

3.3. DISPERSIÓ DEL NEGRE DE CARBONI A LA MÀTRIU POLIMÈRICA

En capítols anteriors s'ha comentat la importància de la dispersió de la càrrega a la matriu polimèrica per tal d'assolir unes bones propietats del material. Una bona dispersió disminueix la formació de la xarxa de la càrrega millorant G' i G'' i en conseqüència la disminució de la histèresi. La bona dispersió millora també la interacció càrrega – polímer, que es reflecteix en un millor comportament a altes freqüències de deformació.

La dispersió no només aporta millores, sinó també 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 deficientes de producte final ¹. 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 ².

Degut a que un gran nombre de propietats de la goma depenen del grau de dispersió de la càrrega, s'han desenvolupat diverses tècniques per elucidar l'estructura de la xarxa del negre de carboni. Algunes de les tècniques utilitzades han estat el microscopi de transmissió d'electrons ³, el SEM ⁴, el microscòpi d'escanejat mecànic ⁵, el microscopi òptic ⁶, la reflectometria ⁷ i l'AFM ⁸. Durant els darrers anys s'han aplicat tècniques d'anàlisi d'imatge a TEM i SEM per facilitar l'anàlisi.

Tanmateix no totes les tècniques poden donar la mateixa informació ja que la dispersió es dona a diferents escales i existeixen diferències segons l'escala, per exemple entre macro i micro. De les tècniques citades, només TEM, SEM i AFM poden donar informació a escala submicroscòpica que és a la qual la microdispersió té lloc. A més, aquestes tècniques donen informació en dues dimensions i la xarxa de negre de carboni implica l'estudi en tres dimensions.

Una de les tècniques més potents en tres dimensions per tal d'avaluar la xarxa de negre carboni es basa en mesures elèctriques ⁹. Aquesta metodologia permet estudiar la dispersió fins per sota del nivell d'agregat, és a dir a nivell de microdispersió i permet obtenir un valor mig de distància entre agregats.

La dispersió depèn del nivell de càrrega de negre de carboni, i a partir d'aquesta tendència s'ha creat la teoria de la percolació. Aquesta postula que al carregar la suficient quantitat de negre de carboni per formar una xarxa contínua de negre de carboni dins de la matriu polimèrica la resistivitat disminueix sobtadament (figura 3.3.a i 3.3.b). La càrrega de negre de carboni a la qual té lloc aquest fenomen s'anomena punt de percolació.

A major superfície específica (mida de partícula menor) és més fàcil construir la xarxa conductora i el punt de percolació serà menor. A més, aquest efecte es veu afavorit per la major tendència a l'aglomeració de partícules petites. Degut a que l'activitat superficial també afavoreix l'aglomeració, és raonable pensar que també afectarà a la dispersió. Aquest efecte serà estudiat en aquest capítol.

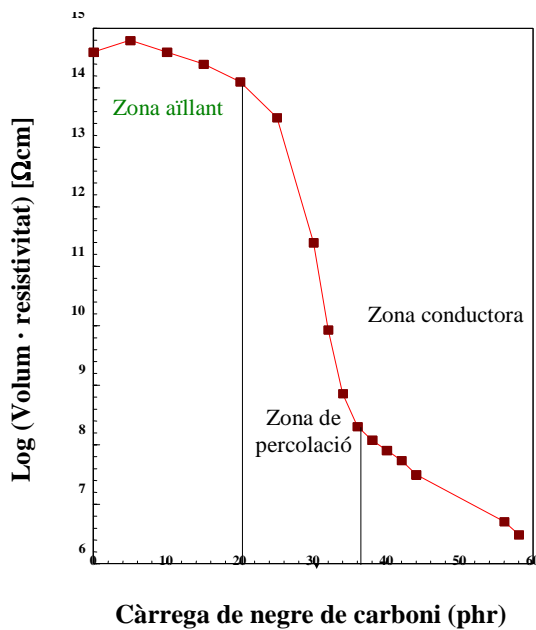


Figura 3.3.a Corba de resistivitat on s'indica el punt de percolació (Sid Richardson Carbon Black Co.)

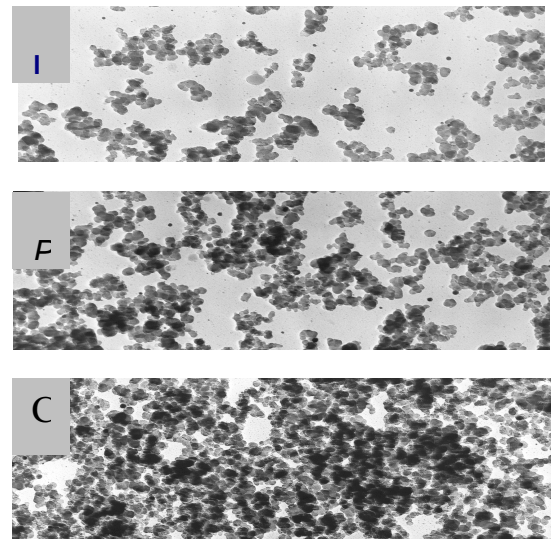


Figura 3.3.b Imatges de TEM a diferents càrregues: 10phr, 30 phr i 50 phr

Per exemple, si es grafititza un negre de carboni per tal de modificar la seva activitat superficial s'observa un canvi en la dispersió de la càrrega (figura 3.3.c) ⁵. La càrrega necessària per assolir el punt de percolació és considerablement menor degut a una interacció càrrega – polímer menor que desenvolupa més la xarxa de la càrrega.

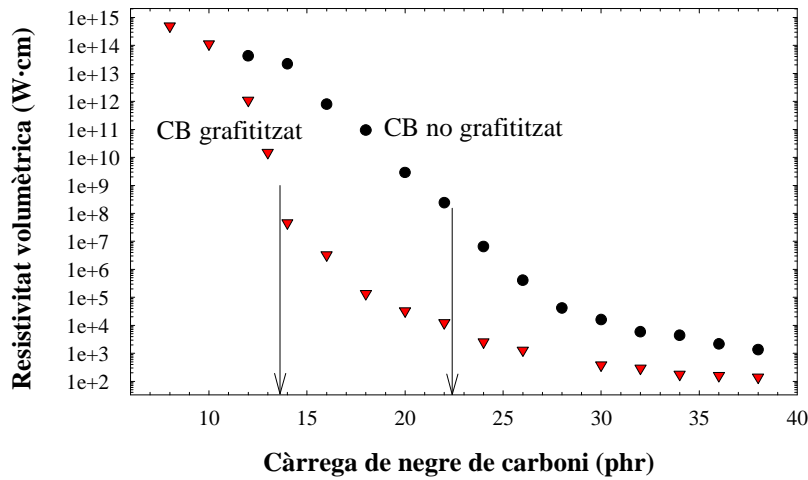


Figura 3.3.c Punt de percolació per a un negre de carboni i la mateixa càrrega grafititzada.

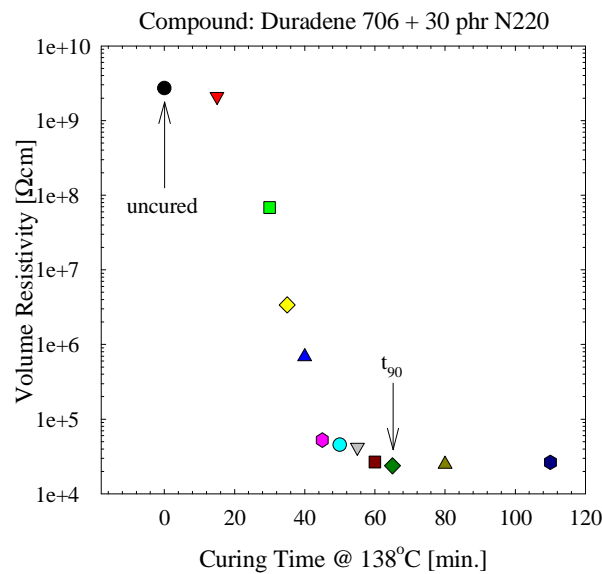


Figura 3.3.d La vulcanització provoca una disminució de resistivitat degut a l'aglomeració del negre de carboni a temperatura elevada (Sid Richardson Carbon Black Co.)

Finalment, cal recordar que durant el procés de vulcanització hi ha una disminució de la resistivitat que pot explicar-se per l'aglomeració que té lloc durant la vulcanització a temperatura elevada (figura 3.3.d). Una forma de disminuir aquest fenomen és mitjançant la millora de la interacció polímer càrrega.

3.3.1. MESURES ELÈCTRIQUES

De les tècniques descrites anteriorment, la mesura elèctrica és la que permet estudiar la dispersió en tres dimensions i mesurar a l'escala d'interès. Aquesta és la tècnica escollida per dur a terme el següent estudi de dispersió dels negres de carboni estudiats fins al moment i analitzar les diferents influències.

Les mesures elèctriques s'han realitzat a diferents càrregues entre 10 i 60 phr de càrrega per als negres de carboni: N-220, N-550, N-772, A-1, A-2, A-3 i Durex-0. A més, les mesures elèctriques s'han realitzat tant abans com després de la vulcanització per tal d'analitzar l'efecte de la reacció de vulcanització al procés de formació de la xarxa de la càrrega. Com s'ha comentat anteriorment, el negre de carboni tendeix a aglomerar-se dins de la matriu polimèrica i aquest procés s'accentua amb la vulcanització.

Per tal de determinar la resistivitat, es preparen provetes cilíndriques de cada mescla i es cobreixen ambdues bases amb paper d'or (figura 3.3.1.a). Per a més detalls experimentals, consultar el projecte final de carrera de la Núria Tricàs ¹⁰.



Figura 3.3.1.a Provetes per a la determinació de la dispersió mitjançant mesures elèctriques.

3.3.1.1. RESULTATS DE LES MOSTRES SENSE CURAR

A la següent figura 3.3.1.1.a es presenten les corbes de resistivitat de les mostres sense curar per als diferents negres de carboni. Com es pot observar, la resistivitat disminueix per als negres de carboni amb major superfície específica. Tanmateix, per a superfícies específiques similars, com en el cas dels negres de carboni experimentals "A", s'observen algunes diferències. A-1 presenta una resistivitat major i un punt de percolació més elevat que les altres dues mostres. Això és degut a la millor dispersió de A-1 a la matriu polimèrica, que com a conseqüència augmenta la distància entre agregats i incrementa la resistivitat.

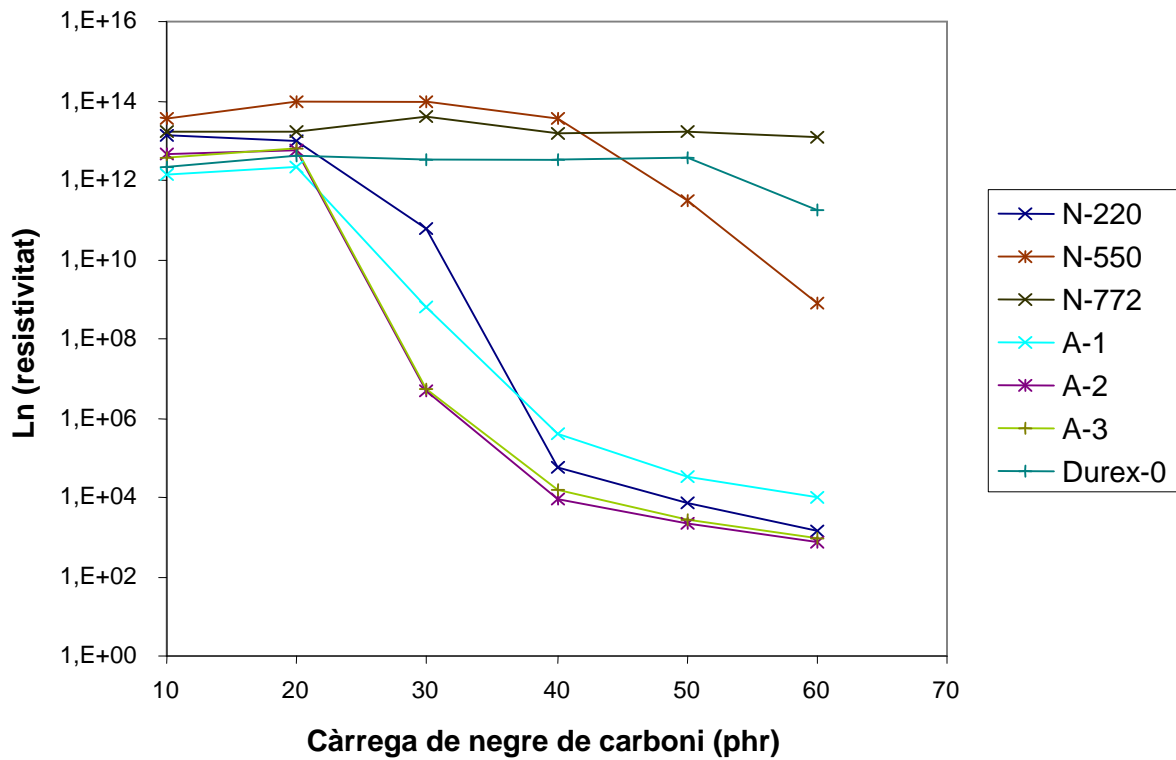


Figura 3.3.1.1.a Mesures de resistivitat per mostres de les diferents mesclades amb negre de carboni sense curar.

L'altre negre de carboni que es desvia de la tendència general és el Durex-0. Amb una superfície específica similar al N-772, té una activitat superficial superior. La diferència d'activitat superficial és deguda principalment a una major component específica o polar que fa aquesta càrrega menys afí a la matriu polimèrica i en conseqüència en dificulta la dispersió. A 60 phr s'incrementa la diferència amb el N-772 ja que el Durex-

0 s'apropa al seu punt de percolació. Tanmateix la mida de partícula tant elevada ens dificulta observar el punt de percolació.

Per tal d'analitzar la formació de la xarxa de negre de carboni existeixen dues aproximacions. L'aproximació termodinàmica indica que una menor diferència energètica entre les dues fases en contacte millora la dispersió del negre de carboni i com a conseqüència disminueix la formació de la xarxa.

L'aproximació cinètica ens parla de la interacció entre fases. Com més gran sigui la interacció entre fases, més difícil serà que les partícules de negre de carboni s'agrupin. Aquest procés es troba molt influenciat per temperatures elevades i per tant el seu paper serà més important durant el procés de vulcanització.

Per tant, per a mostres sense curar l'aproximació termodinàmica representa millor el sistema, tal i com s'ha confirmat. El negre de carboni de menor activitat superficial per a una mateixa superfície específica (A-1) presenta una millor dispersió i l'efecte contrari s'ha observat per als negres d'activitat superficial superior (Durex-0).

3.3.1.2. RESULTATS DE LES MOSTRES CURADES

A la següent figura es presenten els resultats de les mostres curades (figura 3.3.1.2.a). En tots els casos els nivells de resistivitat són menors que el de les mostres sense curar (figura 3.3.1.1.a). Com s'ha discutit anteriorment, es degut al procés d'aglomeració que es dona durant la vulcanització. Tanmateix, les diferències són molt més importants per A-1 i per Durex-0.

A-1 ha disminuït la seva resistivitat fins al mateix nivell que A-3, arribant a superposar-se les corbes. El Durex-0 ha experimentat una disminució de resistivitat de diversos ordres de magnitud apropant-se al comportament d'un negre de superfície específica molt més elevada.

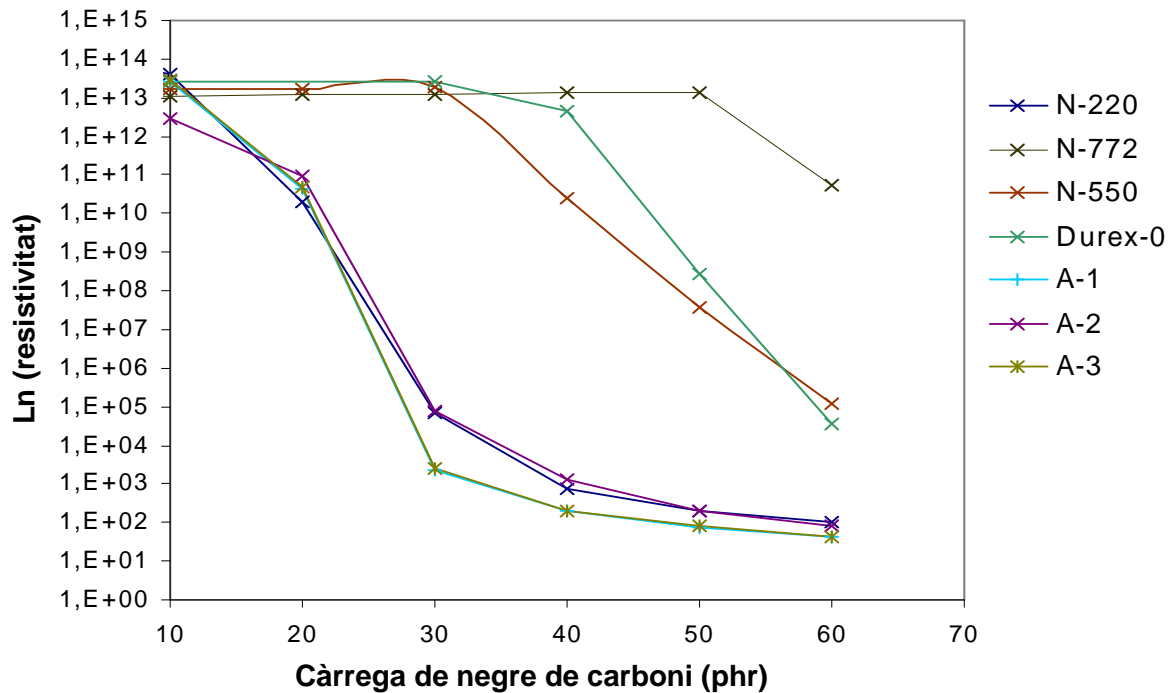


Figura 3.3.1.2.a Mesures de resistivitat per mostres de les diferents mesclades amb negre de carboni curades.

Aquests resultats demostren la importància de la cinètica en la formació de la xarxa durant la vulcanització, on la interacció càrrega – polímer juga un paper primordial. En el cas de A-1, la baixa activitat superficial de la càrrega disminueix la interacció amb el polímer i no obstaculitza la formació de la xarxa a la temperatura de vulcanització. El Durex-0, en canvi, tot i presentar una elevada activitat superficial ¹¹, també es veu afectat per la cinètica en la formació de la xarxa. És degut a que l'activitat superficial d'aquest negre de carboni té una elevada component polar, a diferència del polímer que és apolar, i la interacció serà feble. Per tant, sota condicions de temperatura elevada, aquestes càrregues s'aglomeren amb facilitat generant camins dins del cautxú que disminueixen la resistivitat. Aquest procés s'ha observat també per a la sílice, la qual té una elevada component polar de l'activitat superficial ¹².

REFERÈNCIES

1. W.H. Hess, Rubber Chem. Technol. 64, 386 (1991)
2. B.B. Boonstra and A.I Medalia, Rubber Chem. Technol. 36, 115 (1963)
3. M. Hess and C.G McDonal, Kautschuk Gummi Kunststoffe, 36(9), 750-4 (1983)
4. R. Fritzgeral, K. Keiland and K.F.J. Heinrich, Sience, 159, 528 (1968)
5. M. Gerspacher , C.P. O'Farrell, L. Nikiel, H.H. Yang and F. Le Méhauté, Rubber Chem. Technol., 69, 786 (1996)
6. A.Y. Coran and J.-B Donnet, Rubber Chem. Technol. 65, 973 (1992)
7. Gerspacher M., Nikiel L., Yang H. and O'Farrell C.P., Rubber Chem. and Technol., 71, 17 (1998)
8. T.K. Wang , J.B. Donnet, C.C. Wang, M.P. Johnson and F. Welsh, paper C19, Proc. Int. Rubber Conf., Paris (1998)
9. O'Farrell C.P., Gerspacher M. and Nikiel L., Kautsch. Gummi Kunstst., 53, 701 (2000)
10. N. Tricàs, Master Thesis, Universitat Ramon Llull (Barcelona), non-published data (2002)
11. M.P. Diago, Master Thesis, Universitat Ramon Llull (Barcelona), non-published data (2001)
12. S. Wolff, Rubber Chem. Technol., 69, 325 (1996)