

### 3.2. RELAXACIÓ TRANSVERSAL DE $^1\text{H}$ AMB RMN D'ESTAT SÒLID A LA INTERFASE POLÍMER – CÀRREGA

Al capítol anterior s'ha presentat el concepte de bound rubber i l'efecte de la superfície específica, activitat superficial i microestructura sobre aquest paràmetre com a conseqüència de la interacció càrrega – polímer. Aquest capítol es centrarà en la interacció càrrega – polímer a una escala molt inferior: l'efecte de la càrrega sobre la mobilitat de segments de polímer dins de la zona de bound rubber.

Les interaccions que fixen el polímer a la superfície de la càrrega poden explicar-se des de dos punts de vista. Una explicació es basa principalment en l'efecte d'adsorció del polímer sobre la superfície, sent les forces majoritàries de Van der Waals i la quimisorció <sup>1</sup>. L'altra, ho atribueix a un procés químic. Rivin presenta la reacció química amb grups funcionals de la superfície o hidrògens aromàtics <sup>2</sup>, mentre que Donnet i Papirer proposen la reacció de radicals del polímer formats durant el procés de mescla per degradació mecànica i química amb punts actius de la superfície de la càrrega acabats de formar durant la mèscla <sup>3</sup>.

En aquesta interacció es troben diferents paràmetres del negre de carboni que influeixen el bound rubber com s'ha vist al capítol anterior: la superfície específica <sup>4</sup>, l'estructura <sup>5,6</sup> i l'activitat superficial <sup>7-10</sup>. Tanmateix es troba encara un buit en com aquests paràmetres influeixen la formació de l'envolcall de bound rubber (*bound rubber shell*). En aquesta direcció el grup de Gronski ha desenvolupat un mètode basat en la relaxació transversal de  $^1\text{H}$  amb RMN d'estat sòlid en mescles amb càrrega <sup>11</sup>. Aquesta tècnica permet descomposar la corba de relaxació en tres règims corresponents a tres fraccions diferents de polímer dins del *bound rubber shell*:

- Immobilitzada: Inclou els fragments de cadena amb interacció directa amb la superfície.
- Intermèdia: Compren els fragments de polímer entre punts de la cadena ancorats a la superfície de la càrrega.
- Mòbil: Cobreix la resta de segments no definits a les dues anteriors fraccions.

De cada fracció se'n pot obtenir el percentatge respecte el bound rubber total i el temps de relaxació associat ( $T_2$ ) que té una relació directa amb escales de longitud.

A continuació es presenten els resultats obtinguts de l'estudi de l'efecte de la superfície específica i de l'activitat superficial del negre de carboni en el bound rubber i en cada fracció d'aquest. Per entendre millor aquestes relacions i ampliar l'estudi a la longitud de cadena del polímer, s'ha treballat a amb cautxú natural i amb l'esqualè com a model molecular d'aquest.

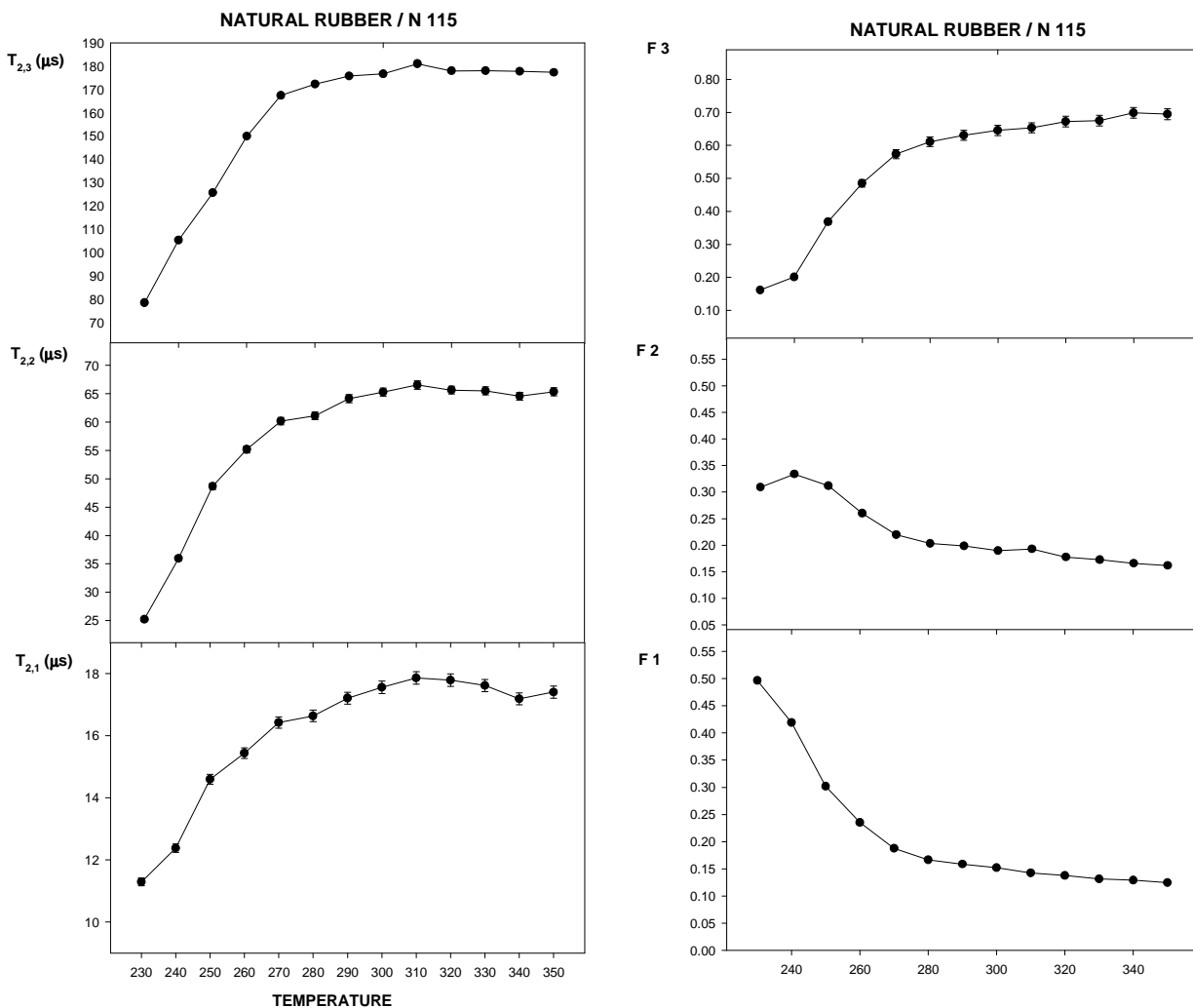
### 3.2.1. INTERFASE POLÍMER – CÀRREGA

En primer lloc cal recordar que els 3 règims de relaxació tenen un temps de relaxació  $T_2$  que depèn amb l'entorn de l'hidrogen com es presenta a la figura 3.2.1.a. La dependència amb la temperatura en el marge de 230 a 300 K està relacionada amb la temperatura de transició vítria dinàmica. Per sobre d'aquest marge,  $T_2$  augmenta amb la temperatura d'una forma molt menor, sent aquest plateau el marge de temperatura al que es desenvolupa l'estudi. Més concretament, s'analitzen els resultats obtinguts a 330K. L'altre paràmetre a discutir, la fracció de cada règim de relaxació, també té una dependència amb la temperatura molt important. Com es pot observar també a la figura 3.2.1.a, la fracció immobilitzada (F1) i la fracció intermèdia (F2) disminueixen amb l'augment de la temperatura mentre que la fracció mòbil (F3) augmenta complementàriament. Aquesta tendència era d'esperar ja que amb la temperatura augmenta de la mobilitat del polímer i més encara durant la transició vítria.

De la informació obtinguda se'n pot obtenir també el valor  $I_0$ , corresponent a la intensitat de relaxació total d'hidrogen detectada. Iniciarem l'anàlisi amb aquest valor ja que està relacionat amb la quantitat total d'hidrogen analitzat i conseqüentment amb el cautxú natural no extret, és a dir el bound rubber. Com es presenta a la taula 1, els negres de carboni N-115, N-550 i CK3 són càrregues reforçants, mentre que N-990 i DUREX-0 tenen un poder reforçant realment baix, especialment el DUREX-0. Aquest resultats concorden amb els experiments de bound rubber realitzats a temperatura ambient utilitzant toluè com a dissolvent d'extracció <sup>12</sup>.

Càrrega	CK3	N-115	N-550	N-990	DUREX-0
$I_0$ / mg	1592	1480	1140	850	520

**Taula 3.2.1.a** Intensitat de relaxació total per mg de compost (negre de carboni amb polímer del bound rubber).

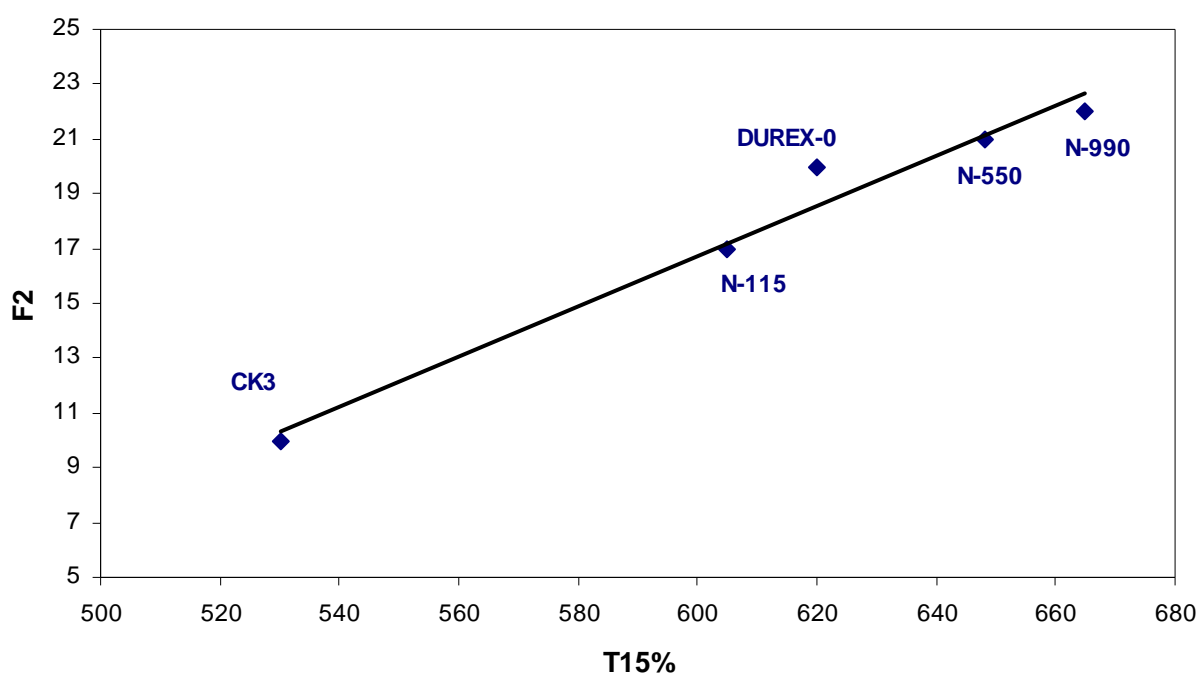


**Figura 3.2.1.a** Dependència del temps de relaxació (dreta) i de la fracció (esquerra) amb la temperatura per al negre de carboni N-115 amb cautxú natural.

Després d'analitzar la intensitat total, es discutiran els valors de cada fracció de relaxació per als diferents negres de carboni. A la taula 3.2.1.b es presenten les fraccions immobilitzades per a cada negre de carboni. S'esperen valors inferiors de F1 per als negres de carboni amb menor superfície específica, però la fracció immobilitzada de N-990 i DUREX-0 són les majors. Juntament amb la taula 1, es pot entendre que aquest percentatge està clarament influenciat per la quantitat total de bound rubber. És a dir, a major superfície específica, major quantitat de cadena immobilitzada en contacte directe amb la superfície de la càrrega, però com que la quantitat de bound rubber total disminueix més accentuadament, el percentatge és major per als negres de baixa superfície específica.

Càrrega	CK3	N-115	N-550	N-990	DUREX-0
F1	0.1	0.13	0.09	0.14	0.16
F2	0.09	0.17	0.21	0.22	0.19
F3	0.80	0.70	0.70	0.64	0.65

**Taula 3.2.1.b** Tant per u per a les diferents fraccions dels negres de carboni estudiats.



**Figura 3.2.1.b** Relació entre l'activitat superficial expressada com a T<sub>15%</sub> i la fracció intermèdia.

Al comparar la fracció intermèdia, s'observa una clara diferència entre CK3 i la resta de negres de carboni estudiats. Cal recordar que una baixa fracció intermèdia indica una distància més curta entre punts ancorats de la cadena de polímer. Així doncs, es comparà F<sub>2</sub> amb la superfície específica per tal de buscar algun tipus de relació. El gràfic obtingut presenta una tendència de la qual es desvien els negres de carboni CK3 i DUREX-0. Degut a que l'activitat superficial d'aquests negres de carboni es desvia també de l'esperat, es representa F<sub>2</sub> front a l'activitat superficial expressada com a T<sub>15%</sub> (figura 3.2.1.b). Es troba una relació entre aquests dos paràmetres, a l'augmentar l'activitat superficial (T<sub>15%</sub> menor) el valor de F<sub>2</sub> és menor, explicació que es troba en la distància entre punts ancorats de la cadena de polímer.

En capítols anteriors i en un treball previ <sup>13</sup>, la major activitat superficial d'alguns negres de carboni s'ha descrit mitjançant IGC, TGA i ha quedat palesa en l'activació de la descomposició d'accelerants, tanmateix no s'ha demostrat que la major activitat superficial sigui deguda a un major nombre de punts actius a la superfície de la càrrega. A major densitat de punts actius a la superfície de la càrrega, la densitat de polímer immobilitzat serà major i la longitud de cadena entre aquests punts menor, sent la concentració d'aquests hidrògens també menor, és a dir F2 menor. Per tant, la major activitat superficial observada per aquests negres de carboni pot ser deguda a una major densitat de punts actius a la superfície. Cal esperar doncs a confirmar aquest resultat amb la posterior discussió del temps de relaxació de la fracció intermèdia.

Finalment, la fracció mòbil (F3) es compara per als diferents negres de carboni a la taula 3.2.1.b. Es preveu una tendència que relaciona valors superiors de F3 amb major poder reforçant del negre de carboni. Es confirma aquesta tendència accentuant-se en el cas del CK3 degut a la seva alta activitat superficial, i sent molt baix per al DUREX-0 ja que l'elevada activitat superficial és deguda a una elevada component polar que disminueix la interacció càrrega – polímer.

Pel que respecta al temps de relaxació transversal, l'altre paràmetre que pot obtenir-se de la deconvolució de la corba de relaxació, es presenta la taula resum 3.2.1.c

Càrrega	CK3	N-115	N-550	N-990	DUREX-0
T <sub>2,1</sub>	19	17	17	18	14.5
T <sub>2,2</sub>	67	69	69	76	53
T <sub>2,3</sub>	295	180	170	160	130

**Taula 3.2.1.c** Temps de relaxació transversal dels negres de carboni estudiats.

Per a totes les fraccions, el temps de relaxació per al DUREX-0 és clarament inferior, indicant una menor mobilitat de la cadena per a totes les fraccions. Degut a que el bound rubber és tant baix per aquesta càrrega, la fracció mòbil es troba molt propera a la superfície de la càrrega i la seva mobilitat disminueix i en conseqüència T<sub>2,3</sub>, T<sub>2,2</sub> té un valor baix d'acord amb els curts fragments de cadena entre ancoratges elucidats

prèviament amb la discussió de F2 i la relació entre temps i escala de longitud. Per últim,  $T_{2,1}$  presenta un temps de relaxació curt, que segons Gronski et al. <sup>11</sup> ve determinat bàsicament per interaccions bipolars amb hidrògens veïns. En aquest cas, cal tenir en compte que durant l'estudi d'IGC, els resultats presentaven una interacció bipolar intensa amb les sondes. Per tant, en aquest cas  $T_{2,1}$  és el reflex d'una elevada interacció entre els hidrògens de la cadena de polímer i els punts actius de la superfície d'aquest negre de carboni d'alta component polar.

El valor de  $T_{2,1}$  per a la resta de negres de carboni no presenta diferències importants relacionables amb la superfície específica o l'activitat superficial. No s'ampliarà doncs la discussió d'aquests resultats ja que aquesta component és la de major error degut a la deconvolució de la corba i tal i com s'ha presentat per al Durex-0 està principalment influenciada per la química superficial de la càrrega.

A diferència de  $T_{2,1}$ ,  $T_{2,2}$  té una relació directa amb l'escala de longitud de les cadenes de la fracció intermèdia, i fa possible comparar longituds de segments. A menor temps de relaxació, la longitud del segment serà menor. Comparant N-990, N-550 i N-115 a major superfície específica la longitud de cadena entre ancoratges sembla menor. Pel que respecta al temps de relaxació del CK3, aquest segueix la tendència esperada per la superfície específica, però no s'observa una influència notable deguda a l'activitat superficial. Observant el conjunt de temps de relaxació del CK3, aquest té els valors majors i sembla que no només  $T_{2,2}$  està influenciat per les propietats de la càrrega, sinó que també per l'entorn del polímer. Per tant, aquest paràmetre no ens permet confirmar l'exposat durant la discussió de F2 per a aquest negre de carboni i cal trobar un sistema simplificat amb un nombre d'influències menors.

Finalment,  $T_{2,3}$  que correspon al temps de relaxació de la fracció mòbil, presenta una tendència relacionada amb el bound rubber de les mostres tractades. Majors nivells de bound rubber fan més lliure la cadena polimèrica sense poder-se observar cap altre efecte relacionat amb la càrrega.

### **3.2.2. INTERFASE MODEL MOLECULAR - CÀRREGA**

En capítols anteriors (2.2 i 2.3) i al proper apartat 4 es treballa amb la molècula d'esqualè com a model del cautxú natural en estudis de vulcanització. En aquests

estudis s'ha observat una diferent mobilitat de la cadena que en aquest cas podrà ser estudiada de forma anàloga a l'apartat anterior utilitzant cautxú natural.

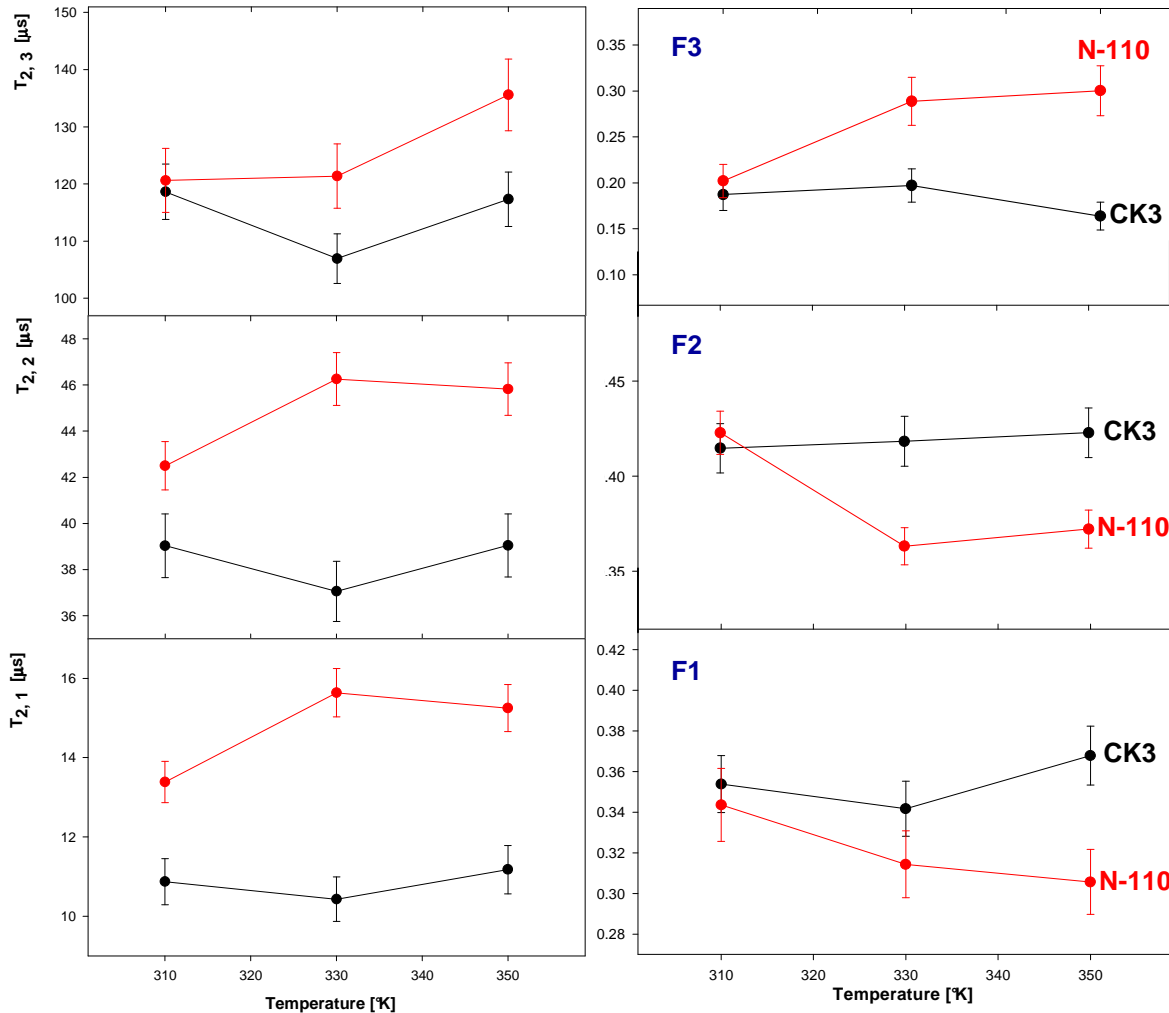
La figura 3.2.2.a presenta els resultats obtinguts de temps de relaxació per a les diferents fraccions de bound rubber per als negres de carboni N-110 i CK3. Comparant els valors de  $T_{2,1}$  a l'utilitzar esqualè o cautxú natural, al treballar amb esqualè els temps són clarament menors. Aquest paràmetre hauria de ser independent de la longitud de cadena, tanmateix es comparen conformacions del doble enllaç diferents. L'esqualè és *trans* mentre que per al cautxú natural és *cis*.

$T_{2,2}$  té també un valor inferior en ambdós casos indicant una menor distància entre punts d'ancoratge, aproximadament un 60%. L'esqualè té una longitud de cadena prou curta com per a no permetre la formació de llaços llargs entre punts immobilitzats, quedant molt propera a la superfície i afavorint la interacció amb la càrrega. Aquesta disposició afavoreix una distància entre punts ancorats menor i la reducció de la formació d'*entanglements*, fet que redueix dràsticament la fracció mòbil. La fracció mòbil estarà formada per molècules amb molta restricció malgrat la seva classificació com a fracció mòbil.

Aquesta descripció explica els baixos resultats de  $T_{2,3}$  (110-120  $\mu$ s) valors similars als obtinguts per al negre de carboni DUREX-0 treballant amb cautxú natural. D'acord amb aquests resultats, el valor de F3 és molt baix per ambdós càrregues, passant de 0.7-0.8 al treballar amb polímer a 0.2-0.3 amb esqualè. Cal recordar que la reducció del bound rubber ha estat deguda a la reducció de la longitud de cadena, tanmateix la reducció del bound rubber és diferent segons la càrrega en funció de la superfície específica i l'estructura del agregats, però sobretot deguda a la interacció polímer – càrrega derivada de l'activitat superficial de la càrrega.

Es considera que al treballar amb esqualè el sistema és més simplificat i s'utilitzarà per tal de demostrar que l'augment de l'activitat superficial d'un negre de carboni pot ser la conseqüència d'una major densitat de punts actius. Com s'ha presentat anteriorment el negre de carboni CK3 té una activitat superficial major que N-110 i s'espera una fracció immobilitzada (F1) major conseqüència d'un major nombre de segments de cadena ancorats a la superfície de la càrrega. En aquest cas, la fracció intermèdia (F2) hauria

d'augmentar com a resultat de la major probabilitat d'interacció de la cadena d'esqualè amb punts actius de la superfície. Els resultats experimentals s'ajusten a aquesta hipòtesi, i es confirma amb la correspondència temps – longitud amb un valor de  $T_{2,2}$  inferior del negre de carboni CK3.



**Figura 3.2.2.a** Quantitat relativa (esquerra) i temps de relaxació transversals (dreta) de les diferents fraccions per als negres de carboni N-110 i CK3

Resumint, aquesta tècnica es presenta com una eina d'interès per a la discussió de l'efecte de la superfície específica i l'activitat superficial sobre el bound rubber tant utilitzant cautxú natural com esqualè. Per a negres de carboni estàndard, la superfície específica té un efecte sobre la fracció intermèdia i mòbil disminuint la distància entre punts ancorats i augmentant la quantitat de bound rubber respectivament. Tanmateix la superfície específica no pot explicar les desviacions observades per a negres de



carboni que no segueixen la correlació de Maurer i cal realitzar la discussió amb termes d'activitat superficial.

S'ha observat l'efecte de la de la component específica de l'activitat superficial de la càrrega incrementant la restricció del polímer immobilitzat alhora que el bound rubber disminueix degut a la baixa interacció càrrega – polímer de la resta de la cadena.

Utilitzant esqualè s'ha demostrat que la major activitat superficial d'alguns negres de carboni mesurada per IGC i TGA pot ser deguda a una major densitat superficial de punts actius a la superfície de la càrrega. Per al negre de carboni de major activitat superficial s'ha mesurat un major nombre de segments de cadena ancorats a la superfície i una reducció de la distància entre punts ancorats de la cadena.

## REFERÈNCIES

1. G. Kraus, Fortsch. Hochpolym. Forschung, 8, 155 (1971)
2. D. Rivin, Rubber Chem. Technol., 44, 307 (1971)
3. J.B. Donnet and Papier, Proc. Int. Rubber Conf., Brighton (1972)
4. S. Wolff, M.J. Wang and E.H. Tan, Rubber Chem. Technol., 66, 163 (1993)
5. J.L. Leblanc and P. Hardy, Kautsch. Gummi Kunstst., 44, 1119 (1991)
6. W.H. Hess, V.E. Chirico and K.A. Burgess, Kautsch. Gummi Kunstst., 26, 344 (1973)
7. W. Wang, B. Haidar, A. Vidal and J.B. Donnet, Kautsch. Gummi Kunstst., 46, 933 (1994)
8. E.H. Tan, S. Wolff, M. Haddeman, H.P. Grewatta and M.J. Wang, Rubber Chem. Technol., 66, 594 (1993)
9. J.B. Donnet, A. Vidal and Z.H. Shi, Paper no.34 presented at Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Mexico City (1989)
10. F. Cataldo, Fullerene Science and Technology, 9, 409 (2001)
11. H. Lüchow, E. Breier and W. Gronski, [Rubber Chemistry and Technology, 70, 747-758 (1997)
12. N. Tricas, Master Thesis, Universitat Ramon Llull, Barcelona, Spain (2002)
13. N. Tricas, E. Vidal-Escales, S. Borros and M. Gerspacher, Composites Science and Technology, 63, 1155 (2003)