

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**  
**Departamento de Química Física**



**VULCANIZACIÓN DE ELASTÓMEROS CON  
PERÓXIDOS ORGÁNICOS.**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**  
**PRESENTADA POR**

**Alberto Fernández Torres**

Bajo la dirección de los doctores

Luis González Hernández  
Juan López Valentín

**Madrid, 2010**

- ISBN: 978-84-693-3207-8

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA-FÍSICA

TESIS DOCTORAL

*VULCANIZACIÓN DE ELASTÓMEROS CON  
PERÓXIDOS ORGÁNICOS*

**ALBERTO FERNÁNDEZ TORRES**

DIRECTORES:

Dr. LUIS GONZÁLEZ HERNÁNDEZ

Dr. JUAN LÓPEZ VALENTÍN

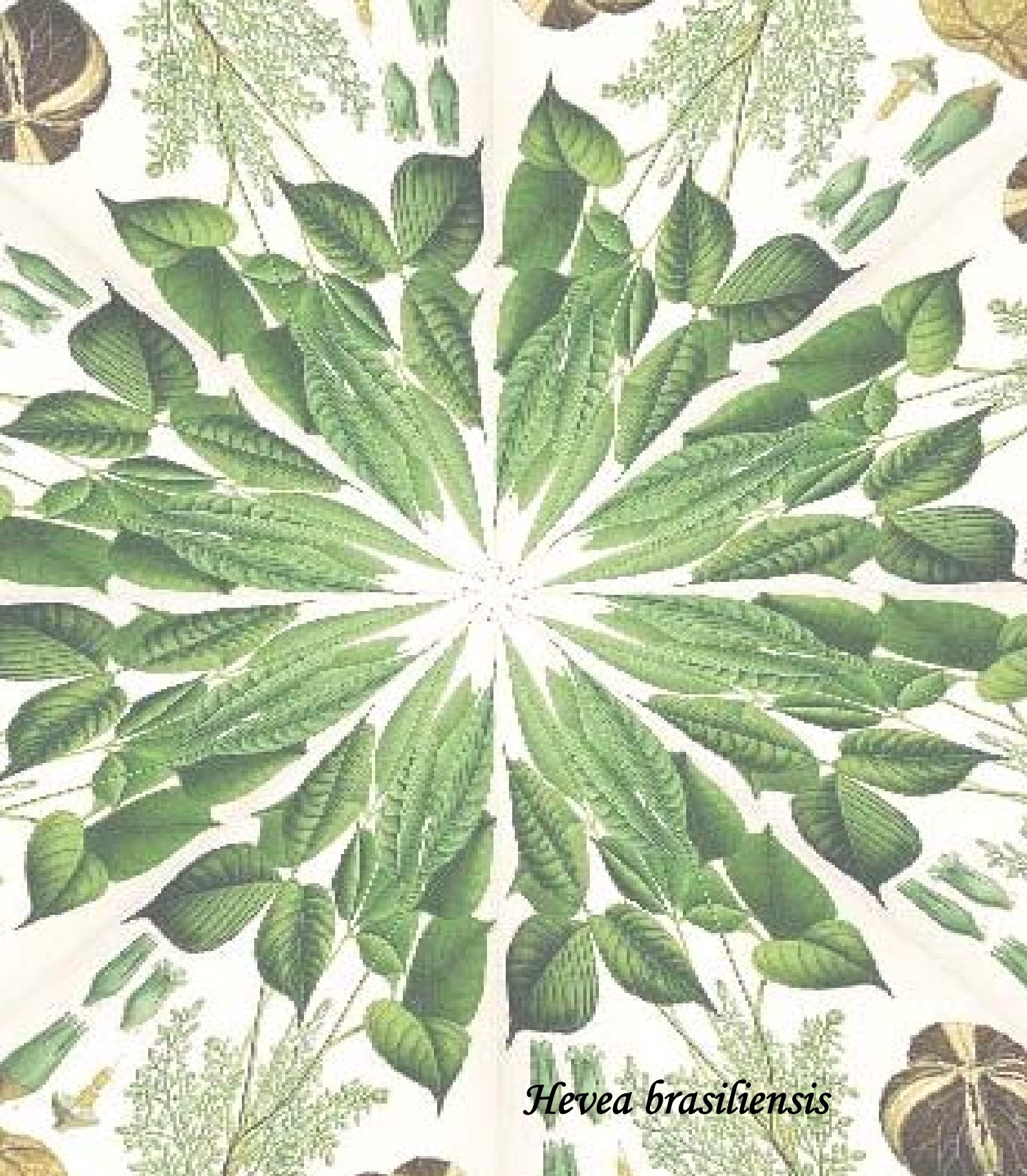


CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS  
INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS

Departamento de Química y Tecnología de Elastómeros

Madrid, 2009





*Hevea brasiliensis*

**VULCANIZACIÓN DE ELASTÓMEROS CON  
PERÓXIDOS ORGÁNICOS**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA-FÍSICA

**VULCANIZACIÓN DE ELASTÓMEROS CON  
PERÓXIDOS ORGÁNICOS**

MEMORIA QUE PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN  
CIENCIAS PRESENTA

ALBERTO FERNÁNDEZ TORRES

DIRECTORES:  
Dr. LUIS GONZÁLEZ HERNÁNDEZ  
Dr. JUAN LÓPEZ VALENTÍN

INSTITUTO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE POLÍMEROS  
(CSIC).  
Departamento de Química y Tecnología de Elastómeros  
Madrid, 2009

El presente trabajo de doctorado ha sido realizado en el Departamento de Química y Tecnología de Elastómeros, del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros del Consejo Superior de Investigaciones Científicas, bajo la dirección de los Doctores D. Luis González Hernández y D. Juan López Valentín, a quienes expreso mi agradecimiento.

## AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento al Dr. Luis González Hernández por las largas horas que ha pasado corrigiendo este manuscrito para que al fin pudiera ver la luz y sobre todo, por confiar en mí.

Así mismo, al Dr. Juan López Valentín por su apoyo y su buenas indicaciones sobre todo en lo referente al RMN DQ .

A los Dres. Luis Ibarra y Andrés Rodríguez por sus acertadas correcciones en las revisiones de esta memoria.

Por supuesto que no quisiera dejar pasar la oportunidad de agradecer a todos mis compañeros del día a día toda su colaboración y aliento, en especial a Celia Chamorro, Pilar Posadas, José M<sup>a</sup> Fdez-Bravo y todos aquellos que aunque no nombro, han contribuido de una u otra forma a que esta memoria haya concluido con éxito.

Por último quisiera agradecer a mi compañera Balbina y mi hijo Héctor el tostón que han tenido que soportar a diario hasta llegar al término de esta aventura.

A mis padres





---

**ÍNDICE**

---



Ilustración 1.- Diseño libre hojas y flores *Hevea brasiliensis*.

**INDICE DE CONTENIDOS**

**ÍNDICE.....iii**

**1 INTRODUCCION ..... 1**

    1.1.- Introducción ..... 3

    1.2.- Objetivos..... 34

    1.3.- Referencias ..... 37

**2 CAUCHO NATURAL..... 41**

    2.1.- Caucho Natural: Estructura y características generales..... 43

    2.2.- Entrecruzamiento de caucho natural con peróxido de dicumilo ..... 47

        2.2.1.- Entrecruzamiento de NR con BSA. Preparación de redes “modelo” ..... 53

        2.2.2.- Propiedades físicas NR entrecruzados con DCP ..... 59

        2.2.3.- Entrecruzamiento de caucho natural con peróxidos a bajas temperaturas.... 73

        2.2.4.- Entrecruzamiento a temperatura ambiente por radiación..... 77

    2.3.- Elasticidad y redes moleculares ..... 80

    2.4.- Examen experimental de la relación tensión – deformación. .... 87

        2.4.1.- Cristalización inducida por deformación..... 93

    2.5.- Conclusiones ..... 103

    2.6.- Referencias ..... 105

<b>3 CAUCHOS DE POLIBUTADIENO .....</b>	<b>109</b>
3.1.- Cauchos de Polibutadieno: Estructura y características generales.....	111
3.2.- Entrecruzamiento de caucho de polibutadieno con peróxido de dicumilo.....	116
3.3.- Entrecruzamiento de BR con BSA. Preparación de redes “modelo”.....	119
3.4.- Examen experimental de la relación tensión-deformación.....	126
3.5.- Estudio termo-analítico de la Transición vítrea ( $T_g$ ).....	131
3.6.- Conclusiones .....	135
3.7.- Referencias.....	137
<b>4 CAUCHOS NITRÍLICOS.....</b>	<b>139</b>
4.1.- Cauchos Nitrílicos: Estructura y características generales.....	141
4.2.- Entrecruzamiento de caucho Nitrílicos con peróxido de dicumilo.....	143
4.3.- Propiedades físicas NBR / HNBR entrecruzados con DCP.....	156
4.4.- Estudio Termo analítico de la transición vítrea ( $T_g$ ).....	165
4.5.- Conclusiones .....	169
4.6. - Referencias.....	171
<b>5 LÍNEAS FUTURAS.....</b>	<b>173</b>
5.1.- Líneas Futuras .....	175
5.2.- RMN de double-quantum ( $^1H$ solid-state DQ NMR).....	176
5.3.- Depresión del punto de congelación de disolventes. ....	178
5.5.- Conclusiones .....	196
5.6.- Referencias.....	200

<b>6 CONCLUSIONES GENERALES.....</b>	<b>203</b>
6.1.- Conclusiones Generales .....	205
<b>7 PARTE EXPERIMENTAL.....</b>	<b>209</b>
7.1.- Preparación de las mezclas.....	211
7.2.- Reómetro .....	211
7.3.- Preparación de los vulcanizados .....	213
7.4.- Análisis y caracterización de los compuestos vulcanizados .....	213
7.4.1.- Cálculo de la densidad de entrecruzamiento .....	213
7.5.- Propiedades de tensión – deformación .....	214
7.5.1.- Ensayo de la dureza. ....	214
7.5.2.- Ensayos de resistencia a la tracción .....	215
7.5.3.- Ensayo de resistencia al desgarro.....	216
7.6.- Propiedades dinámicas .....	216
7.7.- Espectroscopia infrarroja (FTIR / ATR) .....	217
7.8.- Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	217
7.9.- Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido .....	217
( <sup>1</sup> H solid-state DQ NMR).....	217
<b>8 APÉNDICE.....</b>	<b>221</b>
8.1.- Abreviaturas .....	223



---

## **1 INTRODUCCIÓN**

---



*Ilustración 2.- Obtención del látex del Hevea brasiliensis.*

### ***1.1.- Introducción***

La propiedad que caracteriza y define a un elastómero es su capacidad de experimentar largas deformaciones cuando se le aplica un esfuerzo, y de forma reversible si cesa el esfuerzo, retornar a su dimensión original.

La flexibilidad molecular se explica por el número considerable de grados de rotación libres que pueden experimentar los enlaces en la cadena polimérica. Como resultado de tales rotaciones, una macromolécula puede asumir un elevado número de conformaciones, sin o con poco, cambio energético.

Para que un material se comporte como un elastómero, es decir que presente elasticidad, se han de cumplir tres requisitos moleculares:

- a) el material debe estar constituido por macromoléculas,
- b) la flexibilidad de estas macromoléculas debe ser muy alta,
- c) las cadenas deben estar enlazadas por uniones estables, formando una red.

Las macromoléculas que presentan propiedades elásticas han de estar constituidas por largas cadenas flexibles, donde los enlaces de valencia puedan experimentar rápidos movimientos de rotación, como resultado de la agitación térmica, y cambien su forma rápida y

continuamente a temperaturas normales debido a su movimiento Browniano.

Si contemplamos una sola macromolécula de polímero, Figura 1, capaz de adoptar, al azar, infinitas conformaciones, y le aplicamos una fuerza a sus extremos, ésta adopta conformaciones orientadas en la dirección de la fuerza.

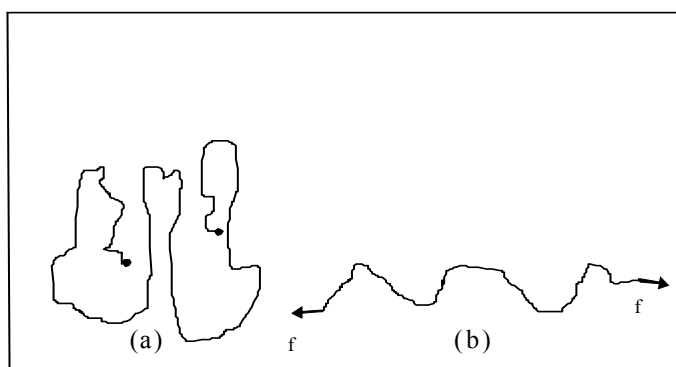


Figura 1.- (a) Configuración espacial al azar y (b) cadena orientada.

Si nos fijamos ahora en un conjunto amplio de cadenas de polímero, Figura 2, se observa cómo éstas se encuentran enmarañadas, existiendo numerosos puntos donde las macromoléculas están entrelazadas. Estos entrelazamientos confieren elasticidad al material cuando se le somete a una tensión. Si se aplica una fuerza externa, las macromoléculas se deforman y adoptan una orientación en la dirección de la fuerza. Esta deformación es reversible, y son los entrelazamientos los que comunican al polímero la elasticidad. Como se puede observar

este efecto supone una disminución en el contenido entrópico del material.

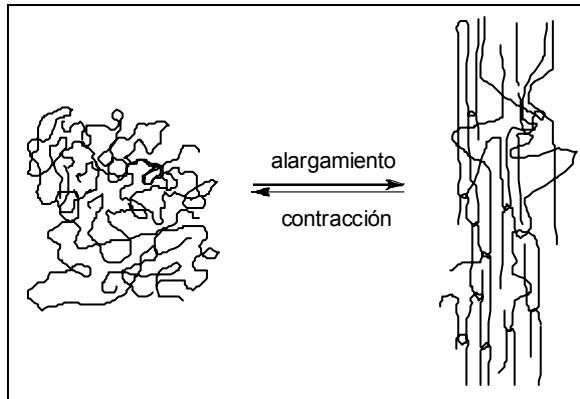


Figura 2.- Conducta elástica de los polímeros

Cuando la deformación a la que se somete al polímero es elevada, o se mantiene un tiempo determinado, la recuperación molecular se hace irreversible. Las macromoléculas entrelazadas son capaces de resbalar unas respecto a otras, es decir el material experimenta “flujo”, comportándose como un líquido.

Para conseguir una elevada elasticidad, y que ésta se conserve en estados deformados retenidos, es necesario unir las cadenas entre sí, y formar un retículo estable, proceso que se denomina vulcanización.

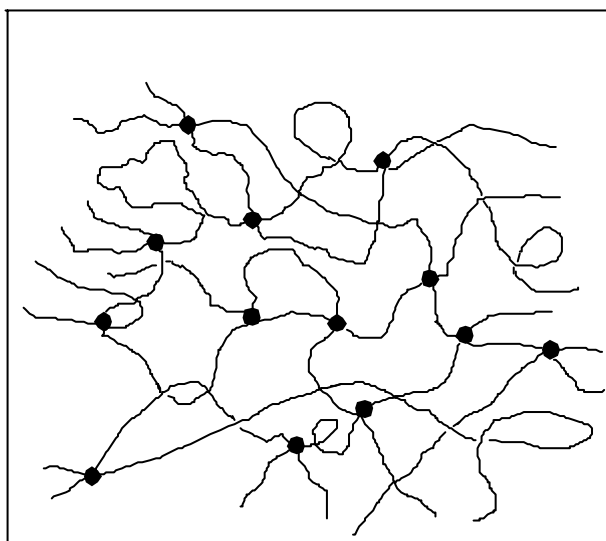


Figura 3.- Esquema de red de NR vulcanizada que muestra una densidad uniforme y poco densa.

La Figura 3 muestra una red de caucho poco densa, normalmente un nudo cada doscientos átomos de carbono a lo largo de una cadena polimérica intervienen aproximadamente en la formación de un enlace con otro átomo de carbono de otra adyacente, de manera que las cadenas entre nudos conservan suficientemente capacidad de deformación. Por el fenómeno de la vulcanización o entrecruzamiento, se transforma un material plástico en otro altamente elástico, que generalmente llamamos “goma” o caucho vulcanizado.

La estructura de una red de caucho está definida por varios parámetros como: número de entrecruzamientos, funcionalidad y distribución de los nudos en la masa del polímero, cantidad de

entrelazamientos, así como algunos defectos de cadena, como los segmentos terminales y lazos de cadenas.

La vulcanización ya era conocida y utilizada en las civilizaciones precolombinas, concretamente los Olmecas, utilizaban una mezcla de savia (látex) de *Castilla elastica* y hojas de *Ipomoea alba*, esta última con un contenido alto de azufre; tras su mezcla obtenían un material elástico para impermeabilizar tejidos y fabricar utensilios. Aunque la vulcanización como la conocemos hoy día, fue descubierta en 1839 por C. Goodyear y patentada por T. Hancock. en 1943. Por fortuna, el primero encontró el agente de vulcanización por excelencia, el azufre, que aún hoy emplea la industria en la inmensa mayoría de los procesos de vulcanización. El entrecruzamiento con peróxidos es relativamente más reciente. El primer trabajo fue reportado en 1915 por Ostromislensky (1) que entrecruzó caucho natural (el único que existía en esas fechas) con peróxido de *benzoílo*, obteniendo materiales con bajas resistencias a la rotura y pobre comportamiento al envejecimiento térmico si lo comparamos con los vulcanizados que se preparaban con azufre.

Aproximadamente por los años 1950 se descubrió que el peróxido de *di-t-butil* da lugar a vulcanizados con mejores propiedades que las obtenidas con el peróxido de benzoílo. Este peróxido, sin embargo, era tan volátil que se requerían cuidados extremos para evitar pérdidas excesivas durante el mezclado en rodillos.

La utilización del peróxido de dicumilo permitió disponer de buenas combinaciones de propiedades físicas y químicas, haciendo posible preparar los compuestos y la vulcanización de los cauchos, dentro de ciertas limitaciones, con las prácticas habituales aceptadas en la industria del caucho.

El mecanismo de la vulcanización con peróxidos ha sido estudiado por numerosos investigadores, por Loan (2) y Bateman *et al* (3), Elliot y Tidd (4), Parks y Lorenz (5), Braden y Fletcher (6), Moore y Watson (7), y más recientemente en el trabajo de revisión de P.B. Dluzneski (8). La fuerza motriz que genera la vulcanización con peróxidos es la de los radicales libres que se forman con la descomposición térmica del peróxido. Los radicales son fragmentos de moléculas que contienen un electrón desapareado, y puesto que esta situación es inestable, los radicales reaccionan de forma que puedan aparearse con otro electrón. Aunque todos son inestables, algunos son más reactivos que otros. Esta es una consideración muy importante en relación con la química de la vulcanización con peróxidos.

En ausencia de otros aditivos, la vulcanización con peróxidos consiste exclusivamente en la creación de un enlace carbono-carbono entre las cadenas del polímero. Esta reacción de entrecruzamiento del polímero con peróxido consta básicamente en los siguientes pasos indicados en la Figura 4. Primeramente, el peróxido experimenta una rotura homolítica produciendo dos radicales. A continuación, estos radicales extraen un átomo de hidrógeno del polímero formando un

radical polimérico, es la llamada reacción de *abstracción*. Por último, dos radicales poliméricos se combinan para formar un entrecruzamiento covalente. Si bien esta reacción en tres pasos es relativamente simple, en general, la reacción real de entrecruzamiento es bastante compleja debido a las numerosas reacciones secundarias que pueden producirse y que compiten con el mecanismo de entrecruzamiento.

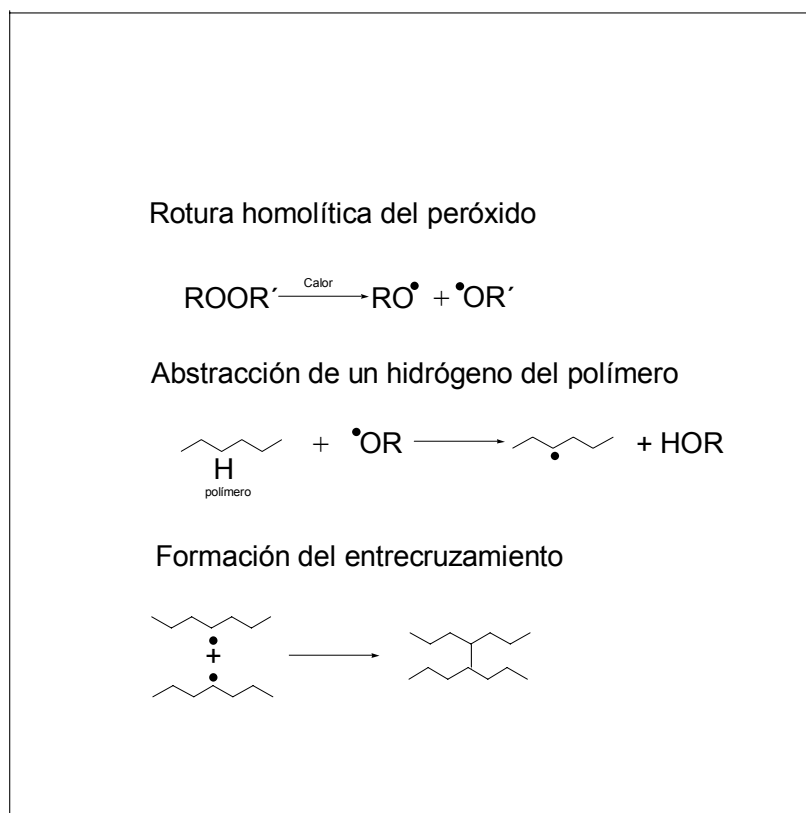


Figura 4.- Reacción básica de entrecruzamiento con peróxido

La descomposición térmica del peróxido es una reacción prácticamente de primer orden que depende sólo de la temperatura y del tiempo. Aunque en general los peróxidos se descomponen en radicales, su estabilidad varía considerablemente. Algunos son inestables a temperatura ambiente, mientras que otros no manifiestan evidencias de descomposición cuando se calientan a 100 °C durante varias horas. En general, todos los peróxidos que se emplean en la vulcanización de cauchos sólidos son estables por lo menos a las temperaturas que se alcanzan durante la preparación del compuesto. La estabilidad del peróxido está determinada por los grupos químicos que están unidos a los dos átomos de oxígeno del peróxido.

En la Figura 5 se indican las estructuras químicas de los diez peróxidos más comunes utilizados en la vulcanización de elastómeros, así como la temperatura necesaria para obtener una vida media de 10 horas.

Aparte de las reacciones de entrecruzamiento que se indican en la Figura 4, se pueden producir otras reacciones que indudablemente darían lugar a una disminución de la eficacia del peróxido como agente de entrecruzamiento de elastómeros. En la Figura 6 se recogen las más importantes.

Los peróxidos orgánicos utilizados en la vulcanización de elastómeros se pueden agrupar en dos clases. En la primera se incluyen

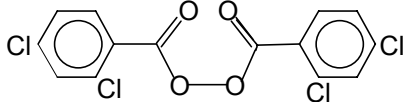
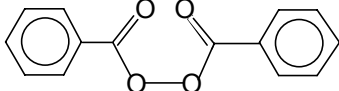
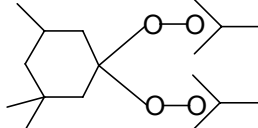
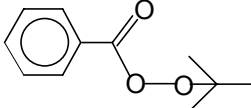
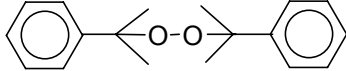

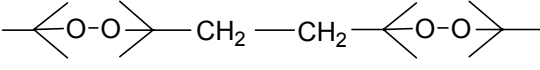
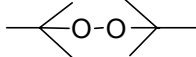
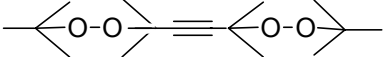
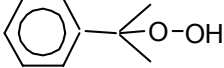
Nombre	Estructura Química	Temperatura °C vida media 10h
Peróxido Di(2,4-Diclorobenzóilo)		54
Peróxido de Benzóilo		73
1,1-Bis(t-butilperoxi) 3,3,5-trimetil Ciclohexano		92
t-Butil Perbenzoato		105
Peróxido de DICumilo		114
Di(t-butil peroxi) diisopropilbenceno		117
2,5-Dimetil 2,5-di(t-butilperoxi) Hexano		119
Di-t-Butil Peróxido		126
2,5-Dimetil 2,5-di(t-butilperoxi) Hexino		128
Cumeno Hidroperóxido		158

Figura 5.- Estructura química y temperatura para una vida media de 10 h de los peróxidos más utilizados para entrecruzar elastómeros.

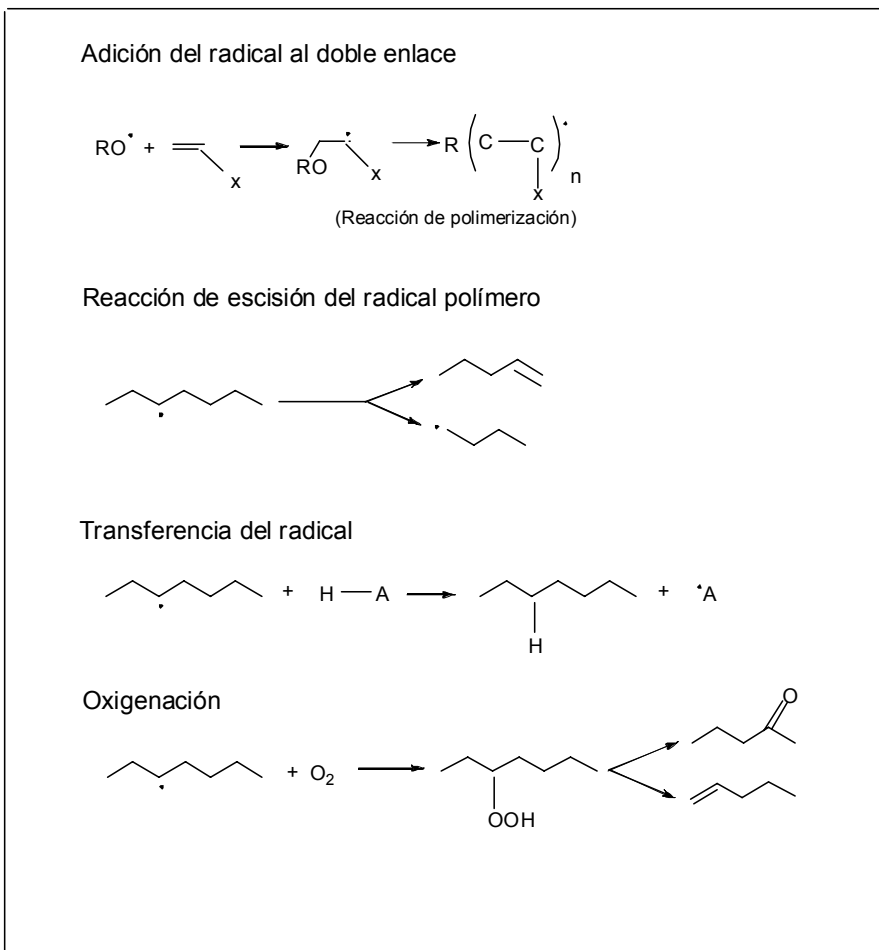
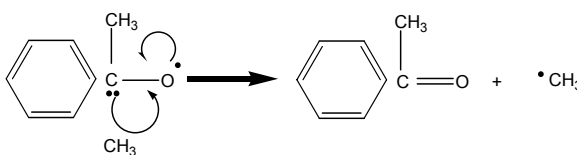


Figura 6.- Mecanismos químicos que compiten con la reacción de entrecruzamiento

aqueños radicales, que obtenidos por descomposición térmica, pueden ser acelerados o retardados por otras sustancias químicas. En la segunda aquéllos que sólo responden a cambios con la temperatura. A la primera clase pertenecen peróxidos tales como el peróxido de benzoílo y la mayoría de los hidroperóxidos. Estos productos son muy reactivos con

la mayoría de los ingredientes habituales en la preparación de compuestos de caucho, tales como negros de carbono, óxidos metálicos, aminas, etc., lo que hace que estos tipos de peróxidos no tengan mucho interés como agentes de entrecruzamiento de uso general. Ejemplos de la segunda clase son los *alquil* y *aril alquil* peróxidos, como son los *di-t-butil* peróxido y el peróxido de *dicumilo*.

Inmediatamente después de la rotura homolítica del peróxido, los fragmentos radicales pueden sufrir reagrupaciones que cambian la identidad de los fragmentos radicales iniciales. Esta respuesta puede disminuir la eficacia de los radicales. Si tomamos como ejemplo el peróxido de dicumilo, el radical *cumiloxi* puede experimentar una beta escisión para formar acetofenona y un radical metilo



En este caso, la energía del radical no se reduce significativamente, con lo que la eficacia del peróxido casi no se altera, con la ventaja de que el radical metilo no está tan impedido estéricamente como el radical *cumiloxi* inicial, y puede participar con mayor eficacia en reacciones donde las limitaciones estéricas o de difusión sean una limitación.

Los radicales formados por la descomposición del peróxido reaccionan con los átomos de hidrógeno que se encuentran en sus alrededores. Y aunque los radicales generados por la descomposición térmica son de alta energía, existen variaciones en el nivel de energía de la mayoría de los diferentes tipos de radicales. Este nivel de energía determina la eficacia y los diferentes tipos de reacciones secundarias a que dan lugar los radicales peroxídicos.

Los niveles de energía de varios radicales que se pueden encontrar más frecuentemente en el entrecruzamiento de elastómeros por peróxidos se muestran en la Figura 7.


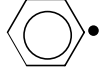
Grupo Químico	Estructura Química	Energía de rotura de enlace (Kcal/mol)	Estructura radical
Fenil		112	
Acido	$\text{R} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{OH}$	106	$\text{R} - \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} - \text{O}^\bullet$
Alcohol	ROH	105	$\text{RO}^\bullet$
Metano	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	105	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}^\bullet \\   \\ \text{H} \end{array}$
Vinilo	$\text{C}=\text{C}-\text{H}$	104	$\text{C}=\text{C}^\bullet$
Carbón primario	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	100	$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{H}-\text{C}^\bullet \\   \\ \text{H} \end{array}$
Carbón secundario	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$	97	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R}-\text{C}^\bullet \\   \\ \text{H} \end{array}$
Carbón terciario	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\   \\ \text{R} \end{array}$	91	$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{R}-\text{C}^\bullet \\   \\ \text{R} \end{array}$
Alílico	$\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{H}$	88	$\text{C}=\text{C}-\text{C}^\bullet$

Figura 7.- Resistencia relativa de diferentes radicales que se producen en la vulcanización con peróxidos

El proceso de abstracción de un hidrógeno se produce sólo si el nivel de energía del radical se reduce en el proceso. Por ejemplo, un radical *alcoxi* con un nivel de energía de 105 kcal/mol, puede abstraer un átomo de hidrógeno de un carbono secundario, pues en este proceso se produce un radical con una energía de 97 kcal/mol, con una reducción importante de energía. Por el contrario, el mismo radical *alcoxi* no puede abstraer un átomo de hidrógeno de una molécula de benceno, pues el radical que resulta tendría una energía de 112 kcal/mol, que supondría un incremento de energía del radical.

El nivel de energía de los radicales que se forman en la descomposición del peróxido es de gran importancia, tanto como la de los radicales que se produzcan por reajustes internos del radical inicial del peróxido. Está comprobado que a partir del radical inicial producido en la descomposición del peróxido de dicumilo se pueden generar radicales metilo que tienen suficiente energía para abstraer un átomo de hidrógeno de un polímero. Por el contrario, el *t-amil* peróxido genera radicales que sufren reacciones secundarias con formación de acetona y radicales etilo, con menor capacidad de abstraer átomos de hidrógeno del polímero, lo que supone una menor eficacia para la reacción de entrecruzamiento de polímeros con este tipo de peróxidos, Figura 8.

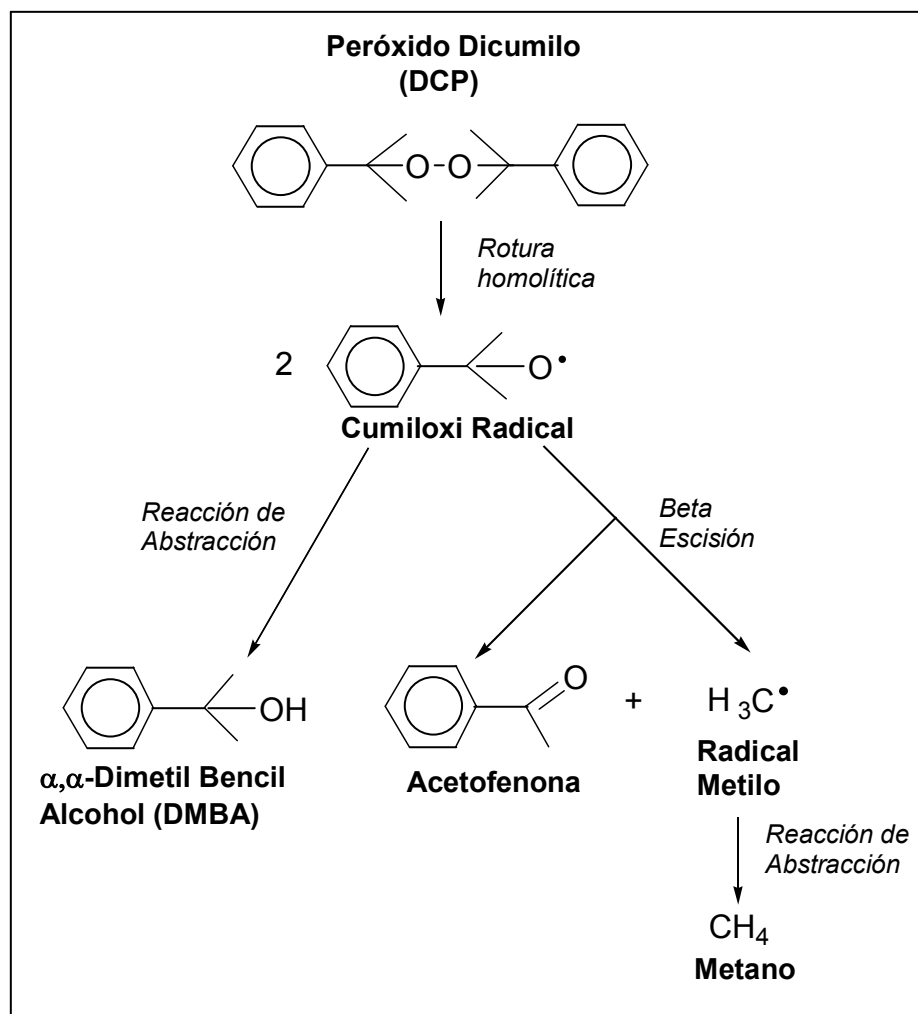


Figura 8.- Rotura homolítica con reacción de abstracción y  $\beta$  – escisión

También indicar que puesto que los radicales formados durante la descomposición del peróxido son especies muy reactivas, es importante tomar algunas precauciones para que la reacción principal, aquella que conduce a un entrecruzamiento, se vea afectada lo menos posible por reacciones no deseadas. Entre los materiales más frecuentes que se emplean en la formulación de los compuestos y que pueden dar lugar a interferencias, se encuentran las cargas reforzantes, que pueden llegar a afectar disminuyendo de forma importante el grado de entrecruzamiento de los compuestos curados con peróxidos.

Generalmente es necesario el empleo de cargas reforzantes para obtener propiedades mecánicas aceptables. Con frecuencia los negros de carbono, o cargas inorgánicas, tales como sílices o silicatos, se emplean por la industria del caucho. Muchas de estas cargas pueden presentar reacciones que interfieren cuando se trata de sistemas de vulcanización basados en peróxidos. Estas reacciones no deseadas pueden ser debidas a la elevada superficie específica de la carga, o a la acidez superficial que presentan algunas de estas cargas.

En el primer caso, el peróxido puede ser adsorbido sobre la superficie de la carga durante el proceso de preparación y almacenamiento del compuesto no vulcanizado. Como consecuencia, la formación de los radicales durante el proceso de curado y la eficacia del mismo se ve reducida. En el segundo caso, el peróxido puede

parcialmente descomponerse por una reacción heterolítica donde no se forman radicales peróxido. (Fig.9)

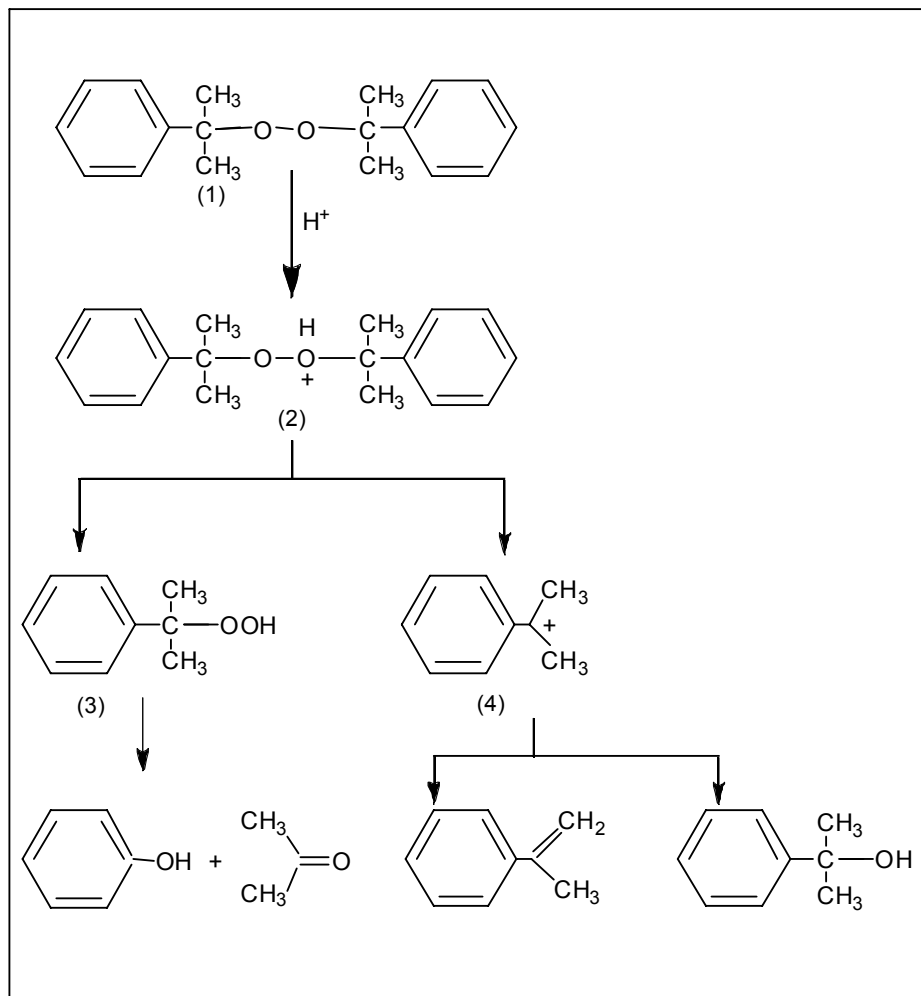


Figura 9.- Descomposición heterolítica del peróxido de dicumilo

El peróxido de dicumilo (1) es protonado en condiciones ácidas fuertes produciendo el ion oxonium (2), el cual se puede descomponer en una molécula de cumil hidroperóxido (3) y en un catión (4). Este último puede reaccionar con agua y dar fenil isopropanol o convertirse en  $\alpha$  metil estireno. El cumil hidroperóxido (3) se puede descomponer en fenol y acetona. Dependiendo del tipo y cantidad de carga, el proceso de entrecruzamiento puede ser inhibido casi completamente.

Con el fin de paliar estos problemas se recomienda, cuando se emplean estos tipos de cargas, añadir sustancias de carácter básico que puedan ser adsorbidas preferencialmente sobre la superficie de la carga antes de incorporar el peróxido. Entre otros aditivos se encuentran los siguientes:

- guanidinas, como DPG o DOTG
- etilen glicoles, como DEG o PEG
- trietanol amina
- quinoleinas, como TMQ

La reacción de adición supone la unión del radical a uno de los átomos de carbono que forman un doble enlace, quedando unido de forma covalente el radical al átomo de carbono, mientras se transfiere el radical al otro átomo de carbono que forma el doble enlace. Este radical es capaz de unirse a otros dobles enlaces, o a otro radical.

Esta reacción de adición es muy frecuente con los elastómeros insaturados. El caucho natural (NR), caucho de butadieno-estireno (SBR), caucho de polibutadieno (BR), caucho de butadieno-acrilonitrilo (NBR) y cauchos de etileno-propileno-dieno (EPDM), disponen todos, de insaturación en mayor o menor grado. Los radicales de peróxidos pueden reaccionar potencialmente por adición al doble enlace o por abstracción de un hidrógeno alílico. Ambos mecanismos son competitivos, y aunque en general dan lugar a la formación de enlaces entre las cadenas poliméricas, existen diferencias muy importantes en relación con el efecto que cada uno pueda tener sobre las propiedades físicas finales del vulcanizado.

Los peróxidos se emplean frecuentemente como agentes de entrecruzamiento de polímeros saturados a través del mecanismo de abstracción del hidrógeno. Los problemas se generan, por causa de los mecanismos que puedan predominar cuando se trata de entrecruzar polímeros insaturados. Los dobles enlaces pueden actuar como puntos donde se producen reacciones de adición. En general, los resultados indican que ambos mecanismos pueden ocurrir en la vulcanización de

elastómeros insaturados, si bien en la mayoría de los casos pueda prevalecer la abstracción del hidrógeno. El balance entre los mecanismos de abstracción y de adición viene determinado por la estructura del polímero, tipo y concentración del peróxido y temperatura de reacción (9,10).

La insaturación en el caucho puede estar alojada en la cadena o fuera de ella como grupo terminal *vinilo*. La diferencia de reactividad entre estos tipos de dobles enlaces viene determinada por el volumen de los grupos químicos próximos y su estructura química. El doble enlace terminal (grupos *vinilo*) presenta pocos impedimentos estéricos y resulta muy accesible a los radicales. Por el contrario los alojados a lo largo de la cadena polimérica son menos accesibles por los grupos que puedan existir a ambos lados del doble enlace. En general, los radicales peroxídicos dan lugar principalmente a reacciones de adición con los grupos vinilos y de abstracción de hidrógenos alílicos con respecto a los dobles enlaces internos de la cadena polimérica.

La eficacia del peróxido se define como el número de moles de entrecruzamientos que se pueden formar por mol de peróxido. En las reacciones de abstracción, un mol de peróxido puede formar como mucho un mol de entrecruzamientos, y la eficacia sería como máximo uno. En un mecanismo de adición, la eficacia del peróxido puede ser mucho más alta, ya que un radical puede causar la formación de varios enlaces. La adición del radical peroxídico al doble enlace es:



anterior, pues depende de la microestructura de éste y principalmente del contenido en unidades *vinilo* en el polímero.

El tipo de peróxido también es determinante en el balance entre reacciones de adición y abstracción. Un ejemplo puede ser el caso del peróxido de dicumilo, donde los radicales metilo, generados en la descomposición del radical peróxido, tienen suficiente energía y pequeño volumen, por lo que presentan mayor capacidad de difusión para insertarse en el doble enlace del polímero.

Tabla I

Eficacia relativa de entrecruzamiento de varios elastómeros con peróxido de dicumilo

Elastómero	Eficacia entrecruzamiento
<i>Caucho natural NR</i>	1.0
<i>Caucho polibutadieno BR</i>	10.5
<i>Copolímero butadieno-estireno SBR</i>	12.5
<i>Caucho nitrílico NBR</i>	1.0
<i>Caucho de policloropreno CR</i>	0.5
<i>Caucho poliisobutileno IIR</i>	0

Los radicales poliméricos constituyen especies de alta reactividad. Cuando los radicales se ponen en contacto, los dos electrones desapareados se acoplan y forman un enlace covalente, o

entrecruzamiento entre dos cadenas. Se puede recurrir a la resonancia de espín electrónica (ESR) para observar cómo en la reacción de vulcanización con peróxidos, los radicales primarios, generados en la descomposición del peróxido, desaparecen rápidamente, persistiendo tiempos más largos los radicales poliméricos (14,15). Se tiene evidencia de su persistencia durante meses.

La mayoría de los elastómeros pueden ser vulcanizados por la acción de peróxidos orgánicos. En el caso de que se trate de entrecruzar elastómeros que no contengan elementos capaces de ser atacados por otros tipos de agentes de entrecruzamiento, caso por ejemplo, de los cauchos de etileno-propileno (EPM), los peróxidos constituyen los únicos productos capaces de producir el entrecruzamiento de estos polímeros.

Los elastómeros derivados de isopreno y butadieno, que disponen de insaturación, se pueden también entrecruzar con peróxidos. Sin embargo, la mayoría de sus propiedades son inferiores a las de los compuestos entrecruzados con el sistema azufre/acelerante.

Se recurre muchas veces a la vulcanización con peróxidos de cauchos insaturados cuando se desean aplicaciones donde se requieran resistencia a la fluencia y buen comportamiento a altas temperaturas. Sin embargo, existen diferentes aspectos del proceso que no se encuentran todavía bien resueltos. Por ejemplo, la literatura científica propone una eficacia para la reacción de entrecruzamiento que se ajusta a la unidad para el caucho natural, Tabla I. En los trabajos de esta Memoria se presentan resultados experimentales que apoyan la idea de que la eficacia de la reacción de entrecruzamiento de caucho natural con peróxido de dicumilo ofrece valores superiores a la unidad. Además, trataremos de dar una explicación sobre las bajas propiedades de

tracción que se obtienen cuando los cauchos diénicos son entrecruzados con peróxidos.

En relación con las propiedades de los vulcanizados, está perfectamente demostrado que el esfuerzo a rotura de un vulcanizado “goma pura” (sin carga) puede ser función de los siguientes factores:

1. Capacidad del caucho a cristalizar cuando se somete a deformación
2. Densidad de nudos en la red
3. Extremos de cadenas, y materiales solubles, productos de roturas de cadenas.
4. Naturaleza del tipo de entrecruzamiento
5. Otros factores tales como grupos colgantes de restos de la vulcanización, que pueden afectar a la elasticidad y/o movilidad de la cadena polimérica.

El primer factor, la capacidad de cristalizar de algunos cauchos se considera el factor más importante, y es el caso de los vulcanizados de caucho natural “goma pura” que cuando se someten a deformación se producen cambios importantes en la forma de la curva tensión-deformación, atribuido a una cristalización inducida por la deformación, asociada con la orientación producida en las macromoléculas en la dirección de la fuerza.

El segundo factor relevante es la densidad de entrecruzamientos, o moles de nudos por unidad de volumen de caucho vulcanizado. Tanto

los cauchos que cristalizan por deformación como los amorfos presentan un comportamiento similar. Las cargas de rotura de los vulcanizados pasan por un máximo con el incremento de la densidad de entrecruzamiento.

Greensmith *et al.* (16) muestran cómo vulcanizados de caucho natural “goma pura” presentan valores de esfuerzo a la rotura que pasan por un máximo con el incremento en la densidad de entrecruzamiento, Figura 10, y observa también cómo el esfuerzo a la rotura disminuye de acuerdo con el tipo entrecruzamiento, según la secuencia siguiente:

*Con azufre y acelerante > TMTD sin azufre > peróxido >  
radiación de alta energía*

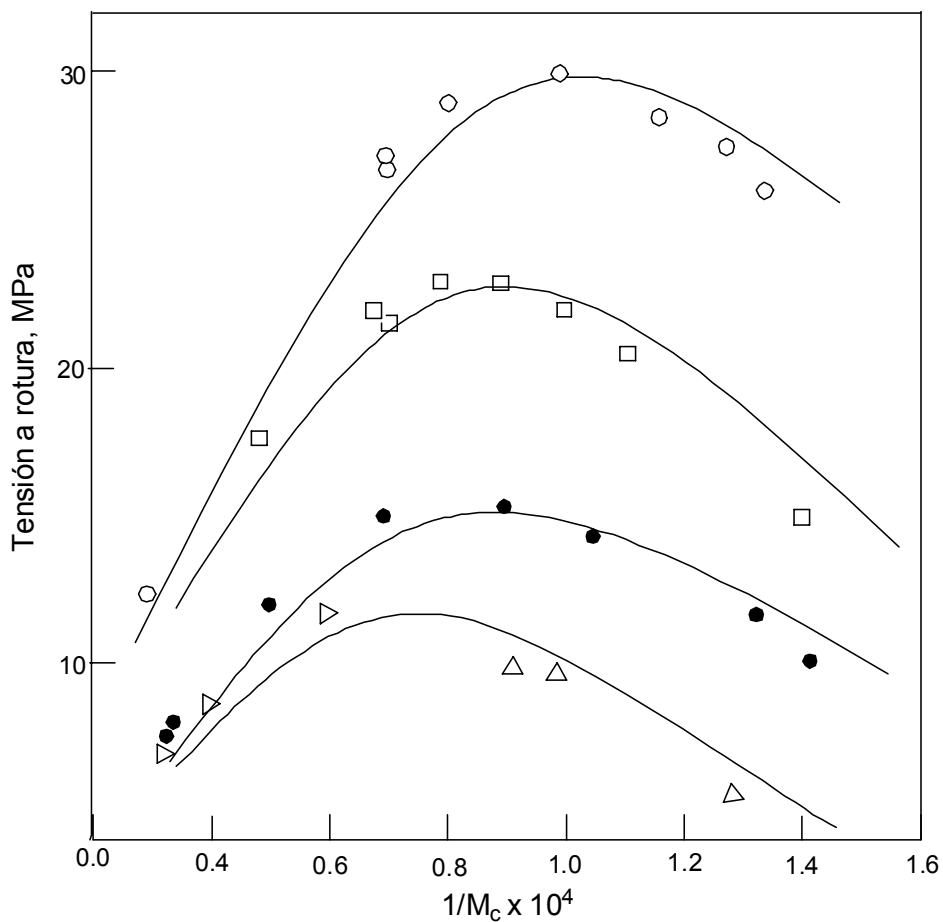
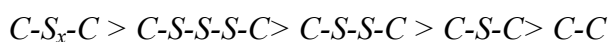


Figura 10.- Tensión a rotura de vulcanizados de NR "goma pura" frente a  $1/M_c$  para varios sistemas de vulcanización. ○ azufre/acelerante; □ con donador de azufre (TMTD); ● peróxido; △ radiación de alta energía

En la vulcanización con el sistema azufre/acelerante, los tipos de nudos que se forman presentan las diferentes estructuras, de tipo monosulfuro, C-S-C, de tipo disulfuro, C-S-S-C, por último las de tipo polisulfuro, C-S<sub>x</sub>-C, donde x presenta valores superiores a dos. El

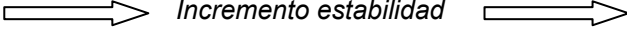
porcentaje de estos tres tipos de entrecruzamientos y el valor de  $x$  depende de la clase de caucho, acelerante, otros aditivos presentes, y condiciones de reacción tales como temperatura y tiempo de vulcanización.

Mullins (17) comprueba cómo el esfuerzo de rotura depende del tipo de entrecruzamiento presente en el vulcanizado y establece el orden siguiente



Resultados que se encuentran en orden inverso al orden que presentan sus energías de enlace, que se muestran en la Tabla II. Estos resultados sugieren que los enlaces más débiles son los que dan lugar a los cauchos más resistentes. Mullins propone que estos enlaces lábiles son capaces de romperse bajo tensión generando un mecanismo de disipación de tensiones en los puntos críticos donde se inician los fallos de rotura del compuesto.

Tabla II Energías de enlace.

KJ/mol			
-S <sub>x</sub> -	C-S-S-C	C-S-C	C-C
< 268	268	285	352
			

Esta hipótesis de que es necesaria la presencia de estos entrecruzamientos débiles para obtener altos valores de esfuerzo a rotura se propuso formalmente (18,19). Dogadkin *et al.* (20) extendieron estos conceptos a los casos de vulcanizados que contienen entrecruzamientos tanto débiles como fuertes y concluyen que en este caso la carga de rotura será mayor, que con vulcanizados que sólo contienen entrecruzamientos energéticamente fuertes.

Hay sin embargo, evidencias experimentales que no están de acuerdo con estas hipótesis. J. Lal (21) aporta resultados que indican, por el contrario, que la carga de rotura del caucho natural no depende del tipo de entrecruzamiento cuando se vulcaniza con azufre/acelerante. Este autor estudia compuestos de caucho natural vulcanizados con azufre, y utiliza como acelerante la difenilguanidina. Los vulcanizados fueron posteriormente sometidos a un tratamiento suave con trifenilfosfina, en atmósfera de nitrógeno, para convertir todos los entrecruzamientos del tipo polisulfuro en entrecruzamientos del tipo di- y mono sulfídicos. A continuación determinó el efecto de estos cambios en la naturaleza química de los entrecruzamientos, y en las propiedades a tensión. Los resultados permiten concluir que los entrecruzamientos polisulfídicos no son esenciales para alcanzar altos valores de esfuerzo a rotura o de resistencia a la fatiga de los vulcanizados. La resistencia a la tracción de los vulcanizados de caucho natural antes y después del tratamiento fueron similares.

La hipótesis de que altos valores de esfuerzo a rotura se obtienen de vulcanizados con entrecruzamientos débiles no parece ser consistente. En general, los resultados recogidos hasta ahora son contradictorios. Tobolsky y Lions (22) realizaron experimentos de relajación de esfuerzos y no encontraron evidencias de alguna labilidad mecánica atribuida a los entrecruzamientos débiles, en ensayos realizados a temperatura ambiente, permitiéndoles concluir que los entrecruzamientos polisulfídicos no son esenciales para alcanzar altos valores de resistencia a la tracción o de resistencia a la fatiga por flexión.

Estos resultados parecen sugerir que la resistencia a la tensión depende de otros factores y no de la naturaleza química de los entrecruzamientos, por lo que parece conveniente considerar aquellos factores que se refieren a la distribución y a la funcionalidad de los entrecruzamientos.

Si volvemos a contemplar los resultados aportados por Greensmith *et al*, Figura 10, sorprende los resultados tan bajos de resistencia a la tracción para los compuestos curados con peróxidos o por radiación con electrones de alta energía. La interpretación que se ha dado a estos resultados, por lo menos a los obtenidos por radiación, es que la distribución de los entrecruzamientos que presentan estos vulcanizados es al azar. Por el contrario, en vulcanizados preparados con azufre/acelerante, se atribuye a que los entrecruzamientos no se

encuentran distribuidos al azar, proponiendo la existencia de varios entrecruzamientos próximos que forman zonas con mayor aglomeración de nudos.

Se ha acumulado en los últimos años mucha información empírica sobre el proceso de vulcanización, tanto en lo que refiere a la vulcanización con azufre como con peróxidos. Sin embargo, todavía hoy el proceso global de entrecruzamiento no está adecuadamente resuelto. La complejidad del asunto es grande, por la naturaleza y comportamiento de las largas cadenas del polímero, con la dificultad añadida para realizar una investigación con un material insoluble como es el caucho vulcanizado que se encuentra formando una red. Las técnicas analíticas como resonancia magnético nuclear, espectroscopia de infrarrojo y Raman, espectrometría de masas, se aplican pero siempre con las limitaciones propias de los contenidos de nudos en concentraciones tan bajas. Por ejemplo, en el caucho natural el número de nudos en el óptimo de carga de rotura es aproximadamente de  $4 \cdot 10^{19}$  por  $\text{cm}^3$ , o lo que es lo mismo una densidad de entrecruzamiento de unos  $7 \cdot 10^{-5}$  moles por  $\text{cm}^3$  de caucho. Por esta razón, identificar tanto la naturaleza química de los nudos, como comprobar la homogeneidad en que se encuentran distribuidos en el caucho resulta sumamente complejo.

### **1.2.- Objetivos**

El propósito de esta Memoria es seguir avanzando en el estudio de la formación de redes y para ello utilizaremos como agente de entrecruzamiento peróxidos orgánicos, que presenta exclusivamente un mecanismo de entrecruzamiento por vía radical.

Como los cauchos estudiados son insaturados, se consideró que el mecanismo de adición al doble enlace sería muy importante por la posibilidad de formación de nudos en la red de elevada funcionalidad, que posteriormente podrían tener incidencia en la respuesta del material en relación con sus propiedades a tracción.

Esta posibilidad de la reacción de adición al doble enlace generaría una reacción de polimerización con dobles enlaces próximos que formarían un pequeño volumen o cluster densamente entrecruzado. Una red con la presencia de estos cluster se muestra esquemáticamente en la Figura 11.

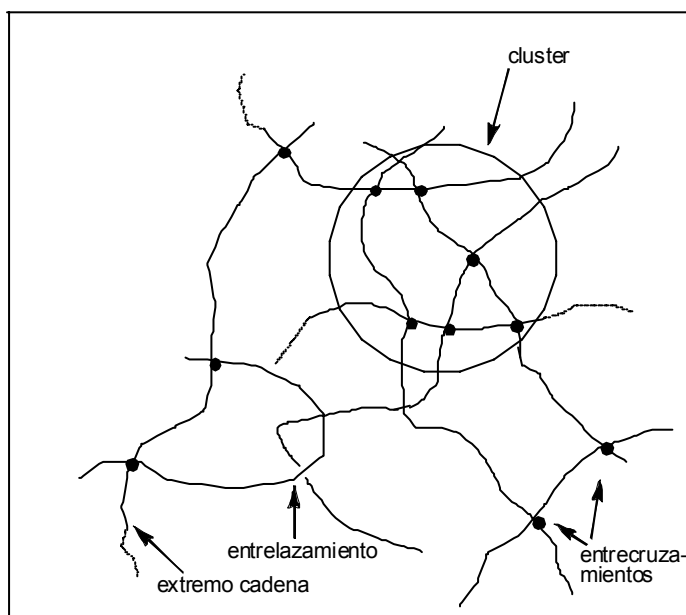


Figura 11.- Esquema de red de NR vulcanizada con DCP. El círculo incluye los "cluster".

Una distribución de entrecruzamientos no homogénea podría afectar adversamente a las propiedades físicas de tensión de sus vulcanizados.

El agente de entrecruzamiento elegido fue el peróxido de dicumilo, que es uno de los más eficaces y utilizados en la industria de la goma. Los cauchos empleados en este estudio fueron el caucho natural (NR), el polibutadieno (BR), el polibutadieno-acrilonitrilo (NBR), y por último el polibutadieno-acrilonitrilo hidrogenado (HNBR). Se trata de estudiar el efecto de la estructura del polímero, así como la diferencia de reactividad de los dobles enlaces teniendo en cuenta los

impedimentos estéricos y accesibilidad de los radicales al doble enlace, y asimismo el efecto de otros monómeros en la cadena del polímero.

Se pretende encontrar una explicación más satisfactoria a las diferentes hipótesis barajadas más arriba, que incluso resultan contradictorias a los resultados que recoge el trabajo de Greensmith *et al*, expuestos en la Figura 10.

**1.3.- Referencias**

- 1 I.I. Ostrosmislenskii, I.I.J. *Russ. Phys. Chem. Soc.*, 47 (1915) 1885
- 2 L.D. Loan, *Rubber Chem. Technol.*, 40 (1967) 149
- 3 L. Bateman, *The Chemistry and Physics of Rubber-like Substances*, MacLaren and Sons, Londres 1963, cap. 15
- 4 D.J. Elliot, B.K. Tidd, *Prog. Rubber Technol.*, 37 (1973) 83
- 5 C.R. Parks, O. Lorenz, *J. Polym. Sci.*, 50 (1961) 287
- 6 M. Braden, W.P. Fletcher, *Trans. Inst. Rubber Ind.*, 31 (1955) 155
- 7 C.R. Moore, W.F. Watson, *J. Polym. Sci.*, 19 (1956)
- 8 P.B. Dlizneski, *Rubber Chem. Technol*, 74 (2001) 452
- 9 L. González, A.Rodríguez, A. Marcos, C.Chamorro, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 51 (1998) 83
- 10 L. González, A.Rodríguez, A. Marcos, *Recent Rest. Dev. Polym. Sci.*, 2 (1998) 485

- 11 E.H. Farmer, S.E. Michael, *J.Che. Soc.*, p. 513 (1942); *ibid* p.131 (1951); *ibid* p.142 (1950)
- 12 B.M.E. van der Hoff, *Appl. Polym. Sym.*, 76 (1968) 21
- 13 N. Ujikawa, *Nippon Gomu Kyokaishi*, 62 (1990) 616
- 14 T. Yamasaki, T. Seguchi, *J. Polym Sci., Part. A. Polym Chem.*, 38 (2000) 3383
- 15 W. Zhou, S. Zhu, *Macromolecules*, 31 (1998) 4335
- 16 H.W. Greensmith *et al.*, '*The Chemistry and Physic of Rubber-like Substances*', Ed Bateman, MacLaren, 1963, cap. 10
- 17 L. Mullins, '*Relationship between structure and properties*', in *Poc. NRPRA Jubilee. Conf.* Cambridge, 1964
- 18 W Cooper, *Chem, and Ind.*, (1965) 1741
- 19 W. Cooper, *J. Polym Sci.*, 28 (1968) 195
- 20 B.A. Dogadkin, Z.N. Tarazova, I.I. Gol'berg, *Proc. 4<sup>th</sup> Rubber Technol. Conf.*, Londres, p. 65, (1962)

21 J. Lal, *Rubber Chem. Technol.*, 43 (1970) 664

22 A.V. Tobolsky, P.F. Lions, *J. Polym. Sci. Part. A-2* (1968) 1561



---

**2 CAUCHO NATURAL**

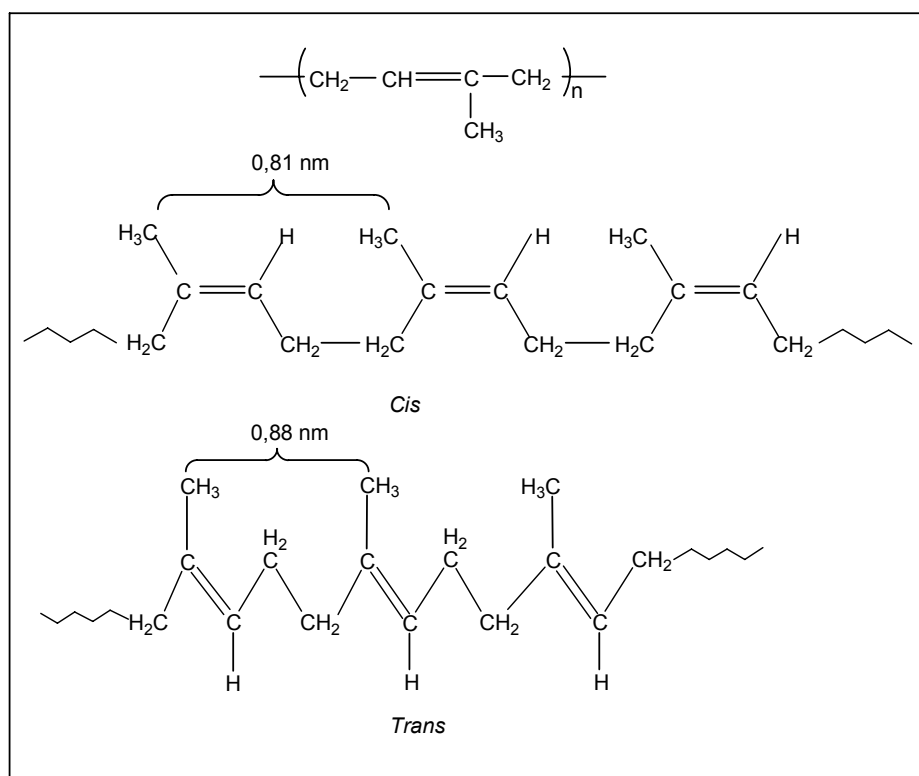
---



Ilustración 3.- Lámina original *Hevea brasiliensis*.

### 2.1.- Caucho Natural: Estructura y características generales

En la naturaleza se pueden encontrar polímeros lineales contruidos a partir de moléculas de isopreno unidas por sus posiciones 1,4 y siempre con adición regular cabeza-cola. Como estos polímeros resultantes son de naturaleza insaturada se encuentran en sus dos formas isoméricas. Una forma *cis*, que constituye el llamado caucho natural de uso general, que presenta baja cristalinidad, con una  $T_g = 200$  K y una  $T_m = 301$  K, mientras que la forma *trans*, llamada gutapercha o balata, con cristalinidad media, una  $T_g = 200$  K y una  $T_m = 347$  K, y que presenta cristalinidad a temperatura ambiente.

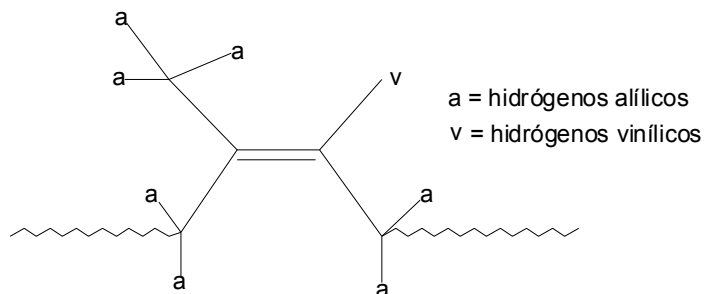


El efecto que la isomería *cis-trans* puede suponer sobre las propiedades de un material viene bien remarcado e ilustrado con este caso de los polímeros derivados de isopreno. El polímero basado en la forma isomérica *trans*, la llamada balata, corresponde a un material que presenta elevada cristalinidad y orden, y se presenta como un material duro. Por el contrario, las cadenas del polímero *cis*-poliisopreno pueden fácilmente rotar y como resultado las macromoléculas adquieren la configuración ovillada compacta.

Existen diversas especies vegetales productoras de caucho natural, aunque prácticamente todo el caucho utilizado en la industria se obtiene del árbol *Hevea brasiliensis*, euforbiácea originaria de la Amazonía, y cultivado preferentemente en el sudeste asiático. Se encuentra en el árbol en forma de suspensión coloidal acuosa, de aspecto lechoso, denominado látex, y contiene alrededor de un 30 por 100 de caucho. Los constituyentes tales como proteínas, azúcares, ácidos grasos, etc., que actúan como activadores y antioxidantes naturales, se encuentran en una proporción entre 5-8 por 100.

El caucho natural es un polímero muy reactivo. La presencia de un doble enlace olefínico cada cinco átomos de carbono en la cadena, permite que las reacciones de adición y abstracción sean posibles en cada átomo de carbono de la molécula. Esta respuesta se debe a que siete de cada ocho átomos de hidrógeno están activados por la presencia

del doble enlace carbono-carbono, los llamados hidrógenos alílicos, frente a un sólo átomo de hidrógeno vinílico.



El caucho natural es un polímero amorfo, que tiende a cristalizar al someterlo a deformación. Los vulcanizados de caucho natural presentan valores elevados de resistencia y alargamientos a rotura, buena resistencia al desgarro, abrasión, y al crecimiento del corte durante flexiones repetidas, y resiliencia elevada. La resistencia al calor y envejecimiento a la intemperie es baja, así como su resistencia química frente a disolventes. Presenta buenas propiedades mecánicas en ausencia de cargas, aunque éstas se usan por razones técnicas y económicas. Las aplicaciones del caucho natural están ligadas a las características excepcionales que presenta, particularmente en lo que se refiere a propiedades dinámicas donde su elevada elasticidad y resiliencia, así como su resistencia a la fatiga, continúan haciéndolo insustituible en numerosas aplicaciones.

La estructura poli isoprénica del caucho natural le convierte en uno de los cauchos diénicos más reactivos. En general, por esta elevada reactividad, la mayoría de las reacciones químicas que puede experimentar el caucho natural sólido, son análogas a aquéllas de olefinas de bajo peso molecular, que muchas veces se toman como modelo para estudiar las reacciones de entrecruzamiento del caucho natural.

**2.2.- Entrecruzamiento de caucho natural con peróxido de dicumilo**

La variación con el tiempo de la reacción de entrecruzamiento del caucho natural con peróxido de dicumilo, expresado en unidades de par de fuerzas o torque ( $M_t$ ), se midió con un reómetro Monsanto. El grado de conversión total se calcula a partir de la diferencia entre el par máximo y el mínimo ( $M_{\max} - M_{\min}$ ). El tiempo de inducción  $t_i$  y la constante de velocidad se determinaron siguiendo el método de Scheele (1). La función apropiada para la reacción de entrecruzamiento es una exponencial del tipo:

$$\ln (M_{\max} - M_t) = A - k_1 (t - t_i)^\alpha$$

En la Tabla I se recoge la fórmula de los compuestos “goma pura” (sin carga) de caucho natural con diferentes proporciones de peróxido de dicumilo.

Tabla I  
Formulaciones de los compuestos de NR con peróxido de dicumilo

<b>Ingredientes</b>	<b>ppcc*</b>
<i>Caucho natural NR</i>	100
<i>DCP</i>	1.15/ 1.40/ 1.64 / 1.87/ 2.10/ 2.34/ 2.56/ 3.00

\*partes por cien de caucho

En la Figura 1 se muestran los reogramas de los compuestos preparados con las diferentes proporciones de DCP y entrecruzados a 160 °C.

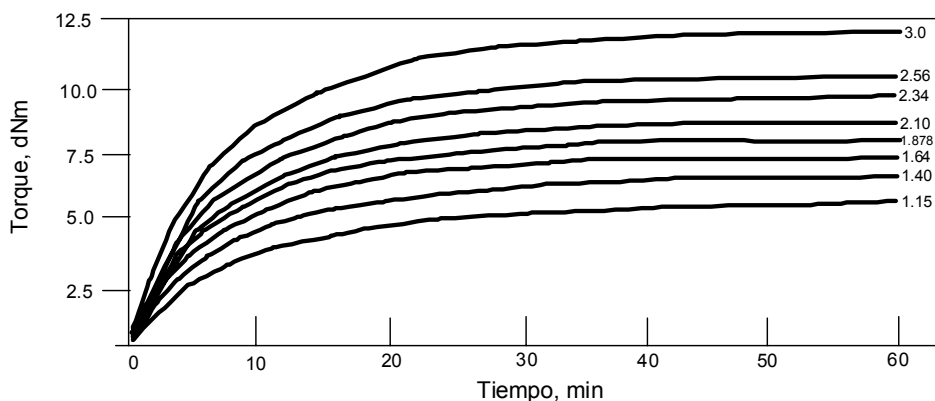


Figura 1.- Reogramas de NR a 160° C curados con diferentes cantidades de DCP

El proceso cinético no presenta reversión, y la descomposición del peróxido de dicumilo conduce a una reacción de entrecruzamiento que se ajusta a un proceso de primer orden. La Figura 2 muestra la variación lineal del incremento del par ( $M_{\max} - M_{\min}$ ) en función de la concentración de DCP. En principio, esta respuesta lineal permite asumir que el mecanismo de entrecruzamiento permanece invariable e independiente de la concentración de peróxido.

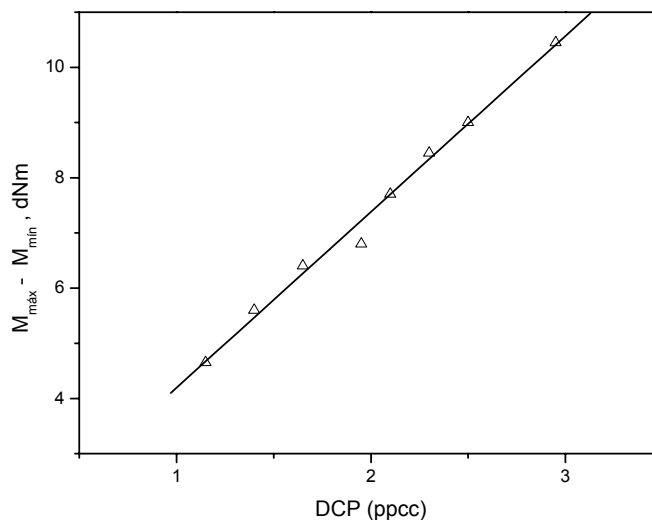


Figura 2.- Efecto del contenido de DCP sobre el incremento de par de los compuestos vulcanizados a 160 °C

Los reogramas recogidos en la Figura 1 presentan las curvas típicas que se esperaría encontrar para este tipo de reacciones, propios de sistemas que no presenta reversión (fenómeno general en vulcanizaciones con azufre), y con tiempos de inducción muy cortos (no presentan tiempo de *maduración*, habitual en la vulcanización con azufre). La reacción global de curado, hasta altos grados de conversión, se comporta como una reacción de primer orden, como se muestra en la Figura 3. Los parámetros cinéticos se recogen en la Tabla II.

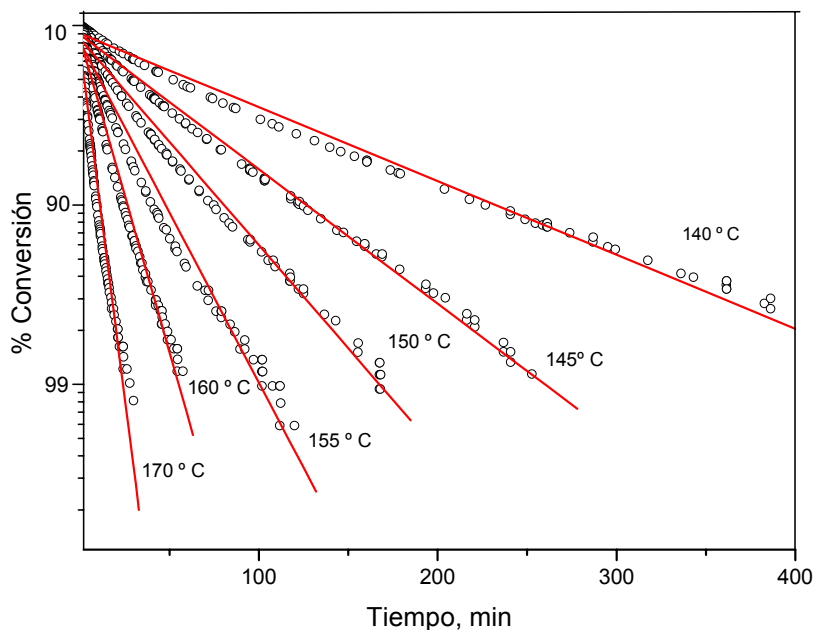


Figura 3.- Incremento del grado de vulcanización del NR con DCP a diferentes temperaturas.

Tabla II  
Parámetros cinéticos de la reacción de entrecruzamientos del NR con DCP a diferentes temperaturas

Temperatura °C	140	145	150	155	160	170
$t_{c97}(\text{min})$	382.47	197.59	122.16	65.65	37.22	15.54
$k(\text{min})$	0.00411	0.0075	0.0115	0.0189	0.03496	0.07814
$E_a(\text{kJ/mol})$	71.53					

El par máximo del compuesto que contiene 1.0 ppcc de DCP es muy similar a diferentes temperaturas. Esta respuesta sería la esperada, los entrecruzamientos son térmicamente estables, y el número de nudos que se obtienen es independiente de la temperatura de reacción. Sin embargo, y como se muestra en la misma Figura 4, el par máximo

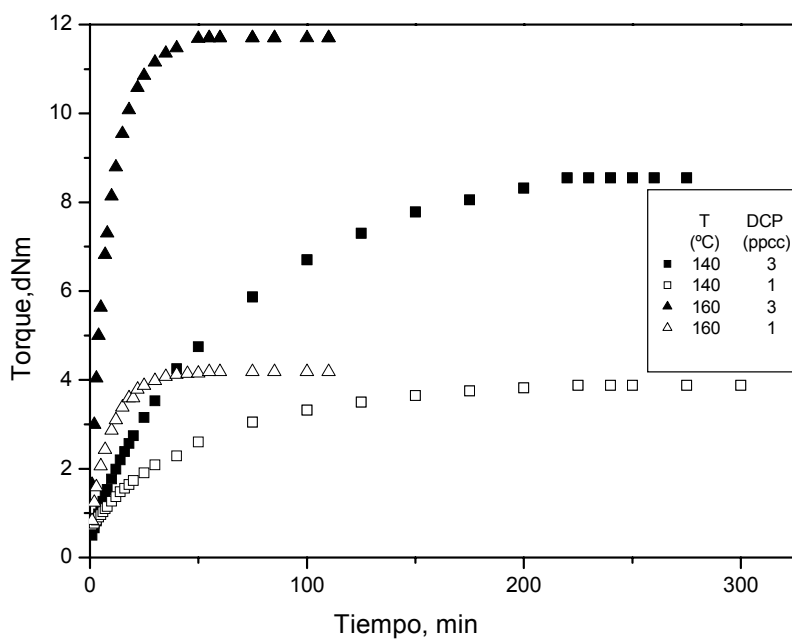


Figura.4.- Curvas del reómetro de compuestos de NR curadas con diferentes proporciones de DCP y temperaturas.

para el compuesto con 3 ppcc de DCP difiere ampliamente a 140 °C y 160 °C, lo que hace suponer que esta reacción de entrecruzamiento sea más compleja, y que dependa también de la temperatura de reacción.

Una explicación a este fenómeno podría ser que el radical resultante de la descomposición del peróxido reaccione con el caucho natural de dos maneras: por medio de una *abstracción* de un hidrógeno alílico, de baja energía de extracción, y por *adición* al doble enlace del polímero. La primera de estas dos reacciones sería la ruta preferente. El radical está en presencia de un ambiente rico en átomos de hidrógenos alílicos (la unidad de isopreno contiene ocho átomos de hidrógeno, de los cuales siete son alílicos por solo uno vinílico). Por el contrario, la reacción de *adición* requiere una orientación favorable del doble enlace para poder ser atacado por el radical de peróxido. Esta reacción puede resultar favorecida por la elevación de la temperatura, que daría lugar a un aumento de la movilidad molecular y con ello la probabilidad para inducir la reacción de *adición*.

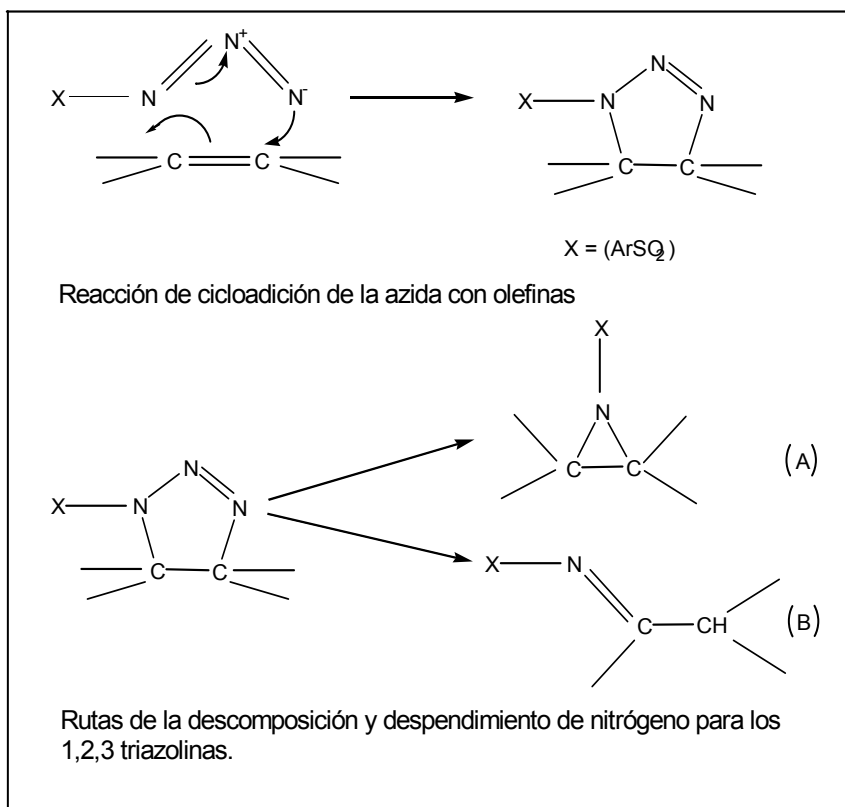
La literatura científica demuestra que ambos procesos, *abstracción* y *adición*, tienen lugar en elastómeros derivados de butadieno (2, 3), en los cuales la eficacia del peróxido es significativamente superior a uno. Sin embargo, para otro caucho diénico tal como el caucho natural, sólo se consideran procesos de *abstracción*, y estimaciones de la eficacia de la reacción del peróxido ajustadas como mucho a la unidad. Sin embargo, en trabajos previos (4) se aportan algunos ejemplos en los cuales el número de entrecruzamientos creados es superior, sugiriendo la presencia de la reacción de *adición*, y que el peso total de cada una de las reacciones varíe con las condiciones del curado.

De acuerdo con los resultados anteriormente indicados, se comenzó a sospechar que la estructura de las redes de caucho natural preparadas con peróxido de dicumilo, que se suponía un sistema mucho más simple que sistema azufre / acelerante, iba a ser más compleja de lo esperado. Los resultados obtenidos nos llevaron a considerar la existencia de estructuras de entrecruzamientos donde tanto su funcionalidad como su distribución, no respondían a lo esperado

### ***2.2.1.- Entrecruzamiento de NR con BSA. Preparación de redes “modelo”***

Con objeto de resolver este problema, se prepararon redes de caucho “modelo”, que disponen de una funcionalidad en los entrecruzamientos perfectamente controlada. Las redes modelos se prepararon usando el 1,3 benceno di sulfonil azida (BSA) como agente de entrecruzamiento. Los compuestos preparados con BSA se vulcanizaron a 105 °C, pues a esta temperatura la azida reacciona con los dobles enlaces del caucho vía mecanismo de ciclo adición (5).

El resultado de esta adición del grupo azida al doble enlace es la formación del 1,2,3 triazolín, inestable a temperaturas ligeramente superiores a 100 °C, y que se transforma, desprendiendo una molécula de nitrógeno, para generar dos posibles estructuras, una de ellas de una aziridina (A) o de una imina (B). La reacción se ajusta a un mecanismo de orden uno (6).



Se prepararon una serie de compuestos “goma pura” de NR con diferentes proporciones de BSA. Las concentraciones molares de BSA como los parámetros estructurales de las redes se recogen en la Tabla III.

Tabla III  
Parámetros estructurales de redes de caucho natural  
curadas con BSA

BSA mol cm <sup>-3</sup> 10 <sup>5</sup>	V <sub>r</sub>	M <sub>c</sub> g mol <sup>-1</sup>	μ moles nudos . cm <sup>-3</sup> 10 <sup>5</sup>
3.39	0.117	12 230	3.75
4.79	0.124	10 086	4.56
5.54	0.128	9 666	4.83
6.38	0.131	9 085	5.06
7.18	0.137	8 288	5.55
7.98	0.144	7 470	6.16
8.74	0.160	6 028	7.63

Parámetro de interacción del tolueno  $\chi = 0.393$ ,  $\rho_{NR} = 0.92 \text{ g.cm}^{-3}$

La reacción de entrecruzamiento del NR con BSA se siguió con el reómetro Monsanto. La reacción se ajusta bien a un mecanismo de primer orden de manera que tanto las constantes de velocidad como la energía del proceso son virtualmente independientes del medio. La variación del incremento de par ( $M_{\max} - M_{\min}$ ) obtenido a partir de los reogramas, con el contenido en BSA se muestra en la Figura 5.

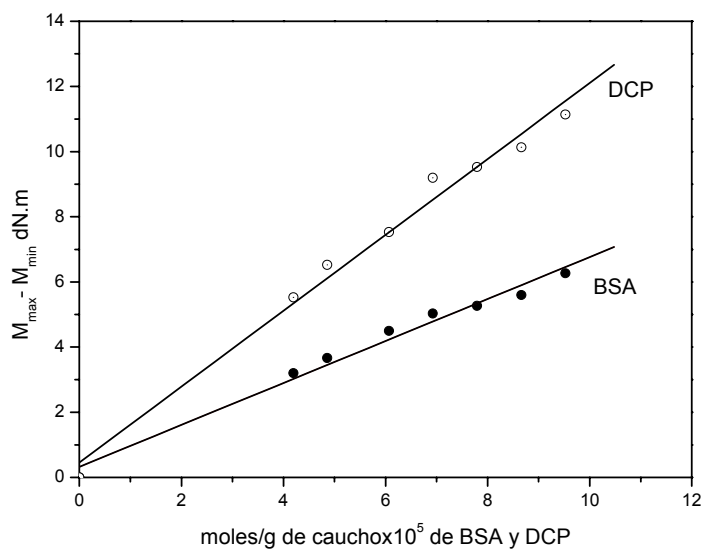


Figura 5.- Efecto del contenido de DCP sobre el incremento de par curados a 160 °C

La respuesta que se obtiene es perfectamente lineal, y si se compara con la obtenida con el DCP a las mismas concentraciones molares se puede apreciar, para una misma concentración molar de agentes de entrecruzamiento, que los compuestos de caucho natural con DCP dan lugar a redes con valores superiores de par, o lo que es lo mismo, a redes con mayores densidades de entrecruzamientos.

A continuación, se determinaron los parámetros estructurales de las redes entrecruzadas con DCP y BSA sobre la base del grado de

hinchamiento en equilibrio de las diferentes redes, en un disolvente apropiado, aplicando la ecuación de Flory-Rehner (7).

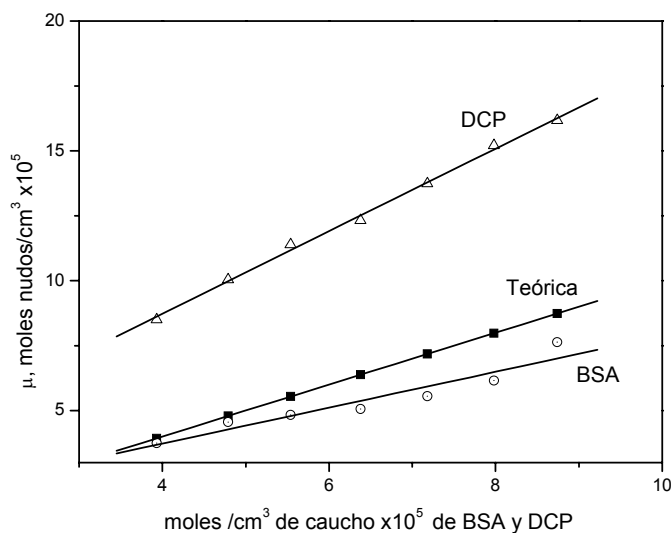


Figura 6.- Relación molar de DCP y BSA y la densidad de entrecruzamientos

La Figura 6 muestra la variación de la densidad de entrecruzamientos por unidad de volumen de caucho en función de los contenidos molares de DCP y BSA. Los valores *teóricos* se calcularon asumiendo que un mol de agente reactivo crea un mol de entrecruzamientos. Se observa cómo los compuestos de NR curados con BSA presentan densidades de entrecruzamiento que se ajustan al comportamiento teórico, o lo que es lo mismo que en la reacción de entrecruzamiento una molécula de azida crea un entrecruzamiento.

La eficacia de la reacción es aproximadamente la unidad para proporciones de BSA altos.

Los compuestos de NR entrecruzados con DCP presentan, sin embargo, una eficacia de la reacción de entrecruzamiento siempre superior a la teórica. Esta respuesta obliga a pensar que durante el proceso de vulcanización se produce también la reacción de polimerización, la adición de un radical al doble enlace del caucho seguido de una polimerización entre otros contiguos. El resultado global del proceso puede suponer que se produce un incremento en la eficacia de la reacción del peróxido de dicumilo con el caucho natural, con una respuesta superior a la unidad. Esta respuesta permite también proponer la existencia de inhomogeneidades o cluster de entrecruzamientos de elevada funcionalidad.

**2.2.2.- Propiedades físicas NR entrecruzados con DCP**

Las propiedades físicas de los compuestos de NR entrecruzados a 160 °C con diferentes proporciones de DCP se recogen en la Tabla IV.

Tabla IV  
Propiedades físicas de vulcanizados de NR a 160° C con diferentes proporciones de peróxido de dicumilo

DCP ppcc	Módulo 100% MPa	Módulo 300% MPa	Resistencia a tracción MPa	Elongación a rotura %	Desgarro N	Dureza Shore A
1.15	0.54	1.13	11.86	695	12.40	31
1.40	0.62	1.47	13.32	640	11.83	32
1.64	0.75	1.85	12.34	585	10.71	34
1.87	0.85	2.27	10.58	540	11.96	37
2.10	0.88	2.53	9.53	500	10.60	39
2.34	0.99	3.04	9.22	450	9.18	40
2.56	1.05	3.39	5.60	360	7.73	41
3.00	1.20	-	1.69	220	6.68	44

Los esfuerzos para una deformación del 100 % y 300 % responden a lo previsto, con el aumento en el contenido de DCP se incrementa también la densidad de entrecruzamientos en la red. Por el contrario, la resistencia la tracción aumenta hasta un máximo, para luego decrecer drásticamente con el incremento en DCP. El alargamiento a rotura y resistencia al desgarro disminuyen con la concentración en DCP. La

dureza Shore A aumenta con el incremento en DCP, de la misma manera que lo hace la densidad de entrecruzamiento y los módulos.

Por supuesto, la característica más obvia e importante de un material elástico es la elevada capacidad de deformación elástica que puede soportar bajo la acción de pequeñas tensiones. Las curvas de tensión-deformación de compuestos de caucho natural vulcanizado a 160° C y con diferentes proporciones de peróxido de dicumilo se muestran en la Figura 7. Los cambios que se producen o acompañan con la deformación y proporción del agente entrecruzante son necesarios considerarlos con algún detalle. A medida que aumenta la concentración de peróxido, incrementa el número efectivo de entrecruzamientos, o lo que es lo mismo, la densidad de nudos en la red de caucho, y como consecuencia el módulo a bajas deformaciones.

En cuanto al esfuerzo a rotura de los diferentes compuestos muestran el comportamiento usual, con el incremento en la proporción en DCP, el esfuerzo a rotura pasa por un máximo, para a continuación disminuir a medida que aumenta la densidad de entrecruzamiento. En relación con los alargamientos a rotura, éstos disminuyen siempre con el incremento en la densidad de entrecruzamiento.

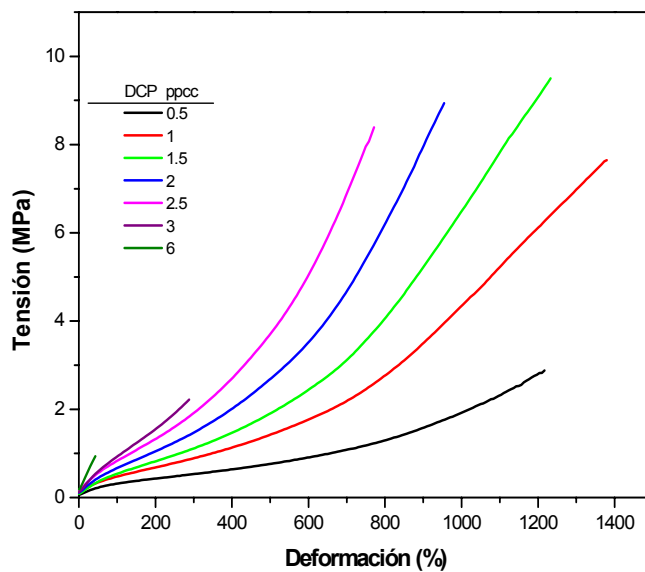


Figura 7.- Curvas tensión deformación para los diferentes compuestos vulcanizados a 160 °C.

A continuación se muestra la variación del esfuerzo a rotura en relación con la densidad de entrecruzamiento de los vulcanizados curados a diferentes temperaturas, Figura 8. Se puede observar cómo el esfuerzo a rotura de redes con densidades de entrecruzamiento similares, disminuye con el incremento de la temperatura de vulcanización. Estos

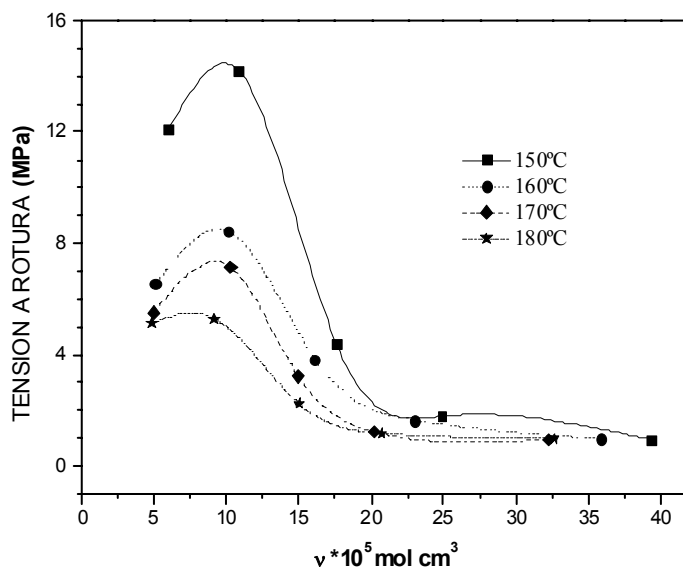


Figura 8.- Variación de la tensión a rotura con la fracción en volumen de polímero hinchado curado a diferentes temperaturas.

resultados llevan a suponer que cuando aumenta la temperatura o el tiempo de vulcanización se produzcan cambios en el mecanismo de entrecruzamiento con peróxido. Esta disminución en las propiedades físicas se podría atribuir a la presencia del mecanismo de adición, que compite con el de abstracción, con el resultado de una reacción de polimerización entre dobles enlaces próximos. El resultado sería la formación de pequeños volúmenes de polímero densamente entrecruzado (los llamados cluster), y en consecuencia una distribución heterogénea de nudos. Por ello se considera muy importante que para conocer las propiedades físicas de un compuesto de goma no es

suficiente con conocer el grado de entrecruzamiento de la red, si no también su distribución espacial y funcionalidad de los nudos, es decir conocer la llamada topología de la red.

El entrecruzamiento de caucho natural con peróxidos fue estudiado por Braden *et al.* (8) y comprueban cómo a elevadas concentraciones de peróxido el mecanismo de entrecruzamiento llega a ser dependiente de la temperatura y del tiempo de curado. La variación del esfuerzo a rotura del compuesto que contiene 3 ppcc de DCP curado a 140° y 160 °C a diferentes tiempos se muestran en la Figura 9. El esfuerzo a rotura para los compuestos entrecruzados a 140 °C y tiempos cortos presenta valores relativamente importantes, disminuyendo a continuación cuando aumenta el tiempo de curado. Esta respuesta no se puede atribuir a posibles roturas en el polímero que disminuyan la respuesta mecánica de la red, sino a cambios en la morfología de la red. Así, el compuesto con 3 ppcc de DCP y curado a 160 °C muestra ya valores muy bajos de esfuerzo a rotura a cualquier tiempo de curado.

A temperatura y concentraciones elevadas de peróxido de dicumilo el proceso de entrecruzamiento que genera la formación de redes con topología heterogénea afecta de forma muy profunda a la pérdida de propiedades mecánicas.

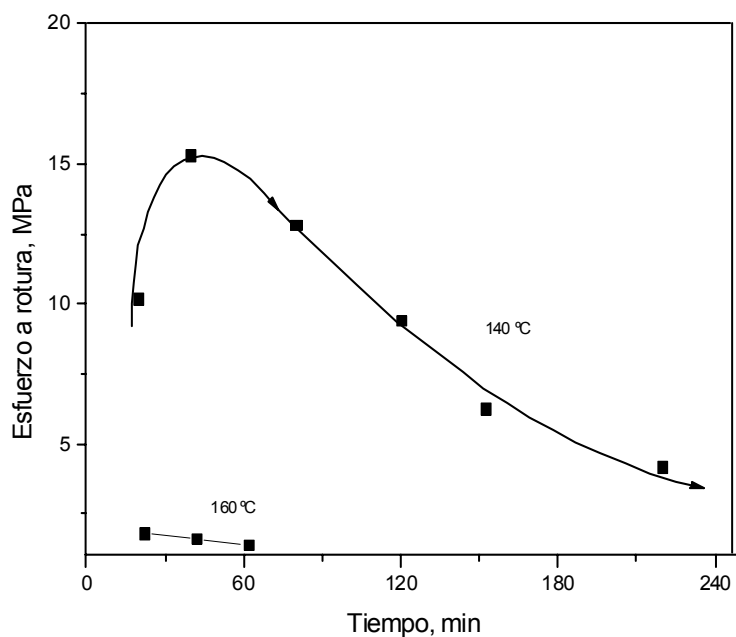


Figura 9.- Variación del esfuerzo a rotura con el tiempo de vulcanización a 140°C y 160°C, para el compuesto con 3 ppcc de DCP.

Este comportamiento del esfuerzo a rotura se podría explicar si se asumen mecanismos más complejos en el proceso de entrecruzamiento del NR con DCP, que los descritos en la literatura, donde se indica que la reacción está gobernada sólo por la abstracción de un hidrógeno alílico, y se acepta para la reacción una eficacia aproximadamente uno.

Con el propósito de seguir estudiando este efecto de la temperatura y proporción de DCP, se determinaron las fracciones en volumen de los

vulcanizados hinchados en equilibrio en tolueno,  $V_r$ , a diferentes tiempos de curado. En la Figura 10 se muestra la variación de  $V_r$  en función del esfuerzo a rotura, medido en el reómetro Monsanto, y que como es sabido está relacionado con la densidad de entrecruzamiento.

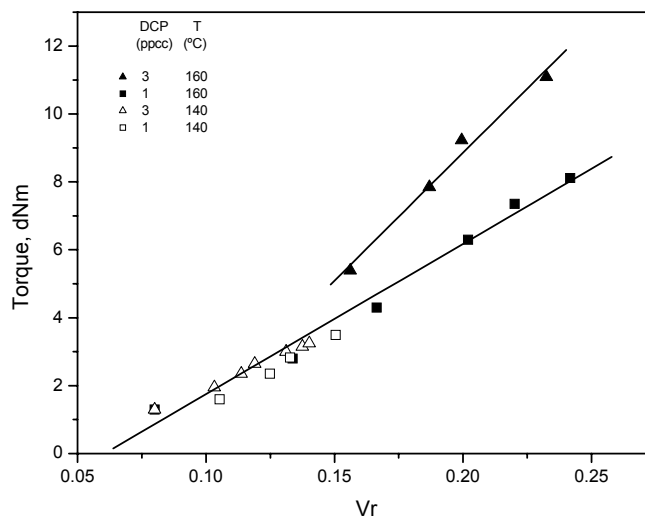


Figura10.-Variación del par con respecto a  $V_r$  para los compuestos curados con distintas cantidades de DCP, y distintas temperaturas.

Como se puede observar, los compuestos con 1 ppcc de DCP curados a 140 ° y 160 °C, o con 3 ppcc curados a 140 °C, muestran una variación lineal con la densidad de entrecruzamiento con respecto al par. Sin embargo, la muestra que contiene 3 ppcc de DCP curada a 160 °C muestra también una variación lineal, pero con pendiente superior.

De acuerdo con la teoría de la elasticidad del caucho, existe una correlación entre módulo elástico y la densidad de entrecruzamiento. Esto explica por qué el par del reómetro, medido a bajas deformaciones, es proporcional al número de entrecruzamientos formados por unidad de volumen de caucho. (*Cap. 2.3*)

La respuesta diferente del compuesto con 3 ppcc curado a 160 °C vuelve a indicar la existencia de cambios importantes en el proceso de entrecruzamiento. Este comportamiento divergente en los valores de par cuando se cura a 160 °C, está indicando que redes con similares densidades de entrecruzamiento, presentan, sin embargo, diferentes valores de par.

Se podría deducir de esta respuesta que los entrecruzamientos con elevada funcionalidad, creados por la vía de la adición de un radical al doble enlace, seguido de la polimerización con dobles enlaces de cadenas de polímero próximas, restringen el hinchamiento de forma similar a los de funcionalidad cuatro, obtenidos por la vía de abstracción de hidrógenos alílicos. Sin embargo, en los primeros, los *cluster* parece que influyen en la red elevando la respuesta del par.

Una explicación provisional de este fenómeno sería asumir la formación de una red con una distribución no uniforme de los diferentes tipos de entrecruzamientos, que supondría la generación de una textura

con dominios altamente reticulados y embebidos en un polímero menos entrecruzado (*Figura 11, Cap. 1*)

Esta reacción de *adición* debe requerir una orientación favorable del doble enlace para ser atacado por el radical y se puede favorecer elevando la temperatura de vulcanización, pues se mejora la movilidad molecular y con ello la probabilidad de que se produzca la adición.

Estos pequeños dominios de polímero densamente entrecruzados podrían ser semejantes al fenómeno llamada por H.H. Mark (9) como “*textura de granos*”, donde la presencia de pequeños dominios mostraría una movilidad molecular más baja que el resto del material polimérico, menos entrecruzado. Esta estructura heterogénea presentaría un espectro mecano - dinámico más complejo que el polímero con una distribución homogénea en la funcionalidad de los nudos.

En la Figura 11 se recoge la variación del factor de pérdidas,  $\tan \delta$ , con respecto a la temperatura para compuestos de NR entrecruzados con 1.15, 2.10 y 3.00 ppcc de DCP.

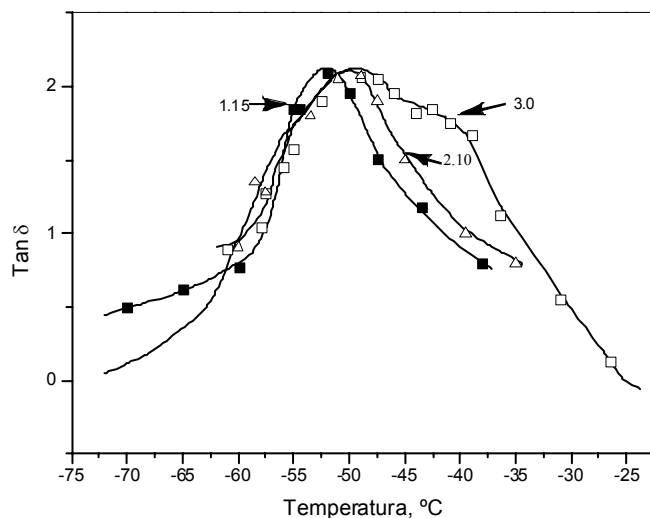


Figura 11.- Variación de la tangente de pérdidas con la temperatura a 5Hz para compuestos de NR curados con diferentes proporciones de DCP(1.15, 2.10 y 3.00)

El pico máximo corresponde a la temperatura de transición vítrea del polímero ( $T_g$ ) que se desplaza ligeramente hacia temperaturas más altas a medida que aumenta la densidad de entrecruzamiento. La curva para el compuesto con 3.00 ppcc de DCP, aparte de mostrar un ensanchamiento propio de redes más heterogéneas, experimenta un cambio en la forma de la curva mostrando una segunda relajación a temperaturas más elevadas y que atribuimos a la menor movilidad de porciones de polímero con más alta densidad de entrecruzamiento.

Para corroborar estos resultados, se determinaron las temperaturas de transición vítrea, medidas por DSC, de los compuestos preparados

con diferentes proporciones de DCP y vulcanizados a 150 y 170 °C. En la Figura 12 se observa cómo aumenta el valor de la  $T_g$  con la temperatura de curado a bajos  $V_r$  (fracción de caucho en la muestra hinchada), diferencia que se hace prácticamente despreciable a altos valores de  $V_r$ , o lo que es lo mismo, a altos contenidos de DCP. Este comportamiento habría que atribuirlo a que en las muestras vulcanizadas a 170° C los movimientos de las cadenas están más limitados por la presencia de *cluster*.

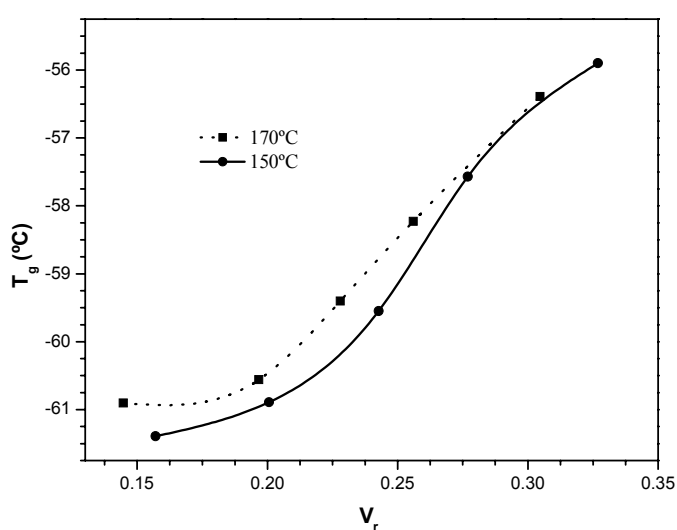
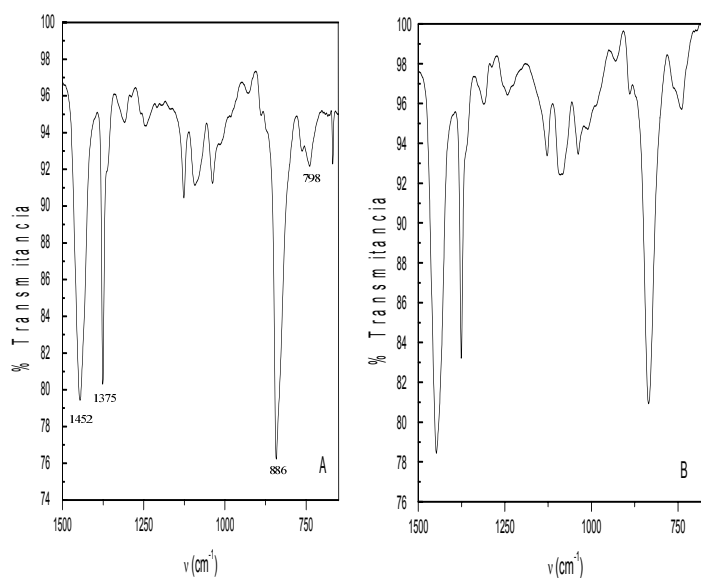


Figura 12.- Variación de la  $T_g$  con el contenido de DCP de las muestras vulcanizadas a 150 °C y 170 °C .

Si el mecanismo de *adición*, iniciado por un radical peróxido o polimérico, diera lugar a la reacción de polimerización, el número de dobles enlaces en el caucho decrecería durante el proceso de

vulcanización, respuesta que se podría registrar apropiadamente por medio de la espectroscopia IR. La Figura 13 muestra el espectro IR en el rango entre 1500 y 750  $\text{cm}^{-1}$  del caucho natural sin vulcanizar (A), y vulcanizados (B) con 3 ppcc de DCP y a 160° C: La banda correspondiente a la deformación fuera del plano  $\gamma$  ( $=\text{C-H}$ ) *cis* que aparece a 866  $\text{cm}^{-1}$  disminuye con referencia a la banda que aparece a 1452  $\text{cm}^{-1}$ , que se mantiene constante, no cambia con el proceso de vulcanización, y corresponde a la deformación asimétrica del grupo metilo y de deformación de los  $\text{CH}_2$ . No se intentó hacer un estudio cuantitativo de la variación que experimenta la insaturación durante el proceso de vulcanización, debido a dificultades técnicas. Sin embargo, estos y otros resultados permiten suponer que la variación es pequeña, estimándose inferior al 1 % del contenido total de la insaturación del caucho.

En cuanto al mecanismo de abstracción, éste es un proceso que no conduce a una disminución en la insaturación del polímero. Por el contrario, en la reacción de *adición* del radical al doble enlace, dos mecanismos pueden ser posibles. Uno, dimerización entre radicales formados por *adición* al doble enlace o entre radicales formados por *adición* y *abstracción*, que conducen ambos a un entrecruzamiento. El otro mecanismo posible consiste en que el radical formado por *adición*, inicie una reacción de polimerización entre dobles enlaces de cadenas poliméricas próximas.



Bandas diagnóstico del caucho natural (NR)

Vibración	número de onda (cm <sup>-1</sup> )
$\delta_a$ CH <sub>3</sub> + $\delta$ CH <sub>2</sub>	1452
$\delta_s$ CH <sub>3</sub>	1375
$\gamma$ (=C-H) cis	886
$\rho$ CH <sub>2</sub>	798

Figura 13.- Espectros IR de caucho natural "crudo", (A) y vulcanizado, (B)

La primera ruta no produciría reducción en la insaturación del polímero nunca mayor que los moles de peróxido de dicumilo añadidos al compuesto. La respuesta que muestra la Figura 13 apoya la segunda ruta que supone la polimerización entre dobles enlaces de cadenas próximas.

### **2.2.3.- Entrecruzamiento de caucho natural con peróxidos a bajas temperaturas**

Con el fin de comprobar si la reacción de adición del radical peróxido al doble enlace se favorece con la temperatura de vulcanización, se consideró la posibilidad de entrecruzar el caucho natural con peróxidos a baja temperatura, próxima a la temperatura ambiente, con el fin de comprobar si esta segunda vía, la reacción de adición al doble enlace, disminuye o se elimina, y con ello se produce la recuperación de las propiedades físicas de los vulcanizados.

Entre los diferentes tipos de peróxidos orgánicos existe una familia que incluye aquellos donde la velocidad de formación de radicales por descomposición térmica, se puede acelerar o retardar por la adición de ciertas sustancias químicas.

Por otra parte, en la preparación de los compuestos de caucho natural sólido, por la cizalla que se genera en el mezclado, se producen incrementos importantes en la temperatura, lo que hace difícil la preparación de compuestos con peróxidos que se descomponen a bajas temperaturas. Para salvar esta dificultad se recurrió a la preparación del compuesto de caucho natural a partir de látex de caucho natural y recurriendo a un peróxido lo más soluble posible en agua. El peróxido elegido fue el t-butilhidroperóxido, que se puede activar para rebajar la temperatura de descomposición por la presencia de iones ferroso y de fructosa para reducir el ión férrico de nuevo a ión ferroso. También este peróxido es razonablemente soluble en agua.

La fórmula del compuesto de látex de caucho natural que se empleó fue la siguiente:

Tabla V  
Fórmula del compuesto de látex de caucho natural, NR

Ingredientes	Total	Seco
<i>Látex NR, al 60%</i>	167	100
<i>t-Butil hidroperóxido, al 75%</i>	1.185	0.889*
<i>Fructosa, al 20%</i>	5	1

\*equivalente a  $9.875 \times 10^{-5}$  moles/g de caucho

El contenido de iones férrico fue 20 ppm sobre el látex sólido. La temperatura de la reacción de prevulcanización fue de 60 °C y el tiempo de reacción 6h. Terminada la reacción se prepara un film con el látex prevulcanizado por evaporación a temperatura ambiente. De este film se cortaron las probetas para medir las propiedades físicas de tracción. El esfuerzo a rotura obtenido en estas condiciones de reacción entre el peróxido y el caucho natural ahora es de aproximadamente 27 MPa.

Este resultado sobrepasa de forma muy importante los valores que se obtienen con peróxido de dicumilo, y ya son similares a los que se obtienen en condiciones óptimas con los sistemas azufre / acelerante, según se muestra en la Figura 10, Cap.1.

La regeneración de las propiedades físicas que se obtiene con el entrecruzamiento del caucho natural con peróxidos a bajas temperaturas permite atribuir a la segunda reacción, la de adición y posterior polimerización, como la causante de las pérdidas en las propiedades físicas de sus vulcanizados.

Las propiedades físicas que se obtienen por entrecruzamiento de caucho natural con peróxido de dicumilo, en contraposición con las que se obtienen con el t-butilhidroperóxido, a bajas temperaturas, permiten considerar que el radical cumiloxi puede actuar por los dos mecanismos, de abstracción y de adición, con el resultado añadido de formación de dominios (o cluster) sobre entrecruzados. La Figura 11 Cap. 1 muestra el modelo de red heterogénea que se propone. Preferentemente presenta nudos de entrecruzamiento con funcionalidad cuatro, y zonas con alta densidad de entrecruzamiento. El resultado es una red de compleja topología.

En esta red compleja, las cadenas que conforman los cluster pueden soportar diferentes tensiones a medida que el material se somete a deformación, existiendo la posibilidad de que se produzcan localmente amplificaciones de la tensión en alguna de estas cadenas que intervienen en el cluster.

Esta situación puede conducir al inicio de la fractura de la macromolécula, y posteriormente, si continua la tensión la fractura del material.

#### **2.2.4.- Entrecruzamiento a temperatura ambiente por radiación**

Desde los inicios del desarrollo de la energía nuclear ya se sugirió la posibilidad de utilizar la energía de radiación para entrecruzar cauchos a temperatura ambiente. Las primeras patentes aparecieron por el año 1933, y las fuentes de radiación eran de cobalto 60.

Los cauchos diénicos se pueden entrecruzar por aplicación de estas radiaciones de alta energía. En estos sistemas de curado el número de entrecruzamientos que se forman es proporcional a la dosis de radiación. En los primeros trabajos que se realizaron se emplearon radiaciones de electrones de energías, del orden de 40 Mrad.

Un mecanismo radical libre es el aceptado para este proceso de entrecruzamiento. Se desprende hidrógeno gas durante el entrecruzamiento, produciéndose aproximadamente una molécula de hidrógeno por entrecruzamiento formado (13).

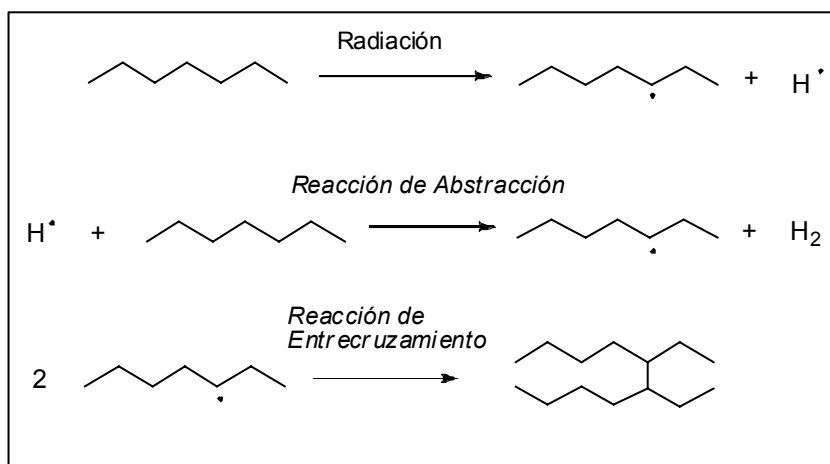


Figura 14.- Reacción de entrecruzamiento de polímeros mediante Radiación

Los cauchos entrecruzados por radiación presentan propiedades físicas inferiores a la de los compuestos preparados con los sistemas convencionales con azufre acelerante, incluso a los preparados con peróxidos (véase Figura 10, Cap. 1). Otro inconveniente de esta técnica por lo que no ha llegado a tener demasiado interés industrial, es la baja penetración de la radiación en artículos de caucho de mediano grosor. Solamente se puede emplear en artículos obtenidos a partir de látex por la técnica de inmersión (preservativos, globos, guantes, etc.) de paredes muy delgadas.

En la actualidad se ha vuelto a recuperar el interés por esta técnica, para aprovechar las ventajas que suponen la simplificación del compuesto, como las ecológicas (muchos tipos de acelerantes dan lugar

a la formación de nitrosaminas, y problemas de alergia), en relación con las técnicas convencionales.

Las mejoras han sido posibles porque en la actualidad se recurre a radiaciones de electrones de baja energía, y siempre para vulcanizar artículos delgados a partir de látex. Con estas radiaciones de baja energía se llega a preparar vulcanizados de caucho natural con propiedades mecánicas similares a las obtenidas con los sistemas convencionales basados en azufre / acelerante. Concretamente en la literatura científica se encuentran resultados de resistencia a la tracción del orden de 27 MPa (14).

Si comparamos estos resultados con los que muestran el trabajo de Greensmith *et al*, Figura 10, Cap. 1, se comprueba cómo los resultados que allí se muestran para compuestos de caucho natural vulcanizados por radiación de electrones de alta energía, ahora aplicando radiaciones de electrones de baja energía la recuperación de las propiedades físicas de sus vulcanizados es completa, se obtienen valores similares a los que se obtienen con sistemas de vulcanización basados en azufre / acelerantes.

### **2.3.- Elasticidad y redes moleculares**

El método estadístico ha sido aplicado con suficiente éxito para estudiar la elasticidad de redes de caucho. Supone el cálculo de las numerosas configuraciones que puede adoptar la macromolécula con la deformación, y lo que implica de variación de entropía de la red en función del grado de deformación a la que es sometida. Por otra parte, si se comparan las curvas experimentales tensión-deformación con la curva derivada de la teoría Gausiana se observan serias desviaciones en la región de largas deformaciones. En esta región, donde la mayoría de las cadenas están altamente extendidas, el tratamiento estadístico Gausiano ya no es suficientemente válido. Se observa cómo a deformaciones elevadas ( $\alpha > 4$ ) se inicia un cambio en la pendiente de la curva con elevación importante en la tensión. Para estudiar la elasticidad de estas redes de caucho resulta más adecuado aplicar la teoría estadística no Gausiana, que tiene en cuenta la extensibilidad finita de la cadena de caucho, y por tanto de la red. Existen resultados muy claros, como es el caso de vulcanizados de caucho de SBR (Treolar), que se mantiene amorfo durante todo el proceso de deformación, que indican que el comportamiento que se obtiene se ajusta muy bien a la forma típica de una red no Gausiana. Sin embargo, este cambio de pendiente que se produce en el caucho natural que se podría atribuir al carácter no Gausiano de la red, coincide también con el desarrollo y rápido incremento en la cristalinidad del elastómero. Probablemente, la cristalinidad que se manifiesta sea la causa que

modifica las propiedades mecánicas, haciendo más duro y menos flexible el compuesto.

Los compuestos vulcanizados que se obtienen a partir de elastómeros estereoregulares manifiestan tendencia a cristalizar cuando son deformados, y es esta la explicación de que estos cauchos presenten propiedades a rotura más elevadas que los cauchos que no experimentan cristalización. Los elastómeros que desarrollan esta cristalización, y entre ellos el caucho natural, muestran en la curva tensión – deformación un cambio de pendiente de elevación, hacia el eje de tensión (15).

Como ya indicó Flory (16) la región de deformación donde se inicia esta elevación en la tensión, coincide con un incremento rápido en el grado de cristalinidad del material, y sugiere que sea probablemente esta cristalinidad la causante de los cambios en las propiedades mecánicas del caucho, haciéndolo más rígido y menos extensible. Este rápido incremento de la cristalinidad puede confundirse, en mayor o menor grado, con el efecto no *Gausiano* que se debe esperar para un material amorfo. Los dos efectos no son fáciles de separar, pues se generan a altas deformaciones donde las moléculas de la red se encuentran próximas a su deformación máxima.

El comportamiento tensión – deformación se puede analizar recurriendo a modelos *afín* y *fantasma*, que constituyen los modelos más

recorridos para relacionar la deformación a escala molecular con la deformación macroscópica aplicada externamente.

El modelo de red *afín* de Flory asume que los nudos están embebidos en la red de manera que cualquier deformación de los nudos y las cadenas es proporcional a los cambios en las dimensiones macroscópicas. La tensión requerida para deformar una red *afín* se incrementa con la extensión de acuerdo con la ecuación:

$$\sigma = \frac{\nu KT}{V}(\alpha^2 - \alpha^{-1}) = \rho \frac{KT}{M_c}(\alpha^2 - \alpha^{-1})$$

donde  $\nu/V$  corresponde al número de cadenas por unidad de volumen;  $\alpha$  es la relación de deformación definida como la relación entre la longitud final de la muestra, en la dirección de la tensión, y la longitud inicial, antes de la deformación;  $T$  es la temperatura absoluta;  $\rho$  es la densidad de la red; y  $M_c$  es el peso molecular medio entre nudos de la red.

En el otro extremo está el modelo de red *fantasma* de James y Guth que asume que los nudos pueden fluctuar independientemente de la deformación macroscópica. Estas fluctuaciones se traducen en un mayor número de configuraciones accesibles a las cadenas, y por lo tanto, en una disminución de la tensión según un factor  $(1 - 2/\phi)$ , donde  $\phi$  es la funcionalidad de los nudos de la red. Para una red con nudos de

funcionalidad cuatro la tensión del modelo *fantasma* es la mitad de la del modelo *afín*. La tensión para una red fantasma viene dado por la ecuación

$$\sigma = \left(1 - \frac{2}{\phi}\right) \frac{\nu KT}{V} (\alpha^2 - \alpha^{-1})$$

En ambos modelos se asume que todas las cadenas (porción de la macromolécula entre dos nudos) son elásticamente activas, y la diferencia entre ambas teorías es que en la *afín* no interviene la funcionalidad de los nudos.

Se han desarrollado otras teorías teniendo en cuenta el efecto de los entrelazamientos. El modelo de fluctuaciones de los nudos de Flory y Erman (17), parte de una deformación tipo fantasma, e incluye la contribución al módulo debida a las restricciones, en las fluctuaciones de los nudos, provocada por la presencia de otras cadenas. Los nudos y las cadenas que los unen forman un sistema muy interpenetrado que restringe las fluctuaciones de los nudos. Estos impedimentos varían con el incremento en la deformación, pues la red se va haciendo menos enmarañada.

A altas deformaciones la desviación del comportamiento Gausiano se hace ya importante, lo que ha conducido de un método más general, a otro semiempírico basado en observaciones experimentales. Este

tratamiento, puramente empírico, es el llamado de Mooney-Rivlin (18), consistente en ajustar los datos experimentales a una recta de la forma:

$$[\sigma^*] = 2C_1 + 2C_2 \alpha^{-1} \quad (1)$$

donde  $2C_1$  y  $2C_2$  son dos constantes independientes de la deformación. A este modelo, que inicialmente sólo era una respuesta empírica, se le ha ido incorporando una interpretación física a las dos constantes de la ecuación. A pequeñas deformaciones, los nudos se supone que están embebidos firmemente en la maraña de la red, que responde al modelo *afín*. En este caso, en la situación límite, tenemos:

$$[\sigma^*] = 2C_1 + 2C_2 = \nu k T \quad (2)$$

Para deformaciones elevadas, se supone que los nudos están libres para fluctuar, puesto que ya las cadenas están menos interpenetradas, y en el límite, para una deformación fantasma

$$[\sigma^*] = 2C_1 = (1 - 2/\phi) \nu k T \quad (3)$$

El peso molecular entre nudos,  $M_c$ , se puede determinar a partir del valor de  $2C_1$  obtenido para  $[\sigma^*]$  a  $\alpha^{-1} = 0$ . Asumiendo que los entrecruzamientos son de funcionalidad cuatro

$$2C_1 = \frac{1}{2} \rho R T M_c^{-1} \quad (4)$$

Igual que se ha podido aplicar la termodinámica al fenómeno de la elasticidad de los elastómeros, considerándolo como un sistema reversible, donde la aplicación de una fuerza, que supone un trabajo, produce en el sistema una deformación uniaxial, también con el recurso de la termodinámica se puede abordar el estudio de redes elastoméricas en equilibrio de hinchamiento en un disolvente (en este se produce una deformación tridimensional) como correspondiente a un sistema que se puede describir por los cambios de la energía libre de Gibbs que se puedan producir.

Cuando un compuesto de caucho vulcanizado se pone en contacto con un buen disolvente, las moléculas del disolvente se introducen en la red del polímero, separándolas e hinchándolas. El hinchamiento alcanza un equilibrio entre la capacidad termodinámica del disolvente, que tiende a separar y deformar las cadenas, y la fuerza elástica que se genera en ellas con la deformación, de naturaleza entrópica.

Las contribuciones a la energía libre se pueden expresar en términos de potencial químico que resulta de las dos contribuciones, las debidas a la capacidad de disolución del disolvente y al carácter elástico de las cadenas. Teniendo en cuenta la teoría de Flory-Higgins de disoluciones de polímeros para calcular el potencial químico del disolvente y la teoría de la elasticidad clásica, en el equilibrio de hinchamiento máximo, el potencial químico del disolvente es igual al potencial de carácter elástico generado en las cadenas con el

hinchamiento. En este estado, altamente hinchado, una red real presenta las propiedades que se ajustan al modelo de red fantasma.

El peso molecular promedio entre nudos se puede calcular con la ecuación de Flory-Erman para un modelo fantasma por la ecuación:

$$M_c = \frac{\rho \left(1 - \frac{2}{\phi}\right) v v_{2m}^{1/3}}{\ln(1 - v_{2m}) + \chi v_{2m}^2 + v_{2m}} \quad (5)$$

Donde  $v_{2m}$  es la fracción en volumen de polímero en el equilibrio de máximo hinchamiento;  $V$  es el volumen molar del disolvente;  $\phi$  es la funcionalidad de los nudos de la red; y  $\chi$  es el parámetro de interacción polímero – disolvente.

#### 2.4.- Examen experimental de la relación tensión – deformación.

Cuando un caucho, ‘bien vulcanizado’, es sometido a un alargamiento simple, la relación entre la fuerza de la tensión y la deformación, puede tener distintas respuestas como se muestran en la Figura 15. La abscisa representa la extensión, como porcentaje de la longitud original, mientras que la ordenada se refiere a la fuerza por unidad de área de la

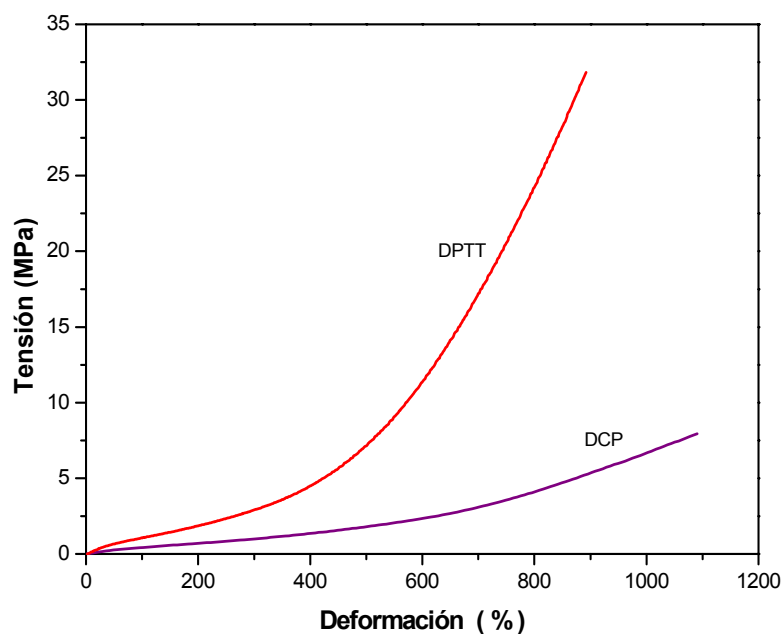


Figura.15.- Curvas tensión-deformación de los compuestos entrecruzados con donador de azufre , DPTT y DCP.

sección no deformada. La curva indicada por DPTT, corresponde a un compuesto de caucho natural vulcanizado con un donador de azufre y en

presencia de activadores de vulcanización, donde los nudos creados durante la vulcanización están formados por átomos de azufre. La tensión a rotura que presenta este compuesto es de aproximadamente de 34 MPa, y representa prácticamente la máxima respuesta para compuestos de caucho natural. La segunda curva, corresponde a un compuesto también de caucho natural ahora vulcanizado con peróxido de dicumilo. En la Tabla VI se indica la fórmula de ambos compuestos.

Tabla VI  
Fórmula de los compuestos indicados en la Figura 15

Ingredientes	ppcc	
<i>NR</i>	100	100
<i>Óxido de Zinc</i>	5	-
<i>Ácido esteárico</i>	1	-
<i>DPTT*</i>	3	-
<i>DCP</i>	-	1.5

\* Dipentametilen tiuran tetrasulfuro

Como se puede observar, a elevadas deformaciones, la curva experimental de la muestra vulcanizada con DPTT se eleva rápidamente a medida que se aproxima a la rotura. Esta respuesta, de cambio de

curvatura hacia arriba, puede ser consecuencia de que la red se está aproximando a la extensión máxima, región en el que el comportamiento Gausiano ya no es aplicable. En esta región de elevadas deformaciones, donde una apreciable proporción de cadenas se encuentran muy extendidas, resulta más apropiado estudiar las redes en términos de una teoría estadística no Gausiana, que tiene en cuenta la extensibilidad finita de las cadenas, y por tanto de la red.

Por otro parte, los vulcanizados preparados con elastómeros estereoregulares, caso del caucho natural tienen elevada tendencia a cristalizar cuando son deformados, y en general, presentan propiedades de resistencia a la rotura muy elevadas. Inmediatamente es necesario hacerse la pregunta sobre cual puede ser el efecto de la cristalización en la forma de la curva tensión – deformación. Efectivamente, en el caucho natural cuando se somete a deformación, a partir de aproximadamente 400 % de deformación, se produce la cristalización inducida.

La respuesta del compuesto entrecruzado con peróxido de dicumilo es totalmente diferente a la anterior. La tensión a rotura no supera los 10 MPa, y el cambio de pendiente con curvatura hacia el eje de la tensión, prácticamente no se manifiesta. Resulta un comportamiento más parecido a una red que se ajusta a una distribución de cadenas Gausiana.

El comportamiento de las curvas tensión – deformación, indicadas en la Figura 15, se puede analizar de acuerdo con modelos de

red ‘fantasma’, donde los nudos creados pueden fluctuar sin sufrir impedimentos por parte de las cadenas próximas. Se recurrió al método de Flory-Erman, para un modelo fantasma, según la ecuación indicada en [2], donde el compuesto está en equilibrio de hinchamiento con un disolvente apropiado; asimismo, al tratamiento empírico de Mooney-Rivlin, indicado por la ecuación [1] para una red de tipo fantasma. La Figura 16 muestra la tensión reducida en función del inverso de la deformación para los dos compuestos.

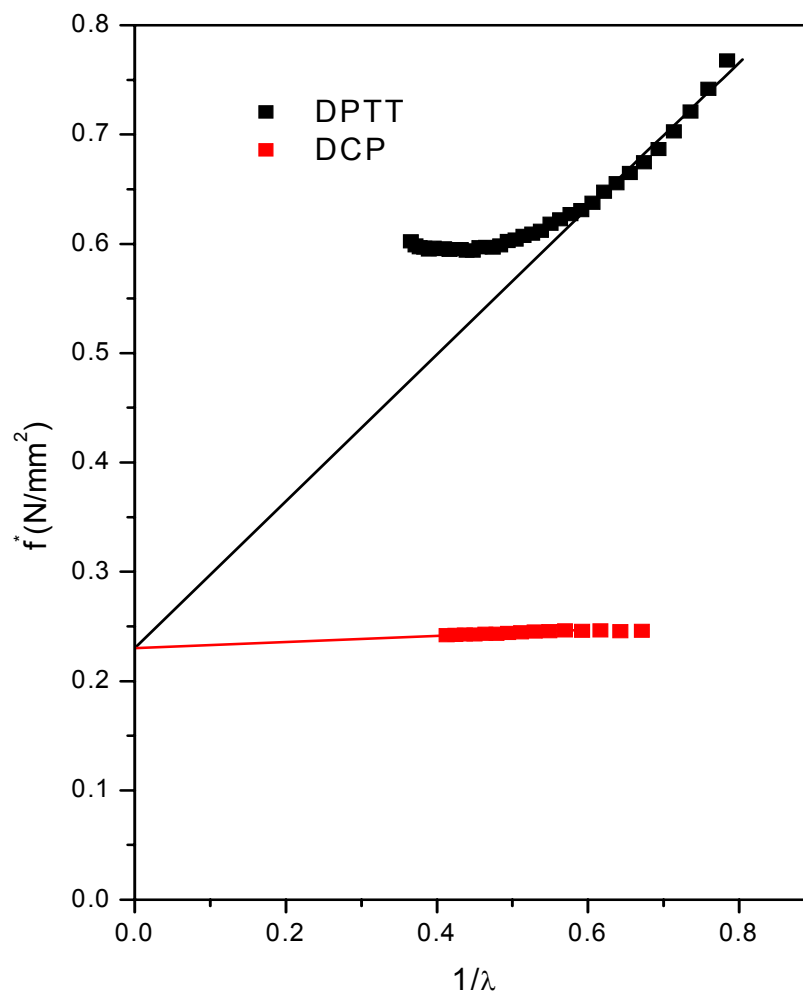


Figura 16.- Representación Mooney-Rivlin de las curvas de tensión – deformación de los compuestos entrecruzados con donador de azufre, DPTT y DCP.

La densidad de entrecruzamiento se calculó a partir del valor de  $2C_1$  para  $[\sigma^*]$  a  $\lambda^{-1} = 0$ , y que  $2C_1 = \frac{1}{2} \nu k T$ , considerando una funcionalidad cuatro para los entrecruzamientos. Los resultados obtenidos de densidad de entrecruzamiento para los tres métodos se muestran en la Tabla VII.

Tabla VII

Análisis del comportamiento tensión-deformación de los compuestos de caucho vulcanizados con DPTT y DCP.

Compuesto	$V_{2m}$	$\nu$ (hinchamiento)	$\nu$ (Mooney-Rivlin)
<i>DPTT</i>	0.1868	$1.05 \cdot 10^{-4}$	$1.82 \cdot 10^{-4}$
<i>DCP 15</i>	0.1954	$1.15 \cdot 10^{-4}$	$1.82 \cdot 10^{-4}$

Parámetro de interacción del tolueno  $\chi = 0.393$ ,  $\rho_{NR} = 0.92 \text{ g/cm}^3$

Ambos compuestos presentan curvas de tensión-deformación muy dispares (Fig.15) sin embargo, las densidades de entrecruzamiento de sus redes son muy similares entre sí.

#### **2.4.1.- Cristalización inducida por deformación.**

La capacidad de experimentar largas deformaciones con la posibilidad de retornar de forma reversible a su dimensión original, cuando cesa el esfuerzo, es lo que definía a un elastómero. La naturaleza entrópica de esta propiedad elástica viene determinada por la elevada flexibilidad molecular y el considerable número de grados de rotación libre que puedan experimentar los enlaces de la cadena del polímero.

Esta capacidad de deformación de los cauchos ha sido tema importante de estudio que se inicia ya por los años de 1940, y necesariamente con el caucho natural (prácticamente era el único que existía). Y si bien la orientación molecular y la cristalización inducida por la deformación influye de forma importante en las propiedades mecánicas de un compuesto de caucho, en la actualidad la relación exacta entre ambas no está clara del todo.

Como ya se indicó, Treolar estudia la relación tensión – deformación del caucho natural defendiendo el modelo no *Gausiano*, y concluye que la cristalización inducida por la deformación no contribuye significativamente en la respuesta mecánica de la red entrecruzada. Por el contrario Flory, y con redes suficientemente

entrecruzadas, propone que la cristalización inducida da lugar a un incremento en la respuesta de la tensión. Con todo, sin embargo, la mayoría de los estudios en este campo han ignorado la existencia de la cristalinidad inducida con la deformación y su efecto en la respuesta del material.

Los trabajos experimentales, por el contrario, apoyan y defienden la contribución que comunica la generación de cristalización con la deformación. Gent (20,21) apoya la relación directa entre relajación de tensiones y la cristalinidad inducida en cauchos deformados (siempre en cauchos estereoregulares). Hamed *y col.* (22) demuestran cómo la propagación del vértice de una grieta en un caucho natural deformado aumenta su resistencia por la aparición en este punto de la cristalización inducida por la deformación.

Existen muchas razones, por tanto, para estudiar este fenómeno de la cristalización inducida, y son las técnicas de difracción de rayos X las más ampliamente aplicadas al estudio de este fenómeno. Esta técnica, concretamente la difracción de rayos X de ángulos altos (WAXD) es la que se aplicó a los dos compuestos que se muestran en la

Tabla VI, con densidades de entrecruzamiento similares, y con un comportamiento tensión – deformación recogida en la Figura 15.

Aproximadamente a la deformación del 400 % se inicia el cambio de pendiente, y coincide con el inicio de la cristalización en la red vulcanizada. Flory atribuye este levantamiento en la curva de tensión – deformación a la cristalización inducida, actuando los cristales como elementos reforzantes en la red. Con este criterio se podría asumir que en el compuesto entrecruzado con DPTT sea la cristalización inducida la explicación del cambio de pendiente, mientras que en el compuesto vulcanizado con peróxido, que prácticamente no manifiesta este cambio de pendiente, esta cristalización inducida no se llega a producir.

El desarrollo de la cristalinidad se determinó integrando la intensidad de las reflexiones de los planos 200 y 120, recurriendo a un método convencional de ajustes de curvas. La desconvolución del diagrama de difracción permite calcular los contenidos relativos de cristalinidad, de polímero amorfo orientado, y por último, la proporción de polímero no deformado, isotrópico. La Figura 17 muestra los espectros de difracción WAXD para una deformación uniaxial del 400

% de los compuestos entrecruzados con DPTT y con DCP. Como se puede observar, ambos compuestos presentan cristalinidad, con contenidos relativos de cristalinidad, amorfo orientado y amorfo sin orientar, similares en los dos compuestos, y sin embargo, con una respuesta mecánica de tensión muy diferentes. Efectivamente, en el compuesto entrecruzado con peróxido de dicumilo, el papel de la cristalinidad inducida sobre las propiedades mecánicas no se traduce en un aumento en módulos y en mejora de la tensión a rotura.

El efecto de la cristalinidad en la forma de la curva tensión – deformación debe depender de forma importante de la manera en que se realizan las medidas. Así, cuando el caucho natural se deforma y las cadenas alcanzan sus posiciones de equilibrio antes de que comience la cristalización, el proceso de cristalización conduce a una reducción en la tensión. Este debe ser el comportamiento del compuesto entrecruzado con peróxido de dicumilo, donde la curva tensión – deformación cae por debajo incluso de la que se obtendría con un elastómero amorfo que no desarrolla cristalinidad. Por otro lado, si la cristalización tiene lugar de forma concurrente con la deformación, la cristalización del polímero da lugar a incremento en el número de nudos y consecuentemente al incremento de la tensión. Este factor debe ser el que actúa en el

compuesto entrecruzado con DPTT, en el cual se produce un cambio notable en la pendiente de la curva tensión – deformación y que va acompañada de un incremento notable en la tensión a rotura del compuesto.

El efecto que pueda ejercer la cristalinidad inducida por la deformación, no sólo requiere una naturaleza específica del polímero, su estereoregularidad (p.e., caucho natural, neopreno, polibutadieno con alto contenido en estructura *cis*), sino también una distribución y naturaleza (funcionalidad) en los nudos de entrecruzamiento de la red. En el caso de la vulcanización del caucho natural con peróxido de dicumilo actuaría una de estas redes de compleja topología. El mecanismo que venimos postulando de adición presente durante el proceso de vulcanización de caucho natural con DCP, con el resultado de una reacción de polimerización entre dobles enlaces próximos, con formación de pequeños volúmenes densamente entrecruzados (cluster), y en consecuencia una distribución heterogénea de nudos, puede ser la explicación a la respuesta tan baja en la curva tensión – deformación.

Una heterogeneidad en la distribución de los nudos en la red, con presencia de nudos de funcionalidad cuatro con otros de elevada

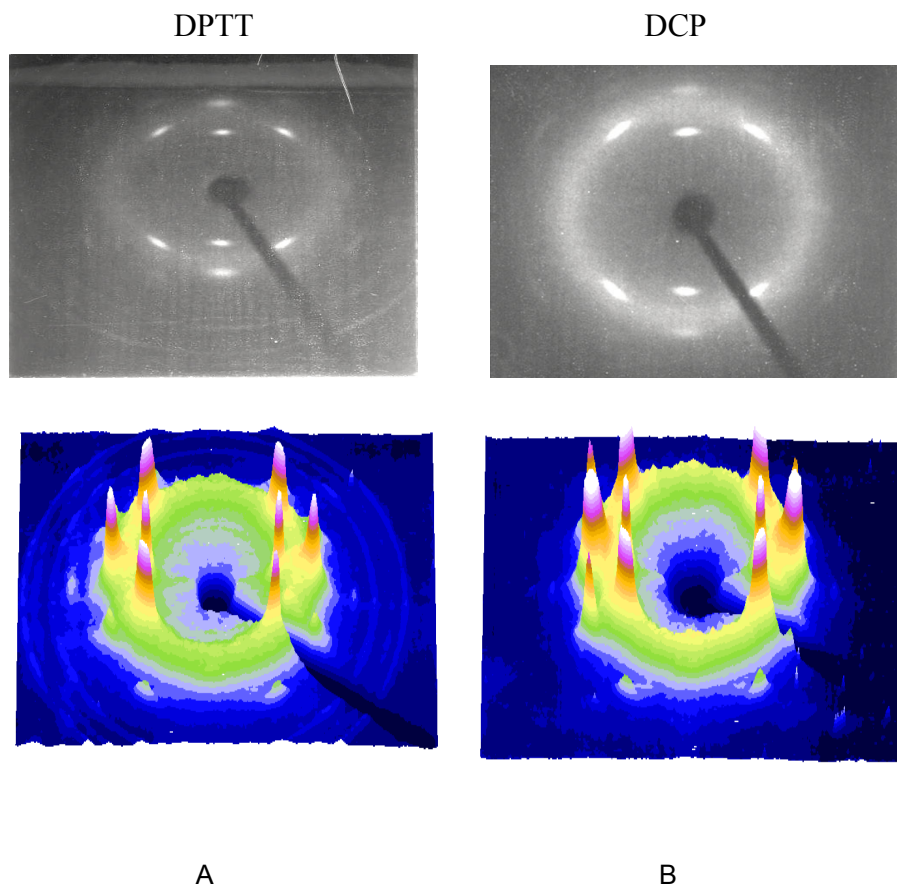


Figura 17.- Difracción WAXD recogidos durante la deformación de caucho natural entrecruzado con donador de azufre (A) y con DCP (B) y sus respectivos ajustes de las curvas en 3D.

funcionalidad, suponemos sea la causa en el retraso en la generación de la cristalinidad y con ello la caída tan importante de la curva tensión – deformación, que como se puede comprobar es inferior a la de un caucho amorfo, que no cristaliza por extensión, como es el caso de un caucho de SBR (15).

Toki y *col.* (24-28) recurren a la técnica de difracción de rayos X para estudiar los fenómenos de generación de cristalinidad con la deformación en compuestos de caucho natural vulcanizados con sistemas de azufre/acelerante y peróxidos, y con otros cauchos esteroespecíficos, y llegan a importantes conclusiones. Comprueban cómo la cristalinidad que se genera por el alineamiento de las cadenas del polímero, se inicia alrededor de una deformación del 400 %, y se incrementa con la deformación, la cristalinidad máxima que se puede obtener es del orden de un 20 %, los cristales que se forman están orientados en la dirección de la extensión, que durante la deformación, incluso a elevadas deformaciones, hasta aproximadamente un 75 % de las cadenas poliméricas permanecen en estado no orientado, que aproximadamente el 5 % restante de las cadenas del polímero se encuentran en estado amorfo orientado, y por último se produce un fenómeno de histéresis en la relación tensión – deformación relacionado con la formación y posterior fusión de la cristalización generada con la deformación y posterior retorno a la dimensión original

La explicación que se propone sobre el comportamiento de las redes de caucho natural entrecruzado con DCP, inferior incluso a la que presentan elastómeros amorfos (SBR), se puede atribuir a la distribución no homogénea de los diferentes tipos de nudos. La formación de *cluster* en la red de caucho debe causar retraso en la generación de la cristalinidad, no concurriendo con la deformación. Por esta razón, tal vez la velocidad de deformación debería ser también una variable

importante en la concordancia entre la generación de la cristalinidad y la deformación. En la Figura 18 se recogen las curvas de tensión – deformación de los dos compuestos que venimos estudiando, obtenidos a la velocidad de deformación de 500 mm/ min. y a 0.05 mm/min. A una velocidad de deformación tan baja, la componente viscosa, siempre presente en el caucho, y dependiente de la velocidad de deformación, no se manifiesta prácticamente. Por otra parte, el efecto tan importante de los entrelazamientos en la respuesta mecánica hace que también se vean significativamente disminuidos por fenómenos de deslizamiento no llegando a ser activos. Con el resultado final de que las posiciones de equilibrio de las macromoléculas se alcancen rápidamente y no se produzca la concurrencia entre la generación de la cristalinidad y la deformación. Ahora la respuesta que se obtiene a bajas velocidades es similar a la que se obtiene con peróxido de dicumilo a 500 mm/min.

Esta respuesta del compuesto entrecruzado con DCP tanto a altas como a bajas velocidades de deformación permite observar cómo incluso se aleja del comportamiento típico *no Gausiano*, propio de los cauchos amorfos, que cuando se aproxima la red a la máxima deformación se produce una importante elevación de la pendiente.

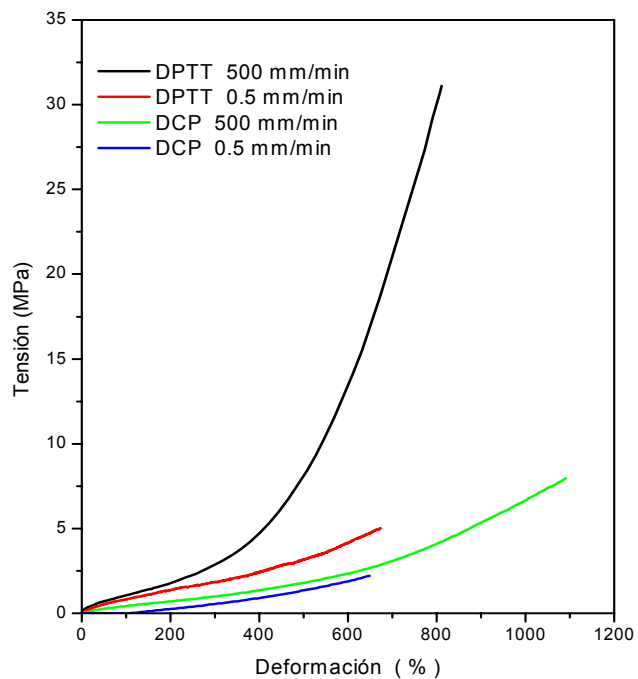


Figura 18.- Curvas tensión-deformación de los compuestos entrecruzados con DPTT y DCP, a dos velocidades de deformación: 500 mm/min. y 0.5 mm/min.



### 2.5.- *Conclusiones*

1° La eficacia de la reacción de entrecruzamiento del caucho natural con peróxido de dicumilo se ha estimado siempre la unidad, o lo que es lo mismo un mol de entrecruzamientos por mol de peróxido. Sin embargo, en esta Memoria se propone una eficacia del DCP superior.

2° Los resultados indican la presencia de más de un mecanismo, dependiendo de la proporción de DCP y de la temperatura de vulcanización.

3° El radical peróxido puede reaccionar con el caucho natural de dos formas, por *abstracción* de un hidrógeno alílico, o por medio de la *adición* al doble enlace.

4° Se propone que con la reacción de *adición* se genera una polimerización entre dobles enlaces próximos que dan lugar a pequeños dominios densamente entrecruzados, resultando una red de topología compleja

5° Mediante FT-IR se puede comprobar que la reacción de *adición* es la más probable dado que, la deformación fuera de plano  $\gamma(=C-H)$  *cis* que aparece a  $866\text{ cm}^{-1}$  disminuye con respecto a la deformación asimétrica del grupo metilo y  $CH_2$  que aparece a  $1452\text{ cm}^{-1}$  y que se

mantiene constante, tanto en la muestra cruda como vulcanizada con DCP.

6° Cuando aumenta la concentración y temperatura de curado, el mecanismo de *adición* se favorece, reflejándose en las curvas del reómetro y en las propiedades físicas y dinámicas. Cuando se elimina la reacción de *adición* del radical al doble enlace se recuperan las propiedades mecánicas de los vulcanizados.

### 2.6.- Referencias

- 1 W. Sheele, *Rubber Chem. Technol.*, 34 (1961) 1306.
- 2 Van der Hoff, *B.M.E. Appl. Polym. Symp.*, 7 (1968) 21-34
- 3 L. González, A. Rodríguez, A. Marcos, C. Chamorro, *Rubber Chem. Technol.*, 69 (1996) 203-214
- 4 L. González, A. Rodríguez, A. Marcos, C. Chamorro, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 47 (1994) 715
- 5 J. L. De Benito, Ph Tesis, Madrid (UCM) 1991.
- 6 I.R. Gelling, M. Porter, 'Natural Rubber Science and Technology', A.B. Roberts, Ed., Oxford V.P. 1990, ch 10, p.385
- 7 P.J.Flory, 'Principles of Polymer Chemistry', Cornell University Press. Ithaca, N.Y. 1953
- 8 M. Braden, W.P. Fletcher, G.P.M. Mc Sweeney, *Trans. I.R.I.*, 30 (1954) 44, y 31 (1965) 155
- 9 H. Mark, *Rubber Chem. Technol*, 61 (1998) G 73
- 10 M.M. Said, T.D. Pendle, D.C. Blackey, *J. Nat. Rubber Res.*, 5 (1990) 27
- 11 R.T. Davies, K.F. Gazeley, *J. Nat. Rubber Res.*, 8 (1993) 176
- 12 J.A. Brydson, 'Rubber Chemistry', Applied Science Pub., Londres 1978, p. 251
- 13 Y. Okamoto, D. Crossan, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 56 (1987) 387

- 14 M.D.E. Hawue, K.Makuuchi, H. Mitomo, F. Yoshii, K. Ikeda, *Polymer J.*, 37 (2005) 333
- 15 L.R.G. Treolar, *The Physics of Rubber Elasticity*, Oxford University Press, 1958
- 16 P.J. Flory, *J. Chem. Phys.*, 15 (1947) 347. *Chem. Rev.*, 35 (1944) 51. *Industr. Engng. Chem*, 38 (1946) 417
- 17 B. Erman, P.J. Flory, *Macromolecules*, 16 (1983) 1601. 16 (1983) 1607
- 18 M. Mooney, *J. Appl. Phys.*, 11 (1940) 582
- 19 R.S. Rivlin, D.S. Saunders, *Philos. Trans. R. Soc., London, Ser. A* 243 (1951) 251
- 20 A.N. Gent, *Trans. Faraday Soc.*, 50 (1954) 521
- 21 A.N. Gent, S. Kawhara, J. Zhao, *Rubber Chem. Technol.*, 71 (1998) 668
- 22 A.N. Gent, L.Q. Zhang, *Rubber Chem. Technol.*, 75 (2003) 927
- 23 R. Hamed, H.J. Kim, A.N. Gent, *Rubber Chem. Technol.*, 69 (1996) 807
- 24 S. Toki, I. Sics, S. Ran, L. Lin, B.S. Hsiao, S. Murakami, K. Senoo, S. Kojiya, *Macromolecules*, 35 (2002) 6578
- 25 D. Valladares, S.Toki, T.S. Sen, B. Yalcin, M. Cakmak, *Macromol Symp.*, 185 (2002) 149
- 26 S. Toki, I. Sics, B.S. Hsiao, S. Murakami, M. Tosaka, S. Poompradub, S. Kojiya, Y. Ikeda, *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Physic*, 42 (2004) 966

- 27 S. Toki, I. Sics, S. Ran, L. Liu, B.S., Hsiao, *Polymer*, 44 (2003) 6003
- 28 S. Toki, B. Hsiao, S. Kohjiya, M. Tosaka, A.H. Tson, S. Datta, *Rubber Chem. Technol.*, 79 (2006) 460
- 29 J.M. Chenal, C. Gauthier, L. Chazean, L. Guy, Y Bomal, *Polymer*, 48 (2007) 6893
- 30 Y. Ikeda, *Kautschuk Gummi Kunststoffe*, (2007) 363



---

## **3 CAUCHOS DE POLIBUTADIENO**

---

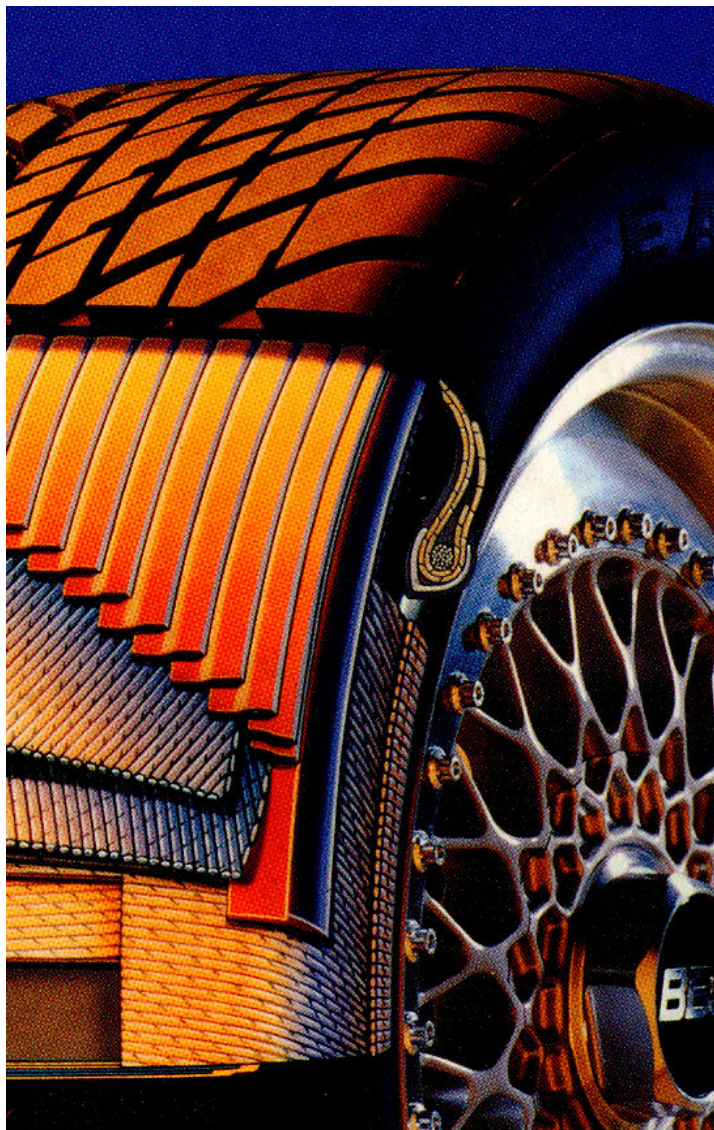
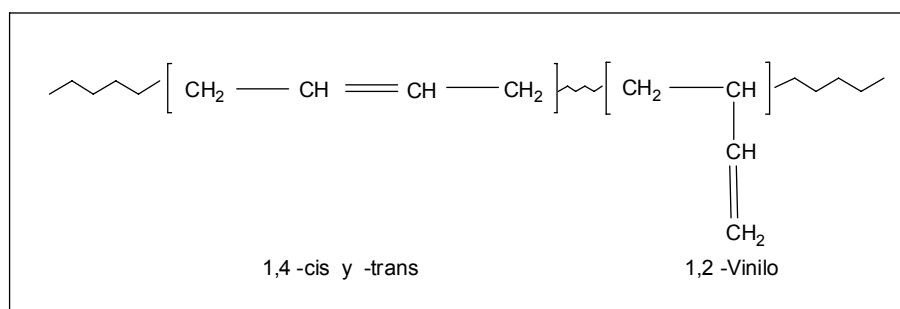


Ilustración 4.- Distintos materiales que forman una cubierta de automoción

### 3.1.- Cauchos de Polibutadieno: Estructura y características generales

La estructura química de los cauchos de polibutadieno está formada por unidades de monómeros con adición 1,4 y configuración geométrica *cis* y *trans*, y unidades incorporadas, en la polimerización, según adición 1.2, que dan lugar a dobles enlaces vinilos pendientes fuera de las cadenas del polímero:



Los cauchos de polibutadieno, cuya abreviatura internacional es BR, ocupan actualmente el segundo lugar en cuanto a volumen de consumo mundial entre los cauchos sintéticos. La primera síntesis industrial de estos cauchos se realizó por polimerización en masa, empleando sodio como catalizador. Sin embargo, sus propiedades tecnológicas distaban mucho de ser satisfactorias, por lo que el siguiente paso, la polimerización en emulsión supuso una mejora del producto, aunque no es hasta que aparecen los sistemas de catalizadores esteroespecíficos cuando es posible preparar polímeros con estructura controlada, adecuada para su procesado, transformación y aplicación industrial.

Esencialmente son tres los tipos de polibutadienos que se fabrican en la actualidad.

- 1 Los de alto contenido en estructuras *cis*, superior al 97 %, y polimerizado por un sistema catalítico del tipo Ziegler-Natta, consistente en sales de cobalto, níquel, neodimio, y otros, o sales orgánicas de estos metales, con un haluro de alquil aluminio.
- 2 Los de medio alto contenido en *cis* 1,4-polibutadieno, del orden del 92 %, también polimerizado con catalizadores de Ziegler-Natta, con titanio como metal de transición.
- 3 Los de bajo contenidos en *cis*, alrededor de 40 %, polimerizado en presencia de iniciador de alquil litio

La microestructura de polibutadienos obtenidos por diferentes sistemas de iniciación se indica en la tabla siguiente:

## Microestructura de polibutadienos.

<b>Sistema catalítico</b>	<b>Cis (%)</b>	<b>trans (%)</b>	<b>vinil (%)</b>
<i>Base níquel</i>	98	1	1
<i>Base cobalto</i>	97	2	1
<i>Base titanio</i>	92	4	4
<i>Butil litio</i>	36	54	10
<i>Emulsión (redox)</i>	9	72	15
<i>Alfin</i>	2	76	22

Polibutadienos con estereoregularidad superior se han preparado usando elementos de las tierras raras, lantánidos y actínidos. Por ejemplo, un sistema catalítico basado en uranio permite obtener polibutadieno con 99 % de estructura 1,4 *cis*.

Con excepción de los cauchos de silicona, los cauchos de BR constituyen los elastómeros que presentan temperatura de transición vítrea más baja y por tanto es el caucho conocido de más elevada resiliencia. La respuesta que se podría esperar es la de un elastómero que cuando trabaja en condiciones dinámicas, la generación de calor debería ser muy baja. Sin embargo, la respuesta obtenida no es tan buena debido a que la histéresis de los cauchos de BR depende, en forma importante, del grado de deformación a que se somete el material. Este anómalo comportamiento se puede explicar por dos efectos que disminuyen la uniformidad estructural. En el primero, los diferentes

tipos de cauchos BR, en general, presentan un grado elevado de ramificaciones que impide la formación de redes ‘ideales’ durante la vulcanización. Por otro lado, los polibutadienos con altos contenidos en estructuras geométricas *cis* están inclinadas a producir la isomerización *cis-trans* durante el proceso de vulcanización con los sistemas usuales de azufre – acelerantes. Este fenómeno da lugar a la pérdida de la estereoregularidad del polímero.

La elevada flexibilidad de las cadenas poliméricas de estos elastómeros permite la incorporación de altas cantidades de negros de carbono y plastificantes (aceites aromáticos o nafténicos). A medida que la proporción de carga y aceite aumentan las propiedades mecánicas también aumentan hasta un máximo, para luego caer rápidamente. Se comporta muy bien a bajas temperaturas, por tener la temperatura de transición vítrea muy baja. Hay que indicar que la temperatura de transición vítrea de estos cauchos se desplaza hacia temperaturas positivas con el contenido en grupos vinilo, pues estas unidades disminuyen la movilidad molecular. Así, los cauchos de BR preparados por procesos de polimerización basados en butil litio y con adición de modificadores del tipo éter, son capaces de variar el contenido en estructuras 1,2 vinilo hasta 35-55 %, de manera que la transición vítrea del caucho se eleve desde – 100 °C a aproximadamente – 50 °C, equivalente a la de un caucho de polibutadieno – estireno (SBR). Como consecuencia, la resistencia al agarre en húmedo (wet grip), insuficiente en formulaciones de bandas de rodamiento basadas en BR de alto

contenido en estructuras *cis*, aumenta hasta niveles que igualan a los compuestos de SBR.

Cuando se emplea como único caucho en un vulcanizado, lo que ocurre raras veces, las diferencias configuracionales se reflejan en las propiedades. Los cauchos con altos contenidos *cis-1,4* dan valores más altos de resistencia a la tracción y desgarró, y de alargamiento a la rotura, aunque, inferiores a los que se obtienen con los polímeros SBR o con caucho natural. También es mejor la resistencia a la abrasión, que en todos los tipos de BR siempre es superior a la de los cauchos SBR y NR.

La diferencia de propiedades entre los diferentes tipos de BR depende no sólo del contenido de *cis-1,4* sino también de otras características, tales como peso molecular, distribución de pesos moleculares, grados de ramificación, etc., que en cualquier caso puede ser fácilmente compensados con ligeros cambios en la formulación.

Los elastómeros derivados de butadieno, como los polibutadienos (BR), los copolímeros de butadieno-estireno (SBR), y los copolímeros de butadieno-acrilonitrilo (NBR), indudablemente pueden entrecruzarse por peróxidos, sin embargo, la mayoría de las propiedades son *muy inferiores* a las que se obtienen cuando se vulcanizan con sistemas basados en azufre - acelerante.

### **3.2.- Entrecruzamiento de caucho de polibutadieno con peróxido de dicumilo**

La reacción de entrecruzamiento por un peróxido orgánico se inicia por el radical generado en la escisión térmica homolítica, mecanismo que ha sido ampliamente estudiado (1-9). L.D. Loan (4) estudió la vulcanización de polibutadieno y en todos los casos observó que la eficiencia de entrecruzamiento con peróxidos es siempre superior a la unidad, y observó también, recurriendo a la espectroscopia infrarroja, que durante la reacción de entrecruzamiento, el polímero pierde parte de su insaturación atribuyendo esta pérdida al proceso de 'polimerización' entre los dobles enlaces del polímero.

Van der Hoff (6) ha estudiado, la eficacia de la reacción de entrecruzamiento de muchos tipos de polibutadienos y en todos los casos encuentra valores significativamente superiores a la unidad, atribuyendo esta eficacia a la estructura del polímero y la temperatura de curado, y llegando a la conclusión de que el radical se puede añadir al doble enlace del polímero e iniciar una etapa de reacción de 'polimerización'.

El elastómero de polibutadieno elegido para estudiar el proceso de entrecruzamiento con peróxido de dicumilo fue el Intene 50, fabricado por Enichem, y con una distribución isomérica: 1,4 *cis* del 35 %, 1,4 *trans* del 45 % y 1,2 *vinil* del 20 % en peso.

La formulación de los compuestos con diferentes proporciones de peróxido de dicumilo se muestra en la Tabla I. El proceso de entrecruzamiento se estudió con el reómetro Monsanto de disco oscilante a 150°, 160° y 170 °C. Las curvas de vulcanización no presentan tiempo de inducción ni reversión, y a bajas concentraciones de peróxido de dicumilo la descomposición conduce a una reacción de entrecruzamiento que se ajusta a un proceso de primer orden. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración de DCP el proceso se hace más complejo.

Tabla I  
Formulación de los compuestos de BR vulcanizados con DCP.

Compuesto	B1	B2	B2	B4	B5
<i>Intene 50</i>	100	100	100	100	100
<i>DCP</i>	0.5	1.0	1.5	2.0	6.0

La Figura 1 recoge los reogramas de vulcanización a 160 °C para las diferentes concentraciones de peróxido. Se observa cómo a medida que aumenta la proporción de peróxido la curva ya no es la típica de un proceso de primer orden, la conversión es prácticamente una línea recta, ahora el par de fuerzas parece depender sólo del tiempo de reacción, lo que sugiere que se trata de una reacción de orden cero.

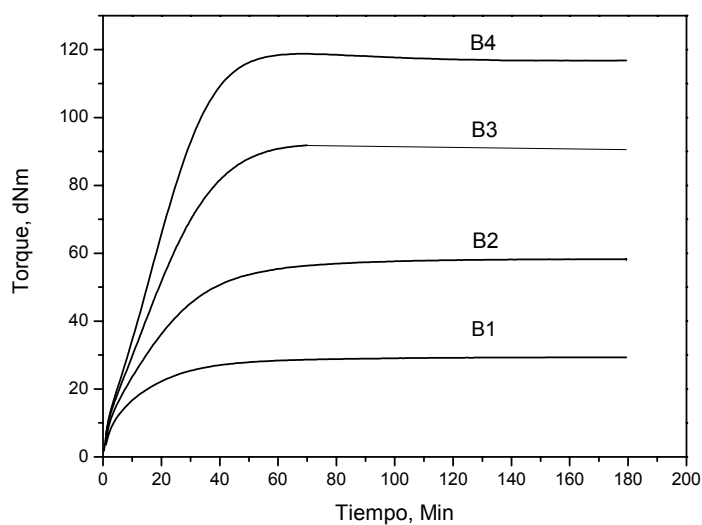


Figura 1.- Reogramas S' de los compuestos B1, B2, B3, B4 curados a 160 °C

A bajas concentraciones de peróxido y temperatura, básicamente el radical peróxido debe actuar preferentemente según un mecanismo de *abstracción* de un hidrógeno alílico para generar un entrecruzamiento en el caucho. Cuando la temperatura y concentración de DCP aumentan, el proceso se complica con un segundo mecanismo de entrecruzamiento donde el radical peróxido se puede unir al doble enlace del polímero.

Este mecanismo produce la polimerización con dobles enlaces de cadenas poliméricas próximas, formando zonas densamente entrecruzadas.

### **3.3.- Entrecruzamiento de BR con BSA. Preparación de redes “modelo”**

Con el fin de probar la existencia de este proceso de entrecruzamiento complejo, se prepararon redes de caucho ‘modelo’, que disponen de una funcionalidad de los nudos perfectamente controlada, y la estequiometría del agente entrecruzante conocida también. Estas redes modelo, igual que se hizo con el caucho natural, se prepararon empleando el 1,3 benceno di sulfonil azida (BSA). Los grupos azidas reaccionan con los dobles enlaces del caucho a temperaturas moderadas, aproximadamente 100 °C, según una vía de ciclo adición.

Se prepararon los compuestos de Intene 50 con BSA en las mismas proporciones molares que las indicadas para el DCP que se indican en la Tabla I.

La reacción de entrecruzamiento se estudió recurriendo al reómetro Monsanto. La variación del incremento de par ( $M_{\max} - M_{\min}$ ), relacionado con la densidad de entrecruzamiento, se recoge en la Tabla II para los dos agentes de entrecruzamiento. Como se puede observar, el peróxido de dicumilo da lugar a redes con densidades de entrecruzamiento muy superiores.

Tabla II  
Efecto de la proporción de agente entrecruzante BSA y DCP  
en el incremento de par ( $\Delta T$ )

Moles/g de caucho $\times 10^5$	BSA <sup>a</sup>	DCP <sup>b</sup>
	$\Delta T(\text{dNm})$	$\Delta T(\text{dNm})$
1.8	5.8	29.8
3.6	8.2	64.4
5.4	9.6	105.4
7.2	13.2	136.5

<sup>a</sup>) vulcanizados a 100 °C. <sup>b</sup>) vulcanizados a 150 °C

Los resultados de densidades de nudos obtenidos con BSA con el caucho natural se ajustan bastante bien al comportamiento teórico, que supone que una molécula de diazida crea un entrecruzamiento. Este comportamiento debería ser el mismo en presencia de un caucho de polibutadieno, ya que dispone del mismo contenido en insaturación y forma isomérica. Sin embargo, los resultados obtenidos en el proceso de entrecruzamiento del BR con DCP permiten asegurar que la eficacia de la reacción de entrecruzamiento es muy superior a la teórica. Estos resultados que confirman la reacción de polimerización iniciada por la adición de un radical de peróxido al doble enlace, permite proponer la existencia de heterogeneidades o zonas de mayor densidad de entrecruzamientos, nudos con elevada funcionalidad, denominados *cluster*.

La Tabla III recoge la variación de las densidades de entrecruzamiento de los compuestos de Intene 50 curados a 150° C medidos por hinchamiento en equilibrio en tolueno y calculados con el método de Flory-Rehner. La densidad de entrecruzamiento teórica se calcula considerando que se forma un entrecruzamiento por molécula de DCP. Como se puede observar las densidades de entrecruzamiento experimentales son muy superiores a los valores teóricos, confirmando de nuevo la elevada eficacia del peróxido en los procesos de entrecruzamiento de los cauchos de polibutadieno. La relación de densidades hinchamiento/teórico aumenta con la proporción de peróxido. Sin embargo, disminuye la relación para elevadas proporciones, en estos casos tan densamente entrecruzados, los cluster responden al proceso de hinchamiento no de la misma manera que un entrecruzamiento con funcionalidad cuatro, obtenido por el mecanismo de *abstracción*.

Tabla III  
Densidad de entrecruzamiento de las redes de BR determinadas por el método de hinchamiento.

Compuesto DCP (ppcc)	<sup>*</sup> V <sub>teórica</sub> mol/ cm <sup>3</sup> .10 <sup>4</sup>	V <sub>hinchamiento</sub> mol/ cm <sup>3</sup> .10 <sup>4</sup>	Relación V <sub>hinchamiento</sub> /V <sub>teórica</sub>
0.5	0.17	0.45	2.7
1.0	0.34	11.8	35.0
1.5	0.50	22.6	44.7
2.0	0.67	29.7	44.3
6.0	2.02	45.1	22.3

\* Se forma un entrecruzamiento por molécula de DCP.

La Figura 2 muestra la variación de la densidad de nudos por unidad de volumen de caucho en función de las proporciones molares de DCP, para el caucho natural y el polibutadieno Intene 50. La eficacia de la reacción de entrecruzamiento del caucho natural con peróxido de dicumilo es sólo ligeramente superior a la unidad. Sin embargo, con el caucho de polibutadieno la eficacia del peróxido es muy superior a 10 o más. Esta diferencia puede atribuirse al efecto que pueda ejercer la estructura química del polímero que actúa como factor determinante en la competencia entre las reacciones presentes de *abstracción* y *adición*. En los cauchos basados en butadieno los dobles enlaces son más accesibles, ofrecen menor impedimento estérico, mientras que en los cauchos de isopreno el grupo metilo puede actuar como pantalla protegiendo al doble enlace, y minimizando la segunda reacción de *adición*.

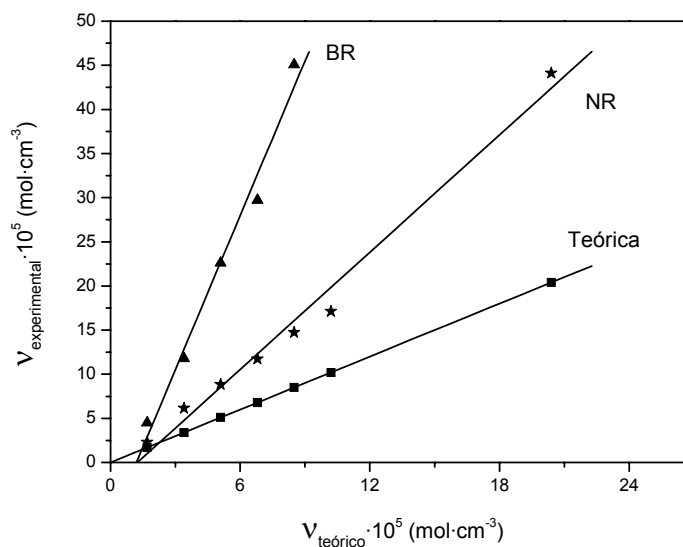


Figura 2.- Variación de la densidad de entrecruzamiento calculada por hinchamiento respecto al valor teórico.

El compuesto B5, de la Tabla I, que contiene 6 ppcc de DCP se incluyó con el fin de aumentar y registrar drásticamente la complejidad del proceso de entrecruzamiento del BR Intene 50 con DCP. La Figura 3 muestra los reogramas elástico  $S'$  y viscoso  $S''$  del compuesto B5 curado a  $150^\circ\text{C}$ , a una amplitud de la deformación en el reómetro de  $0.5^\circ$ , correspondiente a una deformación a cizalla del 7 % en las oscilaciones del rotor en la cámara del reómetro durante el proceso de vulcanización. La curva relativa al par elástico  $S'$  no presenta la forma habitual, el proceso cinético ha cambiado totalmente, llegando a valores de par

superiores a 200 dNm, valor máximo del aparato de

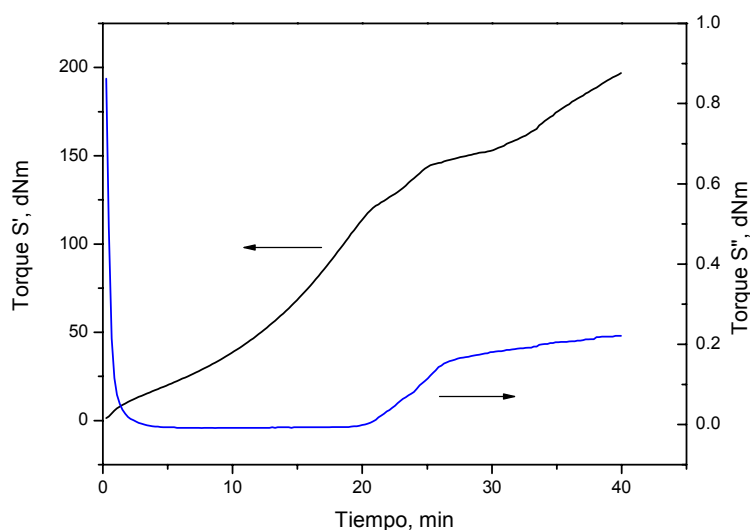


Figura 3.- Reogramas S' y S'' del compuesto B5 curado a 150 °C y una amplitud de la deformación del rotor de 0,5°.

medida, y que sólo en casos muy extremos se pueden obtener, y explicar si se está en presencia de redes de caucho con densidades de entrecruzamiento muy elevadas, alejadas de las que habitualmente presentan los elastómeros vulcanizados en general. La curva del par viscoso S'' a partir de 20 minutos de reacción presenta un incremento en el par que es inusual y que se puede atribuir a roturas en el interior de la red del material vulcanizado debido a la rigidez tan elevada que adquiere. La Figura 4 corresponde al mismo compuesto pero en este caso el ángulo de las oscilaciones es de 5°, correspondiendo a una deformación del caucho en la cámara del 70 %.

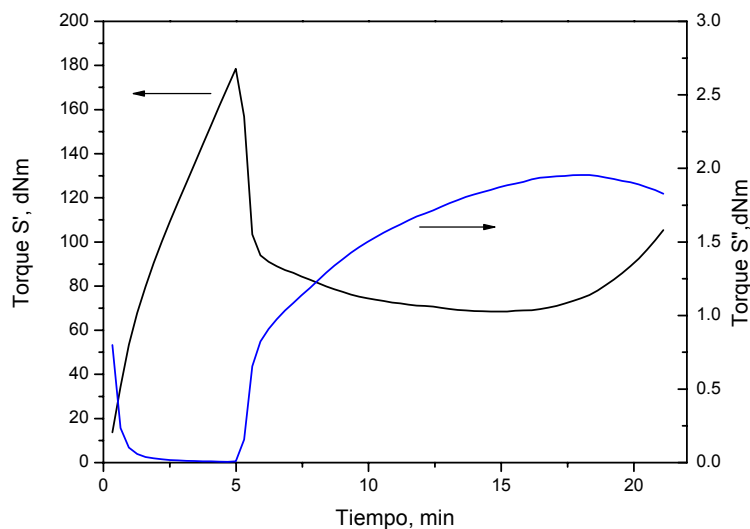


Figura 4.- Reogramas S' y S'' del compuesto B5 curado a 150 °C y una amplitud de deformación de rotura de 5°.

Ahora el incremento del par S' es más rápido y va acompañado de una brusca caída que se puede atribuir a que en esta situación la goma está sometida a una mayor deformación y se rompe dentro de la cámara. Efectivamente, cuando se abre la cámara la muestra aparece totalmente fracturada.

Si la reacción de adición del radical peróxido da lugar a la reacción de polimerización, el contenido de dobles enlaces en el polímero deberá disminuir, respuesta que se verifica por medio de la espectroscopia infrarroja. La Figura 5 muestra el espectro IR del Intene

50 'puro' y vulcanizado. Los espectros IR sólo cubren la región de frecuencias entre 1200 y 600  $\text{cm}^{-1}$ , donde aparecen las bandas a 964, 724

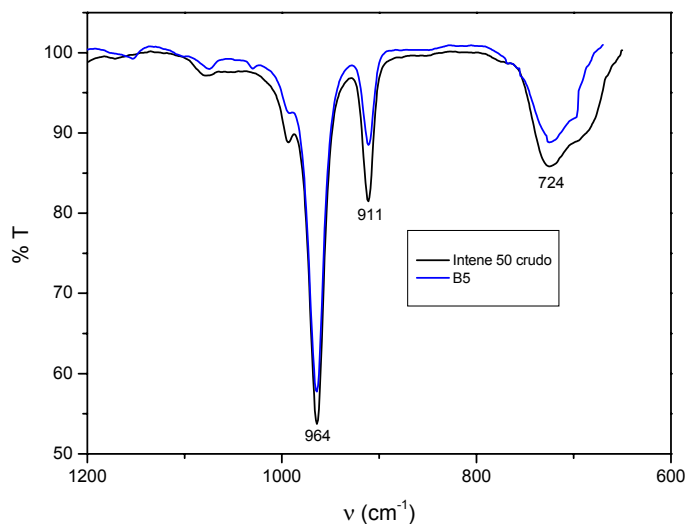


Figura 5.- Espectro IR de caucho de polibutadieno, Intene 50, crudo y el compuesto B5 vulcanizado a 160° C.

y 911  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a la deformación fuera del plano  $\gamma$ (=C-H) *trans*,  $\gamma$ (=C-H) *cis* y  $\omega$  (=CH<sub>2</sub>) *vinil*, respectivamente. El Intene 50 entrecruzado manifiesta una disminución importante en la absorbancia de las tres bandas correspondientes a los tres tipos de insaturación.

### 3.4.- Examen experimental de la relación tensión-deformación

La característica que define a un material elástico es su elevada capacidad de deformación, de experimentar largas deformaciones, y si

cesa el esfuerzo, su capacidad para retornar a su dimensión original, de forma reversible. Las curvas de tensión deformación de los compuestos

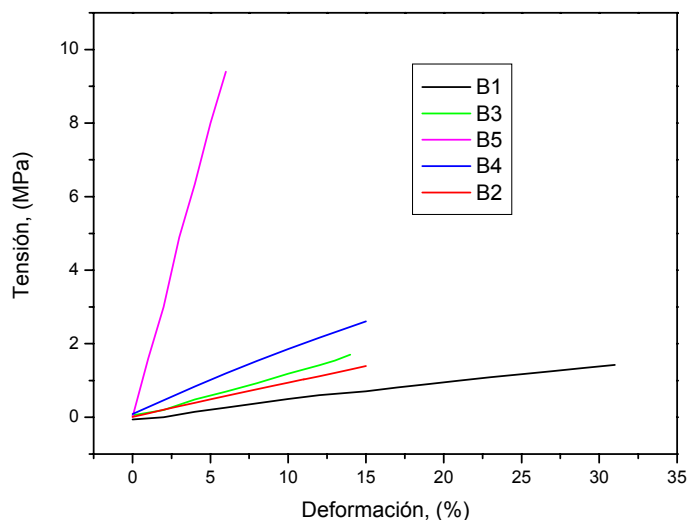


Figura 6.- Curvas Tensión-deformación para los compuestos de Intene 50 vulcanizados a 150° C

de Intene 50, vulcanizados a 150 °C se muestran en la Figura 6. Lo primero que se constata son los valores de deformación a rotura muy bajos si los comparamos con los compuestos de caucho natural con similares contenidos en DCP. A medida que aumenta la concentración de DCP incrementa el número de nudos y en consecuencia los módulos y resistencia a la tracción, disminuyendo por el contrario la deformación a rotura.

Los cauchos vulcanizados son materiales con relativamente bajos grados de entrecruzamiento, y éste tiene un efecto dramático sobre las

propiedades mecano dinámicas por encima de la  $T_g$  de la red, y para su caracterización estructural se necesita conocer una serie de parámetros. La densidad de entrecruzamiento, el peso molecular, la distribución de los tamaños de cadenas entre nudos, la perfección de la red en relación con la distribución espacial de los nudos, la funcionalidad de estos, el número de entrelazamientos y los terminales de cadena son factores, entre otros, de gran importancia para caracterizar una red de caucho. La Figura 7 muestra cómo por debajo del pico de la  $\tan \delta$  el entrecruzamiento tiene poco efecto, y sin embargo, a temperaturas por encima de la  $T_g$ , los módulos son fuertemente dependientes del grado de entrecruzamiento. En los casos aquí recogidos y para proporciones superiores a 1.5 ppcc de DCP el incremento en el módulo ya es tan elevado que no se puede aplicar la teoría cinética de la elasticidad de los cauchos que relaciona el módulo elástico en equilibrio, a temperaturas por encima de la  $T_g$ , con la densidad de entrecruzamiento de la red de caucho. Además en estos casos se observa como el pico máximo de amortiguamiento (damping) experimenta desplazamientos importantes de temperaturas a la vez que se ensancha cuando se incrementa la densidad de entrecruzamientos.

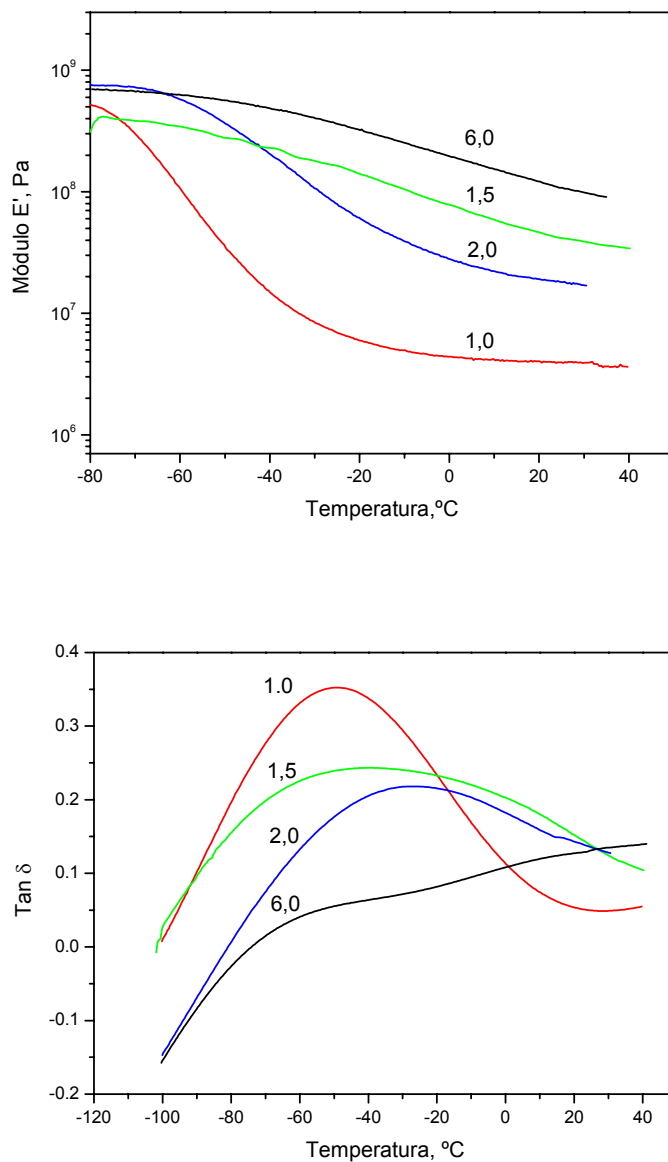


Figura 7.- Propiedades mecano dinámicas de los compuestos de Intene 50 entrecruzados con diferentes proporciones de DCP.

No se sabe con exactitud si este ensanchamiento es debido al incremento en la densidad de los entrecruzamientos o a la heterogeneidad en la estructura de estos. En el caso que se estudia se postula la presencia de los dos argumentos, a medida que aumenta la creación de nudos lo hace también la formación de *clusters*, que suponen un incremento en la formación de pequeños volúmenes de elevada funcionalidad. El compuesto B5 presenta una zona de transición tan ancha y desplazada a altas temperaturas que es difícil precisar la existencia de la temperatura de transición.

Las propiedades mecano - dinámicas obtenidas con los compuestos de Intene 50 son muy parecidas a las que se obtienen con materiales entrecruzados como las resinas epoxi, resinas de fenol formaldehído, de melamina, etc., ejemplos de polímeros con mucho más elevado grado de entrecruzamiento que los cauchos en sus usos generales.

### **3.5.- Estudio termo-analítico de la Transición vítrea ( $T_g$ )**

La temperatura de transición vítrea de un polímero depende en gran medida de la frecuencia de deformación de la muestra, y desde luego los cauchos son un ejemplo perfecto de este comportamiento, de su dependencia del tiempo, frecuencia, que se aplica en la deformación. Este comportamiento significa que la temperatura de transición vítrea medida en condiciones cuasi estáticas como las que se producen en las medidas realizadas por un DSC, no sea un buen criterio para caracterizar el comportamiento real a bajas temperaturas de materiales elastoméricos. Sin embargo, esta técnica termo analítica resulta práctica y rápida para disponer de información sobre el comportamiento a bajas temperaturas. La Figura 8 muestra la transición a bajas temperaturas correspondientes a la transición vítrea del caucho ‘crudo’, sin aditivos, que se toma como referencia, y los compuestos vulcanizados a 150 °C y con diferentes proporciones de DCP.

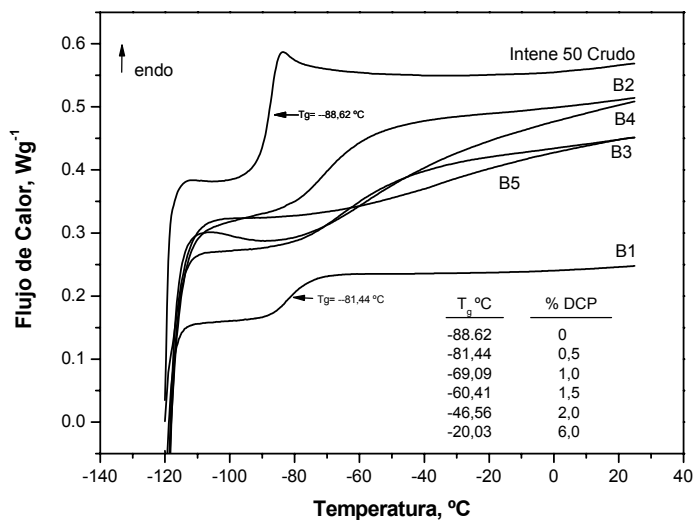


Figura 8.- Diferentes curvas calorimétricas de los compuestos de Intene 50 crudo y vulcanizado a 150 °C con diferentes proporciones de DCP.

Las  $T_g$  aumentan de forma importante con la densidad de entrecruzamiento, llegando hasta unos 60 °C de diferencia entre las muestras extremas. Esta respuesta no es habitual en compuestos de caucho vulcanizados, donde la variación de la  $T_g$  con el entrecruzamiento es sólo de varios grados. Este incremento tan notable es similar al que se obtiene con materiales entrecruzados por condensación, como las resinas epoxi, melamina, etc. La Figura 9 muestra ésta variación con el contenido de agente entrecruzante.

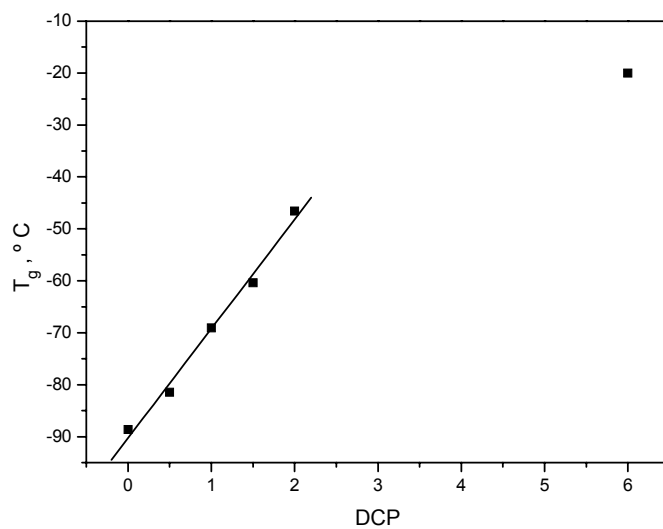


Figura 9.- Variación de la temperatura de transición vítrea del Intene 50 con el contenido de agente entrecruzante DCP.



### 3.6.- Conclusiones

1° El proceso de entrecruzamiento de los cauchos de BR con DCP presentan ambos mecanismos, *abstracción* y *adición*. El segundo mecanismo, donde el radical peróxido se une al doble enlace del polímero está muy favorecido en estos tipos de caucho, y la eficacia del DCP alcanza valores muy altos. El consumo de insaturación, medido por IR es muy patente. Estos polímeros ofrecen menor impedimento estérico a la aproximación del radical, ya que no existen los grupos metilo del caucho natural que actúen como pantalla protegiendo al doble enlace.

2° Para concentraciones elevadas de DCP las densidades de entrecruzamiento son tan elevadas que el material se fractura dentro de la cámara del reómetro, careciendo de respuesta elástica.

3° La  $T_g$  de las redes de BR entrecruzadas aumentan de forma muy significativa con la densidad de entrecruzamiento, llegando hasta unos 60 °C de diferencia entre las muestras estudiadas. Este comportamiento es similar al que se obtiene con materiales entrecruzados por condensación, como resinas epoxi o melaminas.



### 3.7.- Referencias

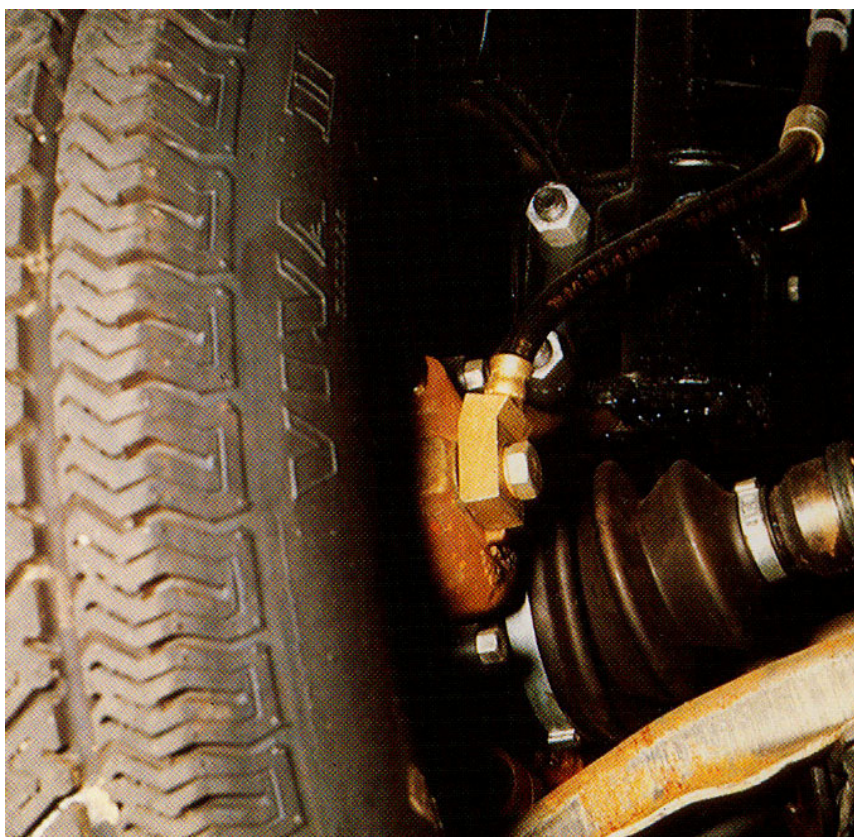
1. K. Hummel, G. Kaiser, *Rubber Chem. Technol.*, 38 (1965) 581
2. G.M. Bristow, *J. Appl. Polym. Sci.*, 8 (1964) 1619
3. G. Kraus, *J. Appl. Polym. Sci.*, 7 (1963) 1257
4. L.D. Loan, *J. Appl. Polym. Sci.*, 40(1967) 149
5. G.R. Parks, O. Lorentz, *J. Polym. Sci.*, 50 (1961) 287
6. B.M.E. Van der Hoff, *Appl. Polym. Symp.* N° 7, 21 (1968)
7. M. Braden, W.P. Fletcher, G.P. MacSweeny, *Trans Int. Rubber Ind.*, 30 (1954) 44
8. P.R. Dlezneski, *Rubber Chem. Technol.*, 74 (2001) 451
9. C.R. Moore, W. F. Waston, *J. Polym Sci.*, 19 (1956) 237



---

## **4 CAUCHOS NITRÍLICOS**

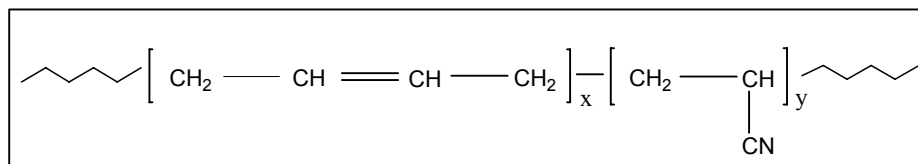
---



*Ilustración 5.- Fuelle transmisión de la dirección usado en automoción.*

**4.1.- Cauchos Nitrílicos: Estructura y características generales**

Los copolímeros de butadieno y acrilonitrilo, se les suele conocer simplemente como cauchos nitrílicos. Su abreviatura internacional es NBR y la estructura química es la siguiente:



La síntesis se realiza por polimerización en emulsión. La microestructura de las unidades de butadieno depende de las condiciones de polimerización. Aproximadamente se distribuyen en 12 por ciento de adición *cis-1,4*, 78-80 por ciento de *trans-1,4* y 8-10 por ciento de *vinil-1,2*. Estos polímeros pueden variar desde fundamentalmente lineales a muy ramificados, dependiendo de las condiciones de polimerización. La proporción de acrilonitrilo es, con gran diferencia, la característica más importante a considerar. Se fabrican industrialmente diferentes tipos con contenidos de acrilonitrilo desde el 18 hasta el 50 por ciento en peso. La fracción de polibutadieno es la que confiere a los copolímeros las características elásticas propias de un caucho, mientras que la fracción de poli acrilonitrilo, por la presencia del grupo nitrilo  $\text{C} \equiv \text{N}$  fuertemente polar, es la que proporciona su resistencia a compuestos no polares. En general, los cauchos de NBR se emplean donde se requiera elevada resistencia a aceites orgánicos, gasolinas, en la fabricación de juntas de cierre,

mangueras y empaquetaduras, diafragmas, recubrimientos de rodillos de impresión de tintas de base orgánica, aislamiento de sonidos, guantes y zapatos que requieran resistencia química. Los cauchos que contienen mayor contenido en acrilonitrilo son más resistentes a fluidos pero presentan una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) muy elevada, próxima a 0 °C. La forma habitual de fabricar estos cauchos es la polimerización en emulsión, por tanto, permite su disponibilidad en forma de látex si en el proceso final de polimerización no se procede a coagularlo, y se aditiva adecuadamente para que se estabilice en forma de suspensión coloidal (látex).

Los NBR se pueden modificar por hidrogenación de la insaturación debida al butadieno, son los llamados HNBR. Se obtiene así un material con elevada resistencia a la intemperie y a la oxidación, y con pocos cambios en las propiedades útiles que les son características. Estos cauchos saturados permiten su empleo a temperaturas superiores a las de sus homólogos insaturados.

#### **4.2.- Entrecruzamiento de caucho Nitrílicos con peróxido de dicumilo**

La mayoría de los diferentes tipos de elastómeros se pueden entrecruzar por la acción de peróxidos orgánicos y muchas veces es necesario recurrir a esta forma de entrecruzamiento, pues existen cauchos que no contienen elementos reactivos susceptibles de ser atacados por otros tipos de agentes de entrecruzamiento.

Efectivamente, los elastómeros derivados de isopreno y butadieno se pueden entrecruzar con peróxidos, sin embargo, algunas de las propiedades que se obtienen resultan inferiores a las obtenidas cuando se vulcanizan con los sistemas azufre/acelerante. No obstante, se recurre a la vulcanización con peróxidos orgánicos de cauchos diénicos, cuando se requieren aplicaciones que exigen mejor comportamiento a fluencia y a elevadas temperaturas. En general, los peróxidos producen vulcanizados con altos módulos y dureza, baja deformación remanente por compresión, y por supuesto con una respuesta al envejecimiento por calor superior a los compuestos vulcanizados con azufre. Respecto a las propiedades físicas de tensión, los compuestos vulcanizados con peróxido presentan bajas cargas de rotura, resistencia al desgarre y a la abrasión, una velocidad baja de vulcanización sin posibilidad de modificarla, como tampoco el tiempo de inducción o maduración para el inicio del proceso de entrecruzamiento.

El mecanismo de la reacción de entrecruzamiento, como se viene indicando en los capítulos anteriores, supone primeramente la

descomposición de la molécula de peróxido para producir dos fragmentos radicales. A continuación, estos radicales extraen un átomo de hidrógeno del polímero formando un radical polimérico, es el llamado mecanismo de *abstracción* de un hidrógeno, y se produce en la posición alílica al doble enlace del elastómero. El radical peróxido puede también reaccionar por la vía de la *adición* a los dobles enlaces presentes en la cadena de los cauchos diénicos.

Básicamente, el radical peróxido puede reaccionar con los cauchos diénicos por los dos mecanismos, por *abstracción* y por *adición*. Ambas formas suponen la formación de uniones entre las cadenas, pero existen diferencias importantes en el efecto de cada uno de ellos en las propiedades físicas de los vulcanizados. El balance entre ambos mecanismos en el proceso global está influido por diferentes factores, entre otros, estructura del polímero, tipo de peróxido, y la temperatura de la reacción de entrecruzamiento. A continuación, se estudia el proceso de entrecruzamiento de cauchos de poli butadieno-acrilonitrilo, los llamados cauchos NBR, con peróxido de dicumilo. Se eligieron dos tipos de caucho, con el menor y mayor contenido en acrilonitrilo, con el fin de estudiar la influencia de este monómero, de elevada polaridad, en el proceso global de entrecruzamiento. También se incluye en este estudio dos cauchos nitrílicos hidrogenados, llamados cauchos HNBR. Los elegidos disponen del mismo contenido en acrilonitrilo que los anteriores, pero en éstos, la insaturación de la fracción de butadieno ha desaparecido por hidrogenación. Esta

eliminación de la insaturación hace que sólo sea posible la reacción de entrecruzamiento por la vía del mecanismo de *abstracción*, ya no sería posible el mecanismo de adición en el proceso de entrecruzamiento, con lo cual no tendría lugar la formación de heterogeneidades en la red. La diferencia de comportamiento entre estos tipos de cauchos, con y sin insaturación, permitirá evaluar mejor el efecto de la presencia de heterogeneidades en la red de caucho sobre las propiedades mecánicas de sus vulcanizados.

Los copolímeros de butadieno y acrilonitrilo empleados fueron el Nipol DN 401 y Nipol DN 003 que contienen 18 % y 50 % de acrilonitrilo respectivamente. Los cauchos nitrílicos hidrogenados fueron el Zeptol 0020 y Zeptol 4310 que contienen también 18 % y 50 % de acrilonitrilo en peso, respectivamente. Las características técnicas de todos ellos se indican en la parte experimental de la memoria. La formulación de los diferentes compuestos basados en NBR y HNBR se recogen en las Tabla I y II. El proceso de entrecruzamiento se estudió con el reómetro de vulcanización de disco oscilante. Los reogramas de los compuestos N3 y N8 a 140°, 150°, 160° y 170 °C se muestran en la Figura 1, y presentan las curvas típicas que cabe esperar para compuestos entrecruzados con peróxido de dicumilo.

Tabla I  
Formulaciones de los compuestos de NBR con DCP

Compuesto	N1	N2	N3	N4	N5
<i>Nipol DN401</i>	100	100	100	100	100
<i>DCP</i>	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0

Compuesto	N6	N7	N8	N9	N10
<i>Nipol DN003</i>	100	100	100	100	100
<i>DCP</i>	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0

Tabla II  
Formulaciones de los compuestos de HNBR con DCP

Compuesto	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
<i>Zeptol 4310</i>	100	100	100	100	100
<i>DCP</i>	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0

Compuesto	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10
<i>Zeptol 0020</i>	100	100	100	100	100
<i>DCP</i>	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0

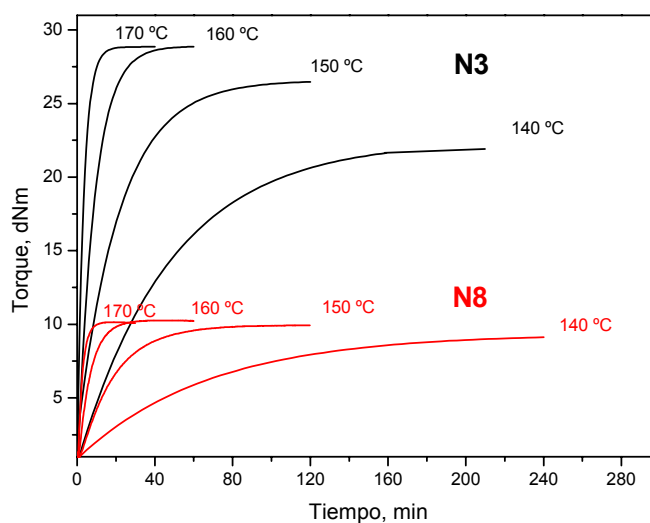


Figura 1.- Reogramas de los compuestos N3 y N8, curados a diferentes temperaturas

El proceso de entrecruzamiento no presenta reversión, con período de inducción muy corto. El par máximo del compuesto N3 incrementa con la temperatura de curado. La reacción de entrecruzamiento por la vía del mecanismo de adición debe requerir una orientación favorable del doble enlace de la macromolécula para ser atacado por radical, y la elevación de la temperatura aumenta la movilidad molecular, y con ello la eficacia de esta reacción. Por el contrario en el compuesto N8, el par máximo prácticamente no varía con la temperatura de vulcanización. En este compuesto preparado con un caucho de NBR con alto contenido en acrilonitrilo, la reacción de adición al doble enlace debe ser más difícil por el efecto de apantallamiento y polaridad que ejerce el grupo

acrilonitrilo. También hay que destacar la diferencia de par tan elevado del compuesto N3 con respecto al N8, siendo este último, sin embargo, un caucho que por su mayor contenido en acrilonitrilo sus módulos deberían ser superiores. Estos valores del par para el compuesto N3 permiten confirmar que el radical peróxido, aparte de reaccionar por la vía del mecanismo de abstracción, lo hace también por la vía de la reacción de adición al doble enlace que produce una respuesta tan importante en el par máximo, o lo que es lo mismo en la densidad de entrecruzamiento.

La Figura 2 muestra los reogramas de vulcanización para el compuesto Z3, con igual contenido en acrilonitrilo que el compuesto N3, pero con la fracción de butadieno hidrogenada, y entrecruzado con la misma proporción de peróxido de dicumilo (2 ppcc). En el compuesto Z3, al no disponer de insaturación en la cadena polimérica, ya no es posible la reacción de *adición* o ‘polimerización’ entre dobles enlaces próximos, por lo que los valores de par son ahora muy inferiores y similares entre sí para las tres temperaturas de vulcanización estudiadas.

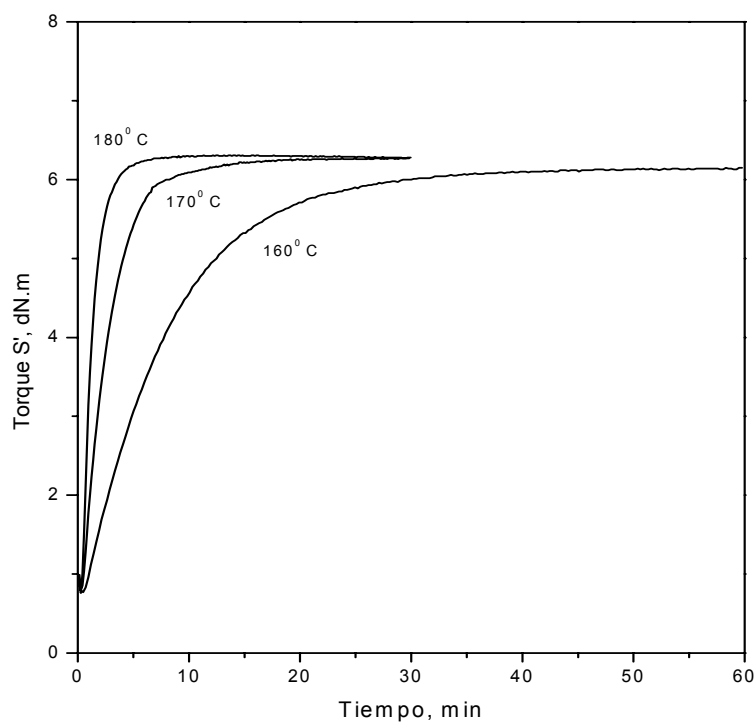


Figura 2.- Reogramas del compuesto Z3, curado a diferentes temperaturas.

La variación del incremento de par máximo,  $\Delta T$ , frente al contenido de peróxido de dicumilo para las series de compuestos de NBR y HNBR, entrecruzados a 180 °C, se muestra en la Figura 3, presentando todas ellas una respuesta lineal. Los compuestos preparados con cauchos nitrílicos hidrogenados muestran una respuesta prácticamente paralela, y la diferencia de par entre ambas series hay que atribuirle al efecto que pueda ejercer el segundo monómero en el proceso de entrecruzamiento. El contenido en acrilonitrilo mayor en la

serie Z6-10 comunica a sus vulcanizados valores de dureza y módulos superiores.

Los compuestos preparados con cauchos nitrílicos insaturados, también manifiestan una variación lineal del incremento de par, pero con pendientes más elevadas que los cauchos saturados. Los compuestos

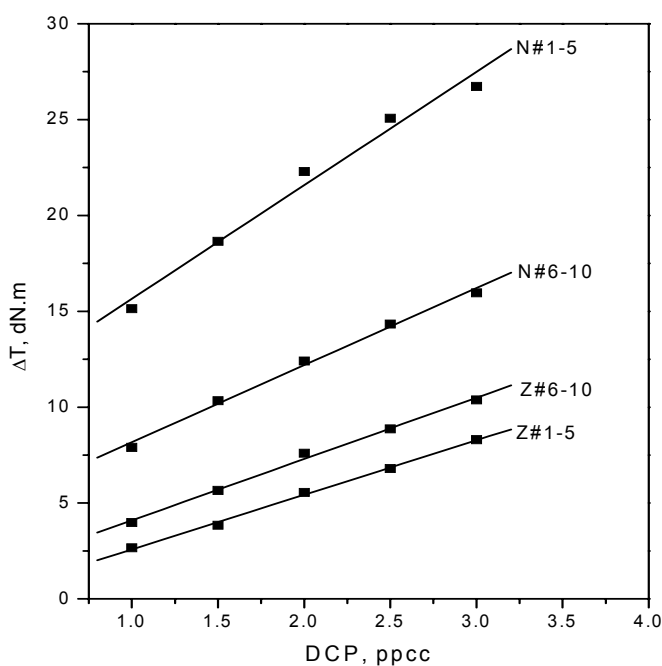


Figura 3.- Variación del Incremento de Par con el contenido de peróxido para los diferentes compuestos de NBR y HNBR curados a 180 °C

de la serie N1-5, con mayor contenido en insaturación, presentan variaciones en el incremento del par con pendientes más elevadas que la

serie N6-10. En las dos series preparadas con cauchos insaturados, el efecto de la reacción de ‘polimerización’ en el incremento en el par, es muy superior al debido al incremento en el contenido de acrilonitrilo, explicando los valores muy superiores de par de la serie N1-5 sobre la serie N6-10.

Resulta sorprendente los elevados valores de  $\Delta T$  que se obtienen durante el proceso de vulcanización de los compuestos de la serie N1-5, que necesariamente responden a que se está en presencia de redes de muy elevada densidad de entrecruzamiento. La amplitud de la deformación de oscilación del rotor del reómetro Monsanto con que habitualmente se estudia el proceso de vulcanización de un caucho es de  $0.5^\circ$  de arco, y supone someter a una deformación del 7% a la red del material dentro de la cámara del aparato durante el proceso de medida. Para observar cómo respondería una red de este tipo, tan entrecruzada, cuando se somete a amplitudes de deformación superiores durante el proceso de vulcanización, se recurrió a un Rubber Process Analyzer (RPA 2000E) que permite variar la amplitud de la deformación oscilante. Concretamente se eligió un arco de  $5^\circ$  que corresponde a una deformación del material en la cámara de un 70 %. En la Figura 4 se recogen los reogramas tanto el componente elástico  $S'$  como el viscoso  $S''$  de los compuestos N3 y N8 vulcanizados a  $170^\circ\text{C}$  pero con una amplitud de la deformación de  $5^\circ$  de arco, que como se ha indicado, supone someter a la red de caucho en la cámara a una deformación del 70 %. El compuesto N3 inicialmente muestra la conducta esperada

para la variación del componente elástico  $S'$ , sin embargo, a partir aproximadamente de 7 minutos de vulcanización, se inicia una caída en el par junto con variaciones en forma de ondulaciones, y todo ello sin que todavía se haya consumido todo el peróxido en el compuesto. En cuanto a la conducta del componente viscoso  $S''$ , después de unos primeros minutos en los que se produce una disminución, comienza a

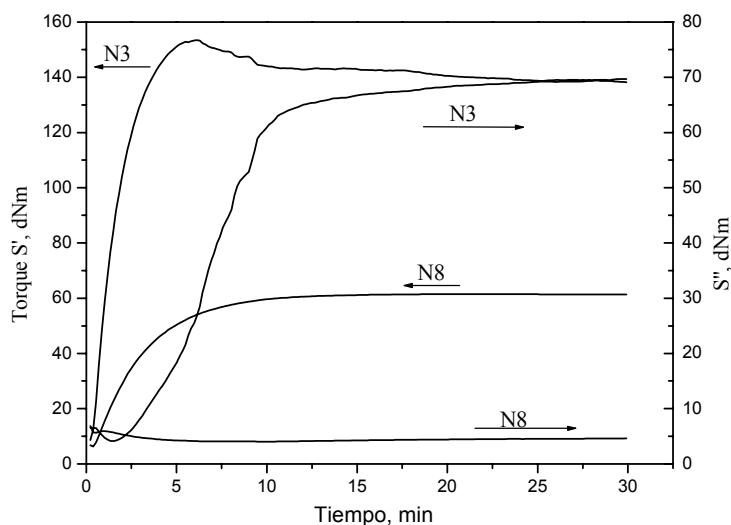


Figura 4.- Reogramas de los compuestos N3 y N8 curados a 170 °C Y 5 ° de arco de amplitud de la oscilación y 100 rpm.

aumentar siguiendo una pauta similar a la variación del componente elástico. Esta respuesta es totalmente inusual en la conducta de vulcanización de los cauchos. Siempre, cuando se inicia el proceso de vulcanización, el caucho presenta una conducta plástica que gradualmente va pasando a elástica por la formación de la red. Por el

contrario, la componente viscosa, que inicialmente es máxima, experimenta una disminución progresiva hasta un valor mínimo constante. La respuesta que se obtiene con el compuesto N3 habría que explicarla porque el caucho en la cámara, sometido a esta deformación del 70 %, experimenta fracturas dentro del retículo con el correspondiente descenso del componente elástico  $S'$  y el incremento en el viscoso  $S''$ . Hay que destacar que este incremento en  $S''$  se produce ya en las primeras fases del proceso, antes de que aparezcan las anomalías en la conducta del componente elástico. Efectivamente, el material extraído de la cámara del reómetro es muy rígido y frágil con numerosas grietas, y elevada densidad de entrecruzamiento. El comportamiento del compuesto N8, por el contrario, responde al esperado. El componente elástico  $S'$  aumenta con la reacción de entrecruzamiento, manteniéndose constante cuando el peróxido se consume, respuesta que corresponde a un material que conserva constante la densidad de entrecruzamiento. Con relación al comportamiento del componente viscoso  $S''$  la respuesta también es la esperada ya que disminuye con la formación de nudos en la red, para luego mantenerse constante cuando se consume el peróxido. El comportamiento de este compuesto N8 tanto a 0.5° y 5° de arco son similares, si bien los valores de par a 5° de arco son superiores pues corresponden a deformaciones mayores a las que se somete al material dentro de la cámara.

Los valores de densidades de entrecruzamiento, calculados por hinchamiento, para los compuestos preparados con NBR, vulcanizados a 140° y 160 °C a sus tiempos óptimos, se recogen en la Tabla III.

Tabla III  
Densidad de entrecruzamientos de los compuestos de NBR curados a 140 °C y 160 °C

Compuesto	Densidad de nudos teórica* mol/g.10 <sup>5</sup>	Densidad de nudos Método hinchamiento mol/g.10 <sup>5</sup>	
		140 °C	160 °C
<i>N1</i>	3.40	21.20	24.20
<i>N2</i>	5.10	35.20	38.20
<i>N3</i>	6.80	45.00	48.80
<i>N4</i>	8.50	53.50	57.00
<i>N5</i>	10.20	64.00	66.00
<i>N6</i>	3.70	6.40	6.50
<i>N7</i>	5.50	12.20	12.40
<i>N8</i>	7.40	15.80	15.50
<i>N9</i>	9.25	21.00	21.00
<i>N10</i>	11.10	25.00	25.20

\* Se forma un entrecruzamiento por molécula de DCP.

Las densidades de entrecruzamiento de los compuestos de HNBR vulcanizados a 170 °C se recogen en la Tabla IV. La densidad de

entrecruzamiento de los compuestos preparados con NBR con bajo contenido en acrilonitrilo presenta valores muy superiores a los valores teóricos. Estos valores teóricos se calculan considerando la concentración molar de peróxido en el caucho, y una eficacia 1 para el peróxido, o lo que es lo mismo, que una molécula de peróxido da lugar a un nudo de entrecruzamiento.

Tabla IV  
Densidad de entrecruzamientos de los compuestos de HNBR curados a 170 °C

Compuesto	Densidad de entrecruzamiento mol/g 10 <sup>5</sup>
Z1	0.69
Z2	1.76
Z3	3.52
Z4	4.45
Z5	5.70
-----	
Z6	1.86
Z7	3.07
Z8	5.21
Z9	6.19
Z10	7.35

En la serie de compuestos N1-5 la densidad de entrecruzamiento aumenta también con la temperatura de vulcanización. En los compuestos de la serie N6-10 el incremento en la densidad de

entrecruzamiento no es tan importante como la que se produce con los cauchos de mayor contenido en insaturación, e incluso el efecto de la temperatura ya no se manifiesta.

En relación con las densidades de entrecruzamiento de los compuestos preparados con los cauchos nitrílicos hidrogenados, los valores que se obtienen son muy similares en ambas series, ligeramente superiores los de la serie de compuestos con más elevado contenido en acrilonitrilo. Si se comparan las densidades de entrecruzamiento de estas dos series con los valores teóricos indicados en la Tabla III, se comprueba cómo la eficacia del peróxido en la reacción de entrecruzamiento de estos cauchos de HNBR conduce siempre a valores inferiores a los teóricos.

#### **4.3.- Propiedades físicas NBR / HNBR entrecruzados con DCP**

Los parámetros de curado así como las propiedades físicas de los compuestos curados a 170 °C se recogen en las Tablas V y VI. En cuanto a los tiempos de vulcanización óptimos,  $t_{97}$ , exceptuando la serie Z6-10 en la que son un poco inferiores, las restantes presentan valores similares entre sí. La tensión a rotura de los compuestos de la serie N1-5 es en todos los casos muy baja, sin interés tecnológico. Sin embargo, los resultados que se obtienen de dureza Shore A son todos muy elevados, inesperados para compuestos “goma pura”. Estos resultados corresponden a redes de caucho con muy elevada densidad de entrecruzamiento, incluso superiores a los compuestos que contienen altos contenidos en acrilonitrilo, que como es bien sabido este

monómero proporciona, además de un carácter más termoplástico, un incremento de la dureza a sus vulcanizados. Por el contrario los valores de tensión a rotura para la serie N6-10 son muy elevados, técnicamente útiles, resaltando que se trata de compuestos que no contienen cargas reforzantes. En esta serie se observa la existencia de un óptimo en la tensión a rotura con la densidad de entrecruzamiento, comportamiento habitual en los cauchos. Esta respuesta de la serie N6-10 se explicaría suponiendo que se está en presencia de una red con una distribución uniforme de nudos, que ha sido entrecruzada preferentemente por la vía del mecanismo de abstracción.

Tabla V

Parámetros de curado y propiedades físicas de los compuestos de NBR a 170 °C

Compuesto	N1	N2	N3	N4	N5
$t_{97}$ , min	13.6	13.7	13.6	13.6	13.6
$T_{max}$ , dNm	15.8	20.7	23.7	26.9	28.0
$\Delta T$ , dNm	14.4	19.1	22.0	25.3	26.5
Módulo 300%, MPa	-	-	-	-	-
Tensión a rotura, MPa	3.7	3.5	3.3	2.0	1.6
Alarg. Rotura, %	130	90	70	45	40
Dureza Shore A	54.2	57.1	59.5	63.0	65.7

Compuesto	N6	N7	N8	N9	N10
$t_{97}$ , min	9.2	7.9	7.6	7.5	7.1
$T_{max}$ , dNm	9.2	12.0	14.0	14.3	16.9
$\Delta T$ , dNm	8.2	10.8	12.9	13.2	15.9
Módulo 300%, MPa	2.2	3.3	4.2	5.2	8.6
Tensión a rotura, MPa	14.3	17.6	19.0	16.0	10.6
Alarg. Rotura, %	700	620	520	450	330
Dureza Shore A	49.4	50.0	51.2	51.5	53.0

Tabla VI

Parámetros de curado y propiedades físicas de los compuestos de HNBR a 170 °C

Compuesto	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
$t_{97}, \text{min}$	12.0	11.0	10.5	10.0	10.0
$T_{max}, \text{dNm}$	3.5	4.8	6.5	7.3	8.8
$\Delta T, \text{dNm}$	2.7	4.0	5.7	6.5	7.8
Módulo 300%, MPa	1.8	1.9	2.5	2.8	3.0
Tensión a rotura, MPa	12.2	14.8	7.6	5.4	4.1
Alarg. Rotura, %	750	650	530	400	310
Dureza Shore A	35.2	37.6	40.6	42.4	44.0

Compuesto	Z6	Z7	Z8	Z9	Z10
$t_{97}, \text{min}$	15.5	14.0	13.0	12.3	12.0
$T_{max}, \text{dNm}$	4.9	6.6	8.4	9.7	11.0
$\Delta T, \text{dNm}$	4.2	6.0	7.7	9.0	10.3
Módulo 300%, MPa	1.1	1.2	1.5	1.6	1.9
Tensión a rotura, MPa	19.6	20.3	26.6	25.0	23.5
Alarg. Rotura, %	800	720	670	650	600
Dureza Shore A	48.7	50.4	51.4	51.5	52.3

Las propiedades físicas de las series de compuestos preparados con los cauchos nitrílicos saturados se muestran en la Tabla VI. En ambas series tanto el esfuerzo para una deformación al 300 %, como la dureza, aumentan con la concentración de peróxido. La tensión a rotura pasa por un máximo para luego disminuir con el incremento en el entrecruzamiento de la red. El alargamiento a rotura disminuye con la concentración de peróxido. En estos cauchos de butadieno-acrilonitrilo hidrogenados, el entrecruzamiento sólo es posible por el mecanismo de *abstracción* de un hidrógeno alílico, sin formación de heterogeneidades en la red de caucho que se forman cuando está presente el mecanismo de *adición* del radical peróxido al doble enlace con posterior reacción de ‘polimerización’, y consiguiente creación de nudos de elevada funcionalidad. El óptimo de esfuerzo a rotura de la serie Z6-10 es muy superior al de la serie N6-10, como se indicó más arriba. Esta última serie debe presentar, en proporciones menores, el efecto de la segunda vía de entrecruzamiento, la que implica formación de nudos polifuncionales (cluster). No hay que olvidar que los HNBR se obtienen por hidrogenación a partir de su contratipo insaturado, conservando sin cambios el resto de propiedades (distribución y peso molecular, ramificaciones, etc.).

Un posible modelo de red heterogénea se muestra en la Figura 5, en donde existen nudos de funcionalidad cuatro con otras zonas con alta densidad de entrecruzamientos.

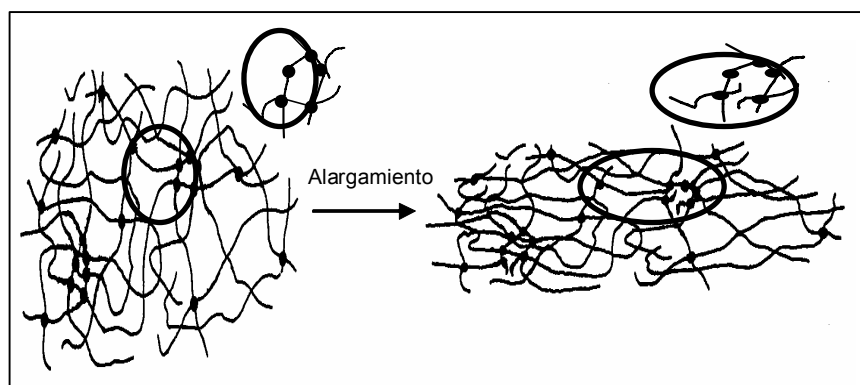


Figura 5.- Modelo de red heterogénea con presencia de nudos y cluster antes y después de la deformación con rotura de cadenas en el cluster.

Con esta compleja topología, cuando el material se somete a deformación, la distribución de la tensión en las cadenas de la red puede hacerse de manera que algunas lleguen a tensiones tan altas que provoquen el inicio de la fractura molecular. Este comportamiento puede ser el inicio de la formación de grietas y posterior rotura del material. Las regiones sobre entrecruzadas, o cluster, no pueden soportar una acumulación de tensiones, de manera que algún tramo de red en el cluster puede alcanzar la tensión crítica y producirse la rotura anticipada del material. Este modelo podría explicar los resultados de tensión a rotura de los compuestos de NBR con elevada insaturación, con valores tan significativamente bajos, y como en los casos en que no es posible la formación de cluster, por ausencia de insaturación en el polímero, los valores de esfuerzo a rotura son muy elevados. Así la tensión a rotura del compuesto Z8 (Tabla VI) es de 26.6 MPa, valor muy elevado para un compuesto al que no se ha incorporado cargas reforzantes, como son los casos que aquí se estudian.

La mayor complejidad de la reacción de entrecruzamiento con peróxidos de los cauchos diénicos hay que atribuirla a la posibilidad de reacción del radical peróxido por un mecanismo de *adición* al doble enlace durante el proceso de vulcanización que genere luego una reacción de polimerización intermolecular entre dobles enlaces próximos lo cual supondría un consumo de insaturación en el polímero. Esta respuesta se podría de manifiesto por medio de la espectroscopia infrarroja. La Figura 6 muestra el espectro infrarrojo del compuesto N5 curado a 170 °C. El espectro sólo recoge el rango entre 1200 y 600  $\text{cm}^{-1}$ , donde las bandas que aparecen a 966, 728 y 911  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a las deformaciones fuera del plano  $\gamma$  (= C-H) *trans*,  $\gamma$  (= C-H) *cis* y  $\omega$  (=CH<sub>2</sub>) *vinilo*, respectivamente. La banda correspondiente al grupo vinilo es la que más disminuye, seguida de los dobles enlaces correspondientes a la estructura *cis*, y por último la estructura *trans*, que no se ve prácticamente afectada. Como referencia se utilizó el mismo caucho que el compuesto N5 pero sin peróxido de dicumilo, y se le sometió al mismo tratamiento en la prensa de vulcanización, de temperatura y tiempo. En el espectro IR registrado no se observaron cambios en las bandas correspondientes a la insaturación del polímero.

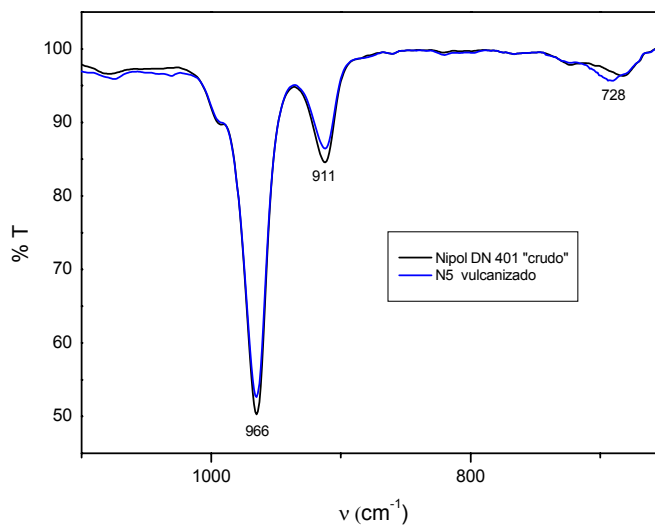


Figura 6.- Espectro IR del compuesto Nipol DN 401 "crudo" y N5 vulcanizado a 170 °C

En general el entrecruzamiento tiene poco efecto sobre la rigidez de materiales de alto peso molecular como son los elastómeros. Sin embargo, se registraron los espectros mecano-dinámicos de diferentes compuestos para comprobar si la reacción de *adición* que supone la formación de zonas de mayor rigidez da lugar a variaciones importantes en las propiedades mecano dinámicas de sus vulcanizados. En la Figura 7 se muestra la variación de la  $\tan \delta$  con la temperatura para diferentes compuestos curados a 170 °C. La temperatura en el pico máximo corresponde a la  $T_g$  del caucho entrecruzado y sus valores se han de desplazar hacia temperaturas más altas con el incremento en el grado de

entrecruzamiento, al producirse una reducción en la movilidad

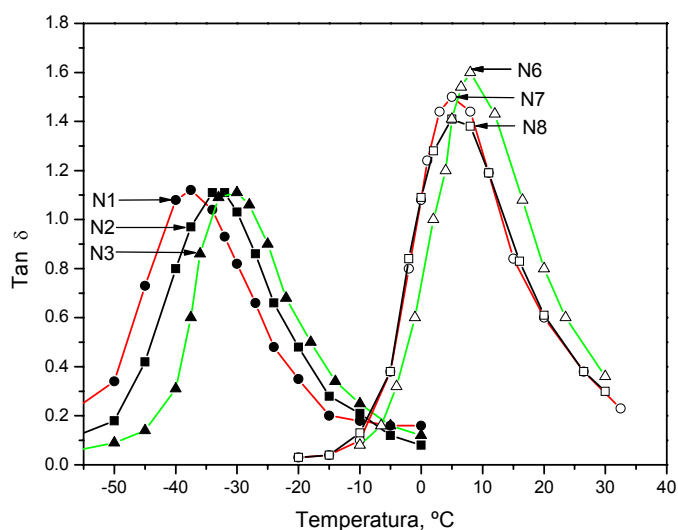


Figura 7.- Variación de la Tangente de pérdida frente a la temperatura para todos los compuestos curados a 170 °C

molecular. Para los compuestos N1, N2 y N3, preparados con un caucho que dispone del máximo contenido en insaturación (80 % en peso), el desplazamiento de la temperatura de transición vítrea hacia temperaturas más altas es importante, y se atribuye a redes con elevada densidad de entrecruzamiento. Por el contrario, en los compuestos N6, N7 y N8 que contienen menor contenido en insaturación (50 % en peso), el desplazamiento de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) es mínimo, mostrando curvas prácticamente superpuestas. En este caso, se puede admitir que el mecanismo de entrecruzamiento predominante sea el de

abstracción, y se supone que la eficacia del peróxido de dicumilo sea próxima a la unidad.

#### 4.4.- Estudio Termo analítico de la transición vítrea ( $T_g$ )

Se estudió el proceso de transición vítrea por calorimetría diferencial de barrido (DSC) del compuesto preparado con el caucho nitrílico de mayor contenido en insaturación (Nipol DN 401), y con una proporción de peróxido de dicumilo más elevada, concretamente 6 ppcc. La Figura 8 muestra la transición a bajas temperaturas correspondiente a la transición vítrea,  $T_g$ , definida por el punto de inflexión de la transición del caucho crudo que se toma como referencia, sin aditivos, y vulcanizado a 150°, 160° y 180 °C.

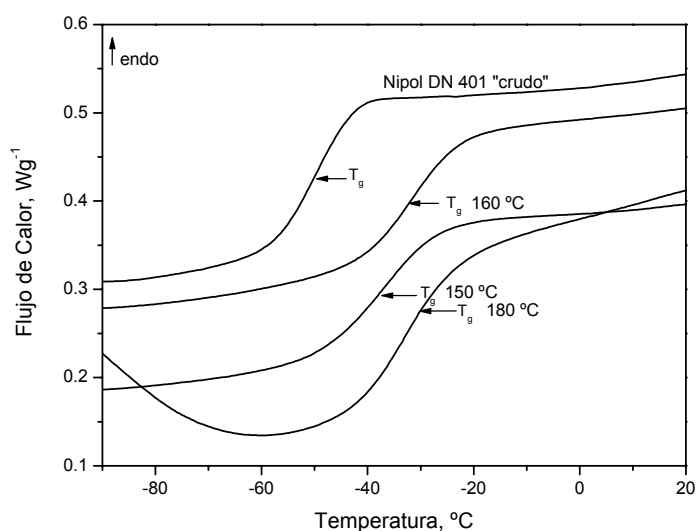


Figura 8.- Curvas calorimétricas del Nipol DN 401 "crudo" y entrecruzado con 6 ppcc de DCP a 150°, 160° y 180 °C.

El desplazamiento de la temperatura de transición vítrea que se produce con la vulcanización del caucho es muy significativo, véase Tabla VII, teniendo en cuenta que la variación que se obtiene por la vulcanización de los cauchos en general, solo son varios grados de temperatura

Tabla VII  
Temperaturas de transición vítrea del Nipol DN 401  
"crudo" y vulcanizado con 6 partes de DCP a diferentes  
temperaturas

Temperatura de curado °C	T <sub>g</sub> °C
<i>Caucho "crudo"</i>	-50.03
150	-38.08
160	-32.65
180	-30.28

Esta respuesta permite comprobar de nuevo, el efecto que supone la temperatura en el proceso de entrecruzamiento de los cauchos diénicos por vía radical. A bajas concentraciones y temperaturas el radical peróxido actúa a través de un mecanismo de abstracción del hidrógeno alílico para entrecruzar el caucho. Cuando la temperatura y contenido de peróxido aumentan, el proceso se amplía con la aparición del segundo mecanismo de entrecruzamiento por el cual el radical se adiciona al doble enlace causando la polimerización entre dobles enlaces de cadenas poliméricas próximas, con formación de nudos de elevada

funcionalidad. La diferencia entre la  $T_g$  del caucho crudo y los vulcanizados a las tres temperaturas estudiadas, oscilan entre 12 y 20 °C, permite comprobar cómo elevando la temperatura de la reacción de vulcanización aumenta el número de entrecruzamientos por molécula de peróxido consumido.



#### 4.5.- Conclusiones

1° El balance en el proceso global entre los mecanismos de *adición* y *abstracción* se ve influido por diferentes factores, temperatura, concentración de peróxido, y otros como la presencia de comonómeros de elevada polaridad. Efectivamente, con el incremento en el contenido en acrilonitrilo, disminuye el grado de participación de la reacción de *adición*.

2° La reacción de ‘polimerización’ de dobles enlaces da lugar a áreas con elevada densidad de entrecruzamiento, ‘cluster’, que inducen a la prematura rotura del material, lo que explicaría la dramática caída de propiedades que manifiestan los cauchos de NBR con alto contenido en butadieno.

3° En los cauchos HNBR saturados, para una concentración dada de peróxido, el incremento de par es independiente de la temperatura de vulcanización, pues en estos tipos de cauchos la reacción de *adición* no está presente.

4° Con la supresión de la reacción de *adición*, las propiedades físicas de los vulcanizados de HNBR recuperan de forma muy drástica las propiedades físicas a tracción. En estas redes no están presentes los ‘cluster’ causantes de una distribución no uniforme de las tensiones que anticipan la ruptura del material.

5° El aumento de la temperatura y concentración del radical peróxido, produce un desplazamiento muy significativo de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), que oscila entre 12-20 °C debido a la aparición de del segundo mecanismo de reacción, *adición* y posterior polimerización entre dobles enlaces de cadenas poliméricas próximas formándose nudos de elevada funcionalidad.

**4.6. - Referencias**

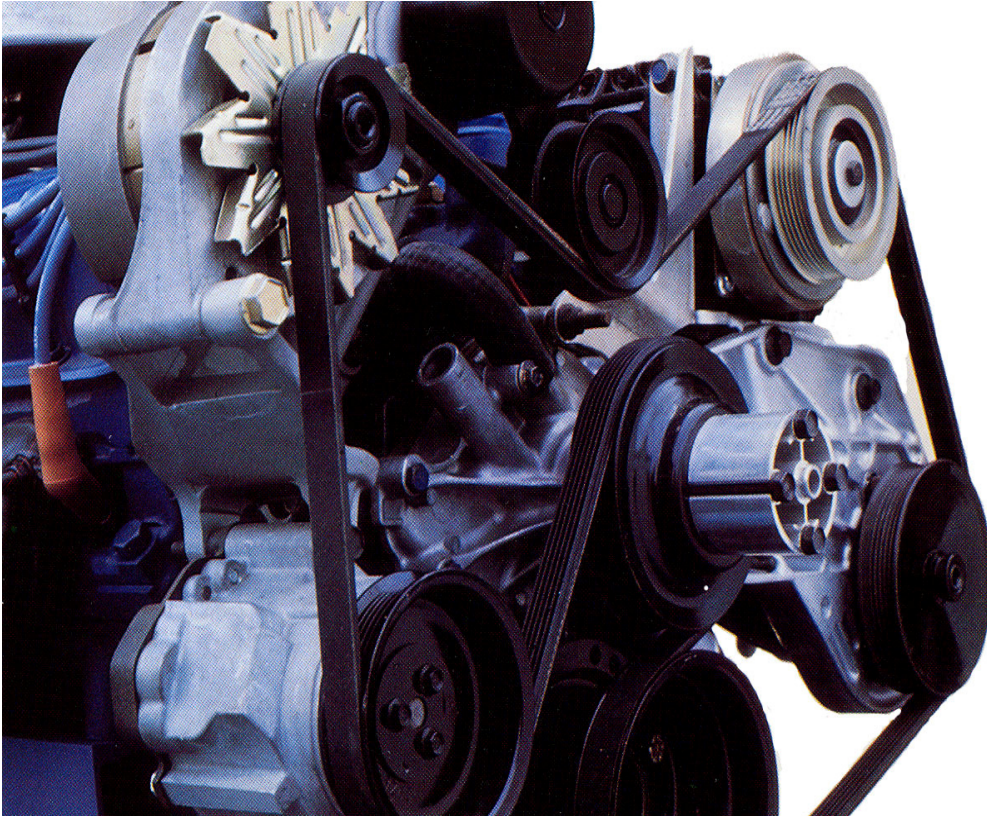
1. C.M. Blow, C. Hepburn, '*Rubber Technology and Manufacture*'. 2 Ed. Butterworth Scientific 1982, p.30
2. J. Royo, '*Manual de Tecnología del Caucho*', Consorcio Nacional de Industriales del Caucho, 2ª ed. Barcelona, 1989
3. W.M. Saltman, '*The Stereo Rubbers*', Wiley Interscience Pub., 1977
4. J.L. Valentín, A. Rodríguez, A. Marcos, L. González, *J. Appl. Polym. Sci.*, 96 (2005) 1-5
5. L. González, A. Rodríguez, A. Marcos, J.L. Valentín, A. Fernández-Torres, *J. Appl. Polym. Sci.*, 103 (2007) 3377-3382



---

## **5 LÍNEAS FUTURAS**

---



*Ilustración 6.- Correa de la distribución del motor de automoción*

### 5.1.- Líneas Futuras

Una vez enumeradas las evidencias experimentales que muestran la complejidad del sistema estudiado así como las incógnitas que aun encierra la vulcanización de caucho a través de peróxidos orgánicos, se hace necesario profundizar algo más en este tema y abrir un pequeño capítulo en el cual se muestren brevemente las líneas de actuación futuras que nos permitirán relacionar experimentalmente la micro-estructura de la red elastomérica formada durante la vulcanización con las propiedades descritas en esta tesis.

Los dos principales desarrollos experimentales, en los cuales se está trabajando actualmente como herramientas para el estudio de la micro-estructura de redes poliméricas son: i) experimentos de double-quantum (DQ) de protón desarrollados en espectrómetros de RMN de estado sólido de bajo campo y ii) medida de la depresión del punto de congelación de disolventes embebidos en la matriz elastomérica. A continuación se explicará muy brevemente los fundamentos que hacen de ambas técnicas herramientas rutinarias pero de gran versatilidad y enorme potencial para el estudio de nuestros sistemas.

### 5.2.- RMN de double-quantum ( $^1\text{H}$ solid-state DQ NMR).

La resonancia magnética nuclear (RMN) en estado sólido es una de las herramientas más versátiles y potentes para el estudio de estructura y dinámica molecular en polímeros. En el caso de redes poliméricas, el principal factor observable a estudiar es la constante de acoplamiento dipolar, ya que se encuentra directamente relacionada con la estructura de la red formada.

En polímeros lineales, los rápidos movimientos segmentales de las cadenas son totalmente isotrópicos (en ausencia de constricciones topológicas) por lo que la constante de acoplamiento dipolar es nula. Sin embargo la presencia de entrecruzamientos o cualquier otra restricción topológica (por ejemplo entrelazamientos o empaquetamientos de cadenas) produce una cierta anisotropía en el movimiento de las cadenas poliméricas lo que conlleva la persistencia de acoplamientos dipolares residuales ( $D_{\text{res}}$ ) entre los segmentos de las cadenas. Por tanto, el valor de  $D_{\text{res}}$  es directamente proporcional al número de constricciones (independientemente de su naturaleza) y su distribución refleja la distribución de dichos nudos. A través de este factor observable es posible determinar el parámetro de orden dinámico de la cadena polimérica ( $S_b$ ), que no es más que el cociente entre  $D_{\text{res}}$  y la constante de acoplamiento residual estática ( $D_{\text{stat}}$ ):

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

donde  $k$  es una constante requerida por el modelo para reescalar  $D_{stat}$ , el cual viene determinado por las distancias fijas entre los protones de la cadena, para poder tener en cuenta la dinámica molecular en el interior de los segmentos (de Kuhn). Este parámetro de orden es la clave que relaciona los resultados experimentales obtenidos por RMN de estado sólido con parámetros importantes en la estructura de la red de entrecruzamientos como el cociente entre el vector final-final de cadena con respecto de su promedio en estado no perturbado ( $r^2 = \overline{r^2} / \langle r^2 \rangle_0$ ), así como con  $N$ , que no es más que el número de segmentos estadísticos entre constricciones.

Muchos experimentos de RMN han sido utilizados para determinar  $D_{res}$ , como por ejemplo Hahn echoes (ecos de Hahn), combinación de ecos de Hahn y sólidos, ecos estimulados o bien a través de espectroscopía de intercambio bidimensional (2D). Sin embargo, el desarrollo más reciente para obtener medidas cuantitativas de  $D_{res}$  es el experimento de double-quantum (DQ) o más generalmente multiple-quantum (MQ).

La ventaja fundamental de la espectroscopía de DQ es que en un mismo experimento se obtienen dos series de datos totalmente cuantitativos. Por un lado la intensidad de double-quantum ( $I_{DQ}$ ) dominado por la coherencia de doble quantum entre pares de spines y por otro una intensidad de referencia ( $I_{ref}$ ). De esta forma es posible analizar de forma cuantitativa e independiente los acoplamientos dipolares residuales,  $D_{res}$ , (relacionados con la estructura de la red de entrecruzamientos) y la dinámica de los segmentos de cadena.

Este tipo de experimentos pueden llevarse a cabo en espectrómetros de bajo campo que son mucho más baratos y sencillos de manejar que los espectrómetros “normales” de alto campo. Toda la información experimental relacionada con esta técnica se encuentra mas detallada en la sección de Parte experimental.

### **5.3.- Depresión del punto de congelación de disolventes.**

La congelación de disolventes embebidos en redes elastoméricas presentan una importante depresión de su punto de congelación. Este descenso en la temperatura de congelación no puede explicarse a través de propiedades coligativas, ya que predicen un descenso mucho menor que el medido experimentalmente. Por esa razón se relaciona este comportamiento “anómalo” con las restricciones dimensionales que genera la red elastomérica en el proceso de nucleación del disolvente.

Siguiendo el modelo de nucleación propuesto por McGill y colaboradores y posteriormente ampliado en nuestro laboratorio, se deduce una relación lineal entre la temperatura de congelación del disolvente embebido en la red elastomérica ( $T$ ) y la fracción en volumen de caucho ( $V_r$ ), la cual está directamente relacionado con la densidad de entrecruzamientos:

$$T = T_0 + \frac{2\gamma T_0(\phi - 2)}{3n^* \Delta H} V_r \quad (2)$$

donde  $T_0$  es la temperatura de congelación del disolvente puro,  $\gamma$  es la energía por área interfacción del sistema disolvente-polímero estudiado y  $\Delta H$  es la entalpía del proceso de congelación asociado al disolvente puro.

Esta relación lineal se cumple para redes homogéneas, sin embargo se observan desviaciones respecto este comportamiento lineal las cuales se relacionan con redes heterogéneas.

En este capítulo vamos a mostrar evidencias (aunque alguna de ellas son resultados preliminares) obtenidas por medio de estos dos desarrollos experimentales que corroboran y profundizan en los resultados expuestos en capítulos anteriores. Se estudiaron compuestos de caucho natural (NR) y caucho de polibutadieno (BR) vulcanizados con diferentes cantidades de peróxido de dicumilo, los cuales fueron comparados con compuestos vulcanizados con azufre para así poner de manifiesto las diferencias existentes en la estructura de la red de los diferentes elastómeros atendiendo al sistema de vulcanización empleado.

La primera gran diferencia se obtiene cuando se compara la eficiencia de la reacción de vulcanización. Como puede observarse en la Figura 1, la eficiencia de la reacción de la reacción con peróxidos es siempre superior a la lograda utilizando sistemas convencionales basados en azufre, los cuales se encuentran próximos a la unidad. Estos resultados demuestran que la reacción vía radicalica genera más moles de entrecruzamientos que moles de peróxido adicionados. Este efecto se ve multiplicado en el caso del caucho BR lo cual parece corroborar resultados resaltados anteriormente en esta memoria.

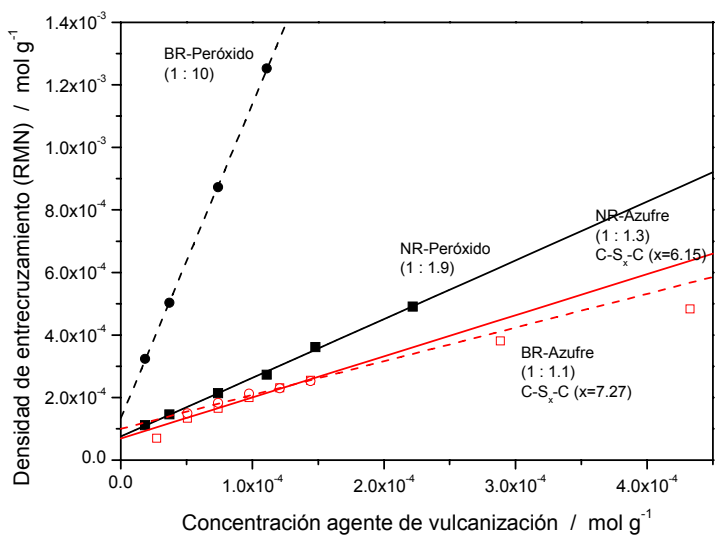


Figura 1.- Eficiencia de la densidad de entrecruzamiento en caucho NR y BR atendiendo al sistema de vulcanización. Para calcular la concentración de agente de vulcanización se tuvo en cuenta 1 mol de agente entrecruzante por mol de peróxido o bien por cada 8 átomos de azufre atendiendo a los dos sistemas de vulcanización utilizados.

Atendiendo al razonamiento desplegado anteriormente, este resultado podría explicarse a través de la reacción de adición de macrorradicales (generados por la reacción de las macromoléculas con radicales provenientes del peróxido de dicumilo) a dobles enlaces de otra macromolécula, lo cual generaría un nuevo macrorradical capaz de reaccionar de nuevo. Esta reacción de adición parece estar *favorecida* en el caso del BR respecto del NR. Posiblemente el grupo metilo adyacente al doble enlace presente en el NR ejerce cierto impedimento estérico que reduce la tendencia a la adición al doble enlace.

Sin embargo, como podemos observar en la Figura 2, no es la única diferencia existente entre los dos tipos de elastómeros.

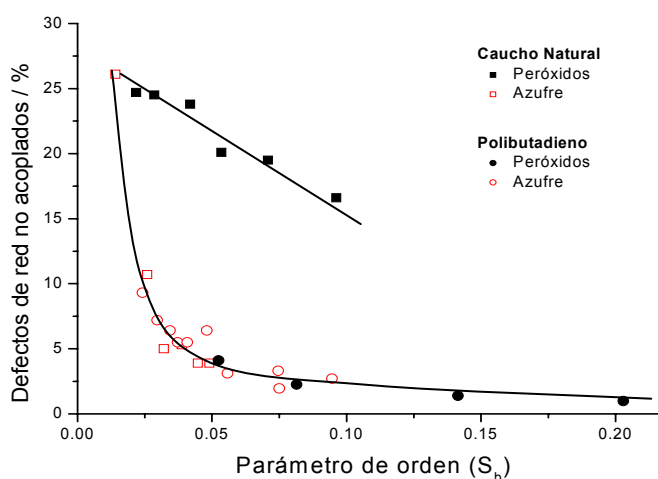


Figura 2.- Proporción de defectos en la red elastomérica (finales de cadena, cadenas colgantes, lazos o cadenas no entrecruzadas) en función de la densidad de entrecruzamiento (relacionado directamente con el parámetro de orden obtenido por RMN). Las líneas son únicamente guías para los ojos.

En el caso del BR, independientemente del sistema de vulcanización empleado, el número de defectos elásticamente no activos, es decir, terminales de cadena, cadenas colgantes, lazos o incluso cadenas no entrecruzadas, desciende exponencialmente con la creación de nuevos entrecruzamientos llegando a un valor mínimo entre el 2 y el 5%. En el caso del NR, el comportamiento es idéntico al anteriormente descrito para sistemas de vulcanización basado en azufre, sin embargo, la utilización de peróxidos provoca no solo un aumento bastante significativo en la concentración de defectos, sino que su dependencia respecto con la densidad de entrecruzamiento también varía. Como puede observarse en la Figura 2, entre un 15 y un 25% de los segmentos poliméricos de los vulcanizados de caucho natural con DCP son elásticamente no activos. Obviamente este hecho no solo condiciona las propiedades elásticas de los compuestos, sino que disminuye considerablemente la eficiencia de la reacción. Este sorprendente resultado podría explicarse a través de reacciones de ruptura de cadena durante la reacción de vulcanización, lo cual produciría un aumento considerable de las cadenas colgantes o bien a través de un aumento de las reacciones de entrecruzamiento dentro de una misma cadena, lo que incrementaría la proporción de lazos elásticamente no activos.

Como se ha repetido en este trabajo, la vulcanización a través de peróxidos orgánicos posee un mecanismo radicalico muy complejo. Esta complejidad genera redes elastoméricas con estructuras mas heterogéneas tal y como se demuestra en la Figura 3.

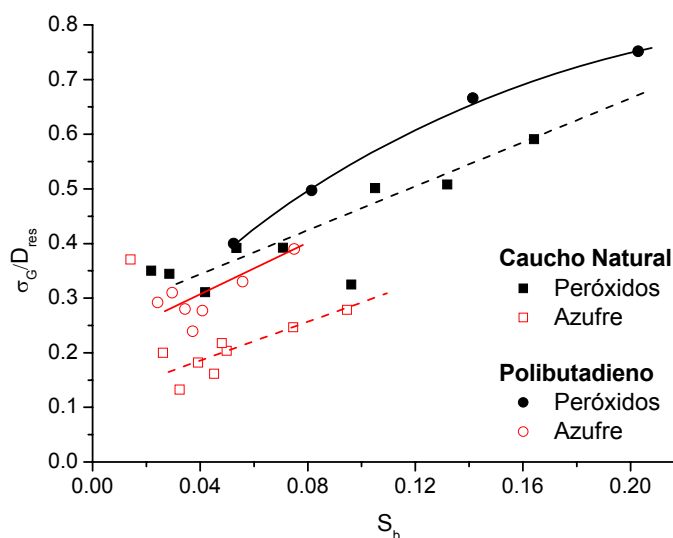


Figura 3.- Distribución de los nudos de entrecruzamientos en función de la densidad de entrecruzamientos.  $\sigma_G$  es la desviación estándar de la distribución de nudos, suponiendo una distribución gaussiana de los mismos, mientras que  $D_{res}$  se correspondería con su valor medio. Toda la información sobre la metodología empleada y su justificación puede encontrarse en el capítulo de Métodos Experimentales.

Independientemente de la matriz utilizada, bien sea NR o BR, los vulcanizados con peróxidos presentan una estructura de red mucho más heterogénea que la obtenida a través de un proceso de vulcanización

basado en azufre. A su vez, las redes de BR presentan una mayor heterogeneidad que aquellas de NR, lo cual vuelve a poner de manifiesto la importancia de la estructura química de los elastómeros para que se produzcan (o no) ciertas reacciones dentro del proceso de vulcanización.

Por tanto, el estudio preliminar de la microestructura de la red de entrecruzamientos de diferentes cauchos vulcanizados con DCP a través de una técnica tan potente y local como es el RMN (no hay que olvidar que esta información se obtiene de cada uno de los protones que conforman la muestra empleada en el análisis), parece corroborar todas las tesis e indicios anteriormente expuestos a partir de diferentes ensayos tecnológicos. Lo cual nos permite concluir que, en el proceso de vulcanización con peróxidos orgánicos, la creación de entrecruzamientos no solo se producen a través de reacciones de terminación entre dos macroradicales, lo cual generaría una eficiencia de la reacción cercana a la unidad, sino que también se producen entrecruzamientos a través de reacciones de adición de macroradicales a dobles enlaces de otras macromoléculas lo que generaría un nuevo entrecruzamiento y un radical capaz de reaccionar de nuevo (algo que explicaría el incremento de la eficiencia de la reacción). Por su parte, es posible que sucesivas reacciones de adición al doble enlace entre cadenas adyacentes, similar a una reacción de “polimerización”, provoquen la creación de una elevada densidad de nudos en un volumen de caucho reducido, lo que hemos llamado clusters. Esta reacción parece estar más impedida en NR que en BR, lo cual podría relacionarse con el impedimento estérico producido por el grupo metilo presente en el NR.

Este hecho podría explicar el ensanchamiento en la distribución de nudos dentro de la matriz elastomérica mostrada en la Figura 3. Sin embargo, este fenómeno es mucho más sencillo de visualizar gracias a la Figura 4.

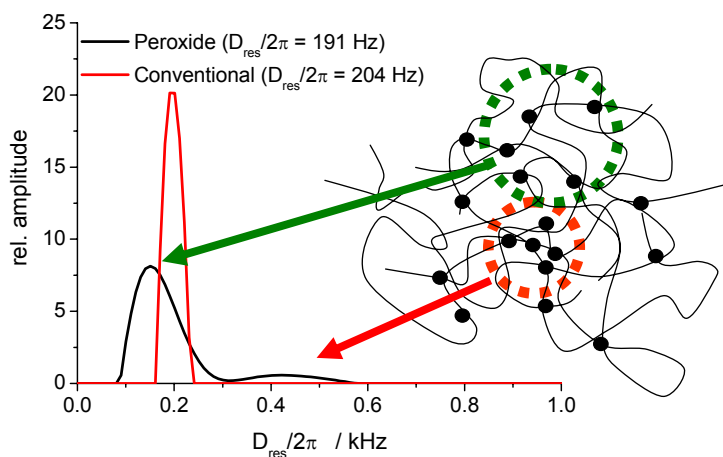


Figura 4. Distribución de constantes de acoplamiento dipolar, las cuales están directamente relacionadas con la densidad de entrecruzamiento, obtenidas a través de la regularización de los datos experimentales (ver parte experimental).

En esta figura se muestra, a forma de ejemplo, la función de distribución de los nudos de la red (obtenida a partir de la regularización de los datos de RMN obtenidos experimentalmente) de dos muestras de NR vulcanizadas con DCP y azufre respectivamente con densidades de entrecruzamiento similares. Como puede observarse, la muestra vulcanizada con azufre muestra una distribución de nudos gaussiana bastante estrecha, lo cual se relaciona con una red homogénea. Sin embargo la distribución de entrecruzamientos dentro de la red de NR obtenida con peróxidos es bastante más ancha y con claros indicios de

bimodalidad, lo cual está en perfecta concordancia con la creación de *clusters* producidos por reacciones de *polimerización* (vía adición de macrorradicales a dobles enlaces).

Obviamente, estas diferencias en la estructura de la red de entrecruzamiento afectan claramente a la dinámica segmental de las macromoléculas. A través de los experimentos de DQ, no solo somos capaces de obtener información estructural, sino que también tenemos acceso a la dinámica molecular del sistema, tal y como se detalla en la sección experimental. A grandes rasgos, a través de esta metodología experimental somos capaces de detectar la correlación existente entre las diferentes conformaciones de los segmentos (de Kuhn) poliméricos. A medida que se incrementa el número de entrecruzamientos, las posibles conformaciones disminuyen y se incrementa la correlación entre ellas, lo cual incrementa el parámetro de orden tal y como se ha mostrado en las figuras anteriores. Obviamente, la correlación entre los diferentes segmentos se va perdiendo debido a la dinámica molecular de la macromolécula hasta que se llega a un plateau debido a las constricciones existentes (entrecruzamientos o entrelazamientos). El valor de este plateau es el parámetro de orden dinámico ( $S_b$ ), mientras que el tiempo de correlación sería un parámetro relacionado con la velocidad de pérdida de correlación.

En la Figura 5 se muestra el tiempo correlación en función de la variación de temperatura (teniendo como referente la temperatura de transición vítrea  $T_g$ ). Como puede observarse, a medida que se incrementa la temperatura el tiempo de correlación disminuye, ya que los movimientos de las cadenas se hacen más y más rápidos. A temperaturas alrededor de 150 °C por encima de la  $T_g$  los movimientos segmentales son tan rápidos que se encuentran en el límite de la metodología empleada y por tanto, no se observan variaciones significativas.

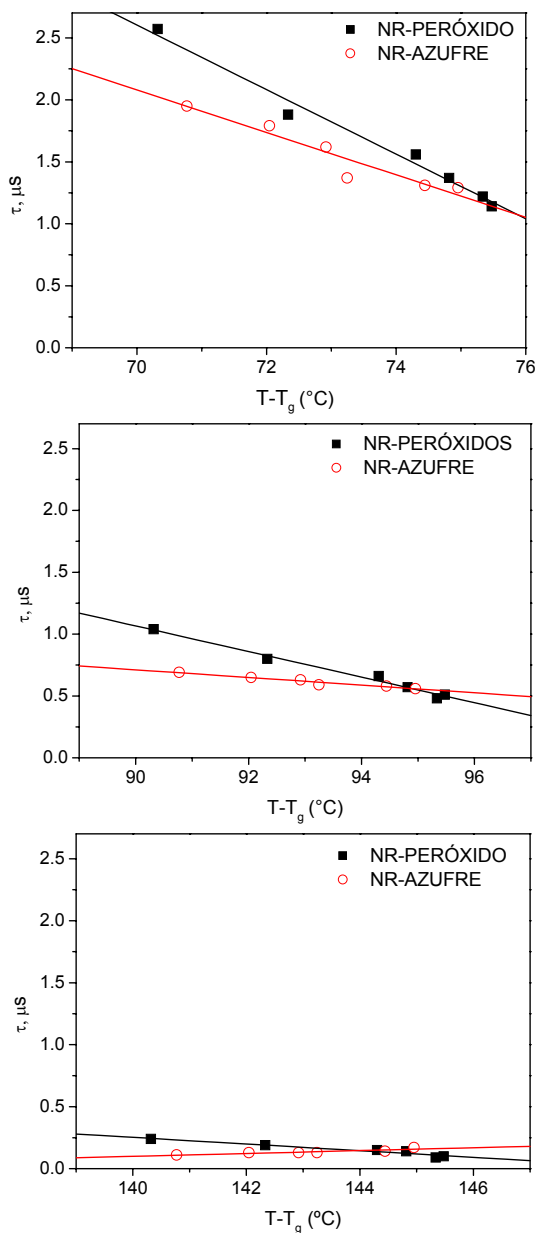


Figura 5.- Tiempos de autocorrelación en función de la temperatura  $T$  (respecto de la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ ).

A temperaturas menores, donde los movimientos son más lentos, los tiempos de correlación se incrementan y las diferencias en la dinámica molecular de las diferentes redes se hacen más visibles. Los vulcanizados con peróxidos siempre poseen dinámicas más lentas que aquellos con redes basadas en entrecruzamientos de azufre, debido a las diferencias micro-estructurales. Obviamente todas estas diferencias en la dinámica segmental se deben a variaciones en la temperatura de transición vítrea, tal y como se muestra en la Figura 6.

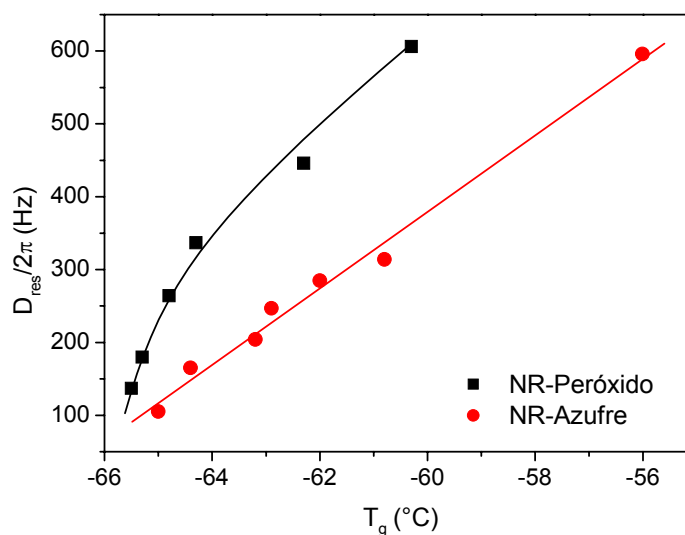


Figura 6.- Variación de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) en función de la densidad de entrecruzamiento (expresada como constante de acoplamiento dipolar residual  $D_{res}/2\pi$ )

Para una misma densidad de entrecruzamientos, las redes vulcanizadas con peróxidos muestran temperaturas de transición vítreas menores que sus homólogas obtenidas por azufre. A todo ello hay que añadir una dependencia totalmente diferente, algo que podría ser relacionado con todas las variaciones estructurales producidas por las diferentes reacciones producidas durante el proceso de vulcanización.

Conclusiones semejantes pueden ser obtenidos de una forma cualitativa a través del estudio del punto de congelación de disolventes embebidos en redes elastoméricas tal y como muestra la Figura 7.

Cuando representamos la variación de la temperatura de congelación en función de la fracción en volumen de caucho (directamente relacionado con la densidad de entrecruzamiento del compuesto) podemos observar dos comportamientos lineales, que como se ha comentado anteriormente, debe ser relacionado con creación de redes con nudos homogéneamente distribuidos. Como puede observarse en la Figura 7, podemos considerar que el NR vulcanizado con la 1,3-benzodisulfonilacida (BSA) produce redes homogéneas con nudos de funcionalidad 4, ya que reaccionan a través de un mecanismo de cicloadición uniendo exclusivamente dos cadenas elastoméricas.

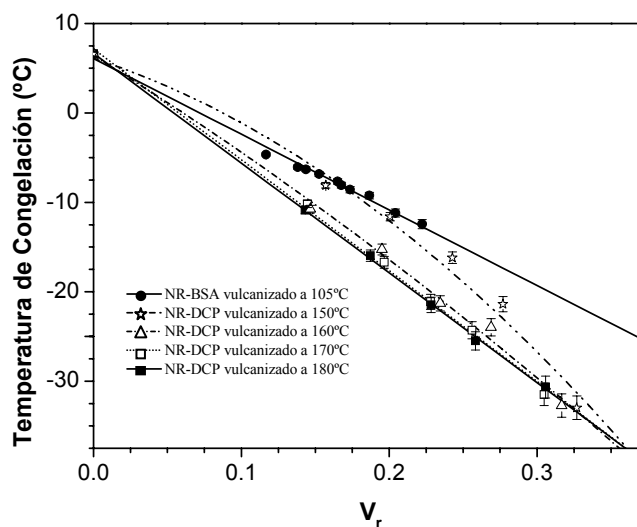


Figura 7.- Variación de la temperatura de congelación de ciclohexano embebido en una matriz elastomérica en función de la fracción en volumen de los diferentes vulcanizados.

La vulcanización con DCP a la temperatura de 180 °C también produce redes “homogéneas” pero la relación lineal obtenida posee diferente pendiente. Este hecho, atendiendo a la ecuación 2, solo puede ser explicada a través de la variación de la funcionalidad de los nudos generados ( $\phi$ ). Es decir, bajo estas condiciones la vulcanización con peróxidos origina una red formada por pequeños clusters de mayor funcionalidad.

A menores temperaturas de vulcanización (con sistemas basados en peróxido) el comportamiento se aleja de la linealidad (relacionado con la creación de redes con una distribución de nudos heterogénea) y se va desplazando hacia temperaturas de congelación más próximas a aquellas obtenidas a través de la vulcanización con BSA. En este sentido es también reseñable la importancia de la cantidad de peróxido, ya que, como se observa en la Figura 7, a medida que se aumenta la concentración de DCP (aumento paulatino de la fracción en volumen de caucho,  $V_r$ ) el comportamiento se aleja cada vez más del obtenido a través del BSA (nudos de funcionalidad 4) asemejándose a aquellos obtenidos con DCP a altas temperaturas (clusters de elevada funcionalidad).

Por consiguiente se podría decir que a medida que aumentamos la temperatura de vulcanización o la proporción de DCP se “favorece” la reacción de adición a dobles enlaces de los macroradicales originando clusters de mayor funcionalidad.

Obviamente esta variación en la microestructura posee una importante influencia en las propiedades mecánicas de los compuestos tal y como se refleja en la tabla I.

TABLA I

Parámetros de red de los compuestos de NR con 1 phr de DCP vulcanizados a diferentes temperaturas.

	Temperatura de vulcanización °C			
	150	160	170	180
<sup>1</sup> Entrecruzamientos (entrecruzamientos/cm <sup>3</sup> )·10 <sup>-19</sup>	3.01	2.96	2.86	2.36
<sup>2</sup> G <sub>c</sub> Teórico (MPa)	0.1220	0.1198	0.1159	0.0956
<sup>3</sup> G <sub>c</sub> Experimental (MPa)	0.1200	0.1206	0.1212	0.1379
<sup>4</sup> Proporción de entrecruzamientos (%)	con φ=4	100	97.6	93.5
	con φ=6	0	2.4	6.5
Carga a rotura (MPa)	12.11	6.52	5.51	5.16
Deformación a rotura (MPa)	900	625	583	575

<sup>1</sup> Valores obtenidos por experimentos de hinchamiento.

<sup>2</sup> Valores calculados a partir de <sup>1</sup> suponiendo uniones tetra-funcionales (φ=4)

<sup>3</sup> Valores experimentales obtenidos por experimentos de deformación uniaxial.

<sup>4</sup> Estimación calculada teniendo en cuenta los valores experimentales de <sup>3</sup>G<sub>c</sub> y los entrecruzamientos obtenidos en <sup>1</sup>.

Una vez calculado el número de entrecruzamientos ( $N_j$ ) a través de experimentos de hinchamiento, el módulo teórico ( $G_c$ ) asumiendo tetrafuncionalidad ( $\phi=4$ ) en los nudos puede ser calculado a través de la ecuación:

$$G_c = k_B T \sum_{j=1}^n \left( \frac{\phi_j - 2}{2} \right) N_j \quad (3)$$

Donde  $k_B$  y  $T$  son respectivamente la constante de Boltzmann y la temperatura.

Obviamente a medida que aumenta la temperatura de vulcanización se observa un descenso de la densidad de

entrecruzamiento, por lo que se esperaría una disminución del módulo debido a estos nudos. Sin embargo, experimentalmente se comprobó que la tendencia es exactamente la opuesta, es decir a medida que disminuye el número de entrecruzamientos el módulo experimental aumenta. Atendiendo a la ecuación 3 este comportamiento únicamente podría explicarse a través de un aumento de la funcionalidad de los nudos. Suponiendo que únicamente se forman nudos de funcionalidad 4 y/o 6 observamos que a medida que aumentamos la temperatura de vulcanización la reacción de *polimerización* causante de la formación de clusters de elevada funcionalidad se ve favorecida, lo cual posee una importante repercusión en las propiedades mecánicas finales de los compuestos.



### 5.5.- Conclusiones

1° Tanto la RMN de estado sólido como la depresión del punto de congelación de disolventes embebidos en matrices elastoméricas se muestran como dos métodos novedosos para el estudio de redes elastoméricas. En este sentido es necesario profundizar en estos nuevos, aunque prometedores, desarrollos experimentales en su empleo en ciencia y tecnología de elastómeros.

2° Resultados preliminares parecen confirmar todas aquellas conclusiones obtenidas a través de otras técnicas bien establecidas. La vulcanización por peróxidos, la cual sigue un mecanismo radicalico, genera redes más heterogéneas que otros sistemas más convencionales como son los basados en azufre. Es posible incluso observar experimentalmente áreas de elevada densidad de entrecruzamiento embebidas en redes menos entrecruzadas llamadas clusters, obteniéndose un comportamiento “bimodal”. Estos clusters actúan como nudos de elevada funcionalidad ejerciendo una elevada influencia (negativa) en las propiedades finales de los compuestos.

3° Los clusters se deben a la reacción de adición de macrorradicales a dobles enlaces de otras cadenas lo que generaría un entrecruzamiento y otro macrorradical capaz de adicionarse de nuevo en una reacción en cascada (dividida en diferentes pasos) semejante a una

“polimerización”. Se ha demostrado que el balance en el proceso global entre los mecanismos de *adición* y *abstracción* (que podría producir la reacción de “polimerización” y por tanto la formación de clusters) se ve influido por diferentes factores, como son la temperatura de vulcanización, concentración de peróxido, y la estructura del polímero.





### 5.6.- Referencias

1. Saalwächter, K, *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, **51** (2007) 1–35
2. L. González, A. Rodríguez, A. Marcos, J.L. Valentín, A. Fernández-Torres, *J. Appl. Polym. Sci.*, **103** (2007) 3377-3382
3. E.L. Hahn, *Phys Rev.* **80** (1950) 580





---

## **6 CONCLUSIONES GENERALES**

---

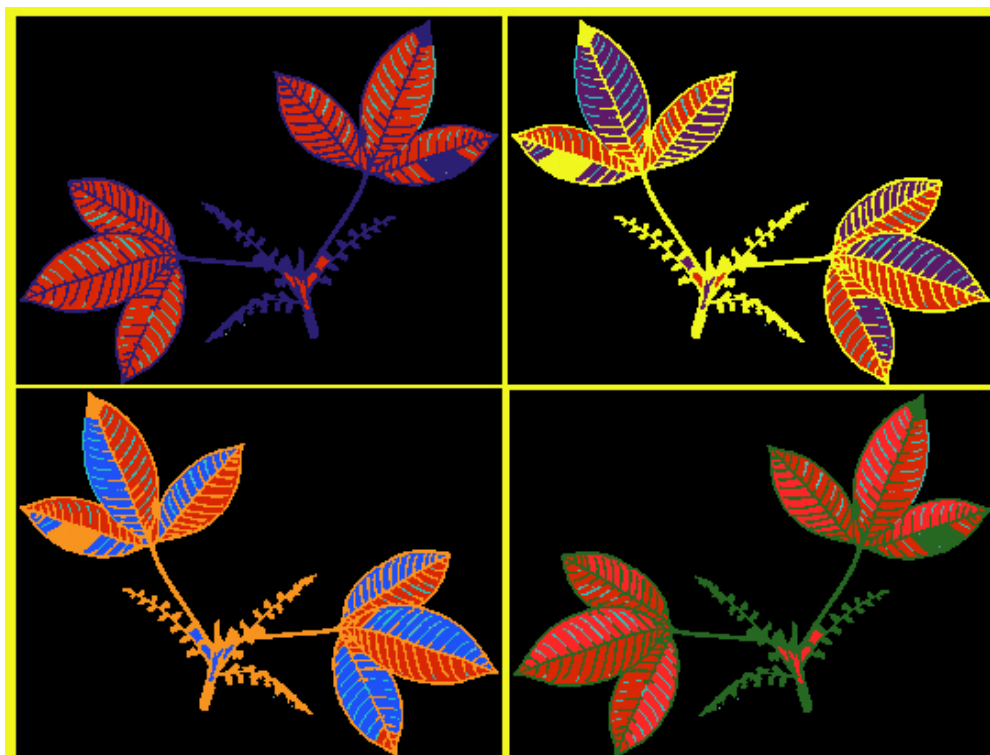


Ilustración 7.- Diseño libre hojas y flores de *Hevea brasiliensis*.

### **6.1.- Conclusiones Generales**

1° La Vulcanización utilizando peróxidos orgánicos sigue en todos los cauchos estudiados dos mecanismos: Abstracción y Adición.

2° Mientras que para el NR la eficacia de entrecruzamiento es ligeramente superior a uno, la etapa de adición estaría favorecida por la temperatura y la concentración de peróxido (DCP).

3° En cauchos de polibutadieno, la eficacia es superior a 10, estando favorecida la adición frente a la abstracción debido a que no existe apantallamiento del grupo metilo al doble enlace; así mismo, un aumento de la concentración de peróxido como la densidad de entrecruzamiento tiene un efecto de pérdida elástica al producirse la fractura del material. Por último, el aumento de la densidad de entrecruzamiento trae consigo un aumento de la temperatura de transición vítrea, ( $T_g$ ) del orden de 60 °C; similar a los polímeros de condensación como las resinas epoxi.

4° En cauchos nitrílicos, además de los factores antes expuestos, el balance entre los dos mecanismos estaría influenciado por la presencia de comonómeros de elevada polaridad. Así pues la alta concentración de acrilonitrilo favorecería el mecanismo de abstracción, mientras que la

alta concentración de butadieno lo haría con la adición, formando cluster, siendo los responsables de las malas propiedades del material.

En cuanto a los HNBR, el mecanismo de adición no estaría presente por lo que recuperaría las propiedades observándose un incremento de par independiente de la temperatura

4° Dos nuevas técnicas: RMN de estado sólido y Depresión del punto de congelación se postulan para el estudio de redes elastoméricas, dado que los resultados preliminares confirman el mecanismo radicalico de la vulcanización con peróxidos obteniéndose un comportamiento bimodal que hace suponer una red elastomérica heterogénea con dominios de alta densidad de entrecruzamiento o cluster.





---

**7 PARTE EXPERIMENTAL**

---



*Ilustración 8.- Bloques de caucho usados en apoyos de puentes*

### **7.1.- Preparación de las mezclas**

Las mezclas de caucho con los aditivos se prepararon de acuerdo con la norma UNE 53522, en un mezclador de cilindros Gumix de laboratorio de 15 cm de diámetro y 30 cm de longitud con una relación de fricción 1:1.4. Todas las mezclas se almacenaron refrigeradas hasta su uso.

### **7.2.- Reómetro**

Los parámetros cinéticos de la reacción de vulcanización, así como los tiempos óptimos de vulcanización, fueron obtenidos a partir de los gráficos suministrados por dos tipos de Reómetros de la firma Monsanto el Moving Die Rheometer modelo MDR 2000 E que trabaja a una frecuencia de 1.66 Hz y una deformación oscilante de  $\pm 0.5^\circ$ , y con el Rubber Process Analyser, RPA 2000, también de Alpha Technology, que permite hacer barridos de frecuencias y de deformación dinámica. Ambos Reómetros permiten la descomposición del par de fuerzas en sus componentes elásticas ( $S'$ ) y viscosa ( $S''$ ).

Una curva de vulcanización es la representación, en función del tiempo, del par de fuerzas que se opone a las oscilaciones de un rotor en el seno de una matriz de caucho que se encuentra en una cámara cerrada y bajo presión a una temperatura suficiente para que el caucho pase del estado *crudo* a vulcanizado.

A partir de estas curvas se puede estudiar el proceso cinético de la reacción de vulcanización. La ecuación de velocidad, en su forma general, viene dada por la expresión:

$$dx / dt = k (a - x)^n$$

donde  $k$  es la constante de velocidad de la reacción,  $a$ , la concentración inicial,  $x$  la cantidad reaccionada en un tiempo  $t$ , y  $n$  el orden de la reacción.

Para una reacción de primer orden, de la integración de la ecuación anterior se obtiene:

$$\ln (a - x) = k t + \ln a$$

Si lo que se está midiendo es una propiedad física como el par de fuerzas que mide el reómetro, la ecuación anterior se puede expresar como:

$$\ln (M_t - M_{\min}) = - k t + \ln (M_{\max} - M_{\min})$$

donde  $M_{\max}$  es el par de fuerza máximo,  $M_t$  el par de fuerzas al tiempo  $t$  y  $M_{\min}$  el par de fuerzas mínimo, al inicio de la reacción de entrecruzamiento.

Si la reacción de vulcanización es de primer orden, que es lo más habitual, la representación de la ecuación anterior será una línea recta, de cuya pendiente se obtiene el valor de la constante de velocidad  $k$ . Con la determinación de las constantes a diferentes temperaturas se puede obtener la energía de activación del proceso mediante la ecuación de Arrhenius.

### **7.3.- Preparación de los vulcanizados**

Una vez determinadas las condiciones óptimas de vulcanización de cada uno de los compuestos mediante las curvas reométricas, se vulcanizaron las probetas necesarias para determinar sus propiedades físicas.

La vulcanización se realizó mediante moldeo por compresión en una prensa hidráulica calentada por termofluido a la temperatura de vulcanización, a una presión constante de  $200 \text{ kg/cm}^2$ .

### **7.4.- Análisis y caracterización de los compuestos vulcanizados**

#### **7.4.1.- Cálculo de la densidad de entrecruzamiento**

La densidad de entrecruzamiento de un elastómero vulcanizado es un parámetro de gran importancia, en tanto que está relacionado con el nivel de propiedades físicas finales.

El método de hinchamiento es el más simple y el más recurrido en esta memoria, según el cual la densidad de entrecruzamiento se

determina mediante medidas de hinchamiento en equilibrio del vulcanizado.

El ensayo consiste en sumergir una muestra vulcanizada previamente pesada en un disolvente adecuado, manteniéndola a temperatura ambiente constante, durante 6 días, al cabo de los cuales se pesa hinchada, y finalmente, una vez seca en estufa a vacío hasta peso constante. La densidad de entrecruzamiento se determina a partir de la ecuación de Flory-Erman.

### ***7.5.- Propiedades de tensión – deformación***

#### ***7.5.1.- Ensayo de la dureza.***

La dureza de una goma es la característica que se recoge con mayor frecuencia y muchas veces es la que sirve para establecer las distintas clases en una especificación. Es una medida que se puede realizar de forma sencilla y rápida, y con un equipo poco costoso, siendo además un ensayo no destructivo, que permite muchas veces realizar la medida directamente sobre el artículo terminado, y que aunque se expresa en unidades empíricas está relacionado con una propiedad fundamental del material, su módulo de elasticidad o módulo de Young.

El método de medida viene descrito en la norma española 53130. En esta Memoria se empleó el durómetro Bareiss con punta tronco cónica, y las medidas se expresan en unidades de Shore A.

### **7.5.2.- Ensayos de resistencia a la tracción**

Aunque la mayoría de los artículos de caucho se emplean más en compresión o en cizalla que en extensión, estas propiedades son ampliamente empleadas en la industria del caucho como guía general de la calidad de un artículo.

El ensayo consiste en estirar a velocidad constante una probeta de ensayo hasta la rotura, anotando o registrando gráficamente la fuerza ejercida sobre la probeta durante el ensayo y los alargamientos resultantes. La fuerza registrada se expresa como esfuerzo, pues se refiere a la sección original de probeta. Las probetas utilizadas son del tipo halterio, tipo 2, cuyas dimensiones y condiciones de ensayo vienen recogidas en la norma española 53510.

Los resultados más significativos que se determinan son los esfuerzos a distintos porcentajes de deformación, 100 %, 300 % y 500 %, la resistencia a la rotura y el alargamiento máximo en el momento de la rotura.

En este trabajo se ha empleado un dinamómetro Instron modelo 4301 equipado con extensómetro de vídeo para determinar la deformación, a una velocidad de desplazamiento de la cruceta de 500 mm/min. Por cada muestra se ensayan 5 probetas, tomando como resultado el valor medio, expresado en MPa.

### **7.5.3.- Ensayo de resistencia al desgarro**

La resistencia al desgarro pretende medir la resistencia de un artículo de goma a que se produzca o propague una laceración bajo los esfuerzos que ha de soportar en servicio o en el propio proceso de fabricación.

Fundamentalmente se trata de un ensayo de tracción, en el que a diferencia de éste, se pretende producir una concentración de esfuerzos en una zona reducida de la probeta, al objeto de iniciar el desgarro o de provocar la propagación de una laceración preexistente.

En este trabajo se utilizaron probetas tipo Delft, cuya forma y dimensiones viene descrita en la parte 2 de la norma española UNE 53516.

### **7.6.- Propiedades dinámicas**

En el presente trabajo se ha utilizado para la medida de las propiedades dinámicas un viscoanalizador Metravib model RAC 815 A (Limonest, Francia) bajo el principio de vibraciones forzadas no resonantes que trabajan en un intervalo de frecuencias entre 5 Hz y 1000 Hz, y temperaturas entre  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y con una deformación dinámica hasta  $500\text{ }\mu\text{m}$ , asociada o no a deformación estática previa.

### **7.7.- Espectroscopia infrarroja (FTIR / ATR)**

Se empleó un espectrofotómetro FTIR Perkin Elmer, modelo Spectrum One, utilizando la técnica ATR (reflexión total atenuada). La velocidad de barrido fue de  $4 \text{ cm s}^{-1}$  con una resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$ , y el espectro es el promedio de 4 barridos.

### **7.8.- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

La calorimetría diferencial de barrido mide las diferencias entre la cantidad de calor absorbido o desprendido entre la muestra objeto de estudio y una referencia inerte, en función de la temperatura, y cuando ambas son sometidas a un calentamiento o enfriamiento, generalmente a velocidad constante. De esta manera, se miden fenómenos exotérmicos y endotérmicos en las muestras de polímero.

Se empleó un calorímetro diferencial de barrido Mettler-Toledo modelo DSC 822<sup>e</sup> / 500, con las muestras encapsuladas en porta muestras de aluminio abierto. La toma de datos se llevó a cabo bajo un flujo constante de nitrógeno de  $20 \text{ ml/min}$  y a una velocidad de calentamiento de  $10 \text{ }^\circ\text{C / min}$ . El calibrado de temperaturas se realizó usando hexano, indio y zinc como patrones.

### **7.9.- Resonancia Magnética Nuclear de Estado Sólido**

#### **(<sup>1</sup>H solid-state DQ NMR)**

Se empleó un RMN de estado sólido Bruker mq 20 minispec

Con un campo magnético  $B_0$  de 0,5 T ( $90^\circ$  y pulsos de 1,7  $\mu\text{s}$  de duración) y 20 MHz de frecuencia  $\nu_0$ . Con el uso de espectrómetros de bajo campo y doble quantum, obtenemos datos cuantitativos (por cada experimento obtenemos dos series de datos; por un lado los correspondientes al acoplamiento dipolar ( $I_{DQ}$ ) que nos da información de la estructura de la red y, por otro, el decaimiento que tomamos como referencia ( $I_{ref}$ ), necesaria para corregir los efectos de los relajamientos dinámicos de las cadenas).





---

**8 APÉNDICE**

---



*Ilustración 9.- Hojas, frutos y flores de Hevea brasiliensis*

### 8.1.- Abreviaturas

**BR:** Polibutadieno

**BSA:** 1,3 benceno di sulfonil azida

**CR:** Caucho policloropreno

**DGP:** Peróxido de dicumilo

**DMBA:** Dimetil benzil alcohol

**DPTT:** Dipentameten tiuran tetrasulfuro

**DSC:** Calorimetría diferencial de barrido

**DQ:** Double Quantum

$E_a$ : Energía de activación

**EPDM:** Terpolímero etileno-propileno-dieno

**EPM:** Copolímero etileno-propileno

**ESR:** Resonancia de espín electrónica

**FTIR/ATR:** Infrarrojo transformada de Fourier / Reflexión total atenuada

$^1\text{H DQ NMR}$ : Resonancia magnética nuclear de bajo campo y Doble Quantum

**IIR:** Caucho poliisobutileno

$M_c$ : Peso molecular medio entre nudos de la red

$M_{m\acute{a}x}$ : Par máximo

$M_{m\acute{i}n}$ : Par mínimo

**MQ:** Multiple Quantum

$M_t$ : Par de fuerzas (Torque)

**NBR / HNBR:** Polibutadieno-acrilonitrilo e hidrogenado

**NR:** Caucho natural

**ppcc:** Partes por cien de caucho

**RPA:** Rubber Process Analyzer

**SBR:** Copolímero polibutadieno-estireno

**S':** Componente elástica del par de fuerzas

**S'':** Componente viscosa del par de fuerzas

**$\tan \delta$ :** Tangente de delta, relación entre componente viscosa y elástica

**$T_{97}$ :** Tiempo óptimo de vulcanización al 97%

**$T_m$ :** Temperatura de fusión

**$T_g$ :** Temperatura de transición vítrea

**TMTD:** Tetrametilen tiuran disulfuro

**$V_r$ :** Fracción en volumen de polímero hinchados en tolueno

**WAXD:** Difracción rayos x ángulos altos

**$\phi$ :** Funcionalidad de los nudos en una red de caucho

**$\nu$ :** Densidad de entrecruzamiento

**$\alpha$ :** Relación de deformación longitud final e inicial

**$\chi$ :** Parámetro interacción polímero - disolvente



