
2. CARACTERITZACIÓ

2.1. CARACTERITZACIÓ DE LA SUPERFÍCIE DEL NEGRE DE CARBONI

S'han realitzat molts intents de caracterització del negre de carboni des de l'inici de la seva utilització com a càrrega en formulacions polimèriques. Encara ara, paràmetres com la superfície específica, l'estructura i la conductivitat s'utilitzen per descriure els diferents tipus de negres de carboni degut a la relació trobada entre aquest paràmetres i propietats macroscòpiques d'interès en els articles de goma ^{1,2}.

Un altre paràmetre interessant és l'activitat superficial. Tanmateix, és un concepte difícil de descriure i d'entendre. En aquesta tesi ens hem centrat en dues tècniques per mesurar aquesta propietat i estudiar la superfície del negre de carboni: l'anàlisi termogravimètric (TGA) i la cromatografia inversa de gasos (IGC).

2.1.1. ANÀLISI TERMOGRAVIMÈTRIC (TGA)

Diversos grups d'investigació han utilitzat aquesta tècnica aplicada al camp del cautxú, tant per a la identificació del negre de carboni dins un compost de cautxú ^{3,4} com per estudiar la reactivitat i propietats de la superfície del negre de carboni ⁵⁻⁸. Maurer descriu una forma de mesurar aquesta activitat com la temperatura a la qual el 15% del negre de carboni s'ha descompost durant l'anàlisi termogravimètric ⁹⁻¹¹. Seguint aquesta metodologia troba una bona relació entre la superfície específica del negre de carboni (mesurada a partir de la isoterma d'adsorció del nitrogen) i l'activitat superficial. Aquest resultat porta a pensar que tots els negres de carboni tenen la mateixa activitat superficial per unitat d'àrea.

Tanmateix, en aquesta tesi al analitzar els negres de carboni que s'utilitzaran a l'estudi de la influència de la superfície específica a la vulcanització es detecta dos tipus de negre de carboni. Uns, ja analitzats anteriorment, segueixen la correlació de Maurer; altres, adquirits per ampliar aquest estudi, presenten importants desviacions desviacions (figura 2.1.1.a). Aquest darrer grup inclou negres de carboni com el Durex-0 de Degussa o negres de carboni amb tractaments superficials.

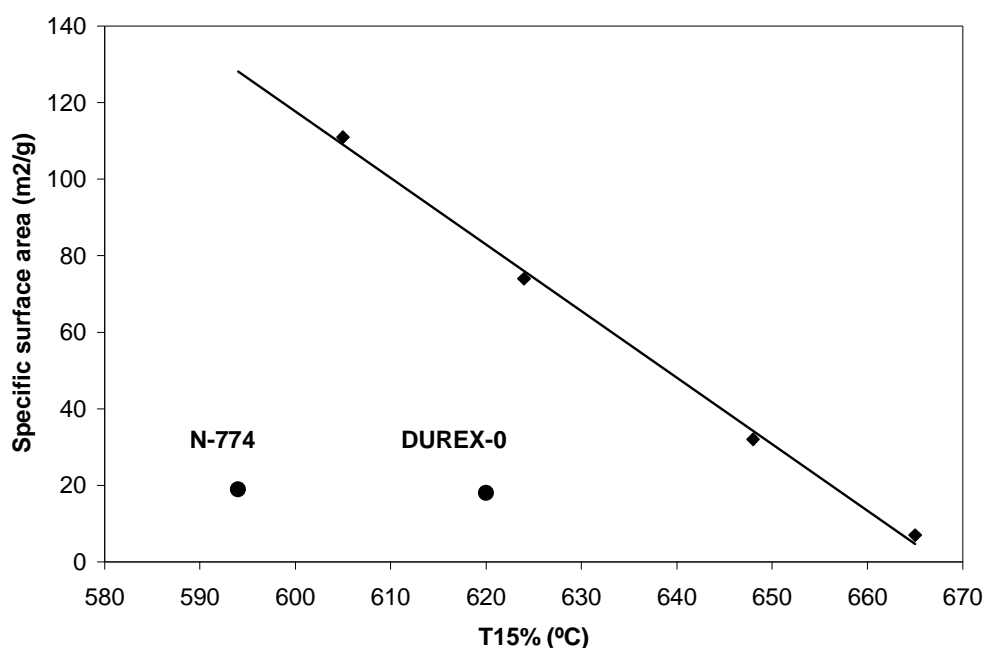


Figura 2.1.1.a Alguns negres de carboni presenten desviacions a la correlació de Maurer.

Aquestes desviacions poden explicar-se només si l'activitat superficial es veu influenciada per altres paràmetres com una major densitat de punts actius o punts de la superfície més actius ¹².

L'anàlisi de TGA permet mesurar l'activitat superficial d'un negre de carboni de forma senzilla i es disposa d'una correlació superfície específica vs activitat superficial. Els resultats obtinguts no esperats amb alguns negres de carboni indiquen que no tots els negres de carboni segueixen aquesta correlació obrint-se un nou camp d'estudi i possibilitats.

2.1.2. CROMATOGRAFIA INVERSA DE GASOS (IGC)

Una altra forma d'estudiar l'activitat superficial és per cromatografia inversa de gasos. A grans trets, aquesta tècnica consisteix en omplir una columna de cromatografia de gasos de reblert amb el negre de carboni a estudiar. Amb la columna acondicionada, s'injecten diverses molècules (sondes) amb diferent polaritat i estructura. Segons la retenció d'aquestes dins la columna i la polaritat de les molècules és possible elucidar l'activitat superficial del negre de carboni estudiat.

De forma més detinguda, en primer lloc es tamisa el negre de carboni per seleccionar el marge de mida de partícula. S'introdueix el negre de carboni a l'interior i es munta la columna. Acondicionada la columna a temperatura elevada, ja es poden iniciar les injeccions a diferents temperatures i diferents molècules (sondes), cada vegada amb injeccions amb una quantitat inferior fins a no veure's afectat el temps de retenció, el que s'anomena condicions de dilució infinita. Aquestes són les condicions habituals d'estudi del negre de carboni ¹³⁻¹⁶. Per ampliar en detalls experimentals consultar la part experimental de l'article "Structure-property relationship in carbon black filled natural rubber compounds" adjunt a l'annex ¹².

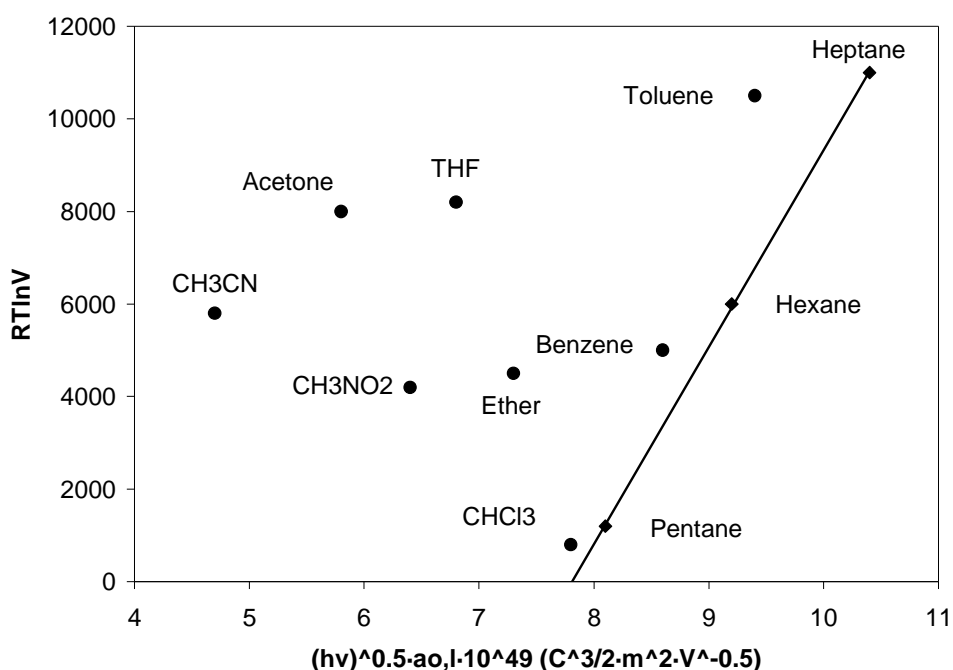


Figura 2.1.2.a Les sondes dispersives (n-alcans) tenen una relació lineal front a molts paràmetres físico-químics. Les sondes polars permeten també l'elucidació de punts actius de la superfície.

Amb els resultats obtinguts és possible calcular paràmetres termodinàmics com l'entalpia i l'entropia d'adsorció de la superfície, o l'activitat superficial. Pel que fa a la propietat que ens ocupa, és possible obtenir valors d'energia lliure reflex directe de l'activitat superficial. Degut a la utilització de sondes de diferent naturalesa química que interaccionen preferentment amb la superfície amb un tipus determinat de forces, l'IGC permet obtenir valors d'ambdues components en que es pot desglossar l'activitat superficial: la component dispersiva (forces apolars) i la component específica (forces polars) ¹⁷. Per exemple, a la figura anterior (2.1.2.a) pot observar-se la tendència lineal

de les sondes dispersives (alcans), mentre que la component específica de les sondes polars les desvia d'aquesta tendència. La separació d'aquestes dues components ens aportarà molta informació per estudiar les interaccions entre els components de la mescla. Per exemple, la component dispersiva serà majoritària a la interacció negra de carboni - polímer.

A continuació es mostren resumits els valors d'aquestes components d'alguns dels negres de carboni estudiats (taula 2.1.2.a).

Carbon black	γ_s^{SP} Toluene	γ_s^{SP} CH ₃ CN	γ_s^D
N-110	40.4	84.7	97
N-774	36.4	94.7	86.8
Durex-0	63.7	122.5	44.4
N-990MT	12.7	-	25.6

Taula 2.1.2.a Valors d'activitat superficial dispersiva (γ_s^D) i específica (γ_s^{SP}) per a diferents negres de carboni calculats mitjançant IGC. (γ_s^{SP}) s'ha calculat pel mètode de Vidal et al.¹⁸ per a sondes de toluè i acetonitril .

Comparant els negres de carboni convencionals N-110 i N-990MT, s'observa que a major superfície específica la component dispersiva és major. A més, aquesta tendència és lineal, tal i com va descriure Donnet et al.¹⁹.

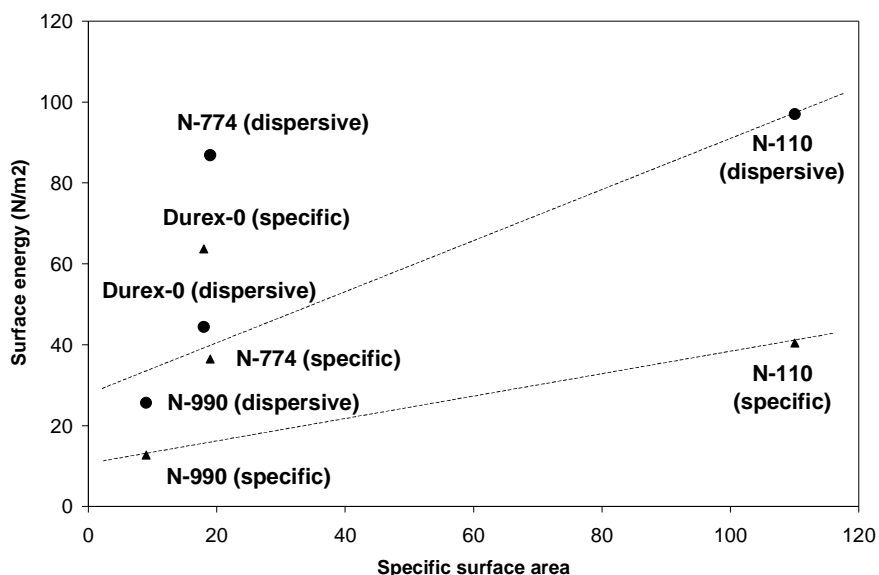


Figura 2.1.2.b Les components d'activitat superficial de N-774 i Durex-0 presenten importants desviacions.

Malgrat la diferent naturalesa dels negres N-774 i Durex-0, sembla que aquesta tendència hauria de ser aplicable a aquests negres. Tanmateix, aquests tipus de negres de carboni de baixa superfície específica, presenten desviacions de la tendència marcada pels convencionals. Així, el N-774 dobla el valor de component dispersiva al Durex-0 tot i tenir superfície específica similar. És també remarcable el valor tant proper de component dispersiva entre N-774 i N-110, aquest darrer amb una superfície cinc vegades superior, quan s'esperava de l'ordre del N-990 (figura 2.1.2.b).

Tenint en compte aquests resultats, hi ha una evidència de que no només la superfície específica és un paràmetre important, sinó que l'activitat superficial juga un paper independent.

Fixant-nos ara en la component específica, o també anomenada polar, ens trobem que s'obtenen diferents valors segons la sonda utilitzada (taula 2.1.2.a). Això es degut al grup funcional de la sonda involucrat en el procés, que com s'ha comentat anteriorment afecta al tipus d'interaccions específiques. Com pot comprovar-se gràficament a la figura 2.1.2.b, ambdós negres de carboni tenen una component específica elevada que es desvia de la tendència marcada per la resta de negres estudiats, fins al punt de sobrepassar el valor del N-110. Per tant ens trobem davant d'un paràmetre a tenir en compte a l'hora d'estudiar el negre de carboni, la seva interacció amb l'entorn i fins i tot en l'efecte sobre les propietats finals del cautxú.

Utilitzant IGC s'ha descomposat l'activitat superficial en dues components. Si es suma l'energia de les dues components es pot obtenir un valor d'energia superficial total, que comparativament hauria de ser similar a l'obtingut per TGA. A la figura 2.1.2.c es representa aquest valor d'energia superficial total, obtenint-se un gràfic molt similar a l'obtingut per TGA (figura 2.1.1.a).

Al comparar aquests dos gràfics es confirma la desviació d'activitat superficial d'alguns negres de carboni. La comparació verifica també la relació entre el paràmetre T15% obtingut per termogravimetria (expressió de la facilitat de descomposar-se tèrmicament) i la expressió de l'energia superficial determinada mitjançant IGC (expressió de l'adsorció). Ambdues expressions conseqüència de l'activitat superficial.

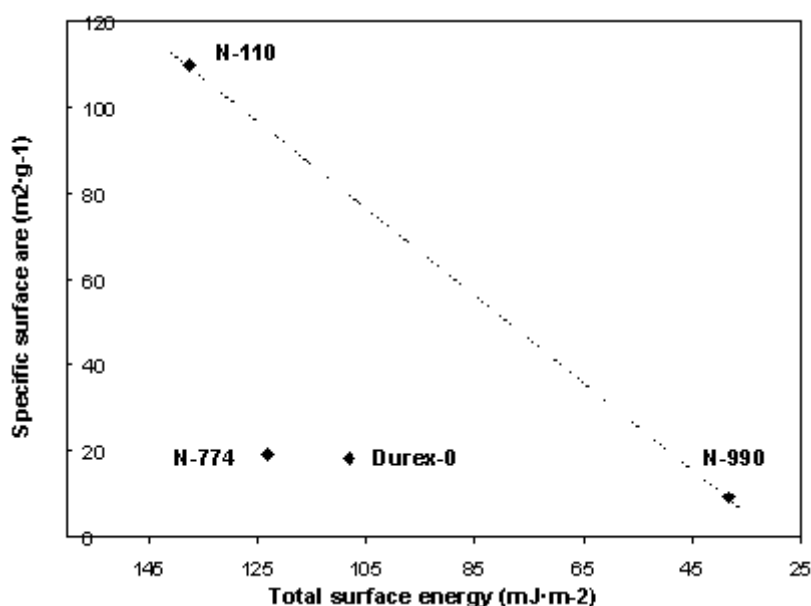


Figura 2.1.2.c Energia superficial total mesurada mitjançant IGC per a diferents negres de carboni.

Al comprovar que no només la superfície específica influencia l'activitat superficial d'un negre de carboni, i tenint en compte que l'activitat superficial es dependent de paràmetres com la naturalesa química i física de la superfície, es presenta el repte d'estudiar l'efecte de la matèria primera utilitzada per fabricar el negre de carboni sobre la superfície d'aquest.

Per a tal fi, s'han escollit dos negres de carboni del mateix tipus, N-990, però generats per combustió parcial d'una matèria primera diferent. El N-990MT s'ha produït utilitzant gas natural purificat, mentre que pel SC N-990 s'ha utilitzat oli. Aquests negres de carboni tenen una superfície específica molt baixa i els temps de retenció de les sondes són molt baixos. Per aquest motiu s'han comparat els resultats a dilució infinita.

Carbon black	γ_s^D (mJ·m ⁻²)	γ_s^{SP} Toluene (mJ·m ⁻²)	γ_s^{SP} CH ₃ CN (mJ·m ⁻²)
N-990MT	72.4	32.9	105.1
SC N-990	166.3	52.9	126.2

Taula 2.1.2.b Valors d'activitat superficial dispersiva (γ_s^D) i específica (γ_s^{SP}) calculats mitjançant IGC per a dos negres de carboni d'igual superfície específica i diferent matèria primera.

Com es compara a la taula 2.1.2.b, tant la component dispersiva com la específica presenta valors superiors quan s'utilitza oli com a matèria primera, sent la diferència molt major en la component dispersiva.

A diferència de l'IGC, l'anàlisi químic superficial d'ambdues càrregues és molt similar. La única diferència entre aquests negres de carboni es troba en la matèria prima utilitzada, en el cas d'utilitzar oli les impureses de partida són majors. Es pot pensar que la major component dispersiva es deu a impureses d'heteroàtoms a la superfície de la càrrega, però no és així. La explicació d'aquest fet es pot trobar en les vacants que generen les impureses al eliminar-se durant el procés de producció ²⁰. De les vacants generades, no totes les estructures es reordenen, i resten microporositats que són punts de major activitat superficial, les responsables de l'elevada component dispersiva del SC N-990.

Amb aquest cas particular es demostra que no només el procés de producció o el tractament superficial poden alterar l'activitat superficial d'un negre de carboni, sinó que un mateix tipus de càrrega pot presentar una activitat superficial diferent al alterar l'estructura superficial com a conseqüència del canvi de les matèries primeres.

La tècnica de IGC ens permet comprovar que els negres de carboni que presenten desviacions d'activitat superficial segons l'anàlisi de TGA també en presenten amb aquesta tècnica. D'altra banda, petites diferències del negre de carboni no apreciables per TGA o anàlisi químic superficial poden observar-se i entendre mitjançant IGC. A més, ens permet també desglossar l'activitat superficial en dues components i obtenir un valor d'energia que en els següents capítols permetrà explicar els motius de determinades interaccions i efectes superficials.

REFERÈNCIES

1. Pal P.K., Bowmick A.K. and De S.K., Rubber Chem. Technol., 55, 23 (1982)
2. Janzen J., Rubber Chem Technol, 55, 669 (1982)
3. Jaroszynska D., Kleps T., Tutak D., Polimery, 21(10-11), 460-3 (1976)
4. Zeyen R.L., Rubber World, 199(4), 14-20 (1989)
5. Li Z., Jaroniec M., Journal of Colloid and Interface Science, 210(1), 200-206 (1999)

6. Jaroniec M., Jaroniec J.A., Proceedings of the 26th Conference of the North American Thermal Analysis Society, Cleveland, 93-98 (1998)
7. Cataldo F., Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures 10(4), 293-311 (2002)
8. Park S., Kim J., Lee J., Polymer, 23(6), 902-908 (1999)
9. Maurer J.J., Rubber Age, 102(2), 47-51 (1970)
10. Maurer J.J. Spec. Publ., 338, 165-85 (1973)
11. Maurer J.J., Elastomers, chapter 6: Thermal characterization of polymeric materials, Academic Press (1981)
12. Vidal-Escales E., Diago M.P. and S. Borrós, Materials Research Society Symposium Proceedings, 731, 313-318 (2002)
13. Ayala A., Hess W.M., Dotson O. and Joyce G.A., Rubber Chem. Technol., 63, 747 (1990)
14. Ayala A., Hess W.M., Kistler F. and Joyce G.A., Rubber Chem. Technol., 64, 20 (1991)
15. Zumburum M.A., J. Adhesion, 46, 181 (1994)
16. Wang M.J., Wolff S., Donnet J.B., Rubber Chem. And Technol., 64, 559 (1991)
17. Darmstadt H., Cao N.Z., Pantea D.M., Roy C., Sümmchen L., Roland U., Donnet J.B., Wang T.K., Peng C.H. and Donnelly P.J., Presented at ACS Meeting, Chicago (1999)
18. Vidal A., Wang W. and Donnet J.B., Kautschuk Gummi Kunststoffe, 46, 770 (1993)
19. Wang M.J., Wolff S., Donnet J.B., Rubber Chem. Technol., 64, 714-736 (1991)
20. Darmstadt H., Chrystian R., Carbon, 39, 841-848 (2001)