

UNIVERSIDADE DA CORUÑA

Departamento de Física, Grupo de Polímeros



Formulación y Caracterización de Materiales
Compuestos Integrados por una Matriz de Caucho
Estireno-Butadieno (SBR) Reforzada con Nanoarcilla

TESIS DOCTORAL

Presentada por

Rosa María Bellas García

Dirigida por

Dr. Francisco Javier Díez Redondo

Dra. M^a Carmen Ramírez Gómez

Dr. Joaquín López Lago

Ferrol, Mayo de 2012

D. Francisco Javier Díez Redondo, Catedrático de Escuela Universitaria en el área de Física Aplicada,

D.^a M^a Carmen Ramírez Gómez, Catedrática de Escuela Universitaria en el área de Física Aplicada, y

D. Joaquín López Lago, Catedrático de Escuela Universitaria en el área de Física Aplicada,

Pertenecientes al Departamento de Física de la Universidad de A Coruña,

AUTORIZAN:

A D.^a Rosa María Bellas García a presentar la memoria titulada: **“Formulación y caracterización de materiales compuestos integrados por una matriz de caucho estireno-butadieno (SBR) reforzada con nanoarcilla”**, que ha realizado bajo nuestra dirección para optar al grado de Doctora por la Universidad de A Coruña.

Ferrol, 7 de Mayo de 2012

Fdo.: Dr. Francisco Javier Díez Redondo

Fdo.: Dra. M^a Carmen Ramírez Gómez

Fdo.: Dr. Joaquín López Lago

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todos aquellos que de alguna manera me han ayudado durante estos años y han hecho posible que esta tesis doctoral llegue a su fin:

En primer lugar, al Dr. Francisco Javier Díez, a la Dra. M^a Carmen Ramírez y al Dr. Joaquín López, directores de esta tesis, por concederme la oportunidad de realizar este trabajo bajo su dirección, por su inestimable ayuda, apoyo y colaboración.

A D. Manuel Graña, Director de la Escuela Universitaria Politécnica de la Universidad de A Coruña, por el apoyo prestado al Grupo de Polímeros.

A la Dra. M^a Carmen Ramírez, Directora del Departamento de Física de la Universidad de A Coruña, el constante apoyo mostrado en todo momento y las palabras de ánimo.

A todos mis compañeros del Grupo de Polímeros, Ángeles, María, Jesús, Luís, Rebeca, Belén, Birgit, Maite, Ana, Laura, Natalia, Sonia, Xoán, Santiago, Aurora, Victoria, Araceli y Marcelino, por vuestra ayuda, palabras de ánimo y por los buenos momentos compartidos estos años.

Al Dr. Luís F. Barral, director del Grupo de Polímeros, por darme la oportunidad de formar parte de este grupo de investigación.

Al Dr. Andrés Rodríguez, del Departamento de Química y Tecnología de Elastómeros del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC), por su inestimable ayuda con el estudio reométrico y las propiedades mecánicas.

A Gary Ellis y Carlos Marco, del Departamento de Física e Ingeniería de Polímeros del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC), por la ayuda prestada con los ensayos de FTIR y el apoyo prestado en la interpretación de los resultados.

Quiero agradecer a mi madre, a mi hermano y a Fernando su apoyo y sus palabras de ánimo. Sin su ayuda no sería posible culminar este trabajo. Quisiera dedicar esta tesis a mi madre, cuyo esfuerzo ha hecho posible que yo haya llegado hasta aquí.

No quiero terminar esta dedicatoria sin reiterar mi agradecimiento al Dr. Javier Díez, que confió en mí para realizar este proyecto. El apoyo constante, sus consejos y su dedicación a lo largo de estos años han sido fundamentales.

RESUMEN

Este trabajo se basa en el desarrollo de nanocompuestos de caucho estireno-butadieno (SBR) a través de mezclado en fundido. Los nanocompuestos se han preparado mediante la adición de un silicato laminar de tipo montmorillonita a la matriz elastomérica. El principal objetivo es mejorar las propiedades mecánicas, térmicas y de resistencia frente al envejecimiento a través de la adición de una baja proporción de refuerzo. Se estudió la morfología de los composites con objeto de entender las propiedades finales de estos materiales. En los nanocompuestos, las partículas se dispersaron formando estructuras intercaladas (tactoides) con algunas laminillas exfoliadas. El estudio de la interacción entre el SBR y la nanoarcilla mediante espectroscopia infrarroja reveló que las interacciones en la interfase son de tipo físico.

La incorporación de la nanoarcilla mejoró sensiblemente las propiedades mecánicas del material sin una disminución en la deformación a la rotura y mejoró la estabilidad térmica. Estas mejoras están relacionadas con el nivel de dispersión de la nanoarcilla en la matriz. Sin embargo, los nanocompuestos mostraron una escasa resistencia frente al envejecimiento termooxidativo. Con la adición de un antioxidante fenólico a la mezcla la resistencia al envejecimiento de los nanocompuesto mejoró notablemente.

RESUMO

Este traballo baséase no desenvolvemento de nanocompostos de caucho estireno-butadieno (SBR) a través de mesturado en fundido. Os nanocompostos preparáronse mediante a adición dun silicato laminar de tipo montmorillonita á matriz elastomérica. O principal obxectivo é mellorar as propiedades mecánicas, térmicas e de resistencia fronte ao envellecemento a través da adición dunha baixa proporción de reforzo. Estudouse a morfoloxía dos composites co obxecto de entender as propiedades finais destes materiais. Nos nanocompostos, as partículas dispersáronse formando estruturas intercaladas (*tactoides*) con algunhas laminiñas exfoliadas. O estudo da interacción entre o SBR e a nanoarxila mediante espectroscopia infravermella revelou que as interaccións na interfase son de tipo físico.

A incorporación da nanoarxila aumentou sensiblemente as propiedades mecánicas do material sen unha diminución na deformación á rotura e mellorou a estabilidade térmica. Estas melloras están relacionadas co nivel de dispersión da nanoarxila na matriz. Non obstante, os nanocompostos mostraron un pobre comportamento fronte ao envellecemento termooxidativo. Coa adición á mestura dun antioxidante fenólico mellorou de forma importante a resistencia ao envellecemento dos nanocompostos.

ABSTRACT

This work is focused on the development of styrene-butadiene rubber (SBR) produced by melt blending. Nanocomposites have been prepared by addition of montmorillonite type silicate to the elastomeric matrix. The main objective is to improve the mechanical and thermal properties as well as the aging resistance by adding low loading of reinforcement.

The morphology of the composites was studied in order to understand the final properties of these materials. The nanocomposites showed a hybrid structure with intercalated structures (tactoids) and some exfoliated platelets.

The interactions between SBR matrix and nanofiller were studied by infrared spectroscopy. No evidence for the formation of new components was found that suggests the interface interactions were of physical nature.

Nanoclay addition significantly improved the mechanical properties without loss of elongation at break and also increased thermal stability. These improvements are related to the uniform dispersion of the nanoclay in the rubber matrix. However, nanocomposites showed a poor behaviour against thermooxidative aging. Aging resistance was significantly improved by adding a phenolic antioxidant to the nanocomposite.

ESTRUCTURA DE LA TESIS

La memoria de este trabajo de investigación se ha organizado en los siguientes capítulos:

Capítulo 1: Introducción.

En este apartado se introducen los materiales objeto de investigación y algunos conceptos básicos relativos a la síntesis y morfología de los nanocompuestos. También se realiza una breve revisión de los nanocompuestos caucho/silicato laminar y se presentan los objetivos del trabajo.

Capítulo 2: Materiales y técnicas experimentales.

En este capítulo se describen los materiales y técnicas utilizadas para la preparación y caracterización de los nanocompuestos SBR/silicato laminar.

Capítulo 3: Parámetros de curado y análisis cinético.

Esta sección se dedica al análisis de la reacción de vulcanización de las mezclas SBR/silicato laminar a través de los resultados de los ensayos de reometría y de calorimetría diferencial de barrido. A partir de estos ensayos se determinaron los parámetros de la vulcanización, como el tiempo óptimo de curado, y los parámetros cinéticos (orden de reacción, constantes de velocidad y energías de activación).

Capítulo 4. Caracterización morfológica.

En este capítulo se analiza la morfología y la estructura de la red de los nanocompuestos preparados mediante dos de las técnicas más utilizadas en el área de los nanocompuestos poliméricos: la difracción de rayos X y la microscopía electrónica de transmisión. También se analizó la interacción caucho-arcilla a través de espectroscopia infrarroja con

transformada de Fourier y se caracterizaron algunos parámetros de la red a través de medidas de hinchamiento en tolueno.

Capítulo 5: Caracterización mecánica y térmica de los materiales compuestos.

En este apartado se recopilan las propiedades mecánicas, dinamomecánicas y térmicas de los materiales preparados, y se relacionan con las morfologías obtenidas. También se presenta la modelización del módulo elástico de los nanocompuestos en base a los modelos teóricos más empleados en la bibliografía.

Capítulo 6. Estabilidad termooxidativa.

En este capítulo se estudia la estabilidad termooxidativa de los nanocompuestos SBR/nanoarcilla a través de la determinación de las propiedades mecánicas y dinamomecánicas de los vulcanizados. Para mejorar su estabilidad se añadirán diferentes dosis de un antioxidante fenólico a los nanocompuestos y se estudiará mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopia infrarroja la degradación superficial y el efecto que tiene dicha adición en el mecanismo de degradación. También se estudiarán las propiedades del material mediante análisis mecánico y dinamomecánico.

Capítulo 7. Conclusiones.

Finalmente, en el capítulo 7 se presentan las conclusiones del presente trabajo.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. CAUCHO ESTIRENO-BUTADIENO	4
1.1.1. Generalidades	4
1.1.2. Propiedades y aplicaciones	7
1.2. LOS SILICATOS LAMINARES	7
1.2.1. Generalidades	7
1.2.1.1. Estructura	8
1.2.1.2. Montmorillonita	10
1.2.2. Modificación orgánica de los silicatos laminares	11
1.3. NANOCOMPUESTOS POLÍMERO/SILICATO LAMINAR	13
1.3.1. Tipos de morfologías	13
1.3.2. Estrategias de preparación de los nanocompuestos	15
1.3.3. Nanocompuestos de caucho con silicatos laminares	19
1.4. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS	21

CAPÍTULO 2. MATERIALES Y TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1. DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES	25
2.1.1. Caucho estireno-butadieno SBR 1502	25
2.1.2. Nanoarcilla Nanomer I.30E®	25
2.1.3. Otros ingredientes de la mezcla de caucho	25
2.2. OBTENCIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS	27
2.2.1. Formulación	27
2.2.2. Mezclado	28
2.2.3. Transformación por moldeo y vulcanizado	30
2.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	31
2.3.1. Parámetros de curado y análisis cinético	31
2.3.1.1. Ensayo de reometría	32
2.3.1.2. Calorimetría diferencial de barrido	33
2.3.2. Análisis morfológico	34

2.3.2.1. Difracción de Rayos X	34
2.3.2.2. Microscopía electrónica de transmisión	35
2.3.2.3. Microscopía electrónica de barrido con microanálisis de rayos X	36
2.3.2.4. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)	37
2.3.2.5. Medida del hinchamiento de la red	40
2.3.3. Análisis mecánico	41
2.3.3.1. Ensayo de tracción	41
2.3.3.2. Resistencia al desgarro	43
2.3.3.3. Deformación remanente por compresión	43
2.3.3.4. Resiliencia por rebote	45
2.3.3.5. Dureza	46
2.3.4. Análisis térmico	46
2.3.4.1. Análisis dinamomecánico	46
2.3.4.2. Termogravimetría	48
2.3.5. Ensayo de envejecimiento acelerado	49

CAPÍTULO 3. PARÁMETROS DE CURADO Y ANÁLISIS CINÉTICO

3.1. DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CURADO	53
3.2. ESTUDIO CINÉTICO DE LA VULCANIZACIÓN	57
3.2.1. Estudio cinético mediante reometría	59
3.2.2. Estudio cinético mediante calorimetría diferencial de barrido	61

CAPÍTULO 4. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

4.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X	69
4.2. ANÁLISIS ESTRUCTURAL MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN	72
4.3. ANÁLISIS ESTRUCTURAL MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO CON MICROANÁLISIS DE RAYOS X	74
4.4. ANÁLISIS ESTRUCTURAL MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE REFLECTANCIA ATENUADA	77

4.5. HINCHAMIENTO DE LA RED	85
4.5.1. Mecanismo de transporte	85
4.5.2. Parámetros de red y parámetros termodinámicos	89
CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y TÉRMICA	
5.1. CARACTERIZACIÓN MECÁNICA	95
5.1.1. Ensayo de tracción	96
5.1.2. Ensayo de resistencia al desgarro	98
5.1.3. Resiliencia	100
5.1.4. Deformación remanente por compresión	101
5.1.5. Dureza	102
5.2. ANÁLISIS TÉRMICO	103
5.2.1. Caracterización dinamomecánica	103
5.2.2. Caracterización termogravimétrica	108
5.3. MODELIZACIÓN TEÓRICA DEL MÓDULO ELÁSTICO	112
5.3.1. Antecedentes	112
5.3.2. Modelización del módulo elástico en nanocompuestos SBR/nanoarcilla	115
CAPÍTULO 6. ESTABILIDAD TERMOOXIDATIVA	
6.1. INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE NANOARCILLA	125
6.1.1. Propiedades mecánicas	125
6.1.2. Densidad de entrecruzamiento	128
6.2. EFECTO DE LA ADICIÓN DE ANTIOXIDANTE	129
6.2.1. Parámetros de curado	132
6.2.2. Propiedades mecánicas	133
6.2.3. Propiedades dinamomecánicas	138
6.2.4. Estudio del envejecimiento mediante espectroscopia infrarroja	144
6.2.5. Morfología de las muestras envejecidas	152
CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES	159

ANEXOS

I. FUNDAMENTO TEÓRICO DE LOS MÉTODOS ISOCONVERSIONALES DE KISSINGER Y DE FLYNN-WALL-OZAWA	165
II. DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD	169
III. PUBLICACIONES Y COMUNICACIONES A CONGRESOS	173

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	177
-----------------------------------	-----

Capítulo 1

Introducción

En este capítulo se pretende realizar una breve revisión de conceptos generales relacionados con los sistemas compuestos polímero/silicato laminar.

Un material compuesto es un sistema formado por al menos dos materiales distintos que se mezclan para formar un nuevo material en el cual los dominios asociados a cada una de las fases se encuentran en el rango de tamaño nano a macro [Smith, 1993]. En el caso de que las partículas de relleno presenten dimensiones micrométricas al mezclarlas con el polímero los materiales formados se denominan microcompuestos, mientras que si su dispersión es a nivel nanométrico el material resultante recibe el nombre de nanocompuesto. Las propiedades del nuevo material dependen no sólo de las de sus constituyentes, sino también de la morfología (forma y distribución de las fases) y de las propiedades interfaciales del nuevo material.

En los últimos años se están desarrollando mucho los materiales nanocompuestos. En estos materiales, al menos uno de los constituyentes dispersos en la matriz posee un tamaño nanoscópico (<100 nm) en alguna de sus dimensiones [Stephen y Thomas, 2010]. La ventaja de estos materiales sobre los materiales compuestos convencionales radica en que se puede lograr una mejora considerable en determinadas propiedades con una fracción de relleno muy baja (1-5%) mientras que para lograr las mismas mejoras con un material compuesto convencional se requiere una fracción en volumen de relleno del 20-40%. Esto supone una reducción significativa del peso (de gran importancia en industrias como la aeroespacial), una mayor resistencia del material y un aumento de las propiedades barrera para materiales de espesor similar. La mejora de las propiedades se consigue cuando existe una dispersión uniforme de las partículas y se atribuye a la gran relación superficie/volumen, lo que permite generar una fracción importante de interfase. Además, la pequeña cantidad de relleno adicionada a la matriz permite que estos materiales se puedan procesar con las mismas técnicas utilizadas para procesar la matriz polimérica, lo que disminuye el coste del material final.

La introducción de silicatos laminares se plantea como una ruta interesante para mejorar las propiedades del caucho estireno-butadieno (SBR). Mediante la incorporación de un bajo contenido de nanocarga se puede obtener una mejora en las propiedades finales (mecánicas, térmicas, resistencia al envejecimiento, etc.) que pueden optimizar el uso del SBR en algunas de sus aplicaciones actuales. En estos materiales, dada la estructura laminar del refuerzo, sólo una de las dimensiones, el espesor, se encuentra en el rango nanométrico, siendo las otras dos dimensiones dos o tres órdenes de magnitud superiores.

En este capítulo se realiza una breve revisión de conceptos generales relacionados con sistemas compuestos de tipo polímero/silicato laminar. Para ello se describen las características de los materiales utilizados: la matriz polimérica de caucho estireno-butadieno y un silicato laminar de tipo montmorillonita. Posteriormente se revisan las estrategias de preparación de nanocompuestos así como el tipo de estructuras obtenidas.

A continuación se presenta una revisión del estado del arte de los sistemas caucho/silicato laminar y por último se exponen los objetivos de la presente investigación así como su justificación y la estructura de la tesis.

1.1 EL CAUCHO ESTIRENO-BUTADIENO

1.1.1 GENERALIDADES

La propiedad fundamental que caracteriza y define a un elástomero es su capacidad para experimentar deformaciones considerables cuando se le aplica un esfuerzo y recuperar rápidamente la forma y dimensiones originales cuando cesa el esfuerzo. La razón de este comportamiento es la presencia de reticulaciones físicas o químicas entre cadenas moleculares contiguas.

El caucho estireno-butadieno, SBR (Styrene-Butadiene Rubber), es un elastómero sintético obtenido mediante la polimerización de una mezcla de estireno y de butadieno.

De forma genérica, la reacción de polimerización se puede representar como:

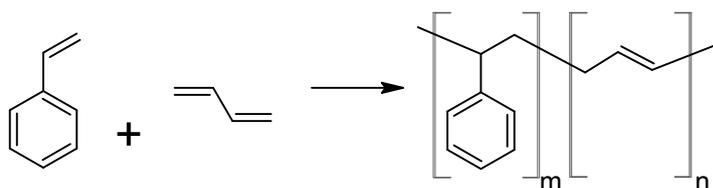


Figura 1.1 Unidad repetitiva del SBR.

De los más de 200 tipos existentes de caucho sintético, el caucho SBR es el más utilizado dentro de la industria de los cauchos sintéticos.

Las primeras tentativas industriales para producir caucho sintético tuvieron lugar en Alemania durante la primera guerra mundial con la finalidad de reducir la dependencia del caucho natural. En 1937 la I.G. Farbenindustrie sintetizó los primeros cauchos de estireno-butadieno, pero el espectacular desarrollo de estos cauchos tuvo lugar en Estados Unidos

durante la segunda guerra mundial. Inicialmente, la síntesis de caucho SBR se realizaba mediante polimerización en emulsión a una temperatura de 41°C, por lo que se denominaron E-SBR “calientes”. Según esta técnica, se añaden al agua jabones como emulsionantes, después el butadieno y el estireno y por último, el iniciador de la polimerización. El medio acuoso permite evacuar rápidamente el calor de reacción y la viscosidad del medio permanece prácticamente constante. Por este procedimiento se lleva a cabo la reacción a consumo total de monómeros, por lo que al final el polímero en vez de crecer linealmente empieza a ramificarse. Para evitar esto, cuando el 70-75% del butadieno/estireno presente ha polimerizado, se interrumpe la polimerización mediante la adición de inhibidores. El producto final se obtiene en forma de látex y se coagula con ácidos o sales metálicas.

En el año 1947 se desarrollaron los primeros cauchos E-SBR “en frío”, cuya síntesis tiene lugar por polimerización en emulsión a la temperatura de 5 °C. Estos cauchos utilizan como iniciadores sistemas redox que permiten obtener una mayor velocidad de polimerización y pesos moleculares del orden de 250.000 frente a los 90.000 en el caso de los SBR en caliente, y además, con menor grado de ramificaciones.

Actualmente, los SBR calientes se han visto desplazados en gran medida por los de tipo frío. Los SBR calientes ofrecen ventajas como la facilidad de preparación de la mezcla, resistencia a la fatiga y propiedades de elasticidad ligeramente superiores a las de los SBR fríos, aunque la resistencia a la tracción, al desgarrar y a la abrasión de los SBR calientes es inferior que la de los SBR fríos.

En el mercado están disponibles una gran variedad de E-SBR que difieren en el contenido en estireno, en los componentes de la formulación (con y sin antioxidante, con aceite, con negro de carbono, etc.) y en la temperatura de polimerización. Aparte del nombre comercial que cada fabricante asigna a sus productos, el Instituto Internacional de Productores de Caucho Sintético (IISRP) clasifica los E-SBR con un número. Por ejemplo, a los SBR “en caliente” se les asigna un número comprendido entre 1000 y 1099. En cada uno de estos subgrupos se engloban un gran número de productos con diferentes características (diferentes viscosidades de Mooney, contenidos variables de aceite y negro de carbono, diferentes tipos de coagulantes y emulsionantes, etc.). En la siguiente tabla se recogen los principales tipos de E-SBR según la notación del IISR:

Serie	Características
1000 a 1099	SBR de polimerización en caliente
1099 a 1199	SBR de polimerización en caliente con negro de carbono
1500 a 1599	SBR de polimerización en frío no extendido en aceite
1600 a 1699	SBR de polimerización en frío no extendido en aceite con negro de carbono
1700 a 1799	SBR fríos extendidos con aceite
1800 a 1899	SBR fríos extendidos con aceite y negro de carbono
1900	Resinas de alto contenido de estireno

Tabla 1.1 Tipos de E-SBR según la clasificación del IISR.

Los tipos más recientes de SBR se fabrican por polimerización en solución (S-SBR). La síntesis se realiza con los monómeros disueltos en un disolvente orgánico, que a la vez es disolvente del caucho. Se obtiene una disolución de caucho de la que se obtiene el producto final mediante evaporación del disolvente. Este sistema de polimerización permite regular las características del producto final: distribución de peso molecular, proporción de estructuras *trans*, *cis* y *vinilo* en la fracción de butadieno, y la distribución de las moléculas de butadieno y estireno a lo largo de las cadenas.

Actualmente existe una gran competencia entre los S-SBR y los E-SBR, aunque los segundos acaparan la mayor cuota de mercado. El método de polimerización en solución ofrece la ventaja de una gran flexibilidad desde el punto de vista sintético, aunque los primeros S-SBR presentaban problemas de procesado debido a la estrecha distribución de pesos moleculares. La investigación en los S-SBR se ha centrado en mejorar la procesabilidad, lo que se consigue modificando la macroestructura del polímero. Actualmente, el mayor problema con el que se encuentran los S-SBR es que el limitado número de grados de E-SBR utilizados por los fabricantes de neumáticos (principal mercado del caucho estireno-butadieno) facilita el cambiar de producto sin la necesidad de reconfigurar las máquinas de procesado o cambiar los procedimientos. Sin embargo, las nuevas demandas del mercado, especialmente de la automoción, tienden a incrementar el uso de los S-SBR en productos como los neumáticos.

1.1.2 PROPIEDADES Y APLICACIONES

Los cauchos SBR necesitan la presencia de cargas reforzantes para alcanzar un nivel satisfactorio de resistencia mecánica. Con las cargas se logra una resistencia a la abrasión que frecuentemente supera al caucho natural a un precio competitivo. En comparación con el caucho natural, el SBR presenta una mejor resistencia al envejecimiento y un rango más amplio de temperatura de trabajo de -50 a 110 °C. Presenta una moderada resistencia al ozono e intemperie debido a la presencia de cadenas moleculares insaturadas. La resistencia a los productos químicos inorgánicos es bastante buena, pero no presenta un buen comportamiento frente a ácidos oxidantes. De forma general, no es adecuado para aplicaciones que impliquen el contacto con líquidos orgánicos.

La principal aplicación de los cauchos SBR se encuentra en la fabricación de neumáticos, donde prácticamente ha desplazado al caucho natural. Se emplea también en la fabricación de artículos técnicos, como bandas transportadoras, correas de transmisión o mangueras, en artículos de uso doméstico como juguetes, y en usos sanitarios como guantes. Cabe destacar su aplicación en la industria del calzado como componente de las suelas.

1.2 LOS SILICATOS LAMINARES

1.2.1 GENERALIDADES

En la industria del caucho se utilizan como relleno una gran variedad de materiales inorgánicos, tanto de origen natural como sintético. El negro de carbono, utilizado como refuerzo de las gomas desde 1904, es la carga por excelencia de los cauchos y dota a la goma de una excelente resistencia a la tensión y a la abrasión. Sin embargo, la dependencia del petróleo, su carácter contaminante y el color negro de los productos impulsaron la utilización de las cargas inorgánicas.

Existe una gran variedad de materiales de refuerzo de tipo inorgánico, tales como mica, talco, caolín, sílice precipitada, carbonato cálcico o el óxido de titanio [Rodgers y Waddell, 2005]. Los minerales arcillosos pertenecientes al grupo de las esmectitas, tales como la montmorillonita, la hectorita o la saponita son los más utilizados en la preparación de nanocompuestos. Otros silicatos laminares, como la vermiculita o la caolinita también han recibido cierta atención aunque de forma menos extensa [Hussain *et al.*, 2006; Zhu y

Wilkie, 2007]. El uso de arcillas como material de refuerzo tiene las ventajas de su origen natural, su abundancia y su bajo coste.

1.2.2 ESTRUCTURA

El término “silicatos laminares” engloba a un conjunto de sólidos que poseen átomos firmemente ligados entre sí en dos direcciones del espacio formando láminas (planos) y débilmente ligados en la dirección perpendicular a dichas láminas.

La unidad estructural básica está formada por un tetraedro de coordinación Si-O. Este grupo $(\text{SiO})_4^{4-}$ está descompensado eléctricamente por lo que los oxígenos se coordinan con otros cationes para compensar sus cargas. La capa tetraédrica se genera por la unión de unidades tetraédricas que comparten los tres oxígenos basales. En estas capas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El oxígeno del cuarto vértice del tetraedro (oxígeno apical) se dirige perpendicularmente a la capa y puede formar parte de una capa octaédrica adyacente, formada por cationes de coordinación octaédrica (Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} o Fe^{3+}) (figura 1.2). El plano de unión entre las capas tetraédrica y octaédrica está formado por los oxígenos apicales de los tetraedros y por grupos OH^- de la capa octaédrica, de forma que en este plano queda un OH^- en el centro de cada hexágono formado por 6 oxígenos apicales. Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica, generando estructuras en capas tetraédrica-octaédrica (silicatos 1:1) o de tipo tetraédrica-octaédrica-tetraédrica (silicatos 2:1). La unidad formada por estas uniones de capas constituye una lámina (figura 1.3).

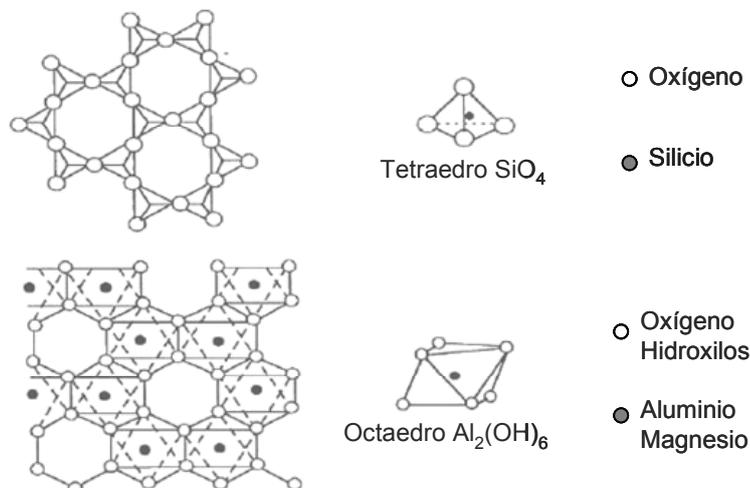


Figura 1.2 Representación esquemática de las capas tetraédrica y octaédrica típicas de los silicatos.

Entre las láminas de los silicatos existe un espacio llamado espacio interlaminar o galería. La distancia entre un plano de una lámina y el mismo plano de la lámina adyacente, es decir, la suma del grosor de una lámina más el espacio interlaminar se denomina espaciado basal.

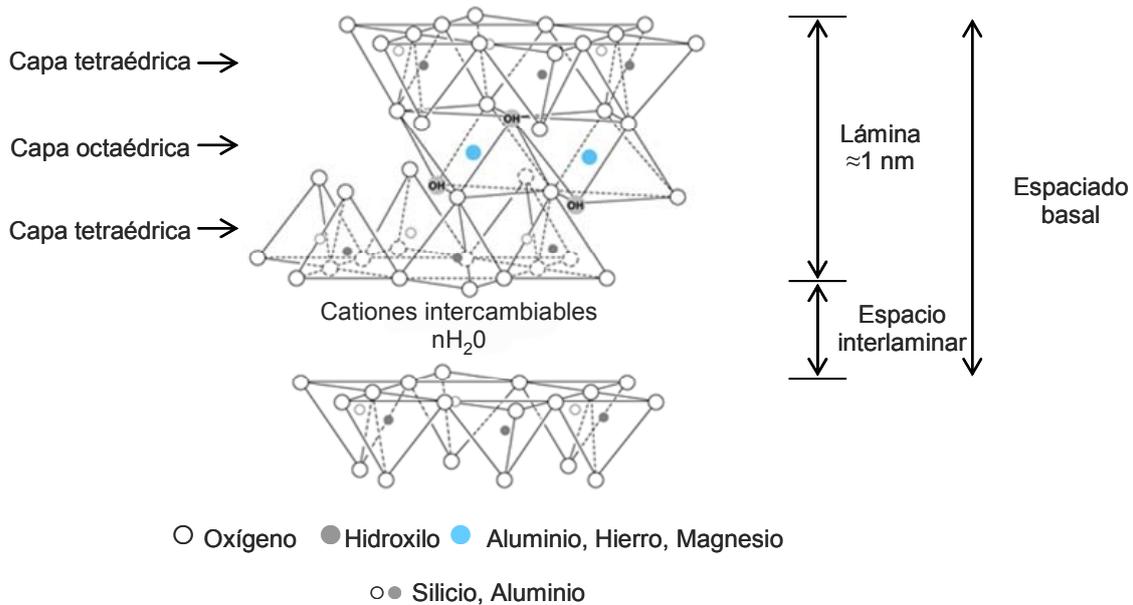


Figura 1.3 Estructura idealizada de los silicatos laminares tipo 2:1.

Cada lámina del silicato tiene un espesor aproximado de 1 nm y su longitud puede variar desde unas decenas de nanómetros hasta varios micrómetros [Ray y Okamoto, 2003]. Estas láminas se mantienen unidas mediante fuerzas de Van der Waals constituyendo los cristalitos o tactoides, que a menudo contienen más de 100 láminas individuales. La estructura final está compuesta por agregados que pueden contener más de 3000 láminas individuales [Vaia *et al.*, 1996].

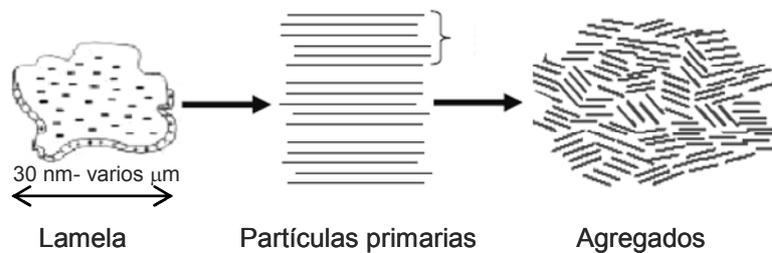


Figura 1.4 Microestructura de los silicatos laminares.

Los cationes de silicio de la capa tetraédrica y los cationes de la capa octaédrica pueden ser sustituidos por otros iones que posean un tamaño adecuado. Este fenómeno, denominado sustitución isomórfica, genera cargas negativas en la lámina que son compensadas por los cationes situados en el espacio interlaminar (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , ...). Estos cationes situados en la intercapa son intercambiables por otros de igual carga. Esta capacidad de intercambio catiónico (CEC) es una de las propiedades más características del silicato y proporciona una idea cualitativa y cuantitativa de la tendencia del mineral a la intercalación (inserción de moléculas huésped en el espacio interlaminar).

1.2.1.2 MONTMORILLONITA

La montmorillonita, perteneciente al grupo de las arcillas esmectíticas, es uno de los tipos de silicato laminar más comúnmente usados en la síntesis de nanocompuestos [Ray y Okamoto, 2003]. Su estructura es de tipo trilaminar, formada por dos capas tetraédricas de silicato y una capa octaédrica intermedia de átomos de aluminio.

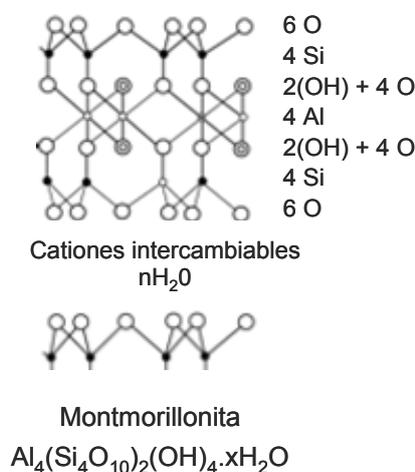


Figura 1.5 Estructura esquemática de una montmorillonita.

Posee una gran capacidad de sustitución isomórfica y cationes hidratados entre sus láminas. La carga está desequilibrada debido a la sustitución de aluminio por silicio en la lámina tetraédrica, y de hierro y magnesio por aluminio en la capa octaédrica. Debido a esto y a que las capas tetraédricas están contiguas, las láminas se mantienen débilmente unidas, permitiendo la intercalación.

La distancia entre dos laminillas consecutivas depende del tamaño de los cationes situados en el espacio interlaminar. Sustituyendo los cationes sodio o calcio por cationes orgánicos de mayor tamaño se puede incrementar el espaciado interlaminar de forma considerable.

1.2.2 MODIFICACIÓN ORGÁNICA DE LOS SILICATOS LAMINARES

Los nanocompuestos de polímeros no polares, como el SBR, y arcilla no son fáciles de obtener porque la baja afinidad entre ambos componentes da como resultado un sistema inmiscible. La arcilla presenta un comportamiento hidrófilo debido a los grupos polares presentes en sus capas tetraédricas y octaédricas, mientras que el SBR es hidrófobo debido a su estructura parafínica. La diferencia de polaridad entre las fases genera una interfase polar-apolar que promueve una separación de fases y se manifiesta en una aglomeración de nanopartículas.

Con la finalidad de aumentar el carácter organofílico de la arcilla, los cationes presentes en el espacio interlaminar pueden ser intercambiados con cationes orgánicos mediante reacciones de intercambio catiónico, dando lugar a las organoarcillas (figura 1.6). Para ello, los cationes alquilamonio son los más utilizados, aunque también es posible el intercambio con cationes fosfonio o sulfonio [Ray y Okamoto, 2003; Pavlidou y Paspapyrides, 2008]. Los iones utilizados para modificar las montmorillonitas suelen ser de carácter ambipolar. La parte catiónica se ancla a la superficie de la arcilla mientras que la parte apolar queda en el exterior. La incorporación de estos grupos orgánicos a la estructura del silicato modifica su polaridad transformando al silicato en un compuesto más hidrofóbico debido a la cadena carbonatada del grupo alquílico.

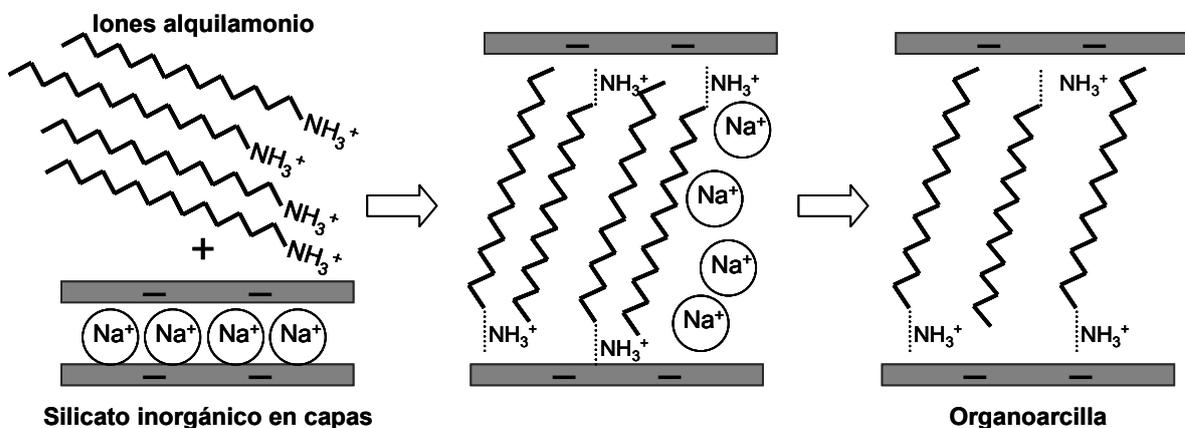


Figura 1.6 Intercambio catiónico de iones sodio por iones alquilamonio.

La intercalación de cationes orgánicos en la arcilla, además de modificar la polaridad de la arcilla, incrementa el espaciado interlaminar. El espacio basal de la arcilla puede variar desde aproximadamente 1 nm cuando las láminas de arcilla están en su estado natural, hasta 2,5 nm cuando existen moléculas de gran tamaño en la región interlaminar. A través de las reacciones de intercambio catiónico no se consiguen arcillas absolutamente modificadas, por lo que las organoarcillas presentarán dos fracciones diferentes de arcilla: arcilla no modificada con un espaciado basal en torno a 1 nm (espaciado natural de la arcilla) y arcilla modificada con cationes orgánicos con un espaciado basal entre 1 y 5 nm dependiendo del número de carbonos en las cadenas alquílicas.

En general, cuanto más larga es la cadena del catión orgánico mayor será el aumento del espacio interlaminar. Wang y colaboradores (2001) prepararon diferentes organoarcillas variando la longitud de las cadenas del modificador orgánico, y observaron que el espaciado interlaminar aumentaba con la longitud de la cadena del catión orgánico. Sin embargo, la distancia interlaminar dependerá también de la orientación del catión orgánico en las galerías de la arcilla. Debido a la carga negativa originada en la lámina de silicato, el grupo catiónico del modificador orgánico se orientará preferentemente hacia la superficie de la lámina mientras que la cadena carbonada puede presentar diferentes orientaciones (figura 1.7).

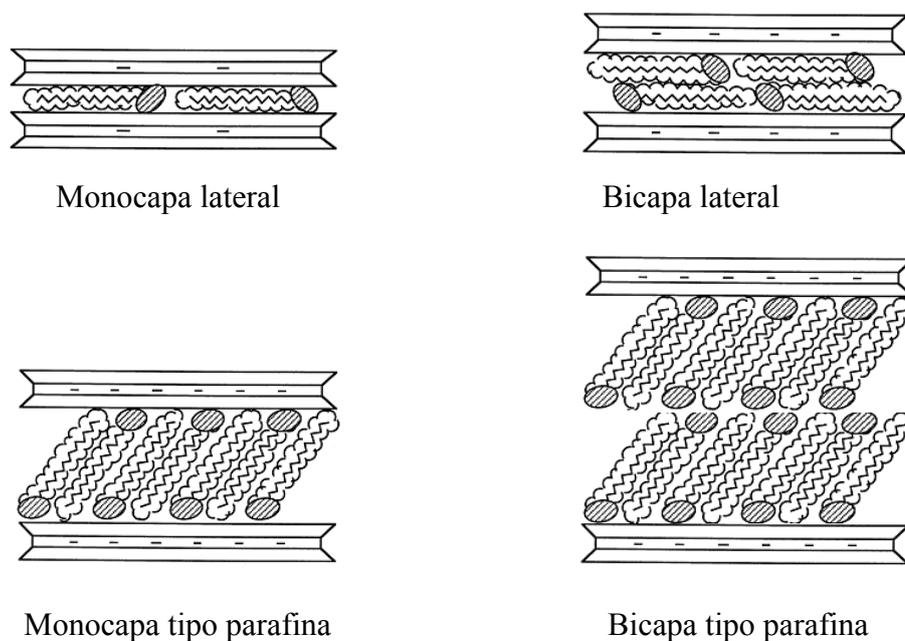


Figura 1.7 Orientación del modificador orgánico en las galerías de los silicatos
[Alexandre y Dubois, 2000].

Los iones alquilamonio más utilizados son aminas primarias de fórmula $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-NH}_3^+$, donde n varía entre 1 y 18. Diferentes estudios sugieren que las cadenas con más de 8 átomos de carbono favorecen la formación de estructuras delaminadas, mientras las cadenas más cortas conducen a la formación de nanocompuestos intercalados [Sadhu *et al.*, 2008]. Esto tiene una gran importancia en numerosas aplicaciones y en particular en este trabajo ya que se desea dispersar las láminas de la arcilla en un polímero apolar.

1.3 NANOCOMPUESTOS POLÍMERO/SILICATO LAMINAR

Desde las primeras publicaciones realizadas por el grupo Toyota los nanocompuestos polímero-silicato laminar han sido objeto de gran interés por parte de los sectores académico e industrial. Los nanocompuestos ya no son materiales de laboratorio o de aplicaciones especializadas, sino que están posicionándose como opciones competitivas de mercado.

Se puede definir un nanocompuesto como una nueva clase de material compuesto en el que al menos una de las dimensiones de las partículas de carga está en el rango de los nanómetros [Alexandre y Dubois, 2000].

En una primera aproximación se pueden diferenciar tres tipos de nanocompuestos atendiendo a cuantas dimensiones del orden de los nanómetros tiene la partícula de carga [Sengupta *et al.*, 2007]. El primer tipo de nanocompuestos contiene partículas de carga con tres dimensiones del orden del nanómetro, esto es, partículas isodimensionales tales como las nanopartículas esféricas de sílice o los nanoclusters semiconductores. El segundo tipo contiene partículas de carga con dos dimensiones del orden del nanómetro denominadas nanotubos o “*whiskers*”. El tercer tipo se caracteriza por contener partículas con sólo una dimensión a escala nanométrica. En este caso, se habla de nanocompuestos poliméricos laminares, ya que las partículas de carga se presentan en forma de láminas de algunos nanómetros de espesor y cientos o miles de nanómetros de longitud.

1.3.1 TIPOS DE MORFOLOGÍAS

En general, los silicatos laminares tienen un espesor aproximado de 1 nm por cada lámina y una alta relación de aspecto (entre 10 y 1000). Dependiendo del grado de dispersión de las láminas de relleno en la matriz y también de las interacciones entre el polímero y el

silicato laminar, se habla de tres tipos de morfologías diferentes [Alexandre y Dubois, 2000]:

- **Morfología agregada:** cuando las cadenas poliméricas no son capaces de romper la estructura laminar de las nanocargas se obtiene un compuesto con separación de fases. Este tipo de estructuras se caracteriza por la presencia de pequeños agregados de laminillas cuyo tamaño puede ser superior a la micra. La mejora de propiedades en este tipo de estructuras está en el rango de la que se obtiene en los materiales compuestos convencionales. Este tipo de morfología se da cuando polímero y relleno son incompatibles. En estos casos se produce una dispersión incompleta y no uniforme de la arcilla, y por tanto, habrá regiones puras de polímero sin carga, lo que repercute en un empobrecimiento de las propiedades. En ocasiones el tamaño final de los agregados está en el rango de los nanómetros (“tactoides”) a pesar de no haber una plena interacción entre el polímero y la arcilla. En estos casos, dado el carácter nanométrico de la carga dispersa, el grado de mejora suele ser mayor que en los microcompuestos convencionales.
- **Morfología intercalada:** en las estructuras intercaladas una o varias cadenas poliméricas están insertadas entre las capas de la nanocarga manteniendo la ordenación paralela de la estructura laminar. La intercalación de cadenas poliméricas incrementa el espaciado basal de las laminillas de arcilla. En ocasiones se dan tipos de estructuras combinadas entre la agregada y la intercalada, donde las láminas se encuentran prácticamente en estado intercalado, pero continúan observándose estructuras agregadas de pequeños grupos de láminas.
- **Morfología exfoliada:** la estructura exfoliada se da cuando el polímero consigue dispersar completamente las láminas de arcilla de tal forma que no existe interacción entre las capas de silicato individuales. El estado exfoliado ideal es aquel en el que las laminillas están dispersas en el seno de la matriz polimérica. Este tipo de morfología es posible cuando las cadenas poliméricas pueden insertarse en la galería interlaminar de la arcilla gracias a las interacciones favorables que se producen entre los grupos polares de la arcilla y del polímero, consiguiendo separar las laminillas de la arcilla.

Las morfologías descritas se representan esquemáticamente en la figura 1.8. Habitualmente los nanocompuestos polímero/silicato laminar no presentan un único tipo de estructura, por lo que algunos autores proponen un cuarto tipo de estructura denominada morfología parcialmente intercalada y exfoliada [Mohammad y Simon, 2007].

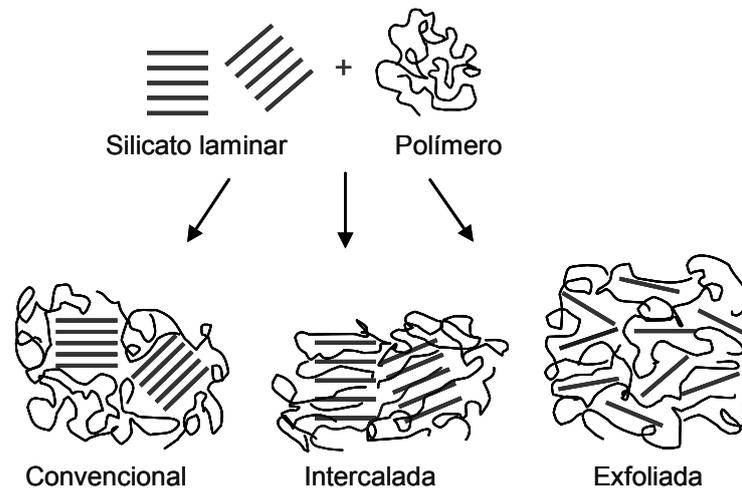


Figura 1.8 Tipos de estructuras que se pueden obtener en los compuestos formados por polímeros y partículas laminares.

1.3.2 ESTRATEGIAS DE PREPARACIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS

A pesar de que los compuestos laminares tienen tamaños de partícula del orden de pocas micras, su naturaleza potencialmente exfoliable, dando lugar a una dispersión de láminas individuales con elevada relación de aspecto, hace que sean considerados como precursores de nanocompuestos.

La preparación de nanocompuestos poliméricos a partir de partículas laminares supone la exfoliación de la estructura primaria de las partículas y la dispersión homogénea de las laminillas en el polímero. Para conseguir la exfoliación y para que se puedan desarrollar nanocompuestos con buenas propiedades mecánicas es necesario:

- Separar suficientemente las laminillas de las partículas en el polímero para aumentar la superficie de contacto con la matriz.
- Controlar la afinidad interfacial entre la superficie de la arcilla y el polímero para así conseguir una buena interacción de las láminas con la matriz polimérica.

En este trabajo se ha utilizado una organomontmorillonita comercial modificada con cationes de octadecilamina. De este modo se incrementa el carácter hidrofóbico del silicato laminar y se disminuyen las fuerzas de atracción existentes entre las laminillas.

En la bibliografía se describen diferentes estrategias para la preparación de nanocompuestos, siendo las principales la tecnología sol-gel, la polimerización in-situ, el mezclado en disolución, el mezclado en fundido y vía latex [Alexandre y Dubois, 2000; Mohammad y Simon, 2007; Pavlidou y Papaspyrides, 2008].

- **Tecnología sol-gel** (síntesis de la nanocarga in-situ): esta técnica consiste en la síntesis del mineral de arcilla dentro de la matriz polimérica utilizando una disolución acuosa que contiene el polímero disuelto y los bloques de silicato. Durante el proceso, el polímero ayuda a la nucleación y crecimiento de los cristales inorgánicos quedando atrapado dentro de las capas. Aunque este método facilita la dispersión de las capas de silicato en una etapa generando estructuras exfoliadas, presenta serias desventajas. La primera es que la síntesis de los minerales de arcilla generalmente requiere temperaturas elevadas a las que el polímero se descompone. Una excepción es la síntesis de los minerales tipo hectorita, que pueden ser sintetizados en condiciones suaves. Otro problema es la tendencia de las láminas de silicato a agregarse mientras crecen, de manera que las laminillas obtenidas no pueden competir en tamaño con el de las nanocargas naturales. Esta técnica es ampliamente utilizada en la síntesis de nanocompuestos basados en hidróxidos dobles laminares, pero apenas se ha desarrollado para otros silicatos laminares [Pavlidou y Papaspyrides, 2008].

- **Polimerización in-situ:** este método se basa en la intercalación de monómeros en estado líquido o en disolución en la galería interlaminar de la arcilla para posteriormente llevar a cabo la polimerización “in situ”. La polimerización puede ser iniciada por calor o radiación, por la difusión de un iniciador adecuado o por iniciadores orgánicos o catalizadores situados en el espacio interlaminar. Al polimerizar el monómero en el espacio interlaminar se provoca la rotura de la estructura laminar consiguiendo así una buena dispersión de las laminillas en el polímero. Normalmente este procedimiento se utiliza para preparar nanocompuestos a base de polímeros polares o de resinas termoestables. En la figura 1.9 se presenta de forma esquemática este procedimiento.

El primer nanocompuesto sintetizado por los investigadores de Toyota en 1988 fue preparado mediante este procedimiento. Estos investigadores utilizaron una

montmorillonita previamente organofilizada que dispersaron en una disolución del monómero ϵ -caprolactano. Posteriormente polimerizaron y obtuvieron un nanocompuesto de nylon 6/montmorillonita.

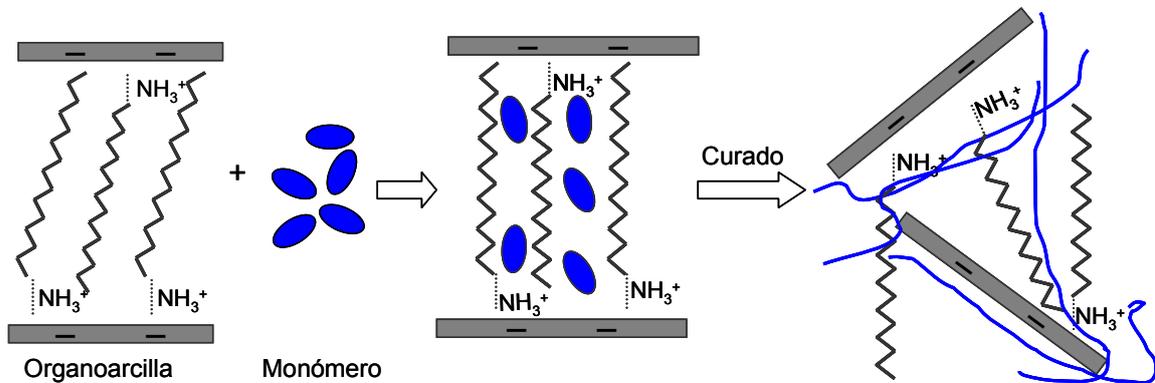


Figura 1.9 Representación esquemática de la formación de nanocompuestos mediante polimerización in-situ.

- **Mezclado en disolución:** esta ruta consiste en disolver el polímero y suspender la arcilla en un disolvente en el que ambos componentes sean solubles, y a continuación evaporar el disolvente. En este caso, la formación del nanocompuesto supone el hinchamiento de las laminillas de arcilla seguido de la intercalación de las cadenas de polímero en la galería interlaminar, desplazando las moléculas de disolvente fuera de la galería (figura 1.10).

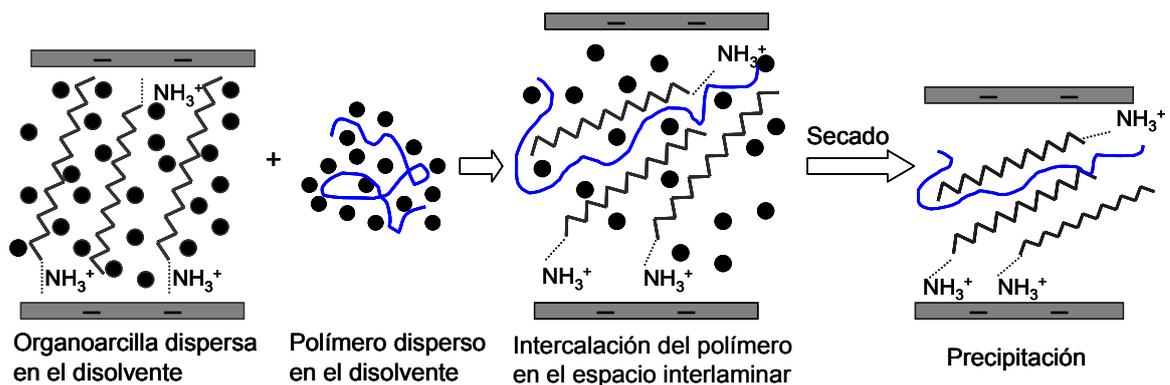


Figura 1.10 Representación esquemática de la formación de nanocompuestos mediante mezclado en disolución.

Este método es indicado para la intercalación de polímeros con baja o nula polaridad. Aunque este procedimiento es sencillo, en la práctica resulta complicado encontrar un

disolvente capaz de disolver completamente el polímero y que disperse totalmente las láminas de arcilla. Además, se requiere el empleo de grandes cantidades de disolvente, pudiendo dañar la salud humana y el medio ambiente. Los nanocompuestos preparados por esta vía pueden retener una pequeña cantidad de disolvente en el producto final, lo que puede perjudicar las propiedades del material. Todos estos factores limitan el uso de esta ruta desde el punto de vista industrial.

- **Mezclado en fundido:** esta ruta se basa en el mezclado de la arcilla con el polímero en estado fundido. Bajo estas condiciones, si las láminas de arcilla son lo suficientemente compatibles con el polímero, las cadenas poliméricas pueden insertarse en la región interlaminar y formar el nanocompuesto (figura 1.11).

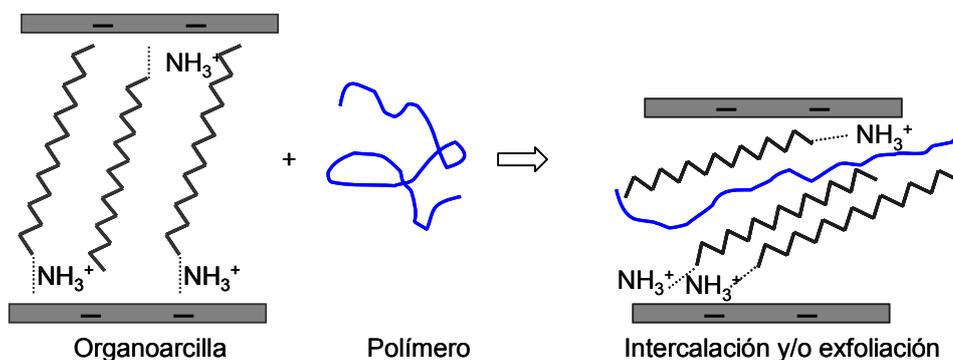


Figura 1.11 Representación esquemática de la formación de nanocompuestos mediante mezclado en fundido.

Este método fue reportado por primera vez por Giannelis (1996) y desde entonces ha sido ampliamente utilizado para preparar nanocompuestos. Además, presenta dos ventajas importantes respecto a los procedimientos anteriores puesto que no requiere el uso de disolventes y es compatible con las tecnologías utilizadas habitualmente en la industria de polímeros (mezclado, extrusión, inyección, etc.).

- **Mezclado vía látex:** esta técnica consiste en dispersar el silicato puro (no organofilizado) en una disolución acuosa hasta lograr el hinchamiento total de la arcilla y así, separar las láminas. A esta solución se adiciona el látex, se mezcla con agitación hasta obtener una dispersión uniforme y se coagula.

Esta metodología presenta como ventajas desde el punto de industrial el uso de arcilla pura, lo que reduce el coste del proceso, y la simplicidad del procedimiento.

Debido a que la mayoría de los cauchos se presentan en forma sólida o en forma de látex, el mezclado en fundido y la intercalación vía látex son los métodos más utilizados en la industria para preparar nanocompuestos de caucho [Sengupta et al., 2007].

En esta tesis se van a desarrollar nanocompuestos de SBR mediante la ruta de procesado en fundido, utilizando un mezclador interno de rodillos, tal y como se describe en el capítulo 2.

1.3.3 NANOCOMPUESTOS DE CAUCHO CON SILICATOS LAMINARES

Los cauchos necesitan ser reforzados con diferentes cargas para mejorar sus propiedades mecánicas de acuerdo con el uso final del producto. Mediante la incorporación de cargas tradicionales (negro de carbono y sílice) se requiere un elevado porcentaje de carga (20-40%) para alcanzar un grado de refuerzo adecuado. El uso de tan elevadas proporciones de relleno reduce la procesabilidad del material, al tiempo que aumenta el peso final del producto. En este contexto, la incorporación de nanocargas al caucho supuso un gran avance al posibilitar una mejora de propiedades con muy bajo contenido en refuerzo.

En las últimas décadas se han publicado numerosos estudios referentes a nanocompuestos preparados a partir de silicatos laminares y polímeros de naturaleza termoplástica o termoestable, mientras que los nanocompuestos elastoméricos han recibido mucha menos atención [Joly *et al.*, 2002; Mohammad y Simon, 2007]. Sin embargo, los cauchos son una excelente matriz para la preparación de nanocompuestos debido a que [Sengupta *et al.*, 2007]:

- Las aminas actúan como activadores en la reacción de curado de los cauchos. Los modificadores amínicos presentes en las organoarcillas promueven la interacción entre las cadenas de caucho y las capas de silicato, favoreciendo así la intercalación y la exfoliación.
- Los cauchos presentan una alta viscosidad durante el procesado debido a su elevado peso molecular y esto genera fuerzas de cizalla que favorecen la delaminación de las capas de arcilla.
- La capacidad de hinchamiento de la arcilla pura y de la organoarcilla en disolventes acuosos u orgánicos facilita la preparación de nanocompuestos de caucho vía látex o vía disolución.

En la actualidad, el negro de carbono continúa siendo el agente de refuerzo más importante en la industria del caucho. Debido a su naturaleza contaminante, la dependencia del petróleo y el color monótono de los productos, la búsqueda de materiales de refuerzo es continua. La sílice constituye el refuerzo alternativo más importante, a pesar de que aumenta el tiempo de curado de los vulcanizados de caucho y no es tan reactiva como el negro de carbono por lo que requiere el uso de agentes de acoplamiento. Esto supone un coste adicional en la producción de los compuestos de caucho. La arcilla se propone como una alternativa barata y ecológica frente a los refuerzos anteriores. La aplicación de arcillas organofílicas a las matrices elastoméricas supuso un gran avance en la tecnología del caucho, al proporcionar un material con nuevas propiedades o propiedades muy mejoradas.

Las propiedades mecánicas de los cauchos con diferentes tipos de arcilla han sido objeto de estudio de varias publicaciones, en las que se compara el grado de refuerzo de la arcilla con el del negro de carbono o el de la sílice [Zhang *et al.*, 2000; Arroyo *et al.*, 2003; Teh *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2008; Tan y Isayev, 2008]. Okada y colaboradores (1995) observaron que la mejora en el esfuerzo al 100% de deformación y en el módulo de almacenamiento (E') a 25 °C de un caucho nitrilo butadieno (NBR) era similar con la adición de 10 phr (partes por ciento de caucho) de organoarcilla y 40 phr de negro de carbono. También Arroyo y colaboradores (2003) observaron que la incorporación de 10 phr de organoarcilla a una matriz de caucho natural (NR) mejoraba el comportamiento a tracción y a compresión y la resiliencia del caucho en igual porcentaje que 40 phr de negro de carbono. Teh y colaboradores (2004) compararon las propiedades mecánicas de un caucho natural epoxidizado reforzado con organoarcilla (2 phr), con negro de carbono (50 phr) y con sílice (30 phr) concluyendo que las propiedades del sistema con organoarcilla eran significativamente superiores.

El SBR es el caucho sintético más utilizado por lo que la mejora en sus propiedades ha despertado un gran interés. La fabricación de nanocompuestos de SBR permite desarrollar nuevas aplicaciones y mejorar las actuales. Se pueden obtener nanocompuestos de SBR/arcilla mediante el mezclado de los componentes en mezcladoras industriales seguido de vulcanización [Bala *et al.*, 2004], mediante disolución [Cataldo, 2007] o vía latex [Wu *et al.*, 2005; Abdollahi *et al.*, 2007; Gu *et al.*, 2009].

Las investigaciones de Mousa y Karger-Kocsis (2001), Cataldo (2007) y Gopi y colaboradores (2011) muestran que hay una dosis óptima de nanocarga a partir de la cual

las propiedades del nanocompuesto de SBR empeoran o se mantienen constantes. Estas investigaciones fueron realizadas con montmorillonitas modificadas con cationes diferentes a la octadecilamina (modificador utilizado en este trabajo). Mousa y Karger-Kocsis (2001) observaron que la deformación a la rotura de los nanocompuestos aumentaba rápidamente hasta 5 phr, y a partir de esta dosis de refuerzo el valor se mantenía constante. Cataldo (2007) observó un descenso en los valores del módulo al 100% de deformación (M100) para dosis superiores a 10 phr de organoarcilla., mientras que Gopi y colaboradores (2011) observaron que la dosis óptima de refuerzo era 6 phr, y por encima de esta dosis las propiedades mecánicas se mantenían constantes.

La disparidad en los resultados observados se puede justificar en base a la morfología. En los composites con una baja proporción de relleno baja, la capacidad de refuerzo aumenta con la dosis de relleno. Esto es debido a las interacciones que se establecen en la interfase entre las partículas del relleno y el polímero. Sin embargo, cuando la proporción de relleno es elevada las partículas de carga se agregan originando una estructura heterogénea, lo que justifica el descenso en las propiedades mecánicas del material.

Las propiedades de barrera y térmicas también han sido objeto de estudio en los nanocompuestos SBR/arcilla. Wu y colaboradores (2005) observaron que la adición de 20 phr de montmorillonita modificada con trietilentetraamonio a una matriz de SBR reducía la permeabilidad al nitrógeno un 50%. También Zhang y colaboradores (2005) mostraron que la incorporación de montmorillonita sódica pura al SBR mejoraba notablemente las propiedades de barrera del caucho, mientras que la inflamabilidad del material solo presentaba ligeras mejoras.

En todos los casos, la mejora de las propiedades depende en gran medida del grado de exfoliación de las nanoláminas de refuerzo, por lo que uno de los retos más importantes es alcanzar la dispersión completa y uniforme de las nanoláminas.

1.4 JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS

Este trabajo se centra en el estudio y desarrollo de nanocompuestos de caucho SBR mediante la incorporación de nanocargas laminares a través de una ruta de procesado viable a nivel industrial. El estudio queda justificado si se atiende al extenso volumen que representa el consumo de caucho SBR a nivel mundial.

El objetivo general de esta investigación es la preparación y caracterización de materiales compuestos formados por la combinación de nanoláminas de montmorillonita y una matriz

Capítulo 1

de caucho SBR. Se estudiará la estructura, morfología e interfase con objeto de entender las propiedades finales de estos materiales nanocompuestos.

Los objetivos particulares fueron los siguientes:

- Establecer una metodología sencilla y efectiva para preparar los nanocompuestos de SBR/organoarcilla por mezclado en fundido.
- Estudio cinético del proceso de curado mediante reometría y calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Estudio de la dispersión de las partículas de refuerzo mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía infrarroja mediante reflectancia total atenuada (FTIR-ATR).
- Caracterización de la red a través de medidas de hinchamiento.
- Estudio de las propiedades generales de los materiales compuestos preparados: mecánicas, dinamomecánicas y térmicas.
- Evaluación del comportamiento frente al envejecimiento de la goma en condiciones termooxidativas. Para ello se propone el uso de diferentes dosis de un antioxidante fenólico.
- Determinación de la proporción de nanoarcilla para la que se obtiene el mejor balance de propiedades.

Capítulo 2

Materiales y técnicas experimentales

2.1 DESCRIPCIÓN DE LOS MATERIALES

2.1.1 CAUCHO ESTIRENO-BUTADIENO SBR 1502

En esta tesis se ha utilizado un caucho SBR polimerizado en frío como matriz elastomérica para la elaboración de nanocompuestos. Se trata de un SBR 1502 (SE S-1502S) suministrado por Dow Chemical que contiene un 23,5% de estireno. La tabla 2.1 recoge algunas de las especificaciones de este material. La elección de este elastómero se basó en ensayos previos en los que se estudiaron las propiedades de este material y de otros dos cauchos SBR polimerizados en caliente [Díez *et al.*, 2010; Díez *et al.*, 2012]. En estos ensayos no se observaron diferencias importantes entre las propiedades mecánicas de los SBR polimerizados en frío y en caliente, por lo que se optó por el SBR en frío debido a su menor coste y mayor consumo.

Propiedad	Método	
Masa molecular		500000-60000
Densidad		930 kg/m ³ a 20°C
Contenido en estireno	ASTM D5776	22,5-24,5%
Viscosidad de Money 1+4 (100°C)	ASTM D1646	47-56 MU
Temperatura de descomposición		~ 450 °C
Materia volátil	ASTM D5668	0,8 %
Contenido en cenizas	ASTM 5667	0,8%

Tabla 2.1 Especificaciones del SE S-1502S (información facilitada por el suministrador).

2.1.2 NANOARCILLA NANOMER I.30E®

La nanoarcilla utilizada en este trabajo es la Nanomer® I.30E (Nanocor, USA). Se trata de una montmorillonita organofílica con un 25-30% de octadecilamina y una densidad específica de 1,71 g/cm³.

2.1.3 OTROS INGREDIENTES DE LA MEZCLA DE CAUCHO

Una goma está constituida por un número relativamente elevado de productos que, debidamente mezclados y procesados, la hacen útil para cumplir la finalidad con la que ha sido diseñada. El caucho es el material polimérico que representa la fase continua en la que

Capítulo 2

cada uno de los restantes ingredientes tendrá que dispersarse. Las proporciones de estos ingredientes van referidas a 100 partes de caucho (phr). El caucho con todos los ingredientes incorporados y dispersados es lo que se conoce como mezcla cruda.

Entre estos ingredientes se encuentran los agentes vulcanizantes y acelerantes de la vulcanización, rellenos, activadores, antidegradantes, etc.

Agentes vulcanizantes o de entrecruzamiento:

Son los encargados de transformar un material amorfo sin entrecruzar, como es el caucho crudo, en un material elástico. Para conseguir una elasticidad elevada es necesario unir las cadenas moleculares entre sí formando un retículo. En la industria del caucho, la mayoría de las vulcanizaciones se llevan a cabo con azufre. Sin embargo, la reacción entre el caucho y el azufre es muy lenta y es necesario el uso de agentes acelerantes de la vulcanización. Estos compuestos no son catalizadores en el sentido estricto del término, puesto que se consumen durante la reacción e influyen en las propiedades del compuesto vulcanizado. También permiten disminuir la cantidad de azufre y mejoran el envejecimiento de los vulcanizados.

Activadores:

Para que los acelerantes ejerzan por completo su efecto es habitual emplearlos en combinación con activadores. Éstos mejoran el comportamiento de la mezcla en el procesado y aseguran que el vulcanizado tenga unas propiedades óptimas.

Antidegradantes:

En la actualidad, la inmensa mayoría de los cauchos empleados son sustancias orgánicas, y por tanto, susceptibles de sufrir procesos de oxidación. Es frecuente que la matriz elastomérica contenga dobles enlaces, que son particularmente sensibles al ataque por el oxígeno y el ozono atmosférico. La degradación de los vulcanizados, conocida como envejecimiento, conduce o bien al endurecimiento de la goma haciéndola quebradiza, o a un reblandecimiento que la convierte en pegajosa. Para proteger a los cauchos de estos procesos se emplean los agentes antidegradantes, de los que existe en el mercado una gran variedad. En concreto, los antioxidantes protegen a los cauchos de la degradación provocada por el oxígeno y la temperatura.

En este trabajo se utilizó el azufre como agente reticulante, el disulfuro de benzotiacilo (MBTS) como acelerador, y el óxido de zinc y el ácido esteárico como activadores. También se seleccionó un antioxidante de tipo fenólico, el etilenbis(oxietilen)bis(3-(5-terbutil-4-hidroxi-m-tolil)-propionato, de nombre comercial Irganox® 245. Se trata de un antioxidante para el procesado y la estabilización térmica a largo plazo de compuestos orgánicos. Entre sus propiedades destacan su baja volatilidad, una buena estabilidad al color y su elevada resistencia a la extracción. Algunas de las propiedades de este antioxidante se recogen en la tabla 2.2.

Peso molecular	587 g/mol
Punto de fusión	76-79 °C
Parámetro de solubilidad	19,1 (J/cm ³) ^{1/2}
Densidad	1,14 g/cm ³ (23 °C)

Tabla 2.2 Propiedades generales del Irganox® 245 facilitadas por el fabricante.

2.2 OBTENCIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS

Desde que se plantea la fabricación de un artículo de caucho hasta que se obtiene apto para el servicio se suceden las siguientes etapas: formulación, mezclado, transformación por moldeo y vulcanización.

2.2.1 FORMULACIÓN

En esta etapa se procede a la elección de los ingredientes que entran a formar parte de una composición de caucho y de la proporción de cada uno de ellos. Los ingredientes de la mezcla cruda se enumeran a continuación:

- Caucho estireno-butadieno SE S-1502S (Dow Chemical).
- Nanoarcilla Nanomer® I.30E (Nanocor, USA).
- Ácido esteárico (Sigma-Aldrich, 95% de pureza).
- Óxido de zinc (Fluka, pureza $\geq 99\%$).
- Disulfuro de benzotiacilo (MBTS) (Aldrich, pureza 97%).
- Azufre (Fluka, $\geq 99,5\%$).
- Irganox® 245 (Ciba-Geigy).

Capítulo 2

La formulación base (sin relleno ni antioxidante) fue seleccionada basándonos en ensayos previos en los que se analizaron las propiedades reológicas y mecánicas de diferentes mezclas con contenidos variables de azufre y MBTS. También se realizaron ensayos previos incorporando a la formulación un ultraacelerador, TMTD (disulfuro de tetrametiltiuramio). A la vista de los resultados obtenidos se optó por la formulación base indicada en la tabla 2.3. Partiendo de esta composición se prepararon diferentes mezclas variando el contenido de carga y antioxidante.

Las formulaciones con diferente contenido en carga (1 a 5) son objeto de estudio en los capítulos 3, 4, 5, mientras que las formulaciones con diferente proporción antioxidante (1,3, 6, 7, 8, 9, 10, 11) son analizadas en el capítulo 6.

Formulación	SBR SE S-1502 S	Ácido Esteárico	ZnO	MBTS	S	Nanomer® I.30E	Irganox® 245
1 (Base)	100	1	5	1	3	0	0
2	100	1	5	1	3	2,5	0
3	100	1	5	1	3	5	0
4	100	1	5	1	3	10	0
5	100	1	5	1	3	15	0
6	100	1	5	1	3	0	0,5
7	100	1	5	1	3	0	1
8	100	1	5	1	3	0	2
9	100	1	5	1	3	5	0,5
10	100	1	5	1	3	5	1
11	100	1	5	1	3	5	2

Tabla 2.3 Formulaciones de caucho estudiadas.

2.2.2 MEZCLADO

Los nanocompuestos han sido preparados mediante el procesado en fundido de los componentes de la mezcla (SBR, nanoarcilla, activadores, antioxidante, agentes acelerantes y vulcanizantes) en un mezclador interno. Los primeros mezcladores internos fueron diseñados por la firma Banbury en 1916 y su aceptación fue tan general que se

equiparó el nombre comercial con el tipo de mezclador; aún hoy, aunque impropriamente, al referirse a un mezclador interno se dice “*un banbury*” [Royo, 1989]. Estos mezcladores constan de dos rotores que giran en sentidos inversos en una cámara cerrada con sección transversal en forma de ocho.

Las mezclas fueron preparadas en un mezclador Brabender Plasticorder PL2000 con una cámara de mezclado de 50 cm³ de capacidad y equipado con dos rotores tipo “roller” (figura 2.1). El proceso de mezclado y dispersión tiene lugar preferentemente entre los rotores y el diseño en espiral asegura el desplazamiento longitudinal para producir la homogeneización. El mezclado se realizó a una temperatura de 60 °C con una velocidad de rotación de los husillos de 60 rpm.

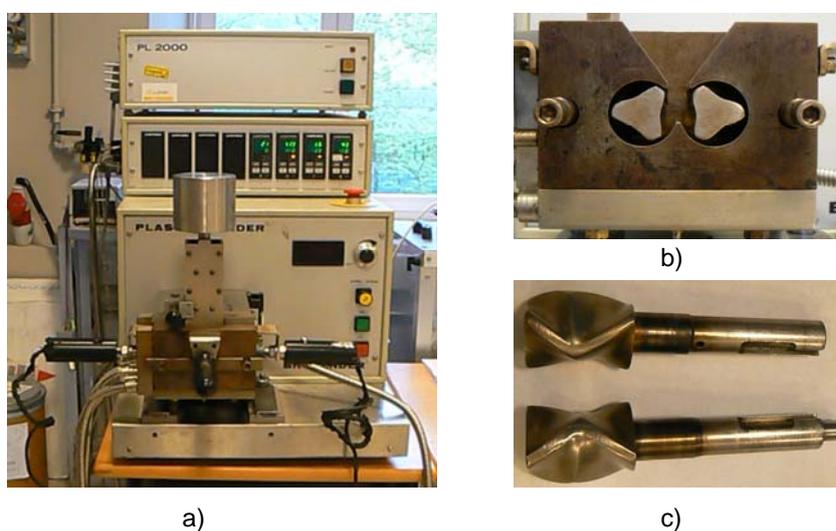


Figura 2.1 (a) Mezcladora Brabender Plasticorder PL2000, (b) cámara de mezclado y (c) par de rotores tipo Banbury.

Una característica típica de los mezcladores internos es el aumento de temperatura de la mezcla debido a la fricción, por lo que se optó por realizar el mezclado en dos amasadas sucesivas para evitar la prevulcanización. En la primera amasada se introdujeron en la cámara de mezclado el SBR, la nanoarcilla, el óxido de zinc y el ácido esteárico, observándose un incremento importante de temperatura (tabla 2.4). Tras enfriar la mezcla hasta 40-45 °C, se realizó una segunda amasada en la que se incorporaron el MBTS y el azufre a la mezcla anterior. En esta segunda etapa, la temperatura alcanzó valores en torno a 105 °C. El sistema de control de la amasadora permite registrar el torque y la

temperatura de la mezcla en función del tiempo. El tiempo de amasado se fijó en función de la estabilización del torque y fue similar para todas las mezclas (tabla 2.5).

Formulación	Nanoarcilla (phr)	Temperatura	
		1ª amasada	2ª amasada
1	0	95	105
2	2,5	129	107
5	5	123	105
4	10	119	106
5	15	122	108

Tabla 2.4 Temperatura de la mezcla, en °C, al final de cada etapa de mezclado para las diferentes formulaciones con arcilla.

		Tiempo (min)
Etapla 1	SBR	2
	Nanoarcilla	5
	Ác. Esteárico / ZnO	5
Etapla 2	Mezcla de la Etapa 1	1
	MBTS	1
	S	3
Tiempo total		17

Tabla 2.5 Condiciones de mezclado.

Las mezclas con antioxidante se prepararon de forma similar a las mezclas con arcilla. El antioxidante se incorporó a la mezcla en la primera etapa, con el ácido esteárico y el óxido de zinc. Todas las mezclas de caucho se almacenaron refrigeradas hasta su uso.

2.2.3 TRANSFORMACIÓN POR MOLDEO Y VULCANIZADO

Para la caracterización de los nanocompuestos se han preparado planchas mediante una prensa hidráulica de platos calientes IQAP-Lab PL-15. La mezcla cruda se introduce en la cavidad de un molde y bajo presión la mezcla fluye y llena la cavidad. Los platos calientes

de la prensa en contacto con el molde calientan la mezcla a la temperatura seleccionada y así vulcaniza adoptando la forma del molde. El moldeo por compresión se llevó a cabo a una temperatura de 160 °C aplicando una presión de 20 MPa.

El tiempo de vulcanización se determinó para cada formulación a partir de la curva de vulcanización obtenida con un reómetro Monsanto MDR2000E.

2.3 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

Las técnicas de caracterización utilizadas se resumen en el siguiente esquema:

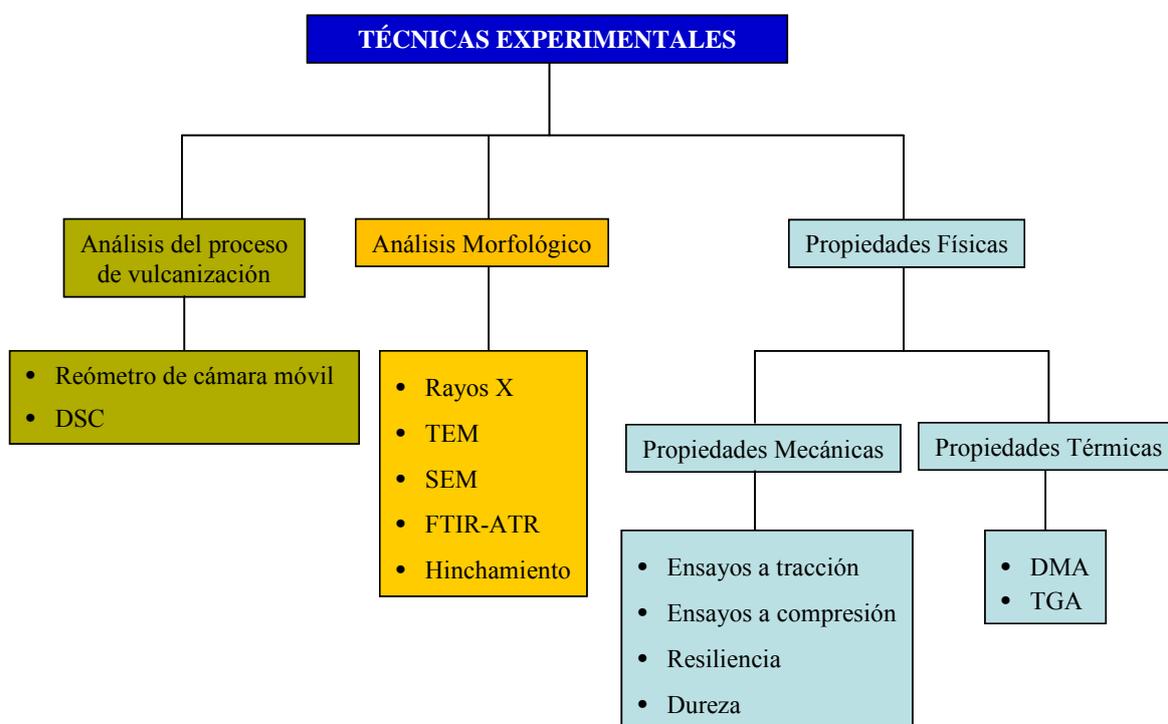


Figura 2.2 Esquema de las técnicas experimentales utilizadas.

2.3.1 PARÁMETROS DE CURADO Y ANÁLISIS CINÉTICO

La reacción de vulcanización de compuestos de caucho con azufre y aditivos tiene lugar a través de un mecanismo complejo de varias etapas. El mecanismo de vulcanización y la velocidad de la reacción dependen de la estructura del caucho, del tipo y de la concentración de los aceleradores y activadores y de la termodinámica de cada reacción. La química de la vulcanización es compleja y aunque ha sido objeto de numerosos estudios todavía existen aspectos sin clarificar.

Existen diferentes métodos para seguir la evolución del proceso de entrecruzamiento de un caucho. Estos métodos se basan en la medida de alguna propiedad que varíe con el avance de la reticulación. En este trabajo, la determinación de los parámetros cinéticos de la reacción de vulcanización se llevó a cabo mediante reometría y calorimetría diferencial de barrido.

2.3.1.1 Ensayo de reometría

Para evaluar el comportamiento de la mezcla cruda durante la vulcanización se ha generalizado el uso de diferentes reómetros, vulcámetros o curómetros. En estos equipos, la mezcla es introducida en una cámara a temperatura constante y sometida a esfuerzos de cizallamiento de poca amplitud y alternantes según un ciclo sinusoidal, midiéndose la resistencia ofrecida por la mezcla frente a tales esfuerzos en función del tiempo transcurrido.

Los reómetros Monsanto de disco oscilante (ODR) y de cámara móvil (MDR) son dos de los equipos más conocidos y de uso más generalizado para la determinación de los parámetros de curado. Durante el ensayo de reometría se registra el par de torsión necesario para que el rotor del reómetro mantenga un movimiento oscilatorio con una frecuencia y amplitud prefijadas. Cuando el compuesto vulcaniza se produce un aumento de la viscosidad, lo que se refleja en un aumento del par de torsión. El equipo registra la variación continua del torque con el tiempo. A partir de la curva obtenida se estiman los parámetros de la vulcanización.

Equipo utilizado y condiciones experimentales:

Los ensayos se llevaron a cabo en un reómetro Monsanto MDR 2000E, que tiene un sistema de dos platos calefactados que presentan una matriz de acero de manera que cuando se cierran los platos se forma una cámara en cuyo interior queda alojado el material a ensayar. En la matriz inferior se ensambla un rotor, consistente en un disco bicónico y un eje (figura 2.3). Este rotor se ve sometido, durante el ensayo, a un movimiento oscilatorio de rotación. Los ensayos se realizaron a una temperatura de 160 °C, con una amplitud de oscilación 0,5° y frecuencia 1,66 Hz, según la norma ISO 6502-1999.

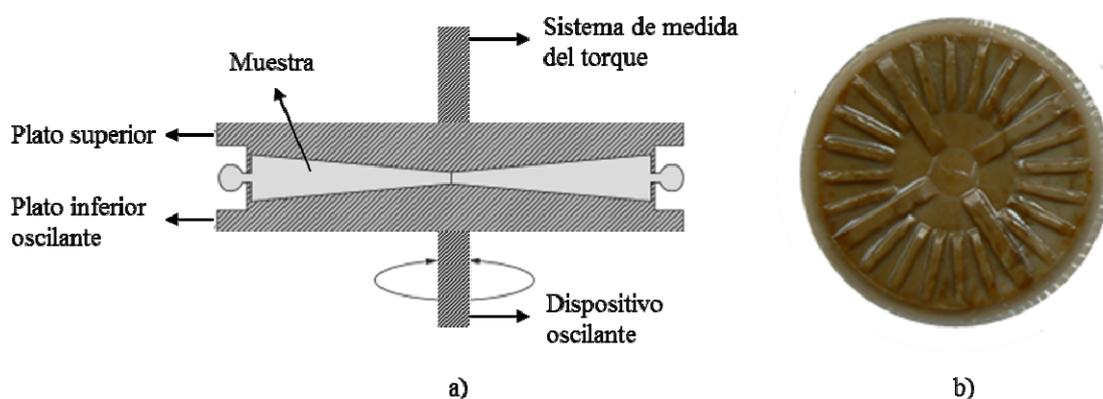


Figura 2.3 (a) Esquema de la cavidad de los reómetros de cámara móvil y (b) disco de caucho SBR ensayado.

2.3.1.2 Calorimetría Diferencial de Barrido

La calorimetría diferencial de barrido permite determinar el comportamiento térmico de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura. Cuando los materiales son ensayados se pone de manifiesto un proceso exotérmico asociado a la reacción de vulcanización que tiene lugar. El análisis cinético mediante DSC se basa en que el calor de reacción es debido exclusivamente a la reacción de vulcanización y no tiene lugar ningún otro evento entálpico, como la evaporación de disolventes o componentes volátiles de la muestra, entalpías de relajación o cambios significativos en la capacidad calorífica con la conversión. Para determinar los parámetros cinéticos de la reacción de vulcanización, los datos experimentales se ajustan a un modelo válido para la reacción de vulcanización. Con este procedimiento, la reacción de vulcanización se estudia como una reacción única, de forma que las diferentes reacciones o etapas a través de la cuales evoluciona el sistema no se tienen en consideración.

Equipo utilizado y condiciones experimentales:

Los ensayos se realizaron en un calorímetro diferencial de barrido Perkin Elmer modelo DSC7 equipado con un Intracooler 1. Se trata de un calorímetro de compensación de potencia, en el que la potencia se puede registrar como función del tiempo o como función de la temperatura. Los ensayos se realizaron en atmósfera inerte de nitrógeno y el equipo fue previamente calibrado en temperatura y energía con un estándar certificado de indio. Las muestras, con una masa aproximada de 13 mg, fueron encapsuladas e introducidas en

el horno del analizador. Como referencia se utilizó una cápsula de aluminio vacía similar a las utilizadas para contener la muestra. Los ensayos se realizaron en modo dinámico calentando la muestra cruda desde 30 hasta 300 °C, a velocidades de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min. Se tomaron los valores de temperatura en el pico de la exoterma a cada velocidad de calentamiento.

2.3.2 ANÁLISIS MORFOLOGICO

La morfología de los nanocompuestos obtenidos ha sido analizada mediante difracción de rayos-X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía infrarroja (FTIR). La caracterización de los parámetros de la red se llevó a cabo a través de ensayos de hinchamiento en disolvente.

2.3.2.1 Difracción de Rayos X

La difracción es un fenómeno característico de las ondas que consiste en la dispersión de las ondas cuando interactúan con un objeto ordenado. Se produce cuando la longitud de onda de la radiación es del mismo orden de magnitud que la dimensión de los centros de dispersión.

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y longitud de onda comprendida entre 10 y 0,1 nm. Esta longitud de onda se encuentra en el rango de las distancias interatómicas, lo que permite utilizar la difracción de rayos X para estudiar los materiales a nivel molecular.

La difracción de rayos X es una técnica ampliamente utilizada para determinar la estructura de los nanocompuestos. Los difractogramas, gráficos que relacionan la intensidad de la radiación captada por el detector en función del ángulo de difracción, permiten obtener una gran cantidad de información sobre su estructura cristalina. En el caso de la difracción de rayos X de arcillas se puede calcular el espaciado basal (d) de la arcilla a partir de la posición del pico asociado a la reflexión basal (plano 001) aplicando la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

donde λ es la longitud de onda incidente, d es el espaciado basal y θ es el ángulo que forma el haz incidente con los planos de reflexión.

En los nanocompuestos polímero-arcilla el patrón de difracción aporta información sobre el tipo de estructuras presentes en la muestra. Así, cuando la estructura primaria de la arcilla no se vea modificada tras haber sido mezclada con el polímero, la posición del pico de difracción no variará con respecto a la arcilla pura evidenciando la formación de un microcompuesto y la existencia de estructuras agregadas. En caso de obtener una estructura intercalada, el pico de difracción de la arcilla se verá desplazado hacia ángulos más bajos y por tanto, el espaciado basal será mayor como consecuencia de la presencia de polímero en el espacio interlaminar. Por último, si lo que se obtiene es una estructura totalmente exfoliada, el pico de difracción desaparece debido a que la gran interacción de las cadenas poliméricas con la arcilla provoca la dispersión total de la arcilla en laminillas individuales. Sin embargo, la ausencia de pico de difracción puede deberse a otras causas como a una muestra inmiscible o desordenada, o simplemente a una baja concentración de arcilla en la región donde el haz de rayos X incide en el proceso de medida.

Equipo utilizado y condiciones experimentales:

Las medidas de difracción de rayos X se realizaron con un difractómetro Siemens D5000. La radiación utilizada es $\text{CuK}\alpha$ de longitud de onda $\lambda=1.54\text{\AA}$. Las medidas se hicieron sobre la muestra vulcanizada en el caso de los nanocompuestos y sobre polvo en el caso de la nanoarcilla. Las condiciones de operación del tubo de rayos X fueron un voltaje de 40 kV y una corriente del filamento de 30 mA. El rango de ángulos (2θ) registrado fue de 1.15° a 10° , con una amplitud de paso de $0,005^\circ$ y un tiempo por paso de 4 segundos.

2.3.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión

La microscopía electrónica de transmisión es una técnica fundamental en la caracterización de la morfología de materiales poliméricos. Mediante esta técnica se puede comprobar la presencia de fases separadas, estudiar interfases o determinar el tamaño de los dominios de la fase dispersa.

La microscopía electrónica de transmisión se ocupa de la información contenida en los electrones que traspasan una muestra sólida sobre la que se ha hecho incidir un haz electrónico coherente y a gran velocidad. La heterogeneidad de la distribución electrónica de la muestra provoca la formación de imágenes de interferencia que, una vez interpretadas, revelan sus características morfológicas y estructurales.

Debido a que los electrones del haz incidente deben atravesar la muestra es necesario trabajar con muestras delgadas, para lo cual se recurre a técnicas de ultramicrotomía.

Equipo utilizado y condiciones experimentales:

Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión recogidas en esta memoria han sido registradas en un microscopio electrónico JEOL 1010 con voltaje de 80 kV.

La preparación de las muestras se realizó en un ultramicrotomo PowerTome PC-CRX (RMC Products), que dispone de un accesorio refrigerado mediante nitrógeno líquido. De este modo es posible trabajar en condiciones de criogenia, lo que es necesario en el caso de los materiales estudiados en este trabajo. En estas condiciones se obtuvieron cortes ultrafinos, de espesor entre 80 y 120 nm, que fueron recogidos sobre rejillas de cobre de tamaño de malla de 200 mesh. La temperatura aproximada de corte fue de -120 °C.

2.3.2.3 Microscopía Electrónica de Barrido con Microanálisis de Rayos X

La microscopía electrónica de barrido, SEM, es una de las técnicas más versátiles para el estudio de superficies de distintos materiales gracias a la combinación de elevada resolución y gran profundidad de campo. Esta técnica se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones y, mediante un detector apropiado, registrar el resultado de esta interacción. Los electrones del haz pueden dispersarse en la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios. Los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados de la muestra. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor. El microscopio electrónico de barrido puede ampliar los objetos 200.000 veces o más y, al contrario que los microscopios de transmisión, produce imágenes tridimensionales de la superficie del objeto.

De todas las formas de radiación resultantes de la interacción del haz incidente y la muestra hay dos fundamentales en el microscopio de barrido: los electrones secundarios y los electrones retrodispersados. Los primeros son electrones de baja energía que resultan de la emisión por parte de los átomos constituyentes de la muestra (los más cercanos a la superficie) debido a la colisión con el haz incidente. Los electrones retrodispersados son electrones del haz incidente que han interactuado con los átomos de la muestra y han

sido reflejados. La intensidad de ambas emisiones varía en función del ángulo que forma el haz incidente con la superficie del material.

En los nanocompuestos polímero-arcilla la microscopía electrónica de barrido permitirá el análisis de la dispersión de la arcilla en el seno de la matriz polimérica, detectando la presencia o no de agregados de pequeño tamaño y el grado de adhesión en la interfase polímero-arcilla.

Equipo utilizado y condiciones experimentales:

El estudio mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) se ha llevado a cabo en un equipo JEOL JSM 6400 utilizando un voltaje de 20 kV.

Las muestras empleadas para el estudio micrográfico fueron obtenidas de las planchas moldeadas por compresión y criofracturadas en nitrógeno líquido para obtener una buena superficie de fractura. Debido a la baja conductividad de las muestras poliméricas fue necesario recubrirlas con una capa de oro, utilizando para ello un equipo de pulverización catódica BAL-TEC SCD 004.

Para analizar la dispersión de elementos en la muestra, así como la identificación semicuantitativa de partículas, se utilizó el equipo anterior en combinación con un detector de energía dispersiva de rayos X Oxford Inca Energy 200. En este caso, las muestras fueron recubiertas con carbono utilizando un equipo de pulverización BAL-TEC CEA 035.

2.3.2.4 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja es una técnica ampliamente utilizada para identificar polímeros. En este sentido se utiliza como técnica de análisis, tanto cualitativo como cuantitativo. También es muy útil como técnica de estudio estructural, ya que permite estudiar interacciones en la superficie de contacto de un polímero con su relleno.

El fundamento de la espectroscopia vibracional se basa en el hecho de que en una molécula los átomos experimentan de forma constante oscilaciones o vibraciones, denominadas “vibraciones moleculares”, alrededor de su posición de equilibrio. Las vibraciones moleculares están cuantizadas, es decir, los átomos pueden vibrar sólo a frecuencias específicas.

Una molécula absorbe luz infrarroja sólo cuando la energía de los fotones es muy cercana a la diferencia de energía entre un estado vibracional y el que le sigue en sentido

ascendente. La inmensa mayoría de las moléculas se encuentran en el estado de más baja energía (estado fundamental) y la absorción de luz, que origina un espectro infrarrojo, provoca la elevación de las moléculas al siguiente estado excitado. La absorción de luz infrarroja por parte de una molécula requiere que el enlace que va a vibrar tenga un momento dipolar; así, la intensidad de la absorción de radiación infrarroja tiene relación directa con la magnitud del momento dipolar de manera que cuanto mayor es el momento dipolar más intensa es la absorción.

Cuando la radiación incide sobre la muestra, ésta puede ser reflejada, dispersada, transmitida o absorbida. En función del tipo de radiación que se mide se definen diferentes tipos de espectroscopia infrarroja. Si la radiación medida es la absorbida por la muestra se habla de espectroscopia de absorción, mientras que si la radiación medida es la transmitida por la muestra se denomina espectroscopia de transmisión. Más recientemente se han desarrollado espectroscopias basadas en el fenómeno de la reflexión como la reflectancia total atenuada (ATR) y la reflectancia difusa (DRIFTS). La reflectancia total atenuada se basa en el hecho de que cuando la radiación electromagnética que se propaga a través de un medio ópticamente denso (con un índice de refracción η_1) llega a una interfase con menor índice de refracción (η_2), la radiación sufre una reflexión total interna. A partir de fundamentos teóricos y de la experiencia práctica se ha establecido que en la reflexión interna total hay una onda generada denominada evanescente, de igual frecuencia que la de la radiación reflejada y cuya amplitud decrece de forma logarítmica dentro del material menos denso más allá de la interfase. Esa onda evanescente es capaz de interactuar con el medio absorbente en la zona posterior a la interfase, originando una reducción o atenuación de la radiación reflejada total (figura 2.4).

En esta técnica la muestra es presionada contra un prisma o placa de material óptico denso que transmite la radiación infrarroja. Esta placa se denomina elemento de reflexión interna, IRE. La penetración controlada de la onda evanescente en la muestra hace que la radiación infrarroja pueda ser selectivamente absorbida en la superficie de la muestra en contacto con el IRE. El espectro de la radiación reflejada internamente es similar al espectro de absorción convencional de la muestra.

Este fenómeno de reflexión total atenuada tiene lugar si el ángulo de incidencia es mayor que el ángulo crítico θ_c , el cual viene determinado por el cociente entre los índices de refracción de la muestra y del medio:

$$\text{sen}\theta_c = \frac{\eta_2}{\eta_1} \quad (2.2)$$

Para que tenga lugar la reflexión atenuada internamente debe existir una gran diferencia entre los índices de refracción de la muestra y del medio. El cloruro y el bromuro de plata, el germanio y el selenuro de zinc son algunos de los materiales que presentan elevados índices de refracción. El germanio, por ejemplo, presenta un índice de refracción igual a 4.0, por lo que es utilizado para el registro de espectros de muestras con elevados índices de refracción, tales como el negro de carbono.

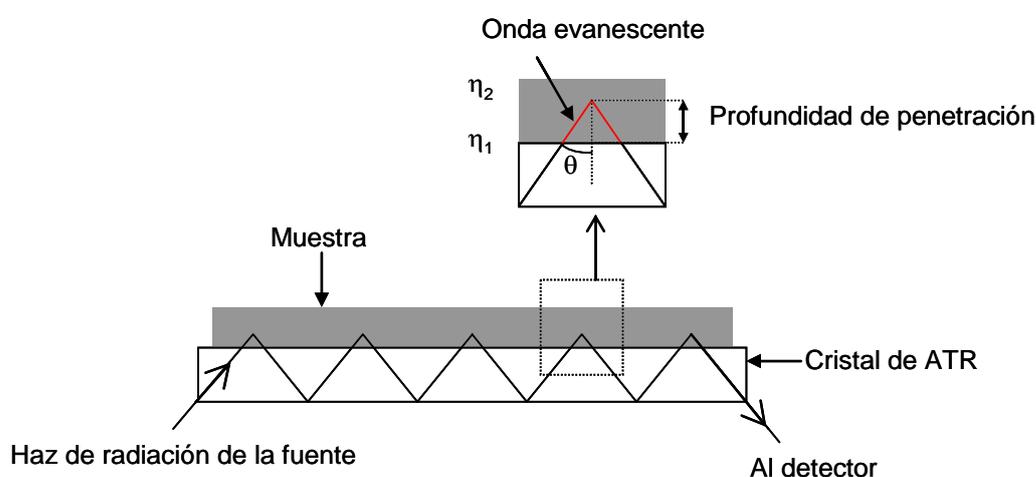


Figura 2.4 Diagrama de un sistema ATR.

Los espectros obtenidos mediante la técnica ATR son muy similares a los espectros de transmisión, aunque existen algunas diferencias significativas. Una de ellas es causada por la profundidad de penetración de la radiación en la muestra. Esta penetración es función de la longitud de onda, siendo la profundidad de penetración del haz evanescente a longitudes de onda cortas menor que a longitudes de onda más largas.

La técnica ATR es de gran utilidad para el registro de espectros infrarrojo de muestras difíciles de analizar mediante otros métodos de espectroscopia infrarroja. La calidad del espectro obtenido puede verse influida por varios factores externos entre los que destacan el efecto de la presión en el portador de la muestra, la textura de la superficie de la muestra y el índice de refracción de la misma.

Equipo utilizado y condiciones experimentales:

En este estudio se empleó un espectrofotómetro FTIR Bruker, modelo Vector 22, equipado con un accesorio de ATR Specac Golden Gate con cristal de diamante. La velocidad de barrido fue de $4 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, con una resolución de 4 cm^{-1} . El espectro resultante es el promedio de 4 barridos.

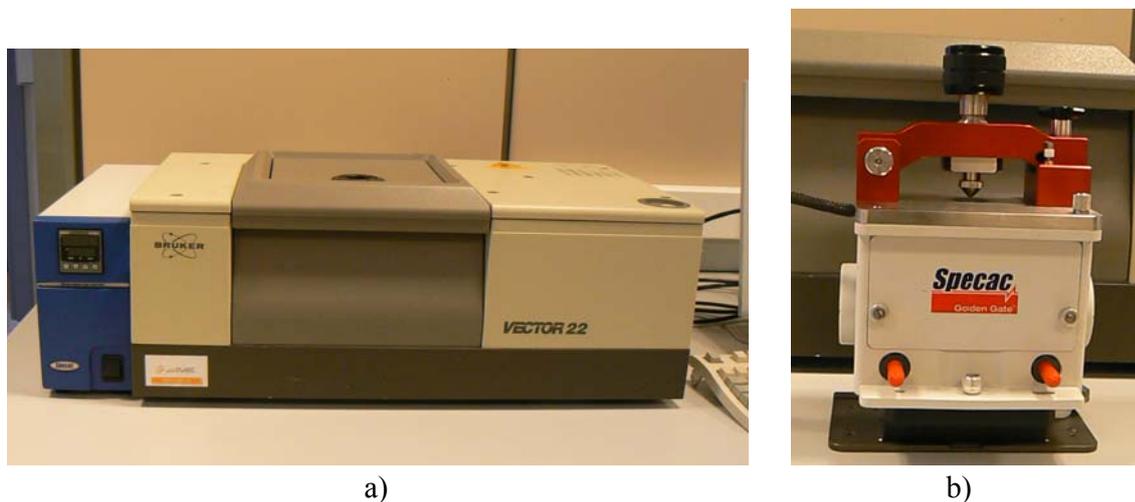


Figura 2.5 (a) Espectrofotómetro FTIR Bruker Vector 22 y (b) accesorio de ATR Specac Golden Gate.

2.3.2.5 Medida del hinchamiento de la red

La densidad de entrecruzamiento de un elastómero vulcanizado es un parámetro de gran importancia, puesto que determina las propiedades físicas del material. Los ensayos de hinchamiento permiten la determinación de la densidad de entrecruzamiento de forma muy simple, por lo que esta técnica es muy utilizada.

Cuando un elastómero se mezcla con un disolvente tiene lugar el hinchamiento de la muestra, ya que el entrecruzamiento de las cadenas de polímero no permite que tenga lugar la disolución del material. Este hinchamiento alcanza una situación de equilibrio entre la capacidad termodinámica del disolvente, que tiende a separar y estirar las cadenas, y la fuerza elástica recuperadora que se genera en ellas.

Existen muchos procedimientos para el estudio del hinchamiento de redes poliméricas. El más simple de todos ellos consiste en la introducción de la muestra en un disolvente y la medida de la variación de su peso con el tiempo hasta alcanzar el equilibrio de hinchamiento. Otros métodos están basados en la medida del cambio de las dimensiones

de la muestra como consecuencia del hinchamiento (aumento del diámetro en el caso de muestras cilíndricas, del espesor, etc.).

Equipo utilizado y condiciones experimentales:

En este ensayo se utilizaron discos de 10 mm de diámetro y 3 mm de espesor, los cuales se sumergieron en 15-20 mL de tolueno y se mantuvieron en estufa a 25 °C hasta alcanzar el equilibrio de hinchamiento. El peso de la muestra se registró periódicamente, para lo cual se retiró del disolvente, se secó la superficie con suavidad para eliminar los restos de disolvente y se pesó en una cápsula cerrada con una precisión de 0,001g. El error asociado a esta metodología se consideró despreciable ya que todo el procedimiento se llevó a cabo en un tiempo no superior a 30 segundos. Una vez alcanzado el equilibrio, la muestra se secó hasta peso constante a 80 °C. El procedimiento se realizó por triplicado para cada una de las formulaciones.

El grado de hinchamiento, Q_t , se expresa como moles de disolvente absorbido por 100 gramos de caucho SBR entrecruzado [George *et al.*, 1996]:

$$Q_t \text{ (mol\%)} = \frac{(m_t - m_0)/M_s}{m_0} \times 100 \quad (2.3)$$

donde m_t es la masa de la muestra en el tiempo t , m_0 es la masa inicial de muestra y M_s es el peso molecular del disolvente.

2.3.3 ANÁLISIS MECÁNICO

2.3.3.1 Ensayo de Tracción

Las características de tracción son, junto con la dureza, las que con mayor frecuencia se incluyen en las especificaciones o en la evaluación de la calidad de una goma.

Aunque la mayoría de los artículos de caucho se emplean más en compresión o en cizalla que en extensión, y rara vez trabajan a esfuerzos o deformaciones próximos a la rotura, las propiedades de tracción son un excelente indicador de la calidad de una goma. Para una formulación dada, cualquier anomalía en las dosificaciones, en la preparación de la mezcla (por ejemplo, una dispersión insuficiente) o en el grado de vulcanización, se reflejará en los resultados del ensayo de tracción.

Capítulo 2

El ensayo consiste en estirar una probeta a velocidad de deformación constante hasta la rotura, anotando o registrando gráficamente la fuerza ejercida sobre la probeta durante el ensayo y los alargamientos resultantes.

El esfuerzo requerido para romper la probeta (esfuerzo a la rotura) se define como la fuerza en el momento de la rotura por unidad de la sección original de la probeta. Es una propiedad importante que permite hacer controles de fabricación o determinar la susceptibilidad del material al deterioro por aceite, calor u otros factores ambientales. Necesariamente no es una indicación de calidad, pero a menudo se toma como tal.

La deformación en el momento de la rotura se denomina alargamiento a la rotura y se define como la extensión producida entre dos marcas cuando se aplica una fuerza. Se expresa como porcentaje respecto a la distancia original entre las dos marcas.

La relación esfuerzo-deformación de un elastómero adopta la forma de una curva. Para describir las fases intermedias del proceso se suele medir el esfuerzo necesario para producir un alargamiento determinado. En la práctica es habitual registrar el valor del esfuerzo al 100% o 300% de deformación, que se denominan M100 y M300, respectivamente.

Equipo utilizado y condiciones experimentales:

En este trabajo se ha empleado una máquina universal de ensayo Instron 5566 equipada con extensómetro de vídeo para determinar la deformación, a una velocidad de desplazamiento de la cruceta de 50 mm/min. El ensayo se realizó a temperatura ambiente. Las probetas utilizadas son de forma halterio y sus dimensiones se ajustan al tipo IV de la norma ASTM D638:2003. El uso de mordazas de rodillo de auto-apriete evita que la probeta escape de la mordaza o rompa en la zona de amarre durante el ensayo (figura 2.6).

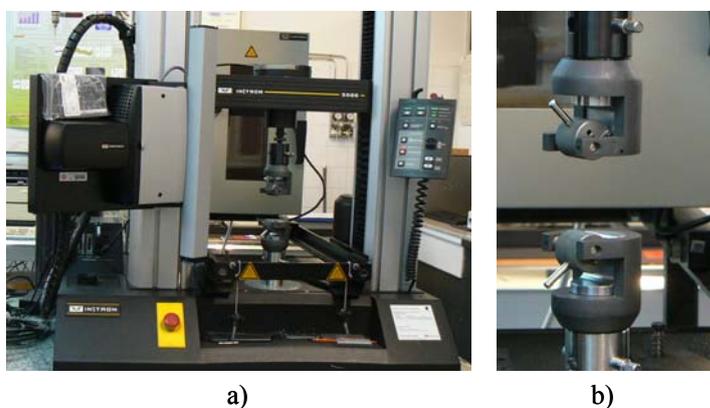


Figura 2.6 (a) Máquina universal de ensayo Instron 5566 y (b) mordazas de autoapriete.

2.3.3.2 Resistencia al Desgarro

La resistencia al desgarro se define como la fuerza máxima requerida para desgarrar una muestra de goma en una dirección normal a la dirección de la tensión. Con este ensayo se pretende medir la resistencia de un artículo a que se produzca o propague una laceración bajo los esfuerzos que ha de soportar en servicio. Aunque es un ensayo de gran importancia práctica y que frecuentemente se emplea para indicar la rigidez relativa de diferentes compuestos, es difícil correlacionarlo con el comportamiento en servicio real del artículo.

Se trata de un ensayo de tracción en el que, a diferencia del ensayo descrito en el apartado anterior, se pretende concentrar todos los esfuerzos en una zona muy reducida de la probeta con la finalidad de iniciar o provocar la propagación de la laceración preexistente.

Equipo y condiciones de ensayo:

El ensayo consistió en medir la fuerza necesaria para desgarrar la probeta completamente a través de su anchura. La fuerza de desgarro se aplica mediante una máquina universal de ensayo Instron modelo 5566 operando a una velocidad de desplazamiento de la cruceta de 500 mm/min. Se utilizaron probetas angulares sin hendidura, descritas en el método B de la norma ISO 34-1:1994. El ensayo se realizó a temperatura ambiente.

2.3.3.3 Deformación Remanente por Compresión

Los artículos elastoméricos trabajan con mayor frecuencia en compresión que en tracción, por lo que es conveniente conocer el comportamiento a compresión de la muestra.

La deformación remanente por compresión se define como la deformación residual de un material después de eliminar un esfuerzo de compresión al que ha sido sometido. Es decir, es la capacidad de un material elastomérico para recuperar su espesor original después de haber sido comprimido durante un periodo de tiempo. Para un comportamiento óptimo en servicio los valores de deformación deberían ser lo más bajos posible, lo que significa que el material prácticamente recupera su altura original.

Los ensayos diseñados para evaluar esta característica se basan en la medida del esfuerzo necesario para producir una determinada deformación o en la medida de la deformación producida bajo un esfuerzo determinado.

Capítulo 2

Conviene matizar que la goma es prácticamente incompresible, por lo que cuando se habla de compresión se refiere a un aplastamiento sin variación sensible de volumen ya que el material disminuye de espesor en cuanto puede expansionarse lateralmente. Por otro lado, el comportamiento en compresión es diferente si las superficies sobre las que se aplica la fuerza pueden deslizarse libremente sobre las superficies de apoyo o si este deslizamiento está impedido. En el primer caso, la distribución de esfuerzos y deformaciones es homogénea, mientras que en el segundo caso se produce el abombamiento de las paredes laterales libres. El elevado coeficiente de fricción de las gomas sobre la mayoría de materiales sólidos hace que el primer supuesto requiera la lubricación de las superficies de contacto.

Equipo y condiciones experimentales:

El ensayo se llevó a cabo en un aparato formado por dos placas de acero de bases planas y paralelas destinadas a comprimir las probetas, un dispositivo de aplicación de la carga y un sistema que asegure el paralelismo de las placas durante el ensayo. Las condiciones de ensayo se fijaron de acuerdo a lo indicado en la norma ISO 3384:1999. Se prepararon probetas por moldeo de forma cilíndrica de tipo I (29 mm de diámetro y 12,5 mm de espesor), las cuales se comprimieron entre las placas metálicas hasta una deformación del 25% de su espesor original. El dispositivo de compresión, con las probetas comprimidas, se introdujo en estufa durante 22 horas a 70 °C. Transcurrido el tiempo de ensayo se suprimió la carga de compresión y las probetas se dejaron recuperar libremente a temperatura ambiente, tras lo cual se midió su espesor. Terminado el ensayo, las probetas se cortan diametralmente para comprobar que no existen defectos internos, tales como burbujas de aire, que puedan afectar al resultado.

Antes de realizar el ensayo se aplicó sobre las placas metálicas una capa muy delgada de lubricante. La lubricación es optativa, pero se recomienda su uso porque da resultados más reproducibles.

Los resultados del ensayo se expresan como tanto por ciento del espesor, según la siguiente ecuación:

$$C_r (\%) = \frac{e_0 - e_1}{e_0} \times 100 \quad (2.4)$$

donde C_r es la deformación remanente por compresión, e_0 es el espesor inicial de la probeta y e_1 es el espesor de la probeta ensayada.

2.3.3.4 Resiliencia por Rebote

En el caucho vulcanizado la resiliencia se define como la relación entre la energía restituida después de una deformación y la energía total suministrada para producir dicha deformación. La energía que no es devuelta como energía mecánica se disipa en forma de calor.

Cuando la deformación a la que se somete la probeta consiste en una penetración debida a un impacto simple se habla de resiliencia por rebote. El valor de la resiliencia por rebote de un material no es una cantidad fija, sino que variará con la temperatura, con la distribución de la deformación (determinada por el tipo y dimensiones del percutor y la probeta de ensayo), con la velocidad de deformación (determinada por la velocidad del percutor) y con la energía de deformación (determinada por la masa y la velocidad del percutor). También la historia de la deformación es importante, especialmente en el caso de polímeros con rellenos, donde por el efecto de disminución de la rigidez después de una deformación, se requiere un acondicionamiento mecánico.

Los elastómeros son empleados en muchas ocasiones por sus propiedades de resiliencia. Pueden necesitarse altas o bajas respuestas de resiliencia según la aplicación final. Los materiales con valores bajos de resiliencia transmiten menos vibraciones, mientras que aquellos que tienen valores altos de resiliencia economizan más energía.

Equipo y condiciones experimentales:

Para la determinación de la resiliencia por rebote se utilizaron probetas normalizadas de forma cilíndrica de 12,5 mm de espesor y 29 mm de diámetro. El ensayo se realizó a temperatura ambiente según lo descrito en la norma ISO 4662:1986. Tras colocar la probeta en el dispositivo de amarre, se procede a un acondicionamiento mecánico sometiendo la probeta a impactos sucesivos, no menos de 3 ni más de 7, de manera que se consiga una amplitud de rebote prácticamente constante. Inmediatamente después de los impactos para el acondicionamiento mecánico, se aplican a la probeta de ensayo tres impactos más a la misma velocidad, y se anotan las tres lecturas de rebote.

El valor de la resiliencia de rebote (R), expresado en porcentaje, vendrá determinado por la expresión:

$$R = \frac{h}{H} \quad (2.5)$$

donde h es la altura del rebote y H es la altura de caída.

2.3.3.5 Dureza

La dureza es la resistencia relativa de la superficie a la indentación en condiciones específicas. Es una medida que se puede realizar de forma sencilla y rápida, siendo además un ensayo no destructivo. La medida se realiza por presión del indentor contra la muestra y su lectura se observa en una escala que está calibrada en unidades arbitrarias, desde 0, materiales blandos a 100, duros. La escala Shore A de durómetros es la empleada para productos de caucho y es apropiada para medir durezas desde 40 a 80 grados de dureza.

Equipo utilizado y condiciones experimentales:

El procedimiento de medida viene recogido en la norma ISO 868-2003. Los ensayos se realizaron con un durómetro Shore A, modelo Hampden M202, que se coloca sobre la muestra con caras plano-paralelas. La dureza se lee a los 15 segundos de ser aplicada la fuerza y se expresa en unidades grados Shore A.

2.3.4 ANALISIS TÉRMICO

2.3.4.1 Análisis dinamomecánico

El análisis dinamomecánico es una de las técnicas más utilizadas para estudiar la influencia de la estructura molecular sobre las propiedades físicas de los polímeros. Esta técnica consiste en someter la muestra a una pequeña deformación cíclica, generalmente sinusoidal, y registrar la respuesta a la misma en función del tiempo o de la temperatura. Este tipo de ensayos permite la determinación del módulo de almacenamiento (E') y el módulo de pérdidas (E''). El primero de ellos se relaciona con la energía mecánica almacenada por la muestra en un ciclo; es la respuesta elástica y corresponde a la energía totalmente recuperable. El módulo de pérdida, por el contrario, está relacionado con la energía disipada en un ciclo en forma de calor cuando se deforma la muestra, es decir, la respuesta viscosa. El amortiguamiento es el parámetro que evalúa la razón entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento, y se denomina factor de pérdida, $\tan \delta$:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2.6)$$

El estudio de las características viscoelásticas de los polímeros tiene un gran interés, tanto en el ámbito científico como industrial, puesto que estas propiedades determinarán en gran medida su comportamiento en servicio.

Uno de los parámetros de mayor interés industrial es la temperatura de transición vítrea del material (T_g), temperatura a la que se produce la transformación de un material rígido en un material viscoso con propiedades bien diferenciadas. Los factores estructurales que determinan el valor de la T_g de un polímero son: la flexibilidad de la cadena principal, el tamaño o impedimento estérico de las cadenas laterales, el tipo de interacciones entre cadenas (dipolares, enlaces de hidrógeno, etc.).

La temperatura de transición vítrea mediante ensayos dinamo-mecánicos se puede determinar atendiendo a los siguientes criterios recopilados en la norma ASTM E1640-1999:

- En la curva E' frente a la temperatura, la T_g se determina como el onset de la caída del módulo de almacenamiento.
- En la curva E'' frente a la temperatura, la T_g se determina como la temperatura en el máximo del pico.
- En la curva $\tan \delta$ frente a la temperatura, la T_g se determina como la temperatura en el máximo del pico.

Equipo utilizado y condiciones experimentales:

Los ensayos se llevaron a cabo en un analizador DMA 7 de Perkin Elmer equipado con un Intracooler 2 para trabajar a temperatura inferiores a la temperatura ambiente. Se realizó un barrido de temperatura entre -70 y 70°C a una velocidad de $2^\circ\text{C}/\text{min}$, fijando una frecuencia de 1 Hz . El ensayo se realizó en condiciones de fuerza estática de 800 mN y de fuerza dinámica de 150 mN . Todos los análisis se llevaron a cabo en atmósfera inerte de helio. La geometría utilizada fue extensión-film y las muestras analizadas fueron de tipo rectangular con unas dimensiones típicas de $15 \times 3 \times 0,75\text{ mm}$.

Se realizó un calibrado completo del equipo previo a la realización de los análisis. El calibrado de temperatura se realizó con *n*-dodecano, indio y agua.



Figura 2.7 (a) Analizador dinamomecánico DMA7 y (b) geometría extensión-film.

2.3.4.2 Termogravimetría

La termogravimetría es una técnica que permite medir la variación de la masa de una muestra en una atmósfera controlada. Es una técnica de gran utilidad en la ciencia de polímeros y con aplicaciones tan diversas como la caracterización de un material, el estudio cinético, la estabilidad térmica en atmósfera controlada o la simulación de procesos industriales.

El componente fundamental de un equipo de análisis termogravimétrico es el sistema de medida del peso de la muestra, la termobalanza. La muestra se coloca en el plato de la balanza, dentro de un horno, y el detector de temperatura se coloca lo más cerca posible de la muestra, pero sin estar en contacto con ella. El cambio de peso de la muestra se registra automáticamente. Generalmente, el horno donde se calienta la muestra permite el uso de diferentes gases con la finalidad de estudiar el comportamiento de la muestra en diferentes atmósferas. Esta técnica permite llevar a cabo ensayos isotermos así como barridos de temperatura. Los ensayos termogravimétricos de los nanocompuestos permiten evaluar la influencia que tiene la adición de las nanocargas laminares en la estabilidad térmica en comparación con el polímero puro.

Equipo utilizado y condiciones experimentales:

El equipo utilizado en este estudio es un analizador TGA7 de Perkin Elmer. La calibración de la temperatura se llevó a cabo midiendo la temperatura de Curie del níquel y del

perkalloy, cuyos valores son 354 °C y 586 °C, respectivamente. En este trabajo se han realizado ensayos dinámicos en los que las muestras fueron sometidas a un barrido de temperatura a velocidad de calentamiento constante (10°C/min) en atmósfera inerte de argón. La cantidad de muestra analizada fue de 8 mg, aproximadamente.

Para la evaluación de la estabilidad térmica se ha considerado no sólo la temperatura a la que tiene lugar la máxima velocidad de pérdida de masa (T_{\max}), sino también la temperatura a la que la matriz polimérica comienza a descomponerse (T_0) y la temperatura a la que se ha descompuesto el 50% de la muestra (T_{50}).

2.3.5 ENSAYO DE ENVEJECIMIENTO ACELERADO

Las propiedades originales de una goma pueden sufrir una alteración más o menos profunda a lo largo del tiempo de servicio, alteración que en conjunto se denomina envejecimiento y que puede resultar acelerada por unas condiciones de servicio adversas, tales como temperatura elevada, exposición a la intemperie, ambiente oxigenado, ozono, etc. Por tanto, es necesario contar con métodos de ensayo que permitan juzgar si la calidad de un material es adecuada para el servicio a que se destina. Generalmente, estos ensayos consisten en mantener la goma durante un cierto tiempo en aire a temperatura superior a la temperatura ambiente. Evidentemente, el tiempo de ensayo debe ser razonablemente breve, días o pocas semanas, lo que implica que se deben extremar las condiciones del ensayo. A la hora de planificar un ensayo de envejecimiento y de interpretar los resultados obtenidos se ha de tener en cuenta que cuanto más extremas sean las condiciones del ensayo peor será su correlación con el comportamiento del material en servicio real.

Para evaluar el efecto del envejecimiento se determina la variación de diferentes propiedades físicas (módulos, alargamiento a la rotura, dureza, etc.) con respecto al valor de la propiedad en la muestra sin envejecer.

Equipo utilizado y condiciones experimentales:

El envejecimiento de las muestras se realizó en una estufa con circulación de aire forzado WTC Binder FD-53 de acuerdo con las indicaciones de la norma ISO 188-2007. Para evaluar los diferentes grados de modificación en las propiedades se realizó el ensayo a temperatura de 70°C durante períodos de 3, 7, 14 y 28 días. Estas condiciones se fijaron de acuerdo a la norma internacional ISO 23529:2004.

Capítulo 2

Las probetas se introdujeron en la estufa espaciadamente una respecto de otra para permitir un flujo de aire homogéneo. Tras retirar las probetas del horno, se dejan reposar a temperatura ambiente durante no menos de 16 horas y no más de 96 horas antes de ser ensayadas.

El tipo de espécimen utilizado depende del tipo de ensayo. Para la medida de las propiedades mecánicas a tracción se utilizaron probetas de tipo halterio, mientras que para los ensayos dinamomecánicos se envejecieron probetas de forma rectangular y dimensiones aproximadas de 4 cm de largo, 1 cm de ancho y 0,3 cm de espesor.

Capítulo 3

Parámetros de curado y análisis cinético

3.1 DETERMINACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CURADO

En el proceso de vulcanización se distinguen tres etapas: la inducción, el curado y el sobrecurado. En la etapa de inducción reaccionan los agentes de curado o los aceleradores, pero no se producen entrecruzamientos en la matriz de caucho. Tiene una gran importancia práctica debido a que determina la seguridad del material contra la vulcanización prematura. En la etapa de curado tiene lugar la formación de entrecruzamientos, a una velocidad que depende de la temperatura y de la composición del caucho, hasta alcanzar un grado óptimo de vulcanización. Si se continúa el curado, se produce un sobrecurado que puede provocar un endurecimiento o ablandamiento del producto.

A modo de ejemplo, en la figura 3.1 se muestra la curva reométrica del composite de SBR con 5 phr de nanoarcilla y los parámetros de curado que se pueden determinar a partir de la curva:

- El par mínimo, M_L , que es un indicador de la viscosidad del compuesto sin vulcanizar.
- El par máximo, M_H , que mide el grado de vulcanización y está relacionado con el módulo y la dureza del material.
- El tiempo de inducción, t_0 , que es el tiempo en el que comienza a aumentar el par de torsión.
- El tiempo de “*scorch*” ts_2 , que es el tiempo necesario para el que el valor del torque suba dos unidades sobre el valor mínimo.
- El tiempo en alcanzar el 90 por 100 de reticulación final, designado t_{90} , que es el tiempo para el que el valor del torque alcanza, sobre el valor mínimo registrado, un aumento equivalente al 90 por 100 de la diferencia entre el torque máximo y el torque mínimo. En general se puede determinar cualquier t_x mediante la expresión:

$$M = M_L + x \frac{M_H - M_L}{100} \quad (3.1)$$

- A partir de las curvas reométricas también se puede determinar el índice de velocidad de curado (I.V.C.), definido como:

$$I.C.V = \frac{100}{t_{90} - ts_2} \quad (3.2)$$

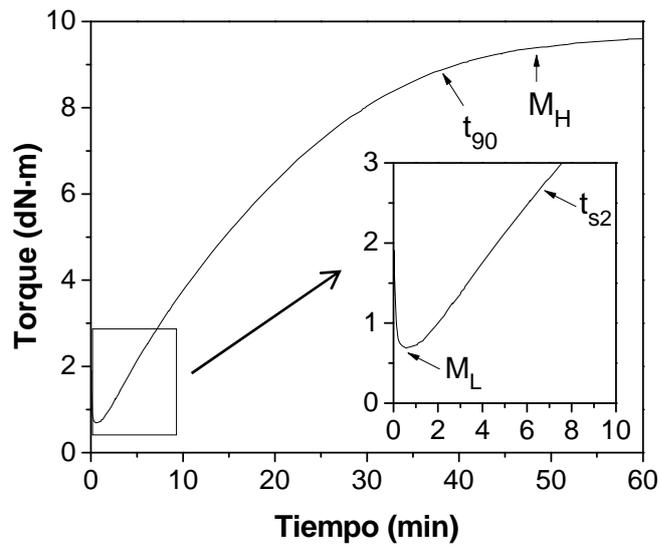


Figura 3.1 Reograma del composite de SBR con 5 phr de nanoarcilla a 160 °C.

Los reogramas obtenidos para las diferentes formulaciones, mostrados en la figura 3.2, son propios de un sistema que no presenta reversión pues el valor del torque se mantiene constante tras alcanzar el valor máximo. Además, los tiempos de inducción son muy cortos, lo que es habitual en las vulcanizaciones con azufre.

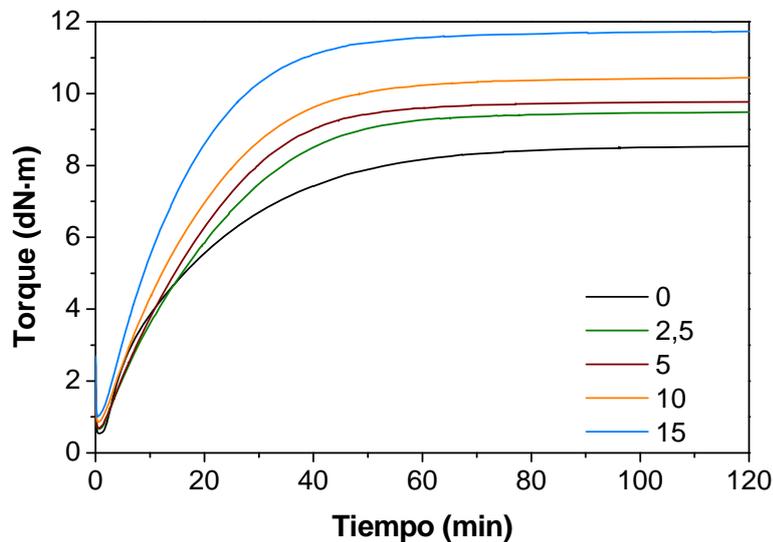


Figura 3.2 Reogramas de los materiales estudiados a 160°C.

En la tabla 3.1 se presentan los parámetros reométricos obtenidos para las diferentes formulaciones. El aumento del valor del torque mínimo (M_L) con la proporción de relleno

indica un aumento de la viscosidad de la muestra no curada. Además, la parte orgánica de la nanoarcilla contribuye al aumento de M_L al favorecer la interacción entre la matriz elastomérica y el refuerzo [Albano *et al.*, 2011]. En general, la presencia de rellenos restringe la deformación y en consecuencia, el composite se vuelve más rígido; esto se traduce en un aumento del torque máximo (M_H) con la proporción de relleno. La diferencia entre ambos valores ($\Delta M = M_H - M_L$) aumenta con la proporción de nanoarcilla. Este parámetro es una medida indirecta del grado de entrecruzamiento de la matriz y de la interacción entre la matriz y el refuerzo.

El valor de ts_2 está relacionado con el tiempo de prevulcanización. El valor más bajo de ts_2 se registró para la formulación con 15 phr de nanoarcilla, seguido por el SBR puro.

Los valores de t_{97} , que en este trabajo se ha tomado como el tiempo óptimo de vulcanización, experimentan un importante descenso a medida que aumenta la dosis de nanoarcilla. El índice de velocidad de curado tiende a aumentar con la proporción de carga, confirmando el efecto acelerante de la organoarcilla.

Nanoarcilla (phr)	M_L (dN·m)	M_H (dN·m)	ts_2 (min)	t_{90} (min)	t_{97} (min)	I.C.V (min ⁻¹)
0	0,54	8,53	5,3	46,0	67,3	2,46
2,5	0,67	9,48	6,8	41,3	57,2	2,90
5	0,69	9,77	6,6	38,0	52,7	3,18
10	0,86	10,44	5,9	38,2	54,9	3,10
15	1,00	11,73	4,8	33,6	49,6	3,47

Tabla 3.1 Características de curado de los materiales estudiados a 160°C.

Este efecto acelerante en la vulcanización ha sido observado previamente en diferentes sistemas con organoarcillas [Varghese *et al.*, 2003; Kader *et al.*, 2006; Arroyo *et al.*, 2007; Jacob *et al.*, 2007].

Generalmente se acepta que el proceso de vulcanización de los cauchos diénicos tiene lugar en varias etapas, aunque el mecanismo no se conoce con exactitud. Para los sistemas en los que la vulcanización se lleva a cabo con azufre y en presencia de un acelerador, el mecanismo de reacción propuesto se muestra en la figura 3.3. En la primera etapa (periodo de inducción), los aceleradores y activadores reaccionan para formar un complejo metálico que reacciona con el azufre. Posteriormente, estas especies reaccionan preferentemente

con los hidrógenos en posición alílica para formar puentes de azufre de longitud variable. A medida que transcurre el proceso de curado, los puentes de azufre se rompen formando mono y disulfuros [Heideman *et al.*, 2005].

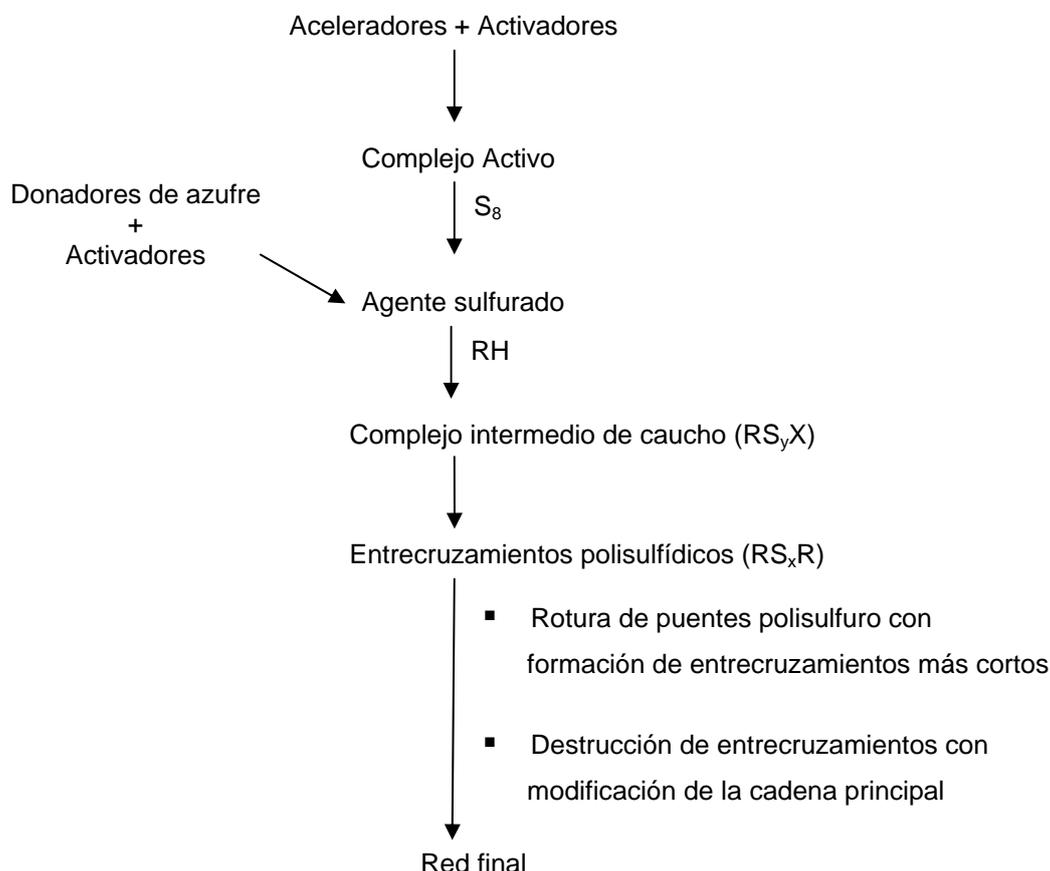


Figura 3.3 Mecanismo propuesto para la vulcanización con azufre (R: cadena de caucho, H: protón alílico y X: cadena del acelerador).

Dirksen y colaboradores (2001) estudiaron el mecanismo de la vulcanización con azufre en presencia de aminas y postularon que tiene lugar un ataque nucleófilo del grupo amina al complejo metálico de zinc. Este proceso ocurre en presencia de aminas primarias, pero no de aminas terciarias. Aunque el mecanismo no se conoce con detalle, se considera que la formación de estos complejos metálicos en los que participan grupos amina y el azufre es la causa del efecto acelerador de la organoarcilla [Varghese *et al.*, 2003; Gatos y Karger-Kocsis, 2005].

Las formulaciones estudiadas en esta tesis contienen aminas primarias, presentes en el modificador orgánico (octadecilamina) de la nanoarcilla. La presencia de agentes de

curado, bien en los bordes o en el interior de las galerías de la arcilla, podría dar lugar a la formación de estos complejos metálicos, justificando así los tiempos óptimos de curado observados experimentalmente.

Por otro lado, Gu y colaboradores (2009) proponen que la arcilla ejerce un doble efecto sobre el curado. La presencia de los grupos amina en la estructura de la organoarcilla facilita la reacción de vulcanización mientras que la adsorción de los agentes de curado en la superficie de la arcilla inhibe la reacción. Este doble efecto podría justificar los valores registrados experimentalmente para el tiempo de scorch, ts_2 .

3.2 ESTUDIO CINÉTICO DE LA VULCANIZACIÓN

La vulcanización de los elastómeros es un proceso exotérmico de gran complejidad en el que se producen varias reacciones simultáneamente. Las propiedades finales del vulcanizado dependen en gran medida de las reacciones que se producen durante la vulcanización, por lo que es necesario estudiar el curado del crudo para optimizar la producción y el coste del material final.

Existen diferentes técnicas que permiten seguir la evolución del entrecruzamiento durante la vulcanización: reometría de disco oscilante (ODR), reometría de cámara móvil (MDR), calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR), análisis termo dinamomecánico (DMTA) y equilibrio de hinchamiento [Arrillaga *et al.*, 2007]. Todas ellas se basan en la medida de una propiedad que varía con el avance del entrecruzamiento, y que permite definir la extensión del entrecruzamiento o grado de curado (α). La mayoría de los estudios cinéticos en elastómeros utilizan la reometría y la calorimetría diferencial de barrido debido a la sencillez y a la rapidez de las medidas [Kader y Nah, 2004].

La velocidad de reacción viene descrita por la siguiente ecuación general:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (3.3)$$

donde t es el tiempo, $k(T)$ es la constante cinética que depende de la temperatura y $f(\alpha)$ es una función que depende del mecanismo de la reacción y es independiente de la temperatura. La dependencia de la constante cinética con la temperatura se estima a través de la ley de Arrhenius:

$$k(T) = Ae^{-E_a / RT} \quad (3.4)$$

donde A es una constante denominada factor pre-exponencial, E_a es la energía de activación del proceso, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta.

Para determinar la función $f(\alpha)$ se utiliza un modelo cinético, que puede ser de tipo mecanicista o fenomenológico. Los modelos mecanicistas describen las reacciones químicas que tienen lugar durante el proceso de curado, por lo que se necesita obtener el balance de las especies reactivas y relacionar matemáticamente la velocidad de reacción con el tiempo de curado y con la temperatura. Por el contrario, los modelos fenomenológicos describen las características generales de la reacción, ignorando las reacciones individuales. La mayoría de los cauchos poseen una formulación compleja con un gran número de ingredientes lo que dificulta el uso de modelos mecanicistas. Por el contrario, los modelos fenomenológicos son de gran utilidad puesto que ignoran los aspectos químicos del sistema y utilizan modelos que ajustan los datos experimentales obtenidos en condiciones dinámicas o isotermas.

En la literatura se recogen numerosos modelos empíricos que describen la cinética de curado en condiciones isotermas. El modelo más simple asume que la velocidad de conversión es proporcional a la fracción de material no entrecruzado, por lo que la función $f(\alpha)$ vendrá descrita por [Albano *et al.*, 2011]:

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n, n \geq 1 \quad (3.5)$$

donde n se conoce como orden de reacción. Si la reacción es más compleja, la función $f(\alpha)$ se define como [Albano *et al.*, 2011]:

$$f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n, 0 \leq m \leq 1, n \geq 1 \quad (3.6)$$

siendo m y n los órdenes de reacción. La ecuación 3.5 describe las denominadas *cinéticas de orden n*, mientras que la ecuación 3.6 describe las *cinéticas autocatalíticas*. En las cinéticas de orden n, la velocidad de reacción es máxima al inicio de la reacción, cuando es máxima la concentración de los reactivos. Por el contrario, en las cinéticas autocatalíticas se alcanza la velocidad máxima de reacción a un tiempo t, diferente de cero, debido a que los productos formados promueven la reacción.

Isayev y Deng proponen un modelo más complejo en el que la velocidad de reacción es descrita por [Ghosh *et al.*, 2003]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{n}{k} t^{-(n+1)} \alpha^2, n \geq 1 \quad (3.7)$$

Integrando la ecuación anterior se obtiene la siguiente relación entre el grado de conversión y el tiempo:

$$\alpha = \frac{kt^n}{1 + kt^n} \quad (3.8)$$

3.2.1 ESTUDIO CINÉTICO MEDIANTE REOMETRÍA

El estudio cinético de la vulcanización mediante reometría se basa en que la variación del torque durante un ensayo isotérmico es proporcional a la formación de los entrecruzamientos, por lo que el grado de curado (α) se define como [Kader y Nah, 2004]:

$$\alpha = \frac{M_t - M_0}{M_\infty - M_0} \quad (3.9)$$

siendo M_0 , M_t y M_∞ el valor del torque a tiempo cero, a tiempo t y al final de la vulcanización.

A partir de los datos registrados en el reómetro se determinaron los valores de α para los diferentes composites. Los datos experimentales se ajustaron a las ecuaciones 3.5, 3.6 y 3.8 mediante análisis de regresión no lineal. El modelo de Isayev y Deng proporcionó el mejor ajuste de los datos experimentales, con un valor del coeficiente de correlación R en torno a 0,99, mientras que los ajustes a los modelos de orden n y autocatalítico proporcionaron valores del coeficiente de correlación entre 0,80 y 0,94. El ajuste de los datos por el modelo de Isayev y Deng se muestra en la figura 3.4. Los parámetros k y n , y el coeficiente de correlación R del ajuste, se indican en la tabla 3.2. Los valores de k aumentan con la proporción de nanoarcilla, en concordancia con los resultados obtenidos para el tiempo óptimo de vulcanización (t_{97}). El orden de reacción es mayor en los nanocompuestos que en el SBR puro, aunque no se vio modificado por la proporción de arcilla.

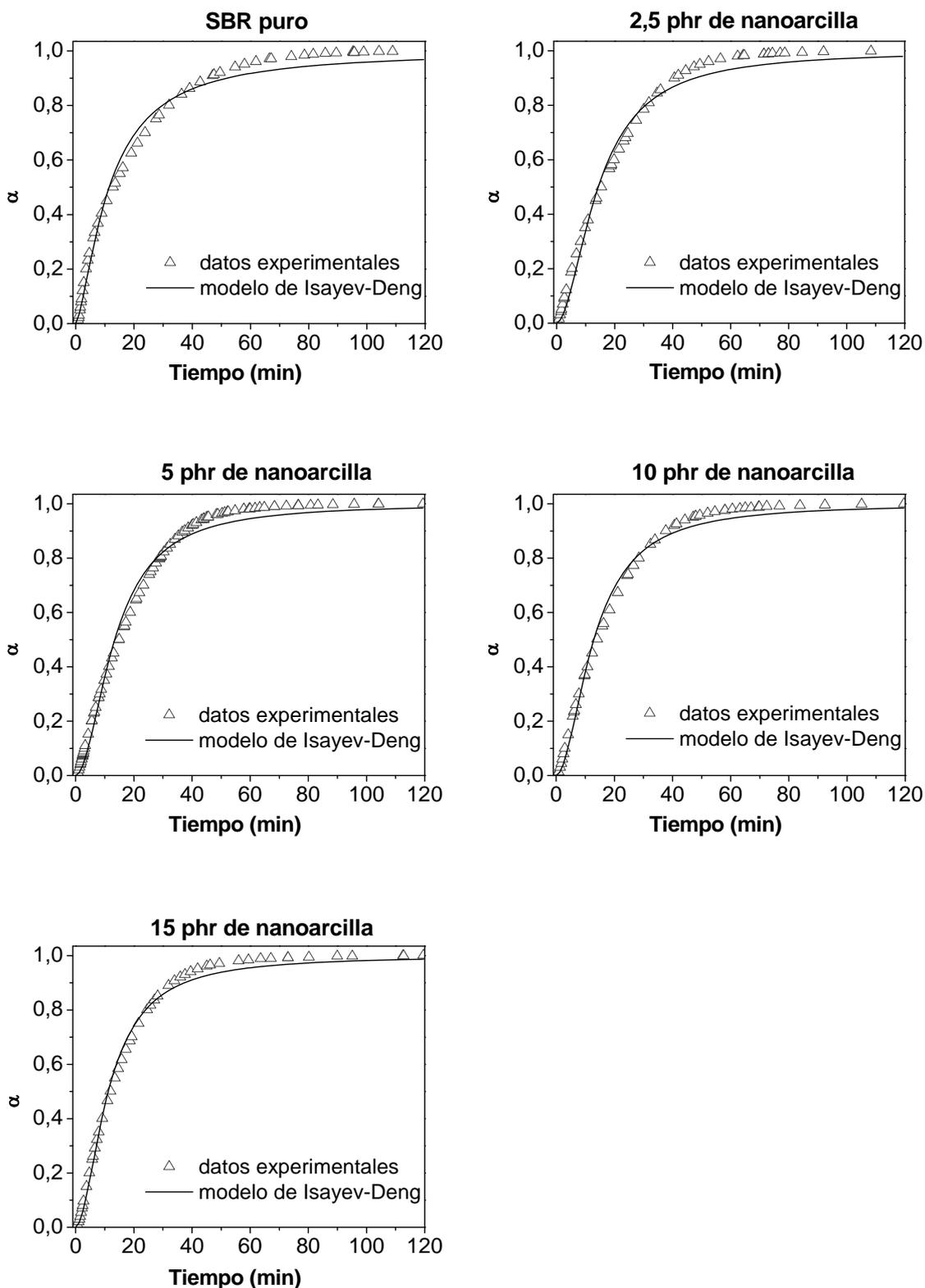


Figura 3.4 Variación del grado de curado con el tiempo y ajuste de los datos experimentales al modelo de Isayev y Deng.

Nanoarcilla (phr)	$k \cdot 10^2$	n	R
0	6,5	1,46	0,991
2,5	7,6	1,83	0,989
5	8,6	1,90	0,992
10	8,4	1,87	0,994
15	9,3	1,83	0,996

Tabla 3.2 Parámetros cinéticos del SBR y de los diferentes composites estimados con el modelo de Isayev y Deng.

3.2.2 ESTUDIO CINÉTICO MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

El estudio cinético a partir de los datos reométricos se complementó con el estudio cinético mediante DSC. Éste se basa en la determinación de la energía liberada durante la reacción de vulcanización asumiendo que el calor de reacción (Q) es debido sólo a la formación de entrecruzamientos y por tanto proporcional a la extensión de la reacción.

El grado de curado (α) se determina a partir del flujo de calor según la expresión:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_\infty} \quad (3.10)$$

donde ΔH_t es el calor liberado en cada instante y ΔH_∞ es el calor total liberado durante la vulcanización.

Existen dos metodologías para analizar la cinética de la reacción a partir de ensayos dinámicos: el model-fitting y el método isoconversional. El model-fitting consiste en obtener los parámetros cinéticos a partir de un único experimento dinámico mediante el ajuste de los datos experimentales a un modelo cinético determinado. Este método sobreestima los parámetros cinéticos y no es recomendable en reacciones complejas. Para aplicar esta metodología es necesario conocer la energía de activación del proceso.

El método isoconversional se basa en realizar varios ensayos a diferentes velocidades de calentamiento. La principal ventaja de este método es que, estableciendo una relación entre las velocidades de calentamiento usadas y las temperaturas a un valor de conversión constante, permite conocer la energía de activación aunque se desconozca el modelo de

Capítulo 3

reacción. Esto sólo es válido para sistemas en los que la energía de activación es independiente de la temperatura. En estos métodos, la temperatura varía con respecto al tiempo a una velocidad constante β :

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (3.11)$$

Y el grado de conversión viene definido por la siguiente expresión:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dT} \quad (3.12)$$

Reescribiendo esta ecuación, la variación del grado de conversión con la temperatura se expresa de la siguiente forma:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} \frac{d\alpha}{dt} \quad (3.13)$$

Combinando esta ecuación con las ecuaciones 3.3 y 3.4, la variación del grado de conversión con la temperatura vendrá determinada por:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} A e^{-E_a/RT} f(\alpha) \quad (3.14)$$

Los métodos de análisis dinámico pueden ser diferenciales o integrales, según el tratamiento matemático de la ecuación anterior. El método diferencial de Kissinger y el método integral de Flynn-Wall-Ozawa son dos de los métodos isoconversionales más utilizados. Utilizando estos métodos es posible determinar los valores de la energía de activación, que vendrá dada por las expresiones [Wendlandt, 1986]:

$$\text{Kissinger} \quad E_a = -R \frac{d \ln(\beta/T_p^2)}{d(1/T_p)} \quad (3.13)$$

$$\text{Flynn-Wall-Ozawa} \quad E_a = -2,3R \frac{d \ln \beta}{d(1/T_p)} \quad (3.14)$$

donde T_p es la temperatura en el pico de la exoterma. Representado $\ln(\beta/T_p^2)$ frente a la inversa de T_p (método de Kissinger) o el $\ln \beta$ frente a la inversa de T_p se obtiene una línea recta. A partir de los valores de la pendiente se obtienen los valores de E_a . El desarrollo matemático de ambos métodos se describe en el anexo I.

Los termogramas obtenidos para el SBR y para los nanocompuestos formulados a diferentes velocidades se muestran en la figura 3.5. Como cabía esperar, el pico de la exoterma se desplaza a mayores temperaturas al aumentar la velocidad de calentamiento.

La presencia de nanoarcilla afecta al proceso de vulcanización provocando un desplazamiento del pico exotérmico hacia temperaturas menores, aunque no se observaron diferencias significativas entre los diferentes nanocompuestos. Para comprobar que el curado es completo, se realizó un segundo barrido dinámico en idénticas condiciones y en ningún caso se obtuvo calor residual.

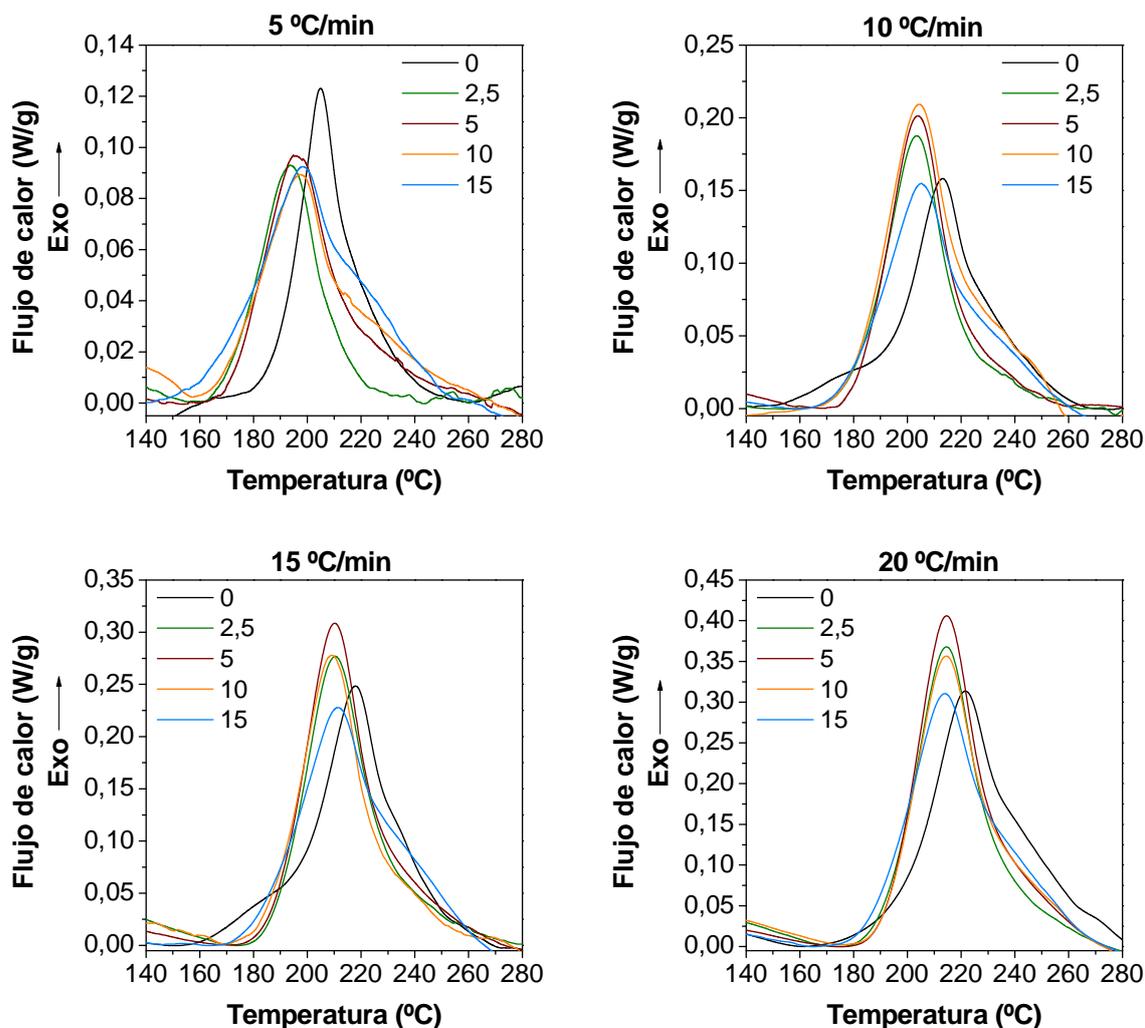


Figura 3.5 Termogramas DSC del SBR puro y de los diferentes composites obtenidos a las velocidades de calentamiento de 5, 10, 15 y 20 °C/min.

Para determinar el calor de reacción se superpuso el segundo barrido al primero considerando el segundo barrido como la línea de base, y se integró el área bajo la curva tomando como límites el punto en el que la exoterma se desvía de la línea de base y el punto en el que la exoterma vuelve a coincidir con la línea de base. Los valores de la temperatura en el pico de la exoterma y la entalpía del proceso se muestran en la tabla 3.3.

Nanoarcilla (phr)	β (°C/min)	T_p (°C)	ΔH (kJ/mol)	Ea (kJ/mol)	
				Kissinger	F-W-O
0	5	204,7	33,0		
	10	213,1	33,0		
	15	217,6	35,5		
	20	221,5	31,7		
				33,3	156
2,5	5	193,6	30,5		
	10	204,4	32,6		
	15	210,3	33,4		
	20	214,6	33,4		
				32,5	117
5	5	195,7	38,2		
	10	204,1	33,7		
	15	210,1	37,8		
	20	214,8	37,8		
				36,9	130
10	5	195,4	30,2		
	10	204,7	31,4		
	15	209,7	32,9		
	20	212,4	33,1		
				32,9	143
15	5	197,8	33,1		
	10	203,6	34,2		
	15	209,4	35,2		
	20	214,2	34,5		
				34,2	155

Tabla 3.3 Temperatura en el pico de la exoterma (T_p), entalpía de reacción y valores de la energía de activación determinados aplicando los métodos de Kissinger y de Flynn-Wall-Ozawa.

Se consideró como calor global de reacción el valor promedio de los calores determinados para cada velocidad de calentamiento. No se observaron diferencias significativas en la entalpía de la reacción entre los diferentes composites y el SBR puro.

La energía de activación fue estimada mediante los métodos de Kissinger y de Flynn-Wall-Ozawa (F-W-O), a partir de la pendiente de las rectas mostradas en la figura 3.6.

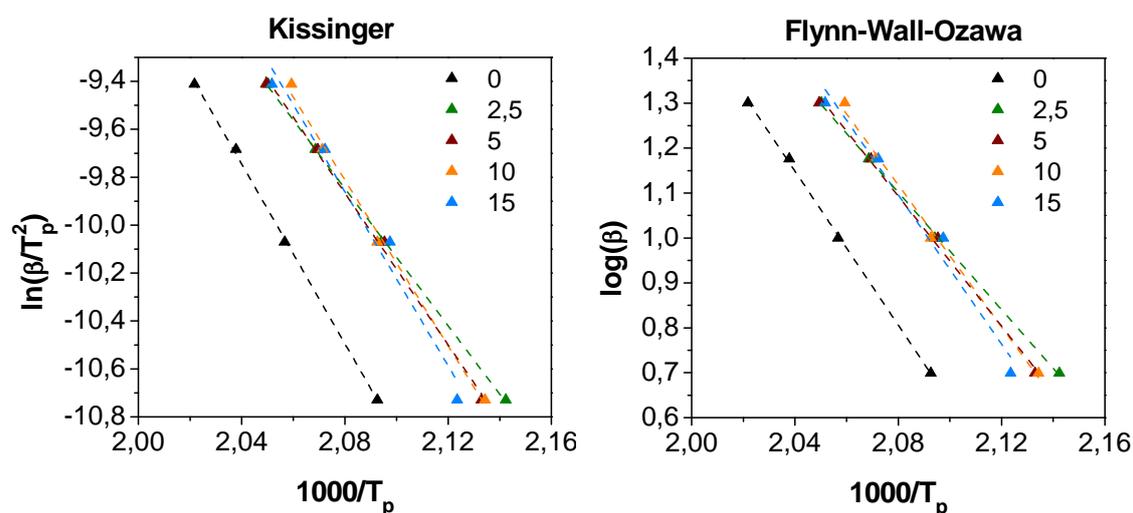


Figura 3.6 Ajuste de los datos experimentales a los modelos de Kissinger y de Flynn-Wall-Ozawa para el SBR y para los diferentes composites.

Los valores estimados de la energía de activación se muestran en la tabla 3.3. La adición de nanoarcilla a la matriz de SBR provoca un descenso de la energía de activación. Este descenso es más acusado conforme disminuye la proporción de arcilla en el nanocompuesto. Estos resultados confirman que la nanoarcilla favorece el curado del SBR debido a que el requerimiento energético para la vulcanización es menor.

Capítulo 4

Caracterización morfológica

Los materiales compuestos de matriz polimérica rellenos con nanopartículas laminares se clasifican, según el grado de dispersión de las láminas, en tres categorías: a) microcompuestos, b) nanocompuestos intercalados y c) nanocompuestos exfoliados. La morfología final del composite determinará las propiedades finales del nanocompuesto.

Entre las diversas técnicas que pueden utilizarse para dilucidar la estructura de los nanocompuestos poliméricos obtenidos a partir de rellenos laminares, las más utilizadas son la difracción de rayos X (XRD) y la microscopía electrónica de transmisión (TEM). Estas técnicas son también las más aceptadas para evaluar el grado de exfoliación de la nanocarga [Morgan y Gilman, 2003].

En este trabajo se realizó un estudio de la estructura de los materiales atendiendo a la dispersión del silicato laminar en la matriz de SBR. La determinación de la morfología obtenida se estableció mediante medidas de difracción de rayos X. La dispersión de las partículas y la formación de agregados se analizaron mediante SEM y TEM. El análisis mediante espectroscopia infrarroja permitió estudiar la naturaleza de la nanocarga en la matriz de caucho, así como la formación de nuevos componentes en la muestra. La caracterización estructural de los nanocompuestos se completó con medidas de la densidad de entrecruzamiento mediante ensayos de hinchamiento en tolueno hasta alcanzar el equilibrio y se analizó la termodinámica del proceso.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS NANOCOMPUESTOS MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

En el análisis de la arcilla por difracción de rayos X es de especial interés el plano (001), situado a bajos ángulos, debido a que esta señal está relacionada con la distancia entre las láminas de arcilla a través de la ley de Bragg. Esta distancia es la suma del espesor de la lámina de arcilla y del espacio interlaminar.

Cuando la arcilla se incorpora a una matriz polimérica, el espaciado interlaminar se ve modificado como consecuencia de la presencia de cadenas de polímero entre las capas de silicato. Así, la estructura del nanocompuesto se puede establecer al registrar la posición, la forma y la intensidad de las reflexiones basales de la arcilla. La formación de nanocompuestos intercalados implica la separación de las láminas originales, y esto conduce a un desplazamiento de la señal del plano (001) hacia ángulos menores, lo que indica una distancia mayor entre las capas. En el caso de nanocompuestos con estructura

exfoliada, la dispersión de las láminas de arcilla en la matriz provoca la desaparición del pico de difracción [Vaia y Giannelis, 1997].

En la figura 4.1 se presentan los difractogramas de la arcilla en estado puro y de los diferentes composites estudiados. La arcilla en estado puro muestra un pico característico a $2\theta = 4.3^\circ$, correspondiente a un espaciado basal de 2.1 nm. Cuando la arcilla se incorpora a la matriz de caucho, este pico experimenta un importante desplazamiento hacia ángulos más bajos, lo que indica un aumento de la distancia interlaminar. Esto es debido a que las cadenas de polímero se han intercalado entre las láminas de arcilla.

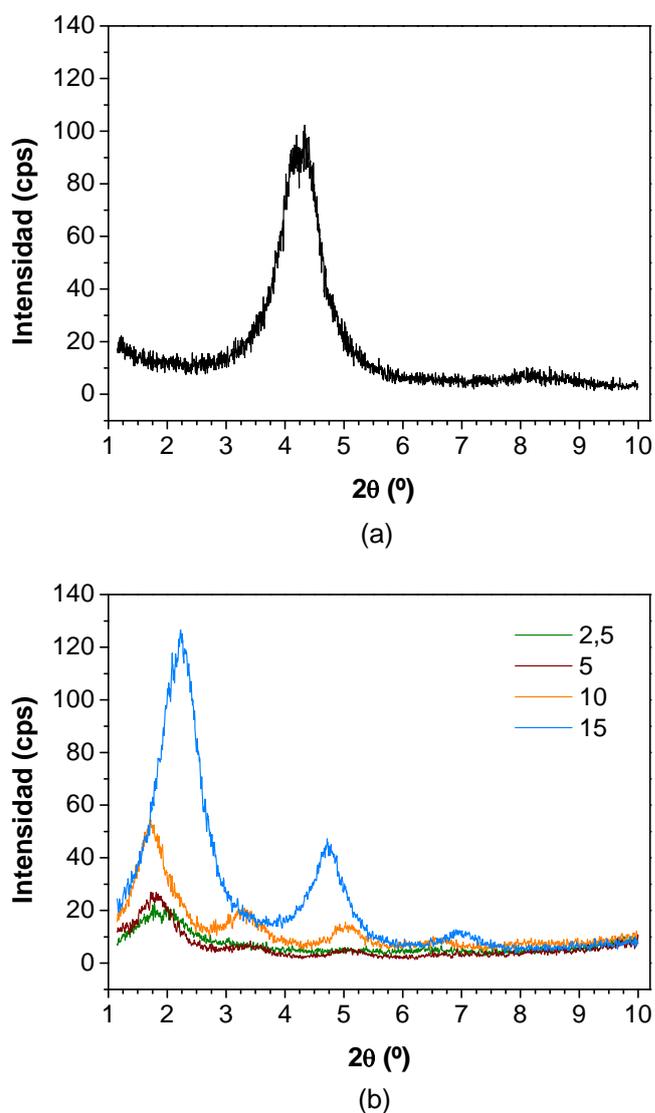


Figura 4.1 Difractogramas de rayos X para (a) la nanoarcilla pura y (b) para los nanocompuestos estudiados.

La extensión de la intercalación está condicionada por numerosos factores, entre los que se encuentran la difusión de las cadenas de elastómero dentro de las galerías de silicato, la naturaleza del elastómero, el tamaño de partícula de los aglomerados, etc. [Vu *et al.*, 2001]. A pesar de que la extensión en que se produce la intercalación se considera independiente de la concentración de relleno, se ha observado que el aumento en la proporción de nanoarcilla desde 5 hasta 15 phr da lugar a una disminución en el espaciado basal (tabla 4.1).

Nanoarcilla (phr)	Ángulo 2θ	Espaciado basal (nm)	Ángulo 2θ teórico
2,5	1,9° (001)	4,6	
5	1,7° (001)	5,1	
	3,3° (002)		3,5° (002)
	5,0° (003)		5,2° (003)
10	1,8° (001)	4,9	
	3,4° (002)		3,6° (002)
	5,1° (003)		5,4° (003)
15	2,2° (001)	3,9	
	4,7° (002)		4,5° (002)
	7,0° (003)		6,7° (003)

Tabla 4.1 Espaciado basal de los nanocompuestos estudiados.

En los diferentes nanocompuestos se observa también la presencia de picos secundarios de menor intensidad. Si estos picos son debidos a las difracciones de segundo y tercer orden [Ma *et al.*, 2008], el espaciado basal calculado aplicando la ley de Bragg será similar al estimado a partir del pico principal, ya que sólo se modifica el parámetro n . El valor del ángulo 2θ teórico se puede determinar a partir de la ecuación de Bragg, sustituyendo n por 2 para las difracciones de segundo orden y 3 para las de tercer orden, y d por el valor de la distancia interlaminar estimada a partir del pico principal. En la tabla 4.1 se detallan los valores del ángulo 2θ calculados para las difracciones de segundo y tercer orden. En todos los casos, los valores teóricos se aproximan a los valores experimentales, lo que confirma que los picos son originados por las difracciones de segundo y tercer orden.

4.2 ANÁLISIS ESTRUCTURAL MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN

Las medidas de microscopía electrónica de transmisión permiten observar la distribución de las partículas en la matriz, y complementan los ensayos de XRD con los que se detectó el ordenamiento periódico de las laminillas. El análisis de las micrografías se llevó a cabo midiendo el diámetro y espesor de las estructuras dispersas en la matriz de caucho utilizando un software de tratamiento de imágenes (Image Tools versión 3.00, UTHSCSA).

En estas micrografías se observó la presencia de las estructuras de nanoarcilla, fácilmente identificables por su forma laminar, dispersas en la matriz en forma de agregados intercalados (tactoides) y de laminillas individuales procedentes de la exfoliación (figura 4.2).

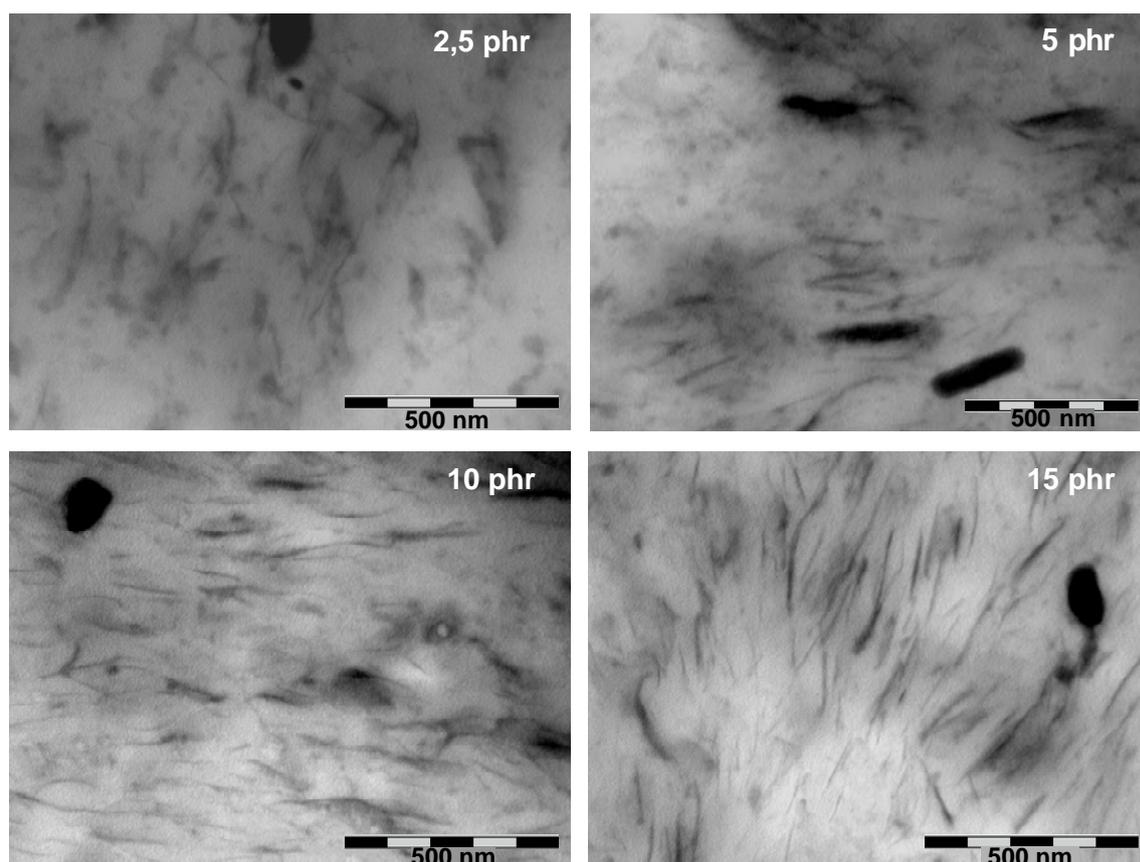


Figura 4.2 Micrografías TEM de los nanocompuestos estudiados.

Éstas y otras micrografías fueron analizadas para obtener las dimensiones características de las laminillas dispersas, para lo cual se midió el diámetro y espesor de 130 laminillas.

Es necesario tener en cuenta que el error de estimación de los parámetros de las láminas de arcilla es alto debido al enfoque en algunos puntos de las micrografías y también debido a que a altas concentraciones es más difícil distinguir las láminas individuales.

Las dimensiones medias para las diferentes formulaciones se muestran en la tabla 4.2. La longitud y el espesor medio de las laminillas tienden a aumentar con la concentración de nanoarcilla debido a que las laminillas están muy próximas (casi tocándose).

La relación de aspecto (longitud/espesor) es un indicador del grado de exfoliación [Fornes *et al.*, 2004]. Este cociente muestra un valor similar para los diferentes nanocompuestos hasta una proporción de nanoarcilla de 10 phr, mientras que la dosis con 15 phr de carga presenta una relación de aspecto inferior. La formación de un mayor número de agregados a medida que aumenta la proporción de carga explicaría estos resultados.

Nanoarcilla (phr)	2,5	5	10	15
Longitud (nm)	104	124	126	130
Espesor (nm)	6	7	7	9
Relación de aspecto	17	18	18	14

Tabla 4.2 Longitud, espesor y relación de aspecto de las láminas de arcilla en los diferentes nanocompuestos.

Además de las laminillas de nanoarcilla, en las micrografías se diferencian otros dos tipos de estructuras diferentes; unas presentan forma irregular con longitudes comprendidas entre 0,05 y 1,5 μm y áreas entre 0,02 y 0,6 μm^2 , mientras que las otras tienen forma pseudocircular con diámetros comprendidos entre 0,5 y 1 μm y contienen partículas más pequeñas embebidas en su interior (figura 4.3). Las imágenes de TEM permiten analizar la distribución de la nanoarcilla en la matriz de caucho, pero no aportan información sobre las restantes estructuras presentes en la muestra. Con la finalidad de identificar estas estructuras se realizó un estudio mediante microscopía electrónica de barrido acoplada a un sistema de microanálisis de rayos X (SEM-EDS).

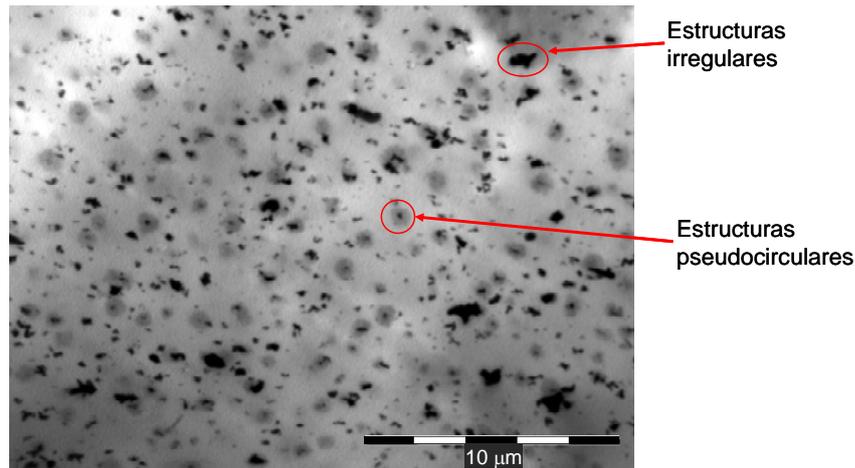


Figura 4.3 Micrografía TEM de la muestra de caucho SBR sin nanoarcilla.

4.3 ANÁLISIS ESTRUCTURAL MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO CON MICROANÁLISIS DE RAYOS X

La figura 4.4 muestra las micrografías SEM de los nanocompuestos estudiados. Se han tomado imágenes del interior de las muestras fracturadas en condiciones criogénicas para tener una fractura frágil, evitando la deformación plástica. Las micrografías del SBR sin carga son típicas de un caucho. Las micrografías de los nanocompuestos muestran una superficie bastante regular, incluso en los composites con mayor contenido en nanoarcilla. Apenas se observan aglomerados ni huecos, lo que indica una buena adhesión de las partículas en la matriz resultado de la afinidad entre la nanoarcilla y el polímero.

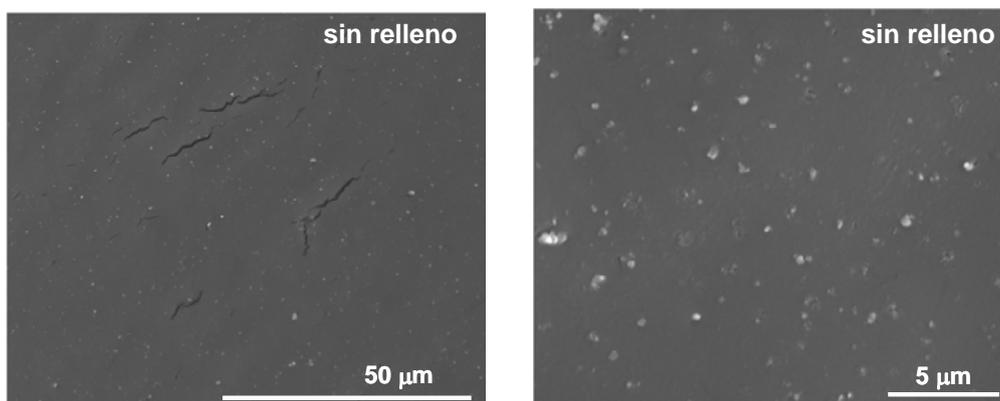


Figura 4.4 Micrografías de las superficies criofracturadas de los diferentes nanocompuestos (continúa en la siguiente página).

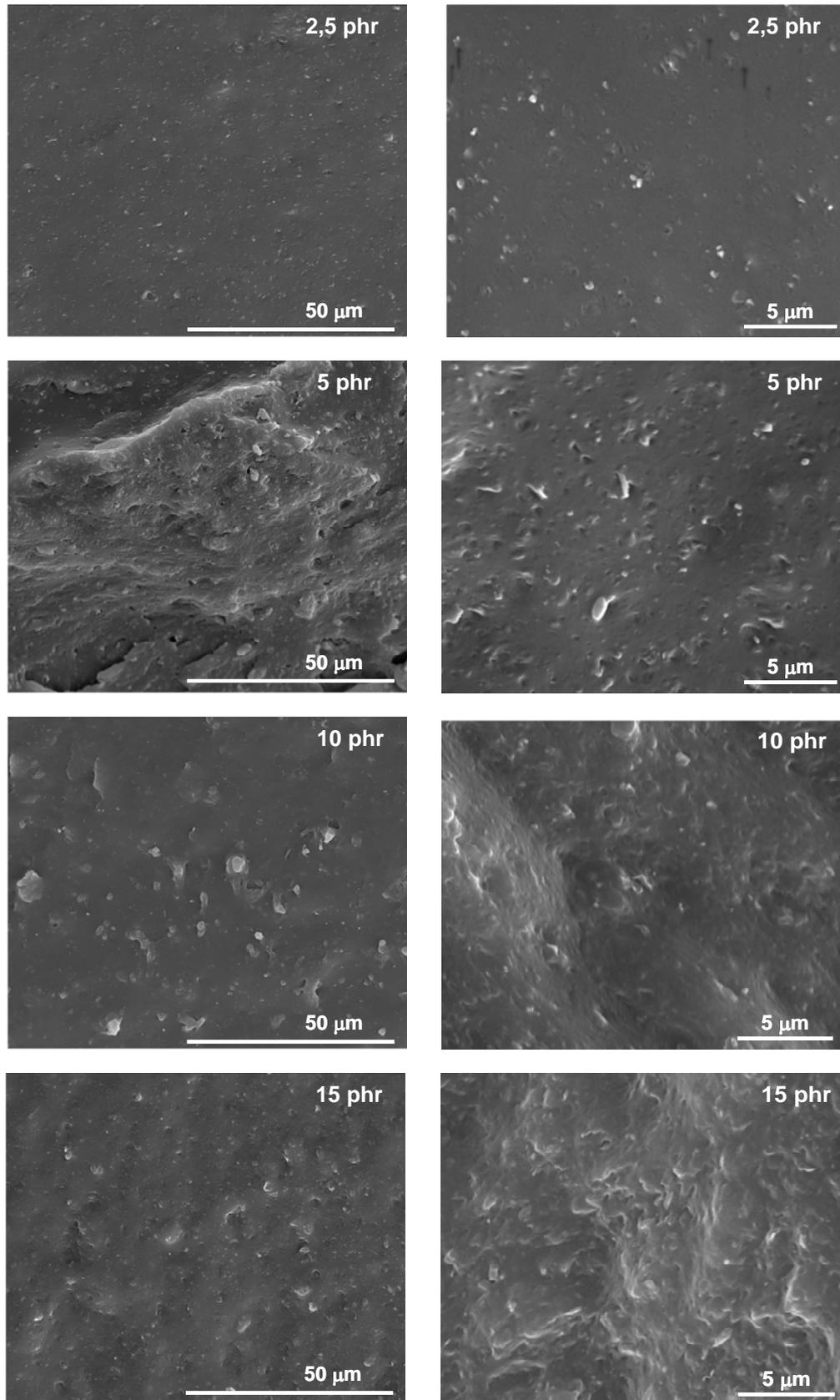


Figura 4.4 (Continuación) Micrografías de las superficies criofracturadas de los diferentes nanocompuestos.

La muestra sin arcilla se analizó mediante microanálisis de rayos X con la finalidad de estudiar la dispersión de los agentes de la vulcanización así como identificar algunas partículas características. Visualmente se diferenciaron estructuras con forma cilíndrica y longitud en torno a los 400 nm, y estructuras irregulares de tamaños muy variables. Las primeras estructuras presentan la forma característica de las partículas de óxido de zinc [Praveen *et al.*, 2009], lo que se confirmó con los espectros obtenidos mediante microanálisis de rayos X donde se observan los picos del oxígeno y del zinc (figura 4.5).

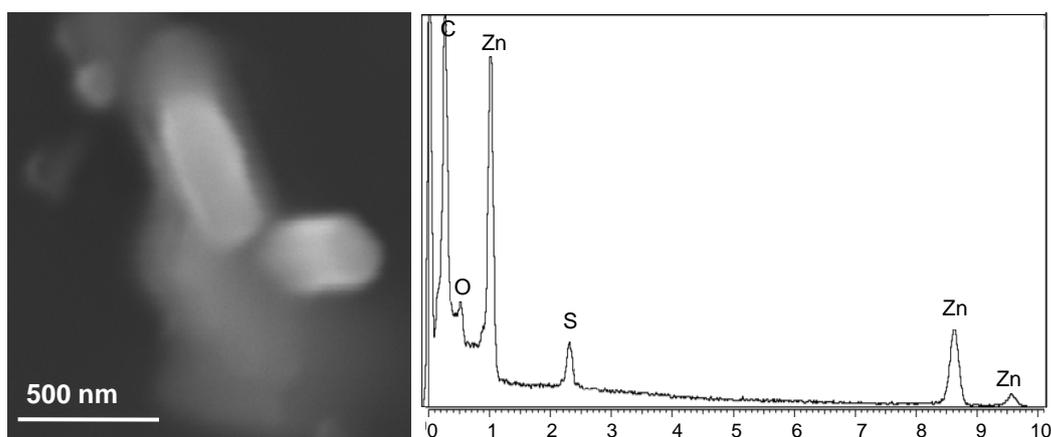


Figura 4.5 Micrografía SEM y resultados del análisis EDS de una partícula de ZnO.

Los agregados irregulares contienen azufre y zinc, como se observa en la figura 4.6. A pesar de la formación de estos agregados, las muestras presentan una distribución uniforme de azufre y zinc (figura 4.7), prueba de la formación de una red homogénea de entrecruzamientos.

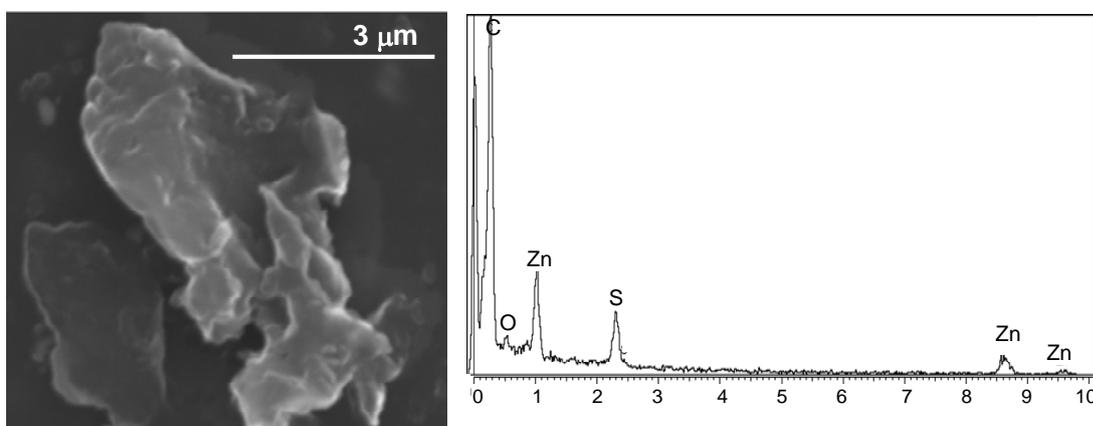


Figura 4.6 Micrografía SEM y análisis EDS de un agregado.

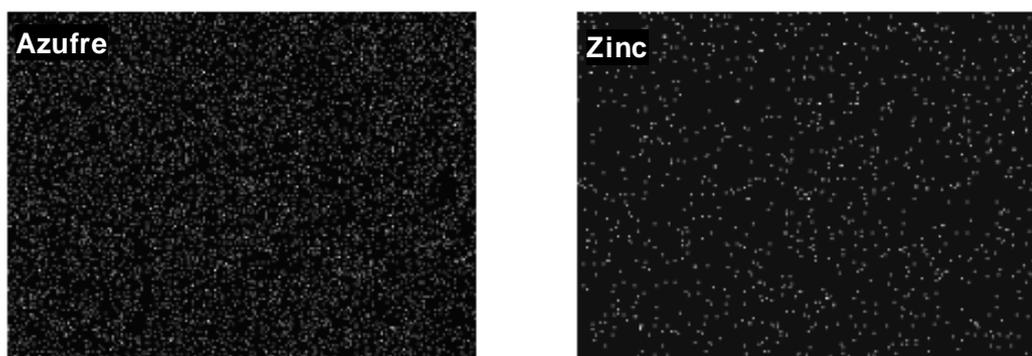


Figura 4.7 Distribución de los átomos de azufre y zinc en el vulcanizado de SBR sin arcilla.

También se analizó la nanoarcilla en polvo mediante SEM. En la micrografía mostrada en la figura 4.8 se observa la presencia de agregados de gran tamaño, muy irregulares, formados por cientos de láminas de arcilla. La presencia de un elevado porcentaje de modificador en la superficie de la arcilla le proporciona una consistencia "grasa" que impide que se puedan resolver las laminillas individualmente.

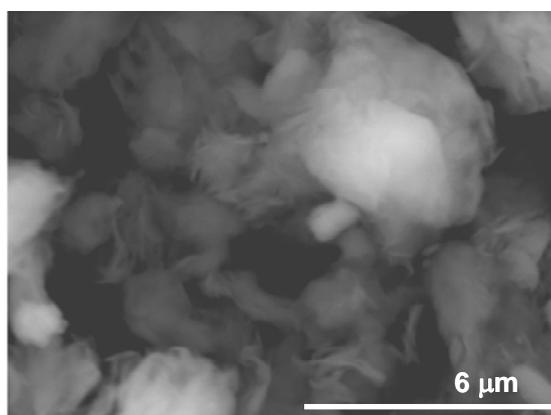


Figura 4.8 Micrografía de SEM de la nanoarcilla Nanomer I.30E®.

4.4 ANÁLISIS ESTRUCTURAL MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA DE REFLECTANCIA TOTAL ATENUADA

La espectroscopia infrarroja es una técnica útil para estudiar tanto la interacción entre la matriz polimérica y la nanoarcilla como la formación de nuevos componentes. El punto de partida de este análisis es la caracterización de la nanoarcilla, cuyo espectro se muestra en la figura 4.9.

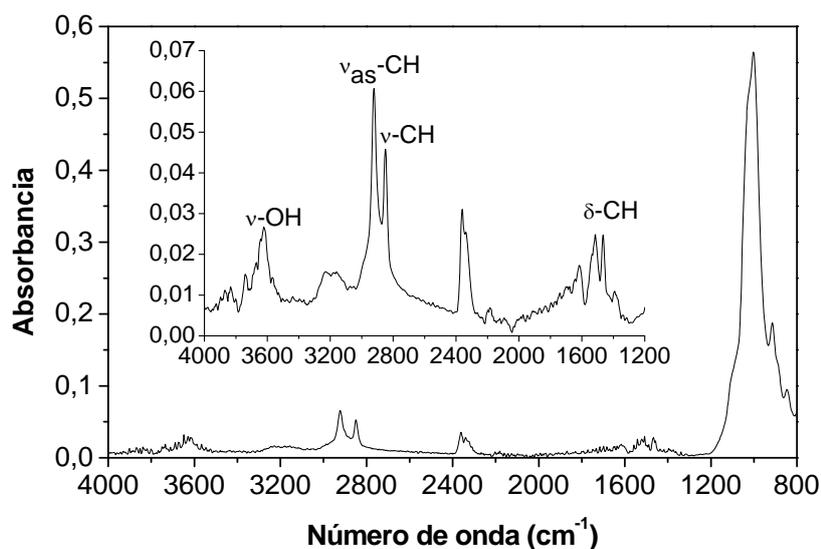


Figura 4.9 Espectro obtenido mediante FTIR-ATR de la nanoarcilla Nanomer I.30E®.

La complejidad química y estructural de la nanoarcilla se manifiesta por la presencia de un conjunto de bandas anchas, en algunos casos de baja intensidad, lo que reduce la resolución del espectro. El aspecto más característico del espectro es una banda ancha e intensa comprendida entre 1000 y 1200 cm^{-1} , atribuida a las vibraciones de tensión del enlace Si-O. Esta banda se solapa con un conjunto de picos de menor intensidad situados a frecuencias por debajo de 1000 cm^{-1} , y relacionados con las vibraciones de grupos hidroxilo asociados a átomos de aluminio, hierro o magnesio situados en los huecos octaédricos de las capas [Cole, 2008]. Los picos a 914 cm^{-1} y 847 cm^{-1} reflejan la sustitución parcial de los átomos de aluminio situados en entornos octaédricos por magnesio [Madejová, 2003]. En el rango de frecuencias comprendido entre 1200 y 4000 cm^{-1} se localizan varios grupos de bandas características, pero de muy débil intensidad. La banda de vibración situada en torno a 3620 cm^{-1} es típica de las montmorillonitas con una elevada proporción de aluminio en posiciones octaédricas [Madejová, 2003]. La identificación de las bandas, en base a la revisión bibliográfica realizada, se resume en la tabla 4.3.

Número de onda (cm ⁻¹)			Referencia
3629	Banda de tensión de los grupos –OH de la arcilla	v-OH	Chen <i>et al.</i> , 2001
2922	Tensión asimétrica del enlace C-H de la octadecilamina	v _{as} -CH ₂	Chen <i>et al.</i> , 2001
2849	Tensión simétrica del enlace C-H de la octadecilamina	v _s -CH ₂	Chen <i>et al.</i> , 2001
1616	Vibración de deformación del grupo N-H de la octadecilamina	δ-NH	Suito <i>et al.</i> , 1693
1466	Vibración de deformación del grupo (CH ₃) ₃ N ⁺ (CH ₂) _n CH ₃ de la octadecilamina	δ-CH	Navrátilová <i>et al.</i> , 2007
1200-1000	Si-O		Yan <i>et al.</i> , 1996
914	Al-Al-OH deformación	δ-Al-Al-OH	Navrátilová <i>et al.</i> , 2007
847	Al-Mg-OH deformación	δ-Al-Mg-OH	Madejová <i>et al.</i> , 2003

Tabla 4.3 Asignación de las frecuencias de absorción en el espectro de la nanoarcilla.

La vibración del enlace Si-O ha sido estudiada detalladamente por Farmer y Russell (1967), quienes señalaron que la montmorillonita presenta cuatro bandas en la región 1150-1000 cm⁻¹. Tres de estas bandas, denominadas I, III y IV, están asociadas a la vibración del enlace entre los átomos de silicio y los oxígenos situados en el plano basal de los tetraedros, por lo que el momento dipolar es paralelo a las capas de arcilla y estas vibraciones se denominan “en el plano”. El pico II está asociado a la vibración del enlace entre los átomos de silicio y los oxígenos situados en el vértice de los tetraedros (posición apical) y directamente ligados a los átomos de Al de las capas octaédricas; en este caso, el momento dipolar es perpendicular a la capa de arcilla y la vibración se denomina “fuera del plano”. Estos picos se localizan en torno a 1120 cm⁻¹ (pico I), 1048 cm⁻¹ (pico III), 1025 cm⁻¹ (pico IV) y 1080 cm⁻¹ (pico II) [Cole, 2008]. En la nanoarcilla en polvo, las láminas de arcilla se encuentran formando aglomerados, tal y como se observó en el

análisis mediante SEM. Debido a esto, los picos de absorción en el plano y fuera del plano aparecen solapados formando una banda ancha [Ianchiș *et al.*, 2010], por lo que es difícil identificar la posición de los picos. Una aproximación alternativa al problema de la superposición de picos es el uso de la segunda derivada del espectro. La curva de la segunda derivada presenta dos características muy interesantes: presenta un mínimo en la posición de las bandas de absorción del espectro original, facilitando la resolución de los picos solapados, y también elimina los problemas en la línea de base.

La segunda derivada del espectro de la nanoarcilla, en el rango espectral entre 1140 y 960 cm^{-1} , indica la presencia de cinco picos localizados a 1107 cm^{-1} , 1030 cm^{-1} , y 1003 cm^{-1} (picos I, III y IV, respectivamente), a 1086 cm^{-1} (pico II) y a 1052 cm^{-1} (figura 4.10). Este último pico es característico de las arcillas modificadas con surfactantes orgánicos [Tzavalas y Gregoriou, 2009].

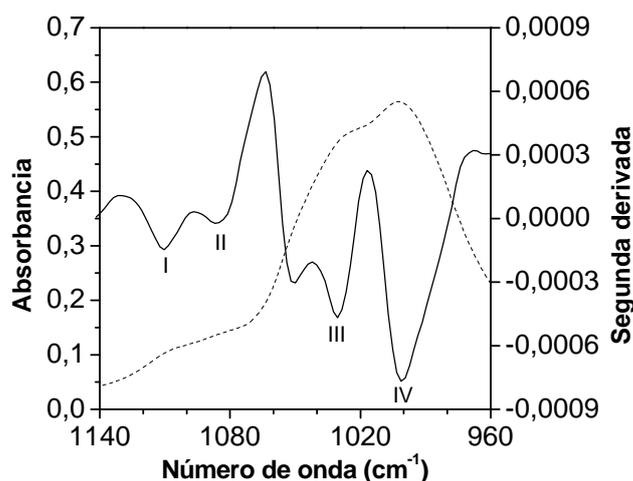


Figura 4.10 Espectro FTIR-ATR de la nanoarcilla y segunda derivada del espectro en la región 1140-960 cm^{-1} .

El análisis de las diferentes formulaciones estudiadas mediante espectroscopia infrarroja proporciona información relativa al caucho SBR y a la nanoarcilla, por lo que se obtienen espectros complejos con un gran número de bandas [Shield y Ghebremeskel, 2003; Fernández-Berridi *et al.*, 2006; Gunasekaran *et al.*, 2007]. En la figura 4.11 se presentan los espectros obtenidos para las muestras sin relleno y con las diferentes proporciones de nanoarcilla. Los espectros se han normalizado tomando como referencia la banda de deformación fuera del plano del anillo de estireno situada a 697 cm^{-1} . Con la normalización se eliminan los errores originados por la falta de la reproducibilidad en el

contacto con el cristal de ATR. Como cabe esperar, la banda de vibración de tensión del enlace Si-O aumenta en intensidad con la proporción de arcilla en el nanocompuesto. Destaca la presencia de tres bandas características del estearato de zinc, situadas a 1397, 1460 y 1536 cm^{-1} . Este componente se forma durante el procesado debido a la reacción entre el ácido esteárico y el óxido de zinc presentes en la mezcla. Además, el estudio de la parte interior y exterior de las muestras permitió concluir que el estearato de zinc migra a la superficie. A modo de ejemplo, la figura 4.12 muestra los espectros obtenidos para el interior y la superficie de la muestra con 15 phr de arcilla. En la figura se puede observar que las bandas asociadas al estearato de zinc presentan una intensidad mucho mayor en la superficie de la muestra que en el interior, lo que confirma la migración de este componente.

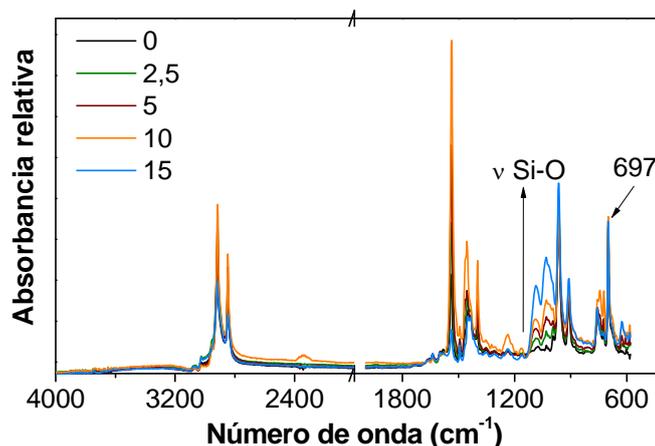


Figura 4.11 Espectros FTIR-ATR del SBR puro y de los nanocompuestos estudiados. La escala cambia a 2000 cm^{-1} .

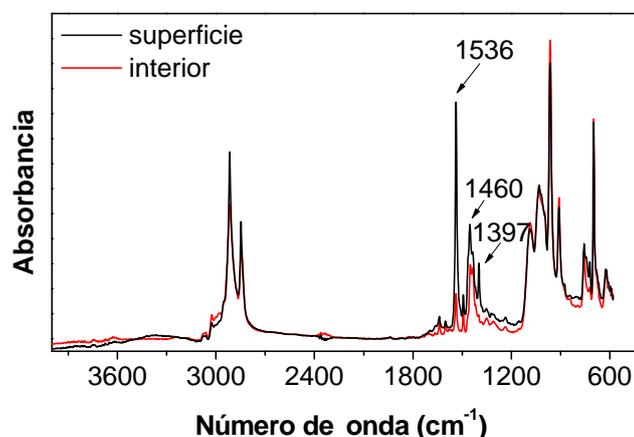


Figura 4.12 Espectro FTIR-ATR registrado para el interior y la superficie del nanocompuesto con 15 phr de nanoarcilla.

Para analizar detalladamente los espectros obtenidos se eliminó la contribución del estearato de zinc empleando métodos de sustracción espectral. Tras realizar este tratamiento, no se obtuvo evidencia de la formación de nuevos componentes en la matriz de caucho.

La espectroscopia infrarroja es una herramienta muy utilizada para identificar los componentes de los nanocompuestos polímero/arcilla, y además ha mostrado ser útil en el estudio de la intercalación y exfoliación de la arcilla en la matriz mediante el análisis de las bandas Si-O [Ijdo *et al.*, 2006; Cole, 2008; Golebiewski 2008; Tzavalas y Gregoriou, 2009; Díez *et al.*, 2011]. En la figura 4.13 se muestra el espectro de la nanoarcilla en los diferentes nanocompuestos, el cual ha sido obtenido mediante sustracción espectral del SBR. También se representa el espectro de la nanoarcilla pura, obtenido directamente a partir de la nanoarcilla en forma de polvo. En los nanocompuestos, las bandas Si-O presentan una mayor resolución, especialmente la vibración de tensión fuera del plano (pico II). La apariencia del espectro de la nanoarcilla en la matriz de caucho es parecida a la del espectro que obtuvieron Ijdo y colaboradores (2006) para una montmorillonita completamente delaminada en agua. Esta similitud sugiere que la nanoarcilla presente en la matriz de caucho muestra un cierto grado de exfoliación.

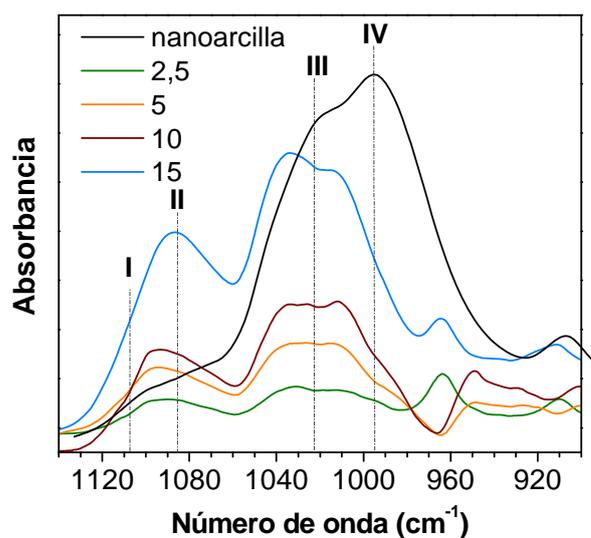


Figura 4.13 Espectros FTIR-ATR de la nanoarcilla pura y de la nanoarcilla en la matriz de caucho. Las líneas discontinuas muestran la posición de los picos I, II, III y IV para la nanoarcilla pura.

El análisis de la segunda derivada de los espectros mostrados en la figura 4.13 revela que en los nanocompuestos los picos Si-O aparecen desplazados hacia mayor número de onda en comparación con los picos de la nanoarcilla pura (tabla 4.4).

	Nanoarcilla (phr)	2,5	5	10	15
I	1107	1116	1117	1117	1110
II	1086	1097	1096	1097	1091
III	1030	1031	1038	1038	1039
III	1003	1006	1008	1008	1009

Tabla 4.4 Posición de las bandas Si-O en el espectro FTIR-ATR de la nanoarcilla pura y en el espectro de la nanoarcilla en la matriz de SBR.

En el estudio realizado por Cole (2008) se relaciona el grado de exfoliación de diferentes organoarcillas en una matriz de polietileno con los cambios observados en las bandas Si-O del espectro de la organoarcilla. Cole consideró que el cambio en la posición del pico II hacia mayor número de onda y su aumento en intensidad estaba relacionado con un incremento en la intercalación/exfoliación de la arcilla en la matriz de polímero.

En los nanocompuestos estudiados se observó un desplazamiento del pico II similar al observado por Cole, lo que evidencia la morfología intercalada/exfoliada de los mismos. Además, los nanocompuestos con una proporción de nanoarcilla menor o igual que 10 phr muestran un desplazamiento similar hacia mayor número de onda similar ($\approx 10 \text{ cm}^{-1}$), mientras que para el nanocompuesto conteniendo 15 phr de nanocarga el desplazamiento es menor (5 cm^{-1}). Estas observaciones están en consonancia con los resultados obtenidos mediante rayos X y TEM.

En la figura 4.13 la intensidad de los picos depende de la proporción de arcilla en la muestra, por lo que no es posible comparar directamente los diferentes nanocompuestos. Para hacer un estudio comparativo de la intensidad de los picos en los diferentes composites se analizó la segunda derivada de los espectros y se calculó la altura de cada pico con respecto al máximo de la curva, localizado en torno a 1060 cm^{-1} , tal y como se indica en la figura 4.14. Este procedimiento fue propuesto por Cole (2009) para cuantificar los cambios en las bandas Si-O de diferentes organoarcillas en matrices termoplásticas.

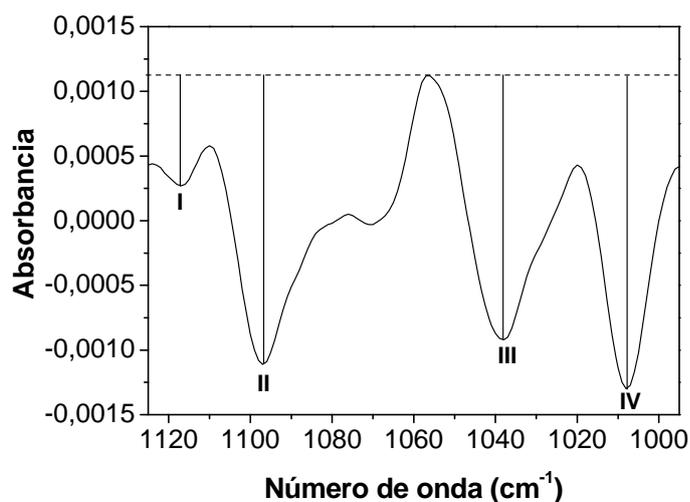


Figura 4.14 Cálculo de la altura de los picos en la curva de la segunda derivada.

El parámetro clave para evaluar el grado de intercalación/exfoliación de la arcilla en la matriz es el aumento en la intensidad de la vibración fuera del plano (pico II) en relación a la intensidad de las vibraciones dentro del plano (picos I, III y IV). Se ha calculado la relación de altura entre el pico II y la suma de altura de los picos I, III y IV para los diferentes nanocompuestos. Los valores obtenidos (figura 4.15) muestran que el grado de intercalación/exfoliación aumenta rápidamente cuando la proporción de nanoarcilla pasa de 2,5 hasta 5 phr. Para proporciones de carga más altas el cociente entre las alturas de los picos tiende a estabilizarse. Se puede observar un ligero descenso en la relación de alturas entre los picos para el nanocompuesto con 15 phr de nanoarcilla que puede ser debido a la mayor presencia de agregados.

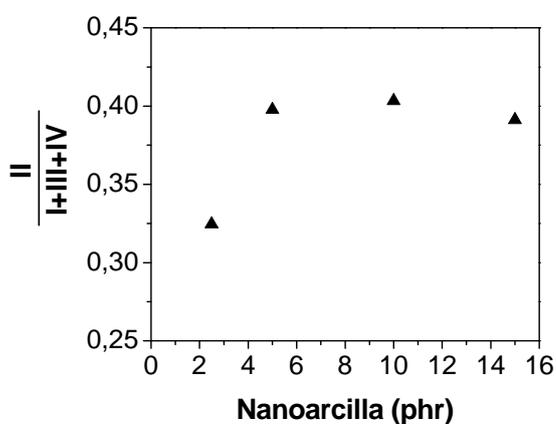


Figura 4.15 Variación del cociente entre la altura del pico II y la suma de altura de los picos I, III y IV con la proporción de nanoarcilla.

4.5 HINCHAMIENTO DE LA RED

4.5.1 Mecanismo de transporte

Es conocido que un elastómero entrecruzado no se disuelve, pero puede hincharse cuando se expone a determinados disolventes. Cuando la muestra seca se pone en contacto con el disolvente, éste comienza a penetrar dentro de la red polimérica a una velocidad determinada que disminuirá poco a poco hasta llegar a una situación de equilibrio. Este equilibrio se alcanza cuando las fuerzas que generan las moléculas del disolvente para penetrar en la red y las fuerzas elásticas inversas que generan las cadenas de polímero para contrarrestar dicho efecto se igualan.

El equilibrio de hinchamiento de la red polimérica está relacionado con la afinidad entre las moléculas de elastómero y las del disolvente, y con las propiedades elásticas del elastómero las cuales vendrán determinadas por la presencia de nudos de entrecruzamiento. Un material con elevada densidad de entrecruzamiento mostrará un hinchamiento limitado, pero si el material tiene una baja densidad de entrecruzamiento presentará un hinchamiento mayor.

En la figura 4.16 se muestran las isotermas de hinchamiento en tolueno en función del tiempo para los diferentes materiales estudiados. Las curvas muestran dos zonas claramente diferenciadas. En la región inicial se produce una rápida adsorción del disolvente debido a la existencia de un elevado gradiente de concentración. En la segunda zona, la velocidad de adsorción disminuye porque el gradiente de concentración es mucho menor [Stephen *et al.*, 2006a]. Finalmente se alcanza un valor constante correspondiente al equilibrio de hinchamiento.

Es frecuente definir el equilibrio de hinchamiento tras un periodo de ensayo de 72 horas. Sin embargo, los resultados que hemos obtenido para los materiales estudiados muestran que el equilibrio de hinchamiento se alcanza transcurridas 30 horas. Una vez alcanzado el equilibrio, el grado de hinchamiento es prácticamente constante, lo que indica que no tiene lugar la degradación de la red. Valentín y colaboradores (2008) estudiaron el hinchamiento del caucho natural en tolueno y observaron que la muestra hinchaba rápidamente hasta alcanzar la saturación en un tiempo de ensayo en torno a 20 horas. Transcurrido este tiempo, el material continuaba hinchando lentamente como consecuencia de la degradación de la red.

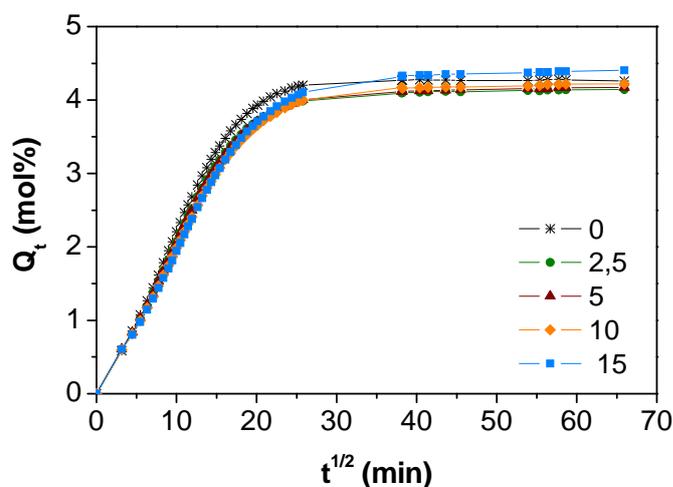


Figura 4.16 Representación de la relación de hinchamiento frente al tiempo de inmersión en tolueno para las diferentes formulaciones.

En la figura 4.16 se observa que los nanocompuestos con proporciones de nanoarcilla de hasta 10 phr presentan un grado de hinchamiento en el equilibrio ligeramente inferior al del SBR puro, mientras que en la formulación con 15 phr de relleno el grado de hinchamiento es ligeramente superior al del SBR sin relleno. El grado de hinchamiento alcanzado dependerá de la difusión del disolvente en la red. Según la teoría de difusión de las cavidades o huecos, la difusión del disolvente está relacionada con el número, tamaño y distribución de huecos preexistentes en la red, y con la facilidad para formar nuevos huecos.

Diferentes autores [Stephen *et al.*, 2006a, Jacob *et al.*, 2008] observaron que la presencia de silicatos laminares reducía la absorción de disolvente en relación a la matriz pura, fenómeno que está relacionado con la morfología de los nanocompuestos. A medida que avanza el hinchamiento de la red, las cadenas de polímero se reordenan aumentando el volumen libre de la red, lo que a su vez facilita el proceso de transporte del disolvente. La movilidad molecular está restringida en las proximidades de las láminas de arcilla debido a la interacción entre el polímero y el relleno, lo que disminuye la formación de huecos impidiendo el desplazamiento del disolvente. Además, las propias láminas de arcilla dispersas en la matriz suponen un obstáculo en el camino del disolvente y disminuyen la velocidad de transporte del mismo.

Para determinar como afecta la presencia del relleno al transporte del disolvente se determinó el mecanismo de difusión a través de la siguiente ecuación empírica [George *et al.*, 1996]:

$$\log \frac{Q_t}{Q_{eq}} = \log k + n \log t \quad (4.1)$$

donde Q_t y Q_{eq} son el grado de hinchamiento a tiempo t y en el equilibrio, respectivamente, k es una constante que depende de las características estructurales del polímero y de la interacción con el disolvente, y la magnitud n determina el mecanismo de transporte. Cuando el valor de n es 0,5 la velocidad de relajación del polímero es alta comparada con la velocidad de difusión del disolvente, y en este caso se habla de un mecanismo de transporte de tipo *fickiano*. Este comportamiento es usual en polímeros elastoméricos cuya temperatura de transición vítrea es inferior a la temperatura ambiente. Cuando el valor de n es 1, el mecanismo de transporte describe un proceso donde la relajación es más lenta que la difusión del disolvente; este comportamiento es típico de polímeros rígidos con temperatura de transición vítrea superior a la temperatura ambiente. Si el valor de n es intermedio entre 0,5 y 1 se habla de un modo de transporte anómalo, donde la reorganización de las moléculas de polímero ocurre a velocidad comparable al cambio de la concentración.

Los parámetros n y k fueron determinados a partir de la representación de $\log (Q_t/Q_{eq})$ frente al logaritmo del tiempo para valores de $Q_t/Q_{eq} < 0,80$. En esta región, los datos experimentales se ajustan a una línea recta ($R \geq 0,997$) cuya pendiente y ordenada en el origen permiten estimar los valores de n y k , respectivamente.

Los valores estimados de n y k se recogen en la tabla 4.5. Los valores obtenidos para n sugieren que el mecanismo de transporte es de tipo *fickiano* para todas las formulaciones estudiadas. El valor de la constante k puede ser considerado un indicador de la interacción entre el polímero y el disolvente. Cuanto mayor es el valor de k , mayor será esta interacción [Stephen *et al.*, 2006a, Pojanavaraphan *et al.*, 2010]. La adicción de nanoarcilla tiende a disminuir el valor de k , lo que sugiere que el relleno reduce la interacción entre polímero y disolvente.

Nanoarcilla (phr)	n	k x 10 ² (g g ⁻¹ min ⁻ⁿ)	D · 10 ⁸ (cm ² s ⁻¹)
0	0,53	4,25	7,55
2,5	0,52	4,26	7,26
5	0,53	4,22	6,83
10	0,52	4,14	6,03
15	0,51	4,12	4,72

Tabla 4.5 Propiedades de transporte y coeficientes de difusión para las formulaciones estudiadas.

El coeficiente de difusión, D, caracteriza la velocidad del tolueno absorbido al desplazarse a través de las cadenas poliméricas. El valor de D se puede determinar a partir de la ecuación de difusión de Fick [George *et al.*, 2000] mediante diferentes métodos. Uno de los más utilizados es la determinación de la pendiente inicial en la representación de Q_t/Q_{eq} frente a $t^{1/2}$ al inicio del experimento, es decir, a grados de hinchamiento muy bajos. De esta forma, D se calcula mediante la expresión [Jacob *et al.*, 2008]:

$$D = \pi \left(\frac{h\theta}{4Q_{eq}} \right)^2 \quad (4.2)$$

donde h es el espesor inicial de la muestra y θ es la pendiente de la representación de Q_t/Q_{eq} frente a $t^{1/2}$ antes de alcanzar el 50% de hinchamiento respecto del equilibrio ($Q_t/Q_{eq} < 0,5$) [Maiti y Bhowmick, 2007].

Los resultados obtenidos muestran que el coeficiente de difusión es máximo para el SBR sin relleno y disminuye con la incorporación de nanoarcilla (tabla 4.5). Esto es debido a que la disponibilidad de espacio para las moléculas del disolvente se ve reducida con la formación de estructuras intercaladas y exfoliadas en los nanocompuestos, que actúan como obstáculos en el camino del disolvente. A su vez, esto es indicativo de una interacción entre el relleno y la matriz, que limita la difusividad del tolueno dentro del entramado de la red polimérica al disminuir la formación de huecos [Maiti y Bhowmick, 2007].

4.5.2 Parámetros de red y parámetros termodinámicos

Uno de los parámetros más importantes al caracterizar una red es la determinación del peso molecular entre puntos de entrecruzamiento, M_c , es decir, el peso molecular promedio en número entre dos uniones consecutivas en la red tridimensional. Estas uniones pueden ser químicas a través de enlaces covalentes o de tipo físico.

El peso molecular promedio entre puntos de entrecruzamiento M_c se puede determinar a partir de la teoría de Flory y Rehner para polímeros entrecruzados en estado sólido. Esta teoría parte de dos hipótesis: que la distribución de las cadenas macromoleculares es gaussiana y que la red es perfecta y presenta uniones tetrafuncionales [Flory, 1992]. Según la ecuación de Flory-Rhener, el valor de M_c vendrá dado por la siguiente expresión [Stephen *et al.*, 2006b]:

$$M_c = \frac{1}{2\nu} = - \frac{\rho_r V_s V_r^{1/3}}{[\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2]} \quad (4.3)$$

donde ν es la densidad de entrecruzamiento de la red, ρ_r es la densidad del polímero, V_s es el volumen molar del agente de hinchamiento (106,3 g/cm³ para el tolueno), V_r es la fracción de polímero en el equilibrio de hinchamiento y χ es el parámetro de interacción polímero-disolvente (parámetro de Flory-Huggings). En la ecuación 4.3 se conocen todos los parámetros excepto M_c , V_r y el parámetro de interacción polímero-disolvente.

La fracción volumétrica de polímero en la red (V_r) viene dada por la ecuación de Ellis y Welding [Stephen *et al.*, 2006b]:

$$V_r = \frac{(d - fw) / \rho_p}{(d - fw) / \rho_p + A_s / \rho_s} \quad (4.4)$$

donde d es el peso de la muestra deshinchada, f es la fracción en peso de relleno, w es el peso inicial de muestra, ρ_p es la densidad del polímero, ρ_s es la densidad del disolvente y A_s es la masa de disolvente absorbido.

El parámetro de interacción χ fue determinado según la ecuación de Hildebrand [Stephen *et al.*, 2006b]:

$$\chi = \beta + \frac{V_s}{RT} (\delta_r - \delta_s)^2 \quad (4.5)$$

donde β es la constante de red cuyo valor se ha tomado de la bibliografía como 0,34 [Van Krevelen, 1990; Zhu y Wool, 2006]. δ_r y δ_s son los parámetros de solubilidad del caucho y del disolvente, los cuales pueden ser calculados teóricamente a través de una serie de

métodos indirectos. En este trabajo se utilizó el método de Hoftyzer y Van Krevelen, descrito en el anexo II, para estimar los parámetros de solubilidad del polímero y del disolvente. R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta. El parámetro χ para el sistema SBR-tolueno, calculado según la ecuación anterior, es 0,3521. En la tabla 4.6 se presentan diferentes parámetros de la red determinados mediante hinchamiento. El valor de V_r depende de la densidad de entrecruzamiento y por tanto, cuanto mayor es su valor, mayor es la complejidad de la red, dando lugar a un menor grado de hinchamiento en el equilibrio [Lapa *et al.*, 2008]. La densidad de entrecruzamiento en los nanocompuestos conteniendo hasta 5 phr de relleno es similar a la del SBR sin carga, mientras que los composites con 10 y 15 phr de nanoarcilla muestran un valor menor. El descenso de la densidad de entrecruzamiento con la dosis de relleno no es usual, pero está justificado por la adsorción de los agentes vulcanizantes en la superficie del relleno [Kaneko y Yoshida, 2008].

Nanoarcilla (phr)	V_r	M_c (g/mol)	$\nu \cdot 10^{-5}$ (mol/cm ³)
0	0,175 ± 0,001	8711 ± 81	5,74 ± 0,05
2,5	0,177 ± 0,001	8508 ± 105	5,88 ± 0,07
5	0,174 ± 0,001	8826 ± 60	5,67 ± 0,04
10	0,166 ± 0,001	9673 ± 110	5,17 ± 0,06
15	0,155 ± 0,001	11113 ± 173	4,50 ± 0,07

Tabla 4.6 Volumen de caucho en la red, densidad de entrecruzamiento y masa molecular entre puntos de entrecruzamiento.

Hay una aparente contradicción entre los valores de la densidad de entrecruzamiento estimados a partir de las medidas de hinchamiento y los esperados a partir de las curvas reométricas, donde el aumento del torque con la proporción de carga sugiere un aumento de los entrecruzamientos. Esta contradicción se genera porque las láminas de arcilla intercaladas y exfoliadas contribuyen al aumento del torque, por lo que la densidad de entrecruzamiento derivada de estas medidas presenta un componente físico y otro químico. Por el contrario, durante el hinchamiento de la red, el disolvente puede penetrar en algunas estructuras intercaladas y esto disminuye la componente física del entrecruzamiento.

El estudio termodinámico del hinchamiento del caucho proporciona información sobre la interacción entre el caucho y la carga en el nanocompuesto. Para determinar el efecto de la nanoarcilla en el hinchamiento de la matriz de SBR se calculó el cambio en la energía libre elástica de Gibbs y en la energía conformacional de mezcla según la teoría de Flory-Huggins. Esta teoría se basa en un modelo de malla cuyos huecos están ocupados por moléculas de polímero y de disolvente y asume que no hay ningún cambio en la energía interna de los retículos durante el estiramiento de las cadenas. Ambos parámetros se determinan a partir de los datos experimentales utilizando las siguientes expresiones [López-Manchado *et al.*, 2005; Jacob *et al.*, 2008]:

$$\Delta G = RT \left[\ln(1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2 \right] \quad (4.6)$$

$$\Delta G = -T\Delta S \quad (4.7)$$

En general, el hinchamiento del polímero en un disolvente estará favorecido por el descenso de la energía libre de Gibbs de la mezcla (ΔG) y por el aumento de la entropía (ΔS). Los valores de ΔG y ΔS de los materiales estudiados se recogen en la tabla 4.7.

Nanoarcilla (phr)	ΔG (J/mol)	$\Delta S \cdot 10^{-2}$ (J/mol K)
0	$-16,32 \pm 0,18$	$5,50 \pm 0,06$
2,5	$-16,89 \pm 0,24$	$5,59 \pm 0,08$
5	$-16,17 \pm 0,13$	$5,36 \pm 0,04$
10	$-14,44 \pm 0,21$	$4,77 \pm 0,06$
15	$-12,28 \pm 0,25$	$4,04 \pm 0,07$

Tabla 4.7 Parámetros termodinámicos para las formulaciones estudiadas.

La presencia de nanoarcilla provocó un aumento en el valor de ΔG , que tiende a aumentar con la proporción de relleno. Esto indica que las partículas de nanorelleno dispersas en la matriz de SBR dificultan el hinchamiento del polímero. Este comportamiento se atribuye a la interacción entre las partículas de nanoarcilla y la matriz de SBR. Las fuerzas de interacción que se establecen entre el nanorelleno y el polímero que le rodea impiden que el polímero hinche. El descenso de los valores de ΔS con la proporción de nanoarcilla confirma que el hinchamiento de la matriz está restringido.

Capítulo 5

Caracterización mecánica y térmica

5.1 CARACTERIZACIÓN MECÁNICA

La incorporación de un refuerzo a una matriz polimérica es una práctica habitual para modificar sus propiedades mecánicas, obteniendo materiales con nuevas aplicaciones y mayor valor comercial. La mayoría de los elastómeros no presentan las propiedades adecuadas para su aplicación directa, por lo que es necesario incorporar un refuerzo en su formulación. Esta práctica mejora propiedades como el módulo elástico, la resistencia al desgarro, la dureza, las propiedades de barrera o la estabilidad térmica [Sengupta *et al.*, 2007].

Los mecanismos de refuerzo en los materiales compuestos han sido objeto de numerosos estudios. La capacidad de refuerzo en elastómeros con rellenos convencionales se atribuye a dos factores: a la formación de entrecruzamientos adicionales resultado de la interacción refuerzo-elastómero y a la formación de una estructura secundaria originada por la formación de agregados o *clusters* de relleno [Carretero-González *et al.*, 2008; Mostafa *et al.*, 2009a; Ramorino *et al.*, 2009].

En el caso de los nanocompuestos laminares no hay un consenso en cuanto a la formación de una estructura secundaria originada por la formación de agregados de láminas de arcilla. Ramorino y colaboradores (2009) postularon la formación de una red secundaria de arcilla para justificar las propiedades mecánicas y viscoelásticas de nanocompuestos de caucho natural/organoarcilla. Por el contrario, Carretero-González y colaboradores (2008) consideran que en los nanocompuestos no es posible la formación de una estructura secundaria, debido a que los tactoides dispersos en la matriz de polímero están aislados unos de otros, separados por distancias de ~ 10-50 nm.

Además de los mecanismos de refuerzo indicados, se debe considerar un mecanismo de disipación de energía asociado a la movilidad de las láminas, las cuales pueden actuar como puntos de entrecruzamiento [Carretero-González *et al.*, 2008].

El aspecto más crítico en la mejora de las propiedades es la dispersión del refuerzo. Una mayor dispersión optimiza la interacción caucho-refuerzo, facilitando la transferencia de tensiones a los elementos de refuerzo [LeBaron *et al.*, 1999]. Cuando el material de refuerzo es una nanoarcilla se forma una gran interfase debido a que las láminas de arcilla poseen una elevada área superficial que interacciona con la matriz. En este caso, la dispersión óptima del refuerzo resultaría en la formación de un nanocompuesto exfoliado con propiedades mecánicas muy mejoradas incluso para proporciones de refuerzo muy bajas (< 10%) [Joly *et al.*, 2002]. Por otro lado, la formación de aglomerados incrementa la rigidez del composite,

pero a menudo hace que empeoren otras propiedades como la deformación a la rotura [LeBaron *et al.*, 1999].

Este apartado describe las propiedades mecánicas de los compuestos formulados. En primer lugar se recogen los resultados de los ensayos de deformación uniaxial a tracción, diferenciando entre los denominados ensayos de tracción y de resistencia al desgarro. También se determinaron la deformación remanente por compresión, la resiliencia y la dureza.

5.1.1 ENSAYO DE TRACCIÓN

Los ensayos de deformación uniaxial por tracción se realizaron sobre probetas con forma de halterio a temperatura ambiente y a una velocidad constante de deformación de 50 mm/min, según la norma ASTM D638:2003. Durante el ensayo se registró de forma continua y simultánea la carga aplicada (con una célula de carga) y el alargamiento resultante.

En la figura 5.1 se presenta una curva representativa esfuerzo-deformación para cada una de las formulaciones hasta el punto de rotura. A partir de estas curvas se determinaron parámetros como el esfuerzo a la rotura, la deformación a la rotura o el M100 (esfuerzo necesario para alargar la probeta un 100%), recopilados en la tabla 5.1.

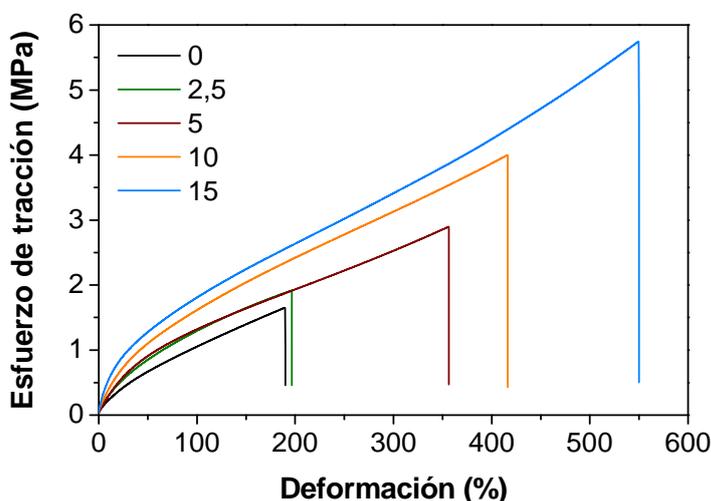


Figura 5.1 Curvas esfuerzo-deformación del SBR puro y de los nanocompuestos formulados.

La teoría clásica de la elasticidad considera que la deformación conseguida es directamente proporcional al esfuerzo aplicado (ley de Hooke) y la pendiente de la recta esfuerzo-deformación se conoce como módulo de elasticidad o módulo de Young. En los cauchos no se cumple esta proporcionalidad, por lo que no es posible determinar el módulo de elasticidad

directamente. Sin embargo, la relación esfuerzo-deformación es lineal para deformaciones pequeñas, y es en este tramo donde se determina el módulo de elasticidad [Wu *et al.*, 2004; Bhattacharya y Bhowmick, 2008]. En este trabajo, los valores del módulo fueron calculados en el tramo de deformación lineal comprendido entre el 2 y 10%.

Los resultados obtenidos, presentados en la tabla 5.1, muestran que la adición de nanoarcilla aumenta la rigidez del SBR. El aumento en el módulo elástico va desde un 26% cuando se añaden 2,5 phr de arcilla hasta un 153% cuando se adicionan 15 phr de nanoarcilla. Como consecuencia del incremento de la rigidez, el módulo M100 aumenta con el contenido de relleno.

Estos resultados pueden ser explicados parcialmente por la mayor rigidez de las partículas de relleno respecto al polímero. A medida que aumenta la fracción volumétrica de partículas de relleno, la deformación elástica del SBR estará más restringida. Esta justificación es válida para cualquier compuesto polimérico al que se adiciona un relleno. En el caso de un nanocompuesto es necesario considerar que la interacción entre el relleno y la matriz a través de enlaces iónicos o fuerzas de Van der Waals juega un papel crítico en el mecanismo de refuerzo [Bala *et al.*, 2004; Abdollahi *et al.*, 2007]. Así, la importante mejora del módulo elástico evidencia la adhesión interfacial entre las láminas de arcilla y la matriz de SBR, resultado de una buena dispersión del relleno en la matriz.

La incorporación de nanoarcilla aumenta también el esfuerzo de rotura (σ_r), lo que indica el efecto reforzante de la nanoarcilla y un cierto grado de interacción entre la matriz de SBR y la carga. La adición de 5 phr de relleno provoca un aumento en el esfuerzo de rotura de un 62%. A medida que aumenta la proporción de arcilla, el esfuerzo a la rotura aumenta casi de forma lineal ($R= 0,993$). Igualmente, la deformación a la rotura aumenta con la proporción de relleno; el máximo efecto reforzante se observó en la formulación con 15 phr de nanoarcilla, en la que la deformación a la rotura aumentó un 173% en relación al SBR puro.

Cabría esperar que el aumento en la rigidez del compuesto, reflejado en el valor del módulo, provocase una reducción en la deformación a la rotura. Sin embargo, los datos experimentales muestran lo contrario. Este peculiar comportamiento supone la formación de una estructura de red que permite la fácil reorientación de las láminas de arcilla en la dirección del esfuerzo. Mousa y Karger-Kocsis (2001) describieron este comportamiento postulando un modelo morfológico en el que la densidad de entrecruzamiento no es uniforme. Según este modelo, las láminas de arcilla se encuentran “encapsuladas” por una fracción de caucho que presenta un mayor grado de entrecruzamiento que el del resto de la matriz, debido a que la arcilla actúa

como un acelerante de la vulcanización. Cuando la muestra es sometida a un esfuerzo, las láminas de arcilla y el caucho que las rodea se reorientan y se alinean.

La interacción caucho-relleno provoca un incremento en el esfuerzo a la rotura y en la deformación a la rotura, y por tanto, en la energía a la rotura. La energía a la rotura es un indicador de la energía de desgarro y un indicador global del refuerzo en medidas tensión-deformación estáticas. Dicha energía (calculada como el área bajo la curva esfuerzo-deformación) aumentó notablemente con la dosis de nanoarcilla, tal como se observa en la tabla 5.1

Nanoarcilla (phr)	E (Mpa)	M100 (MPa)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	Energía (J)
0	1,85 ± 0,14	1,12 ± 0,05	1,76 ± 0,08	189 ± 9	2,4 ± 0,2
2,5	2,34 ± 0,15	1,30 ± 0,10	2,09 ± 0,16	209 ± 16	3,2 ± 0,4
5	2,57 ± 0,07	1,31 ± 0,06	2,85 ± 0,32	348 ± 38	7,3 ± 1,4
10	3,32 ± 0,05	1,59 ± 0,09	4,12 ± 0,22	434 ± 28	13,9 ± 1,4
15	4,70 ± 0,20	2,11 ± 0,19	5,97 ± 0,64	516 ± 50	22,4 ± 3,3

Tabla 5.1 Valores de módulo elástico (E), módulo al 100% (M100) de deformación, esfuerzo de rotura (σ_r), deformación de rotura (ϵ_r) y energía.

5.1.2 ENSAYO DE RESISTENCIA AL DESGARRO

La resistencia al desgarro se define como la fuerza requerida para desgarrar un material en condiciones estándar predeterminadas. Con este ensayo se pretende determinar la resistencia del caucho a la propagación de grietas cuando está sometido a esfuerzos parecidos a los que debe soportar en servicio. Se trata básicamente de un ensayo de tracción en el que se concentran los esfuerzos en una zona reducida de la probeta con objeto de iniciar el desgarro o provocar la propagación de una laceración preexistente. Durante el ensayo la fuerza se aplica perpendicularmente a la dirección de propagación del desgarro y los resultados se expresan por el valor medio de la tensión de desgarro, es decir, el cociente de la fuerza y el espesor de la probeta.

La fuerza para iniciar el desgarro es diferente de la fuerza requerida para su propagación, que vendrá determinada por factores como la densidad de entrecruzamiento del vulcanizado, el tipo de relleno y la proporción del mismo. Los valores de la energía de desgarro también

dependen de la geometría de la probeta y de las condiciones de ensayo. En este trabajo se utilizaron probetas de tipo angular sin hendidura, según la norma ISO 31-1:1994, las cuales fueron ensayadas en una máquina universal de ensayo. La propia forma de la probeta facilita la iniciación del desgarro, por lo que no es imprescindible ensayar probetas con hendidura en el vértice del ángulo interior de la probeta. En la figura 5.2 se presenta una curva representativa carga-extensión para cada una de las formulaciones estudiadas.

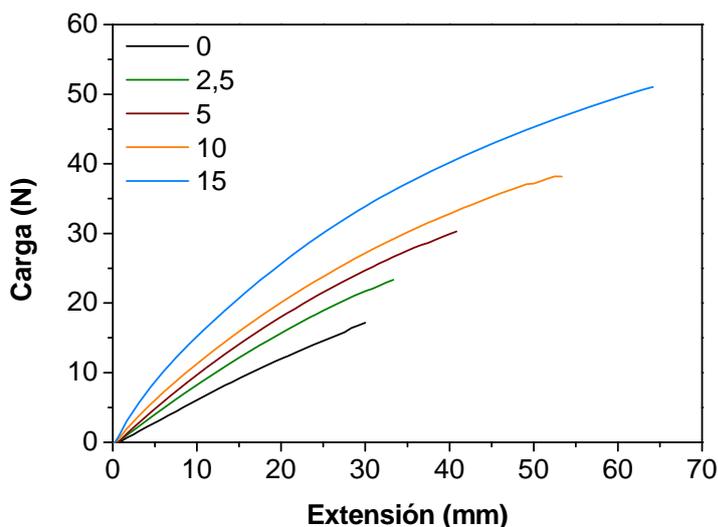


Figura 5.2 Curvas carga-desplazamiento registradas durante el ensayo de desgarro.

En la figura 5.3 se muestran los resultados del ensayo de desgarro. Se observa que la resistencia al desgarro aumenta con la adición de nanoarcilla, siendo mayor a medida que aumenta la cantidad de relleno. La formulación que contiene 15 phr de nanoarcilla muestra el valor más alto de resistencia al desgarro, triplicando el valor obtenido para el SBR puro.

El comportamiento ante el desgarro de un nanocompuesto depende de varios factores como son: el tamaño y la forma de las partículas incorporadas a la matriz, su distribución y orientación, la fracción de material incorporado, y posibles cambios en la estructura del polímero causados por la incorporación del material.

Las formulaciones estudiadas muestran una morfología intercalada, con láminas exfoliadas y presencia de agregados de arcilla. Las láminas de arcilla dispersas en la matriz actúan como una barrera física ante el frente de la grieta [Chang *et al.*, 2002], que se propagará de forma tortuosa a lo largo de la interfase polímero-arcilla o deslaminando agregados. Además, las láminas de arcilla dispersas en la matriz tienden a orientarse en la dirección del alargamiento, dificultando así la propagación de la grieta [Nie *et al.*, 2012]. Cabe esperar que cuanto mayor sea la cantidad de arcilla en la matriz, mayor será la dificultad para propagar el desgarro.

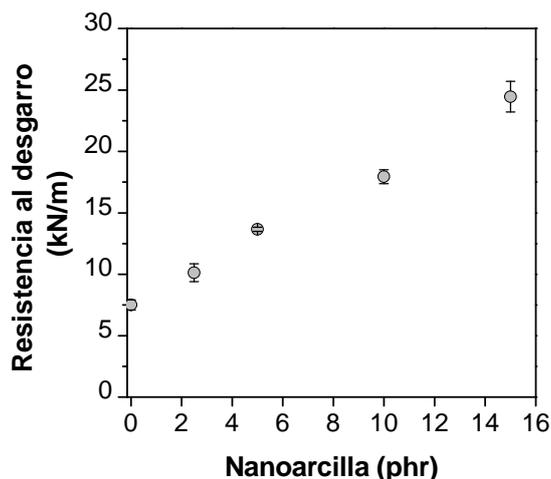


Figura 5.3 Valores de resistencia al desgarro en función de la proporción de nanoarcilla.

5.1.3 RESILIENCIA

La resiliencia se define como la relación entre la energía restituida después de una deformación elástica y la energía total suministrada para producir esa deformación. Se puede medir con péndulos de diferentes diseños que caen por gravedad contra el elastómero. La resiliencia, expresada en porcentaje, viene dada por la relación entre la altura del rebote y la altura de caída, según lo indicado en la norma ISO 4662:1986.

En la figura 5.4 se presentan los valores de resiliencia para las formulaciones estudiadas en función del contenido en nanoarcilla. Para las formulaciones con una proporción baja de relleno no se observan diferencias en los valores de resiliencia con respecto al SBR puro, mientras que para las dosis más altas el valor de la resiliencia disminuye considerablemente.

En general, la incorporación de un relleno tiende a disminuir la resiliencia del caucho al disminuir la fracción de caucho en la red, puesto que es la parte elastómerica la que confiere la elasticidad al material. Además, la presencia del relleno también dificulta la contracción y expansión de las cadenas de polímero. Este efecto será más acusado cuanto mayor sea la interacción polímero-relleno.

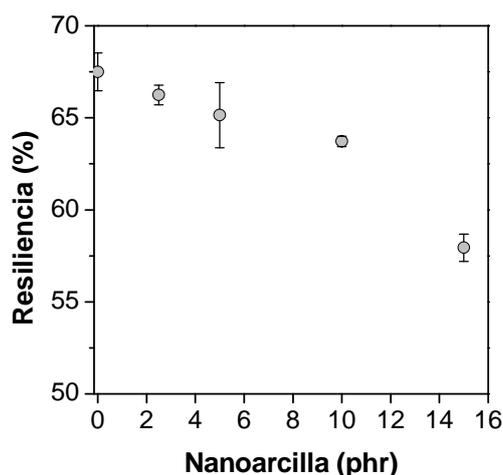


Figura 5.4 Variación de la resiliencia con la proporción de relleno para las formulaciones estudiadas.

5.1.4 DEFORMACIÓN REMANENTE POR COMPRESIÓN

La deformación remanente refleja el efecto de un esfuerzo o de una deformación aplicada durante un tiempo prolongado. En dicho efecto intervienen factores físicos y químicos. Cuando se impone una deformación constante al caucho, el esfuerzo necesario para producir dicha deformación irá disminuyendo paulatinamente (relajación de esfuerzos). Al suprimir la fuerza deformante, la pieza de caucho experimentará una recuperación instantánea pero incompleta; quedará una deformación residual (deformación remanente) que a veces se reduce algo con el tiempo, aunque sin llegar a desaparecer por completo. La deformación remanente por compresión se expresará en porcentaje de la compresión inicial, según lo especificado en la norma ISO 3384:1999.

Este ensayo es de gran importancia desde el punto de vista industrial, puesto que son muchas las aplicaciones en las que el caucho está sometido a cargas de compresión. Para un comportamiento óptimo en servicio los valores de deformación remanente deberían ser lo más bajos posible, lo que significa que el material recupera su forma original al cesar la deformación.

En la figura 5.5 se presentan los valores de deformación remanente obtenidos para las diferentes formulaciones. Las muestras con nanoarcilla presentan valores superiores al caucho puro. En general, la deformación remanente aumenta con la dosis de nanoarcilla, aunque no se observan diferencias importantes entre las muestras con 2,5 y 5 phr de carga.

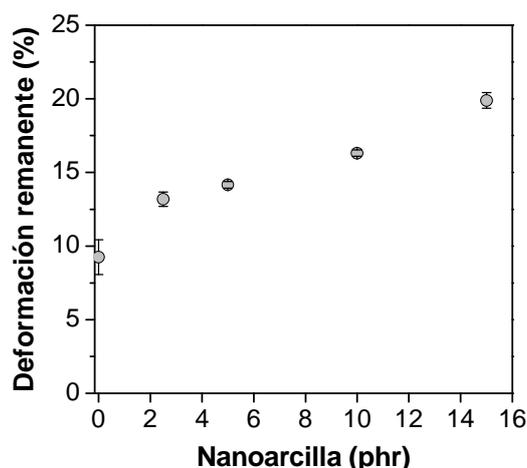


Figura 5.5 Variación de la deformación remanente con la proporción de relleno para las formulaciones estudiadas.

Cuanto menor sea el valor de la deformación remanente y mayor la resiliencia, el material será más elástico. Según esto, la adición de nanoarcilla al SBR en proporciones elevadas conlleva una pérdida de elasticidad, mientras las dosis más bajas (2,5 y 5 phr) apenas modifican la elasticidad en comparación con el SBR puro.

5.1.5 DUREZA

Los resultados de la dureza Shore A se presentan en la tabla 5.2. A medida que aumenta la carga de nanoarcilla el compuesto se vuelve más rígido. Esto es debido a que la fracción de caucho en el nanocompuesto disminuye.

Nanoarcilla (phr)	Dureza Shore A
0	44,5 ± 0,8
2,5	48,9 ± 0,5
5	49,9 ± 0,7
10	54,2 ± 0,5
15	60,4 ± 0,9

Tabla 5.2 Valores de dureza, expresados en grados Shore A, del SBR y de los nanocompuestos formulados.

Zhang y colaboradores (2000) compararon la dureza de diferentes microcompuestos de SBR con sílice y negro de carbono con la de un nanocompuesto de SBR/bentonita natural. En ese estudio se observó que el nanocompuesto presentaba un valor de dureza superior al de los microcompuestos. Los autores atribuyeron estos resultados a que la interacción entre las láminas de arcilla y el caucho en la interfase era mayor en el nanocompuesto que en los microcompuestos.

5.2 ANÁLISIS TÉRMICO

El término análisis térmico se utiliza frecuentemente para denominar todas las técnicas experimentales que estudian el comportamiento de un material en función de la temperatura y del tiempo. Esta definición es tan amplia que incluye todos los métodos experimentales relacionados con la temperatura.

La influencia de la temperatura y del tiempo en las propiedades de los materiales poliméricos, mucho mayor que en otro tipo de materiales, se debe a su naturaleza viscoelástica. En los sistemas viscosos toda la energía proporcionada al sistema se transforma en calor, mientras que en los elásticos se almacena como energía potencial elástica. Este complejo comportamiento viscoelástico está relacionado con la naturaleza macromolecular de los polímeros.

Son muchas las propiedades que permiten ser evaluadas utilizando el análisis térmico, tales como temperaturas de transición vítrea, temperaturas de fusión, transiciones entre fases, estabilidad térmica, módulos dinamomecánicos, etc.

Las técnicas de análisis térmico más utilizadas para la caracterización de polímeros son: la calorimetría diferencial de barrido (DSC), el análisis dinamomecánico (DMA) y la termogravimetría (TGA). En este capítulo se lleva a cabo el estudio de los nanocompuestos mediante DMA y TGA.

5.2.1 CARACTERIZACIÓN DINAMOMECÁNICA

La técnica de análisis dinamomecánico (DMA) es una de las herramientas más potentes para estudiar la influencia de la estructura molecular sobre las propiedades físicas de los polímeros, ya que tiene una gran sensibilidad para detectar cambios en la movilidad interna de las moléculas.

El estudio combinado de los parámetros E' , E'' y $\tan \delta$ en función de la temperatura permite evaluar el comportamiento mecánico de un material, pudiéndose estimar la rigidez del mismo en función de la temperatura. Además, los ensayos dinamomecánicos permiten detectar transiciones de fase y relajaciones mecánicas asociadas a las mismas.

En la figura 5.6 se presenta la evolución del módulo de almacenamiento con la temperatura para los materiales estudiados. A partir de estas curvas se estimaron los módulos en las regiones vítrea y gomosa (también denominada *rubbery plateau*) de la matriz polimérica.

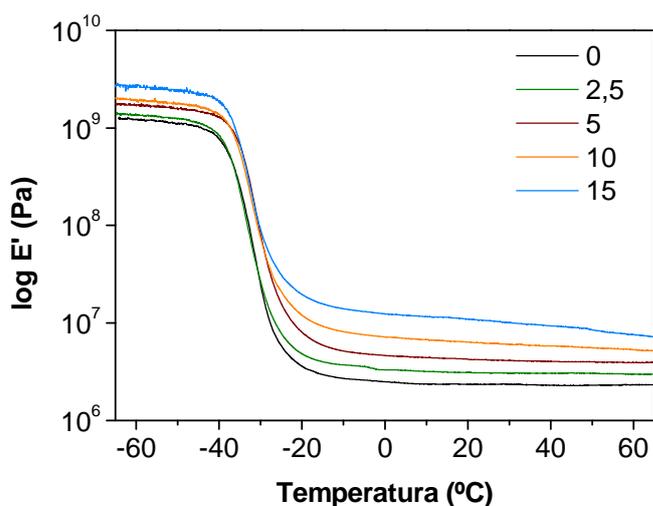


Figura 5.6 Registros dinámicos del módulo de almacenamiento del SBR y de los nanocompuestos formulados.

La adición de nanoarcilla provoca un aumento en el módulo de almacenamiento de los nanocompuestos en relación al SBR puro en el rango de temperaturas estudiadas. El porcentaje de aumento del módulo de almacenamiento en la región viscoelástica es mayor que el del módulo de almacenamiento en la región vítrea, tal y como se observa en la tabla 5.3. En trabajos anteriores referidos a matrices epoxídicas se observó también que la adición de nanoarcilla mejoraba las propiedades mecánicas de forma más efectiva en la región gomosa que en la región vítrea [LeBaron *et al.*, 1999].

Nanoarcilla (phr)	E' Vítreo (- 60°C) GPa	E' gomoso (25 °C) MPa
0	1,33 ± 0,10	2,34 ± 0,04
2,5	1,65 ± 0,03	3,22 ± 0,15
5	1,70 ± 0,02	4,37 ± 0,09
10	1,88 ± 0,04	6,28 ± 0,09
15	2,58 ± 0,24	10,23 ± 0,09

Tabla 5.3 Módulos de almacenamiento, E', en la región vítrea y en la región elastomérica de los compuestos estudiados.

El aumento del módulo de almacenamiento puede ser atribuido a la distribución homogénea a nivel nanoscópico de las partículas de nanoarcilla en la matriz de caucho. Las láminas de nanoarcilla actúan como puntos de pseudo-entrecruzamiento, lo que conduce a un incremento del valor del módulo de almacenamiento [Praveen *et al.*, 2009]. Cuanto mejor sea la dispersión de la arcilla en la matriz, mayor será la interacción en la interfase, lo que resulta en un mayor incremento del módulo de almacenamiento. Otro factor que contribuye al refuerzo de la matriz polimérica es la asociación de los agregados de relleno presentes en la matriz de caucho para formar estructuras secundarias denominadas redes de relleno [Wang, 1998]. A medida que aumenta la cantidad de arcilla en la matriz, la distancia entre las estructuras intercaladas es menor y se forman enlaces de hidrógeno entre las láminas de arcilla a través de los grupos Si-OH localizados en los bordes. La proximidad de las estructuras intercaladas permite que las cadenas de polímero puedan intercalarse entre varias galerías mejorando la interacción entre el relleno y la matriz y contribuyendo al refuerzo [Lu *et al.*, 2007].

La formación de redes de relleno puede ser analizada aplicando la teoría de la percolación [Stauffer y Aharony, 1994]. De acuerdo con esta teoría, un cluster es un conjunto de partículas vecinas del mismo componente, y es considerado infinito o percolante cuando se extiende de un lado a otro del sistema, conectando todas sus caras. Esta teoría ha sido aplicada con éxito a materiales compuestos clásicos y a nanocompuestos [Meneghetti, 2005; Ramorino *et al.*, 2009]. Uno de los conceptos más importantes de la teoría de la percolación es el umbral de percolación que se define como la concentración a la que existe la máxima probabilidad de

que aparezca un clúster infinito de un componente. A partir de esa concentración se produce un cambio brusco en algunas propiedades del sistema. Los parámetros que influyen en el umbral de percolación son el tamaño y la naturaleza de la carga, la naturaleza de la matriz, y las interacciones interfaciales entre carga y matriz.

En la figura 5.7 se aprecia que el límite de percolación a 25 °C para el sistema estudiado muestra valores para la fracción en volumen de relleno (ϕ) en torno al 4,7 % (10 phr). Por encima de este límite, la pendiente del módulo relativo cambia mostrando un incremento mayor en el módulo de almacenamiento.

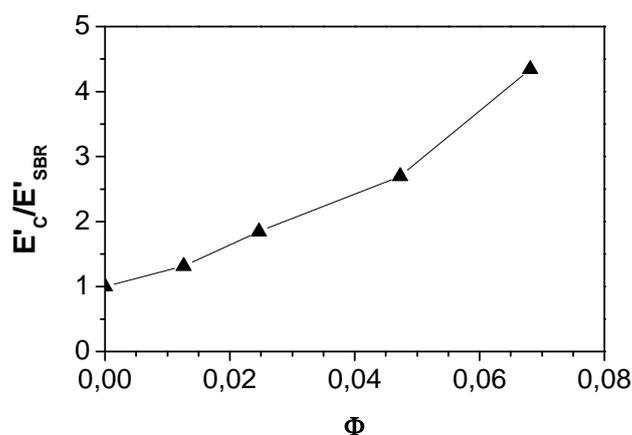


Figura 5.7 Efecto de la fracción volumétrica de arcilla en el módulo de almacenamiento relativo a 25°C (E'_C y E'_{SBR} son el módulo de almacenamiento del nanocompuesto y del SBR puro, respectivamente).

La evolución del módulo de pérdidas (E'') con la temperatura se representa en la figura 5.8. Todos los vulcanizados muestran una relajación intensa, localizada en torno a -37 °C, correspondiente a la temperatura de transición vítrea (T_g). La incorporación de nanoarcilla no afectó a la posición del pico, tal y como se observa en los valores recopilados en la tabla 5.4. Investigaciones anteriores en nanocompuestos polímero-arcilla revelan que el valor de la T_g puede aumentar, disminuir o mantenerse inalterado en relación al del polímero puro [Lu *et al.*, 2007]. En estos sistemas, el polímero se encuentra confinado entre las láminas de arcilla, lo que disminuye su movilidad provocando un incremento en el valor de la T_g . A este efecto se superpone el que la parte orgánica de la organoarcilla actúa como un plastificante, disminuyendo la T_g . Además, el aumento del volumen libre dentro de la estructura de la red provocado por la presencia del relleno favorece el movimiento de las cadenas de polímero contribuyendo también al descenso de la T_g . El valor final de la temperatura de transición

vítrea de los nanocompuestos está condicionado por todos estos factores, lo que justifica la disparidad de resultados recogidos en la bibliografía.

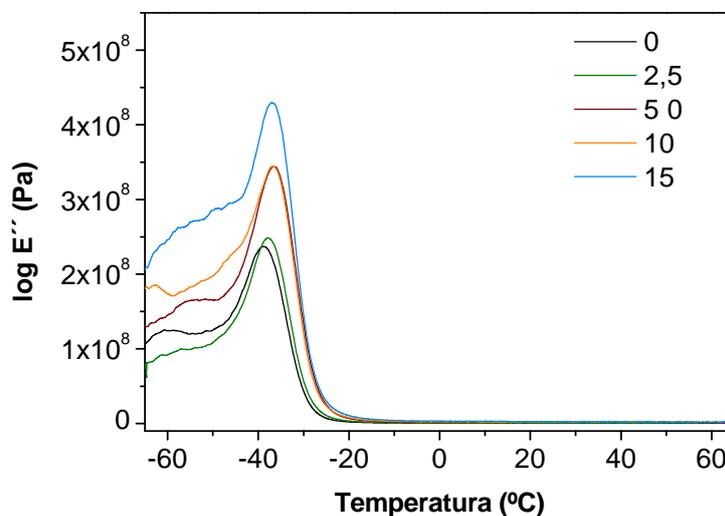


Figura 5.8 Registros dinámicos del módulo de pérdidas del SBR y de los nanocompuestos formulados.

Nanoarcilla (phr)	Tg (°C)		Altura tan δ
	Máx. E''	Máx. tan δ	
0	-37,1 ± 0,1	-29,4 ± 0,5	1,99
2,5	-38,0 ± 0,8	-30,6 ± 0,7	1,66
5	-35,9 ± 1,0	-29,0 ± 0,7	1,75
10	-36,8 ± 0,5	-29,8 ± 0,4	1,56
15	-37,2 ± 1,6	-30,3 ± 0,3	1,44

Tabla 5.4 Temperaturas de transición vítrea determinadas a partir del máximo del factor de pérdidas (tan δ) y del máximo del módulo de pérdidas (E''), y altura de tan δ de los compuestos estudiados.

La evolución de la tangente de pérdidas (tan δ) con la temperatura se representa en la figura 5.9. La temperatura del máximo, correspondiente a la temperatura de transición vítrea, presenta valores ligeramente inferiores a los obtenidos a partir de las curvas de E'' frente a la temperatura. La incorporación de nanoarcilla no afectó a la posición del pico, tal y como

muestran los valores de T_g recopilados en la tabla 5.4, aunque la altura de $\tan \delta$ tiende a disminuir a medida que aumenta la proporción de carga. La interacción entre las cadenas de caucho SBR y la nanoarcilla restringe la movilidad de los segmentos de cadena polimérica, y esto provoca una reducción en la altura del pico de $\tan \delta$ durante la deformación mecánica [Das *et al.*, 2008].

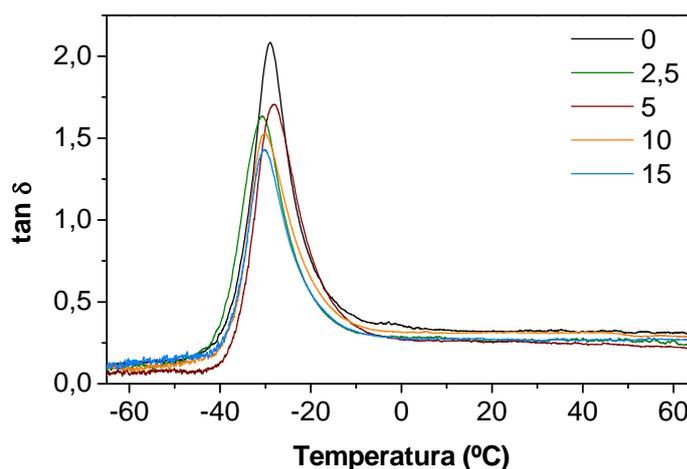


Figura 5.9 Evolución de la tangente de pérdidas del SBR y de los nanocompuestos formulados.

5.2.2 CARACTERIZACIÓN TERMOGRAVIMÉTRICA

La degradación de los nanocompuestos de SBR ha sido analizada mediante ensayos de TGA realizados en atmósfera inerte de argón.

Con anterioridad al análisis termogravimétrico de los nanocompuestos formulados se estudió la estabilidad térmica de la nanoarcilla. También se estudió la degradación térmica del caucho estireno-butadieno, con el fin de comparar su estabilidad con la de los nanocompuestos preparados.

En la figura 5.10 se muestra el porcentaje de pérdida de masa de la nanoarcilla en función de la temperatura cuando se somete a calentamiento dinámico a velocidad de 10 °C/min. A medida que aumenta la temperatura se va produciendo una pérdida de masa que es más pronunciada a partir de 250 °C. El porcentaje de residuo final es de aproximadamente el 67%, lo que indica que se ha perdido un 33% de la masa inicial de arcilla.

A temperaturas inferiores a 200°C se observa una pequeña pérdida de masa, la cual se asocia a la eliminación de agua residual [Xie *et al.*, 2001] o de una pequeña fracción de modificador orgánico. La degradación del modificador orgánico de la nanocarga tiene lugar en dos etapas

en el rango de temperatura entre 200 y 445°C. La primera etapa se identifica con el hombro que muestra la curva de pérdida de peso en torno a 300°C. En este proceso tiene lugar la descomposición de los iones octadecilamina débilmente ligados a la superficie de la montmorillonita, esto es, iones adsorbidos en los grupos hidroxilo en los bordes de las láminas de arcilla [Bellucci *et al.* 2007; Boukerrou *et al.*, 2007]. Los iones octadecilamina intercalados en las galerías muestran una mayor estabilidad térmica y su degradación tiene lugar a temperaturas en torno a 375 °C.

La deshidroxilación de las capas de montmorillonita tiene lugar en el rango de temperaturas entre 450 y 675 °C. A temperaturas más altas, la pérdida de peso se asocia a la eliminación de residuos carbonosos [Xie *et al.*, 2001].

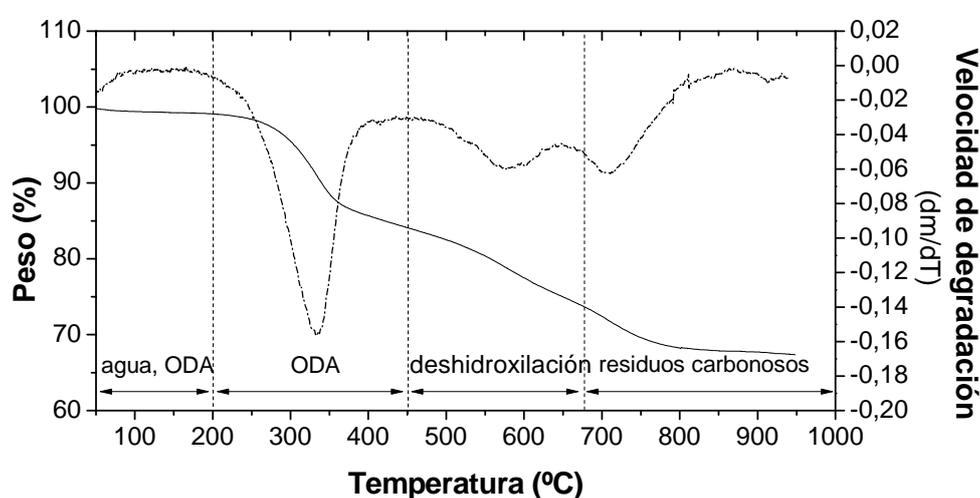


Figura 5.10 Curva termogravimétrica (línea continua) y curva termogravimétrica derivada (línea discontinua) de la arcilla Nanomer I.30E®.

En la figura 5.11 se representan las curvas de pérdida de masa y su derivada para el SBR sin carga y para los nanocompuestos formulados. Como se puede apreciar en la gráfica, la estabilidad térmica de los nanocompuestos es mayor que la del SBR puro y el proceso de degradación se produce en un rango más amplio de temperatura.

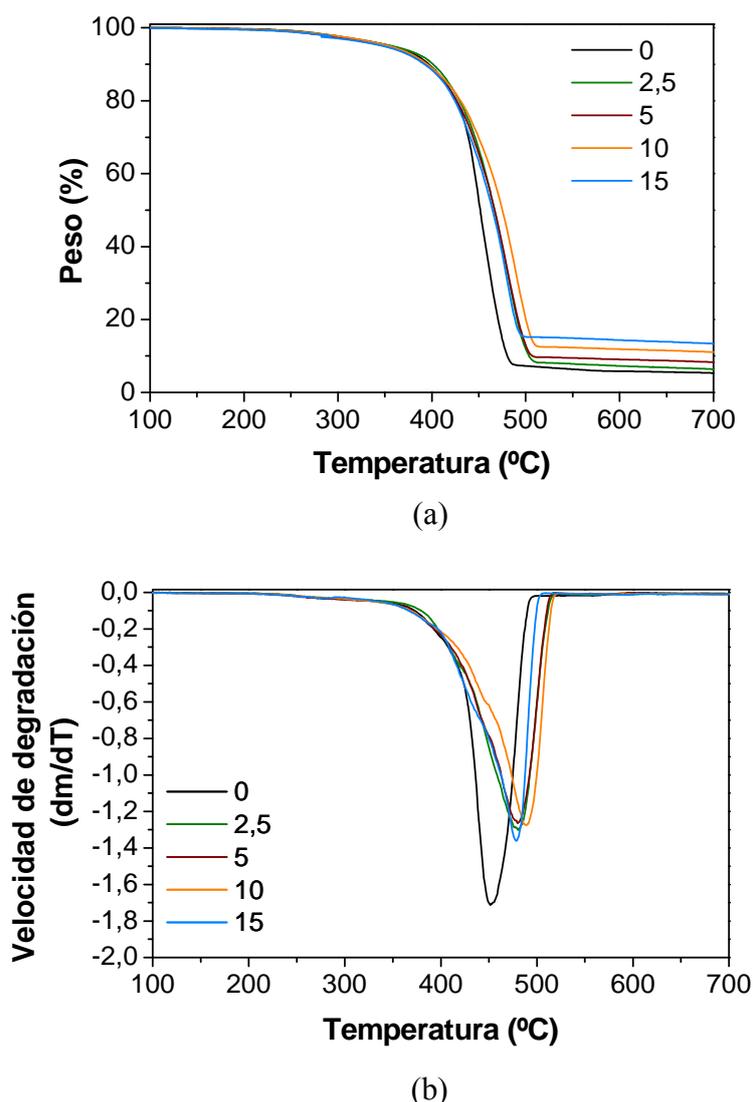


Figura 5.11 (a) Curva termogravimétrica y (b) curva termogravimétrica derivada del SBR y de los nanocompuestos formulados.

La tabla 5.5 muestra la temperatura de inicio de descomposición (onset), T_0 , la temperatura a la que tiene lugar la pérdida del 50% de la masa (T_{50}), la temperatura a la que la velocidad de degradación es máxima (T_{max}) y el porcentaje de residuo obtenido para el SBR puro y para los nanocompuestos formulados.

La adición de la nanoarcilla retrasa la degradación del caucho SBR. La estabilidad térmica de los nanocompuestos tiende a aumentar con la proporción de nanoarcilla hasta un valor óptimo de carga a partir del cual las temperaturas T_{50} y T_{max} y el onset de degradación disminuyen. La máxima estabilidad térmica se observa en la formulación con 10 phr de relleno, cuya temperatura de degradación máxima (T_{max}) es 33°C mayor que la del SBR puro. Cabe resaltar

que la adición de una cantidad tan baja de nanoarcilla como 2,5 phr supone un aumento en la temperatura T_{\max} de 26 °C y en la temperatura T_{50} de 12°C con respecto al SBR sin carga, tal y como se muestra en la tabla 5.4. El residuo en la muestra de SBR puro es del 5%, correspondiente al óxido de zinc. En los nanocompuestos, el residuo final procede del óxido de zinc y de la fracción inorgánica de la nanoarcilla, y como cabe esperar, aumenta con la proporción de carga en el composite.

Nanoarcilla (phr)	T_0 (°C)	T_{50} (°C)	T_{\max} (°C)	Residuo a 700 °C(%)
0	426,5	458,1	459,3	5,1
2,5	430,1	470,3	485,9	6,0
5	430,6	473,7	487,0	7,9
10	436,9	480,3	492,5	10,6
15	433,1	470,3	484,8	12,9

Tabla 5.5 Temperaturas de degradación y residuo del SBR y de los nanocompuestos estudiados obtenidos a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de argón.

La mejora en la estabilidad térmica observada en los nanocompuestos está relacionada con una dispersión uniforme de la nanoarcilla puesto que la presencia de nanopartículas entre las cadenas de caucho restringe la difusión de los productos de descomposición volátiles [Chen *et al.*, 2001].

Por otro lado, el modificador orgánico presente en la nanoarcilla puede descomponerse por medio de una reacción de eliminación de Hoffman [Xie *et al.*, 2001] y sus productos de descomposición podrían catalizar la degradación de la matriz polimérica. La reacción de Hoffman tiene lugar a temperaturas altas (a partir de 150 °C) en presencia de un anión básico, como el hidróxido, el cual extrae un átomo de hidrógeno en posición β de un carbono del amonio cuaternario originando una α -oleofina y una amina terciaria. Por otra parte, la arcilla por sí misma puede favorecer la descomposición de la matriz polimérica a través de posiciones catalíticas como los grupos Si-OH o grupos hidroxilo presentes en los bordes o de iones metálicos situados en las galerías [Qin *et al.*, 2004]. Estos dos últimos mecanismos podrían justificar el descenso de la estabilidad térmica observado en la formulación con 15 phr de nanoarcilla.

5.3 MODELIZACION TEÓRICA DEL MÓDULO ELÁSTICO

5.3.1 ANTECEDENTES

Una de las principales razones del creciente interés por el desarrollo de nanocompuestos polímero-arcilla es la mejora en el comportamiento mecánico con bajos contenidos de carga. El estudio de la variación de las propiedades mecánicas con la fracción volumétrica de arcilla permite predecir el comportamiento mecánico, y por tanto, diseñar formulaciones con mayor eficiencia en función de las propiedades requeridas.

Durante décadas se han desarrollado modelos teóricos para predecir las propiedades de los materiales compuestos a partir de las propiedades de los componentes puros y de la morfología de los compuestos. Todas estas teorías presuponen que cada componente del material compuesto actúa independientemente del otro.

En la literatura se recogen numerosos modelos teóricos para describir el comportamiento mecánico de los nanocompuestos polímero/organoarcilla. Sin embargo, la aplicación de estos modelos a los nanocompuestos elastoméricos está poco documentada. En este caso, el módulo de elasticidad es la propiedad más estudiada, logrando una buena concordancia entre los valores experimentales y los que predicen los modelos matemáticos [Heinrich *et al.*, 2002; Fornes y Paul, 2003; Wu *et al.*, 2004; Praveen *et al.*, 2009; Lowe *et al.*, 2011].

Los primeros modelos se basaron en la teoría hidrodinámica de Einstein, que relaciona la viscosidad de un fluido newtoniano viscoso con la fracción volumétrica ocupada por el relleno. Esta teoría es válida cuando el material de relleno es esférico, rígido y no existen interacciones entre las partículas de relleno.

Dado que el módulo está relacionado con la viscosidad, Guth y Gold desarrollaron un modelo basado en la teoría de Einstein, en la que introdujeron un término cuadrático para considerar la interacción entre las partículas de relleno. El modelo de Guth y Gold viene descrito por la expresión:

$$E_c = E_m(1 - 2,5\phi_f + 14,1\phi_f^2) \quad (5.1)$$

donde ϕ_f es la fracción volumétrica de relleno, y E_c y E_m son los módulos de Young del composite y de la matriz, respectivamente. Esta ecuación tan sólo es aplicable a elastómeros cargados con cantidades bajas de relleno esférico. Si la proporción de relleno es alta, el módulo aumenta mucho más rápido que el valor que predice el modelo. Este hecho se atribuye a la organización de las partículas de relleno formando una estructura secundaria

[Rezende *et al.*, 2010]. Para tener en cuenta este efecto y el que las partículas de relleno habitualmente no son esféricas Guth modificó la ecuación 5.1 e introdujo un factor de forma α :

$$E_c = E_m \left[1 + 0,67\alpha\phi_f + 1,62(\alpha\phi_f)^2 \right] \quad (5.2)$$

El parámetro α se define como el cociente entre la longitud y la anchura de las partículas de relleno, permitiendo así la aplicación del modelo en matrices cargadas con fibras. Dada la similitud entre la morfología de los rellenos tipo fibra y de los rellenos de tipo laminar, la ecuación de Guth se aplica con frecuencia a composites con relleno de tipo laminar.

Para rellenos anisotrópicos tales como láminas, uno de los modelos de uso más extendido es el modelo propuesto por Halpin-Tsai. La ecuación que describe este modelo es la siguiente:

$$E_c = E_m \left[\frac{1 + \zeta\eta\phi_f}{1 - \eta\phi_f} \right] \quad (5.3)$$

donde ζ depende de la relación de aspecto de la carga y η es un factor geométrico que viene dado por:

$$\eta = \frac{E_f / E_m - 1}{E_f / E_m + \zeta} \quad (5.4)$$

siendo E_f el módulo de las partículas de relleno. El modelo de Halpin-Tsai presupone una adhesión perfecta entre la carga y la matriz polimérica y una única orientación de las partículas. Para refuerzos de tipo laminar, con forma rectangular y perfectamente orientados, el factor ζ viene dado por $\zeta = 2(L/W)$, siendo L y W la longitud y el espesor de las láminas de relleno [Fornes y Paul, 2003]. Para la mayoría de los rellenos inorgánicos, incluyendo las arcillas, $E_f/E_m \approx 10^5$ y por tanto $\eta \approx 1$.

Este modelo ha sido utilizado para predecir el módulo en materiales compuestos y también para predecir la relación de aspecto de cargas dispersas en la matriz polimérica. Cuando la concentración de relleno es elevada, el modelo subestima los valores del módulo.

Nielsen y Lewis modificaron el modelo de Halpin-Tsai incorporando un factor ϕ para considerar la fracción volumétrica de máximo empaquetamiento de las partículas:

$$E_c = E_m \left[\frac{1 + \zeta\eta\phi_f}{1 - \phi\eta\phi_f} \right] \quad (5.5)$$

siendo $\phi = 1 + \phi_f [(1 - \phi_m)/\phi_m^2]$ y ϕ_m la fracción volumétrica de máximo empaquetamiento de las partículas. El parámetro ϕ_m es el cociente entre el volumen real de relleno y el volumen

aparente ocupado por el relleno. El volumen aparente está relacionado con la fracción de polímero próxima al relleno que está sometida a restricciones de movilidad. Esta fracción de polímero contribuye al refuerzo actuando como si el relleno tuviese un mayor volumen. Este factor es de gran importancia en los nanocompuestos polímero/arcilla debido a la elevada área superficial del relleno y a la fracción de polímero intercalada o atrapada entre las láminas de arcilla.

La mayoría de los modelos mecánicos asumen que en el compuesto sólo existen dos fases. Sin embargo, en un sistema en el que las partículas dispersas están en el rango de los nanómetros, la región de la interfase juega un papel importante en el valor del módulo. Ji y colaboradores (2002), basándose en el modelo bifásico de Takayanagi, propusieron un modelo de tres fases para calcular el módulo elástico considerando de forma separada la matriz polimérica, la carga y la zona de la interfase. Este modelo no asume ningún estado de orientación en los nanocompuestos, y por tanto, es válido para muestras en las que las láminas de arcilla están distribuidas al azar. El modelo viene dado por la siguiente ecuación:

$$\frac{E_c}{E_m} = \left[(1-\alpha) + \frac{\alpha-\beta}{(1-\alpha) + \alpha(k-1)/\ln k} + \frac{\beta}{(1-\alpha) + (\alpha-\beta)(k+1)/2 + (E_f/E_m)\beta} \right]^{-1} \quad (5.6)$$

donde E_i es el módulo de la interfase, k es el cociente entre E_i y E_m , y α y β vienen descritas por las siguientes expresiones:

$$\alpha = \sqrt{(2(\tau/t) + 1)\phi_f} \quad (5.7)$$

$$\beta = \sqrt{\phi_f} \quad (5.8)$$

siendo t el espesor de las partículas de carga dispersas y τ el espesor de la región interfase.

En el caso de compuestos convencionales, el tamaño de las partículas de carga es del orden de los micrómetros y el espesor de la interfase suele ser de pocos nanómetros. Debido a esto, la fracción volumétrica de la carga es mucho mayor que la fracción que corresponde a la interfase, por lo que la influencia de la interfase en el refuerzo es prácticamente despreciable. En este caso $\tau \rightarrow 0$, y por tanto $\alpha = \beta$, de forma que el modelo de Ji se reduce al modelo de 2 fases propuesto por Takayanagi [Hocine *et al.*, 2008]:

$$\frac{E_c}{E_m} = \left[(1-\beta) + \frac{\beta}{(1-\beta) + (E_f/E_m)\beta} \right]^{-1} \quad (5.9)$$

5.3.2 MODELIZACIÓN DEL MÓDULO ELÁSTICO EN NANOCOMPUESTOS SBR/NANOARCILLA

En el presente estudio se han utilizado los modelos anteriormente descritos para predecir el módulo elástico de los nanocompuestos SBR/nanoarcilla. Al aplicar estos modelos teóricos surgen varios problemas: la dificultad de estimar la fracción real de partículas en el polímero en el caso de que las partículas se encuentren total o parcialmente exfoliadas, la dificultad para estimar la relación de aspecto de las laminillas de arcilla y por último, el desconocimiento del módulo de las partículas de relleno.

La determinación de la relación de aspecto de las láminas de arcilla se llevó a cabo a través de dos procedimientos, la estimación manual mediante micrografías de TEM y la predicción de los valores de α a partir del modelo de Halpin-Tsai.

Para determinar la longitud y el espesor de las láminas de arcilla se midieron 130 láminas en las micrografías de TEM tomadas a distintas magnificaciones para los diferentes nanocompuestos. Las imágenes obtenidas mediante TEM presentan una gama de tonos grises diferenciables a simple vista. La mayoría de las láminas de arcilla observadas en las micrografías están dispersas en forma de tactoides compuestos por varias láminas apiladas, lo que dificulta estimar de forma precisa la relación de aspecto de las láminas de nanoarcilla. Cabe esperar que la relación de aspecto así estimada sea la de agregados formados por la agrupación de varias laminillas y conlleve un error importante. A través de este procedimiento, se obtuvo un valor promedio de $\alpha=17$.

Tal y como se comentó anteriormente, el modelo de Halpin-Tsai es frecuentemente utilizado para estimar la relación de aspecto de las láminas de arcilla dispersas en matrices poliméricas. Para ello se determina el valor de α para el cual el modelo ajusta mejor los datos experimentales. A diferencia de otros estudios en los que los datos experimentales se ajustan bien a una determinada relación de aspecto, en este trabajo los datos se ajustan a diferentes rectas dependiendo de la fracción volumétrica de arcilla. Según los ajustes obtenidos, el valor de α será 10 (para bajas proporciones de arcilla) o 13 (para proporciones elevadas de arcilla). Ambos valores de α son inferiores al determinado a través de las micrografías de TEM.

Por otro lado, para aplicar los modelos teóricos es necesario conocer el valor del módulo de las partículas de relleno. En este trabajo, el módulo de la arcilla se tomó de la bibliografía consultada, siendo su valor 170 GPa [Praveen *et al.*, 2009].

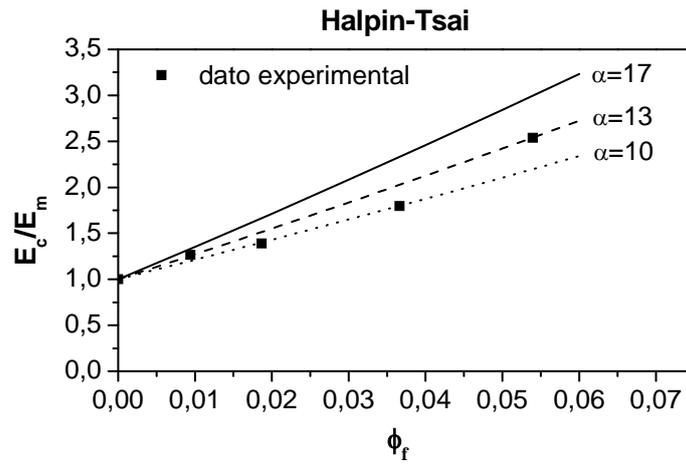
Capítulo 5

La fracción volumétrica inorgánica, Φ_f , se determinó a partir de la siguiente expresión [Ramorino *et al.*, 2009]:

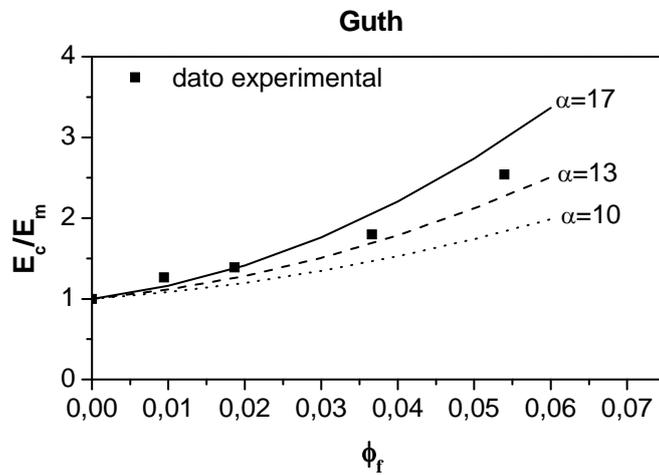
$$\phi_f = \frac{\frac{m_c}{\rho_c}}{\frac{m_c}{\rho_c} + \frac{m_{SBR}}{\rho_{SBR}}} \quad (5.10)$$

Donde m_c y m_{SBR} son la fracción en peso de arcilla y de caucho SBR, y ρ_c y ρ_{SBR} sus respectivas densidades. En el cálculo de la masa de arcilla se debe tener en cuenta que el contenido inorgánico es el 67% del peso (calculado experimentalmente mediante análisis termogravimétrico).

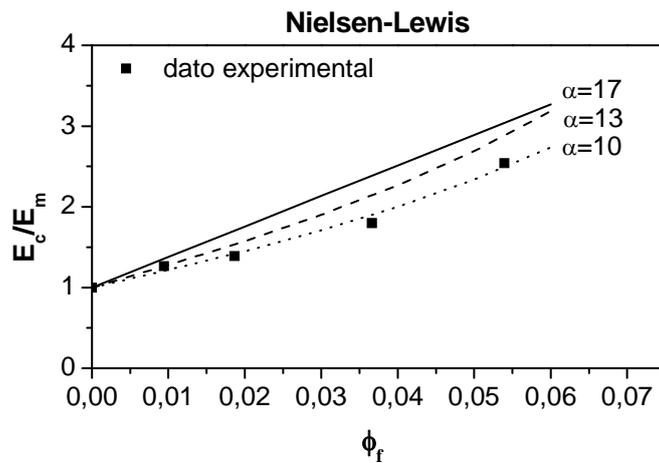
En la figura 5.12 se representan los valores del módulo elástico relativo (E_c/E_m) en función de la fracción volumétrica de arcilla. Los datos experimentales no siguen un aumento lineal con la proporción de arcilla. En la gráfica también se representan las curvas teóricas del módulo obtenidas con los modelos de Halpin-Tsai, Guth y Nielsen-Lewis para las diferentes relaciones de aspecto α . El modelo de Nielsen y Lewis requiere el ajuste de dos parámetros: Φ_f y α . Para el cálculo teórico de E_c/E_m se utilizó un valor de $\Phi_f = 0,15$, que es el valor para el que se obtiene el mejor ajuste de los datos experimentales al modelo teórico para las relaciones de aspecto analizadas ($\alpha=17$, $\alpha=13$ y $\alpha=10$).



(a)



(b)



(c)

Figura 5.12 Valores experimentales de E_c/E_m y valores teóricos estimados según los modelos de (a) Halpin-Tsai, (b) Guth y (c) Lewis-Nielsen.

Tal y como se comentó anteriormente, la estimación del factor de forma a partir de las micrografías TEM ($\alpha=17$) conlleva un error importante, y esta podría ser la causa de las desviaciones de los modelos teóricos. Cuando se utilizan los valores de α estimados mediante el modelo de Halpin-Tsai, el modelo de Guth logra una buena concordancia entre los valores experimentales y los teóricos para un valor de $\alpha=13$. Sin embargo, el modelo de Lewis-Nielsen sólo logra ajustar los datos experimentales cuando se considera un valor de $\alpha=10$ y un valor de $\phi_m=0,15$.

De la figura 5.12 se deduce que no es posible modelizar los datos experimentales considerando un valor único de relación de aspecto. Puesto que estos modelos tan sólo consideran la existencia de dos fases, cabe esperar que el modelo de 3 fases de Ji ajuste mejor los datos experimentales del módulo. Para aplicar el modelo de Ji es necesario conocer los valores de k y t/τ . Dado que k es el cociente entre el módulo de la interfase y el de la matriz, su valor oscilará entre E_m/E_m y E_f/E_m . Usualmente se fija un valor arbitrario de k y a partir de éste se determina el espesor de la interfase τ [Hocine *et al.*, 2008].

En este trabajo se han determinado diferentes pares de valores de los parámetros k y t/τ para los cuales los valores experimentales se ajustan a los valores teóricos predichos por el modelo de Ji. El valor de k oscila entre 1 y 90000, por lo que se han estimado los valores de t/τ en ese rango. La representación de los valores de t/τ frente a k muestra un rápido ascenso y a continuación tiende a estabilizarse hasta un valor constante (figura 5.13). Para aplicar el modelo de Ji se toma como valor para k el valor a partir del cual la curva se estabiliza, en nuestro caso $t/\tau=0,329$ y $k=350$.

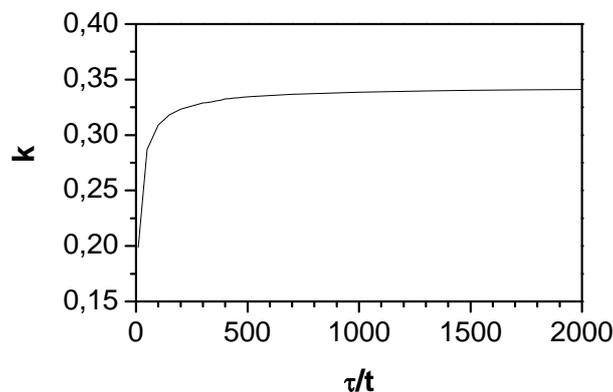


Figura 5.13 Estimación de los parámetros t/τ y k .

La predicción teórica del módulo elástico según el modelo de Ji se representa en la figura 5.14, donde se observa que los valores teóricos se ajustan bastante bien a los valores

experimentales. El modelo de Ji de tres fases converge en el modelo de 2 fases propuesto por Takayanagi cuando la contribución de la interfase es despreciable. Tal y como se observa en la figura 5.14, el modelo de Takayanagi no es capaz de predecir los valores del módulo, lo que confirma que la región interfacial juega un papel clave en las propiedades mecánicas.

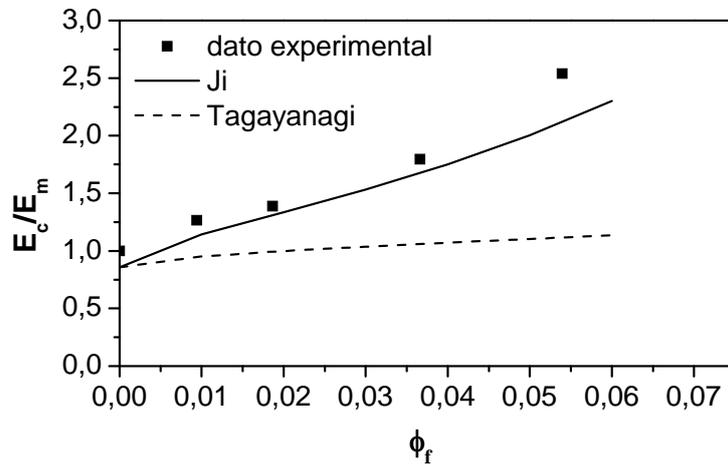


Figura 5.14 Valores experimentales de E_c/E_m y valores teóricos estimados según los modelos de Ji (3 fases) y Tagayanagi (2 fases).

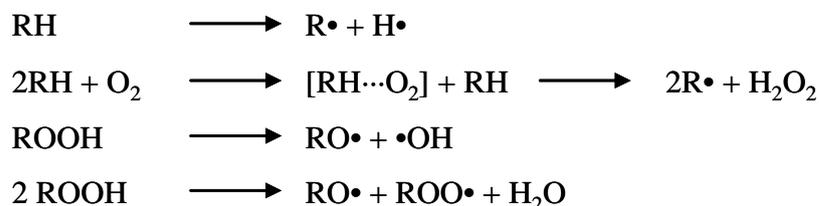
Capítulo 6

Estabilidad termooxidativa

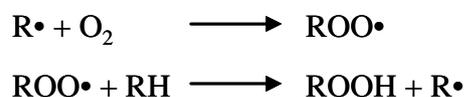
Los elastómeros que presentan un alto grado de insaturación en su cadena principal son especialmente susceptibles de sufrir degradación mediante la exposición a elevadas temperaturas (degradación térmica), oxígeno, ozono, luz ultravioleta, humedad y agentes químicos. Lo más frecuente es que se produzca una exposición combinada a varios de estos factores, tales como oxígeno y luz o calor y oxígeno, lo que produce un mayor deterioro del material. En general, el envejecimiento del caucho tiene como consecuencia un cambio brusco en su aspecto físico o en sus propiedades, como la aparición de grietas o una disminución del esfuerzo a la rotura cuando se compara con el material sin envejecer. Estos cambios pueden afectar negativamente a su fiabilidad y a las prestaciones a largo plazo, limitando así su tiempo de vida útil. Por tanto, los efectos del envejecimiento deben ser considerados a la hora de planificar el uso de un material, así como en la evaluación de los costes y la calidad.

Cuando el caucho está expuesto a un ambiente oxidante se producen numerosas reacciones químicas de diversa naturaleza, por lo que los mecanismos de reacción propuestos entrañan una gran complejidad. Generalmente, la degradación del material tiene lugar por vía radicalaria según el mecanismo propuesto en el siguiente esquema:

Iniciación:



Propagación:



Terminación:

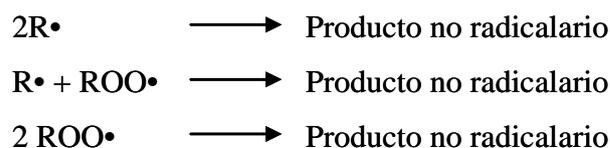


Figura 6.1 Mecanismo general de la degradación termooxidativa de los polímeros [Hong, 2004].

La degradación se inicia con cualquier forma de energía (térmica, física, química o electromagnética) y permite la rotura de los enlaces carbono-hidrógeno y carbono-carbono por toda la cadena para formar radicales ($R\bullet$). Estos radicales son inestables y reaccionan fácilmente con el oxígeno de la atmósfera formando radicales peróxido ($ROO\bullet$), los cuales pueden sustraer un hidrógeno de otra molécula de polímero generando un hidroperóxido ($ROOH$) y un macrorradical ($R\bullet$) que propaga el ciclo. El proceso se acelera (autocatálisis) cuando el radical hidroperóxido se descompone en radicales alcoxilo ($RO\bullet$) e hidroxilo ($\bullet OH$).

De forma general, durante el envejecimiento tienen lugar dos tipos de fenómenos: la escisión de la cadena principal y la formación de nuevos entrecruzamientos (post-curado). La extensión de ambos procesos está relacionada con el tipo de elastómero y la formulación del vulcanizado, la temperatura de exposición y la concentración de oxígeno [Carli *et al.*, 2012]. Tras el envejecimiento, el material elastomérico se vuelve más blando o más duro según el tipo de reacción predominante. La escisión de la cadena principal conlleva la formación de cadenas de polímero más cortas causando un deterioro en las propiedades mecánicas en comparación con el material sin envejecer. Por otro lado, la formación de entrecruzamientos restringe la movilidad de las cadenas al disminuir la masa molecular de la cadena entre los puntos de entrecruzamiento. De ahí que la escisión de la cadena conlleva un descenso en la viscosidad mientras que la formación de nuevos entrecruzamientos vuelve al material más rígido. La combinación de ambos fenómenos puede dar lugar a la formación de microgrietas [Carli *et al.*, 2012].

Para estudiar la estabilidad termooxidativa de los vulcanizados de caucho SBR se realizaron ensayos de envejecimiento acelerado en estufa con convección forzada. En primer lugar se evaluó la influencia de la arcilla en el comportamiento frente al envejecimiento del caucho, y a continuación, se estudió el efecto de la incorporación de un antioxidante en la formulación de los vulcanizados. En el estudio presentado hasta el momento, las formulaciones utilizadas no contenían ningún sistema estabilizador. Sin embargo, lo habitual es incorporar un antioxidante en la formulación de los elastómeros con el fin de evitar la oxidación del material durante el almacenamiento y durante su vida útil.

Ambos estudios se llevaron a cabo a temperatura constante y variando el tiempo de exposición. Las condiciones de ensayo se fijaron según las recomendaciones de la norma ISO 23529:2004, que especifica las condiciones de ensayo en aquellos casos en los que se

requieren temperaturas superiores a la temperatura normal. Entre las temperaturas propuestas en la norma se seleccionó la temperatura de 70°C en base a ensayos previos. En estos ensayos, realizados a una temperatura de 85°C, el material experimentó un deterioro importante, de tal forma que no fue posible la determinación de algunas propiedades físicas de interés como el M100. Por otro lado, debe tenerse en cuenta que cuanto más se extremen las condiciones adversas, peor será la correlación entre el resultado del ensayo y el comportamiento previsible en servicio.

6.1 INFLUENCIA DE LA PRESENCIA DE NANOARCILLA

El caucho SBR presenta un elevado número de insaturaciones en su cadena carbonada, lo que favorece la oxidación de la matriz polimérica limitando su uso en condiciones termooxidativas y su periodo de vida útil. La inclusión de algún material de barrera, como los silicatos laminares, podría ralentizar el proceso de envejecimiento a través del control de la difusión desde la superficie hacia el interior de los productos formados en el envejecimiento [Kader *et al.*, 2006].

En la primera fase del estudio se analizó la influencia de la presencia de nanoarcilla en el comportamiento frente al envejecimiento del SBR a través del análisis de las muestras vulcanizadas cuya formulación se especificó en la tabla 2.3 (muestras 1 a 5). Las muestras fueron envejecidas en estufa a 70°C durante 3 y 7 días. El efecto del envejecimiento termooxidativo fue evaluado a través del análisis de las propiedades mecánicas a tracción y de la dureza. También se evaluó el grado de entrecruzamiento de las muestras envejecidas.

6.1.1 PROPIEDADES MECÁNICAS

Existen numerosos métodos para evaluar la estabilidad de los elastómeros sometidos a ensayos de envejecimiento acelerado, entre los que destacan los ensayos de tracción. En concreto, los parámetros de deformación a rotura y esfuerzo a la rotura son los más utilizados al ser considerados los más directamente relacionados con la retención de las propiedades mecánicas [Díez *et al.*, 2010]. Ambos parámetros, junto con el módulo al 100% de deformación (M100) se presentan en las figuras 6.2-6.4. Para facilitar la interpretación de los resultados, la propiedad estudiada se expresó como valor relativo (propiedad envejecida/propiedad sin envejecer).

Los resultados de los análisis muestran que el envejecimiento acelerado provocó una disminución en la deformación a la rotura e, independientemente de la dosis de nanoarcilla, el deterioro del material fue mayor a medida que aumentó el tiempo de envejecimiento. En cuanto a la influencia de la nanoarcilla, la adición de 2,5 phr apenas afectó al comportamiento de la goma frente al envejecimiento en comparación con la muestra sin arcilla. Por el contrario, en las muestras que contienen 5, 10 y 15 phr de nanoarcilla el deterioro de la goma fue más evidente.

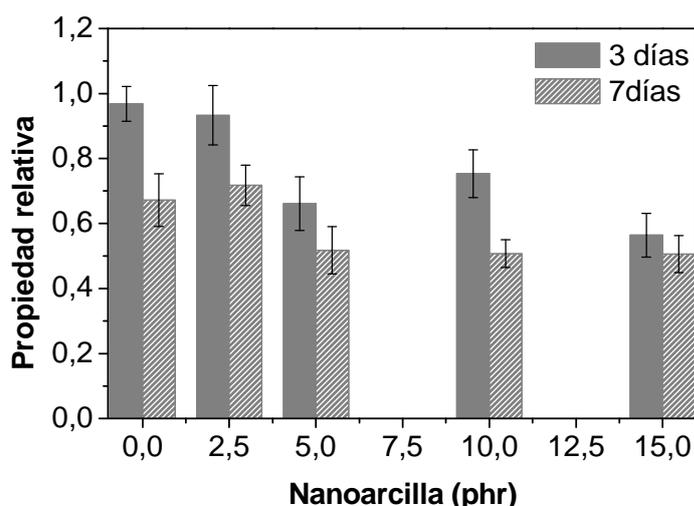


Figura 6.2 Deformación a la rotura, expresada como retención de propiedad, de las formulaciones estudiadas tras el envejecimiento en estufa durante 3 y 7 días a 70°C.

El esfuerzo a la rotura es otro de los indicadores utilizados en este trabajo para determinar la resistencia frente al envejecimiento térmico. Hemos observado que el envejecimiento de la goma provocó un descenso en los valores del esfuerzo a la rotura, aunque no se observó una tendencia con el tiempo de ensayo (figura 6.3). La presencia de arcilla tiende a contribuir a la retención de la propiedad hasta una dosis máxima de 10 phr. En los vulcanizados con 15 phr de arcilla se observó un ligero descenso en el valor de la propiedad.

Por último, el módulo al 100% de deformación apenas experimentó cambios tras el envejecimiento en la muestra sin arcilla, mientras que en las muestras con relleno esta propiedad aumentó su valor (figura 6.4). Además, al aumentar el tiempo de envejecimiento se observó un incremento en el valor de M100.

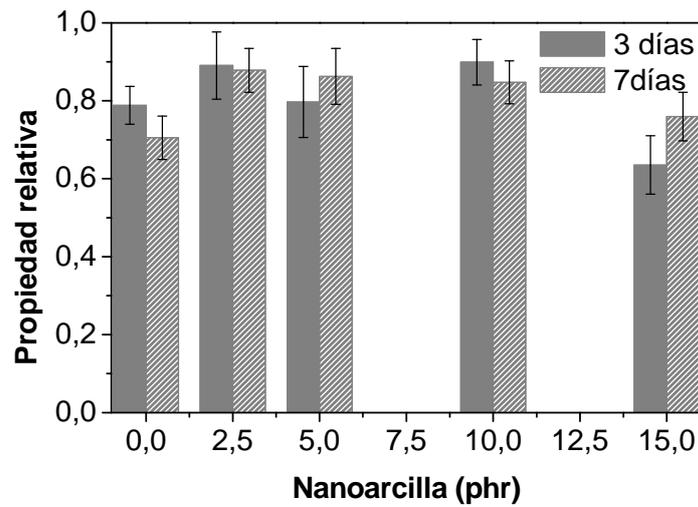


Figura 6.3 Esfuerzo a la rotura, expresado como retención de propiedad, de las formulaciones estudiadas tras el envejecimiento en estufa durante 3 y 7 días a 70°C.

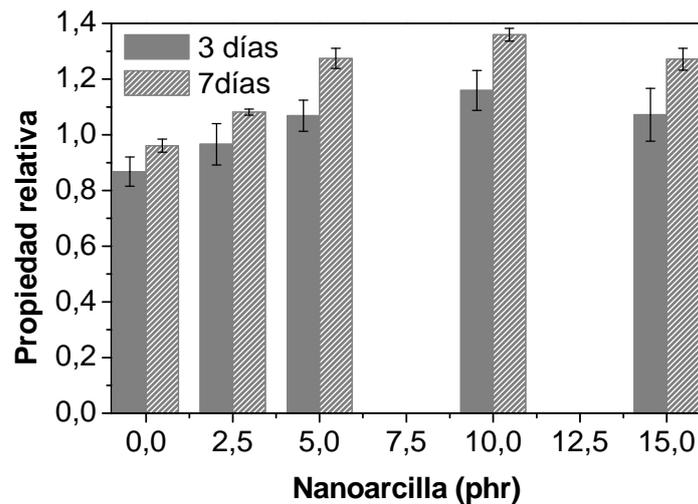


Figura 6.4 M100, expresado como retención de propiedad, de las formulaciones estudiadas tras el envejecimiento en estufa durante 3 y 7 días a 70°C.

Como se ha indicado previamente, durante el envejecimiento acelerado a temperaturas elevadas tienen lugar simultáneamente la degradación de la estructura del polímero y la formación de enlaces de distinta naturaleza. Cabe esperar que la degradación de la cadena principal disminuya el esfuerzo a la rotura, mientras que la formación de nuevos entrecruzamientos aumente su valor. Sin embargo, existe un valor crítico de entrecruzamiento por encima del cual el esfuerzo a la rotura experimenta un nuevo descenso, esta vez ocasionado por la rigidez de la cadena [Kader *et al.*, 2006]. Estos

factores actúan conjuntamente, por lo que el comportamiento del esfuerzo a la rotura frente a la termooxidación es difícil de predecir.

Los resultados obtenidos para la disminución de la deformación a la rotura y el incremento en el valor del módulo M100% pueden ser atribuidos a la formación de nuevos entrecruzamientos, lo que aumenta la rigidez de la cadena y disminuye la longitud entre los puntos de entrecruzamiento.

La dureza es otra de las propiedades frecuentemente utilizadas para evaluar el comportamiento del caucho frente a la oxidación. En la figura 6.5 se muestran los resultados obtenidos para los diferentes composites, expresados como variación de propiedad con respecto al material no envejecido (dureza muestra envejecida - dureza muestra sin envejecer) [Norma ISO 188:2007]. Como cabía esperar, la dureza del material aumentó con el tiempo de envejecimiento, lo que se atribuye a la formación de nuevos entrecruzamientos y a la formación de una capa superficial más oxidada [Mostafa *et al.*, 2009b].

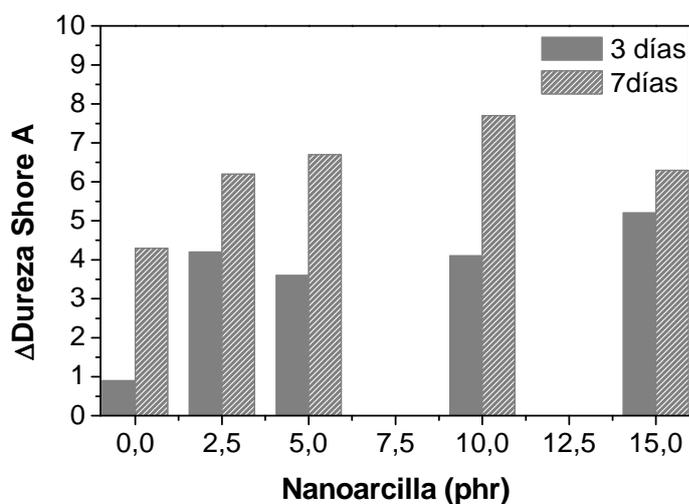


Figura 6.5 Dureza Shore A, expresada como la diferencia entre los valores de dureza de la muestra envejecida y la muestra sin envejecer, de las formulaciones estudiadas tras el envejecimiento en estufa durante 3 y 7 días a 70°C.

6.1.2 DENSIDAD DE ENTRECruzAMIENTO

Como se ha indicado anteriormente, durante el proceso de envejecimiento puede tener lugar un efecto de post-curado que provoca un incremento en la densidad de entrecruzamiento. Este efecto de post-curado justificaría la disminución de la elasticidad

del caucho cuando éste se somete a temperaturas elevadas en un ambiente oxidante, así como el incremento observado en el módulo y la dureza. Con la finalidad de confirmar este efecto, se determinó la densidad de entrecruzamiento de las muestras envejecidas a través de ensayos de hinchamiento en tolueno.

Los resultados obtenidos confirmaron el aumento en la densidad de entrecruzamiento, que mostró los valores máximos para las muestras envejecidas durante 7 días. Durante el envejecimiento tiene lugar la liberación de los agentes de curado adsorbidos en la superficie de la nanoarcilla, y esto promueve la formación de nuevos entrecruzamientos [Choi y Kim, 2007].

El incremento de la densidad de entrecruzamiento con el envejecimiento justificaría las propiedades mecánicas de las muestras envejecidas. Sin embargo, no se observó una correlación entre la densidad de entrecruzamiento y las propiedades mecánicas debido a que simultáneamente a la formación de entrecruzamientos tienen lugar otras reacciones como la destrucción parcial de la cadena de polímero.

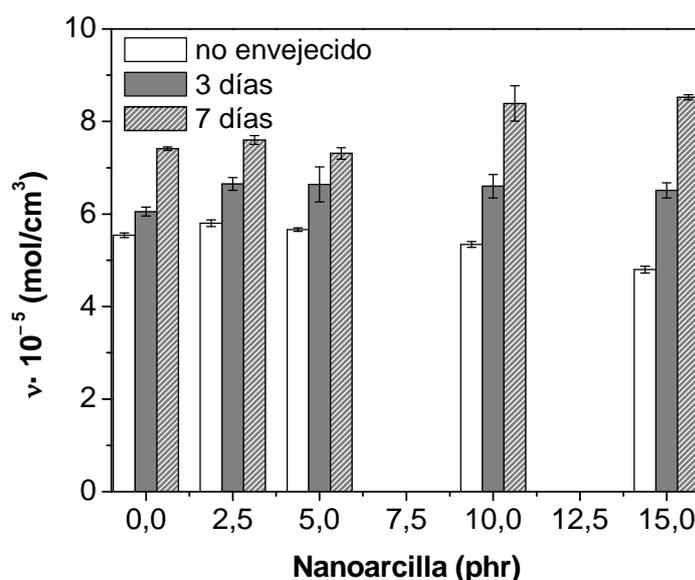


Figura 6.6 Densidad de entrecruzamiento (v) de las formulaciones estudiadas tras el envejecimiento en estufa durante 3 y 7 días a 70°C.

6.2 EFECTO DE LA ADICIÓN DE ANTIOXIDANTE

Como se ha comentado anteriormente, los materiales poliméricos suelen llevar incorporado un antioxidante con el fin de evitar la oxidación del material durante el procesado, el almacenamiento o durante su servicio. Esta circunstancia se da

especialmente en el caso del SBR debido a la existencia de dobles enlaces en su estructura, susceptibles de ser atacados por el oxígeno ambiental.

Los antioxidantes actúan sobre los productos de degradación del polímero y según su modo de actuación se dividen en dos categorías [Hong S.W., 2004]: primarios (aminas y fenoles impedidos) y secundarios. Los antioxidantes primarios actúan como terminadores de cadena mientras que los secundarios son agentes de descomposición de hidroperóxido. La reactividad de cada tipo está condicionada por su estructura química, la capacidad de migración hacia la superficie del caucho vulcanizado y su volatilidad.

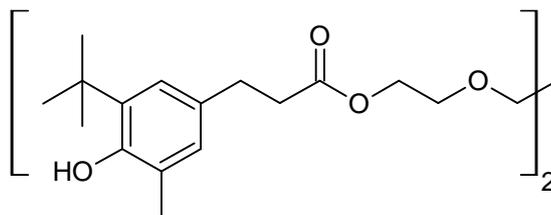
Los antioxidantes amínicos y fenólicos finalizan y destruyen los radicales que se propagan por toda la cadena antes de que puedan reaccionar con el polímero. Estos antioxidantes contienen átomos de hidrógeno muy activos que pueden ser donados a la cadena de propagación de los radicales peróxido, alcoxilo e hidroxilo. En general, los antioxidantes basados en aminas aromáticas impedidas son más efectivos que los basados en fenoles impedidos, pero tienen el inconveniente de que se oxidan a productos que son más manchadizos.

Los agentes de descomposición de hidroperóxidos descomponen la cadena inicial de hidroperóxido en productos no radicales. Este tipo de antioxidantes incluye los fosfitos, los ditiófosfatos, los mercaptobenzotiazoles, y los dialquilditiocarbamatos de cinc y níquel.

La actividad del antioxidante se puede ver limitada por factores químicos, como la pérdida de la acción antioxidante asociada a los grupos funcionales presentes en la molécula o, más frecuentemente, por factores físicos como la migración. Las pérdidas físicas dependen de la volatilización y de la solubilidad del antioxidante, y pueden ser compensadas en parte con la adición de un exceso de antioxidante en la formulación. Sin embargo, esta aproximación tiene la desventaja de que se trata de materiales relativamente caros [Bergenudd *et al.* 2002]. Además, el límite de solubilidad del antioxidante y la eflorescencia pueden limitar su actividad cuando se adicionan dosis altas [Ferradino, 2005].

En este trabajo se evaluó el efecto de la adición de un antioxidante de tipo fenólico, el Irganox® 245, a dos de los composites anteriormente estudiados: el material sin arcilla y el que contiene 5 phr de arcilla.

El Irganox® 245 es un compuesto fenólico impedido estéricamente, de fórmula empírica $C_{34}H_{50}O_8$ y con la siguiente estructura:



Este antioxidante es efectivo en polímeros de estireno y su elección se basó en estudios previos en los que se comparó su eficiencia con otro antioxidante fenólico, el Vulkanox BHT de Lanxess. En dicho estudio se compararon las propiedades mecánicas de muestras vulcanizadas de SBR sometidas a un envejecimiento termooxidativo durante 7 días. En las muestras que contenían Irganox® 245 se observó una elevada retención de la propiedad. Por el contrario, las muestras con Vulkanox BHT mostraron un importante grado de deterioro, por lo que se descartó la utilización de este antioxidante.

El antioxidante comercial fue caracterizado mediante análisis termogravimétrico en atmósfera de oxígeno a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. El termograma obtenido se muestra en la figura 6.7. La degradación tiene lugar en dos etapas bien diferenciadas comenzando a temperaturas superiores a 275 °C.

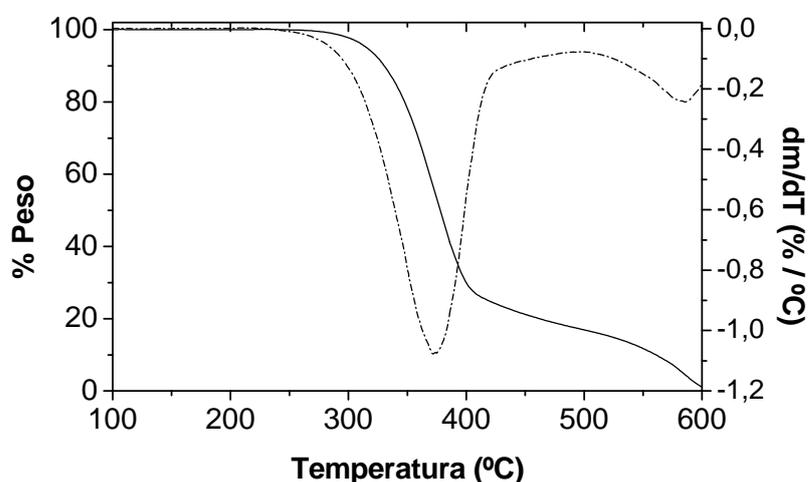


Figura 6.7 Termograma del Irganox® 245 en atmósfera oxidante.

Para estudiar el efecto del Irganox® 245 sobre las propiedades físicas de los vulcanizados se evaluó el comportamiento a tracción y dinamomecánico de una serie de muestras de SBR con diferente contenido en antioxidante envejecidas durante 7, 14 y 28 días a 70°C.

Esta temperatura se ajusta a la del rango de trabajo de este tipo de gomas y a ella el antioxidante es estable.

Con el fin de interpretar las propiedades obtenidas, la superficie de las muestras fue analizada mediante FTIR-ATR y SEM.

6.2.1 PARÁMETROS DE CURADO

La incorporación de nuevos ingredientes a una formulación de caucho puede modificar su comportamiento de curado. Debido a que los parámetros de curado son de gran importancia desde el punto de vista del procesado, es necesario evaluar la influencia del antioxidante en el comportamiento reométrico del material.

Los parámetros de curado, recopilados en la tabla 6.1, muestran que la adición de antioxidante tiene un efecto marginal en las propiedades reométricas. Los valores del torque máximo y mínimo, el tiempo de *scorch* y el tiempo óptimo de vulcanización (t_{97}) fueron muy próximos para todas las mezclas con antioxidante estudiadas y no presentaron diferencias con la muestra sin antioxidante. Los resultados obtenidos sugieren que el antioxidante no participa en la reacción de vulcanización, por lo que no altera los parámetros reométricos.

	Irganox (phr)	ML (dN·m)	MH (dN·m)	ts ₂ (min)	t ₉₇ (min)
SBR sin arcilla	0	0,54 ± 0,02	8,53 ± 0,42	5,3 ± 0,2	67,3 ± 6,2
	0,5	0,60 ± 0,02	8,92 ± 0,01	5,1 ± 0,4	66,3 ± 1,0
	1	0,65 ± 0,01	8,94 ± 0,22	5,5 ± 0,2	65,0 ± 5,2
	2	0,59 ± 0,01	8,64 ± 0,09	5,7 ± 1,0	69,7 ± 0,3
SBR con 5 phr de arcilla	0	0,69 ± 0,02	9,77 ± 0,21	6,6 ± 0,1	52,7 ± 2,0
	0,5	0,71 ± 0,01	9,73 ± 0,83	6,9 ± 1,4	52,9 ± 7,6
	1	0,69 ± 0,01	9,71 ± 0,35	6,9 ± 0,5	49,3 ± 2,9
	2	0,65 ± 0,01	9,95 ± 0,93	6,6 ± 1,0	51,2 ± 8,7

Tabla 6.1 Características reométricas del SBR puro y de los composites de SBR conteniendo diferentes dosis de antioxidante.

6.2.2 PROPIEDADES MECÁNICAS

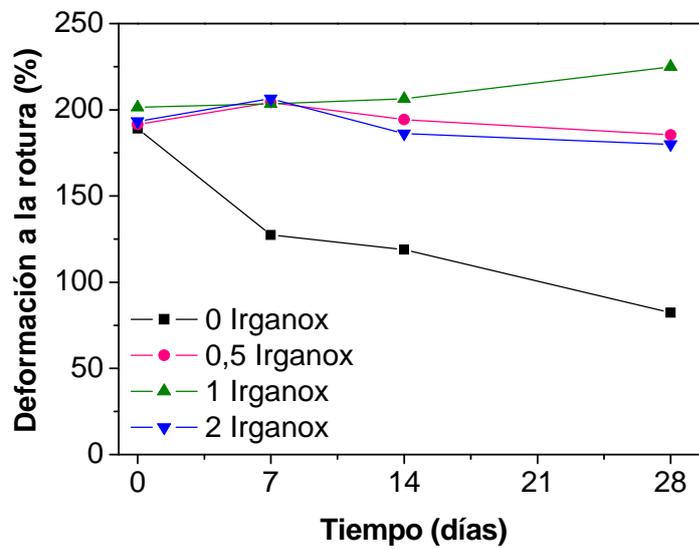
En las figuras 6.8 a 6.10 se representan algunas propiedades mecánicas del caucho tras someter el material a diferentes periodos de envejecimiento.

La adición de antioxidante aumentó la estabilidad termooxidativa del caucho, como refleja la medida de la deformación a la rotura.

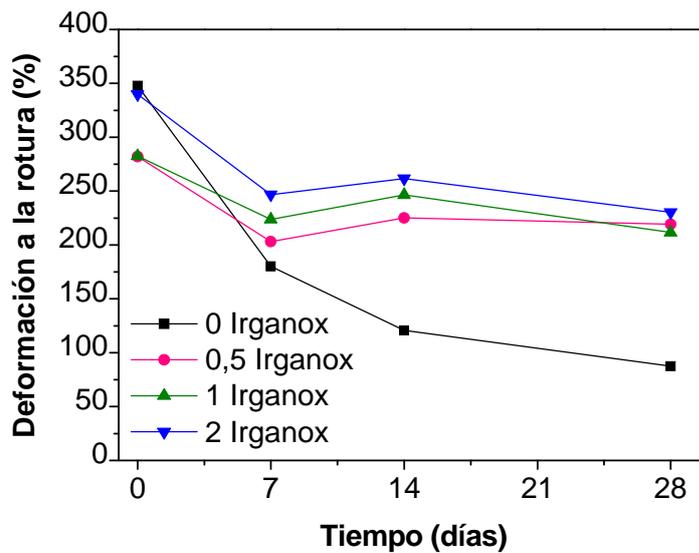
En presencia de antioxidante, la deformación a la rotura de las muestras sin arcilla apenas se modificó para los diferentes tiempos de envejecimiento (figura 6.8). En cambio, en las muestras sin antioxidante se registró un descenso importante de la propiedad con el tiempo de envejecimiento, llegando al 57% para las muestras envejecidas durante 28 días-

En la muestras con arcilla y en ausencia de antioxidante, la deformación a la rotura experimentó un descenso más brusco que en la muestra sin arcilla. Para las muestras envejecidas durante 14 y 28 días se observó un descenso en la propiedad del 65% y del 75%, respectivamente. La incorporación de antioxidante mejoró la estabilidad oxidativa del material, aunque las muestras envejecidas mostraron un valor de la propiedad ligeramente inferior a la del material sin envejecer.

El esfuerzo a la rotura en las muestras sin antioxidante disminuyó tras envejecer la muestra durante 7 días, mientras que para tiempos mayores de envejecimiento la propiedad aumentó de forma continuada (figura 6.9). Este comportamiento fue más acusado en las muestras sin arcilla. En presencia de antioxidante, las muestras sin arcilla mostraron un valor similar de la propiedad para los diferentes tiempos de envejecimiento, mientras que en las muestras con arcilla la evolución de la propiedad fue muy variable.

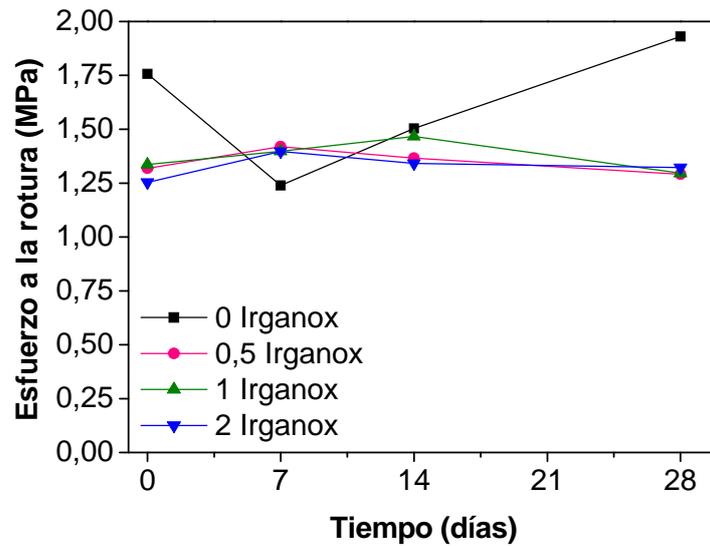


(a)

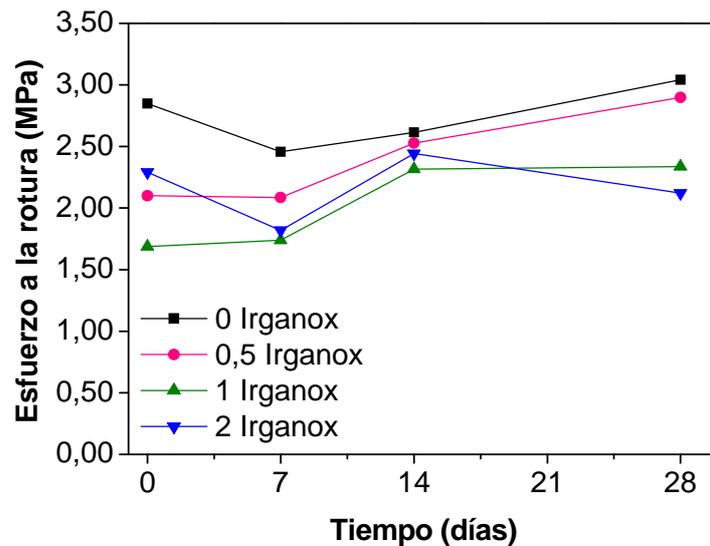


(b)

Figura 6.8 Deformación a la rotura en función del tiempo de envejecimiento para la formulación (a) sin arcilla y (b) con 5 phr de arcilla.



(a)

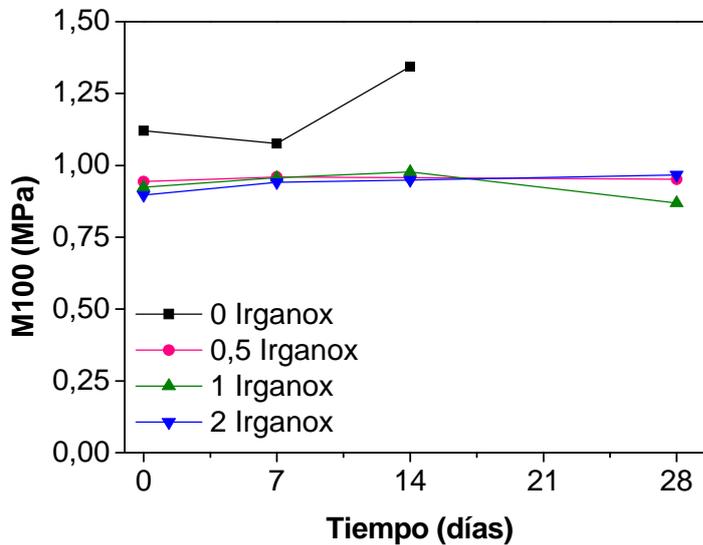


(b)

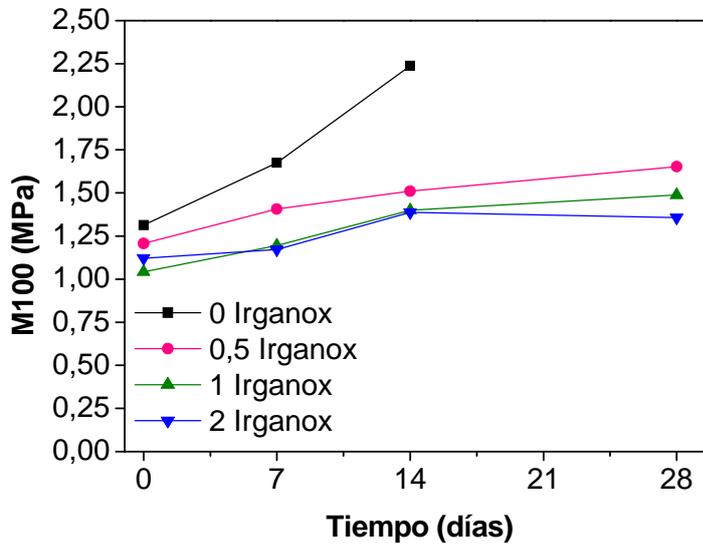
Figura 6.9 Esfuerzo a la rotura en función del tiempo de envejecimiento para la formulación (a) sin arcilla y (b) con 5 phr de arcilla.

En la muestra sin arcilla y sin antioxidante, los valores del M100 experimentaron un ligero descenso a los 7 días de envejecimiento, seguido de un brusco aumento a los 14 días de envejecimiento. En la muestra con arcilla y sin antioxidante, el valor del M100 aumentó de forma continua con el tiempo de envejecimiento. En ambos casos no fue posible la determinación del M100 en las muestras envejecidas durante 28 días.

En presencia de Irganox® 245, la muestra sin arcilla mostró valores de M100 muy parecidos para los diferentes tiempos de ensayo mientras que en la muestra con arcilla los valores tienden a aumentar ligeramente con el tiempo.



(a)



(b)

Figura 6.10 Variación del M100 con el tiempo de envejecimiento para la formulación (a) sin arcilla y (b) con 5 phr de arcilla.

De las figuras anteriores se deduce que la dosis de 0,5 phr de Irganox® 245 es suficiente para retener las propiedades mecánicas del SBR incluso a periodos largos de

envejecimiento, aunque en presencia de cantidades superiores (hasta 2 phr) no se observaron efectos negativos en las propiedades físicas. El Irganox® 245 posee grupos OH poco impedidos, lo que justifica su eficiencia a bajas concentraciones. Sin embargo, esta característica favorece la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de antioxidante, lo que a su vez limita su solubilidad en el polímero [Földes y Lohmeijer, 1999].

En general, la retención de propiedad fue mayor en las muestras sin arcilla que en las muestras con 5 phr de arcilla, lo que hace suponer que la arcilla interactúa con el antioxidante y disminuye su eficiencia. Morlat-Therias y colaboradores (2005) estudiaron la interacción entre una organomontmorillonita y el antioxidante Irganox 1010 en una matriz de polipropileno, y observaron que la presencia de arcilla inhibía la actividad del antioxidante. Estos autores proponen las siguientes hipótesis para justificar este antagonismo entre la arcilla y el antioxidante:

- El antioxidante podría intercalarse entre las láminas de arcilla o ser adsorbido en su superficie, disminuyendo así su actividad.
- El antioxidante, que presenta grupos polares, puede distribuirse de forma heterogénea en el nanocompuesto debido a que la arcilla posee carácter hidrofílico (incluso aunque se trate de arcillas organomodificadas presenta una cierta polaridad) y el polímero carácter hidrofóbico.
- El modificador orgánico presente en la organoarcilla puede degradarse generando productos que promueven la oxidación del polímero. Esta vía adicional de degradación supondría un consumo extra de antioxidante.

En la tabla 6.2 se presentan los resultados del ensayo de dureza de las muestras envejecidas, expresados como diferencia entre los valores de la muestra envejecida y el valor inicial sin envejecer. Como cabe esperar, la dureza de las muestras sin antioxidante tiende a aumentar con el tiempo de envejecimiento, siendo mayor el incremento en la muestra con arcilla que en la muestra sin arcilla. Cuando la formulación contiene antioxidante se observa una variación de la dureza con el tiempo de envejecimiento mucho menor.

Para las muestras sin arcilla no se observó una tendencia en los valores de la dureza con la dosis de Irganox ni con el tiempo de envejecimiento, mientras que en las muestras con arcilla los valores de la dureza aumentaron con el tiempo de envejecimiento.

Irganox® 245 (phr)	Sin arcilla			5 phr arcilla		
	7 Días	14 Días	28 Días	7 Días	14 Días	28 Días
0	4,3	4,2	9,9	6,7	4,7	11,3
0,5	1,1	3,7	-0,1	1,6	2,3	5,5
1	1,3	0,5	-1,9	-0,3	1,7	5,3
2	0,5	2,0	3,1	1,1	1,8	2,6

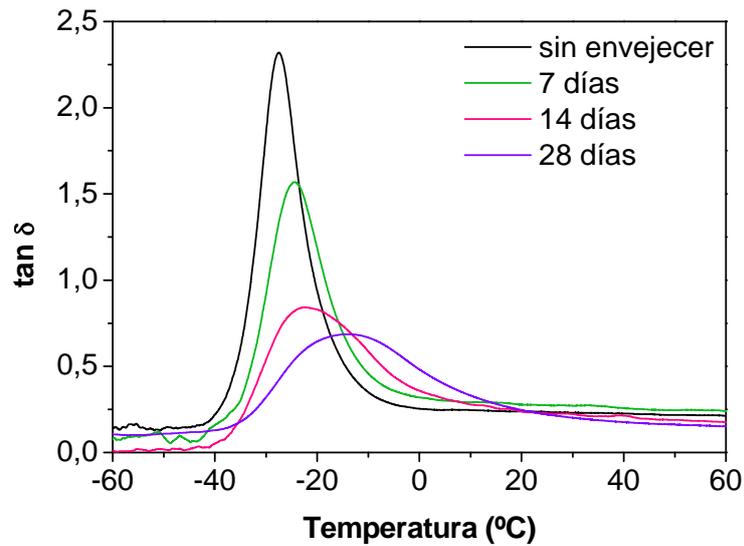
Tabla 6.2 Dureza Shore A, expresada como la diferencia entre los valores de dureza de la muestra envejecida y la muestra sin envejecer.

La incorporación de Irganox® 245 en la formulación del SBR mejoró la estabilidad del caucho ante el envejecimiento al mantener constantes las propiedades mecánicas de los composites con el paso del tiempo. Sin embargo, la adición de antioxidante también puede provocar un ligero descenso en las propiedades mecánicas de las muestras sin envejecer. Ratnam y colaboradores (2001) observaron un descenso en el esfuerzo a la rotura de muestras de PVC/caucho natural epoxidizado con antioxidante fenólico Irganox 1010 y lo atribuyeron a un efecto plastificante del antioxidante.

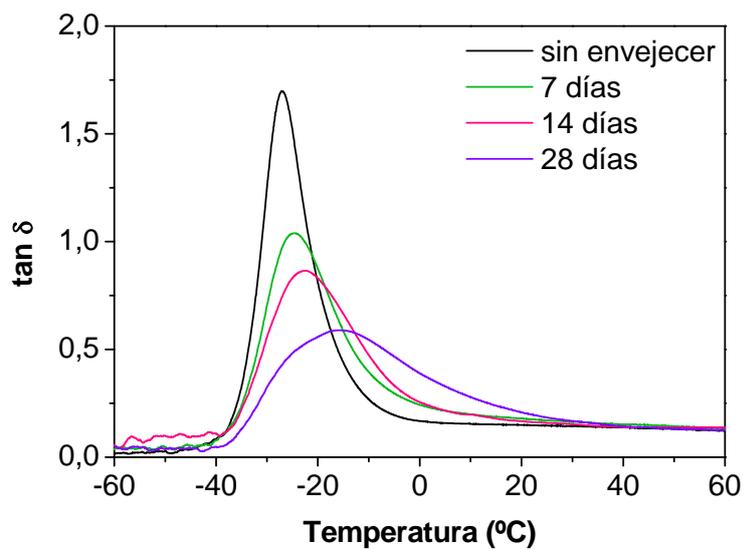
6.2.3 PROPIEDADES DINAMOMECAÑICAS

Las propiedades dinamomecánicas de los vulcanizados de SBR experimentan cambios importantes cuando se exponen a ambientes termooxidativos. Estos cambios están directamente relacionados con la modificación de los entrecruzamientos y la rotura de la cadena principal de polímero.

En las muestras sin antioxidante, la temperatura de transición vítrea (determinada a partir de la curva de $\tan \delta$) aumentó con el tiempo de envejecimiento. Así, en las muestras envejecidas 28 días, independientemente de su contenido en arcilla, se observó una variación en el valor de la Tg de más de 10°C (figura 6.11). También se observó que la intensidad del pico de $\tan \delta$ disminuyó con el tiempo de envejecimiento y la curva se hizo más ancha, lo que revela una mayor heterogeneidad en la cadena principal del polímero.



(a)

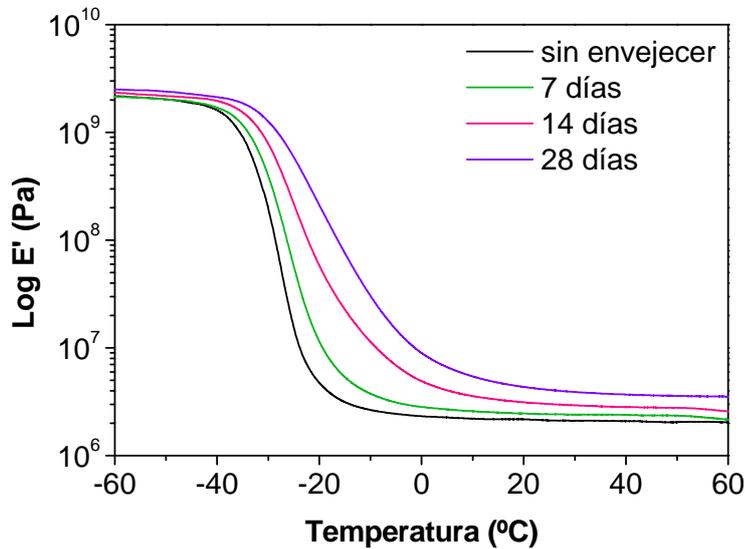


(b)

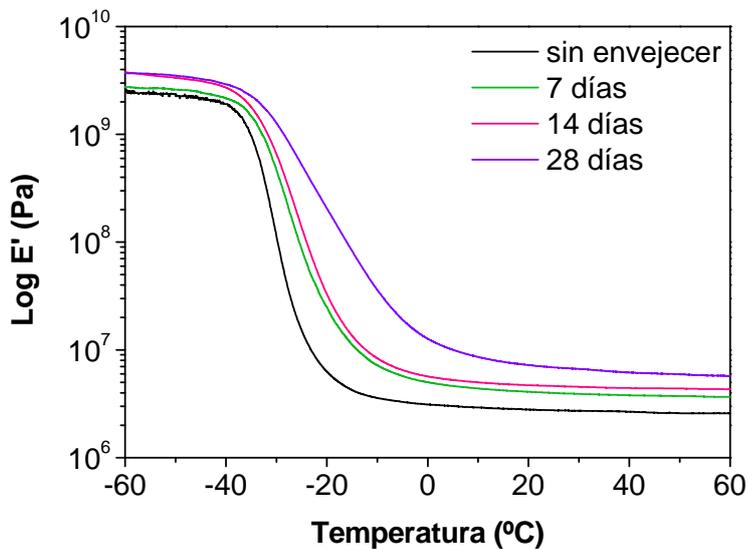
Figura 6.11 Evolución de la tangente de pérdidas con la temperatura para los vulcanizados de SBR sin antioxidante envejecidos durante diferentes periodos de tiempo (a: muestra sin arcilla; b: muestra con 5 phr de arcilla).

El módulo de almacenamiento en la región elastómerica (determinado a 25 °C) también aumentó con el tiempo de envejecimiento, siendo dicho incremento mayor en la muestra con arcilla (figura 6.12). Así, las muestras envejecidas durante 28 días presentaron un aumento del módulo superior al 100%. El módulo en la región vítrea (tomado a -60 °C)

mostró una tendencia similar, aunque el porcentaje de aumento fue inferior al registrado en la región elastomérica.



(a)



(b)

Figura 6.12 Evolución del módulo de almacenamiento con la temperatura para los vulcanizados de SBR sin antioxidante envejecidos durante diferentes periodos de tiempo (a: muestra sin arcilla; b: muestra con 5 phr de arcilla).

Estos resultados pueden ser atribuidos a un aumento en el grado de entrecruzamiento con el tiempo de envejecimiento. La formación de nuevos entrecruzamientos disminuye la

movilidad de las cadenas de polímero justificando el incremento observado en los valores del módulo de almacenamiento y de la Tg [Bhowmick y White, 2002; Carli *et al.*, 2012]. La adición de Irganox® 245 al SBR mejoró notablemente la retención de las propiedades dinámomecánicas de los compuestos estudiados, incluso tras la exposición del caucho a condiciones termooxidativas durante 28 días. Con independencia de si la muestra contiene o no arcilla, la temperatura de transición vítrea se mantuvo constante con el tiempo de envejecimiento, mostrando un valor similar en las muestras con diferente contenido en antioxidante (tabla 6.3). Tampoco se observaron cambios en la intensidad y en la anchura del pico de $\tan \delta$ con el tiempo de envejecimiento, en contraste con lo observado en las muestras sin antioxidante. A modo de ejemplo, se muestra la curva de $\tan \delta$ para el composite de SBR conteniendo 5 phr de arcilla y 0,5 phr de Irganox® 245 (figura 6.13).

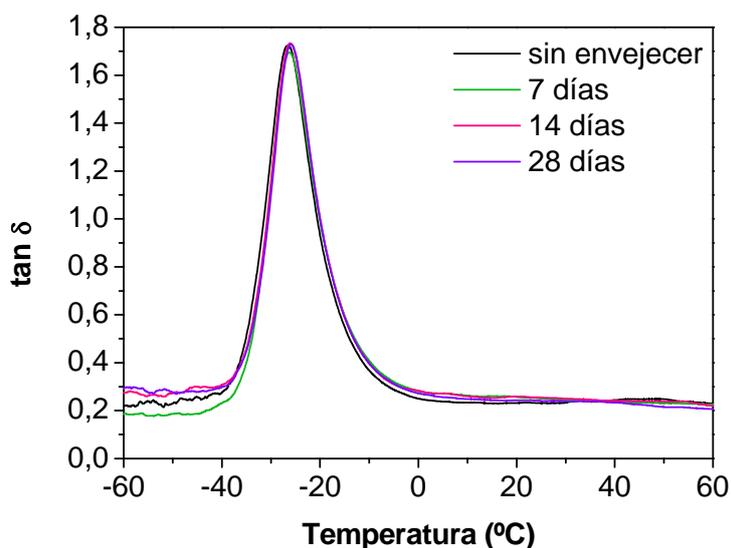


Figura 6.13 Evolución de la tangente de pérdidas con la temperatura para la muestra de SBR con 5 phr de nanoarcilla y 0,5 phr de Irganox® 245 envejecida durante diferentes periodos de tiempo.

En las muestras sin antioxidante, el módulo de almacenamiento experimentó un aumento muy importante con el tiempo de envejecimiento, especialmente en la región gomosa. La adición de antioxidante minimizó esta variación de los módulos con el tiempo de ensayo (tabla 6.3).

En las muestras de SBR sin arcilla, la incorporación de 0,5 phr de Irganox® 245 fue suficiente para mantener los valores del módulo prácticamente inalterados, incluso en las muestras envejecidas durante 28 días.

Capítulo 6

En las muestras con 5 phr de arcilla y 0,5 phr de Irganox® 245 los valores del módulo de almacenamiento a 25°C aumentaron un 33% en las muestras envejecidas durante 28 días. Esta variación fue muy inferior al aumento del 120% registrado para muestra con arcilla y sin antioxidante. En las muestras con 5 phr de arcilla y con 1 y 2 phr de antioxidante, la variación en el módulo de almacenamiento fue menor, de un 17% y un 8% respectivamente.

		0 phr Arcilla				5 phr Arcilla				
Irganox® 245 (phr)	Tiempo (días)	E' (-60 °C) GPa	E' (25 °C) MPa	Tg (°C)	E' (-60 °C) GPa	E' (25 °C) MPa	Tg (°C)	E' (-60 °C) GPa	E' (25 °C) MPa	Tg (°C)
0	0	2,19 ± 0,02	2,12 ± 0,21	-27,1 ± 0,5	2,55 ± 0,08	3,01 ± 0,23	-27,4 ± 0,4	2,55 ± 0,08	3,01 ± 0,23	-27,4 ± 0,4
	7	2,08 ± 0,16	2,49 ± 0,15	-25,8 ± 2,0	3,07 ± 0,01	4,04 ± 0,22	-25,0 ± 0,8	3,07 ± 0,01	4,04 ± 0,22	-25,0 ± 0,8
	14	2,33 ± 0,01	4,13 ± 0,26	-22,7 ± 0,4	3,20 ± 0,49	4,64 ± 0,16	-23,6 ± 1,2	3,20 ± 0,49	4,64 ± 0,16	-23,6 ± 1,2
	28	2,55 ± 0,04	4,68 ± 0,33	-15,7 ± 2,2	3,56 ± 0,20	6,60 ± 0,27	-16,2 ± 0,8	3,56 ± 0,20	6,60 ± 0,27	-16,2 ± 0,8
0,5	0	1,93 ± 0,01	1,98 ± 0,08	-26,0 ± 0,3	2,40 ± 0,38	3,20 ± 0,13	-26,4 ± 1,1	2,40 ± 0,38	3,20 ± 0,13	-26,4 ± 1,1
	7	1,98 ± 0,02	1,89 ± 0,20	-26,3 ± 1,3	2,58 ± 0,07	3,59 ± 0,01	-26,3 ± 0,2	2,58 ± 0,07	3,59 ± 0,01	-26,3 ± 0,2
	14	1,97 ± 0,09	1,84 ± 0,14	-27,8 ± 0,1	2,54 ± 0,27	3,79 ± 0,14	-26,0 ± 0,5	2,54 ± 0,27	3,79 ± 0,14	-26,0 ± 0,5
	28	1,97 ± 0,15	2,06 ± 0,03	-23,6 ± 0,3	3,29 ± 0,02	4,26 ± 0,16	-25,9 ± 0,4	3,29 ± 0,02	4,26 ± 0,16	-25,9 ± 0,4
1	0	1,97 ± 0,03	2,48 ± 0,07	-26,7 ± 0,2	2,51 ± 0,20	2,90 ± 0,08	-26,0 ± 0,3	2,51 ± 0,20	2,90 ± 0,08	-26,0 ± 0,3
	7	2,04 ± 0,25	1,83 ± 0,06	-27,2 ± 0,1	2,51 ± 0,24	3,11 ± 0,10	-26,2 ± 0,1	2,51 ± 0,24	3,11 ± 0,10	-26,2 ± 0,1
	14	2,38 ± 0,30	2,55 ± 0,14	-26,4 ± 0,6	3,00 ± 0,11	3,53 ± 0,09	-26,7 ± 0,8	3,00 ± 0,11	3,53 ± 0,09	-26,7 ± 0,8
	28	2,10 ± 0,11	1,92 ± 0,10	-24,4 ± 1,0	2,86 ± 0,21	3,38 ± 0,10	-25,9 ± 0,8	2,86 ± 0,21	3,38 ± 0,10	-25,9 ± 0,8
2	0	2,43 ± 0,08	2,32 ± 0,20	-26,1 ± 0,1	3,25 ± 0,28	3,27 ± 0,20	-26,3 ± 0,1	3,25 ± 0,28	3,27 ± 0,20	-26,3 ± 0,1
	7	2,57 ± 0,18	2,07 ± 0,08	-25,4 ± 0,3	3,01 ± 0,10	3,28 ± 0,13	-27,5 ± 1,5	3,01 ± 0,10	3,28 ± 0,13	-27,5 ± 1,5
	14	2,17 ± 0,14	2,10 ± 0,05	-26,5 ± 0,7	3,09 ± 0,28	3,55 ± 0,11	-26,8 ± 1,0	3,09 ± 0,28	3,55 ± 0,11	-26,8 ± 1,0
	28	2,27 ± 0,17	1,95 ± 0,07	-25,0 ± 0,5	3,75 ± 0,28	3,53 ± 0,18	-26,3 ± 0,8	3,75 ± 0,28	3,53 ± 0,18	-26,3 ± 0,8

Tabla 6.3 Módulos de almacenamiento, E', en la región de comportamiento vítreo y gomoso y temperaturas de transición vítrea determinadas a partir del máximo del factor de pérdidas (tan δ).

6.2.4 ESTUDIO DEL ENVEJECIMIENTO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

El envejecimiento termooxidativo de los cauchos es un proceso de gran complejidad que engloba numerosas reacciones químicas como la oxidación de los puentes de monosulfuro (RSR) a sulfóxido (RSOR) o la reacción de las moléculas de oxígeno con los dobles enlaces de la cadena polimérica [Ruch *et al.*, 2003; Jitkarnka *et al.* 2007]. Los enlaces de azufre son menos estables térmicamente que los enlaces C-C, por lo que la estabilidad de un caucho frente al calor dependerá en gran medida de la naturaleza de los enlaces formados en el entrecruzamiento, siendo la resistencia al envejecimiento proporcional a la cantidad de átomos de azufre presentes en dichos entrecruzamientos.

La descomposición de los entrecruzamientos de monosulfuro puede provocar la escisión de los entrecruzamientos (figura 6.14), dando lugar a un deterioro en las propiedades físicas del material.

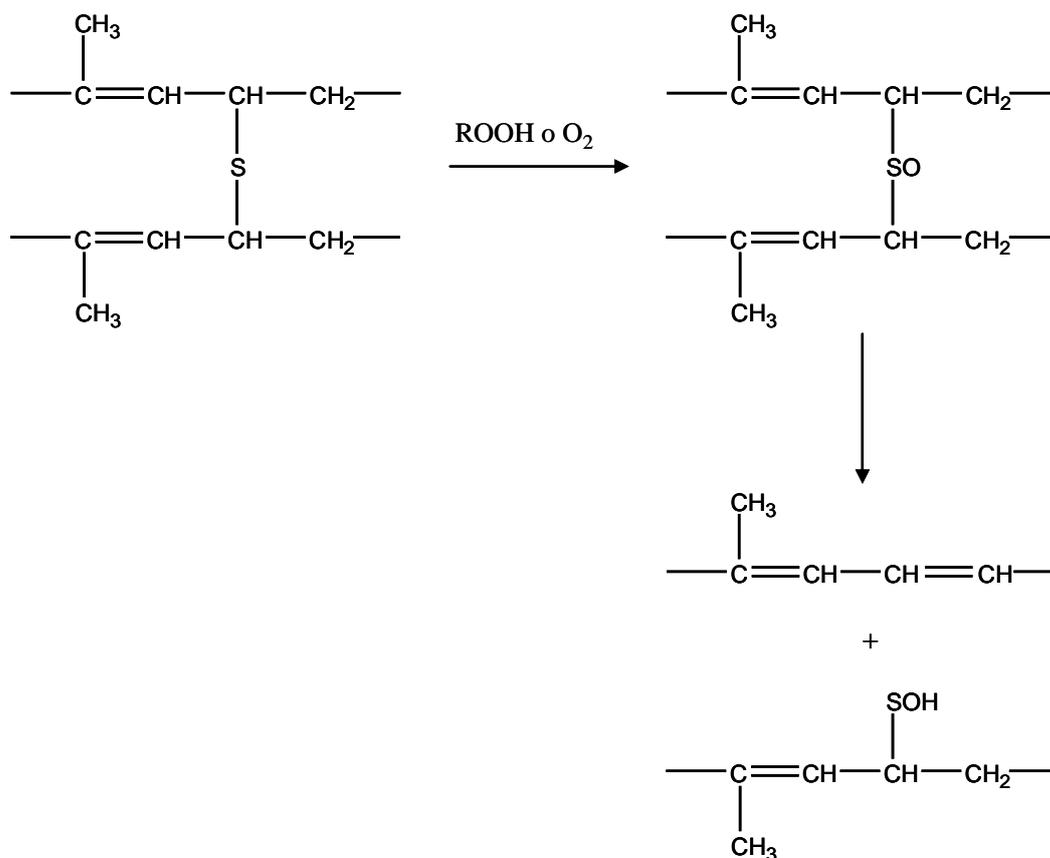


Figura 6.14 Oxidación de los monosulfuros por hidroperóxido [Rajan, 2005].

Simultáneamente a la oxidación de los entrecruzamientos de azufre, las moléculas de oxígeno que están adsorbidas en la superficie del polímero reaccionan con éste y forman grupos funcionales oxidados como los carbonilos. Ruch y colaboradores (2003) mostraron que las unidades de estireno y de butadieno del SBR presentan una sensibilidad a la degradación térmica muy diferente y que la degradación se inicia en los dobles enlaces del butadieno, de tal forma que se inserta un átomo de oxígeno entre los dos átomos de carbono según el siguiente esquema [Ruch *et al.*, 2003]:

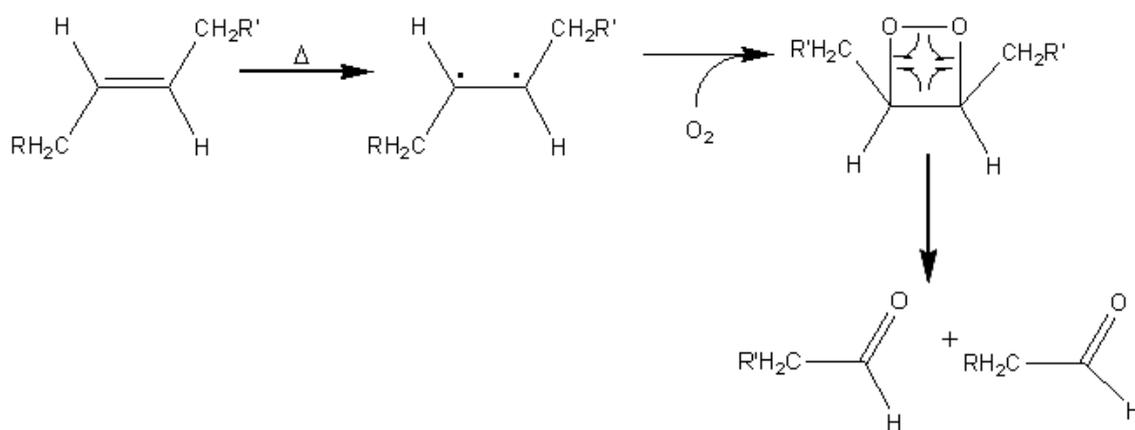


Figura 6.15 Mecanismo general de degradación termooxidativa de las unidades de butadieno.

La espectroscopia infrarroja mediante reflectancia total atenuada ha demostrado ser una técnica útil en el estudio del mecanismo de oxidación de cauchos con relleno [Do *et al.*, 2002]. Sin embargo, el análisis de la evolución de los puentes de azufre mediante espectroscopia infrarroja se encuentra con la limitación propia del contenido en nudos de la red. En las muestras estudiadas en este trabajo, la densidad de entrecruzamiento es del orden de 10^{-5} moles por cm^3 de caucho, por lo que identificar en el espectro las bandas asociadas a la vibración de los enlaces C-S resulta sumamente complejo. Por el contrario, la identificación de grupos oxidados (hidroxilos, carbonilos, cetonas, ésteres, etc.) o el análisis de la evolución del grado de insaturación en el espectro de las muestras envejecidas son herramientas útiles para estudiar el proceso de termooxidación. Las muestras analizadas en este trabajo tienen un espesor aproximado de 3 mm, como se ha indicado en el capítulo 2. Puesto que la oxidación del caucho es un proceso controlado por la difusión de oxígeno [Coquillat *et al.*, 2007], los productos de degradación estarán presentes en la capa más superficial del material. Mediante ATR, la medida se realiza en la

superficie de la muestra, y de modo aproximado, la profundidad de penetración (d_p) viene dada por la ecuación de Harrick [Do *et al.*, 2002]:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 (\sin^2 \alpha - n_{21})^{1/2}} \quad (6.1)$$

Siendo λ la longitud de onda de la radiación, α el ángulo de incidencia, n_1 el índice de refracción del elemento interno de reflexión (IRE) y n_{21} es n_2/n_1 donde n_2 es el índice de refracción de la muestra. El ATR utilizado en este trabajo posee un IRE de diamante con índice de refracción de 2,4 y el ángulo de incidencia es de 45°. Considerando que la mayoría de los polímeros poseen un índice de refracción en torno a 1,5 y que la longitud de onda es de 15798 cm^{-1} se obtiene una profundidad de penetración aproximada de 10 μm .

Las muestras envejecidas durante 28 días fueron analizadas mediante espectroscopia FTIR-ATR con el fin de estudiar el efecto de la arcilla en el mecanismo de termooxidación. También se estudió el efecto de la adición de antioxidante Irganox® 245 a través del análisis de las muestras envejecidas durante 28 días.

Los espectros obtenidos se han normalizado tomando como referencia la banda de deformación fuera del plano del anillo de estireno, situada a 697 cm^{-1} . Se seleccionó una banda del estireno para normalizar los espectros porque las unidades de estireno son mucho más estables que las unidades de butadieno frente a la degradación termooxidativa [Ruch *et al.*, 2003].

El espectro de la muestra de SBR sin arcilla se presenta en la figura 6.16. El aspecto más característico del espectro de la muestra envejecida es el incremento de la absorbancia en las regiones en torno a 3400 y 1700 cm^{-1} , características de la vibración de tensión de los grupos hidroxilo y carbonilo. El grupo hidroxilo se presenta como una banda ancha, centrada a 3367 cm^{-1} , mientras que el grupo carbonilo presenta una banda ancha en la región entre 1695 y 1750 cm^{-1} . El ancho de la banda asociada a los carbonilos sugiere la presencia de diferentes compuestos como los ácidos carboxílicos saturados cuyo pico se registra en torno a 1710 cm^{-1} , los ésteres a 1735 cm^{-1} o las cetonas a 1715 cm^{-1} [Lonkar *et al.*, 2007; Kumanayaka *et al.*, 2010].

La reacción de los dobles enlaces del butadieno con las moléculas de oxígeno durante el proceso de oxidación también se refleja en el espectro infrarrojo a través de un descenso en las bandas localizadas a 960 y 910 cm^{-1} , correspondientes a los dobles enlaces *trans* y

vinilo del butadieno. El cociente de la intensidad de las bandas *trans* y *vinilo* fue similar en las muestras no envejecidas y envejecidas (1,36), lo que muestra que la reactividad de ambos grupos es similar. Coquillat y colaboradores (2007) observaron la misma tendencia en muestras de hidroxilpolibutadieno sometidas a envejecimiento térmico en estufa. La banda asociada al doble enlace *cis*, localizada a 730 cm^{-1} , no presentó suficiente resolución por lo que su evolución durante el envejecimiento no pudo ser analizada.

Las bandas del espectro asociadas a la vibración de tensión de los grupos CH_2 y CH_3 (localizadas a 2916 y 2848 cm^{-1}) y las bandas asociadas al estearato de zinc (localizadas a 1397 , 1460 y 1536 cm^{-1}) presentaron una mayor intensidad en las muestras envejecidas. El incremento de la banda localizada a 1536 cm^{-1} , atribuida al modo de tensión del enlace COO del estearato de zinc, confirma la presencia de degradación termooxidativa en la superficie del SBR. Delor y colaboradores (1996) demostraron que los ácidos carboxílicos que se generan en la oxidación reaccionan con el óxido de zinc presente formando carboxilatos de zinc, los cuales se acumulan en la superficie de la muestra.

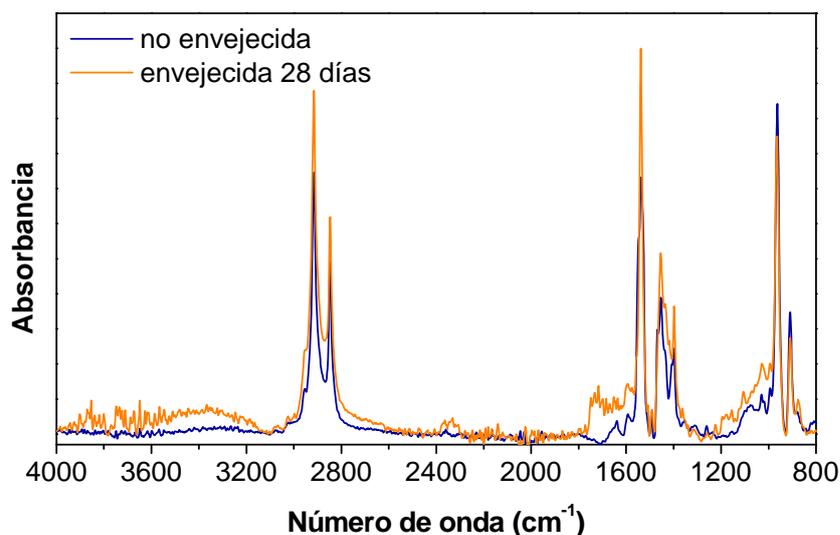


Figura 6.16 Espectro FTIR-ATR de la muestra de SBR sin envejecer y envejecida durante 28 días a 70°C .

La figura 6.17 muestra los espectros obtenidos antes y después de envejecer las muestras de SBR con arcilla. Tras el envejecimiento termooxidativo se observó un ligero incremento de la absorbancia en las regiones asociadas a la presencia de carbonilos e hidroxilos. También se observó un aumento de la absorbancia en las bandas de vibración de los modos Si-O de la arcilla, lo que sugiere que durante el envejecimiento la arcilla

podría migrar a la superficie. Para comprobar esto, se analizó el interior y el exterior de las muestras vulcanizadas antes y después del envejecimiento. Los resultados obtenidos confirman la migración de arcilla a la superficie (figura 6.18). Choudhury y colaboradores (2010) también observaron la migración de nanoarcilla a la superficie en un caucho nitrilo hidrogenado sometido a envejecimiento termooxidativo.

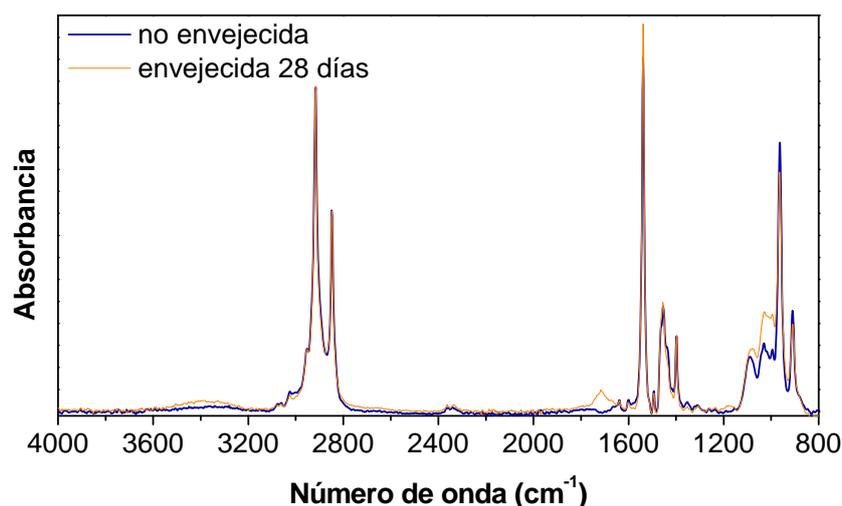


Figura 6.17 Espectro FTIR-ATR del nanocompuesto de SBR con 5 phr de nanoarcilla sin envejecer y envejecido durante 28 días a 70°C.

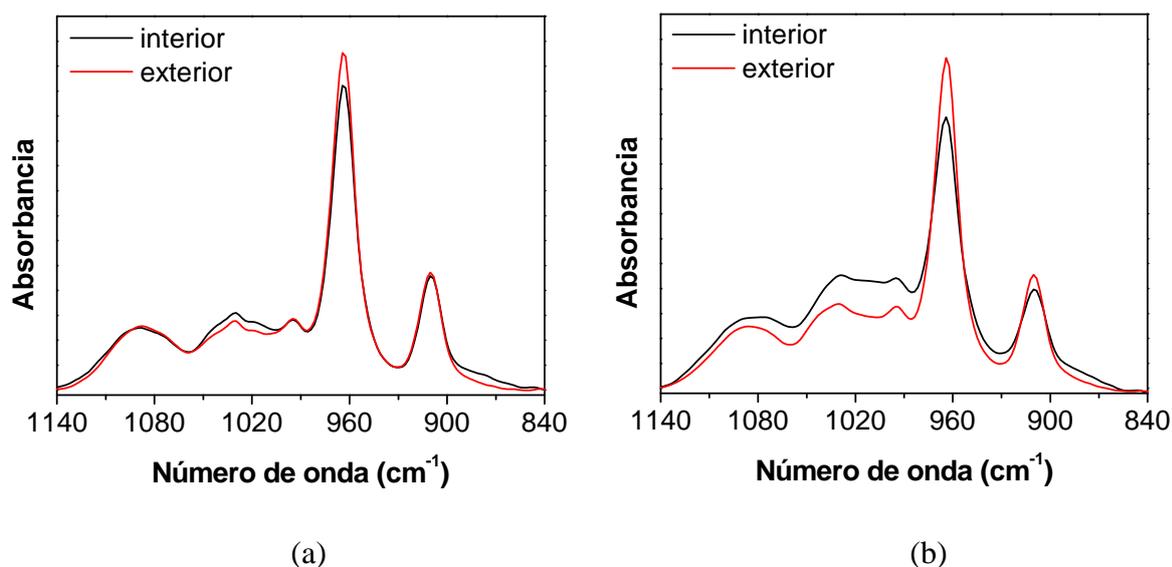


Figura 6.18 Espectro FTIR-ATR registrado para el interior y la superficie del nanocompuesto con 5 phr de nanoarcilla en las muestras (a) sin envejecer y (b) envejecidas durante 28 días.

En las figuras 6.16 y 6.17 se observa que el espectro de la muestra envejecida es similar para los vulcanizados con y sin arcilla, lo que sugiere que la arcilla no modifica el mecanismo de oxidación de la matriz de caucho. Morlat-Therias y colaboradores (2005) llegaron a una conclusión similar tras estudiar el mecanismo de fotodegradación en nanocompuestos de polipropileno/montmorillonita.

Para estudiar el mecanismo de actuación del antioxidante y su eficiencia se analizaron las muestras con 2 phr de Irganox® 245 envejecidas durante 28 días a 70 °C. El consumo del antioxidante durante el ensayo puede ser fácilmente evaluado a través de la evolución de las bandas asignadas a los modos de vibración del grupo hidroxilo y del grupo éster del Irganox® 245, localizadas a 3481 y 1751 cm^{-1} (figura 6.19). Estos picos tienen la ventaja de que no se solapan con ninguna otra banda presente en el espectro del SBR y son claramente identificables en el espectro.

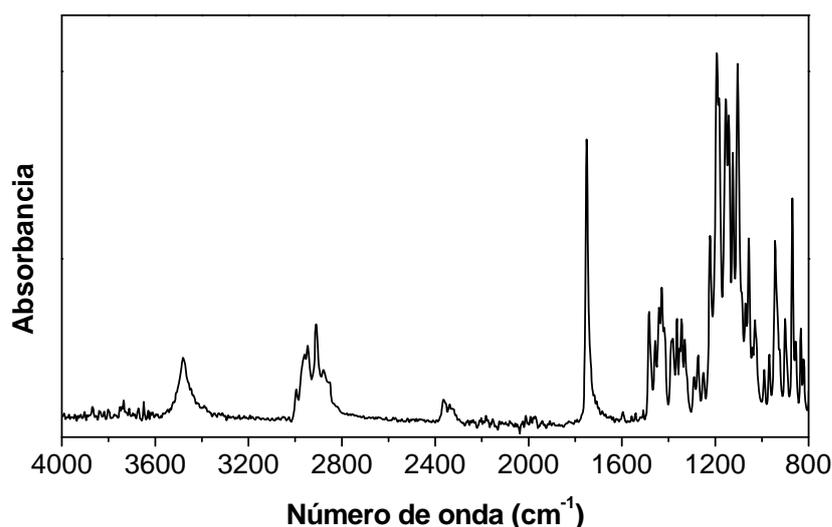
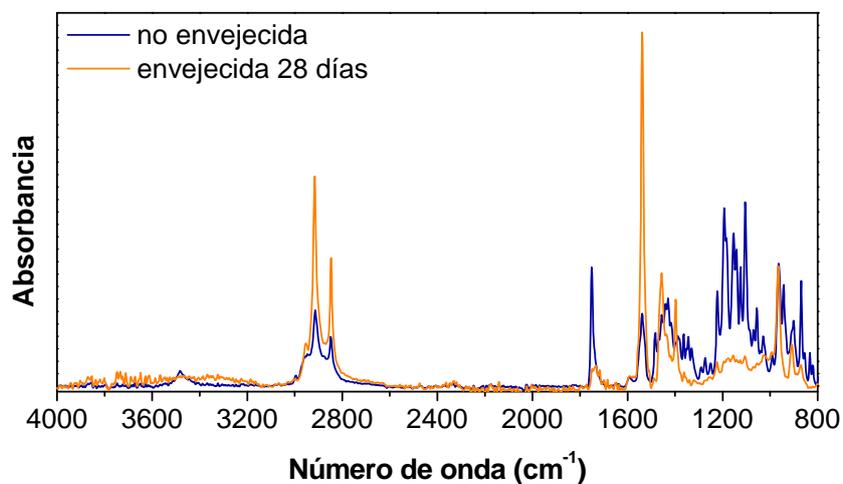


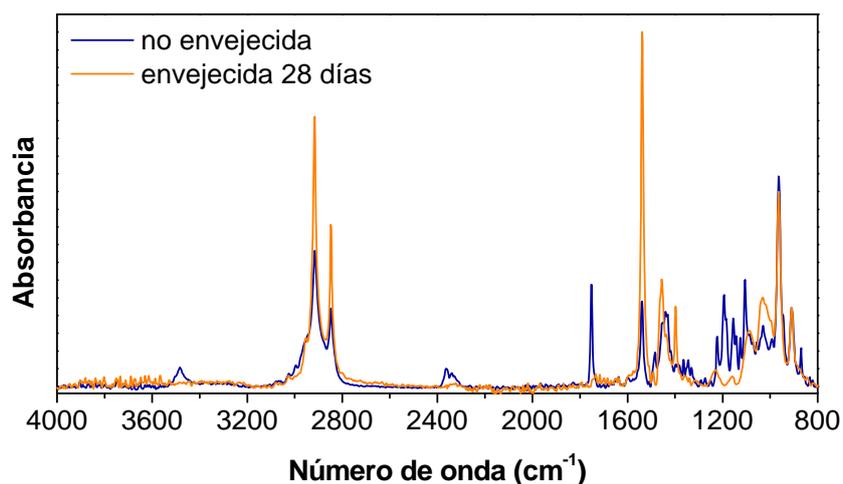
Figura 6.19 Espectro FTIR-ATR del Irganox® 245.

Los espectros de las muestras vulcanizadas conteniendo 2 phr de Irganox® 245 se recogen en la figura 6.20. La intensidad de las bandas asociadas a los grupos fenólico y éster del antioxidante se reducen de forma importante en las muestras envejecidas durante 28 días debido al consumo del Irganox® 245 durante el envejecimiento termooxidativo. También se observa un claro aumento en las bandas situadas a 1397, 1457 y 1538 cm^{-1} . Los productos carboxilados generados durante la oxidación podrían reaccionar con el óxido de zinc que migra a la superficie, justificando así el incremento de la absorbancia observado en las bandas asignadas al estearato de zinc [Delor *et al.*, 1996].

En los espectros también se evidencia la desaparición de un grupo de bandas localizadas entre 1230 y 1000 cm^{-1} , lo que confirma el consumo del antioxidante. En esta región se localizan las bandas asociadas a la vibración de tensión del grupo C-O y de deformación del enlace O-H del grupo fenol. El enlace C-O-C del grupo éster también presenta una banda de tensión de intensidad fuerte, que en los grupos propionato (presentes en el Irganox® 245) se localiza en torno a 1190 cm^{-1} [Socrates, 1980]. Los éteres alifáticos presentan también una banda de vibración del enlace C-O-C (generalmente un doblete) asociada a los modos de tensión simétrica y asimétrica [Pretsch *et al.*, 1980].



(a)



(b)

Figura 6.20 Espectros FTIR-ATR de las muestras de SBR con 2 phr de Irganox® 245 sin envejecer y envejecidas 28 días (a: SBR sin arcilla; b: SBR con 5 phr de arcilla).

El Irganox® 245 presenta varios grupos activos en su estructura, aunque cabe esperar que la reacción de oxidación se inicie con la abstracción del hidrógeno fenólico por parte del radical peróxido. El radical ciclohexadienilo resultante tiene una baja reactividad debido al efecto estabilizador del anillo y al impedimento estérico (figura 6.21). Aunque se eliminan dos radicales peróxido se regenera la cadena de propagación del hidroperóxido, lo que provoca que una cantidad excesiva de antioxidante pueda facilitar la oxidación.

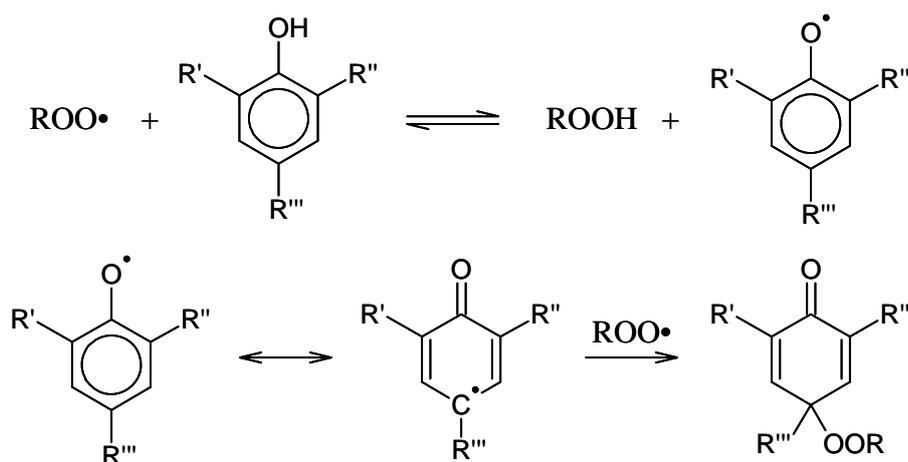


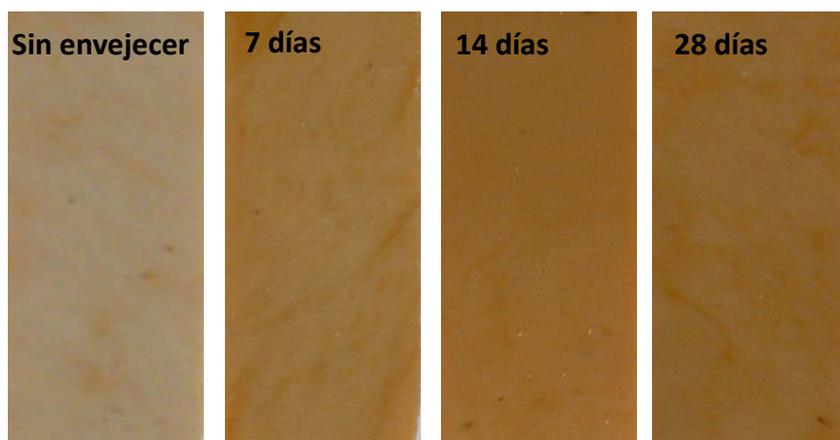
Figura 6.21 Mecanismo de abstracción del hidrógeno fenólico [Hong, 2004].

Richaud y colaboradores (2008) estudiaron el efecto del antioxidante fenólico Irganox 1010 en muestras envejecidas de polipropileno. Estos autores concluyeron que la capacidad estabilizadora del antioxidante era debida a la abstracción del hidrógeno fenólico, mientras que la cadena principal del antioxidante, en la que está presente un grupo carboxilo, apenas sufría alteración.

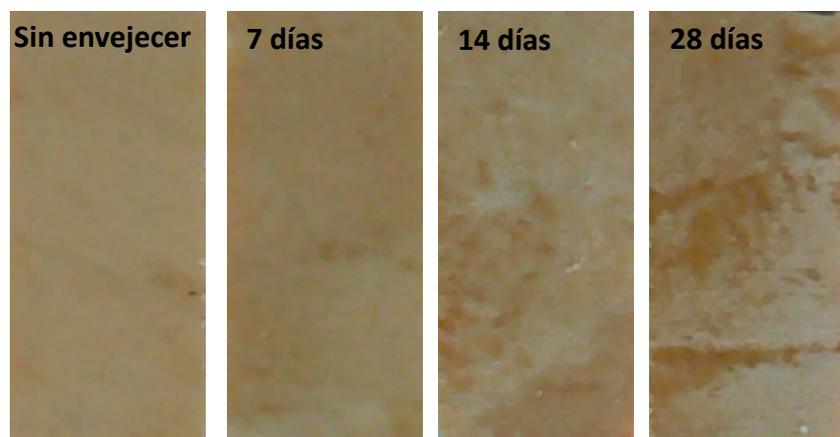
En nuestro estudio, los análisis de FTIR-ATR confirman que el Irganox® 245 actúa a través del -OH fenólico y del grupo carboxilo, como muestra la desaparición de las bandas asociadas a estos grupos en el espectro. Navarro y colaboradores (2011) estudiaron los productos resultantes de la oxidación del antioxidante Irganox 1135, un antioxidante fenólico que presenta un grupo carbonilo en su cadena alifática. Estos autores detectaron la formación de productos de más bajo peso molecular que el Irganox 1135 generados por la escisión de la cadena alifática del antioxidante. En las muestras analizadas en este estudio podría tener lugar un mecanismo similar, justificando así la desaparición de la banda asociada al grupo carbonilo.

6.2.5 MORFOLOGÍA DE LAS MUESTRAS ENVEJECIDAS

Las probetas sin antioxidante sometidas a envejecimiento termooxidativo experimentaron un oscurecimiento gradual de la superficie con el tiempo de ensayo (figura 6.22). En las muestras con antioxidante no se observó este oscurecimiento, aunque sí la aparición de manchas blanquecinas, especialmente en las muestras envejecidas durante 28 días.



a)



b)

Figura 6.22 Probetas de SBR sin nanoarcilla y sin Irganox (a) y con 2 phr de Irganox (b) sin envejecer y envejecidas durante 7, 14 y 28 días a 70 °C.

La causa más probable de estos cambios en el aspecto físico del caucho es la acumulación en superficie de algún ingrediente de la formulación que migra desde el interior de la muestra hacia el exterior, como el ácido esteárico, el óxido de zinc o la arcilla [Choi *et al.*, 2012]. También es frecuente la migración del antioxidante a la superficie si la muestra está

sobresaturada [Wong *et al.*, 2012]. En los nanocompuestos estudiados tiene lugar la migración desde el interior a la superficie de las muestras del estearato de zinc y de la propia nanoarcilla, tal y como se ha demostrado anteriormente.

Los cambios en la morfología superficial de la goma fueron analizados mediante SEM. En las muestras de SBR sin arcilla y sin antioxidante se observó la aparición de pequeñas cavidades en la superficie después de 7 días de envejecimiento. En las probetas envejecidas durante 28 días la superficie está totalmente agrietada y la degradación ha penetrado en profundidad (figura 6.23).

Las muestras con arcilla mostraron un menor deterioro superficial en comparación con las muestras sin arcilla (figura 6.24). Apenas se observa la formación de grietas en la superficie, incluso en el material envejecido durante 28 días. Estas observaciones sugieren que la nanoarcilla protege la superficie del caucho. Los ensayos de FTIR-ATR realizados confirman la migración de la arcilla a la superficie. Choudhury y colaboradores (2010) observaron una tendencia similar en la morfología superficial de nanocompuestos de caucho nitrilo hidrogenado, y a través de medidas de microscopía de fuerza atómica (AFM) demostraron la presencia de nanoarcilla en la superficie del material oxidado, confirmando que la nanoarcilla protegía la superficie de la matriz del ataque oxidativo.

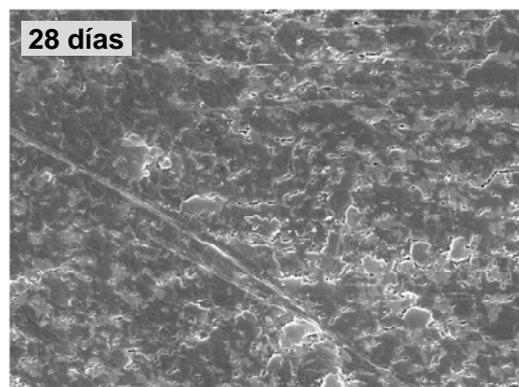
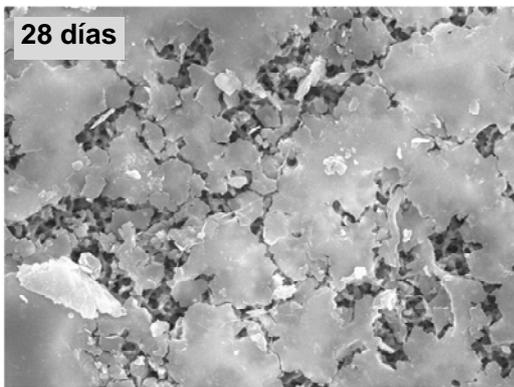
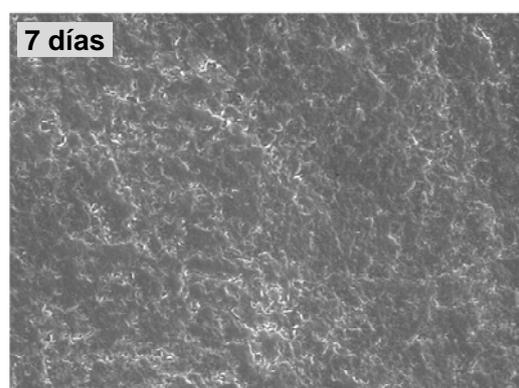
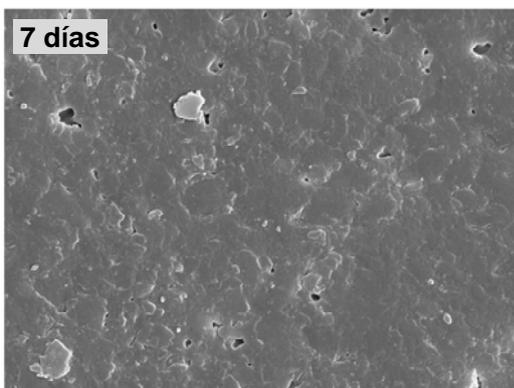
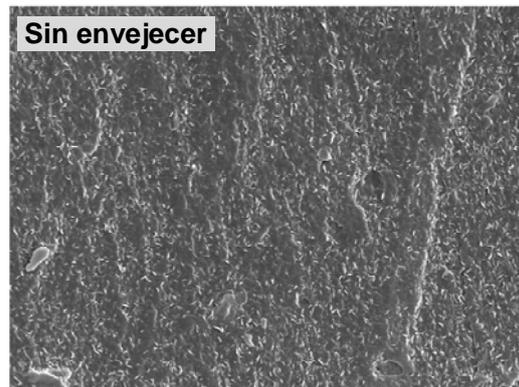
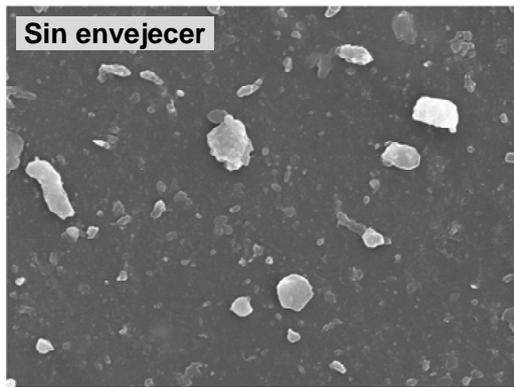


Figura 6.23 Micrografías SEM de las muestras de SBR sin arcilla y sin antioxidante sin envejecer y envejecidas a 70 °C durante 7 y 28 días.

Figura 6.24 Micrografías SEM de las muestras de SBR con 5 phr de arcilla y sin antioxidante, sin envejecer y envejecidas a 70 °C durante 7 y 28 días.

Las muestras con Irganox® 245 presentan una morfología superficial totalmente diferente, como se muestra en las figuras 6.25 y 6.26. Las micrografías de las muestras con 2 phr de Irganox son muy parecidas para el composite sin arcilla y con 5 phr de arcilla. En ambos casos se observa la presencia de agregados de antioxidante en las superficies sin envejecer y en las envejecidas durante 7 días.

En las muestras sin arcilla envejecidas durante 28 días la superficie se encuentra muy deteriorada, mientras que en las muestras con arcilla sometidas al mismo envejecimiento apenas se aprecian signos de deterioro. Esto sugiere que el antioxidante interacciona con la arcilla, bien por adsorción en la superficie de la arcilla o por intercalación entre sus láminas. En este último caso, la intercalación será mayor cuanto más lineal sea la molécula de antioxidante. Wong y colaboradores (2012) confirmaron que esta fracción de antioxidante retenido en la arcilla se libera a medida que se consume el antioxidante. Este hecho podría justificar el menor deterioro de la superficie en las muestras con arcilla.

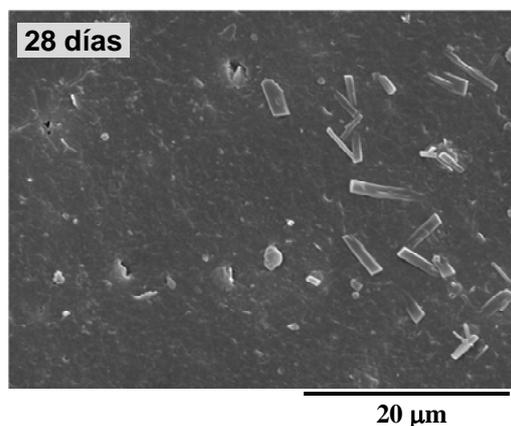
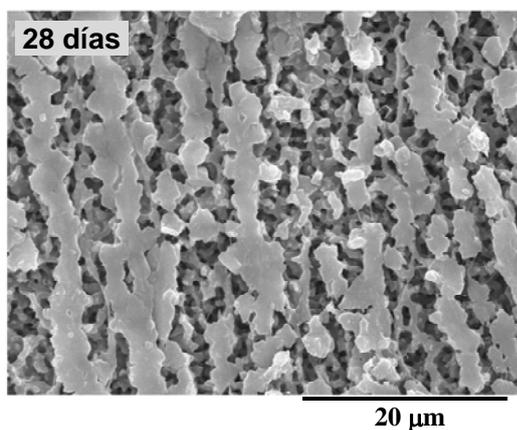
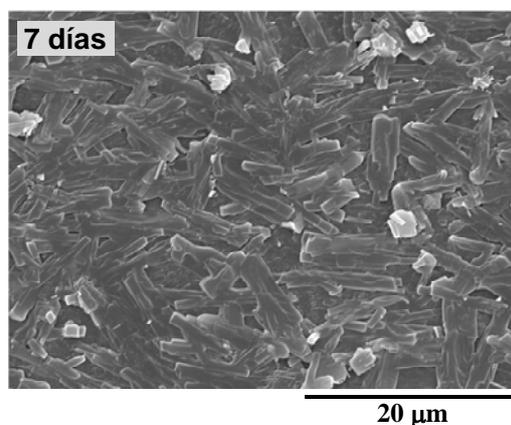
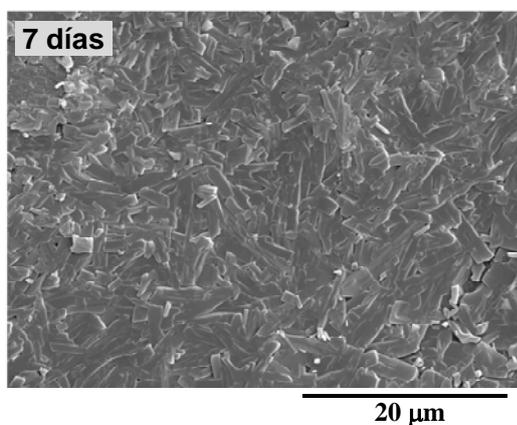
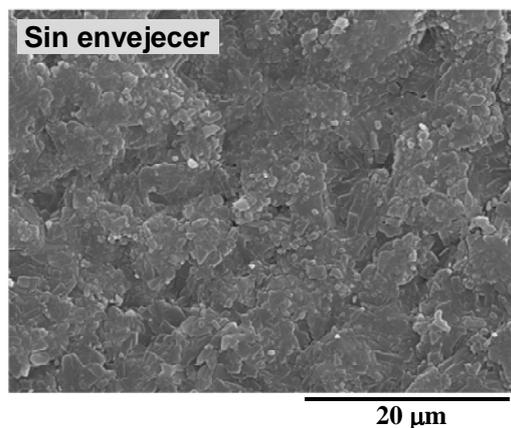
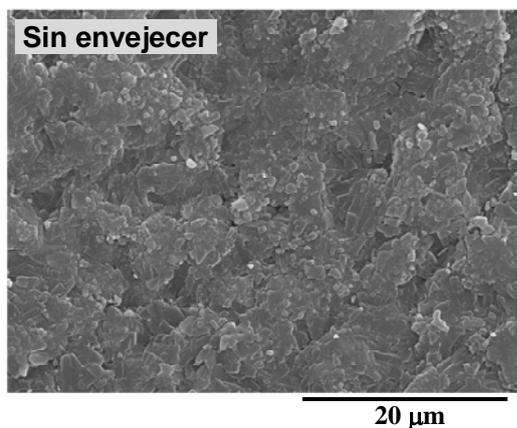


Figura 6.25 Micrografías SEM de las muestras de SBR sin arcilla y con 2 phr Irganox sin envejecer y envejecidas a 70 °C durante 7 y 28 días.

Figura 6.26 Micrografías SEM de las muestras de SBR con 5 phr de arcilla y con 2 phr de Irganox sin envejecer y envejecidas a 70 °C durante 7 y 28 días.

Capítulo 7

Conclusiones

El trabajo de investigación llevado a cabo en esta tesis se ha centrado en el desarrollo de nanocompuestos de caucho estireno-butadieno (SBR) mediante la ruta de mezclado en fundido. Los nanocompuestos se han preparado añadiendo a la matriz de SBR un silicato laminar de tipo montmorillonita. El principal objetivo de esta tesis es mejorar las propiedades mecánicas, térmicas y de envejecimiento del caucho SBR mediante la incorporación a la matriz polimérica de un bajo contenido de nanocarga y de antioxidante.

Esta tesis se ha dividido en diferentes capítulos de los que se extraen las siguientes conclusiones:

- La nanoarcilla actúa como un agente acelerante en el proceso de vulcanización. El índice de velocidad de curado tiende a aumentar con la proporción de nanoarcilla mientras que el tiempo óptimo de curado disminuye con la dosis de nanocarga. Este efecto acelerante es atribuido a la formación de un complejo en el que participan los grupos amina del modificador orgánico de la nanoarcilla, el azufre y el zinc.
- La presencia de refuerzo afecta al mecanismo de la reacción, modificando el orden de reacción. La adición de nanoarcilla disminuye el valor de la energía de activación del proceso de curado, aunque no modifica la entalpía de la reacción.
- En los nanocompuestos las partículas se dispersan mayoritariamente formando estructuras intercaladas del orden de magnitud de los nanómetros. El aumento en la distancia interlaminar, confirmado mediante difracción de rayos X, fue mayor para el nanocompuesto con 5 phr de nanoarcilla, que presentó un espaciado basal de 5,1 nm, muy superior al espaciado basal de la nanoarcilla cuyo valor es 2,1 nm.
- El modificador orgánico presente en la nanoarcilla favorece una dispersión uniforme de la carga en la matriz polimérica. Permanecen algunos agregados (tactoides) que coexisten con laminillas individuales o grupos de unas pocas laminillas exfoliadas, como mostraron las micrografías de TEM. La presencia de agregados es mayor en los nanocompuestos que contienen 10 y 15 phr de nanocarga.
- El microanálisis de rayos X mostró que la dispersión de la nanocarga y de los agentes de curado en la matriz es uniforme.
- Los análisis de FTIR-ATR evidenciaron la formación de estearato de zinc y su migración a la superficie de la muestra. No se observó la formación de nuevos enlaces

entre la nanoarcilla y la matriz de SBR, por lo que las interacciones en la interfase son de tipo físico. Los modos de vibración Si-O se desplazan a mayor número de onda como consecuencia de dichas interacciones. El grado de intercalación/exfoliación, estimado a través del análisis de la vibración Si-O fuera del plano, es máximo para los nanocompuestos con 5 y 10 phr de nanoarcilla.

- Los nanocompuestos SBR/nanoarcilla alcanzaron el equilibrio de hinchamiento en tolueno transcurridas 30 horas de ensayo. La incorporación de nanoarcilla a la matriz de SBR tiende a disminuir el grado de hinchamiento. Esto es debido a que la interacción entre el refuerzo y la matriz restringe el hinchamiento de la red.
- La adición de nanoarcilla aumenta la rigidez del SBR. El aumento en el módulo elástico va desde un 26% cuando se añaden 2,5 phr de arcilla hasta un 153% cuando se adicionan 15 phr de nanoarcilla. Estos resultados son atribuidos a la interacción entre el refuerzo y la matriz, resultado de una buena dispersión de la nanocarga.
- El esfuerzo a la rotura y la deformación a la rotura también aumentan con la proporción de nanocarga. Este comportamiento se justifica por la formación de una red que permite la reorientación de las láminas de nanocarga en la dirección del esfuerzo.
- En los nanocompuestos se produce una mejora de la resistencia al desgarro con respecto al SBR puro debido a que las láminas de la nanocarga actúan como una barrera física ante el frente de la grieta, dificultando su propagación. En cambio, se observa una ligera disminución en los valores de resiliencia, aunque no se observaron diferencias significativas entre el SBR puro y los nanocompuestos con baja proporción de nanocarga (hasta 5 phr).
- La deformación remanente aumentó con la adición de nanoarcilla, reflejando una pérdida de elasticidad del material. Esta pérdida fue mínima para los nanocompuestos con baja proporción de nanoarcilla (hasta 5 phr).
- La dureza Shore A aumentó también con la proporción de nanoarcilla, aunque no se observaron diferencias significativas entre los nanocompuestos con 2,5 y 5 phr de nanoarcilla.

- La modelización del módulo elástico según el modelo de Ji predice que los nanocompuestos de SBR se ajustan bien a un modelo de tres fases, lo que refleja la importancia de la interfase polímero-nanoarcilla en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos.
- El módulo de almacenamiento (E') de los nanocompuestos fue superior al del SBR puro, mientras que el factor de pérdidas viscoelásticas disminuyó por efecto de las partículas de nanoarcilla. La disminución de la altura del pico de $\tan \delta$ en los nanocompuestos pone de manifiesto la existencia de una interacción entre la nanoarcilla y el polímero.
- La adición de nanoarcilla retrasa la degradación térmica del caucho SBR, y además la degradación tiene lugar en un rango más amplio de temperatura. Esta mayor estabilidad térmica se ve favorecida por la dispersión uniforme de la nanocarga, ya que la presencia de nanopartículas restringe la difusión de los productos de descomposición volátiles.
- Tras someter los materiales a un tratamiento termooxidativo (envejecimiento acelerado) se ha observado un descenso importante en la deformación a la rotura, y un aumento en la rigidez del material. Los valores de la T_g tienden a aumentar con el tiempo de envejecimiento mientras que la curva de $\tan \delta$ se hace más ancha. Estos resultados son originados por la formación de nuevos entrecruzamientos y por la destrucción parcial de la cadena principal de polímero.
- La adición del antioxidante Irganox® 245 a los nanocompuestos mejora de forma importante la resistencia al envejecimiento, evaluada a través de la medida de las propiedades mecánicas y dinamomecánicas. También la degradación superficial de la muestra es inferior en presencia de antioxidante.
- La dosis necesaria de antioxidante es superior en presencia de nanoarcilla, siendo suficiente con 0,5 phr de Irganox® 245 en el vulcanizado de SBR puro y 1 phr de Irganox® 245 en el nanocompuesto con 5 phr de nanocarga.
- Los resultados obtenidos en el trabajo indican que la incorporación de nanoarcilla proporciona una importante mejora en las propiedades mecánicas, dinamomecánicas y térmicas. Las propiedades finales de los nanocompuestos de SBR estarán

directamente relacionadas con el nivel de dispersión y el tamaño final de los agregados de nanoarcilla distribuidos en la matriz polimérica. Con la incorporación de un antioxidante fenólico a la formulación se ha conseguido una mejora importante en la resistencia al envejecimiento de los nanocompuestos.

- El nanocompuesto con 5 phr de nanocarga presenta un balance óptimo entre la morfología y las propiedades finales del material. Contenidos de nanoarcilla de 5 phr provocan un descenso importante del tiempo óptimo de vulcanización, logran un aumento en la deformación a la rotura del SBR de un 84% y un incremento de la temperatura a la que se produce la degradación máxima de 28 °C, sin apenas deterioro de la deformación remanente y de la resiliencia. Debido a la baja proporción de nanocarga, esta formulación no presenta problemas en cuanto a su procesado y se alcanza una distribución uniforme de la nanocarga en la matriz sin que se observe la formación de agregados. La incorporación a dicha formulación de 1 phr de Irganox® 245 confiere a dicho nanocompuesto una importante resistencia al envejecimiento.

ANEXOS

ANEXO I

FUNDAMENTO TEÓRICO DE LOS MÉTODOS ISOCONVERSIONALES DE KISSINGER Y DE FLYNN-WALL-OZAWA

I.1 MÉTODO DIFERENCIAL DE KISSINGER

El método de Kissinger es uno de los métodos diferenciales de análisis más utilizados para el estudio y determinación de parámetros cinéticos. Kissinger derivó con respecto al tiempo la ecuación general de velocidad, $\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha)$, obteniendo la expresión:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = k(t)\frac{df(\alpha)}{dt} + \frac{dk(T)}{dt}f(\alpha) \quad (I.1)$$

Considerando que:

$$\frac{df(\alpha)}{dt} = \frac{df(\alpha)}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dt} = f'(\alpha)k(T)f(\alpha)$$

y

$$\frac{dk(T)}{dt} = \frac{dk(T)}{dT} \frac{dT}{dt} = \frac{E_a}{RT^2} k(T) \frac{dT}{dt} = \frac{E_a}{RT^2} \beta A e^{-E_a/RT}$$

La ecuación I.1 adquiere la forma:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{E_a\beta}{RT^2} + A e^{-E_a/RT} f'(\alpha) \quad (I.2)$$

En el pico de la exoterma la velocidad de reacción es máxima, por lo que la segunda derivada será cero $\left[\frac{d}{dt} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = 0 \right]$. Reordenando la ecuación I.2 y tomando logaritmos, se obtiene la siguiente expresión:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = -\frac{E_a}{RT_p} + \ln \left[f'(\alpha_m) \frac{AR}{E_a} \right] \quad (I.3)$$

La representación de $\ln(\beta/T_p^2)$ frente a $1/T_p$ permite obtener la energía de activación del proceso. Este método se puede utilizar independientemente de la conversión, con lo que no es necesario conocer el orden de la reacción para determinar la energía de activación.

Si se considera que la reacción es de orden n de forma que $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$, y siguiendo el desarrollo matemático anterior, se obtiene que:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-E_a/RT} f(\alpha) = \frac{A}{\beta} e^{-E_a/RT} (1 - \alpha)^n \quad (I.4)$$

Derivando nuevamente se llega a la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} \frac{d^2\alpha}{dT^2} &= \frac{A}{\beta} e^{-E_a/RT} \frac{E_a}{RT^2} (1 - \alpha)^n - \frac{A}{\beta} e^{-E_a/RT} n(1 - \alpha)^{n-1} \frac{d\alpha}{dT} = \\ &= \frac{A}{\beta} e^{-E_a/RT} \frac{E_a}{RT^2} (1 - \alpha)^n - \frac{A}{\beta} e^{-E_a/RT} n \frac{(1 - \alpha)^n}{(1 - \alpha)} \frac{d\alpha}{dT} = \\ &= \frac{A}{\beta} e^{-E_a/RT} (1 - \alpha)^n \left[\frac{E_a}{RT^2} - \frac{n}{(1 - \alpha)} \frac{d\alpha}{dT} \right] \end{aligned} \quad (I.5)$$

Utilizando la expresión I.4, la ecuación anterior queda de la siguiente forma:

$$\frac{d^2\alpha}{dT^2} = \frac{d\alpha}{dT} \left[\frac{E_a}{RT^2} - \frac{n}{(1 - \alpha)} \frac{d\alpha}{dT} \right] \quad (I.6)$$

Cuando la velocidad de reacción es máxima se anula la segunda derivada, por lo que a la temperatura del pico de la exoterma se obtiene:

$$\frac{E_a}{RT_p^2} = \frac{n}{(1 - \alpha_m)} \frac{d\alpha}{dT_p} \quad (I.7)$$

Combinando las ecuaciones I.4 y I.7 se obtiene que cuando la velocidad de reacción es máxima:

$$\frac{E_a}{RT_p^2} = \frac{n}{(1 - \alpha_m)} \frac{A}{\beta} e^{-E_a/RT} (1 - \alpha_m)^n = \frac{A}{\beta} e^{-E_a/RT} n(1 - \alpha_m)^{n-1} \quad (I.8)$$

Para un valor determinado de n, $(1 - \alpha_m)$ es constante, de forma que despejando β/T_p^2 y tomando logaritmos se obtiene:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = -\frac{E_a}{RT_p} + \ln \left[\frac{AR}{E_a} n(1 - \alpha)^{n-1} \right] \quad (I.9)$$

De esta forma, la representación de $\ln(\beta/T_p^2)$ frente a $1/T_p$ permite obtener la energía de activación sin conocer previamente el mecanismo de reacción, siempre que sea de orden n.

I.2 MÉTODO INTEGRAL DE FLYNN-WALL-OZAWA

Separando variables en la ecuación $\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} A e^{-E_a/RT} f(\alpha)$ e integrando desde una temperatura inicial T_0 , que corresponde a una conversión inicial α_0 , hasta la temperatura del pico de la exoterma T_p , donde la conversión es α_m , se obtiene [Brown, 1988]:

$$g(\alpha) = \int_{\alpha_0}^{\alpha_m} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{1}{\beta} A \int_{T_0}^{T_p} e^{-E_a/RT} dT \quad (I.10)$$

Si la temperatura T_0 es lo suficientemente baja, se puede considerar que la conversión a esa temperatura es cero, $\alpha_0=0$, y suponiendo que no existe reacción alguna en el intervalo de temperatura comprendido entre 0 y T_0 , se puede definir la función integral de conversión, $g(\alpha)$, como:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha_m} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{1}{\beta} A \int_0^{T_p} e^{-E_a/RT} dT \quad (I.11)$$

El tratamiento matemático se simplifica con el siguiente cambio de variable, $x=E_a/RT$, de

manera que $dx = -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T^2} dT$.

Despejando dT se obtiene la expresión $dT = -\frac{dx}{E_a/RT^2} = -\frac{E_a}{R} \frac{dx}{x^2}$.

Así, los límites de integración cambian a:

$$\left\{ \begin{array}{l} T \rightarrow 0 \Rightarrow x \rightarrow \infty \\ T \rightarrow T \Rightarrow x \rightarrow \frac{E_a}{RT} \end{array} \right.$$

Y se obtiene la siguiente expresión para la función integral:

$$g(\alpha) = \frac{1}{\beta} A \frac{E_a}{R} \int_0^{\infty} \frac{e^{-x}}{x^2} dx \quad (I.12)$$

Esta ecuación puede reescribirse de la siguiente forma:

$$g(\alpha) = \frac{1}{\beta} A \frac{E_a}{R} p(x) \quad (\text{I.13})$$

siendo $p(x) = \int_x^\infty \frac{e^{-x}}{x^2} dx$. Para resolver esta integral se han propuesto numerosas aproximaciones. La aproximación de Doyle, válida si $x > 20$, adopta la siguiente forma:

$$\log p(x) \approx -2,315 - 0,4567x \quad (\text{I.14})$$

Tomando logaritmos en la ecuación I.13 y sustituyendo la función polinomial $p(x)$ por la aproximación de Doyle se obtienen las siguientes expresiones:

$$\log[g(\alpha)] = \log\left[\frac{1}{\beta} A \frac{E_a}{R}\right] + \log[p(x)] \quad (\text{I.15})$$

$$\log(\beta) = \log\left[A \frac{E_a}{Rg(\alpha)}\right] - 2,315 - \frac{0,457E_a}{RT} \quad (\text{I.16})$$

Representado $\ln \beta$ frente a la inversa de la temperatura en el pico de la exoterma (T_p) se obtiene una línea recta. A partir de los valores de la pendiente se obtienen los valores de E_a .

ANEXO II

DETERMINACIÓN DEL PARÁMETRO DE SOLUBILIDAD

El concepto de parámetro de solubilidad surge en 1916, cuando Hildebrand señaló que el orden de solubilidad de un soluto dado en un disolvente está determinado por la presión interna del disolvente. En 1931, Scatchard introdujo el concepto de “densidad de energía cohesiva” (e_{coh}) en la teoría de Hildebrand, identificando esta cantidad como la energía de vaporización por centímetro cúbico [Van Krevelen, 1990]. La densidad de energía cohesiva representa la energía requerida para romper todas las uniones físicas intermoleculares en una unidad de volumen de material, por lo que determinará en gran medida las propiedades del polímero. Posteriormente, Hildebrand relacionó la densidad de energía cohesiva con el parámetro de solubilidad (δ) a través de la expresión:

$$\delta = (e_{\text{coh}})^{1/2} = \left(\frac{E_{\text{coh}}}{V} \right)^{1/2} \quad (\text{II.1})$$

donde E_{coh} es la energía cohesiva y V es el volumen molar.

La solubilidad de un polímero en un disolvente dado, en base a los parámetros de solubilidad, supone que la miscibilidad de la mezcla está gobernada únicamente por los calores de mezcla, ignorando la entropía de la mezcla. Esta consideración está justificada si se tiene en cuenta que un proceso de mezcla siempre se ve favorecido desde el punto de vista de la entropía y, en consecuencia, el que se produzca o no la miscibilidad de la misma dependerá del valor de la entalpía de la mezcla [Van Krevelen, 1990].

La energía libre de mezcla (ΔG^m) se relaciona con la entalpía de mezcla (ΔH^m) y la entropía de mezcla (ΔS^m) mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^m = \Delta H^m - T\Delta S^m \quad (\text{II.2})$$

donde T es la temperatura.

Hildebrand y Scott y Scatchard [Grulke, 1989] propusieron la siguiente expresión para la entalpía de mezcla de soluciones regulares en ausencia de interacciones específicas:

$$\Delta H^m = V \left[\left(\frac{E_{\text{coh}_1}}{V_1} \right)^{1/2} - \left(\frac{E_{\text{coh}_2}}{V_2} \right)^{1/2} \right]^2 \phi_1 \phi_2 \quad (\text{II.3})$$

Anexo II

donde V es el volumen total de la mezcla, V_i es el volumen molar del componente i y ϕ_i es la fracción el volumen del componente i .

En términos de parámetros de solubilidad, la ecuación anterior viene dada por:

$$\Delta H^m = V(\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2 \quad (\text{II.4})$$

Esta expresión muestra que cuando los valores de los parámetros de solubilidad δ_1 y δ_2 se aproximan, ΔH_m disminuye hasta cero, y es de esperar que ambos componentes tengan alta miscibilidad debido a la favorable contribución entrópica.

El método del parámetro de solubilidad se utiliza ampliamente para predecir la solubilidad de los polímeros en diferentes disolventes, y en general, para predecir la solubilidad de dos sustancias. Sin embargo, este método sólo es aplicable para estudiar la solubilidad entre compuestos no polares. Esta limitación fue solventada por Hansen y colaboradores [Van Krevelen, 1990], quienes descompusieron el parámetro δ de Hildebrand en tres componentes que representan las interacciones de dispersión, polares y de enlace de hidrógeno, mediante la siguiente ecuación:

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (\text{II.5})$$

donde δ_d , δ_p y δ_h son las componentes de δ dispersiva, polar y de enlace de hidrógeno, respectivamente. Estas tres componentes no se pueden medir directamente pero se pueden estimar a través de una serie de métodos indirectos mediante la contribución de grupos. Esta metodología consiste en dividir conceptualmente una estructura molecular en fragmentos, denominados grupos, y estimar la propiedad como la suma de las contribuciones a dicha propiedad de cada uno de los grupos que constituyen la molécula. De este modo, es posible predecir el parámetro de solubilidad a partir de las denominadas “constantes de atracción molar”, F_i , de los diversos grupos de la unidad estructural.

Existen diferentes métodos basados en la contribución de grupos que permiten el cálculo del parámetro de solubilidad. El método de Hoftyzer y Van Krevelen, utilizado en este trabajo, se basa en la estimación del parámetro de solubilidad a partir de valores de F_i tabulados para las contribuciones de átomos (C, H, N, O y halógenos) y efectos constitucionales tales como dobles o triples enlaces, utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V} \quad (\text{II.6})$$

$$\delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V} \quad (\text{II.7})$$

$$\delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} \quad (\text{II.8})$$

Bagley y colaboradores (1971) mostraron que los efectos de δ_d y δ_p muestran una estrecha similitud mientras que δ_h difiere en su naturaleza [Van Krevelen, 1990]. Hansen estableció que el uso de la constante F_i no es aplicable al cálculo de δ_h , por lo que en la expresión II.8 se utiliza el valor de la energía del enlace de hidrógeno en lugar del valor de F_i .

Los valores propuestos por Hoftyzer y Van Krevelen a la contribución de diversos grupos funcionales se recogen en la tabla AII.1.

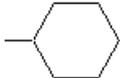
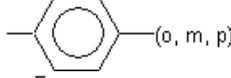
Grupo	F_{di} ($J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$)	F_{pi} ($J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$)	E_{hi} ($J \cdot mol^{-1}$)
$-CH_3$	420	0	0
$-CH_2-$	270	0	0
$\begin{array}{c} H \\ \\ -C- \\ \end{array}$	80	0	0
$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \\ =CH_2 \end{array}$	-70	0	0
$=CH-$	400	0	0
$=C \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	200	0	0
$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	70	0	0
	1620	0	0
	1430	110	0
 (o, m, p)	1270	110	0
$-F$	(220)	-	-
$-Cl$	450	550	400
$-Br$	(550)	-	-
$-CN$	430	1100	2500
$-OH$	210	500	20000
$-O-$	100	400	3000
$-COH$	470	800	4500
$-CO-$	290	770	2000
$-COOH$	530	420	10000
$-COO-$	390	490	7000
$HOOC-$	530	-	-
$-NH_2$	280	-	8400
$-NH-$	160	210	3100
$-N \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$	20	800	5000
$-NO_2$	500	1070	1500
$-S-$	440	-	-
$=PO_4-$	740	1890	13000
anillo	190	-	-
un plano de simetría	-	0.50x	-
dos planos de simetría	-	0.25x	-
más planos de simetría	-	0x	0x

Tabla AII.1 Contribución de grupos de las componentes del parámetro de solubilidad (método de Hoftyzer y Van Krevelen).

ANEXO III

PUBLICACIONES Y COMUNICACIONES A CONGRESOS

III.1 PUBLICACIONES

- *“Study of the crosslink density, dynamo-mechanical behaviour and microstructure of hot and cold SBR vulcanizates”*
J. Diez, R. Bellas, J. López, G. Santoro, C. Marco, G. Ellis
Journal of Polymer Research 17, 99-107 (2010)

- *“Effect of organoclay reinforcement on the curing characteristics and technological properties of SBR sulphur vulcanizates”*
J. Diez, R. Bellas, C. Ramírez, A. Rodríguez
Journal of Applied Polymer Science 118, 566-576 (2010).

- *“Microstructure, morphology, and mechanical properties of styrene-butadiene rubber/organoclay nanocomposites”*
J. Diez, L. Barral, R. Bellas, R. Bouza, J. López, C. Marco, G. Ellis
Polymer Engineering and Science 51 (9), 1720-1729 (2011).

- *“Exfoliated/intercalated silicate/hot styrene butadiene rubber nanocomposites: structure-properties relationship”*
J. Díez, L. Barral, R. Bellas, J. López, C. Ramírez, A. Rodríguez
Journal of Applied Polymer Science 125, E705-E713 (2012).

III.2 COMUNICACIONES A CONGRESOS

- *“Effect of octadecylamine modified montmorillonite on the properties of styrene-butadiene rubber”*
J. López, R. Bellas, J. Díez, M. Rico, B. Montero
SEVENTEENTH SYMPOSIUM ON THERMOPHYSICAL PROPERTIES
Lugar y fecha: Boulder, Colorado (Estados Unidos), 21-26 Junio, 2009

- *“Cure and mechanical properties of styrene butadiene rubber-organomontmorillonite nanocomposites”*
R. Bellas, J. Díez, A. Rodríguez, R. Bouza, B. Montero
TRENDS IN NANOTECHNOLOGY, TNT 2009
Lugar y fecha: Barcelona (España), 7-11 Septiembre, 2009

- *“Estudio de la microestructura y del entrecruzamiento de vulcanizados de caucho estireno-butadieno”*
J. Díez, R. Bellas, G. Santoro, M. Rico, A. Ares
XI REUNION DEL GRUPO ESPECIALIZADO DE POLÍMEROS
Lugar y fecha: Valladolid (España), 20-24 Septiembre, 2009

- *“Structural and mechanical analysis of SBR/organoclay nanocomposites”*
B. Montero, R. Bellas, J. Díez, M. Rico, C. Ramírez, J. López
43rd IUPAC WORLD POLYMER CONGRESS. POLYMER SCIENCE IN THE SERVICE OF SOCIETY, MACRO 2010
Lugar y fecha: Glasgow (Reino Unido), 11-16 Julio, 2010

- *“Microstructural and morphological analysis of SBR/nanoclay composites”*
R. Bellas, R. Bouza, J. Díez, J. López, C. Ramírez, M. Rico
EUROPEAN POLYMER CONGRESS
Lugar y fecha: Granada (España), 26 junio- julio, 2011

Referencias bibliográficas

- Abdollahi, M.; Rahmatpour, A.; Aalaie, J.; Khanli, H.H. Structure and properties of styrene-butadiene rubber/pristine clay nanocomposites prepared by latex compounding method. *e-Polymers* 74, 1-11 (2007).
- Albano, C.; Hernández, M.; Ichazo, M.N.; González, J.; DeSousa, W. Characterization of NBR/bentonite composites: vulcanization kinetics and rheometric and mechanical properties. *Polymer Bulletin* 67, 653-667 (2011).
- Alexandre, M.; Dubois, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering* 28, 1-63 (2000).
- Arrillaga, A.; Zaldua, A.M.; Atxurra, R.M.; Farid, A.S. Techniques used for determining cure kinetics of rubber compounds. *European Polymer Journal* 43, 4783-4799 (2007).
- Arroyo, M.; López-Manchado, M.A.; Herrero, B. Organo-montmorillonite as substitute of carbon black in natural rubber compounds. *Polymer* 44, 2447-2453 (2003).
- Arroyo, M.; López-Manchado, M.A.; Valentín, J.L.; Aprem, A.S. Morphology/behaviour relationship of nanocomposites based on natural rubber/epoxidized natural rubber blends. *Composites Science and Technology* 67, 1330-1339 (2007).
- ASTM D638:2003. Standard test method for tensile properties of plastics.
- ASTM E1640-1999. Standard Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperature By Dynamic Mechanical Analysis.
- Bala, P.; Samantaray, B.K.; Srivastava, S.K.; Nando, G.B. Organomodified montmorillonite as filler in natural and synthetic rubber. *Journal of Applied Polymer Science* 92, 3583-3592 (2004).
- Bellucci, F.; Camino, G.; Frache, A.; Sarra, A. Catalytic charring-volatilization competition in organoclay nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 92, 425-436 (2007).
- Bergenudd, H.; Eriksson, P.; DeArmitt, C.; Stenberg, B.; Jonsson, E.M. Synthesis and evaluation of hyperbranched phenolic antioxidants of three different generations. *Polymer Degradation and Stability* 76, 503-509 (2002).

Referencias bibliográficas

- Bhattacharya, M.; Bhowmick, A.K. Polymer-filler interaction in nanocomposites: new interface area function to investigate swelling behavior and Young's modulus. *Polymer* 49, 4808-4818 (2008).
- Bhowmick, A.K.; White, J.R. Thermal, UV- and sunlight ageing of thermoplastic elastomeric natural rubber-polyethylene blends. *Journal of Materials Science* 37, 5141-5151 (2002).
- Boukerrou, A.; Duchet, J.; Feilla, S.; Djidjelli, H.; Kaci, M.; Sautereau, H. Synthesis and characterization of rubbery epoxy/organoclay hectorite nanocomposites. *Express Polymer Letters* 1 (12), 824-830 (2007).
- Brown, M.E. *Introduction to Thermal Analysis*. Chapman & Hall, 1988.
- Carli, L.N.; Bianchi, O.; Mauler, R.S.; Crespo, J.S. Accelerated aging of elastomeric composites with vulcanized ground scraps. *Journal of Applied Polymer Science* 123, 280-285 (2012).
- Carretero-González, J.; Retsos, H.; Verdejo, R.; Toki, S.; Hsiao, B.S.; Giannelis, E.P., López-Manchado, M.A. Effect of nanoclay on natural rubber microstructure. *Macromolecules* 41, 6763-6772 (2008).
- Cataldo, F. Preparation and properties of nanostructured rubber composites with montmorillonite. *Macromolecular Symposia* 247, 67-77 (2007).
- Chang, Y.-W.; Yang, Y.; Ryu, S.; Nah, C. Preparation and properties of EPDM/organomontmorillonite hybrid nanocomposites. *Polymer International* 51, 319-324 (2002).
- Chen, G.; Liu S.; Chen S.; Qi, Z. FTIR spectra, thermal properties, and dispersibility of a polystyrene/montmorillonite nanocomposite. *Macromolecular Chemistry and Physics* 202, 1189-1193 (2001).
- Choi, S-S.; Chung, H-S.; Joo, Y-T.; Yang, K-M.; Lee, S-H. Analysis of whitening phenomenon of EPDM article by humid aging. *Journal of Applied Polymer Science* 123, 2451-2457 (2012).
- Choi, S-S.; Kim, J-C. Influence of the 1,2-unit content of SBR and filler systems on thermal aging behaviors of SBR composites. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 13 (6), 950-955 (2007).

- Choudhury A.; Bhowmick A.K.; Soddemann, M. Effect of organo-modified clay on accelerated aging resistance of hydrogenated nitrile rubber nanocomposites and their life time prediction. *Polymer Degradation and Stability* 95 (12), 2555-2562 (2010).
- Cole K.C. Use of infrared spectroscopy to characterize clay intercalation and exfoliation in polymer nanocomposites. *Macromolecules* 41, 834-843 (2008).
- Cole, K.C. The use of attenuated total reflection infrared spectroscopy to study the intercalation of molten polymer into layered silicates in real time. *Applied Spectroscopy* 63 (12), 1343-1350 (2009).
- Coquillat, M.; Verdu, J.; Colin, X.; Audouin, L.; Nevière, R. Thermal oxidation of polybutadiene. Part 1: Effect of temperature, oxygen pressure and sample thickness on the thermal oxidation of hydroxyl-terminated polybutadiene. *Polymer Degradation and Stability* 92, 1326-1333 (2007).
- Das, A.; Costa, F.R.; Wagenknecht, U.; Heinrich, G. Nanocomposites based on chloroprene rubber: Effect of chemical nature and organic modification of nanoclay on the vulcanizate properties. *European Polymer Journal* 44, 3456-3465 (2008).
- Delor. F.; Lacoste, J.; Lemaire, J.; Barrois-Oudin, N.; Cardinet, C. Photo- and thermal ageing of polychloroprene: effect of carbon black and crosslinking. *Polymer Degradation and Stability* 53, 361-369 (1996).
- Díez, J.; Barral, L.; Bellas, R.; Bouza, R.; López, J.; Marco, C.; Ellis, G. Microstructure, morphology, and mechanical properties of styrene-butadiene rubber/organoclay nanocomposites. *Polymer Engineering and Science* 51 (9), 1720-1729 (2011).
- Díez, J.; Barral, L.; Bellas, R.; López, J.; Ramírez, C.; Rodríguez, A. Exfoliated/intercalated silicate/hot styrene butadiene rubber nanocomposites: structure-properties relationship. *Journal of Applied Polymer Science* 125, E705-E713 (2012).
- Díez, J.; Bellas, R.; López, J.; Santoro, G.; Marco, C.; Ellis, G. Study of the crosslink density, dynamo-mechanical behaviour and microstructure of hot and cold SBR vulcanizates. *Journal of Polymer Research* 17, 99-107 (2010).

Referencias bibliográficas

- Díez, J.; Bellas, R.; Ramírez, C.; Rodríguez, A. Effect of organoclay reinforcement on the curing characteristics and technological properties of SBR sulphur vulcanizates. *Journal of Applied Polymer Science* 118, 566-573 (2010).
- Dirksen, A.; Nieuwenhuizen, P.J.; Hoogenraad, M.; Haasnoot, J.G.; Reedijk, J. New mechanism for the reaction of amines with zinc dithiocarbamates. *Journal of Applied Polymer Science* 79, 1074-1083 (2001).
- Do, T-T; Celina, M.; Fredericks, P.M. Attenuated total reflectance infrared microspectroscopy of aged carbon-filled rubbers. *Polymer Degradation and Stability* 77, 417-422 (2002).
- Farmer, V.C.; Russell, J.D. Infrared absorption spectrometry in clay studies. *Proceedings of the 15th Conference on Clays and Clay Minerals*, 121-142 (1967).
- Fernández-Berridi, M.J.; González, N.; Mugica, A.; Bernicot, C. Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR. *Thermochimica Acta* 444, 65-70 (2006).
- Ferradino, A.G. Selección de antioxidantes para la vulcanización con peróxido. Una revisión de las aplicaciones elastoméricas. *Revista del Caucho* 495, 12-32 (2005).
- Flory, P.J. *Principles of polymer chemistry*. Cornell University Press, 1992.
- Földes, E.; Lohmeijer, J. Relationship between chemicals structure and performance of primary antioxidants in PBD. *Polymer Degradation and Stability* 66, 31-39 (1999).
- Fornes, T.D.; Hunter, D.L.; Paul, D.R. Nylon-6 nanocomposites from alkylammonium-modified clay: the role of alkyl tails on exfoliation. *Macromolecules* 37 (5), 1793-1798 (2004).
- Fornes, T.D.; Paul, D.R. Modeling properties of nylon 6/clay nanocomposites using composite theories. *Polymer* 44, 4993-5013 (2003).
- Gatos, K.G.; Karger-Kocsis, J. Effects of primary and quaternary amine intercalants on the organoclay dispersion in a sulfur-cured EPDM rubber. *Polymer* 46, 3069-3076 (2005).

- George, S.C.; Ninan, K.N.; Groeninckx, G.; Thomas, S. Styrene-butadiene rubber/natural rubber blends: morphology, transport behavior, and dynamic mechanical and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science* 78, 1280-1303 (2000).
- George, S.C.; Thomas, S.; Ninan, K.N. Molecular transport of aromatic hydrocarbons through crosslinked styrene-butadiene rubber membranes. *Polymer* 37, 5839-5848 (1996).
- Ghosh, P.; Katare, S.; Patkar, P.; Caruthers, J.M.; Venkatasubramanian, V. Sulfur vulcanization of natural rubber for benzothiazole accelerated formulations: from reaction mechanisms to a rational kinetic model. *Rubber Chemistry and Technology* 76 (3), 592-693 (2003).
- Giannelis, E.P. Polymer layered silicate nanocomposites. *Advanced Materials* 8 (1), 29-35 (1996).
- Golebiewski J.; Rozanski A.; Dzwonkowski J.; Galeski A. Low density polyethylene-montmorillonite nanocomposites for film blowing. *European Polymer Journal* 44, 270-286 (2008).
- Gopi, J.A.; Patel, S.K.; Chandra, A.K.; Tripathy, D.K. SBR-clay-carbon black hybrid nanocomposites for tire tread application. *Journal of Polymer Research* 18 (6), 1625-1631 (2011).
- Grulke, E.A. "Solubility parameter values" en *Polymer Handbook*, J. Brandrup y E.H. Immergut, Eds. Wiley Interscience, 3ª Edición, 1989.
- Gu, Z.; Song, G.; Liu, W.; Li, P.; Gao, L.; Li, H.; Hu, X. Preparation and properties of styrene butadiene rubber/natural rubber/organo-bentonite nanocomposites prepared from latex dispersions. *Applied Clay Science* 46, 241-244 (2009).
- Gunasekaran, S.; Natarajan, R.K.; Kala, A. FTIR spectra and mechanical strength analysis of some selected rubber derivatives. *Spectrochimica Acta Part A* 68, 323-330 (2007).
- Heideman, G.; Datta, R.N.; Noordermeer, J.W.M.; van Baarle, B. Influence of zinc oxide during different stages of sulfur vulcanization. Elucidated by model compound studies. *Journal of Applied Polymer Science* 95, 1388-1404 (2005).

Referencias bibliográficas

- Heinrich, G.; Klüppel, M.; Vilgis, T.A. Reinforcement of elastomers. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 6, 195-203 (2002).
- Hocine, N.A.; Médéric, P.; Aubry, T. Mechanical properties of polyamide-12 layered silicate nanocomposites and their relations with structure. *Polymer Testing* 27, 330-339 (2008).
- Hong, S.W. “Antioxidants and other protectant systems” en *Rubber Compounding: Chemistry and Applications*, B. Rodgers, Ed., Marcel Dekker, 2004.
- Hussain, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; Gorga, R.E. Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. *Journal of Composite Materials* 40 (17), 1511-1575 (2006).
- Ianchiș, R.; Donescu, D.; Corobea, M.C.; Petcu, C.; Ghiurea, M.; Serban, S.; Radovici, C. Synthesis of polystyrene/polybutylacrylate/layered silicate nanocomposites in aqueous medium. *Colloid & Polymer Science* 288, 1215-1224 (2010).
- Ijdo W. L.; Kemnetz S.; Benderly D. An infrared method to assess organoclay delamination and orientation in organoclay polymer nanocomposites. *Polymer Engineering and Science* 46 (8), 1031-1039 (2006).
- ISO 188:2007. Rubber, vulcanized or thermoplastic. Accelerated ageing and heat resistance tests.
- ISO 23529:2004. Rubber. General procedures for preparing and conditioning test pieces for physical test methods.
- ISO 3384:1999. Rubber, vulcanized or thermoplastic. Determination of stress relaxation in compression at ambient and at elevated temperatures.
- ISO 34-1:1994. Rubber, vulcanized or thermoplastic. Determination of tear strength. Part 1: Trouser, angle and crescent test pieces.
- ISO 4662:1986. Rubber. Determination of rebound resilience of vulcanizates.
- ISO 6502-1999. Rubber. Guide to the use of curemeters.
- ISO 868-2003. Plastics and ebonite. Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness).

- Jacob, A.; Kurian, P.; Aprem, A.S. Cure characteristics and mechanical properties of natural rubber-layered clay nanocomposites. *International Journal of Polymeric Materials* 56, 593-604 (2007).
- Jacob, A.; Kurian, P.; Aprem, A.S. Transport properties of natural rubber latex layered clay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* 108, 2623-2629 (2008).
- Ji, X.L.; Jing, J.K.; Jiang, W.; Jiang, B.Z. Tensile modulus of polymer nanocomposites. *Polymer Engineering and Science* 42 (5), 983-993 (2002).
- Jitkarna, S.; Chusaksri, B.; Supaphol, P.; Magaraphan, R. Influences of thermal aging on properties and pyrolysis products of tire tread compound. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 80, 269-276 (2007).
- Joly, S.; Garnaud, G.; Ollitraul, R.; Bokobza, L.; Mark, J.E. Organically modified layered silicates as reinforcing fillers for natural rubber. *Chemistry of Materials* 14 (10), 4202-4208 (2002).
- Kader, M.A.; Kim, K.; Lee, Y.-S.; Nah, C. Preparation and properties of nitrile rubber/montmorillonite nanocomposites via latex blending. *Journal of Materials Science* 41, 7341-7352 (2006).
- Kader, M.A.; Nah, C. Influence of clay on the vulcanization kinetics of fluoroelastomer nanocomposites. *Polymer* 45, 2237-2247 (2004).
- Kaneko, M.L.Q.; Yoshida, I.V.P. Effect of natural and organically modified montmorillonite clays on the properties of polydimethylsiloxane rubber. *Journal of Applied Polymer Science* 108, 2587-2596 (2008).
- Kumanayaka, T.O.; Parthasarathy, R.; Jollands, M. Accelerating effect of montmorillonite on oxidative degradation of polyethylene nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 95, 672-676 (2010).
- Lapa, V.L.D.C.; Oliveira, P.D.; Visconte, L.L.Y.; Nunes, R.C.R. Investigation of NBR-cellulose II nanocomposites by rheometric and equilibrium swelling properties. *Polymer Bulletin* 60, 281-290 (2008).
- LeBaron, P.C.; Wang, Z.; Pinnavaia, T.J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. *Applied Clay Science* 15, 11-29 (1999).

Referencias bibliográficas

- Liu, Q.; Zhang, Y.; Xu, H. Properties of vulcanized rubber nanocomposites filled with nanokaolin and precipitated silica. *Applied Clay Science* 42 (1-2), 232-237 (2008).
- Lonkar, S.P.; Kumar, A.P.; Singh, R.P. Photo-stabilization of EPDM-clay nanocomposites: effect of antioxidant on the preparation and durability. *Polymers for Advanced Technologies* 18, 891-900 (2007).
- López Manchado, M.A.; Herrero, B.; Arroyo, M. Preparación y caracterización de nanocomposites de organoarcilla basados en caucho natural. *Revista del Caucho* 497, 22-30 (2005).
- Lowe, D.J.; Chapman, A.V.; Cook, S.; Busfield, J.C. Micromechanical models of Young's modulus of NR/organoclay nanocomposites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 49, 1621-1627 (2011).
- Lu, Y-L.; Li, Z.; Yu, Z-Z.; Tian, M.; Zhang, L-Q.; Mai, Y-W. Microstructure and properties of highly filled rubber/clay nanocomposites prepared by melt blending. *Composites Science and Technology* 67, 2903-2913 (2007).
- Ma, Y.; Wu, Y-P.; Zhang, L-Q.; Li, Q-F. The role of rubber characteristics in preparing rubber/clay nanocomposites by melt compounding. *Journal of Applied Polymer Science* 109, 1925-1934 (2008).
- Madejová, J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy* 31, 1-10 (2003).
- Maiti, M.; Bhowmick, A.K. Effect of polymer-clay interaction on solvent transport behavior of fluoroelastomer-clay nanocomposites and prediction of aspect ratio of nanoclay. *Journal of Applied Polymer Science* 105, 435-445 (2007).
- Meneghetti, P.C. Synthesis and properties of rubber-clay nanocomposites. Thesis. Case Western Reserve University, 2005.
- Mohammad, A.; Simon, G.P. "Rubber-clay nanocomposites" en *Polymer Nanocomposites*, Y-W. Mai y Z-Z. Yu Eds., CRC Press, 2007.
- Morgan, A.B.; Gilman, J.W. Characterization of polymer-layered silicate (clay) nanocomposites by transmission electron microscopy and X-ray diffraction: A comparative study. *Journal of Applied Polymer Science* 87, 1329-1338 (2003).

- Morlat-Therias, S.; Mailhot, B.; Gonzalez, D.; Gardette, J-L. Photooxidation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. 2. Interactions with antioxidants. *Chemistry of Materials* 17, 1072-1078 (2005).
- Mostafa, A.; Abouel-Kasem, A.; Bayoumi, M.R.; El-Sebaie, M.G. Insight into the effect of CB loading on tension, compression, hardness and abrasion properties of SBR and NBR filled compounds. *Materials and Design* 30, 1785-1791 (2009a).
- Mostafa, A.; Abouel-Kasem, A.; Bayoumi, M.R.; El-Sebaie, M.G. The influence of CB loading on thermal aging resistance of SBR and NBR rubber compounds under different aging temperature. *Materials and Design* 30, 791-795 (2009b).
- Mousa, A.; Karger-Kocsis, J. Rheological and thermodynamical behavior of styrene/butadiene rubber-organoclay nanocomposites. *Macromolecular Materials and Engineering* 286 (4), 260-266 (2001).
- Navarro, R.; Audouin, L.; Verdu, J. Reactions of antioxidants with molecular oxygen. Part II: Isooctyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate in silicone matrix. *Polymer Degradation and Stability* 96, 965-973 (2011).
- Navrátilová, Z.; Wojtowicz, P.; Vaculíková, L.; Šugárková, V. Sorption of alkylammonium cations on montmorillonite. *Acta Geodynamica et Geomaterialia*. Vol. 4, No. 3 (147), 59-65 (2007).
- Nie, Y.; Qu, L.; Huang, G.; Wang, B.; Weng, G.; Wu, J. Improved resistance to crack growth of natural rubber by the inclusion of nanoclay. *Polymers Advanced Technologies* 23 (1), 85-91 (2012).
- Okada, A.; Usuki, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O. "Polymer-clay hybrids" en *Hybrid Organic-Inorganic Composites*, J.E. Mark, C. Y-C. Lee, Bianconi, P.A. Eds., ACS Symposium Series 585, 1995.
- Pavlidou, S.; Papaspyrides, C.D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. *Progress in Polymer Science* 33, 1119-1198 (2008).
- Pojanavaraphan, T.; Schiraldi, D.A.; Magaraphan, R. Mechanical, rheological, and swelling behavior of natural rubber/montmorillonite aerogels prepared by freeze-drying. *Applied Clay Science* 50, 271-279 (2010).

Referencias bibliográficas

- Praveen S.; Chattopadhyay P.K.; Albert P.; Dalvi V.G.; Chakraborty B.C.; Chattopadhyay S. Synergistic effect of carbon black and nanoclay fillers in styrene butadiene rubber matrix: Development of dual structure. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* 40 (3), 309-316 (2009).
- Pretsch, E.; Clerc, T.; Seibl, J.; Simon, W. *Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos*. Editorial Alambra, 1980.
- Qin, H.; Zhang, S.; Zhao, C.; Feng, M.; Yang, M.; Shu, Z.; Yang, S. Thermal stability and flammability of polypropylene/montmorillonite composites. *Polymer Degradation and Stability* 85, 807-813 (2004).
- Rajan, V.V. *Devulcanisation of NR based latex products for tyre applications*. Thesis. University of Twente, The Netherlands, 2005.
- Ramorino, G.; Bignotti, F.; Pandini, S.; Riccò, T. Mechanical reinforcement in natural rubber/organoclay nanocomposites. *Composites Science and Technology* 69, 1206-1211 (2009).
- Ratnam, C.T.; Nasir, M.; Baharin, A.; Zaman, K. Electron-beam irradiation of poly(vinyl chloride)/epoxidized natural rubber blend in the presence of Irganox 1010. *Polymer Degradation and Stability* 72, 147-155 (2001).
- Ray, S.S.; Okamoto, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparations to processing. *Progress in Polymer Science* 28, 1539-1641 (2003).
- Rezende, C.A.; Bragança, F.C.; Doi, T.R.; Lee, L-T.; Galembeck, F.; Boué, F. Natural rubber-clay nanocomposites: mechanical and structural properties. *Polymer* 51 (16), 3644-3652 (2010).
- Richaud E.; Farcas, F.; Fayolle, B.; Audouin, L.; Verdu, J. Accelerated ageing of polypropylene stabilized by phenolic antioxidants under high oxygen pressure. *Journal of Applied Polymer Science* 110, 3313-3321 (2008).
- Rodgers, B.; Waddell, W. "The science of rubber compounding" en *The Science and Technology of Rubber*, J.E. Mark, B. Erman, F.R. Eirich Eds., Elsevier Academic Press, 2005.
- Royo, J. *Manual de tecnología del caucho*. Consorcio Nacional de Industriales del Caucho, 1989.

- Ruch, D.; Boes, C.; Zimmer, R.; Migeon, H-N.; Muller, J.F. Surface oxidation of styrene butadiene copolymers: study by laser ablation and secondary ion mass spectrometry. *Journal of Applied Polymer Science* 87, 1910-1917 (2003).
- Sadhu, S.D.; Maiti, M.; Bhowmick, A.K. "Elastomer-clay nanocomposites" en *Current Topics in Elastomers Research*, A.K. Bhowmick Ed., CRC Press, 2008.
- Sengupta, R.; Chakraborty, S.; Bandyopadhyay, S.; Dasgupta, S.; Mukhopadhyay, R.; Auddy, K.; Deuri, A.S. A short review on rubber/clay nanocomposites with emphasis on mechanical properties. *Polymer Engineering and Science* 47 (11), 1956-1974 (2007).
- Shield, S.R.; Ghebremeskel, G.N. Use of mid- and near-infrared techniques as tools for characterizing blends of copolymers of styrene-butadiene and acrylonitrile-butadiene. *Journal of Applied Polymer Science* 88, 1653-1658 (2003).
- Smith, W.F. *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. McGraw Hill, 2ª Ed., 1993.
- Socrates, G. *Infrared characteristic group frequencies*. John Wiley & Sons, 1980.
- Stauffer, D.; Aharony, A. *Introduction to percolation theory*. CRC Press, 1994.
- Stephen, R.; Ranganathaiah, C.; Varghese, S.; Joseph, K.; Thomas, S. Gas transport through nano and micro composites of natural rubber (NR) and their blends with carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR) latex membranes. *Polymer* 4, 858-870 (2006b).
- Stephen, R.; Thomas, S. "Nanocomposites: State of the Art, New Challenges and Opportunities" en *Rubber Nanocomposites: Preparation, Properties and Applications*, S. Thomas y R. Stephen Eds., John Wiley & Sons, 2010
- Stephen, R.; Varghese, S.; Joseph, K.; Oommen, Z.; Thomas, S. Diffusion and transport through nanocomposites of natural rubber (NR), carboxylated styrene butadiene rubber (XSBR) and their blends. *Journal of Membrane Science* 282, 162-170 (2006a).
- Suito, E.; Arakawa, M.; Kondo, S. Adsorbed state of organic compounds in organo-bentonite I. Infrared study. *Kogyo Kagaku Zasshi* 66, 1618 (1963).
- Tan, H.; Isayev, A.I. Comparative study of silica-, nanoclay-, and carbon black-filled EPDM rubbers. *Journal of Applied Polymer Science* 109, 767-774 (2008).

Referencias bibliográficas

- Teh, P.L.; Mohd Ishak, Z.A.; Hashim, A.S.; Karger-Kocsis, J.; Ishiaku, U.S. On the potential of organoclay with respect to conventional fillers (carbon black, silica) for epoxidized natural rubber compatibilized natural rubber vulcanizates. *Journal of Applied Polymer Science* 94, 2438-2445 (2004).
- Tzavalas S.; Gregoriou V.G. Infrared spectroscopy as a tool to monitor the extent of intercalation and exfoliation in polymer clay nanocomposites. *Vibrational Spectroscopy* 51, 39-43 (2009).
- Vaia, R.A.; Giannelis E.P. Polymer melt intercalation in organically-modified layered-silicates: model predictions and experiment. *Macromolecules* 30, 8000-8009 (1997).
- Vaia, R.A.; Jandt, K.D.; Kramer, E.J.; Giannelis, E.P. Microstructural evolution of melt intercalated polymer-organically modified layered silicates nanocomposites. *Chemistry of Materials* 8, 2628-2635 (1996).
- Valentín, J.L.; Carretero-González, J.; Mora-Barrantes, I.; Chassé, W.; Saalwächter, K. Uncertainties in the determination of cross-link density by equilibrium swelling experiments in natural rubber. *Macromolecules* 41, 4717-4729 (2008).
- Van Krevelen, D.W. *Properties of polymers. Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions.* Elsevier, 1990.
- Varghese, S.; Karger-Kocsis, J.; Gatos, K.G. Melt compounded epoxidized natural rubber/layered silicate nanocomposites: structure-properties relationships. *Polymer* 44, 3977-3983 (2003).
- Vu, Y.T.; Mark, J.E.; Pham, L.H.; Engelhardt, M. Clay nanolayer reinforcement of *cis*-1,4-polyisoprene and epoxidized natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science* 82, 1391-1403 (2001).
- Wang, K.H.; Choi, M.H.; Koo, C.M.; Choi, Y.S.; Chung, I.J. Synthesis and characterization of maleated polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer* 42, 9819-9826 (2001).
- Wang, M.J. The role of filler networking in dynamic properties of filled rubber. *Proceedings of conference of Rubber Division, American Chemical Society. Paper n°.* 48, pp. 1-35 (1998).

- Wendlandt, W. W.M. Thermal analysis, 3^a Ed. Chemical Analysis Series, Vol. 19. John Wiley & Sons, 1976.
- Wong, W-K.; Cheng, S.; Li, C.Y.; Ahmad, I.; Cairncross, R.; Hsuan, Y.G. Depletion mechanism of antioxidants in MDPE-clay nanocomposites under thermal aging. *Polymer Degradation and Stability* 97, 192-199 (2012).
- Wu, Y.-P., Jia, Q.-X.; Yu, D.-S.; Zhang, L.-Q. Modeling Young's modulus of rubber-clay nanocomposites using composite theories. *Polymer Testing* 23, 903-909 (2004).
- Wu, Y-P.; Wang, Y-Q.; Zhang, H-F.; Wang, Y-Z.; Yu, D-S.; Zhang, L-Q.; Yang, J. Rubber-pristine clay nanocomposites prepared by co-coagulating rubber latex and clay aqueous suspension. *Composites Science and Technology* 65, 1195-1202 (2005).
- Xie, W.; Gao, Z.; Pan, W-P.; Hunter, D.; Singh, A.; Vaia, R. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite. *Chemistry of Materials* 13, 2979-2990 (2001).
- Yan, L.; Roth, C.B.; Low, P.F. Changes in the Si-O vibrations of smectite layers accompanying the sorption of interlayer water. *Langmuir* 12, 4421-4429 (1996).
- Zhang, H.; Wang, Y.; Wu, Y.; Zhang, L.; Yang, Y. Study on flammability of montmorillonite/styrene butadiene rubber (SBR) nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* 97, 844-849 (2005).
- Zhang, L.; Wang, Y.; Wang, Y.; Sui, Y.; Yu, D. Morphology and mechanical properties of clay/styrene-butadiene rubber nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science* 78, 1873-1878 (2000).
- Zhu, J.; Wilkie, C.A. "Intercalation compounds and clay nanocomposites" en *Hybrid Materials*, G. Kiekelbick Ed., Wiley-VCH, 2007
- Zhu, L.; Wool, R.P. Nanoclay reinforced bio-based elastomers: Synthesis and characterization. *Polymer* 47, 8106-8115 (2006).

Este trabajo ha sido financiado parcialmente por la Xunta de Galicia y FEDER: “Axudas para a Consolidación e Estructuración de Unidades de Investigación Competitivas do SUG” Expte. CN2011/008” y “Proxectos Sectoriais e de Promoción Xeral da Investigación” XUGA

10TMT172009PR.