

1. INTRODUCCIÓ

Quan ens trobem davant d'un pneumàtic de la nostra bicicleta ens trobem davant d'un material que experimentem com elàstic, amb una resistència considerable i amb un fregament amb les superfícies que ens permet generar una tracció per avançar o frenar. Aquestes característiques que resulten evidents per a l'usuari i moltes altres amaguen darrera uns materials ja utilitzats de forma ancestral: el cautxú i el negre de carboni.

El cautxú era utilitzat pels indis americans segons descriuen textos que narren les conquestes dels castellans al Nou Món ¹. Es menciona que Colom durant el seu segon viatge a Amèrica coneix un joc dels nadius de Haití en el qual s'utilitzen pilotes d'una resina d'arbre que són elàstiques. Es suposa que al 1496 Colom portà algunes d'aquestes pilotes a Europa. Altres conqueridors també van trobar cautxú a Amèrica, però amb altres aplicacions com peces de roba per protegir-se de la pluja amb una capa enganxosa de goma.

Aquest nou material provinent de l'arbre *Hevea Brasiliensis* s'anomenà "caoutchouc" i prové del mot Tupi "cahutchu" que significa arbre que plora. En anglès, en canvi, s'anomena rubber que prové de "to rub out" ja que la primera aplicació a Europa fou com a goma d'esborrar.

L'altre material que es presenta és el negre de carboni. Aquest ja l'utilitzaven els egipcis com a pigment per a les pintures. Es troben diverses receptes de civilitzacions antigues explicant com preparar-lo a partir d'una combustió incompleta.

Tanmateix, no és fins a principis del segle XX que es barregen aquests dos materials introduint el negre de carboni dins la goma per a la millora de les propietats mecàniques. Aquest avenç s'atribueix a S.C. Mote, que amb la intenció de reduir el cost dels materials de goma introdueix una càrrega en el si de la mescla. Tenint en compte que en aquell moment la indústria de la goma girava entorn a la producció de pneumàtics, la sorpresa de tothom fou que aquests pneumàtics permetien fer molts més quilòmetres sense desgastar-se. Fou el primer signe del paper reforçant del negre de carboni.

Actualment, estudiant aquest material resultat de la barreja dels dos anteriors a escala microscòpica es pot veure un material compost amb estructures interpenetrades, que cal entendre'l com cadascun per separat més la interacció entre ells.

Si es parla de la part polimèrica, aquesta es caracteritzen per la seva elevada elasticitat, és a dir, que és capaç d'experimentar deformacions considerables sota esforços importants i recuperar ràpidament les dimensions originals al deixar d'aplicar la força deformadora (retornant l'energia emmagatzemada durant la deformació).

Per tal d'evitar la deformació permanent de la peça després d'aplicar l'esforç s'introdueix un cert nombre d'unions entre les cadenes de polímer que actuen com ancoratges (figura 1.a). Això és el que es coneix com elasticitat entròpica.

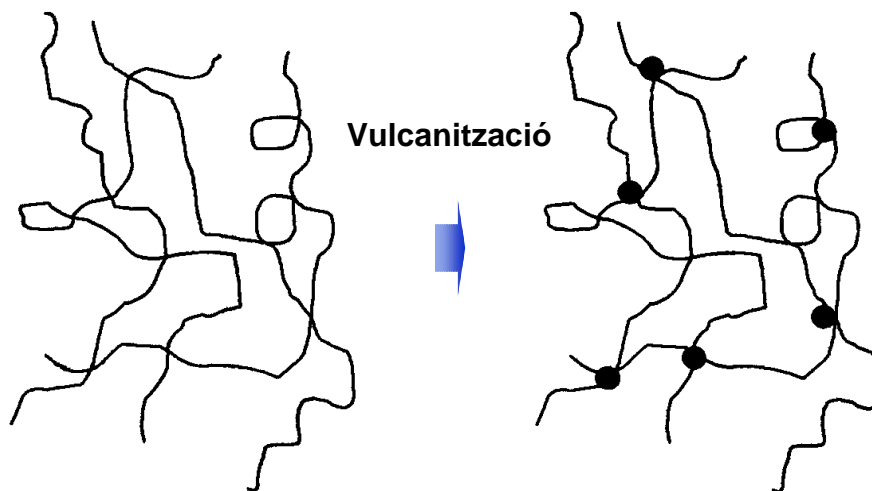


Figura 1.a Procés de vulcanització. Formació d'unions.

El nombre d'unions entre cadenes, o densitat de reticulació, és molt baixa. Sols un de cada cent o dos-cents àtoms de carboni de la cadena intervé en la formació de l'enllaç amb un altre àtom de carboni adjacent. D'aquesta forma es conserva la gran capacitat de deformació a la vegada que s'impedeix el lliscament entre cadenes, principi de l'elasticitat entròpica.

El sistema de vulcanització més generalitzat, generar unions entre cadenes, és per ponts mono o polisulfídics produïts a l'introduir sofre a la cadena polimèrica a temperatura elevada.

L'objectiu al vulcanitzar és produir una reticulació el més ràpida possible, amb un grau de reticulació controlat amb la mínima quantitat d'agents vulcanitzants, i disposar d'un marge de seguretat inicial per poder realitzar el mesclat sense perill d'iniciar-se la reticulació i clavar el mesclador. Aquestes tres etapes es presenten a la figura 1.b.

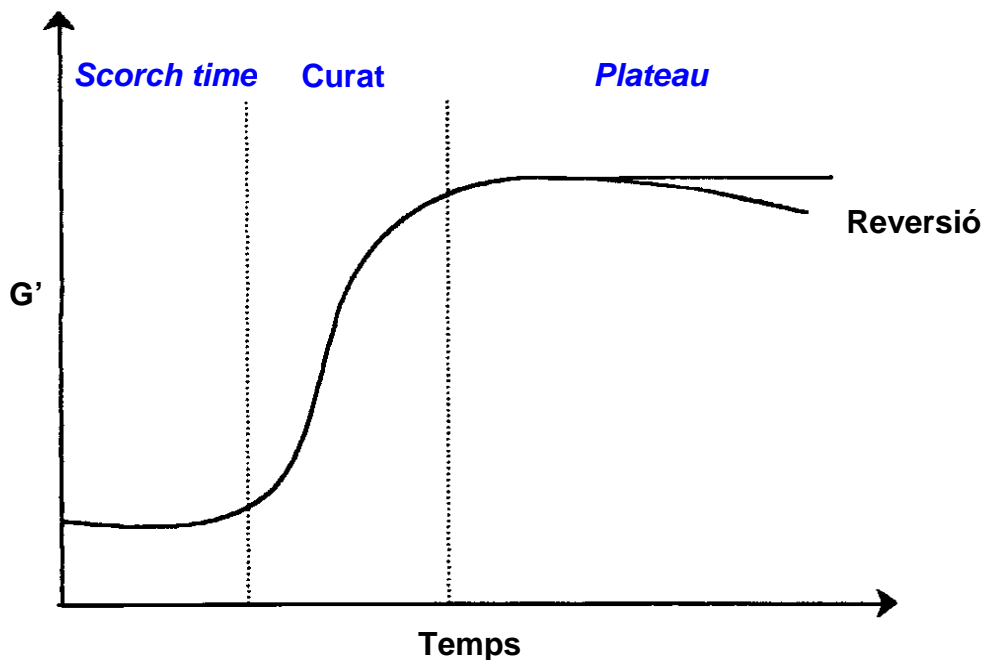


Figura 1.b Corba reomètrica de vulcanització, on es representa la component elàstica en funció del temps.

Per tal de millorar l'eficiència del procés i la velocitat de curat s'afegeixen accelerants. Aquests compostos actuen com a portadors del sofre a la cadena.

Però la reticulació de certs polímers requereix concentracions d'accelerant majors i degut a la baixa afinitat amb el polímer són insolubles. Aquest mateix problema de solubilitat es presenta amb el sofre, que al emmagatzemar-lo després del mesclat presenta taques superficials degut a la migració d'aquest a la superfície, l'anomenat *blooming*.

El problema exposat és degut exclusivament a problemes d'afinitat, directament relacionats amb l'activitat superficial dels productes utilitzats. Existeixen diversos estudis que intenten resoldre aquests entrebancs, però cap d'ells ofereix una solució

definitiva al problema sense alterar la velocitat de reticulació i propietats finals del producte.

Un altre punt limitant a l'aplicació dels accelerants és el temps d'inducció, ja que aquest és característic de la estructura química de l'accelerant. Fins al moment, les solucions proposades per a la modificació de la reactivitat de l'accelerant s'orienten a la modificació del mecanisme de reacció. Aquestes solucions aconseguixen retardar l'inici de la reticulació, però repercuteix també en les propietats finals del vulcanitzat.

En aquest treball s'ha observat l'afectació de la reactivitat de l'accelerant segons l'activitat superficial de les càrregues introduïdes a la mescla, aquest fet planteja la possibilitat de modificar la cinètica de l'accelerant sense alterar-ne l'estructura química.

Sembla doncs que els diferents compostos involucrats en el procés de vulcanització es veuen afectats per fenòmens relacionats amb l'activitat superficial. Un d'aquests fenòmens és l'efecte de la superfície de les càrregues, del qual es troben escasses publicacions. Considerant la seva rellevància en aquest treball i que el seu efecte no és tan sols químic, es tractarà seguidament després de presentar el fenomen que genera aquestes interaccions: l'activitat superficial.

L'activitat superficial és la manifestació de l'energia superficial expressada a través d'interaccions amb l'entorn. L'energia superficial pot definir-se com l'excés d'energia total que té un sòlid en relació a l'energia que tindria la superfície en el mateix estat a l'interior. La manifestació de l'excés d'energia a través d'interaccions pot ser classificada en dues components dependent de la naturalesa de la interacció: La component dispersiva o apolar, i la component específica o polar.

Si parlem del negre de carboni, l'efecte de la seva superfície a la reacció de vulcanització està poc documentat. Alguns autors conclouen que el negre de carboni té una baixa influència, altres consideren que es dona un procés d'adsorció de l'accelerant a la superfície del negre de carboni que en redueix la reticulació i uns darrers li atribueixen un efecte catalític en la formació de polisulfurs. Aquestes conclusions poden no ser contradictòries si s'analitza amb detall la base de cada estudi. En aquest treball s'analitzarà l'efecte de la superfície del negre de carboni en la reacció de

vulcanització a diferents nivells: la superfície específica relacionada directament amb la mida de les partícules, l'activitat superficial i la microestructura del negre de carboni.

L'efecte del negre de carboni sobre la xarxa que forma el que entenem com elastòmer no és només l'efecte sobre la reacció de vulcanització vista des d'un punt de vista químic. Observant de nou la figura 1.b corresponent a una reometria, durant la etapa de curat l'augment de G' en presència de negre de carboni serà molt diferent segons el negre de carboni utilitzat. Les partícules de negre de carboni s'agrupen formant agregats per minimitzar la seva energia superficial (figura 1.c). Aquesta estructura bàsica és molt difícil de destruir i és el nivell d'organització mínima del negre de carboni.



Figura 1.c Model d'agregat de negre de carboni desenvolupat per Sid Richardson Carbon Co.

La tendència és formar estructures més complexes anomenades aglomerats, que durant el procés de mescla abans de vulcanitzar es destrueixen. El procés de vulcanització immobilitza parcialment aquestes estructures i en funció de diferents paràmetres com la concentració de càrrega, activitat superficial, etc. Es reorganitzen formant de nou aglomerats que interaccionen entre ells fins formar una xarxa de subestructures dins la matriu polimèrica.

Cal entendre llavors que no només existeix una xarxa polimèrica amb unions químiques que fa aquest material elàstic, sinó que es forma també una xarxa de negre de carboni

que es troba interpenetrada amb la polimèrica. Per tant, tal i com s'ha presentat anteriorment, el cautxú és un material compost que anomenem nanocomposite amb dues fases, una d'elles polimèrica i l'altra formada per una estructura de partícules nanomètriques.

Cal considerar doncs que l'elastòmer que estem tractant és el resultat d'un procés químic d'entrecruament influenciat per l'activitat superficial, una estructura de negre de carboni basada en interaccions fruit de l'activitat superficial, i la interacció entre aquestes dues xarxes regida en part també per l'activitat superficial.

Després de parlar del polímer i del negre de carboni, es presentarà la interacció polímer – càrrega, on trobem diversos resultats fruit d'aquesta interacció. Com s'ha comentat, la cinètica de la reacció de vulcanització es troba influenciada per la superfície de la càrrega. Tanmateix, s'observen fenòmens físics evidents conseqüència d'aquesta interacció. El negre de carboni és una càrrega, però parlem de càrrega reforçant. El mecanisme de reforçament és el resultat de dos tipus d'interaccions principals: la interacció entre partícules de la càrrega i la interacció entre la càrrega i el polímer.

Aquesta interacció porta a la immobilització de segments de polímer a la superfície de la càrrega i en conjunt es poden diferenciar zones de la matriu polimèrica amb diferent mobilitat: una regió mòbil, una regió menys mòbil al voltant de la superfície de la càrrega i una zona immòbil amb fortes restriccions de mobilitat molt propera a la càrrega ².

La mesura de la interacció càrrega – polímer, que es coneix com *bound rubber*, es defineix com la porció de polímer no vulcanitzat que no pot ser separat de la càrrega quan el compost amb càrrega s'extreu amb un dissolvent adequat a una temperatura determinada durant un cert període de temps.

A la següent figura 1.d s'observen unions càrrega – polímer, que connecten les dues xarxes, però que a la vegada generen punts d'ancoratge dins l'estructura polimèrica. És a dir, a la imatge de l'esquerra s'ha generat un pont entre dues cadenes de polímer a través d'una partícula de negre de carboni que en conseqüència contribueix a que aquest polímer no vulcanitzat sigui elàstic.

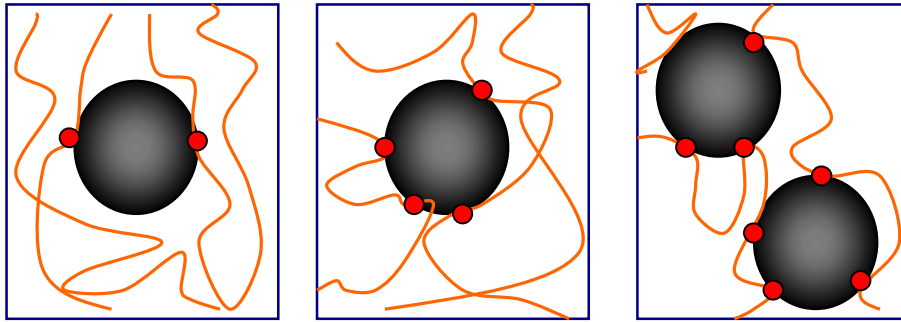


Figura 1.d Formació d'un gel coherent .

D'esquerra a dreta: Unió senzilla, unió múltiple i unió entre partícules.

A la imatge de la dreta observem el cas contrari, unions d'una cadena amb diferents partícules de negre de carboni generen una unió entre partícules. A la imatge central cal destacar una mateixa cadena unida per diferents punts a una mateixa càrrega creant llaços de cadena de menor mobilitat i lligant una altra cadena. Aquest fenomen es coneix com *entaglements*.

La interacció càrrega – polímer és un factor que influencia fonamentalment la dispersió de la càrrega en el polímer a més de la naturalesa de la càrrega. Pot plantejar-se també a la inversa, una bona dispersió de la càrrega millora la interacció càrrega – polímer que es reflecteix en un millor comportament a altes freqüències de deformació. Queda clar doncs que són dos paràmetres molt relacionats.

Des d'un punt de vista termodinàmic la càrrega dispersa en la matriu polimèrica és només estable si les energies característiques de la càrrega i el polímer són idèntiques o si les forces d'atracció entre la càrrega i el polímer són superiors a les energies de cohesió de la càrrega i del polímer. Per tant a major diferència d'energies superficials i menys interaccions específiques entre la càrrega i el polímer, major serà la tendència de la càrrega a aglomerar-se i a formar una xarxa dins el polímer.

Cinèticament però la velocitat de floculació de la càrrega dins la matriu polimèrica vindrà regida per la viscositat de la matriu polimèrica i mida i asimetria dels agregats.

L'objectiu és sempre aconseguir la màxima interacció càrrega – polímer per obtenir una microdispersió que resultarà en millors propietats del material en servei. Per

exemple, al disminuir la formació de la xarxa de la càrrega millora G' i G'' . G' és una mesura de la energia emmagatzemada que es retorna elàsticament. G'' és el mòdul viscos i representa la component d'energia que es dissipa en diverses formes com el calor. En conseqüència, al deformar el material i deixar d'aplicar la força aquest recupera la forma original mitjançant la component elàstica i perd energia degut a la plasticitat del material. La diferència entre el procés de deformació i de recuperació es coneix com histèresi i representa una diferència d'energia. En processos cíclics del material en servei com els que pateix un pneumàtic una disminució de la histèresi comporta un estalvi d'energia. Comercialment es coneix com *green tire*.

A més de les millores que aporta a nivell macroscòpic una bona dispersió, cal tenir present també els efectes negatius deguts a una mala dispersió com ara una reducció de la vida del material, mal aspecte, mala resposta en servei, males característiques de processat i altres problemes de producció com minves de matèries primeres i increment del ràtio de deficients de producte final ³. Aquestes són en general el resultat de la presència d'aglomerats sense dispersar o de mida excessivament elevada que actuen com a nuclis d'inici de fallada ⁴.

Queda palesa la importància de l'activitat superficial en aquest material compost, tant la influència als processos de fabricació com són la dispersió al procés de mescla i la vulcanització, com a les propietats finals del producte en servei. Es plantegen les següents preguntes: És possible modificar l'activitat superficial? Com podem fer-ho?

Dels diversos tractaments de superfície que existeixen, el nostre grup de treball té experiència amb tractaments mitjançant plasma fred ⁵⁻⁷. La forma més comú de generar plasma fred és mitjançant l'aplicació de camps elèctrics a un gas a baixa pressió. Existeixen diverses formes de generar aquests camps, descàrregues elèctriques de corrent continua o alterna, descàrregues de radiofreqüència, microones, etc. Amb totes elles s'aplica un camp elèctric prou intens com per arrencar electrons amb l'energia suficient per provocar un procés en cadena d'ionitzacions i noves alliberacions d'electrons.

Dins les tècniques de modificació de la superfície mitjançant plasma fred es troba la polimerització mitjançant plasma fred, tècnica que consisteix en generar una pel·lícula de polímer sobre un substrat al que volem modificar la superfície a partir de la

ionització i formació de radicals del monòmer a polimeritzar. Més concretament, és possible generar aquesta pel·lícula sobre pólvores de sòlids inorgànics i fins i tot de reactius químics orgànics ja que les condicions de polimerització són suficientment suaus.

Per tal de generar l'estat de plasma que permet aquesta polimerització, cal aportar el monòmer a polimeritzar juntament amb un gas portador a la vegada que es realitza alt buit, generant un flux de gas al que s'aporta energia mitjançant el pas de radiofreqüència a través d'un bobinat que envolta exteriorment la zona de polimerització del reactor. Aquesta serà la tècnica que s'utilitzarà preferentment per a modificar la superfície en aquest treball.

Resumint, ens trobem davant d'un material compost caracteritzat per les seves propietats elàstiques i resultat de dues estructures en xarxa interpenetrades. La xarxa de negre de carboni està basada en interaccions entre partícules nanoscòpiques fruit de l'activitat superficial, partícules que a la vegada interaccionen amb la xarxa d'elastòmer regint-se en part també per l'activitat superficial. L'elastòmer és el resultat d'un procés químic d'entrecreuant que es troba també influenciat per l'activitat superficial del polímer, càrregues, agents de vulcanització i sistema d'acceleració. La tècnica de polimerització sobre pólvores mitjançant plasma fred permet modificar l'activitat superficial dels diferents components que formen el cautxú per tal d'alterar i dirigir les propietats finals del producte en servei.

Per a un millor coneixement del cautxú i processos exposats fins aquest punt, aquesta tesi presenta els següents **objectius**:

- Estudiar la influència de l'activitat superficial a la interacció càrrega – polímer.
- Establir d'una manera clara la influència del negre de carboni en el procés de vulcanització.
- Modificar l'activitat superficial del sistema d'acceleració mitjançant polimerització per plasma fred i conèixer la seva influència en la reacció de vulcanització.

REFERÈNCIES

1. A. Herrera y Tordesilla, Historia general de los hechos de los castellanos en las islas y tierra firme del Mar Océano 1492-1554, Madrid, 1601-1615
2. J. O'Brien 1976, *Macromolecules*, 9, 563 (1976)
3. W.H. Hess, *Rubber Chem. Technology*, 64, 386 (1991)
4. B.B. Boonstra and A.I Medalia, *Rubber Chem. Technology*, 36, 115 (1963)
5. E. Garreta, T. Fernandez, S. Borros, J. Esteve, C. Colominas, L. Kempf, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 724, 173-178 (2002)
6. S. Borros, M. Paz Diago, J. Esteve, N. Agullo, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 725, 225-230 (2002)
7. M.J. Alcayde, L. Robbiola, J. Esteve, M. Puges, S. Borros, *Afinidad*, 62(519), 513-519 (2005)