

2.2. TOF-SIMS COM A EINA ÚTIL PER A SEGUIR LA VULCANITZACIÓ

A l'apartat anterior s'han discutit tècniques analítiques que a partir de la combustió o d'interaccions moleculars ens han permès comprendre millor la superfície del negre de carboni en si mateixa. En aquest estudi s'han observat clares evidències de l'activitat superficial dels negres de carboni. El negre de carboni com a càrrega es troba dins de l'elastòmer, manifestant la seva activitat superficial amb un major reforçament de la goma. Durant el procés de vulcanització també manifesta aquesta propietat, doncs en presència de negre de carboni la vulcanització s'inicia abans i es produeix de forma més ràpida.

Pel que fa al reforçament de la goma, es troben una gran quantitat d'estudis al nostre abast ¹. Tanmateix no s'ha estudiat com actua la superfície de la càrrega sobre les molècules actives durant el procés de vulcanització. Per aquest motiu, després d'estudiar la superfície de la càrrega, s'estudiarà si aquesta reacció es dona a la superfície de la càrrega o algunes molècules s'adsorbeixen a la seva superfície, i si a partir de la informació obtinguda es possible seguir la vulcanització.

Per a tal fi s'ha escollit el TOF-SIMS, que és una tècnica analítica superficial molt potent. Aquesta tècnica permet mitjançant el bombardeig de la superfície amb un feix d'ions ⁶⁹Ga arrencar fragments d'estructures de la superfície. Aquestes es dirigeixen a un detector de temps de vol on se'n determina la massa.

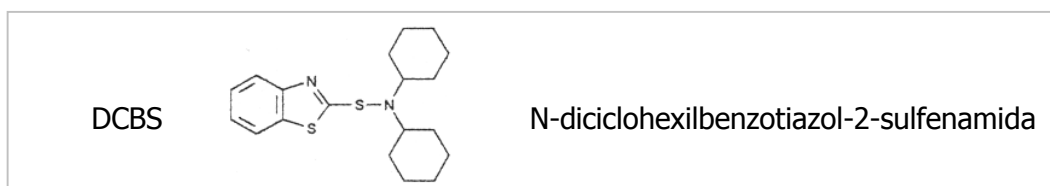
En altres estudis, la informació aportada pel TOF-SIMS ha permès elucidar en el camp del negre de carboni algunes particularitats molt interessants de la seva superfície ²⁻⁵. Bertrand and Weng també han aplicat aquesta tècnica a la caracterització superficial del negre de carboni ⁶. Pel que fa a l'anàlisi de molècules adsorbides a la superfície d'un material, aquesta tècnica s'ha emprat en el camp de l'adhesió goma metall. Per exemple, s'ha estudiat la interacció entre l'esqualè i l'acer. D'aquests estudis es va concloure que aquesta tècnica era compatible amb la utilització del Model Compound Vulcanization ⁷.

Com s'ha comentat anteriorment, s'estudiarà la utilitat del TOF-SIMS per analitzar la superfície del negre de carboni durant la vulcanització. Comparant els resultats

obtinguts amb l'evolució dels intermedis de reacció determinats per HPLC es vol conèixer l'efecte de la superfície sobre la reacció.

Per a tal fi, es realitza una reacció de vulcanització on s'utilitza esqualè com a molècula model del cautxú natural i s'introdueixen 10 phr de negre de carboni. A la taula 2.2.a es mostra la mescla tipus realitzada. La reacció es realitza a 140°C i s'agita de forma continua en una atmosfera tancada de nitrogen. Durant la reacció s'extreuen mostres i se n'atura la reacció per refredament sobtat a baixa temperatura. S'obté una mescla que conté el negre de carboni i la resta de components de la mescla. Aquesta mostra no pot analitzar-se per TOF-SIMS, i per estudiar les molècules adsorbides a la superfície es neteja la càrrega abundantment amb hexà per eliminar tots aquells productes que la envolten (majoritàriament esqualè, òxid de zinc i intermedis de reacció)⁸. Així, s'analitzen per TOF-SIMS només els productes adsorbits sobre el negre de carboni.

Composició	Quantitat (phr)
Esqualè	100
Negre de carboni N-326	10
DCBS	1.2
Sofre	2
Òxid de zinc	5
Àcid esteàric	2



Taula 2.2.a Composició de la mescla de reacció.

Si en primer lloc es compara la reacció realitzada amb negre de carboni o en absència, a la figura 2.2.a s'observa una evolució de la concentració de l'accelerant DCBS amb el temps molt similar, s'inicia la formació d'intermedis al voltant dels 25 minuts i finalitza 10 minuts després coincidint amb l'augment de concentració de MBT (2-mercaptobenzotiazol). Tot i així, s'observa una forta interacció entre el negre de carboni i els intermedis de vulcanització com el MBT. D'aquests compostos se'n troba

quantitats molt inferiors en presència de negre de carboni. Aquest fet pot explicar-se per l'adsorció d'aquests compostos a la superfície de la càrrega.

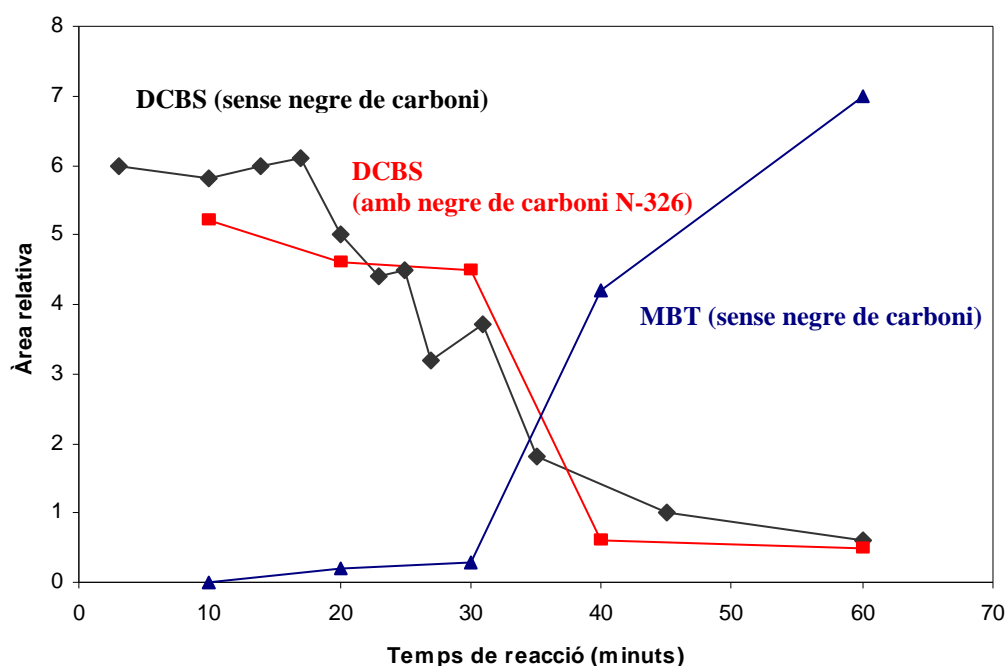


Figura 2.2.a Evolució del DCBS i MBT durant la vulcanització amb i sense negre de carboni (seguiment per HPLC).

Per tal de confirmar l'adsorció d'aquests intermèdis, es realitza l'anàlisi superficial de TOF-SIMS. D'aquests anàlisis s'obtenen espectres de masses tant d'ions positius com negatius pel als diferents temps de reacció. Si comparem els espectres negatius dels primers minuts de reacció amb l'espectre després de 60 minuts (figures 2.2.b i 2.2.c respectivament), s'observen algunes diferències, com un important augment dels ions 134 i 166. Aquests ions corresponen a fragments de l'accelerant utilitzat durant la vulcanització. Un altre ió que pot tenir interès i que sembla presentar canvis és el 32, corresponent a S⁻.

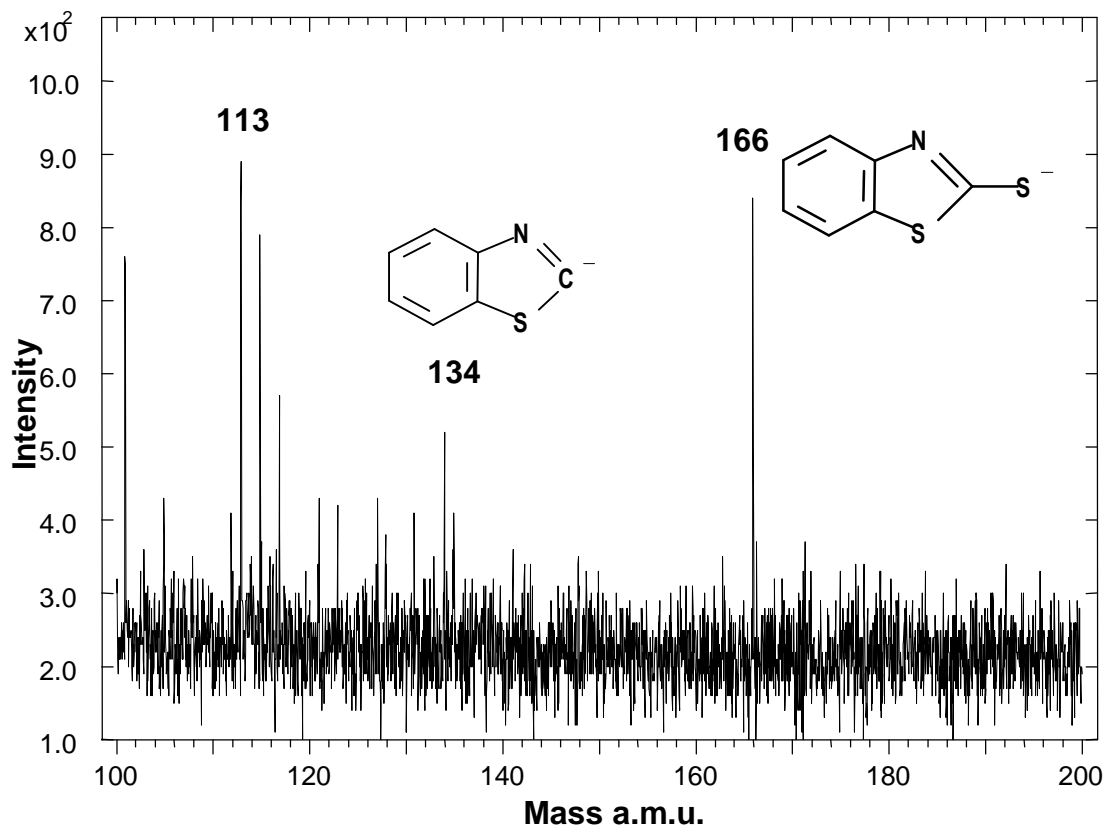
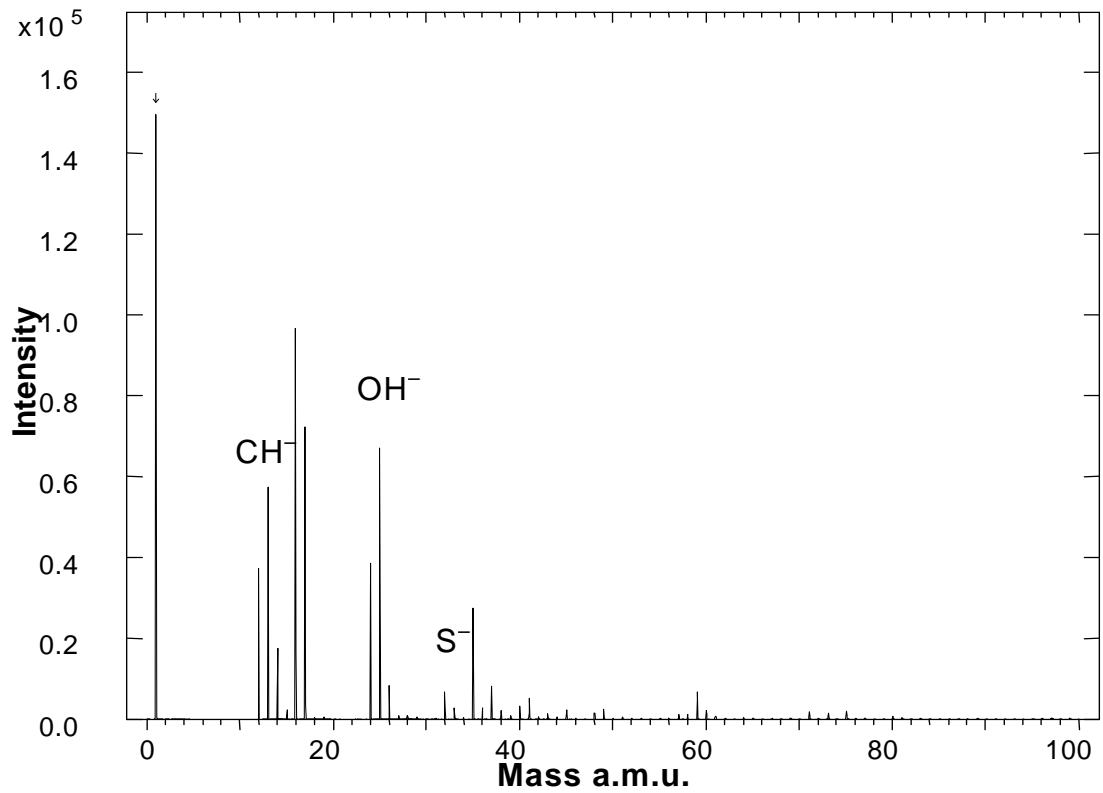


Figura 2.2.b Espectre negatiu de TOF-SIMS de la superfície del negre de carboni després de 2 minuts de reacció.

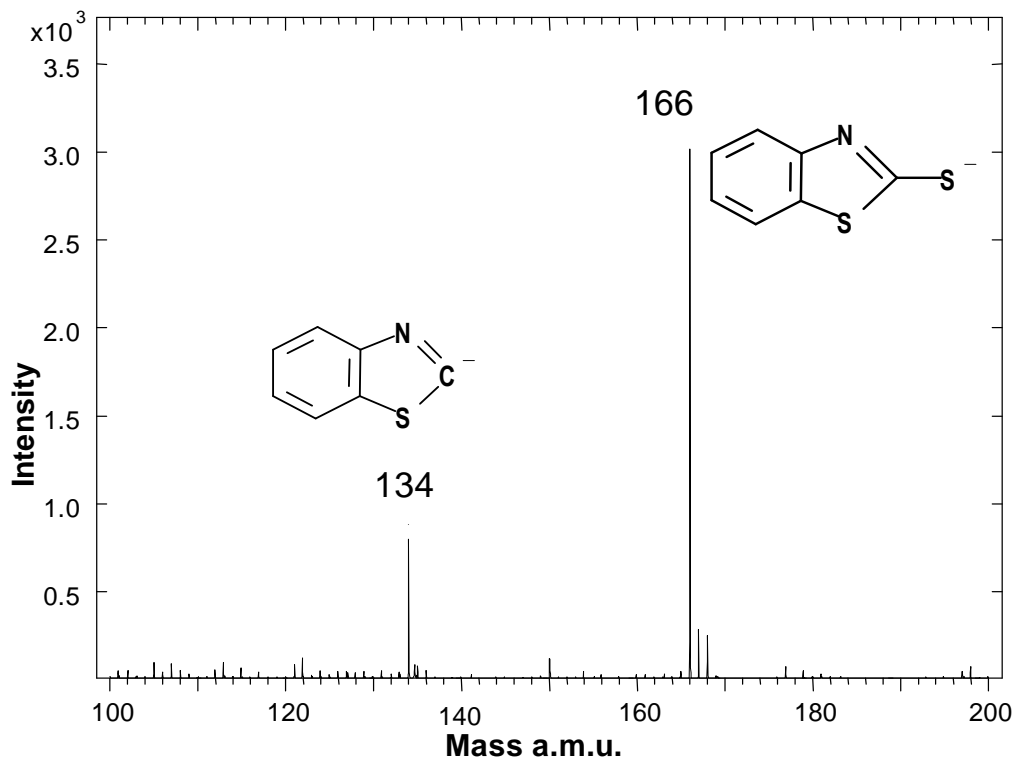
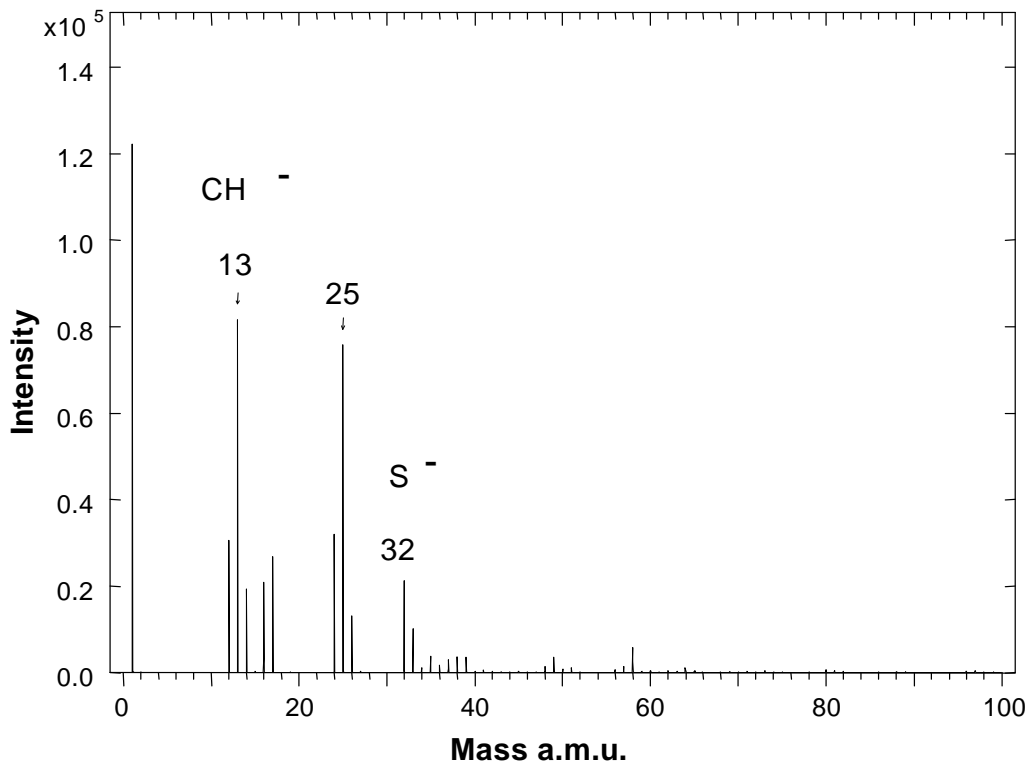


Figura 2.2.c Espectre negatiu de TOF-SIMS de la superfície del negre de carboni després de 60 minuts de reacció.

Pel que fa a l'evolució d'aquests fragments durant la reacció, aquests ions s'han representat com a ratio respecte l'ió 13 (corresponent a l'estructura bàsica CH⁻ que minimitza l'efecte de la intensitat de la resposta de l'anàlisi) i també s'ha escollit el ratio 166/134 com expressió de la fracció d'accelerant amb sofre relacionada amb la formació d'intermedis de vulcanització. Com s'observa a la figura 2.2.d, durant la reacció augmenta la senyal de sofre a la superfície del negre de carboni, exceptuant una estabilització d'aquesta pujada entre els 20 i 30 minuts, període que coincideix amb el màxim del ratio 166/134. L'ió 166 correspon al fragment d'accelerant amb sofre, directament relacionat amb la formació dels intermedis de vulcanització. Durant aquest mateix període s'incrementa el pendent de l'evolució de l'ió 166, indicant una major tendència a l'adsorció d'aquest intermedi.

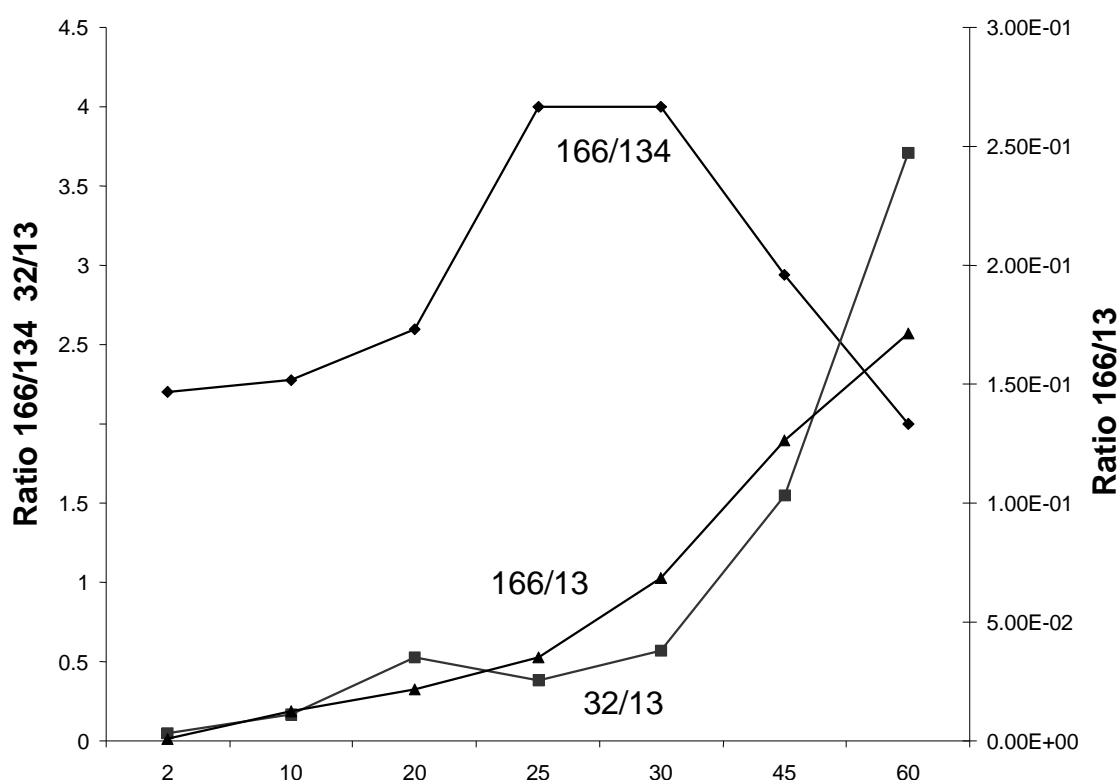


Figura 2.2.d. Evolució dels ratios dels ions negatius de TOF-SIMS 166/134, 32/13 i 166/13 durant la vulcanització.

Aquests resultats coincideixen amb els obtinguts per HPLC, on els intermedis es detecten entre els 25 i 30 minuts a la vegada que s'obté el màxim del ratio 166/134. Aquestes evidències indiquen que els fragments d'accelerant s'adsorbeixen a la

superfície de la càrrega i per aquest motiu en disminueix la quantitat detectada en la fase líquida del polímer. També se'n pot extreure la introducció del sofre a l'estructura dels intermedis de vulcanització es produeix durant el procés d'adsorció d'aquests a la superfície del negre de carboni.

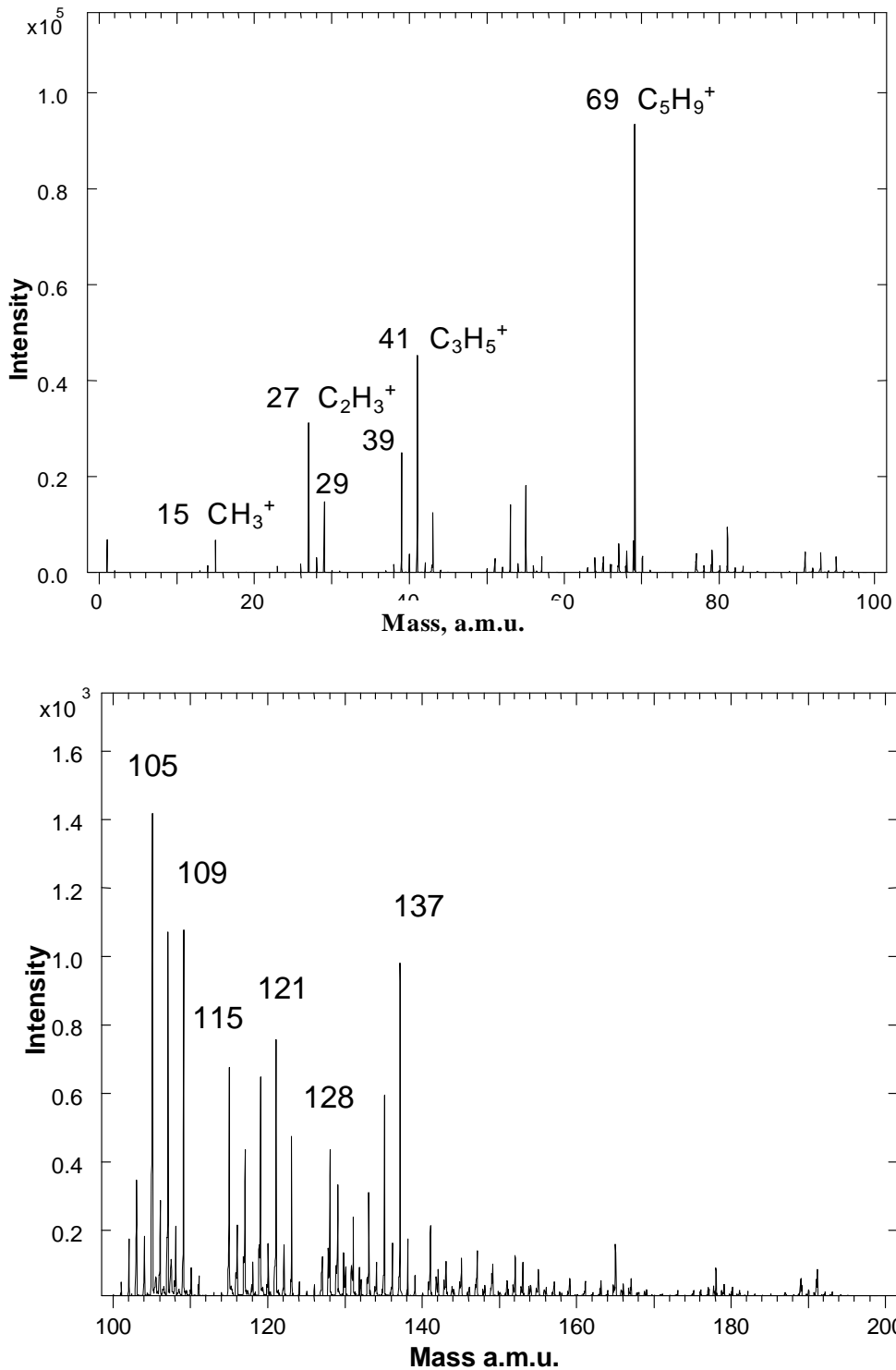


Figura 2.2.e. Espectre positiu de TOF-SIMS de la superfície del negre de carboni després de 2 minuts de reacció.

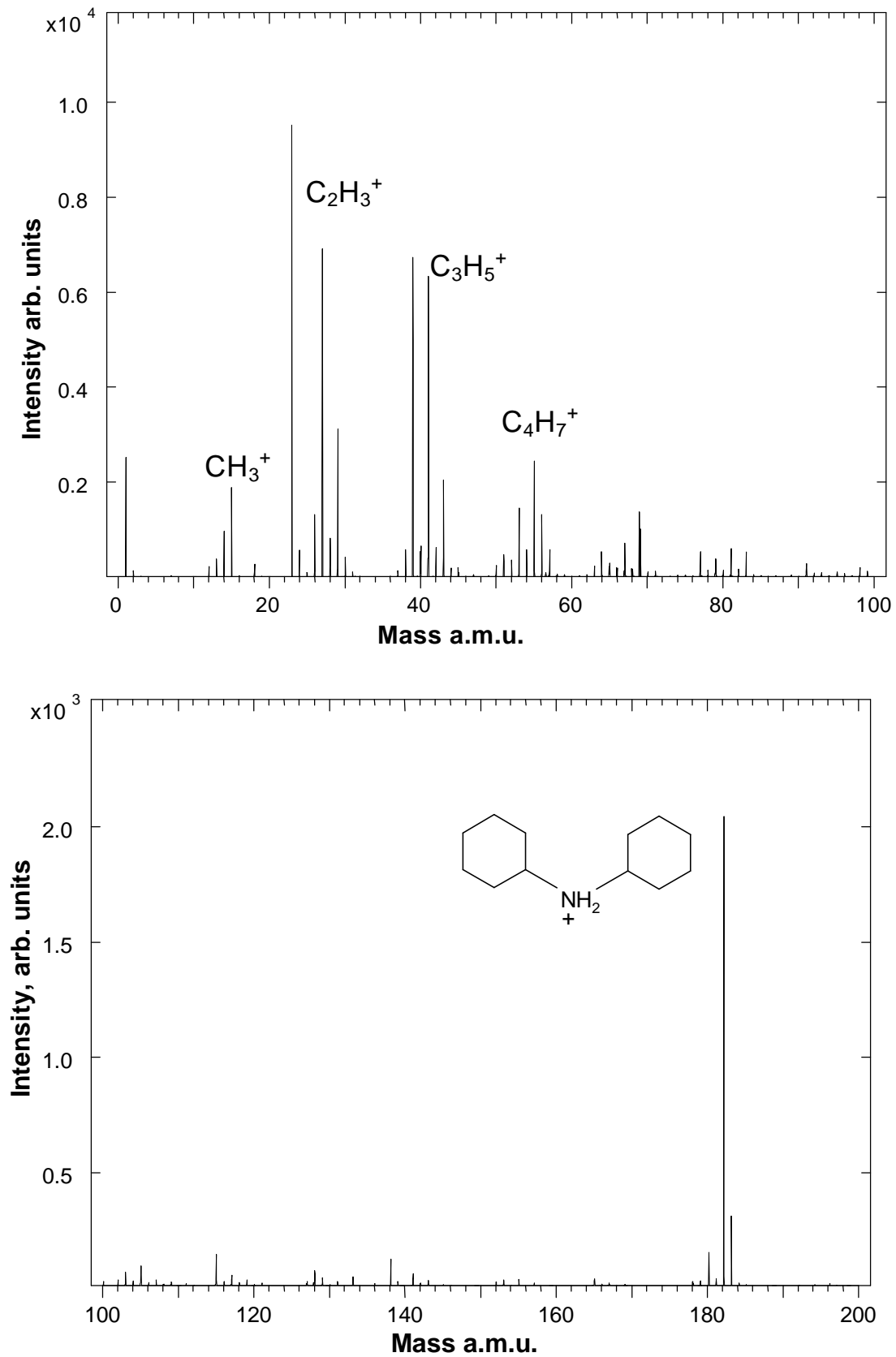


Figura 2.2.f Espectre positiu de TOF-SIMS de la superfície del negre de carboni després de 60 minuts de reacció.

Per tal de completar la informació extreta fins al moment, s'analitzen els espectres positius de TOF-SIMS. En aquests espectres (figura 2.2.e i 2.2.f), apareix un fragment molt intens a 182 uma que pot ser identificat com a diciclohexilamina, corresponent a un fragment d'accelerant. Si se n'observa la evolució durant la reacció (figura 2.2.g), inicialment no s'observa aquest fragment i va augmentant lentament fins als 25 minuts. Després decau bruscament per tornar a augmentar definitivament i amb un pendent molt més acusat i valors absoluts majors. Aquesta tendència complementa la descripció realitzada anteriorment amb els espectres de TOF-SIMS negatius i els resultats d'HPLC. Al descomposar-se progressivament l'accelerant tal i com s'observa per HPLC, s'allibera el fragment d'amina lliure que s'observa a 182 uma. Tanmateix, durant la formació dels intermedis de vulcanització l'afinitat del negre de carboni per aquestes espècies és major desplaçant l'amina lliure. Una altra possibilitat a tenir en compte és la participació de l'amina en el mecanisme de vulcanització durant aquesta etapa solubilitzant-se en el medi. Al finalitzar-se l'activitat dels intermedis l'amina s'adsorbeix a la superfície de forma generalitzada.

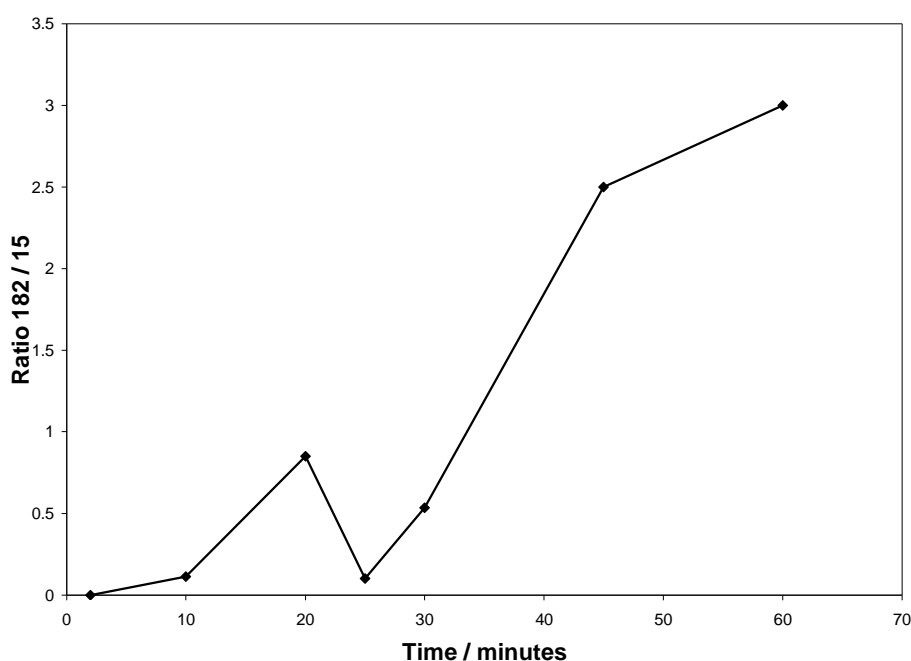


Figura 2.2.g Evolució del ratio de l'ió positiu de TOF-SIMS 182/15 durant la vulcanització.

Finalment, i observant de nou les figures 2.2.e i 2.2.f cal esmentar les importants diferències en el perfil de l'espectre. L'espectre de la figura 2.2.e a l'inici de la reacció

és molt similar al publicat per l'esqualè pur ³. Per exemple, el fragment +69 correspon a la unitat monomèrica de l'esqualè (C₅H₉⁺). A l'inici de la reacció l'esqualè està fortament adsorbit a la superfície formant una capa que l'aïlla de l'accelerant sense possibilitat de catalitzar la reacció en les primeres etapes. Després de vulcanitzar, la senyal dels pics característics de l'esqualè han canviat o n'ha disminuït la intensitat. Aquest fet indica d'una banda una major competència per la superfície de la càrrega, i d'altra banda l'alteració de l'estructura de l'esqualè deguda a la vulcanització i processos associats.

Resumint, la tècnica de TOF-SIMS es presenta com una eina molt potent per tal de seguir la cinètica de vulcanització en presència de càrregues. Els resultats obtinguts concorden amb els obtinguts per tècniques com l'HPLC, a la vegada que els complementen ja que unes tècniques treballen amb el producte del sí de la mescla, mentre que TOF-SIMS és selectiva dels processos que tenen lloc a la superfície de la càrrega. Per exemple, aquesta tècnica ha permès comprovar la forta adsorció dels intermedis a la superfície del negre de carboni, la introducció del sofre als intermedis de vulcanització a la superfície de la càrrega o la modificació de l'afinitat de l'esqualè per la superfície de la càrrega al llarg de la vulcanització.

REFERÈNCIES

1. Simon G., and Wutzler A., *Die Aagenwande Makromolekulare Chemie*, 283, 202/203 (1992)
2. Darmstadt H., Chrystian R., *Carbon*, 39, 841-848 (2001)
3. Poleunis C., Vanden Eynde X., Grivei E., Smet H., Probst N., Bertrand P., *Surface and interface analysis*, 30, 420-424 (2000)
4. Darmstadt H., Sümmchen L., Roland U., Roy C., Kaliaguine S., Adnot A., *Surface and interface analysis*, 25, 245-253 (1997)
5. 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)
6. P. Bertrand and L.T. Weng, *Rubber Chemistry and Technology*, 72, 384 (1999)
7. W.J. van Ooij and V. Rangarajan, *Interfaces between natural rubber and metals. Part I. Study of the interaction between squalene and steel using XPS and SIMS.*
8. Borrós S., Vidal E., Agulló N. and van Ooij W.J., *Kautschuk Gummi und Kunststoffe*, 53, 711-715 (2000)