

DETERMINACION EXPERIMENTAL DEL PARAMETRO DE INTERACCION DE FLORY-HUGGINS EN MEZCLAS ELASTOMERICAS INMICIBLES

César Leyva, Alfredo Márquez* y S. G. Flores

Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C.

Miguel de Cervantes # 120 C.P. 31109, Chihuahua, Chih. México.

*Autor correspondiente: alfredo.marquez@cimav.edu.mx

INTRODUCCION

La mayoría de los procedimientos teóricos para predecir ΔG_{mez} inician con la construcción de un modelo de la mezcla. El modelo es analizado por técnicas de termodinámica estadística. Diferentes teorías difieren en la naturaleza y dificultad de los modelos, en el nivel del método de mecánica estadística y en la seriedad de la aproximación matemática que son introducidas invariablemente dentro del cálculo. La teoría de Flory-Huggins tiene una posición prominente dentro de las teorías. Se basa en el modelo de un pseudo arreglo y en un tratamiento estadístico con varias aproximaciones. El resultado es una teoría sorprendentemente simple que explica correctamente una gran cantidad de observaciones experimentales y sirve como punto inicial para teorías mas sofisticadas. La principal desventaja, es su inmensa popularidad, lo cual ha hecho que se utilice en situaciones que no se acomoda, debido a las simplificaciones y aproximaciones que conlleva. Otra clase de teorías, conocidas como teorías de volumen excluido o de perturbación, concentran su atención en la interacción espacial y energética de los segmentos de polímero. Ambas teorías, Flory-Huggins y de volumen excluido, construyen sus funciones termodinámicas sobre modelos que refuerzan aspectos espaciales de la mezcla y el comportamiento de interacción promedio y omiten otras igualmente importantes como son el cambio de volumen en el mezclado, compresibilidad y la naturaleza heterogénea de las superficies moleculares. Por otro lado, la teoría de ecuación de estado propone una función de partición confiable, pero arbitraria, con pocos parámetros ajustables (los cuales tienen un significado físico) y deriva todas las cantidades relevantes con un éxito bastante bueno. Igualmente, estudios fenomenológicos asignan alguna forma confiable para alguna función termodinámica (usualmente ΔG_{mez}) usando parámetros empíricos. Tales aproximaciones tienen su valor al describir y organizar datos experimentales y en preparar una base experimental para comprender en un futuro, las teorías de mezclado. En el presente trabajo se propone un método con el cual se pueda estimar el parámetro de interacción de un sistema tipo polímero-polímero-solvente.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El vulcanizado o entrecruzamiento de la muestra de hule con DCP, se utilizó una estufa de calentamiento de aire forzado marca LindBerg Blue, con un control de temperatura de hasta 0.1 °C de precisión. La temperatura a la cual se llevo a cabo la vulcanización fue de 175°C, mientras que el entrecruzamiento para cada una de las muestras identificadas anteriormente fue tomado a 5 tiempos, 2, 4, 6, 10 y 20 minutos, identificados como t1, t2, t3, t4 y t5, respectivamente. Una vez vulcanizadas las muestras, se procedió a calcular la fracción gel o la fracción entrecruzada de la mezcla, para lo cual se llevó a cabo una extracción Soxhlet, utilizando benceno como solvente.

RESULTADOS

Los resultados graficados contra el tiempo de entrecruzamiento se presentan en la figura 6.1, en la cual podemos observar que en todos los casos, al aumentar el tiempo que permanece la muestra en la estufa de calentamiento, aumenta el grado de entrecruzamiento, lo cual es de esperarse ya que la cantidad de enlaces C-C aumenta.

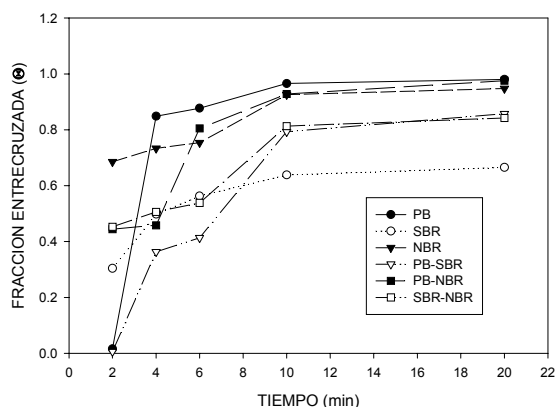


Figura 6.1: Fracción de materia entrecruzada contra el tiempo de entrecruzamiento.

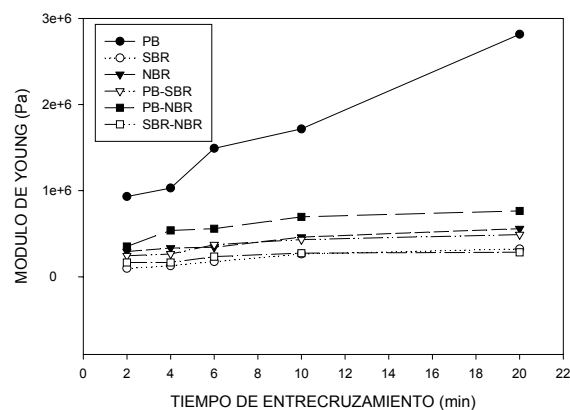


Figura 6.2: Efecto del tiempo de entrecruzamiento en el módulo de Young.

En la figura 6.2 se muestra el efecto del tiempo de entrecruzamiento sobre el módulo de Young. Se puede observar que la muestra con el módulo de Young mayor es la probeta de PB y el caso contrario se presenta en la de SBR. Esto es debido nuevamente al aumento en la cantidad de enlaces covalentes que se forman entre las cadenas poliméricas, ya que el PB tiene una mayor cantidad de sitios activos en donde se llevan a cabo los entrecruzamientos, mientras que el SBR tiene una menor cantidad de estos sitios, ya que tiene un contenido de 23.5% de Estireno.

PROPIEDADES MECANICAS

En las Figuras 7.1 a 7.2 se pueden observar las curvas de esfuerzo-deformación para cada una de las muestras. Es evidente que a bajas deformaciones, el valor del esfuerzo es mayor para las muestras que contienen mayor cantidad de entrecruzamientos carbón-carbón, es decir, para las muestras con mayor tiempo de entrecruzamiento, haciendo que las muestras se hagan más rígidas; siendo las probetas de PB las más rígidas, ya que presentan la menor deformación y las más elásticas las probetas de NBR.

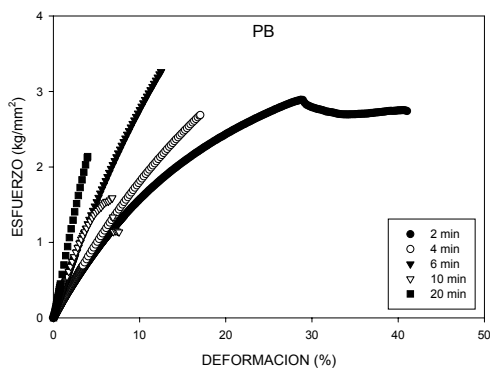


Figura 7.1: Curva esfuerzo-deformación de las muestras de PB.

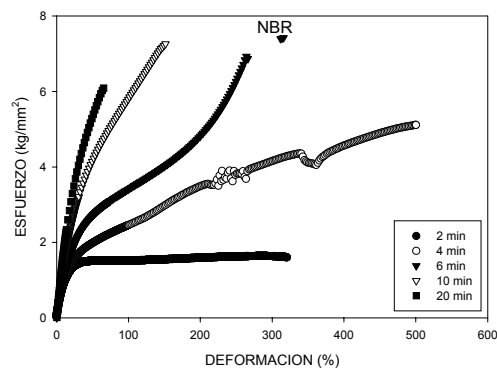


Figura 7.2: Curva esfuerzo-deformación de las muestras de NBR.

COMPORTAMIENTO REOLOGICO

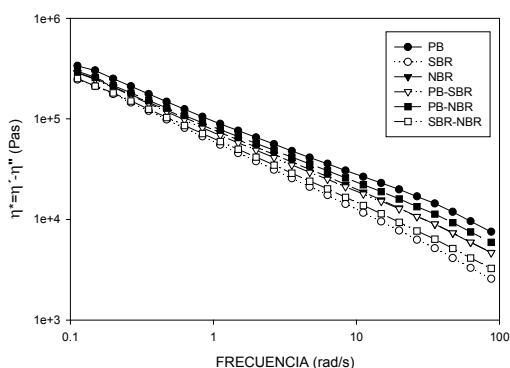


Figura 7.10: Viscosidad compleja de los homopolímeros y sus mezclas.

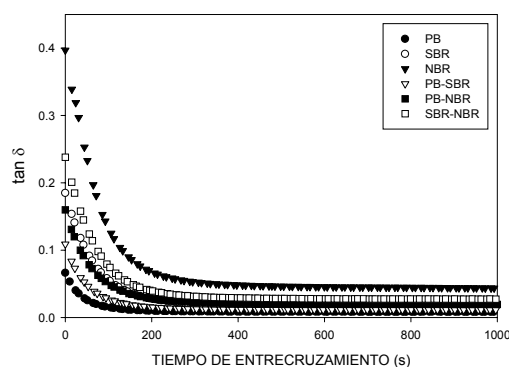


Figura 7.11: Vulcanizado a 175 °C de los homopolímeros y sus mezclas.

En la Figura 7.10 se presenta la viscosidad compleja contra la frecuencia, para cada una de las muestras; se observa un comportamiento típico de los materiales pseudo plásticos: a bajas frecuencias tiene una viscosidad mayor que a frecuencias mayores. Así mismo, el efecto del mezclado no presenta ninguna mejoría, ya que los valores de las mezclas caen en un punto intermedio al de los homopolímeros. Para nuestras mezclas, la viscosidad sigue el comportamiento $PB > NBR > SBR$, de aquí que es posible decir que la fase continua en las mezclas PB-SBR y SBR-NBR va a ser la de SBR, mientras que para la mezcla PB-NBR, la fase continua será la de NBR. En la Figura 7.11 se presenta la $\tan \delta$ contra el tiempo de vulcanizado a 175 °C. De esta figura a partir de la pendiente inicial de las curvas, es posible estimar la velocidad de entrecruzamiento para los homopolímeros, la cual está en el orden siguiente: $PB > SBR > NBR$. El significado físico de la disminución de $\tan \delta$, quiere decir que el elastómero está cambiando de un comportamiento visco-elástico a uno meramente elástico, debido al entrecruzamiento.

CALCULO DE LA DENSIDAD DE ENTRECruzAMIENTO.

La teoría más empleada para describir el hinchamiento de redes poliméricas entrecruzadas⁽¹⁰⁾ es la de Flory-Rehner, mediante la ecuación:

$$\ln(1-\phi_{sw}) + \phi_{sw} + \chi_{12}\phi_{sw}^2 + (\rho V_1/M_c)(\phi_{sw}^{1/3} - \phi_{sw}/2) = 0 \quad (7.1)$$

de donde ϕ_{sw} es una razón de V_0/V , siendo V_0 y V los volúmenes del gel seco e hinchado, respectivamente, ρ la densidad del polímero, V_1 el volumen molar del solvente, χ_{12} el parámetro de interacción de Flory y M_c es el tamaño promedio de la cadena elemental dentro de la red. Así de los experimentos de hinchamiento se puede calcular el tamaño de la cadena elemental a partir del conocimiento del parámetro de interacción de Flory, para un sistema polímero - solvente dado. Sin embargo para nuestros cálculos se presenta el problema de que este parámetro de interacción es desconocido, debido a que tenemos un sistema del tipo polímero-copolímero-solvente. Es entonces que se debe de buscar otra ecuación que satisfaga nuestro sistema.

El efecto de la naturaleza y distribución de los entrecruzamientos de un hule, puede ser estudiado a partir de las curvas de esfuerzo – deformación, ya que los cambios en el módulo, elongación y esfuerzo, indican alguna alteración en el acomodo de las cadenas poliméricas ⁽¹²⁾. Ahora bien, de los ensayos de tensión, el módulo de corte (G) de un hule es una medida directa del número de cadenas elementales en una unidad de volumen (N_v), de donde tenemos que $G=KTN_v$, siendo k la constante de Boltzmann y T la temperatura. Frecuentemente, el número de cadenas es expresado a través del peso molecular promedio en número de la cadena elemental M_c , densidad del hule y la constante universal de los gases (R). El resultado es:

$$G = RT\rho/M_c \quad (7.2)$$

Calculando el módulo de Young (E) para cada una de las muestras y teniendo en cuenta que la relación del módulo de corte con el módulo de Young es $G=E/3$, tenemos que:

$$M_c = 3RT\rho/E \quad (7.3)$$

En la Figura 7.13, se presenta la densidad de entrecruzamiento calculada a partir de los valores de M_c . Como es observado de la figura, el PB muestra la mayor densidad de entrecruzamiento con menor longitud de cadena entre entrecruzamientos, mientras que el SBR presenta el comportamiento opuesto, menor incidencia de puntos de entrecruzamiento pero de mayor longitud de cadena, así mismo el NBR queda situado en un punto intermedio.

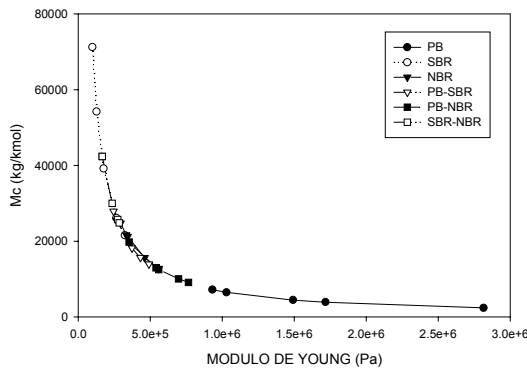


Figura 7.12: Módulo de Young obtenido de los ensayos de tensión Vs. la longitud de la cadena entre entrecruzamientos M_c calculada.

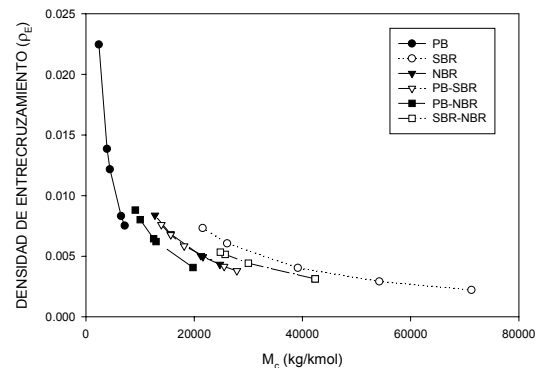


Figura 7.13: Densidad de entrecruzamiento y longitud de la cadena elemental M_c .