4.2. INFLUÈNCIA DE L'ACTIVITAT SUPERFICIAL DEL NEGRE DE CARBONI A LA VULCANITZACIÓ

Com s'ha presentat a l'apartat anterior, s'ha realitzat un primer estudi de l'efecte del negre de carboni sobre la vulcanització. En aquest treball [1] s'han utilitzat un grup de negres de carboni que cobreixen un ampli marge de superfície específica per tal d'estudiar l'efecte de la superfície sobre la vulcanització. Aquests negres pertanyen al grup que segueix la correlació de Maurer [2]. En el present treball, i per tal d'aprofundir en l'estudi dels mecanismes que regeixen l'efecte del negre de carboni sobre la vulcanització, s'estudien dos negres de carboni que s'aparten de la tendència de la correlació de Maurer (N-774 i DUREX-0), com es pot comprovar en la figura 4.2.a.

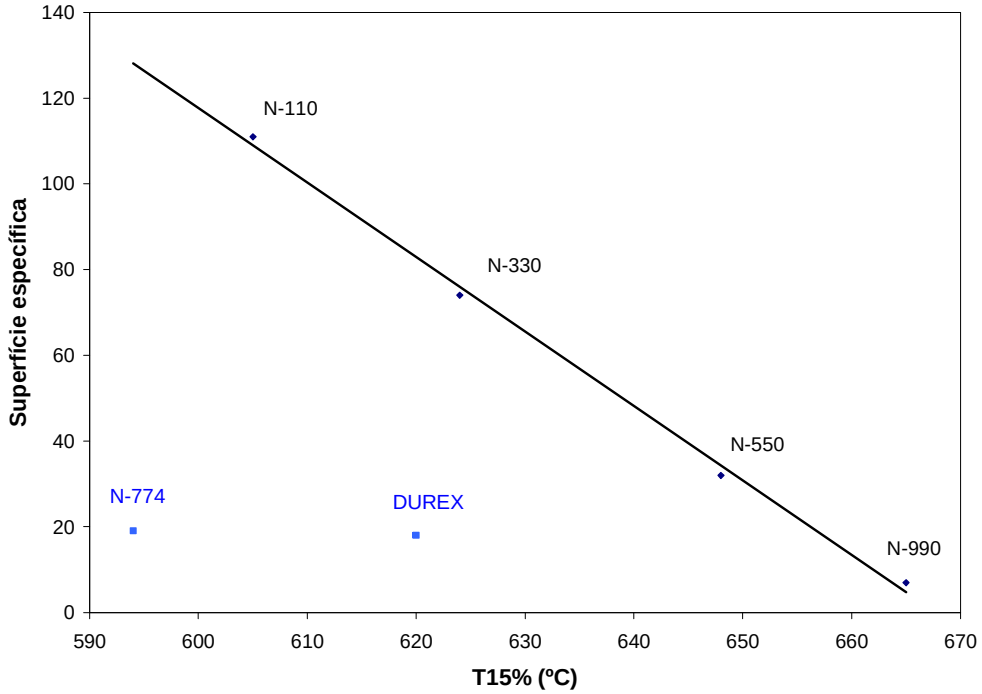

Figura 4.2.a Els negres de carboni estudiats, N-774 i DUREX, es desvien de la correlació de Maurer.

Aquests negres de carboni tenen una baixa superfície específica, pràcticament igual entre ells, però el que els fa particulars és l'elevada activitat superficial que presenten en relació amb l'esperat per la correlació de Maurer, com ja s´ha comentat. Per tant, aquests negres de carboni permeten estudiar l'efecte de l'activitat superficial sense pràcticament influència de la superfície específica.

Amb aquest objectiu, i utilitzant la metodologia MCV desenvolupada anteriorment pel nostre grup [3], s'han realitzat vulcanitzacions segons la següent mescla de referència per als diferents negres de carboni (taula 4.2.a). En els estudis anteriors, el model utilitzat com a model del poliisoprè en absència de dobles enllaços era l'octà. En aquest cas però, la utilització d'esqualà representa la possibilitat de comparar dos models diferenciats únicament per la seva saturació, mantenint la longitud i estructura de l'oligòmer.

Producte	Quantitat / phr
Esqualè o esqualà	100
Negre de carboni	10
Òxid de zinc	5
Àcid esteàric	2
Sofre	2
CBS	1.2

Taula 4.2.a Composició de la mescla de reacció.

Com es pot observar a la figura 4.2.b on es segueix l'evolució del CBS utilitzant esqualè, la descomposició de l'accelerant CBS té lloc de forma similar en tots tres casos, però més aviat en les vulcanitzacions on s'ha introduït negres de carboni amb alta activitat superficial i baixa superfície.

El mateix seguiment utilitzant esqualà, que no conté dobles enllaços, presenta el mateix comportament (veure figura 4.2.c), però en aquest cas la diferència entre la utilització o no de negre de carboni és molt acusada, tant en el temps d'inici de descomposició del CBS com en la velocitat. Per tant aquestes dues càrregues actuen tant en l'etapa d'inici de la descomposició del CBS per formar el primer MBT, com en la velocitat de descomposició d'aquest.

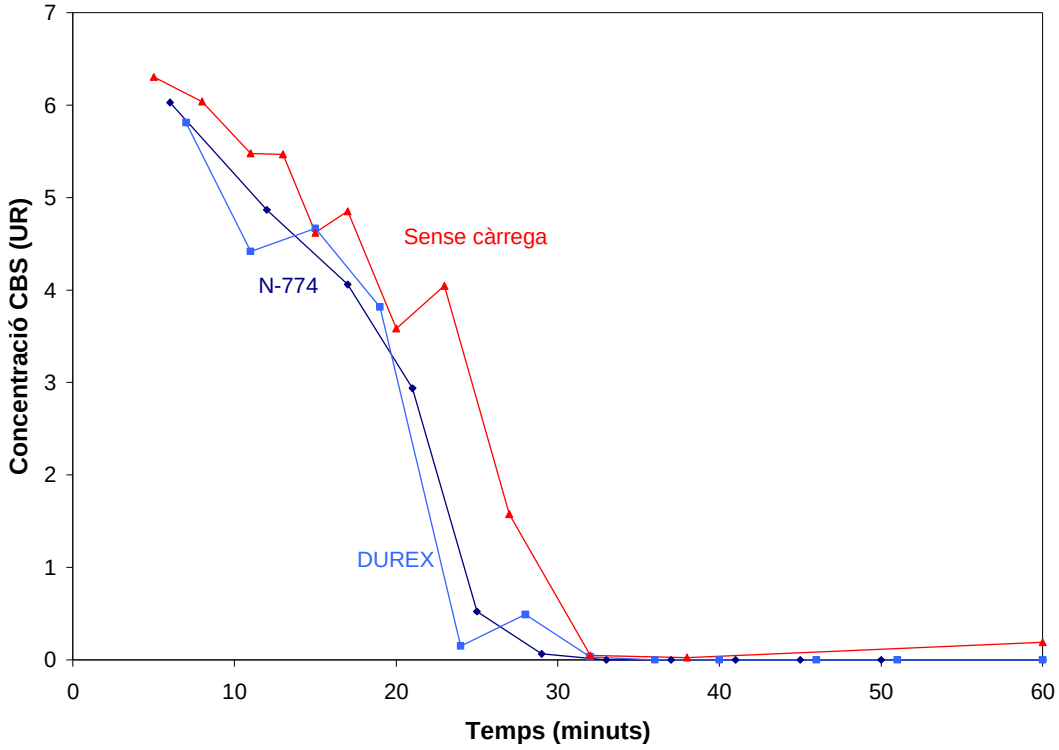

Figura 4.2.b Descomposició del CBS en esqualè en funció del temps per a mescles amb negre de carboni i sense.

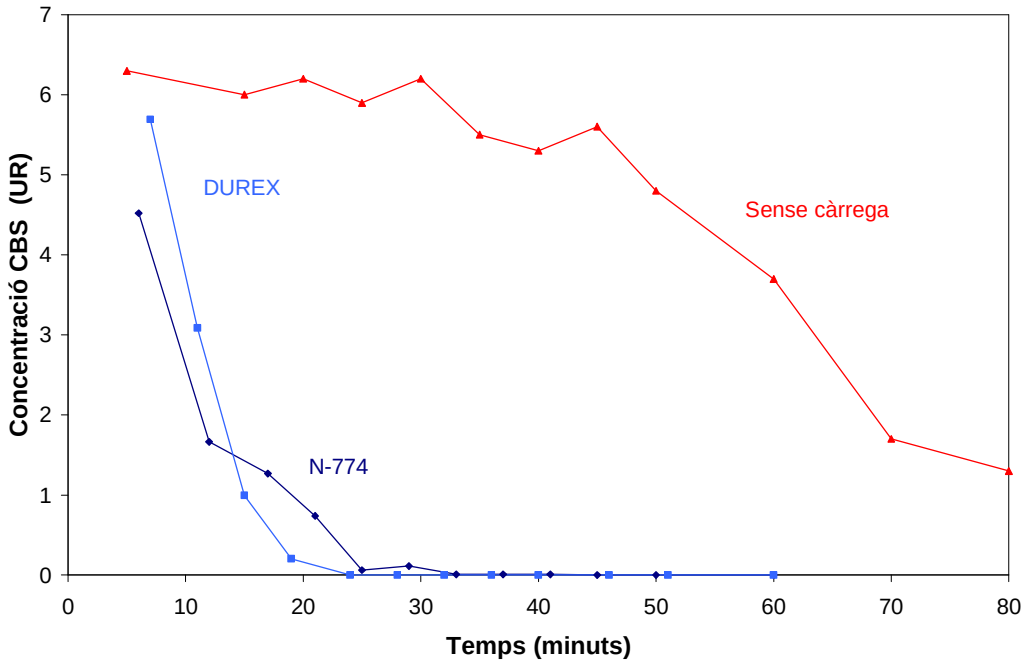

Figura 4.2.c Descomposició del CBS en esqualà en funció del temps per a mescles amb negre de carboni i sense.

Si es comparen les corbes sense càrregues amb esqualè i esqualà, s'evidencia una alteració del comportament en les dues fases del procés. D'una banda, el temps d'inici de la descomposició ve retardada en absència de dobles enllaços ja que aquests no afavoreixen la formació dels primers ponts polisulfídics que permetran l'alliberació d'MBT lliure per a la descomposició en massa del CBS. D'altra banda, la velocitat de descomposició del CBS és inferior en absència de dobles enllaços. En aquest cas sembla que els dobles enllaços a més d'actuar reaccionant en el procés, n'activen l'escissió de la molècula de CBS [4,5].

En canvi, la descomposició del CBS utilitzant negres de carboni és molt similar a l'utilitzar l'esqualè o esqualà. Per tant els negres de carboni actuen activant la descomposició del CBS a semblança dels dobles enllaços de la cadena.

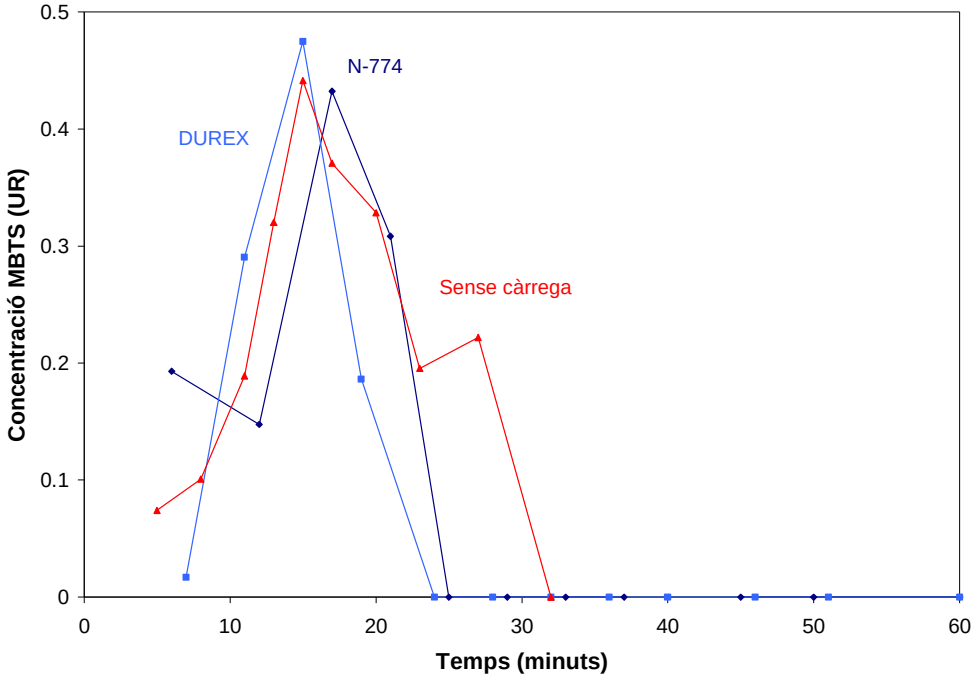

Figura 4.2.d Seguiment en el temps dels intermedis de reacció (MBTS) en esqualè per a mescles amb negre de carboni i sense.

En tots els casos, una descomposició més ràpida del CBS produirà més aviat intermedis. En la figura 4.2.d la diferència de temps en el màxim de concentració lliure de MBTS no pot apreciar-se ja que es dóna en un marge molt estret de temps. Tanmateix, sí s'observa que la concentració lliure de MBTS és molt similar. Aquests

negres de carboni no retenen adsorbit quantitats apreciables de MBTS degut a la seva baixa superfície específica.

Tal i com ja es coneix, la introducció de sofre a la cadena passa per l'entrada dels agents sulfurants actius a la cadena per formar pendant groups. Per unió a una altra cadena donaran els ponts de sofre. L'anàlisi de GPC permet veure modificacions de l'esqualè i esqualè lligat donat el diferent pes molecular. L'esqualè modificat I, serà considerat en aquest estudi com esqualè amb pendant groups i l'esqualè modificat II, com altres modificacions de la cadena que no aporten reticulació. En la figura 4.2.e pot observar-se l'evolució d'aquests pics per a la vulcanització utilitzant N-774.

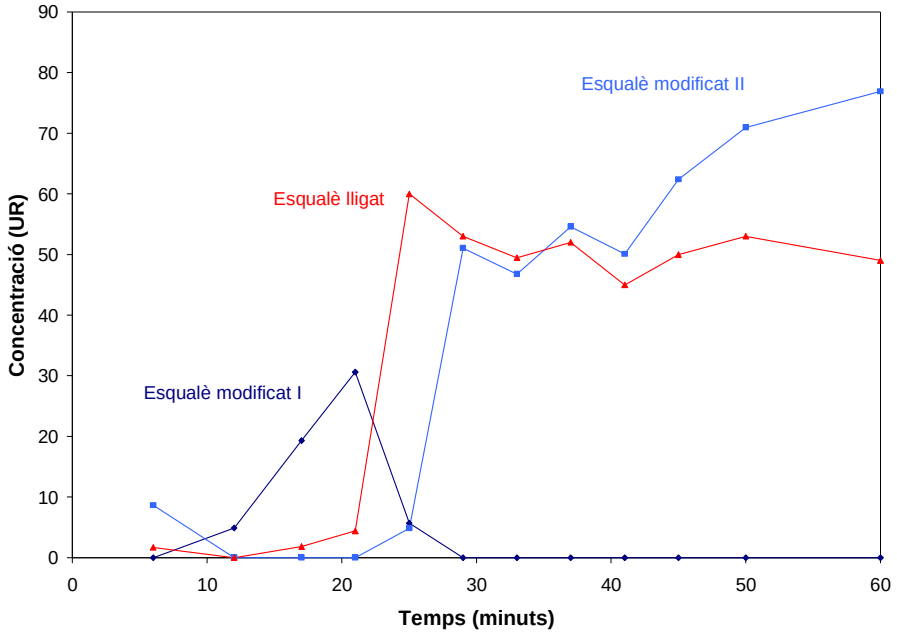

Figura 4.2.e Seguiment de la part reticulable i esqualens modificats per al negre N-774.

Comparant les corbes d'esqualè lligat de les diferents vulcanitzacions amb negre de carboni i sense (figura 4.2.f), s'observa com era d'esperar segons l'ordre de descomposició del CBS que la reticulació té lloc abans en els negres de carboni estudiats que en absència de càrregues. Ja que la diferència de temps és igual a la de la descomposició del CBS, es conclourà que no existeix efecte de la càrrega en la velocitat d'aquest pas de procés de vulcanització utilitzant el model amb esqualè.

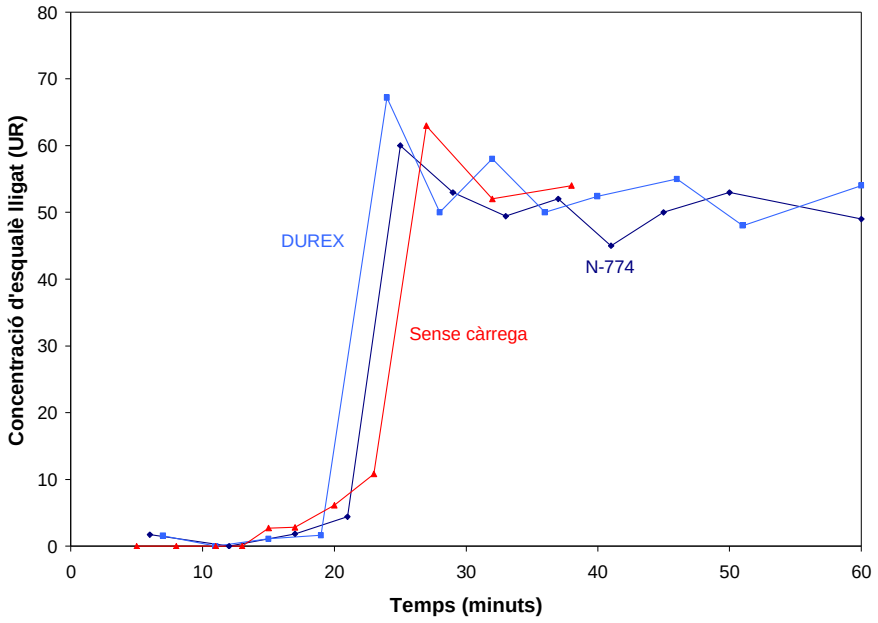

Figura 4.2.f Seguiment de l'esqualè reticulat.

Igualment, la quantitat d'esqualè reticulat en tots els casos és molt similar, podent-se afirmar que els negres de carboni utilitzats no afecten en la quantitat de reticulació (referint-nos únicament a les unions per pont de sofre entre cadenes). S'ha de tenir en compte però, que aquesta metodologia no permet diferenciar entre el nombre de sofres que uneixen les molècules d'esqualè. Posteriorment a aquest estudi s'ha desenvolupat una metodologia que si permet diferenciar entre aquestes estructures [6].

Com s'ha discutit, en la descomposició del CBS en primer lloc descomposa la mostra que conté negre de carboni DUREX, després la de negre N-774 i finalment la mescla estàndard sense càrregues. Aquest ordre es manté en els passos successius fins a la reticulació de les cadenes. Però com s'observa a la figura 4.2.g, a l'estudiar l'evolució de l'esqualè modificat II, l'ordre establert sembla trencar-se. L'alteració és deguda al retard en l'augment de l'esqualè modificat II en la vulcanització que conté negre de carboni DUREX.

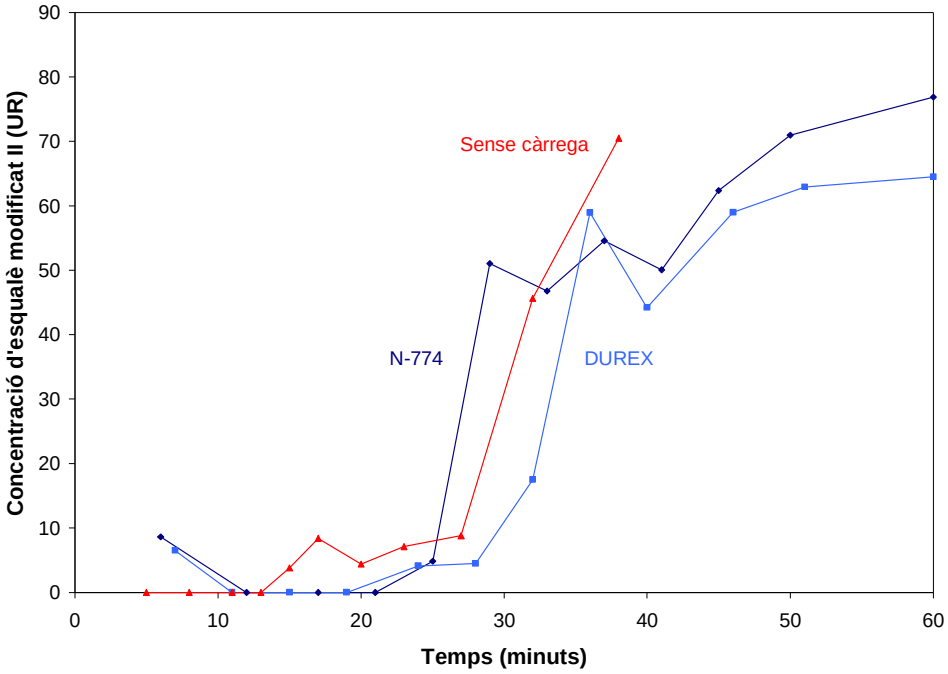

Figura 4.2.g Seguiment de l'esqualè modificat II per a mescles amb negre de carboni i sense.

La causa sembla trobar-se en l'efecte de l'activitat superficial del negre de carboni. Però per què no es dóna el mateix efecte a l'utilitzar el negre N-774? Aquest negre deu la seva elevada activitat superficial al fort augment de la seva component apolar respecte el que s'esperaria. El negre DUREX no té una activitat superficial tant elevada com el N-774, però la diferència respecte l'esperat correspon principalment a un fort augment de la component polar [7]. Per tant, la causa es troba en algun tipus d'interacció de la component polar de la càrrega amb els productes presents en el medi que dificulta la formació de l'esqualè modificat II. Possiblement es redueixi el contacte d'algun d'aquests intermedis amb altres ingredients de la mescla (ZnO) i l'esqualè; com sembla indicar l'estudi realitzat amb TOF-SIMS [8].

Finalment, i situant aquests dos negres de carboni especials dins del conjunt de negres de carboni estudiats pel grup de recerca mitjançant el model MCV amb esqualè, es pot representar el temps de descomposició de l'accelerant CBS front a la superfície específica del negre de carboni utilitzat com es mostra a la figura 4.2.h.

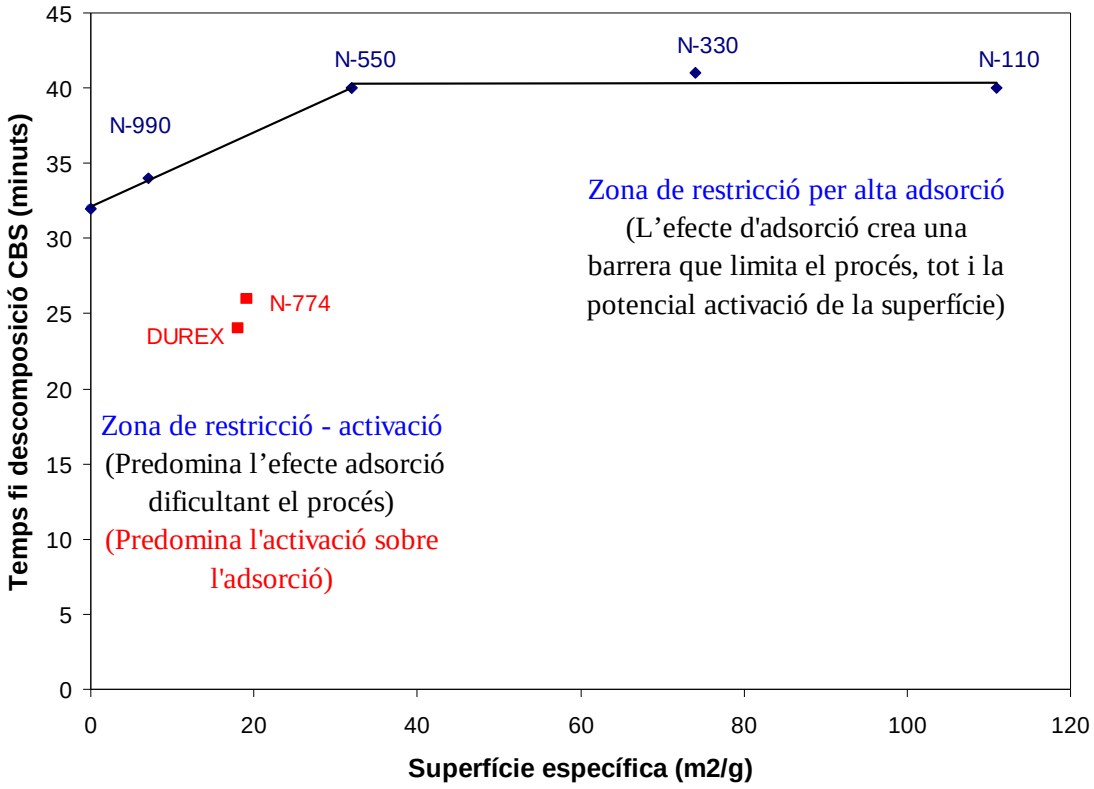

Figura 4.2.h Descomposició de l'accelerant CBS segons la superfície específica del negre de carboni afegit.

Al capítol anterior s'ha discutit la tendència dels negres de carboni que segueixen la correlació de Maurer influenciats per l'efecte de la superfície especifica. Pel que respecta als dos negres estudiats en aquest capítol, N-774 i DUREX, els valors de descomposició del CBS es desvien de la tendència descrita (figura 4.2.h). Per a una superfície específica baixa de 20 $m^2 \cdot g^{-1}$ s'esperava un lleuger retard de la reacció respecte a la no utilització de càrregues, però en canvi s'ha observat una acceleració. D'una banda, la baixa superfície específica produeix una baixa adsorció; de l'altra, l'elevada activitat superficial (mesurada per TGA, figura 4.2.a) té un important efecte activador. La ponderació d'aquests dos factors, molt diferent de la resta de negres estudiats, produeix un predomini de l'activació per sobre de la restricció per adsorció.

Però, per què el negre de carboni DUREX té un poder activador igual o superior al negre N-774 quan aquest últim té una activitat superficial molt superior?

Cal potser preguntar-se, quin factor produeix l'augment d'activitat superficial d'aquestes càrregues. Com s'ha comentat anteriorment, el negre de carboni N-774 té

una component dispersa del mateix ordre que el negre de carboni N-110 tot i la seva baixa superfície específica, a la vegada que presenta un cert caràcter polar. En canvi, el negre de carboni DUREX té un valor de component dispersa que es correspon amb el valor calculat mitjançant la correlació de Maurer, però una important component polar que és la que augmenta el valor global d'activitat superficial [7]. Pel que respecta a la resta de negres de carboni (N-990, N-550, N330 i N-110) la seva component polar és despreciable.

Per tant, si l'activació del negre de carboni DUREX és major a la del negre N-774, tot i la major activitat superficial, cal suposar que la component polar del negre de carboni té un paper decisiu en l'activació de la descomposició del CBS.

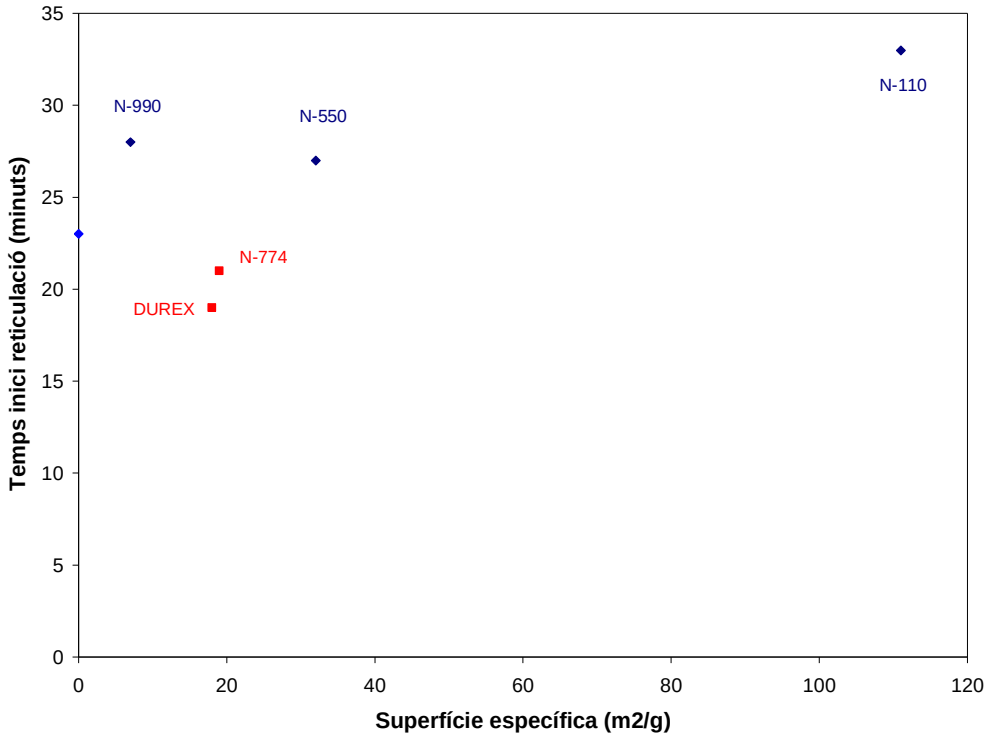

Figura 4.2.i Temps d'inici de la reticulació de l'esqualè segons la superfície específica del negre de carboni afegit.

El mateix efecte comentat també s'observa a analitzar el temps d'inici de la reticulació. Tal i com s'observa a la figura 4.2.i, l'evolució presentada en aquest cas és molt similar a l'obtinguda en la figura 4.2.h. En aquest cas, però, l'increment de temps respecte la vulcanització sense càrrega queda lleugerament més retardat que en la descomposició del CBS (excepte per la càrrega de superfície específica intermèdia N-550,

comportament de la qual sembla que es desvia). Aquest fenomen pot estar relacionat amb la dificultat d'adsorció de cadenes curtes sobre la superfície.

Com s'ha remarcat en el capítol anterior, l'efecte de restricció per adsorció observat és propi del model molecular amb esqualè, ja que tal i com s'ha comentat es tracta d'una cadena curta que s'adsorbeix i desorbeix contínuament degut a la seva mobilitat. Al realitzar la vulcanització amb matriu polimèrica de cautxú natural, molècula d'elevat pes molecular i baixa mobilitat, no ha d'existir aquest impediment per adsorció ja que l'aportació del sofre a la cadena es realitza en la superfície d'aquest. Llavors sols s'ha d'observar un fenomen d'activació, tal i com es dóna.

En resum, en aquest estudi s'observa la importància de l'activitat superficial de la càrrega en l'activació de la descomposició de l'accelerant. L'efecte conegut dels dobles enllaços sobre aquest procés de descomposició de l'accelerant és similar al produït per les estructures químiques superficials del negre de carboni. Tanmateix, l'activitat superficial de la càrrega sembla que no intervé en les etapes posteriors de la vulcanització. S'ha observat també que cal tenir en consideració l'origen de l'activitat superficial de les càrregues, doncs la component polar d'aquesta juga un paper activador decisiu. Finalment, l'efecte de la restricció per adsorció al treballar amb un model molecular d'elevada mobilitat es pondera amb l'efecte activador de l'activitat superficial de la càrrega podent observar restricció o activació.

REFERÈNCIES

1. Borrós S., Worldwide Amazon Rubber Conference, Manaus (Brazil) (1999)
2. J. J. Maurer, "Elastomers", Capítol 6: Thermal Characterization of Polymeric Materials, Academic Press (1981)
3. Borrós S., Agulló N. et al., Kautschuk Gummi und Kunststoffe, 52, 438-445 (1999)
4. N. Agulló, Tesi Doctoral, IQS-URL, (1998)
5. Borrós S., Agulló N., Kautschuk Gummi und Kunststoffe, 53, 131 (2000)
6. Vidal-Escales E., Borrós S., Talanta, 62(3), 539-547 (2004)
7. M.P. Diago, Master Thesis, Universitat Ramon Llull (Barcelona), non-published data (2001)
8. Borrós S., Vidal E., Agulló N. and van Ooij W.J., Kautschuk Gummi und Kunststoffe, 53, 711-715 (2000)