatura no hay ningún efecto de memoria,

puesto que no existen EMUs o poblaciones iónicas que puedan activarse para fijar una forma temporal a temperaturas inferiores a la transición iónica, por lo que no hay recuperación posible.

Por último, la forma deformada a 200°C muestra la separación de picos más ancha en la Figura 6.25. Para $T_d = 200^\circ\text{C}$ en la Figura 6.26, aunque el valor de T_{pico}^{TME} está muy cercano a la tendencia lineal, $T_{pico}^{iónico}$ se desvía del comportamiento lineal. Es importante recordar que a esta temperatura se producen entrecruzamientos permanentes adicionales durante el proceso de programación y recuperación, al existir degradación térmica en el caucho XNBR, por tanto, las interacciones iónicas no pueden agregarse como lo hacen a temperaturas de deformación inferiores. Es decir, debido a la formación de nuevos puntos de anclaje, se reduce la movilidad de las cadenas elastoméricas, hecho que afecta al *pico iónico*.

6.5. Conclusiones

En este capítulo se han desarrollado, caracterizado y optimizado nuevos elastómeros con memoria de forma que combinan interacciones iónicas y covalentes en una misma matriz elastomérica. El comportamiento de ambas interacciones con la temperatura es el factor clave para entender los mecanismos responsables del efecto de memoria de forma en estos elastómeros.

Por primera vez se utiliza la transición iónica como la única transición térmica reversible responsable del efecto de memoria de forma en elastómeros. Así pues, gran parte de las interacciones iónicas son inefectivas cuando una muestra se deforma a alta temperatura en un ciclo de memoria de forma. Por encima de la transición iónica, las cadenas elastoméricas antes atrapadas aumentan su movilidad y la dinámica de la red, gobernada por el mecanismo de “ion-hopping”, se acelera. De este modo, las interacciones iónicas pueden adoptar *nuevas posiciones* en la red deformada, mientras que los enlaces covalentes permanecen siempre en las mismas posiciones de las cadenas como puntos de unión de las mismas.

Posteriormente, cuando la muestra deformada se enfría, las interacciones vuelven a ser efectivas en sus *nuevas posiciones*, debido a que las cadenas poliméricas alrededor de los grupos iónicos se inmovilizan y la dinámica del “ion-hopping” es muy lenta. En este punto, estas interacciones iónicas deben equilibrar la fuerza elástica debida, principalmente, a la presencia de los entrecruzamientos covalentes en el estado deformado, para obtener una forma temporal estable.

Finalmente, se obtiene la recuperación de la forma original simplemente al calentar la muestra. Las interacciones iónicas vuelven a ser inefectivas, mientras que la fuerza elástica de los enlaces permanentes tiende a recuperar la forma original obtenida inicialmente en el proceso de vulcanización. Por lo tanto, el efecto de memoria de forma

se basa en la estimulación térmica de las interacciones iónicas, que pueden ser definidas como poblaciones iónicas efectivas o inefectivas, dependiendo de la temperatura.

Los mejores resultados de memoria de forma se han obtenido en el sistema mixto M4D05, con valores de fijeza y recuperación por encima del 80% y 95%, respectivamente, aunque también se han alcanzado valores óptimos en otras muestras con pequeñas variaciones en la proporción de peróxido.

Por otra parte, se ha optimizado el ciclo de memoria de forma de referencia siguiendo el modo control de tensión, en base a las siguientes condiciones experimentales iniciales: temperatura de deformación y recuperación de 150°C, velocidad de calentamiento/enfriamiento de 5°C/min y deformación del 50% de la longitud inicial de la muestra. Mientras que la variación en la velocidad de calentamiento/enfriamiento y el porcentaje de deformación no parecen afectar significativamente a los resultados de memoria de forma, la temperatura de deformación tiene una gran influencia en el efecto de memoria de forma, ya que es el factor que activa los mecanismos responsables para la fijación de la forma temporal.

Las poblaciones iónicas se correlacionan con las unidades elementales de memoria (EMUs) definidas por Xie,⁹¹ que poseen sus propias temperaturas de transición y se van activando a medida que se calienta el material. En este sentido, se estimularon diferentes poblaciones iónicas mediante una recuperación por múltiples pasos en un ciclo de memoria de forma. Así, a partir de los resultados obtenidos en la recuperación instantánea, se estableció un marco teórico para explicar los mecanismos involucrados en el efecto de memoria de forma de los elastómeros iónicos, diferenciando este efecto de recuperación por pasos con un posible efecto de memoria de forma múltiple, en el que se necesitan diferentes transiciones térmicas discretas.

La anchura de la transición iónica en combinación con los buenos resultados de memoria de forma a diferentes temperaturas de deformación, permite desarrollar el efecto de memoria de temperatura (TME) en este tipo de elastómeros con memoria de forma. El TME se investigó a partir de la velocidad de recuperación instantánea en función de la temperatura, con una recuperación con tensión libre ($\sigma \approx 0$) y dos modos de programación (modo control de tensión y modo control de deformación), mostrando comportamientos muy similares.

Como resultado, se demostró que el elastómero mixto M4D05 presenta TME, puesto que la velocidad de recuperación instantánea depende de la temperatura de deformación en el proceso de programación. Esta velocidad instantánea revela dos máximos, que se relacionan con la transición iónica y el TME, respectivamente. El valor máximo del *pico TME* mostró una clara correlación con la temperatura de deformación, lo que demuestra que se puede estimular un efecto de memoria de forma a diferentes temperaturas de deformación, sin realizar ninguna variación química en el material.

Todos estos resultados mencionados confirman la versatilidad de estos cauchos como materiales inteligentes. Se ha demostrado el efecto de memoria de forma y de temperatura con diferentes condiciones experimentales y utilizando un caucho comercial sin necesidad de ninguna modificación química en la matriz, simplemente añadiendo diferentes ingredientes a la formulación y siguiendo el procesado típico de la tecnología de los cauchos. De manera análoga, se pueden desarrollar otros sistemas poliméricos basados en una transición iónica con efecto de memoria de forma, obteniendo elastómeros inteligentes con propiedades a medida. En particular, se pueden incluir variaciones en la estructura de red, como otros tipos de sistemas de vulcanización de las muestras, otras matrices iónicas o la inclusión de diferentes cargas reforzantes que mejoraran, no sólo las propiedades mecánicas finales, sino también el

control de la respuesta de memoria de forma. Algunas de estas nuevas líneas de investigación se describen someramente en el siguiente capítulo de conclusiones generales y trabajos futuros.

Igualmente, estos elastómeros fácilmente preparados y libres de disolventes preservan su naturaleza elástica tanto en la forma temporal como en la original, generando muestras flexibles. Además, los sistemas mixtos presentan propiedades mecánicas excelentes debido a la actuación de los nano-dominios iónicos como puntos reforzantes a alta temperatura, e incluso son materiales potencialmente reciclables a bajos contenidos de peróxido, gracias al comportamiento dinámico de las interacciones iónicas a alta temperatura.

6.6. Bibliografía

1. Lendlein, A., *Shape-Memory Polymers*. Advances in Polymer Science: 2010; Vol. 226.
2. Liu, C.; Qin, H.; Mather, P. T., *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17* (16), 1543-1558.
3. Mather, P. T.; Luo, X.; Rousseau, I. A., *Annual Review of Materials Research* **2009**, *39*, 445-471.
4. Wei, Z. G.; Sandström, R.; Miyazaki, S., *Journal of Materials Science* **1998**, *33*, 3743-3762.
5. Lendlein, A.; Kelch, S., *Angewandte Chemie - International Edition* **2002**, *41*, 2034-2057.
6. Leng, J.; Lan, X.; Liu, Y.; Du, S., *Progress in Materials Science* **2011**, *56* (7), 1077-1135.
7. Buckley, P. R.; McKinley, G. H.; Wilson, T. S.; Small Iv, W.; Benett, W. J.; Beringer, J. P.; McElfresh, M. W.; Maitland, D. J., *IEEE Transactions on Biomedical Engineering* **2006**, *53* (10), 2075-2083.
8. Schmidt, A. M., *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27* (14), 1168-1172.
9. Liu, Y.; Lv, H.; Lan, X.; Leng, J.; Du, S., *Composites Science and Technology* **2009**, *69* (13), 2064-2068.
10. Huang, W. M.; Yang, B.; An, L.; Li, C.; Chan, Y. S., *Applied Physics Letters* **2005**, *86*, 114105.
11. Lv, H.; Leng, J.; Liu, Y.; Du, S., *Advanced Engineering Materials* **2008**, *10* (6), 592-595.
12. Han, X. J.; Dong, Z. Q.; Fan, M. M.; Liu, Y.; Li, J. H.; Wang, Y. F.; Yuan, Q. J.; Li, B. J.; Zhang, S., *Macromolecular Rapid Communications* **2012**, *33* (12), 1055-1060.
13. Lendlein, A.; Jiang, H.; Jünger, O.; Langer, R., *Nature* **2005**, *434* (7035), 879-882.
14. Behl, M.; Lendlein, A., *Soft Matter* **2007**, *3* (1), 58-67.
15. Otsuka, K.; Wayman, C. M., *Shape memory materials*. Cambridge University Press: Cambridge, UK, 1998.
16. Lendlein, A.; Langer, R., *Science* **2002**, *296*, 1673-1676.
17. Buehler, W. J.; Gilfrich, J. V.; Weiley, K. C., *Journal of Applied Physics* **1963**, *34*, 1475-1477.

18. Duerig, T. W., *Engineering Aspects of Shape Memory Alloys*. Butterworth-Heinemann: Londres, 1990.
19. Hornbogen, E., *Advanced Engineering Materials* **2006**, 8 (1-2), 101-106.
20. Li, J.; Viveros, J. A.; Wrue, M. H.; Anthamatten, M., *Advanced Materials* **2007**, 19, 2851-2855.
21. Ware, T.; Hearon, K.; Lonnecker, A.; Wooley, K. L.; Maitland, D. J., *Macromolecules* **2012**, 45 (2), 1062–1069.
22. Rousseau, I. A., *Polymer Engineering and Science* **2008**, 48 (11), 2075-2089.
23. Ratna, D.; Karger-Kocsis, J., *J. Mater. Sci* **2008**, 43, 254-269.
24. Charlesby, A., *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1952**, 215 (1121), 187-214.
25. Charlesby, A., *Atomic Radiation and Polymers*. Pergamon Press: 1960; Vol. Oxford.
26. Kumar, S.; Pandya, M. V., *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, 64 (5), 823-829.
27. Li, F.; Zhu, W.; Zhang, X.; Zhao, C.; Xu, M., *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 71 (7), 1063-1070.
28. Skákalová, V.; Lukeš, V.; Breza, M., *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, 198 (10), 3161-3172.
29. Kagami, Y.; Gong, J. P.; Osada, Y., *Macromolecular Rapid Communications* **1996**, 17 (8), 539-543.
30. Reyntjens, W. G.; Du Prez, F. E.; Goethals, E. J., *Macromolecular Rapid Communications* **1999**, 20 (5), 251-255.
31. Beloshenko, V. A.; Beygelzimer, Y. E.; Borzenko, A. P.; Varyukhin, V. N., *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2002**, 33 (7), 1001-1006.
32. Beloshenko, V. A.; Beigelzimer, Y. E.; Borzenko, A. P.; Varyukhin, V. N., *Mechanics of Composite Materials* **2003**, 39, 255-264.
33. Altheld, A.; Feng, Y.; Kelch, S.; Lendlein, A., *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44 (8), 1188-1192.
34. Lin, J. R.; Chen, L. W., *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 73 (7), 1305-1319.
35. Chen, W.; Zhu, C.; Gu, X., *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 84 (8), 1504-1512.
36. Buckley, C. P.; Prisacariu, C.; Caraculacu, A., *Polymer* **2007**, 48 (5), 1388-1396.

37. Xu, J.; Shi, W.; Pang, W., *Polymer* **2006**, 47 (1), 457-465.
38. Li, F.; Chen, Y.; Zhu, W.; Zhang, X.; Xu, M., *Polymer* **1998**, 39 (26), 6929-6934.
39. Rousseau, I. A.; Mather, P. T., *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125, 15300-15301.
40. Lin, J. R.; Chen, L. W., *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, 69 (8), 1563-1574.
41. Lin, J. R.; Chen, L. W., *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, 69 (8), 1575-1586.
42. Ohki, T.; Ni, Q. Q.; Ohsako, N.; Iwamoto, M., *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2004**, 35 (9), 1065-1073.
43. Jeong, H.; Song, J.; Lee, S.; Kim, B., *Journal of Materials Science* **2001**, 36 (22), 5457-5463.
44. Jeong, H.; Ahn, B. K.; Kim, B. K., *European Polymer Journal* **2001**, 37 (11), 2245-2252.
45. Jeon, H. G.; Mather, P. T.; Haddad, T. S., *Polymer International* **2000**, 49 (5), 453-457.
46. Min, C.; Cui, W.; Bei, J.; Wang, S., *Polymers for Advanced Technologies* **2005**, 16 (8), 608-615.
47. Chun, B. C.; Cho, T. K.; Chung, Y.-C., *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 103 (3), 1435-1441.
48. Kim, B. K.; Lee, S. Y.; Chu, M., *Polymer* **1996**, 37 (26), 5781-5793.
49. Li, F.; Zhang, X.; Hou, J.; Xu, M.; Luo, X.; Ma, D.; Kim, B. K., *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, 64 (8), 1511-1516.
50. Lee, B. S.; Chun, B. C.; Chung, Y.-C.; Sul, K. I.; Cho, J. W., *Macromolecules* **2001**, 34 (18), 6431-6437.
51. Cho, J. W.; Jung, Y. C.; Chung, Y.; Chun, B., *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 93 (5), 2410-2415.
52. Koerner, H.; Price, G.; Pearce, N. A.; Alexander, M.; Vaia, R. A., *Nature Materials* **2004**, 3 (2), 115-120.
53. Peponi, L.; Navarro-Baena, I.; Sonseca, A.; Gimenez, E.; Marcos-Fernandez, A.; Kenny, J. M., *European Polymer Journal* **2013**, 49 (4), 893-903.
54. Luo, X.; Zhang, X.; Wang, M.; Ma, D.; Xu, M.; Li, F., *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, 64 (12), 2433-2440.
55. Wang, M.; Zhang, L., *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **1999**, 37 (2), 101-112.

56. Sakurai, K.; Tanaka, H.; Ogawa, N.; Takahashi, T., *Journal of Macromolecular Science, Part B* **1997**, 36 (6), 703-716.
57. Caeter, P.; Goethals, E. J.; Gancheva, V.; Velichkova, R., *Polymer Bulletin* **1997**, 39 (5), 589-596.
58. Li, F.; Qi, L.; Yang, J.; Xu, M.; Luo, X.; Ma, D., *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, 75 (1), 68-77.
59. Luo, X.; Mather, P. T., *Macromolecules* **2009**, 42, 7251-7253.
60. Leng, J.; Lv, H.; Liu, Y.; Du, S., *Applied Physics Letters* **2007**, 91 (14).
61. Lan, X.; Liu, Y.; Lv, H.; Wang, X.; Leng, J.; Du, S., *Smart Materials and Structures* **2009**, 18 (2).
62. Gall, K.; Dunn, M. L.; Liu, Y.; Finch, D.; Lake, M.; Munshi, N. A., *Acta Materialia* **2002**, 50 (20), 5115-5126.
63. Ni, Q. Q.; Zhang, C. s.; Fu, Y.; Dai, G.; Kimura, T., *Composite Structures* **2007**, 81 (2), 176-184.
64. Sahoo, N. G.; Jung, Y. C.; Yoo, H. J.; Cho, J. W., *Composites Science and Technology* **2007**, 67 (9), 1920-1929.
65. Fonseca, M. A.; Abreu, B.; Gonçalves, F. A. M. M.; Ferreira, A. G. M.; Moreira, R. A. S.; Oliveira, M. S. A., *Composite Structures* **2013**, 99, 105-111.
66. Xie, T., *Nature* **2010**, 464 (11 March 2010), 267-270.
67. Chung, T.; Romo-Uribe, A.; Mather, P. T., *Macromolecules* **2008**, 41, 184-192.
68. Sun, L.; Huang, W. M., *Soft Matter* **2010**, 6, 4403-4406.
69. Behl, M.; Razzaq, M. Y.; Lendlein, A., *Advanced Materials* **2010**, 22, 3388-3410.
70. Leng, J.; Lu, H.; Liu, Y.; Huang, W. M.; Du, S., *MRS Bulletin* **2009**, 34 (11), 848-855.
71. Hu, J., *Shape memory polymers and textiles*. Cambridge, England, 2007.
72. Leng, J.; Du, S., *Shape Memory Polymers and Multifunctional Composites*. USA, 2010.
73. Yakacki, C. M.; Shandas, R.; Lanning, C.; Rech, B.; Eckstein, A.; Gall, K., *Biomaterials* **2007**, 28 (14), 2255-2263.
74. Kim, B. K.; Lee, S. Y.; Lee, J. S.; Baek, S. H.; Choi, Y. J.; Lee, J. O.; Xu, M., *Polymer* **1998**, 39 (13), 2803-2808.
75. Zhu, Y.; Hu, J.; Yeung, K.-W.; Choi, K.-F.; Liu, Y.; Liem, H., *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, 103 (1), 545-556.

76. Zhu, Y.; Hu, J.; Choi, K.-F.; Yeung, K.-W.; Meng, Q.; Chen, S., *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *107*, 599-609.
77. Zhu, Y.; Hu, J.; Choi, K.-F.; Meng, Q.; Chen, S.; Yeung, K.-W., *Polymers for Advanced Technologies* **2008**, *19* (4), 328-333.
78. Han, S.; Gu, B. H.; Nam, K. H.; Im, S. J.; Kim, S. C.; Im, S. S., *Polymer* **2007**, *48*, 1830-1834.
79. Lee, C. I.; Hwang, S. Y.; Yoo, E. S.; Im, S. S., *Polymer Degradation and Stability* **2011**, *96*, 190-196.
80. Weiss, R. A.; Izzo, E.; Mandelbaum, S., *Macromolecules* **2008**, *41*, 2978-2980.
81. Dong, J.; Weiss, R. A., *Macromolecules* **2011**, *44*, 8871-8879.
82. Eisenberg, A., *Macromolecules* **1970**, *3* (2), 147-154.
83. Eisenberg, A.; Hird, B.; Moore, R. B., *Macromolecules* **1990**, *23*, 4098-4107.
84. Ibarra, L.; Alzorriz, M., *Journal of Applied Polymer Science* **2007**, *103* (3), 1894-1899.
85. Wojtecki, R. J.; Meador, M. A.; Rowan, S. J., *Nature Materials* **2010**, *10*, 14-27.
86. Vanhoorne, P.; Register, R. A., *Macromolecules* **1996**, *29*, 598-604.
87. Mora-Barrantes, I.; Malmierca, M. A.; Valentin, J. L.; Rodriguez, A.; Ibarra, L., *Soft Matter* **2012**, *8*, 5201-5213.
88. Mora-Barrantes, I.; Malmierca, M. A.; Ibarra, L.; Rodríguez, A.; Valentín, J. L., *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **2012**, *7-8*, 47-50.
89. Royo, J., *Manual de Tecnología del Caucho*. 2º ed.; Consorcio Nacional de Industriales del Caucho: 1989.
90. Mullins, L., *Rubber chemistry and technology* **1969** *42* 339 -362
91. Xie, T., *Polymer* **2011**, *52*, 4985-5000.
92. Behl, M.; Ridder, U.; Feng, Y.; Kelch, S.; Lendlein, A., *Soft Matter* **2009**, *5*, 676-684.
93. Xie, T.; Page, K. A.; Eastman, S. A., *Advanced Functional Materials* **2011**, *21*, 2057-2066.
94. Zotzmann, J.; Behl, M.; Hofmann, D.; Lendlein, A., *Advanced Materials* **2010**, *22* (31), 3424-3429.
95. Behl, M.; Lendlein, A., *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20*, 3335-3345.
96. Luo, X.; Mather, P. T., *Advanced Functional Materials* **2010**, *20* (16), 2649-2656.

97. Hu, J.; Zhu, Y.; Huang, H.; Lu, J., *Progress in Polymer Science* **2012**, *37*, 1720-1763.
98. Zhao, Q.; Behl, M.; Lendlein, A., *Soft Matter* **2013**, *Advance article*.
99. Kratz, K.; Voigt, U.; Lendlein, A., *Advanced Functional Materials* **2012**, *22*, 3057-3065.
100. Kratz, K.; Madbouly, S. A.; Wagermaier, W.; Lendlein, A., *Advanced Materials* **2011**, *23*, 4058-4062.
101. Wagermaier, W.; Kratz, K.; Heuchel, M.; Lendlein, A., *Advances in Polymer Sciences* **2010**, *226*, 97-145.
102. Miaudet, P.; Derré, A.; Maugey, M.; Zakri, C.; Piccione, P. M.; Inoubli, R.; Poulin, P., *Science* **2007**, *318*, 1294-1296.
103. Miyamoto, Y.; Fukao, K.; Yamao, H.; Sekimoto, K., *Physical Review Letters* **2002**, *88* (22), 225504
104. Li, J.; Xie, T., *Macromolecules* **2011**, *44*, 175-180.

7.

**CONCLUSIONS AND
FUTURE OUTLOOK**

7.1 Presentation

This last chapter summarizes the main conclusions obtained in the dissertation about “Shape memory ionic elastomers. Structure, dynamics and properties”.

Finally, some new developments and modifications in this field will be proposed as future work, showing different early results in some of the cases.

7.2 Conclusions

New shape memory elastomers have been developed by forming additional covalent cross-links in ionic elastomers, i.e. the so-named mixed elastomers. Particularly, a commercial carboxylated nitrile rubber (XNBR) was vulcanized with magnesium oxide (MgO), providing thermo-reversible ionic interactions which tend to form ionic aggregates, and dycumil peroxide (DCP), which is able to form thermo-stable covalent cross-links.

This work shows, for the first time, that ionic transition can be used as switching thermal transition responsible for the shape memory effect in elastomers. Therefore, in the studied samples, ionic interactions fix the temporal shape due to their behavior as dynamic anchor points and their thermo-lability, whereas covalent bonds were incorporated to stabilize and “memorize” the original shape.

Nevertheless, in order to understand the complex structure and dynamics of these mixed materials it has been necessary a previous study of their individual components, i.e. ionic and covalent systems, respectively.

Initially, XNBR matrix was vulcanized with dycumil peroxide (DCP), creating C-C cross-links between elastomer chains with thermo-stable behavior (**Chapter 3**).

The network structure and chain dynamics of these covalent systems were studied by ^1H solid-state multiple quantum nuclear magnetic resonance (MQ-NMR)

experiments in combination with rheological measurements. The results show that a higher DCP proportion reduces the mobility of polymer chains, obtaining a higher cross-link density and consequently, a higher order parameter in the elastic plateau (in dynamic Regimen III for polymer networks), avoiding chain reptation. In this sense, it is important to note the existence of a percolation limit, which was established between 0.5 and 1 phr of DCP. Above this peroxide proportion, a complete three dimensional polymer network is formed. Below this limit, rubber chains flow at long time scales.

Physical properties of covalent elastomers depend on cross-link density. Initially, hardness and elastic properties improve with DCP content, although they decrease at high DCP concentrations, due to the formation of inhomogeneities in network structure. The aggregation tendency of carboxylic groups grafted in XNBR backbones (due to the different polarity) is limited by the formation of covalent cross-links at higher DCP concentrations.

Secondly, the network structure and chain dynamics of ionic elastomers based on XNBR crosslinked with different content of MgO have been studied in **Chapter 4**. MgO reacts with carboxylic groups forming their correspondent carboxylate salts. These ionic interactions created during the vulcanization reaction tend to aggregate into multiplets trapping some polymer segments that show restricted mobility. If there are enough multiplets to generate a phase separation, this trapped polymer fraction can form its own thermal transition, the ionic transition.

In order to quantify and understand the evolution of these networks with the amount of MgO and temperature, new methodologies were developed by using MQ-NMR signals and by exploiting magic sandwich echo (MSE) experiments. It was necessary to distinguish between the *rigid* polymer (highly restricted) from ionic aggregates, that were characterized by a fast magnetization decay and high dipolar

couplings, and the *mobile* fraction, which comprises the elastic chains between ionic interactions with residual dipolar couplings. The NMR results were combined with other experimental techniques to explain the complex structure and dynamics of these ionic networks in different time and length scales.

The addition of MgO neutralizes the carboxylic acid moieties promoting the formation of ionic pairs and ionic aggregates until the complete neutralization is reached at the stoichiometric concentration. However, a higher MgO content (above the stoichiometric concentration) has not effect on the amount of trapped polymer segments, although it increases the network cross-link density, as it was measured by MQ-NMR experiments and Mooney-Rivlin method. These evidences are related to formation of higher number of ion-rich domains with smaller size according to the MgO content, also in agreement with the measured X-Ray diffraction patterns, where the diffraction peak attributed to ionic aggregates diminishes due to the loss of contrast between phases. Moreover, the rubber segments are more strongly attached to the ionic interactions with the MgO content, as it was measured by MQ-NMR experiments.

On the other hand, temperature has two significant effects on ionic elastomers. Firstly, the trapped polymer fraction decreases with temperature (approximately from 60% at 40°C to 25% at 160°C). Secondly, ionic interactions act as dynamic cross-links, because ionic pairs can migrate from one aggregate to another by the “ion-hopping” mechanism, which is accelerated by temperature. This allows the chain relaxation at long time-scale and high temperatures, whereas ionic aggregates act as cross-links and reinforcement points at short time-scale and low temperatures. In consequence, the ionic elastomers exhibit excellent mechanical properties at low temperatures, but they drop off at elevated temperatures limiting their possible applications. All changes in the network structure and morphology of segregated thermo-labile ionic domains due to the

higher MgO proportion have significance on the “ion-hopping” dynamics and, in consequence, on the thermoplastic behavior of these materials at elevated temperatures.

Once the individual vulcanizing systems have been deeply investigated, the effect of adding covalent cross-links to elastomeric ionomers (in the so-named mixed systems) was examined in **Chapter 5**. Initially, Mooney-Rivlin methodology was used to evaluate the effective cross-link density at room temperature, using an ammonia treatment to separate ionic and covalent contributions. The formation of covalent cross-links affects the aggregation of ionic interactions and consequently, the number of ionic interactions increases. It means that ionic associations are smaller, i.e. they contain a lower amount of ionic pairs in each aggregate, as it was concluded with the X-ray diffraction and Mooney-Rivlin measurements. Obviously, these structural changes in the ionic network of mixed systems strongly depend on the concentration of covalent cross-links.

All mixed elastomers studied in this work showed separated phase morphology with a well-defined ionic transition. Moreover, the amount of highly restricted polymer slightly increases with the DCP content and decreases with temperature, as it was determined by MSE-FID measurements in low field NMR experiments.

The variation in the network structure of mixed systems is closely related to the mechanical properties shown by these materials. Modulus at 100 and 300% of deformation and hardness of mixed systems improve with DCP content respect to the individual ionic sample, mainly due to the increment of ionic and covalent cross-link density. Additionally, there is also a small contribution from the higher polymer fraction observed with more covalent bonds.

Nevertheless, the presence of covalent cross-links on elastomeric ionomers reduces the conformational space explored by ionic multiplets during the vulcanization

process. This fact limits the ability of dynamic ionic interactions to be broken and reformed in the deformed state. Consequently, the “ion-hopping” mechanism is minimized in mixed networks and ultimate tensile properties and tear strengths are negatively affected by the presence of covalent cross-links. However, at low DCP concentrations physical properties at elevated temperature are enhanced but maintaining the recycling properties. If a complete covalent network is formed, the polymer flow is completely avoided and mixed elastomers cannot be recycled.

Finally, mixed elastomers were employed to investigate the shape memory effect (SME) in **Chapter 6**. As it has been already explained, at high temperatures (above ionic transition) ionic interactions are dynamic bonds due to the “ion-hopping” mechanism, whereas they form a “frozen” structure at low temperatures. Hence, ionic transition has been used for the first time as the reversible thermal transition in shape memory elastomers. This means that ionic interactions provide a reversible network to fix a temporal shape at low temperatures but they are not suitable to maintain a permanent shape. For that reason, covalent cross-links were included in order to stabilize the permanent shape.

SME was modulated by modifying the amount of covalent cross-links (adding higher DCP content), but remaining constant the ionic contribution (MgO proportion). It is not necessary the formation a complete covalent network to recover the permanent shape, since some ionic interactions act as also permanent bonds even above ionic transition. Additionally, it is important to remind that these smart rubbers show excellent mechanical properties because the ionic nano-domains act as reinforcing sites at room temperature, but also can be recycling at low DCP contents, due to the dynamic behavior of ionic interactions at high temperatures.

The results showed that formation of covalent cross-links in the ionic network modifies, in opposite directions, the temporal shape fixation and the original shape recovery. In temporal shape there is an equilibrium between the “elastic recovery force” from permanent bonds, that tends to recover the original shape, and the “ionic force”, based on the new positions adopted by ionic aggregates in the deformed state, that must compensate the recovery force. If a higher amount of covalent bonds forms the original shape, the “elastic recovery force” raises and the recovery ratio enhances. Consequently, the “ionic force” has to balance a higher “elastic recovery force” in the transient shape and this equilibrium is achieved at lower deformations, providing an inferior fixation ratio. The best shape memory results were achieved in sample M4D05 with fixation and recovery ratios over 80% and 95%, respectively, although small variations in DCP proportion are also suitable to obtain good shape memory values.

Furthermore, the effect of different programming parameters, such as deformation temperature, heating/cooling rates and percentage of deformation, were evaluated on the shape memory behavior. The optimization of these factors was shown in a reference shape memory cycle, where deformation and recovery temperature was 150°C, fixation temperature is 25°C, the heating / cooling rate was 5°C/min and the applied deformation was 50%.

The structural mechanisms involved in a shape memory cycle were evaluated in terms of the activation of ionic populations depending on the temperature. The ionic populations are considered as “elemental memory units” (EMUs) with their own transition temperature (T_{trans}). EMUs with T_{trans} below the applied temperature are activated and are able to fix temporal shape after programming steps. Consequently, deformation temperature is the main parameter that establishes the fixation ratio. The different activation of EMUs was demonstrated by a shape memory cycle with a

recovery by multiple steps, where it was shown different transient recovery shapes by applying diverse recovery temperatures.

Finally, mixed elastomers with shape memory effect also showed temperature memory effect (TME) caused by the broadness of the ionic transition that acts as switching transition in these materials. Temperature memory effect (TME) refers to the capability of a polymer to memorize temperatures during the programming process in the shape memory cycle. The practical benefit of the temperature memory effect lies in that, with the same polymer, it allows the tuning of stress or strain recovery in a shape memory cycle within a wide range of temperatures. In this case, TME was evaluated with a stress-free recovery condition, analyzing the stress and strain control modes in shape memory programming, showing very similar behaviors.

As a result, TME was demonstrated by the variation of the instantaneous recovery speed depending on initial deformation temperature in programming. The instantaneous recovery speeds showed two maxima, which were related to the ionic transition and the TME effect, respectively. These peaks showed a clear correlation between TME peak and deformation temperature, exhibiting a shape memory response at different deformation temperatures, without any chemical variation in the materials.

All shape memory results confirm the versatility of these smart rubbers without using polymer synthesis. Ionic elastomers have been modified just by the inclusion of covalent bonds in an easily solvent-free methodology, just adding different ingredients to a commercial matrix and following the typical processing methods in rubber technology. These shape memory elastomers preserve their elastic nature in temporal and permanent shapes providing flexible samples. In addition, these materials allow the control of network structure for tuning mechanical properties, showing a shape memory response in a wide range of temperatures.

Main conclusions:

- C-C bonds were formed by the vulcanization of XNBR with different DCP proportions by a radical pathway.
- The amount of cross-links increases with the DCP concentration. The formation of a complete network (at the percolation limit), inhibits the longitudinal reptation of polymer chains.
- C-C cross-links are bonds with thermo-stable behavior. However, at low proportions of DCP, carboxylic groups can be associated by weak interactions, slightly reducing the mobility of adjacent polymer chains, which depends on temperature. This aggregation is affected by the presence of cross-links.
- Mechanical properties depend on the network structure formed during vulcanization. Physical properties pass through a maximum depending on the cross-link density. They drop off at high DCP proportions, due to the presence of inhomogeneities in the network.
- The reaction of MgO with carboxylic groups (-COOH) grafted in the XNBR matrix generates the correspondent neutralized carboxilate salts, producing ionic pairs between polymer chains.
- Ionic pairs tend to aggregate into multiplets and ionic clusters in a hierarchical structure, where ionic interactions restrict the mobility of adjacent polymer segments along a persistence length.
- If there are enough ionic interactions, trapped polymer fraction can generate a separated phase morphology, showing its own thermal transition (denominated as ionic transition), which is related to the high restricted mobility of this trapped polymer.

- The addition of MgO until the complete neutralization of carboxylic groups in the XNBR matrix provides more and larger ionic interactions. However, above stoichiometric concentration, a higher amount of ionic interactions but with a smaller size (the aggregation number decreases) is formed.
- Ionic interactions are dynamic bonds and ionic pairs can migrate from one aggregate to another by the “ion-hopping” mechanism, which is accelerated by temperature.
- The behavior of ionic interactions depends on the observed time-scale and applied temperature. Ionic nano-domains act as cross-links and reinforcing points at low temperatures and short time-scales. Hence, ionic elastomers exhibit excellent mechanical properties at room temperature, improving the properties showed by the covalent counterparts (without reinforcing fillers). On the contrary, at high temperatures and long time-scales, ionic interactions are dynamic, allowing chain reptation and showing poor properties.
- The inclusion of covalent interactions (in the so-called mixed elastomers) affects to the structure, dynamics and properties of ionic networks.
- Formation of covalent cross-links limits the aggregation trend of ionic pairs obtaining more and smaller ionic interactions.
- Dynamics of mixed elastomers is also modified by the amount of DCP. Covalent bonds reduce the conformational space explored by ionic aggregates and minimize the possible migration of ionic pairs from one aggregate to another. Therefore, flow dynamics is diminished with higher DCP content, although elastic properties at high temperature are enhanced in comparison with the individual vulcanizing ionic elastomer.

- Mechanical properties at room temperature are influenced by the amount of DCP added to the ionic elastomers. Improved modulus and hardness are obtained with higher DCP content, because there is higher cross-link density and higher trapped polymer fraction. However, tensile strength and elongation at break drop off, since the formation of covalent bonds affects to the “ion-hopping” mechanism.
- Mixed elastomers have been used to develop shape memory elastomers with ionic transition as switching thermal transition.
- Ionic interactions are responsible for fixing and maintaining the temporal shape, whereas covalent cross-links are responsible for setting and recovering the original shape. Different amounts of DCP were investigated to control the shape memory effect.
- The best shape memory results were found in sample M4D05, with fixation and recovery ratios over 80% and 95%, respectively, although small variations in DCP proportion are also suitable to obtain good shape memory values.
- The optimization of a shape memory cycle was also investigated. The best experimental procedure setting used was 150°C as deformation and recovery temperature, 25°C as fixation temperature, 5°C/min as the heating / cooling rate and 50% of applied deformation.
- The molecular mechanisms involved in a shape memory cycle were based on ionic populations or “elemental memory units” (EMUs) activated by temperature, participating on the temporal shape fixation or, in the case of EMUs not activated, tending to recover the original shape. This was experimentally demonstrated by a cycle with a recovery by multiple steps.

- These materials with a wide thermal transition showed a temperature memory effect as it was demonstrated by different experimental conditions. This means that they exhibit a shape memory effect at different deformation temperatures without any requirement of chemical modification in the polymer matrix.

7.3 Future work

According to the results and conclusions showed in this manuscript, it can be identified additional approaches to design and produce enhanced shape memory elastomers. Among them, it is possible the development of new shape memory ionic polymers with the ionic transition as the reversible transition of this effect, the application of different vulcanization systems or the inclusion of reinforcing fillers.

In this section, some of these further investigations are slightly explained, showing some of the early results that will be exploited in advance publications.

7.3.1. Modification of vulcanization systems

A commercial carboxylate nitrile rubber (XNBR) has been used during this entire PhD thesis. This elastomer has carboxylic groups grafted in polymer backbone, that constitute the ionic groups able to react with a metallic cation, providing ionic interactions. To begin with, properties of ionic interactions can be tuned by changing the metallic cation. On the other hand, the rubbery matrix can be vulcanized by different conventional systems, for instance, by peroxides or by sulphur / accelerates, due to the presence of double bonds in its backbone. Additionally, coordination cross-links could be formed by exploiting the reactivity of acrylonitrile moieties. Accordingly, any variation of the vulcanization system affects to the network structure, dynamics, mechanical properties and in consequence, shape memory properties of this elastomer.

7.3.1.1. Ionic interactions: variation of metallic cation

Different metallic cations can be employed, instead of MgO, to obtain ionic interactions in the XNBR matrix. For instance, CaO has been used as well to obtain ionic and mixed elastomers^{1,2,3,4} and additionally, to develop shape memory elastomers.

The ionic strength is softer for Ca^{2+} than in the case of the Mg^{2+} since the ion Ca^{2+} (99 Å) has a larger ionic radius than Mg^{2+} (65-72 Å),^{5,6} although other factors as the geometry of the ionic union play a crucial role in determining the strengths of ionic bonds between different cations with carboxylic acid groups.⁷

The ionic strength using CaO instead of MgO can be observed by the elastic torque curves at different temperatures of two ionic samples, one obtained by vulcanization XNBR with 5.75 phr of CaO (sample CaO575) and other with 4 phr of MgO (MgO4), and two mixed samples with 0.5 phr of DCP included to the ionic networks (samples C575D05 and M4D05) showed in Figure 7.1. The amount of 5.75 phr of CaO is the same cation concentration as 4 phr MgO.

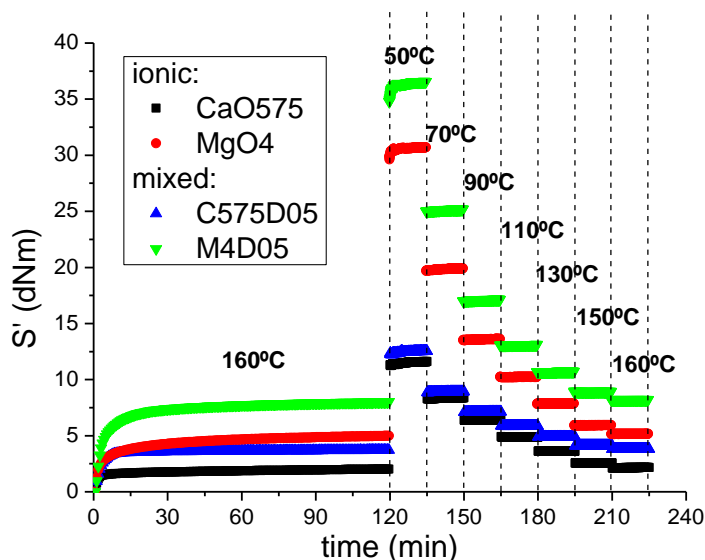


Figure 7.1 Variation of the elastic component of torque obtained from the RPA at 6.98 % deformation, 1.667 Hz and variable temperatures. The samples are two ionic networks and two mixed networks with different metallic cations. The first step at 160 °C during 120 min corresponds to the vulcanization process for different samples.

Ionic and mixed samples obtained by the reaction with CaO show a lower elastic torque than samples vulcanized by MgO, although both systems have a thermo-reversible behavior.

Consequently, it is possible to obtain a shape memory effect in ionic elastomers where the metallic oxide is the CaO. Figure 7.2 shows the shape memory results of mixed samples obtained by the vulcanization of XNBR with 6 phr of CaO and different DCP proportion.

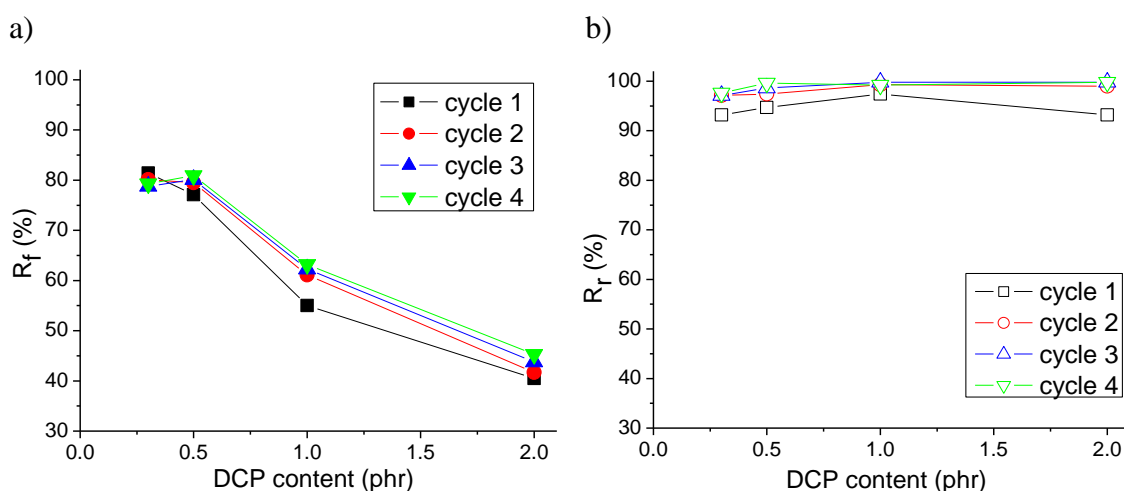


Figure 7.2. (a) Shape fixing (R_f) and (b) shape recovery (R_r) ratios of shape memory ionic elastomers with Ca^{2+} as metallic cations (with a constant proportion of 6 phr of CaO) and different amounts of DCP.

Further investigations can be explored by using other metallic cations, such as the alkaline ion Na^+ (ionic radius $\sim 102 \text{ \AA}$) or K^+ (ionic radius $\sim 138 \text{ \AA}$). The structure and composition of the ionic aggregates is different for the different cations,⁸ but they could present shape memory properties as well, in combination with added covalent cross-links.

7.3.1.2. Coordination bonds

The use of coordination bonds to obtain supplementary fixation interactions is another alternative. This is the case of the use of ZnO as the metallic oxide in the vulcanization of XNBR. On one hand, the cation Zn^{2+} can generate ionic bonds with the

ionic groups of the matrix and, on the other hand, can form coordination bonds with the acrylonitrile moieties.⁵

Shape memory mixed elastomers have been already developed in our research group with a constant proportion of zinc peroxide (ZnO_2), which provides covalent interactions, and different amounts of zinc oxide (ZnO), forming ionic and coordination bonds⁹ (data not shown).

7.3.1.3. Covalent cross-links: variation of cross-link agents

Other kind of covalent cross-links can be formed in ionic elastomers in order to develop mixed systems with shape memory effect. In this sense, the most frequently employed vulcanization system based on sulphur / accelerates can be applied to form sulphur cross-links between polymer chains.

For instance, a sample based on XNBR vulcanized with 4 pcc of MgO and a combination of sulphur donators (1/1/1 phr of MBS/TMTD/DTDM) showed the shape memory properties observed in Figure 7.3. The recovery was around 95% and fixation ratio is above 70%. These results are preliminary studies that will be optimized in future works.

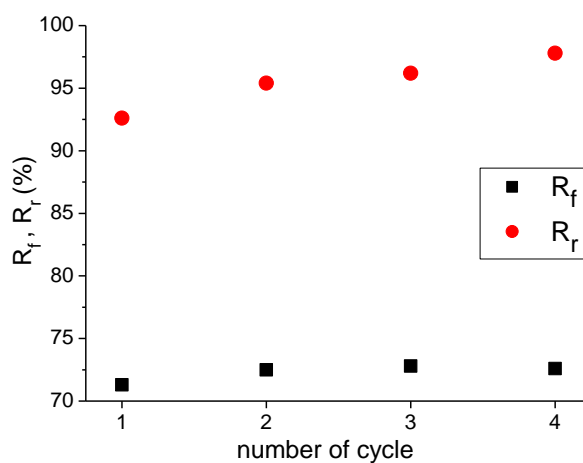


Figure 7.3. Shape memory fixation and recovery ratios in function of the shape memory cycle of a mixed sample of XNBR vulcanized by 4 phr of MgO and 1/1/1 phr of sulphur donators MBS/TMTD/DTDM.

7.3.2. Modification of the polymer matrix

The application of a commercial elastomer matrix (XNBR) that includes all the conditions to form both covalent and ionic cross-links has been the first step to develop shape memory elastomers based on ionic transition. However, it is possible to spread the same concepts in other commercial elastomers.

These new materials can be developed via modification of a polymer matrix by grafting, such as carboxylic or sulfonic groups (SO_3^-) in their structures, or directly by synthesis of new polymers that include in their structure these components.

For instance, modification, in various proportions, of the random styrene butadiene rubber (SBR) has been already prepared in our research group in order to introduce carboxylic groups in its structure and create ionic elastomers.^{10,11} This process was carried out by modification in toluene of SBR with 3-mercaptopropionic acid (MPA) and an initiator of benzoyl peroxide (BPO). Finally, the material was cross-linked with MgO and DCP, showing an ionic transition. Shape memory effect will be studied in future works.

Other possibility to be explored in this field could be the synthesis of poliurethanes that incorporate ionic groups in their structure (see Figure 7.4). This polymer could be show different thermal transitions, e.g. ionic transition, glass transitions and/or crystallization/melting transitions. The main challenge is the modulation of ionic, glass or melting transitions in order to avoid the overlapping between them. In that case, if different discrete transitions could be obtained, a triple shape memory effect would be observed.

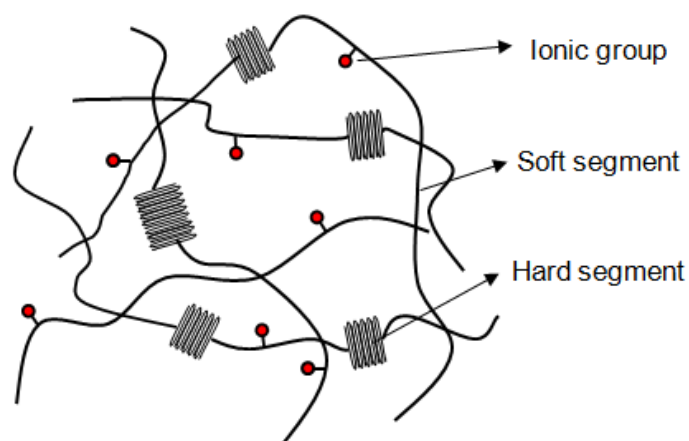


Figure 7.4. Schema of a polyurethane with ionic groups included into the backbone to develop shape memory ionic polyurethanes.

7.3.3. Inclusion of fillers

The inclusion of fillers can improve not only final mechanical properties; they also can control the shape memory response. In this sense, different fillers such as carbon black, carbon nanofibers, carbon nanotubes or graphene, can be used to improve the conductivity and the response to the thermal stimulus of these polymeric materials, polymers or elastomers.^{12,13,14}

The addition of different proportions of carbon black (CB) has been evaluated in mixed elastomers based on XNBR with 4 phr of MgO and 0.2 phr of DCP.¹⁵ The effect of the carbon black in properties depends on volume fraction.

There is a minimum content of filler, denominated percolation limit, in which the fillers form a continuous tridimensional network, increasing the compound conductivity in some orders of magnitude (Figure 7.5.a). On the one hand, the addition of carbon black increases the electric and thermal conductivity, improving the velocity of the thermal stimulus. For that reason, shape memory properties were improved (Figure 7.5.b), showing an increment of approximately 10% in the fixation ratio, but maintaining the recovery ratios on values around 95%. On the other hand, mechanical properties are enhanced by the use of reinforcing fillers.

Besides, it makes possible the use of an electric stimulus to obtain a shape memory effect.

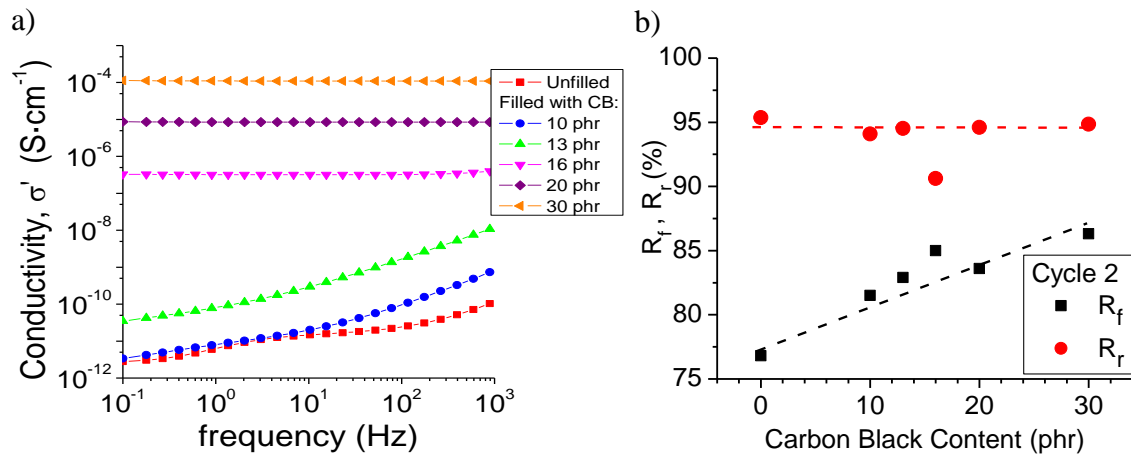


Figure 7.5. (a) Electric conductivity of a mixed elastomer with different amount of carbon black (CB). (b) Fixation and recovery ratios of the second shape memory cycle of a mixed elastomer with different carbon black content.

In conclusion, all these premature results of new and advanced shape memory materials with ionic transition as the switching thermal transition make these smart elastomers a promising field for further investigations.

7.4. References

1. Ibarra, L.; Alzorritz, M., *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 87 (5), 805-813
2. Alzórriz Bravo, M. C. Tesis doctoral: Preparación y estudio de elastómeros iónicos. Universidad Complutense de Madrid, Facultad de CC. Químicas, 2005.
3. Malmierca, M. A. Trabajo fin de máster: Formación de redes covalentes en elastómeros iónicos para la mejora de propiedades. Universidad Internacional Menéndez Pelayo - CSIC, Madrid, 2010.
4. Mora-Barrantes, I.; Malmierca, M. A.; Ibarra, L.; Rodríguez, A.; Valentín, J. L., *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **2012**, 7-8, 47-50.
5. Chang, R., *Química*. McGraw Hill: Mexico, 1992.
6. Wells, A. F., *Structural Inorganic Chemistry*. Clarendon Press: Oxford, 1984.
7. Bala, T.; Prasad, B. L. V.; Sastry, M.; Kahaly, M. U.; Waghmare, U. V., *Journal of Physical Chemistry* **2007**, 111, 6183-6190.
8. Wouters, M. E. L.; Goossens, J. G. P.; Binsbergen, F. L., *Macromolecules* **2002**, 35, 208-216.
9. Méndez-Barragán, Y. P. Trabajo fin de máster: Elastómeros entrecruzados mediante sistemas mixtos: Elastómeros con memoria de forma. Universidad Internacional Menéndez Pelayo - CSIC, Madrid, 2011.
10. Redondo, M. Trabajo fin de máster: Modificación química de cauchos convencionales para aplicaciones avanzadas. Universidad Internacional Menéndez Pelayo - CSIC, Madrid, 2012.
11. Posadas, P.; Redondo, M.; Malmierca, M. A.; Mora-Barrantes, I.; Ibarra, L.; Valentín, J. L. *Revista de Plásticos Modernos Septiembre* **2012**, 671, 95-103
12. Mora-Barrantes, I.; Ibarra, L.; Rodríguez, A.; González, L.; Valentín, J. L., *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21, 17526-17533.
13. Gunes, I. S.; Jimenez, G. A.; Jana, S. C., *Carbon* **2009**, 47 981-997.
14. Leng, J.; Lv, H.; Liu, Y.; Du, S., *Applied Physics Letters* **2007**, 91 144105-144108.
15. González-Jiménez, A. Trabajo fin de máster: Nuevos elastómeros iónicos con propiedades eléctricas y térmicas: Efecto de cargas y nanocargas en la conductividad. Universidad Internacional Menéndez Pelayo - CSIC, Madrid, 2012.

ANEXO

- PUBLICACIONES Y PATENTES -

Publicaciones

Internacionales

1. Valentín, J. L.; Posadas, P.; Fernández-Torres, A.; Malmierca, M. A.; González, L.; Saalwachter, K. "Inhomogeneities and chain dynamics in diene rubbers vulcanized with different cure systems", *Macromolecules* **2010**, *43*, 4210-4222.
2. Mora-Barrantes, I.; Malmierca, M. A.; Valentín, J. L.; Rodríguez, A.; Ibarra, L. "Effect of covalent cross-links on the network structure of thermo-reversible ionic elastomers", *Soft Matter* **2012**, *8*, 5201-5213.
3. Mora-Barrantes, I.; Malmierca, M. A.; Ibarra, L.; Rodríguez, A.; Valentín, J. L. "Improving high temperatures performance of ionic elastomers", *Kautschuk Gummi Kunststoffe* **2012**, *7-8*, 47-50.
4. Gonzalez-Jimenez, A.; Malmierca, M. A.; Posadas, P.; Mora-Barrantes, I.; Marcos-Fernandez, A.; Rodriguez, A.; Valentin, J. L. "Evolution of elastomers network structures during the vulcanization process as investigated by 1H low-field multiple-quantum NMR", *Constitutive Models for Rubber VIII - Proceedings of the 8th European Conference on Constitutive Models for Rubbers, ECCMR 2013*, pp. 559-562.
5. Malmierca, M. A.; Mora-Barrantes, I.; Posadas, P.; Gonzalez-Jimenez, A.; Rodriguez, A.; Ibarra, L. M.; Valentin, J. L. "Development of ionic elastomers with shape memory effect" *Constitutive Models for Rubber VIII - Proceedings of the 8th European Conference on Constitutive Models for Rubbers, ECCMR 2013*, pp. 689-692.
6. Posadas, P.; Alonso-Malmierca, M.; Mora-Barrantes, I.; Ibarra, L. M.; Lopez-Valentin, J. "Chemical modification of conventional rubbers for advanced applications", *Constitutive Models for Rubber VIII - Proceedings of the 8th European Conference on Constitutive Models for Rubbers, ECCMR 2013*, pp. 569-575.

Nacionales

1. Malmierca, M. A.; Mora-Barrantes, I.; Posadas, P.; González-Jiménez, A.; Valentín, J. L. "Tire technology expo 2012 ", *Revista de Plásticos Modernos Septiembre 2012*, 671, 86-90.
2. Posadas, P.; Redondo, M.; Malmierca, M. A.; Mora-Barrantes, I.; Ibarra, L.; Valentín, J. L. "Modificación química de elastómeros diénicos", *Revista de Plásticos Modernos Septiembre 2012*, 671, 95-103.
3. Malmierca, M. A., Mora-Barrantes, I. ; Posadas, P.; González-Jiménez, A.; Marcos-Fernández, A.; Rodríguez, A.; Ibarra, L.; Valentín, J. L. "Polímeros con memoria de forma: un nuevo horizonte para los elastómeros", *Revista de Plásticos Modernos Septiembre 2012*, 671, 104-111.

Próximas publicaciones

1. Malmierca, M. A.; González-Jiménez, A.; Mora-Barrantes, I.; Posadas, P.; Rodríguez, A.; Ibarra, L.; Nogales, A.; Saalwächter, K.; Valentín, J. L. "New insights into the network structure and chain dynamics of ionic elastomers by using ^1H low-field NMR"
2. Malmierca, M. A.; Mora-Barrantes, I.; González-Jiménez, A.; Posadas, P.; Rodríguez, A.; Ibarra, L.; Mather, P. T.; Valentín, J. L. "Shape memory effect in ionic elastomers: towards smart rubbers"
3. Malmierca, M. A.; González-Jiménez, A.; Posadas, P.; Rodríguez, A.; Ibarra, L.; Mather, P. T.; Valentín, J. L. "Shape memory ionic elastomers: mechanisms and temperature memory effect"

Patentes

1. Valentín, J. L.; Mora-Barrantes, I.; Malmierca, M. A.; Marcos-Fernández, A.; Rodríguez, A.; Ibarra, L. "Elastómeros iónicos con memoria de forma" N° de solicitud: ES 1641.742; Entidad titular: CSIC