

3. INTERACCIÓ CÀRREGA – POLÍMER

3.1. BOUND RUBBER

El *bound rubber* es coneix des del 1925 i es considera una mesura de la interacció càrrega polímer. Degut a que la interacció càrrega-polímer té una importància bàsica en les propietats reològiques del material compost, l'estudi d'aquest fenomen esdevé essencial. El seu nom anglès és el nom amb el que es coneix aquesta propietat a nivell general en l'àmbit del cautxú, de la mateixa manera que anomenem *scorch time* al temps d'inducció de la vulcanització sense fer-ne la traducció.

El bound rubber es defineix com la porció de polímer que no pot ser separada de la càrrega quan el compost amb càrrega s'extreu amb un dissolvent adequat durant un cert període de temps. Habitualment s'utilitza toluè com a dissolvent. La mostra s'infla amb el dissolvent generant un gel coherent amb la càrrega si la quantitat de càrrega és suficientment elevada i les partícules de càrrega suficientment petites (figura 3.1.a). S'anomena gel coherent quan existeixen unions entre partícules a través de les cadenes de polímer. En el cas de negres de carboni reforçants, es possible obtenir gels coherents amb baixos nivells de càrrega. Per a negres de carboni semi-reforçants i nivells de càrrega baixos s'obtenen gels dispersos. Com a resultat el dissolvent canvia el seu color degut a la presència de partícules de negre de carboni en suspensió, i que fan la determinació del bound rubber una mica més complicada.

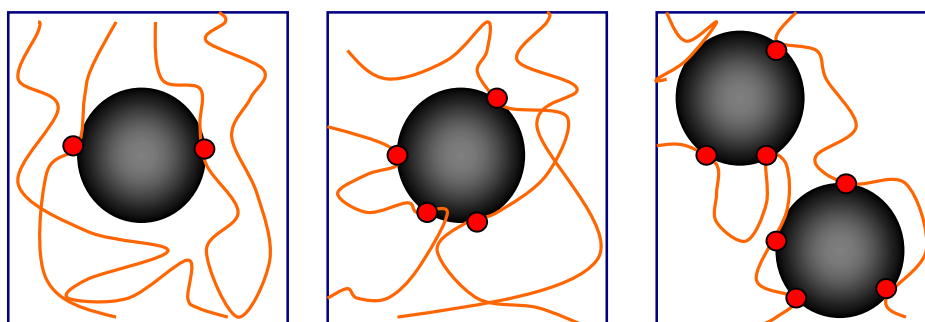


Figura 3.1.a Formació d'un gel coherent.

D'esquerra a dreta: unió senzilla, unió múltiple i unió entre partícules (gel coherent)

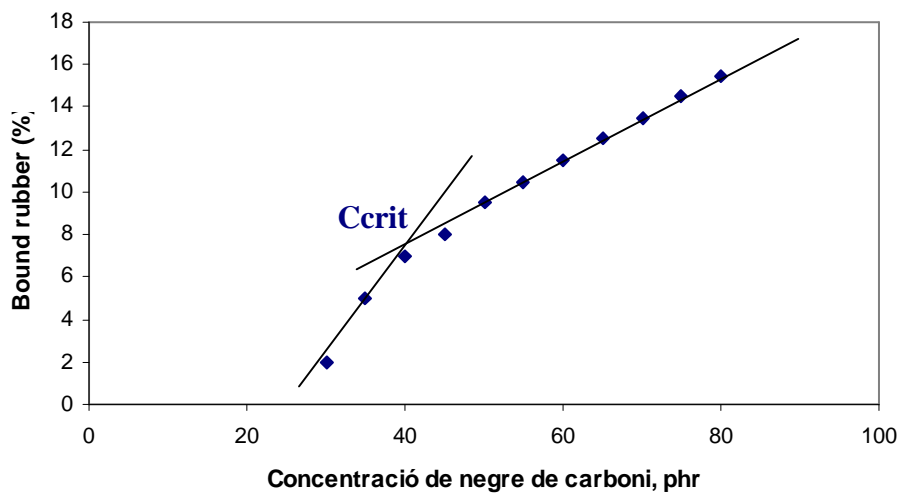


Figura 3.1.b Determinació de la càrrega coherent crítica (Ccrit).

Tal i com es determina a la figura 3.1.b, la quantitat de càrrega a la qual la transició d'un gel dispers a un gel coherent té lloc es coneix com a Ccrit, que és la càrrega coherent crítica ¹. Es comprensible que a càrregues molt baixes, on la distància relativa entre partícules és molt elevada, les molècules de polímer s'uneixin a una sola partícula. El polímer i la partícula poden interactuar en un sol punt o a través de múltiples punts tal i com es pot veure a la figura 3.1.a. En qualsevol d'aquests casos no es formarà un gel coherent. Només en el cas de generar-se unions entre partícules de càrrega es formarà un gel coherent. Si es representa el bound rubber en funció de la càrrega s'observa un canvi de pendent que és la Ccrit i per damunt de la qual es forma el gel coherent (figura 3.1.b).

Les interaccions que mantenen el polímer a la superfície de la càrrega prevenint la dissolució al dissolvent, poden explicar-se des de dos punts de vista:

- D'una banda, el bound rubber sembla ocasionar-se per l'adsorció a la superfície de la càrrega i on les forces de Van der Waals i la quimisorció juguen un paper principal ².
- D'altra banda, la formació del bound rubber s'ha atribuït a un procés químic. S'assumeix que aquest procés és causat per reaccions entre el polímer i grups

funcionals o hidrògens aromàtics de la superfície de la càrrega ³. També pot ser ocasionat per la reacció de radicals del polímer generats per la degradació mecànica o química durant el mesclat amb punts actius de la superfície acabats de generar, com per exemple degut al trencament de l'estructura de la càrrega durant el mesclat ⁴.

En contrast amb altres temps, actualment hi ha un consens general entre els experts que encara que existeix una certa contribució dels enllaços covalents en el bound rubber, aquests no són indispensables per a la existència de bound rubber ni per a l'efecte reforçant. Per exemple, és àmpliament conegut que quan augmenta la temperatura disminueix el bound rubber. A l'estar relacionada la temperatura d'extracció amb l'energia d'enllaç, es confirma que només un 20% del bound rubber pot atribuir-se a enllaços covalents entre el polímer i la càrrega ⁵.

Altres estudis com NMR de protó de baixa resolució evidencien la presència d'adsorció física a la interfase càrrega-polímer ⁶.

Altres autors, descriuen que només una petita part de la superfície del negre de carboni associada a punts d'alta energia és accessible al polímer, sent només un 5% de la superfície capaç d'induir quimisorció. Per tant el 95% restant correspon a interaccions dispersives ⁷. L'ús de negres de carboni grafititzats que poden participar només en interaccions dispersives, presenta diferències en les propietats viscoelàstiques degut al major ordre a la interfase i un reforçament considerablement inferior. Això evidencia la importància que juguen els punts actius superficials en el procés de reforçament.

Diferents paràmetres del negre de carboni s'han relacionat amb el nivell de bound rubber, i en conseqüència amb la interacció càrrega-polímer. A continuació es descriuen els principals paràmetres involucrats:

- Superfície específica: Per nivells alts de càrrega, el bound rubber és major per a negres amb una superfície específica elevada. Tanmateix, el contingut en bound rubber per unitat d'àrea interfacial al compost, conegut com specific rubber compound, disminueix amb l'augment de la superfície específica i la càrrega.

Aquest efecte s'interpreta amb l'aglomeració de la càrrega i adsorció múltiple entre agregats. La Ccrit presenta també una dependència de la superfície específica ja que amb partícules més grans s'obtenen Ccrit més elevades ⁸.

- Estructura: Entenent per estructura una mesura de la interacció entre partícules a l'agregat, per una superfície específica constant, l'estructura del negre de carboni també té una contribució notable sobre el bound rubber ⁹. L'alt bound rubber de negres de carboni estructurats es considera produït per el fàcil trencament dels agregats durant el mesclat ¹⁰. Com a resultat d'aquest trencament trobem tres conseqüències que afavoreixen el bound rubber: Un increment de la interfase entre càrrega i polímer per unitat de volum de compost, la creació de superfície "fresca" amb punts d'alta energia i una reducció de la mida de l'agregat.
- Activitat superficial: Majors nivells de bound rubber es poden associar amb una major activitat superficial, que tal i com s'ha comentat anteriorment els punts més energètics són els que presentaran major afinitat per interactuar amb el polímer. Aquest pot ser el cas de les superfícies acabades de generar durant la mescla on l'augment de l'activitat superficial s'ha demostrat ¹¹. Tanmateix, les diferents components de la energia superficial (dispersiva γ_d^s i específica γ_{sp}^s) s'han de tenir en compte ja que juguen un paper molt important. Mentre que la component dispersiva de l'activitat superficial d'un negre de carboni és la principal i genera una bona interacció càrrega-polímer, la sílice té una elevada activitat superficial on la component principal és la específica i genera una xarxa de la càrrega molt desenvolupada ¹². Aquestes diferències energètiques són també la causa de les diferències observades en el comportament a baixa freqüència. Per tant, canvis en aquesta energia superficial permeten modificar la interacció càrrega-polímer i és possible aprofitar-ho per dissenyar càrregues per a aplicacions específiques.

El bound rubber no només s'influencia per el tipus de càrrega, sinó que també el tipus de polímer del compost juga un paper important. Alguns estudis afirmen que la presència de dobles enllaços al polímer són necessaris per generar un gel coherent ¹³. Pel que respecta al pes molecular del polímer, es troben certes contradiccions. Mentre que el grup de J.-B. Donnet i A. Vidal consideren que el pes molecular no altera el bound rubber, un altre grup ha trobat que el bound rubber es basa en les molècules de

pes molecular més alt i el polímer extret durant l'experiment correspon a les cadenes de menor pes molecular ¹⁴.

D'acord amb la idea presentada d'un bound rubber generat per d'adsorció física de la cadena de polímer sobre la càrrega, existeix un model basat en restriccions topològiques exercides per la càrrega. Així, el polímer per adsorbir-se un segment ha de trobar una topologia adequada a la seva estructura. Un cop generada la interacció, aquesta només pot ser destruïda si la força que s'exerceix és suficient i en la direcció i sentit adequats. Aquest model explica els majors nivells de bound rubber del cautxú natural front al cis-polibutadiè ¹⁵. Com a resultat, la microestructura superficial de la càrrega pot també jugar un paper important a la interacció càrrega-polímer.

Deixant de banda les característiques del negre de carboni i del polímer, la seqüència d'addició a la mescla dels ingredients es presenta com un altre paràmetre important. El mesclat del negre de carboni amb el polímer en absència de la resta d'ingredients dóna un bound rubber més elevat ⁹. Al mesclar el negre de carboni en presència de la resta de components, el polímer entra en competència amb els components de la mescla per als punts actius de la superfície, i si la molècula del component s'ha adsorbit, resulta molt difícil la desorció per substituir-se per la cadena de polímer. Ja que la resta de component són relativament polars i la seva afinitat per al polímer és relativament baixa, aquests s'adsorbiran preferentment als punts actius de la superfície més actius i polars. Altra vegada l'activitat superficial i més concretament la component polar (específica) d'aquesta està relacionada amb la interacció càrrega-polímer.

En resum, el bound rubber pot jugar un paper important en diferents àmbits com en l'eficiència disminuint la velocitat de floculació dels agregats de la càrrega a l'augmentar la viscositat de la massa de polímer, incrementant la dimensió efectiva dels agregats i fixant el compost de càrrega i polímer per unió de la matriu de la càrrega amb la matriu polimèrica. Com a resultat s'han establert diverses relacions estructura - propietat entre el contingut de bound rubber i les propietats mecàniques de l'elastòmer amb càrrega ¹⁶. Altres estudis relacionen el nivell de bound rubber amb la reducció de l'scorch time produït per la presència de les càrregues durant la vulcanització ¹⁷.

3.1.1. DISCUSIÓ DE RESULTATS DE BOUND RUBBER

Com s'ha presentat, el bound rubber és un indicador de la interacció càrrega-polímer. Per aquest motiu s'han realitzat diverses mesures de bound rubber per a mostres de cautxú carregat amb diferents negres de carboni i diferents càrregues. Per tal d'obtenir resultats fiables de bound rubber, cal que el compost hagi assolit la concentració crítica (Ccrit), o altrament dit, que s'hagi format el gel coherent. Es presenten a la taula 3.1.1.a les mostres analitzades i s'indica també aquelles que es troben per sobre de Ccrit i han format un gel coherent.

Càrrega de CB (phr)	N-110	N-330	N-550	N-772	A-1	A-2	A-3
10	✓		X	X	X		X
20		✓					
30	✓	✓		X	✓		✓
50	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Taula 3.1.1.a Mescles per a les quals s'ha determinat el bound rubber. Amb ✓ s'indiquen aquelles que han format un gel coherent.

S'han utilitzat els negres N-772, N-550, N-330 i N-110 (de menor a major superfície específica) per observar la influència de la superfície específica i disposar d'una referència per a l'estudi de l'efecte de la microestructura que es realitza amb els negres de carboni experimentals "A". Aquests darrers es descriuen a l'apartat 4.3.

Cal remarcar que la Ccrit no és el mateix ni coincideix amb el punt de percolació determinat per mesures elèctriques i on es forma la xarxa de negre de carboni. En aquest cas, les partícules de negre de carboni no han d'estar en contacte, la condició per formar el gel coherent es que una mateixa cadena de polímer estigui adsorbida al mateix temps en dues o més partícules de negre de carboni.

Resultats a 10 phr:

Tipus de CB	N-110	N-550	N-772	A-1	A-3
BR (%)	0,5509	-0,0792	-0,0708	-0,0295	0,0561

Taula 3.1.1.b Resultats de bound rubber per cautxú natural a 10 phr

Resultats a 30 phr:

Tipus de CB	N-110	N-330	N-550	N-772	A-1	A-3
BR (%)	0,6581	0,5523	0,2951	0,2840	0,2608	0,5183

Taula 3.1.1.c Resultats de bound rubber per cautxú natural a 30 phr

Resultats a 50 phr:

Tipus de CB	N-110	N-330	N-550	N-772	A-1	A-2	A-3
BR (%)	0,6276	0,5325	0,3201	0,3010	0,5341	0,5712	0,5404

Taula 3.1.1.d Resultats de bound rubber per cautxú natural a 50 phr

Hi ha diferents factors que poden influenciar el nivell de bound rubber com s'ha presentat anteriorment. Tanmateix, s'estudiarà amb detall l'efecte de la superfície específica i de l'activitat superficial.

Per a baixes càrregues, 10 phr de negre de carboni, s'observa que només el negre de carboni N-110 ha pogut formar un gel coherent. La resta de valors de bound rubber són negatius, indicant que la massa total després de l'experiment és menor que el pes de polímer inicial. No significa que el polímer s'hagi dissolt completament, sinó que part del negre de carboni s'ha extret amb el polímer i el valor real de bound rubber no es pot mesurar tant fàcilment. Per A-3 el valor és positiu, però el toluè utilitzat ha ennegrit indicant que part de la càrrega es troba amb el dissolvent. Encara que aquests resultats no són comparables, és possible observar que a partícules de mida menor, el valor de bound rubber no és tant negatiu. Això es deu a que les partícules de

negre de carboni més petites són capaces de generar alguns agrupaments aïllats que poden retenir part del polímer. Per a les partícules de mida més gran, N-550 i N-772, és molt difícil retenir polímer a l'interior de la cel·la.

Per tant s'ha comprovat que només els negres de carboni de major superfície específica són capaços de generar gels coherents a baixa càrrega. Aquests negres se'ls anomena càrregues reforçants. També s'intueix, encara que s'ha de confirmar amb els següents resultats, que l'activitat superficial juga un paper important ja que A-3 i A-1 tenen un superfície específica similar a N-110 i un resultat de bound rubber diferent. Cal recordar que N-110 té una elevada component dispersiva (mesurada per IGC) i que el bound rubber pot estar influenciat per aquest paràmetre.

Al comparar els resultats a 30 phr és possible observar que el N-772 és l'únic negre de carboni dels estudiats que no ha estat capaç de formar un gel coherent. Per als negres estàndard s'observa com a l'augmentar la mida de la partícula disminueix en bound rubber (N-110>N-330>N-550>N-772).

En canvi, els negres experimentals no s'ajusten a la tendència que segueixen la resta de negres de carboni de la taula 3.1.1.c. A-3 té un valor inferior a N-110, però l'efecte és encara més evident per A-1, el qual té un valor de bound rubber la meitat de A-3. Per tant es presenta una tendència entre el bound rubber i la superfície específica a l'hora que es disposa de tres negres de carboni amb la mateixa superfície específica i bound rubber completament diferent. En aquest darrer cas sembla que l'activitat superficial juga un paper important, i dos efectes principals poden originar aquestes diferències d'energia superficial.

D'una banda, els negres que presenten una component dispersiva elevada tenen també una major interacció càrrega polímer i és més difícil trencar les forces d'unió entre les dues fases i dissoldre el polímer al toluè. Per altra banda, les partícules de negre de carboni amb una energia superficial total menor com A-1 no tindrà només una menor interacció càrrega-polímer, sinó que també serà menor la interacció entre càrregues i estarà millor dispersat. En conseqüència, menys cadenes de polímer connecten partícules de negre de carboni i ambdós efectes contribueixen a una més fàcil dissolució del polímer al dissolvent.

Una altra explicació que podria contribuir a explicar aquests resultats és el model de les restriccions topològiques de Le Blanch. Aquest autor exposa que per tal d'obtenir millors interaccions entre el polímer i la càrrega una determinada estructura de la superfície del negre de carboni ha de trobar una conformació determinada d'un segment de la cadena de polímer. Degut a que per a tots els experiments s'ha utilitzat el mateix tipus de polímer, es pot deduir que el cautxú natural troba estructures més adequades a la superfície dels negres de carboni N-110 i A-3 que a la superfície de A-1. Per tant la microestructura pot ser també un paràmetre important.

Al representar els resultats obtinguts de bound rubber a 30 phr front a diferents paràmetres, la millor correlació es troba amb el contingut de carboni amorf de la superfície (figura 3.1.1.a). Aquesta correlació confirma la importància de la microestructura superficial del negre de carboni. En conjunt, sembla que existeix una estreta relació entre l'activitat superficial i la microestructura. L'efecte d'aquestes dues variables sembla més intens a prop del punt de percolació (30 phr) per a N-110, A-3 i A-1 ja que la dispersió i la interacció càrrega – polímer són crítiques a prop d'aquesta càrrega.

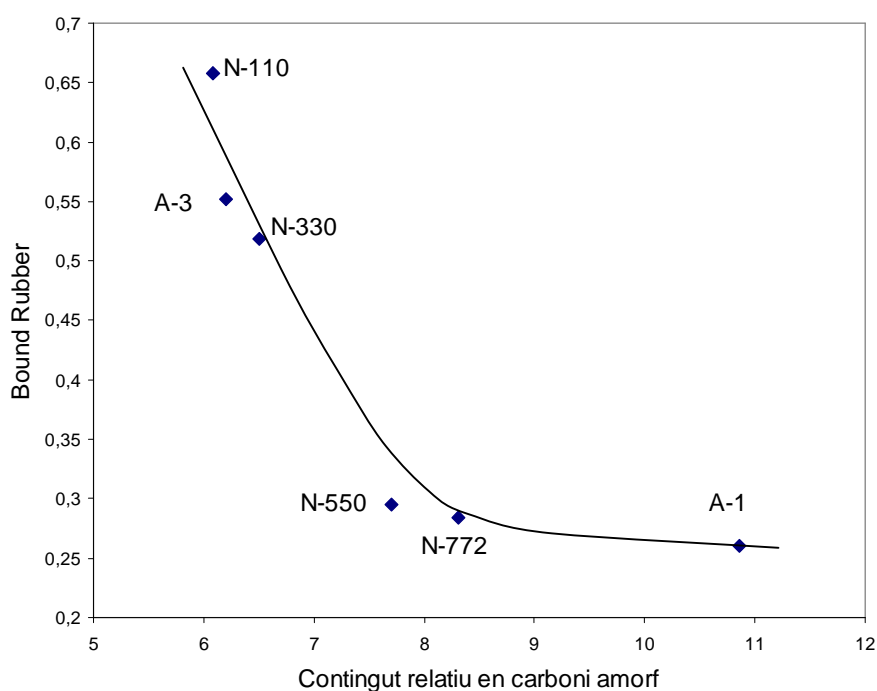


Figura 3.1.1.a Correlació entre el bound rubber a 30 phr i el contingut de carboni amorf a la superfície del negre de carboni

Analitzant els resultats a 50 phr s'observen diferents efectes que es descriuran a continuació juntament amb les seves possibles causes.

Si comparem els resultats amb els obtinguts a 30 phr, per als negres de carboni estàndards d'alta superfície específica N-110 i N-330 s'observa un lleuger descens del bound rubber, mentre que per als de menor superfície específica un augment. Per als negres de carboni experimentals "A", el lleuger augment ha estat general.

Hi ha un límit a la càrrega de negre de carboni a partir del qual no es pot dispersar dins el polímer i en conseqüència tendeix a aglomerar-se disminuint la superfície total exposada al polímer. Aquest és el cas dels negres N-110 i N-330 que a 50 phr es troben per sobre del punt de percolació i la interfase càrrega – polímer té més tendència a disminuir que a augmentar. Per altra banda els negres de carboni de baixa superfície específica no han assolit encara el punt de percolació, i segueix l'augment del bound rubber, tot i que al haver superat la C_{crit} l'augment és més suau. Finalment, per als negres de carboni experimentals l'explicació és similar a l'exposada.

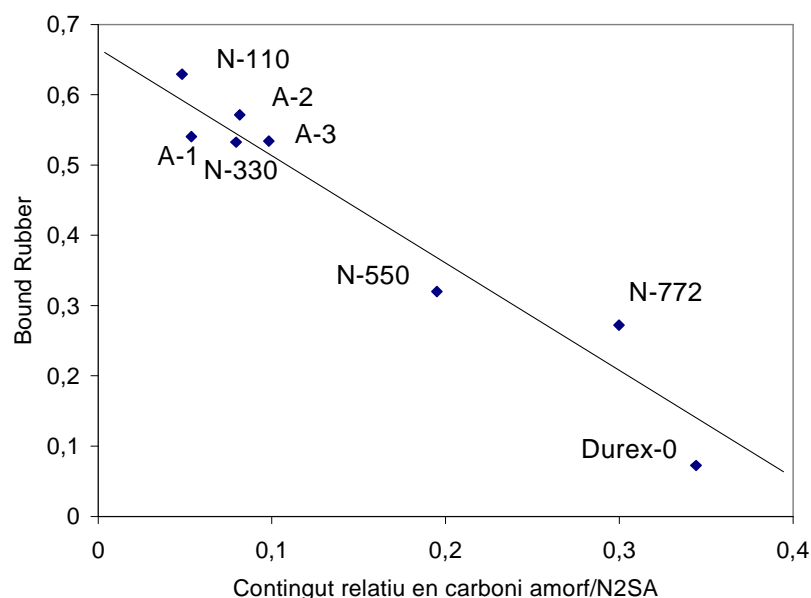


Figura 3.1.1.b Nivell de bound rubber a 50 phr front al contingut en carboni amorf a la superfície de la càrrega normalitzada amb la superfície específica.

Al representar el bound rubber, a diferència de la càrrega a 30 phr, la millor correlació no s'obté amb el contingut en carboni amorf de la superfície, sinó amb aquest paràmetre normalitzat amb la superfície específica (figura 3.1.1.b). Aquest fet indica que a càrregues majors (per sobre de la percolació) la superfície específica cal ser considerada degut a la oclusió de polímer que té lloc.

Tanmateix, A-2 presenta el valor més elevat i indica que altres efectes estan actuant. A-1 té un nivell de bound rubber menor degut a la menor energia superficial i la major dispersió. A-3 presenta aglomeració degut a l'augment de les interaccions entre partícules i la conseqüent reducció de la interfase càrrega – polímer. A-2 presenta una energia superficial suficientment elevada per interactuar amb el polímer, però no suficient per generar l'aglomeració del negre de carboni.

Per tal d'observar l'efecte de la component específica o polar de la superfície del negre de carboni s'ha realitzat la mesura de bound rubber del Durex-0 a 50 phr. S'esperaven resultats similars a N-772 degut a la similar superfície específica. Però en aquest cas no s'ha format encara el gel coherent a 50 phr i s'ha obtingut un valor molt inferior (0.072), mentre que per a N-772 s'ha obtingut 0.301. Aquesta diferència és deguda a l'alta polaritat d'aquest negre de carboni que redueix la interacció càrrega – polímer i afavoreix l'aglomeració, tal i com es presentarà als resultats de dispersió (capítol 3.3). La baixa interacció càrrega – polímer pot estar afavorida també per l'adsorció a la superfície de la càrrega de productes polars de la mescla, que com s'ha comentat anteriorment és un procés difícilment reversible.

En aquest capítol s'ha observat la influència de l'activitat superficial, la microestructura i la superfície específica al bound rubber. Els negres de carboni més polars es desvien de la tendència de la resta degut a que presenten una menor interacció càrrega – polímer a prop de la càrrega de percolació. La manca d'ancoratges entre la càrrega i el polímer no afavoreix l'augment de la viscositat del polímer i durant la temperatura elevada de vulcanització es troben menys impediments per a l'aglomeració del negre de carboni. Finalment, per sobre del punt de percolació es denota una major participació de la superfície específica en el bound rubber.

REFERÈNCIES

1. S. Wolff, Rubber Chem. Technol., 69, 325 (1996)
2. G. Kraus and J. Janzen, Rubber Chem. Technol., 44, 1287 (1971)
3. D. Rivin, Rubber Chem. Technol., 44, 307 (1971)
4. J.B. Donnet and E. Papier, Proc. Int. Rubber Conf., Brighton, 1972, Paper no.G-1 (1972)
5. A.K. Sicar and A. Voet, Rubber Chem. Technol., 43, 93 (1970)
6. V.J. McBrierty and J.C. Kenny, Kautsch. Gummi Kunstst. 47, 342 (1994)
7. D. Rivin et al., Rubber Chem. Technol. 41, 330 (1968)
8. S. Wolff, M.-J. Wang, E.H. Tan, Rubber Chem. Technol. 66, 163 (1993)
9. J.L. Leblanc and P. Hardy, Kautsch. Gummi Kunstst. 44, 1119 (1991)
10. W.H. Hess, V.E. Chirico and K.A Burgess, Kautsch. Gummi Kunstst. 26, 344 (1973)
11. W. Wang, B. Haidar, A. Vidal, J.B. Donnet, Kautsch. Gummi Kunstst. 27, 780 (1994)
12. E.H. Tan, S. Wolff, M. Haddeman, H.P. Grewatta and M.-J. Wang, Rubber Chem. Technol. 66, 594 (1993)
13. O. Dessewffy, Magyar Kem. Folyoirat, 67, 279 (1961)
14. J.L Leblanc and B. Stragliati, J. Appl. Polym. Sci., 93, 959 (1997)
15. J.L Leblanc, J. Appl. Polym. Sci. 78, 1541 (2000)
16. E. M. Dannenberg, Rubber Chem. Technol. 59, 512 (1986)
17. A. Sohn and Ch. Park, Pollimo 20, 506 (1996)