

3.4. PROPIETATS DINÀMIQUES A BAIXA FREQUÈNCIA

El paper més important de la càrrega en els vulcanitzats és en el reforçament del producte acabat. La paraula reforçament evoca un augment d'un paràmetre o la millora de les propietats d'un material. En aplicacions actuals, entre elles els pneumàtics, la disminució d'algunes propietats és un clar objectiu per part del fabricant. Entre aquestes propietats trobem la histéresi, que en la pràctica es manifesta com una pèrdua d'energia per part de la goma durant esforços dinàmics. Per exemple, en els pneumàtics incideix directament en les prestacions degut a la generació de calor en servei.

Quan a un elastòmer amb comportament viscoelàstic s'imponeix una tensió periòdica amb una variació sinusoidal a una freqüència ω , la elongació variarà també sinusoidalment però fora de fase. Es pot expressar de la següent forma la tensió i la elongació respectivament:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin \omega \cdot t$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sin(\omega \cdot t + \delta)$$

on t es el temps

δ és l'angle de decaleg

γ_0 i σ_0 son respectivament l'amplitud màxima de la tensió i de la elongació.

D'acord amb l'exposat, el comportament dinàmic de tensió-elongació es pot expressar amb un mòdul G' , que es troba en fase amb la tensió, i un mòdul G'' , que està 90° fora de fase.

$$\sigma_0 = \gamma_0 [G'(\omega) \sin \omega \cdot t + G''(\omega) \cos \omega \cdot t]$$

Per tant es defineixen dos mòduls, el mòdul elàstic o d'emmagatzematge $G'(\omega)$ que és una mesura de l'energia emmagatzemada i retornada a la deformació cíclica; i el mòdul viscos o de pèrdua $G''(\omega)$ que és una mesura de l'energia perduda i dissipada en forma de calor a la deformació cíclica. Es defineix tan δ com el ratio G'/G'' .

Per aquells articles que han de treballar a freqüències de deformació entre 10 i 100 Hz s'ha trobat que la dependència de la elongació és molt més important que la influència de la freqüència en aquest interval ¹. També es presenten dos dominis d'elongació on el comportament del compost polímer – càrrega es diferent, i es defineixen com baixa (<10%) i alta (>10%).

Des del treball de Payne ², les propietats viscoelàstiques a freqüències baixes s'han atribuït a la suma de diferents efectes, sent els més importants l'efecte hidrodinàmic, la interacció càrrega - càrrega, la interacció polímer - càrrega i l'efecte del polímer (figura 3.4.a) El paper de cada component varia amb el grau d'elongació.

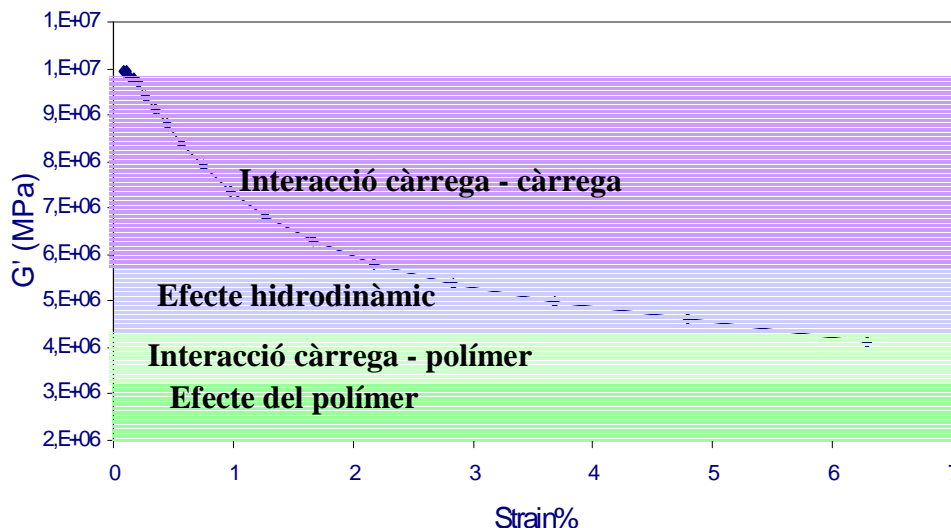


Figura 3.4.a Diferents contribucions a l'efecte Payne segons la elongació

3.4.1. PROPIETATS A BAIXA ELONGACIÓ

Treballant a baixa elongació (<10%) la càrrega és el factor principal en el reforçament de la matriu polimèrica ³. Els aglomerats de negre de carboni es dispersen en la matriu polimèrica creant una xarxa que s'uneix per forces de Wan der Waals. Aquesta xarxa és molt sensible a la elongació, i amb el trencament de la xarxa disminueix la cohesió i conseqüentment G'. A la vegada, part de l'energia de la xarxa es dissipa com a calor i G'' augmenta fins a un màxim. Payne creia que aquesta energia perduda era deguda bàsicament al trencament i reconstrucció de la xarxa de negre de carboni. El trencament de la xarxa augmenta amb l'augment de l'amplitud de la elongació, i la

reconstrucció de l'estructura disminueix més ràpid que el trencament. En el punt en que l'amplitud de la elongació sigui suficient per a trencar la xarxa i no permetre la reconstrucció, l'efecte de G'' desapareixeria (figura 3.4.1.a).

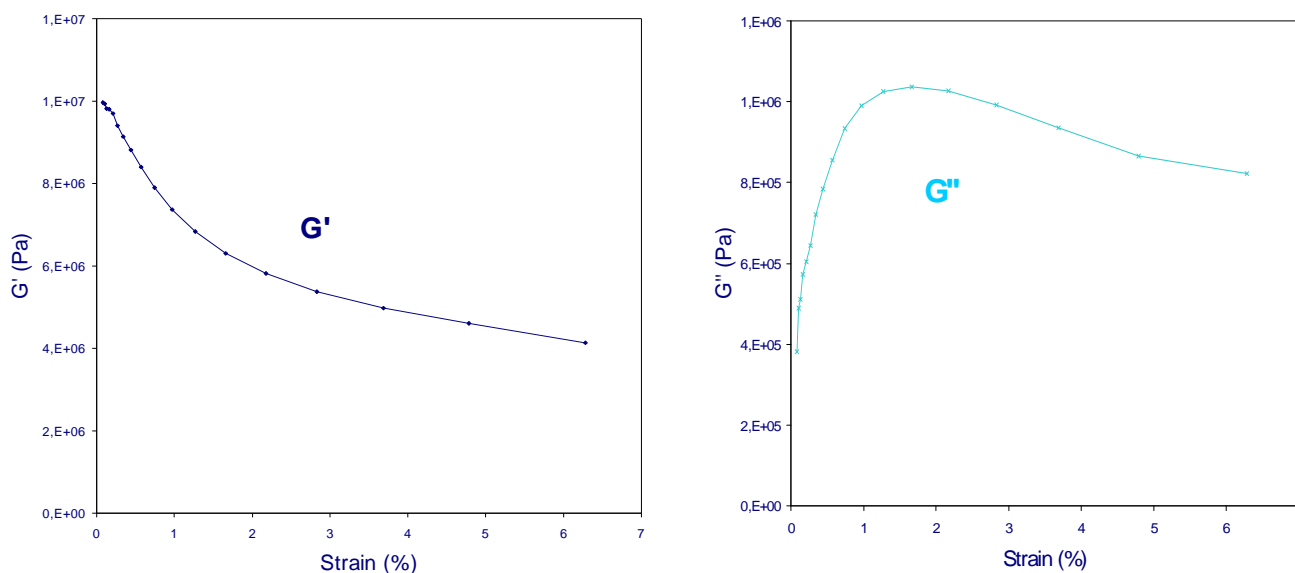


Figura 3.4.1.a Efecte de la deformació cíclica a baixa elongació sobre G' i G''

Resumint, a baixa elongació les propietats dinàmiques d'elastòmers que contenen negre de carboni queden explicades per la cohesió de la xarxa de negre de carboni i el polímer juga només un paper de suport d'aquesta xarxa.

Un dels paràmetres del negre de carboni que tenen un major efecte en el comportament dinàmic a baixa elongació és la superfície específica. Per exemple, està àmpliament documentat que amb l'increment de la superfície específica del negre de carboni a una càrrega constant l'efecte Payne augmenta (figura 3.4.1.b) ⁴. Aquest augment en l'efecte Payne suggereix una forta tendència a l'aglomeració de les partícules petites de negre de carboni a la matriu polimèrica. També es àmpliament conegut l'augment de la histèresi dinàmica (caracteritzada per $\tan \delta$) al augmentar la superfície específica de la càrrega ⁵.

L'efecte de la superfície específica sobre la histèresi dinàmica, i per tant també sobre G' i G'' , cal interpretar-la principalment per la formació de xarxa en termes termodinàmics i cinètics. Termodinàmicament, els polímers hidrocarbonats són materials amb baixa

energia superficial mentre que l'energia superficial dels negres de carboni és molt major. D'altra banda, s'ha observat que a l'augmentar la superfície específica augmenten tant la component dispersiva com específica de l'energia superficial ⁶. Per tant, el potencial d'atracció entre agregats de càrrega serà major per negres de carboni amb major superfície específica i en conseqüència la xarxa serà més desenvolupada per partícules de negre de carboni menors.

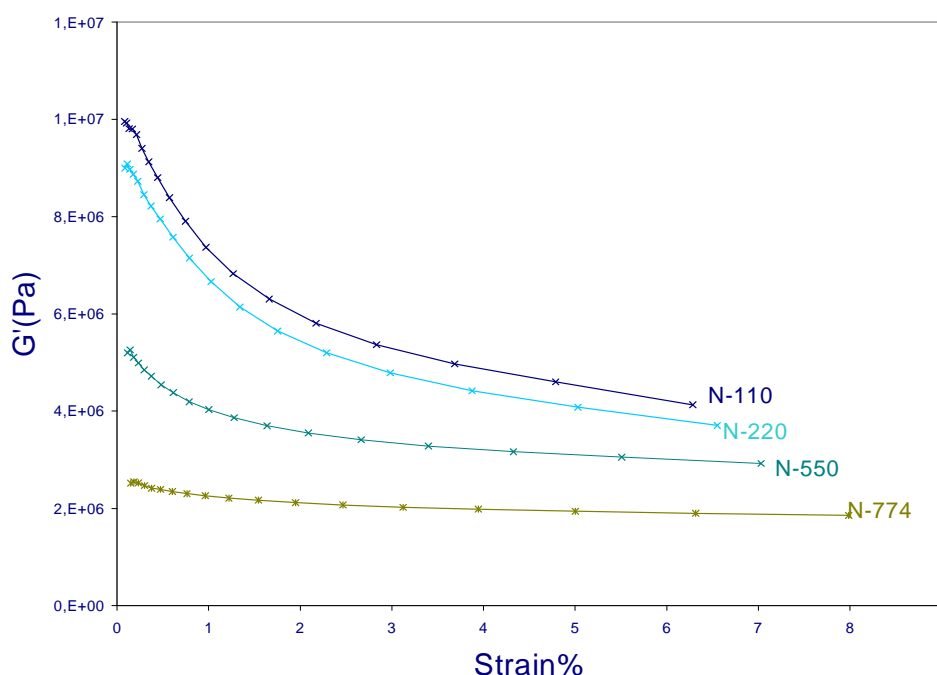


Figura 3.4.1.b Efecte de la superfície específica del negre de carboni sobre les propietats dinàmiques a baixa elongació (Cautxú natural amb 60 phr de negre de carboni)

D'altra banda, el mecanisme cinètic ve governat per un bound rubber major en comparació a partícules de negre de carboni majors. Aquest augment de bound rubber causa un augment de la viscositat de la matriu polimèrica, la qual unida al major volum efectiu dels agregats degut a la capa superficial de polímer més desenvolupada, pot reduir substancialment la velocitat de floculació de partícules petites de negre de carboni.

Així doncs, els mecanismes termodinàmic i cinètic semblen ser contraposats. Tanmateix, al tenir en compte la distància entre agregats, a major superfície específica menor distància entre agregats i per tant s'espera una xarxa de la càrrega més

desenvolupada. Aquesta és la raó per la qual s'ha trobat una relació entre $\tan \delta$ i la superfície específica de la càrrega per a baixes elongacions ⁷. Per tant, es pot afirmar que l'energia superficial i la distància entre agregats juguen un paper principal en les propietats dinàmiques a baixa elongació.

La importància de l'activitat superficial en la formació de la xarxa, així com en les propietats dinàmiques a baixa elongació, ha estat comprovada en diferents estudis. Quan un negre de carboni és grafititzat, descomposant tots els grups funcionals superficials i augmentant la mida de cristal·lita, s'observa un mòdul molt baix a alta elongació, un baix "*tensile stress*" i una pobra resistència a l'abradió. Aquest comportament s'ha atribuït a una baixa interacció càrrega – polímer. Tanmateix, s'ha trobat un major mòdul elàstic i viscos ⁸. L'efecte Payne (una major histèresi a baixa elongació) indica que el negre de carboni grafititzat forma una xarxa més desenvolupada però més feble.

Es troben dues raons principals per a la formació d'aquesta xarxa. Degut a la grafitització les components dispersiva i específica de l'activitat superficial disminueixen considerablement. Però en comparació amb l'activitat superficial del polímer resulta encara molt diferent i la tendència a l'aglomeració continua sent intensa. Pel que respecta a la interacció càrrega – polímer, aquesta disminueix un cop desaparegudes les zones d'alta activitat superficial ⁹. Com a resultat el nivell de bound rubber cau dràsticament incrementant la velocitat de floculació. En aquest cas, l'efecte cinètic juga un paper dominant creant una xarxa més desenvolupada malgrat sigui més feble degut a la baixa interacció càrrega – càrrega. Aquest experiment demostra com els canvis en l'energia superficial poden modificar el mecanisme de reforçament.

Un altre cas en el qual s'ha estudiat el canvi de comportament de les propietats dinàmiques a baixa elongació com a resultat de la modificació de l'activitat superficial és la modificació superficial de síliques. Aquesta càrrega presenta una elevadíssima component específica de l'activitat superficial. Com a resultat, al mesclar-ho amb el polímer es crea una xarxa molt forta i desenvolupada que provoca una elevada histèresi. Al tractar la superfície de la sílice mitjançant l'ancoratge de silans monofuncionals amb una cadena alquídica llarga, s'obté una superfície no polar i de baixa energia que incrementa la compatibilitat i l'afinitat amb la matriu polimèrica.

Quan aquesta sílice modificada s'incorpora al cautxú natural, s'obté una xarxa menys desenvolupada i feble caracteritzada per un efecte Payne menor ¹⁰. Per tant, si la modificació superficial millora el comportament de la sílice, es planteja la qüestió de com afectaria la modificació superficial del negre de carboni en el seu comportament a la formulació.

Finalment, l'efecte de l'estructura del negre de carboni a les propietats a baixa elongació és més complex, i fins al moment no s'ha trobat cap correlació entre G' i G'' i l'estructura del negre de carboni. Degut a la oclusió de polímer a l'agregat s'esperen dos efectes oposats. D'una banda, negre de carboni amb major estructura tindran una distància més curta entre agregats degut al major volum efectiu que afavorirà la floculació. D'altra banda, una mida major de l'agregat fa disminuir la velocitat de difusió del negre de carboni a la matriu polimèrica, que pot ser un factor que dificulti la formació de la xarxa. A més, malgrat el trencament dels agregats durant el mesclat porta a un augment del bound rubber disminuint la formació de xarxa, la disminució de la mida d'agregat i l'augment de l'energia superficial té un efecte que afavoreix la floculació. Sembla doncs que l'efecte de l'estructura en la formació de xarxa és prou complex com per no identificar una clara correlació entre l'estructura i les propietats dinàmiques a baixa elongació.

3.4.2. PROPIETATS A ALTA ELONGACIÓ

A elevada elongació, la influència del negre de carboni és diferent que a baixa elongació. La xarxa de càrrega responsable dels canvis de G' i G'' desapareixen a partir del 10%. L'efecte no és degut a interacció càrrega – càrrega, sinó una pertorbació del moviment del polímer influenciat per la mida i forma de l'agregat. Això es demostra per la falta de correlació entre la superfície específica i G' i G'' , mentre que s'observa una millor correlació amb l'estructura del negre de carboni. Una altra forma d'expressar-ho és considerant que a alta elongació la relació entre l'energia emmagatzemada i dissipada és independent de la elongació, propietat típica d'elastòmers sense càrrega ^{8,11,12}.

3.4.3. INFLUÈNCIA DE L'ENERGIA SUPERFICIAL SOBRE LES PROPIETATS DINÀMIQUES A BAIXA FREQÜÈNCIA I BAIXA ELONGACIÓ

En aquest capítol s'han determinat els mòduls viscoelàstics a baixa elongació per a diferents negres de carboni experimentals per a ser comparats amb negres de carboni de superfície específica similar i poder estudiar la influència de l'energia superficial sobre les propietats dinàmiques a baixa freqüència i baixa elongació.

Les mesures s'han realitzat amb un instrument ARES que es mostra a la figura 3.4.3.a.



Figura 3.4.3.a Equip ARES per realitzar les mesures viscoelàstiques a baixa freqüència i elongació.

Les mostres es curen en forma de disc (25 mm de diàmetre i 2,5 mm de gruix) a $t_{90}=160^{\circ}\text{C}$ entre dos suports metàl·lics d'acer inoxidable capaços d'aplicar l'elongació oscil·latòria durant l'experiment.

L'elongació màxima es fixa al 10% i la freqüència d'oscil·lació a 0.1 Hz, realitzant l'experiment a temperatura ambient (25°C).

En un primer anàlisi, cal remarcar que el paràmetre més influent és la mida de partícula del negre de carboni o la superfície específica.

Pel que fa a la càrrega de negre de carboni hi ha dos efectes que cal tenir presents. A l'assolir la C_{crit} la xarxa de negre de carboni no s'ha format completament, però els agregats ja es troben connectats per cadenes de polímer. Com a resultat el negre de carboni actua com a llaç (*entanglements*) entre cadenes de polímer i G' i G'' es veurà afectat. El punt de percolació representa la càrrega a la qual es forma la xarxa completa de negre de carboni i per sobre d'aquesta càrrega la interacció càrrega – càrrega tindrà una important influència.

Els resultats obtinguts de G' per a diferents mostres de cautxú natural carregat amb 10 phr de diferents negres de carboni no presenten diferències apreciables ja que l'efecte del negre de carboni és molt baix a aquestes concentracions. Aquest resultat era esperat, doncs només el negre de carboni N-110 ha assolit la C_{crit} i sense la xarxa de negre de carboni formada resulta difícil evaluar la interacció càrrega – càrrega i possiblement les diferències són degudes a l'efecte hidrodinàmic. Al comparar els resultats amb els obtinguts amb càrregues majors, aquests són molt inferiors. Comentaries que es poden estendre als obtinguts amb G'' .

Amb càrregues de 30 phr és possible observar diferències entre diferents càrregues. A la figura 3.4.3.b s'observa una relació entre la superfície específica i G' per als negres del tipus ASTM (N-110>N-550>N-772). D'altra banda A3 i A2 presenten resultats similars a diferència de A1. El valor inferior de G' per A1 indica que és més fàcil de trencar la xarxa de negre de carboni que en el cas de A2 i A3, d'acord amb els resultats obtinguts anteriorment, on A1 té una energia superficial inferior.

Pel que respecta a la interacció càrrega – polímer, nivells inferiors com en el cas de A1 porten a una disminució del entanglements i en conseqüència de G' . A la vegada, menys energia calorífica serà dissipada (G'') ja que la fricció per trencar la xarxa serà menor que per negres de carboni més energètics com A2 i A3. Per tant, la menor energia superficial, i especialment la menor component dispersiva porta a un menor modul viscoelàstic, tant per G' com G'' del negre experimental A1.

Resultats a 30 phr:

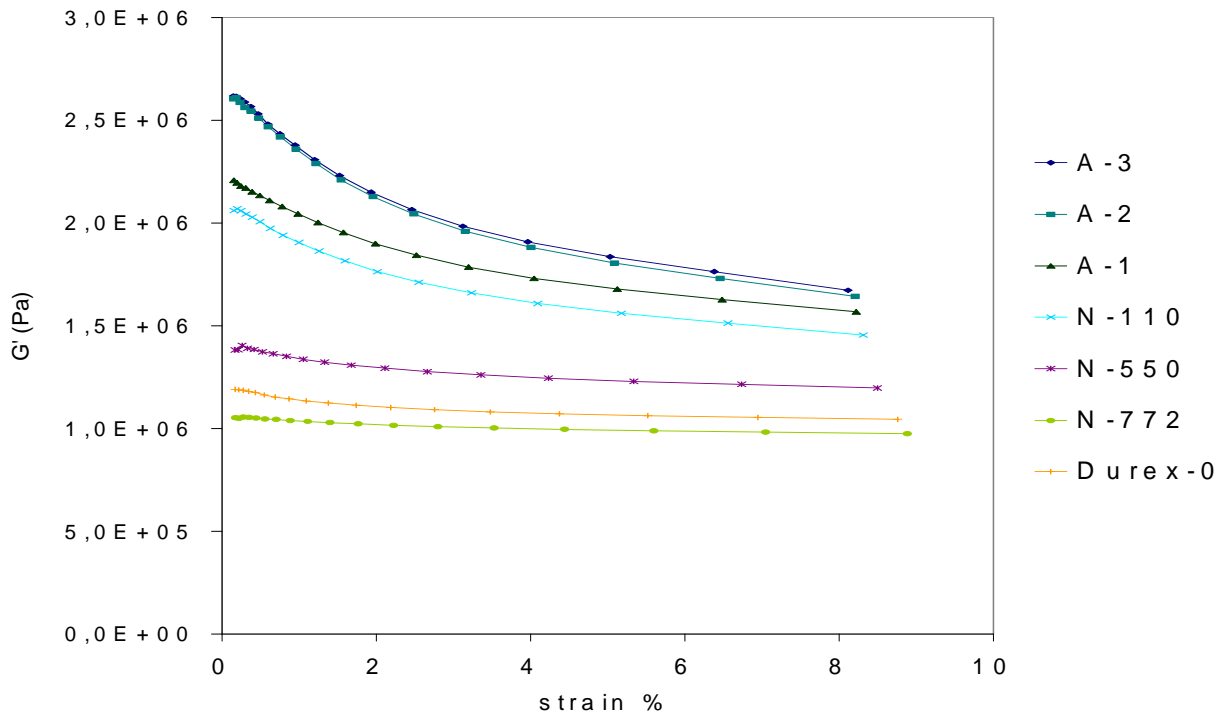


Figura 3.4.3.b G' a baixa freqüència per cautxú natural (30phr de negre de carboni)

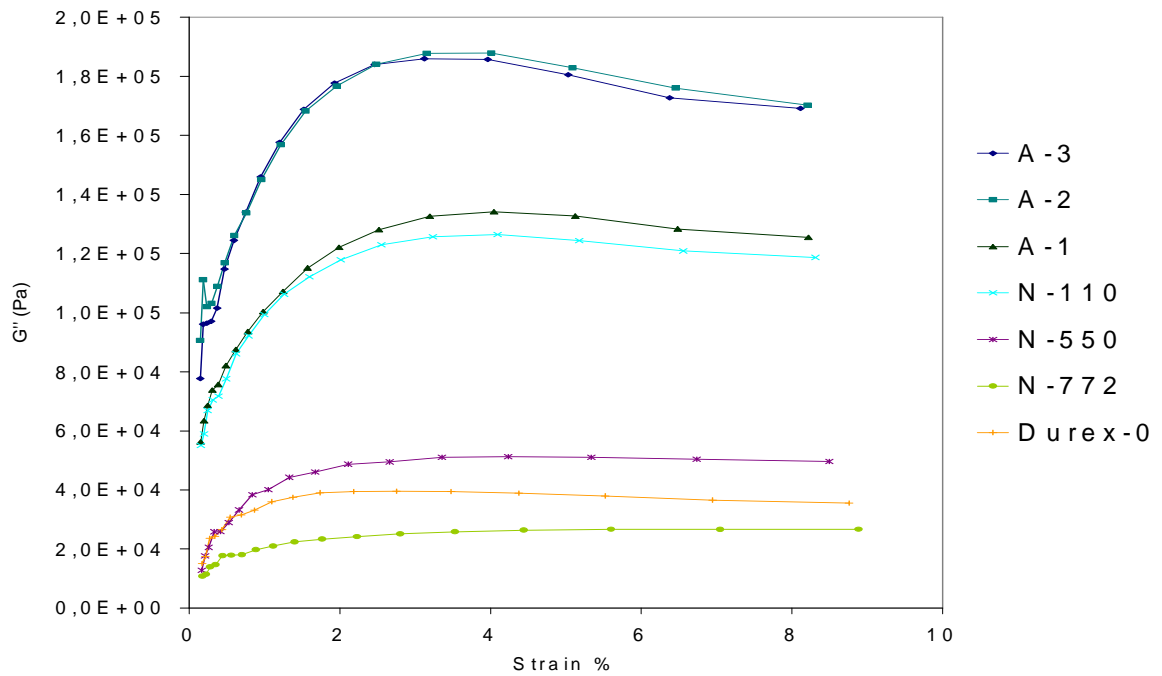


Figura 3.4.3.c G'' a baixa freqüència per cautxú natural (30phr de negre de carboni)

Resultats a 60 phr:

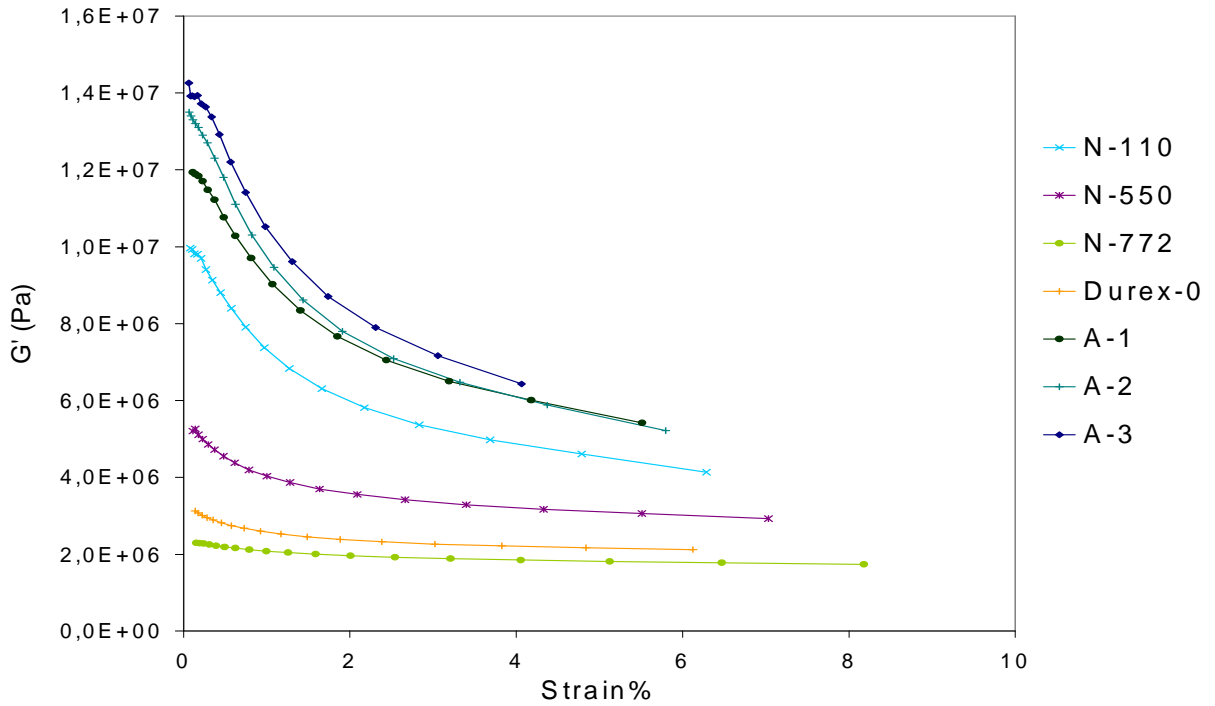


Figura 3.4.3.d G' a baixa freqüència per cautxú natural (60phr de negre de carboni)

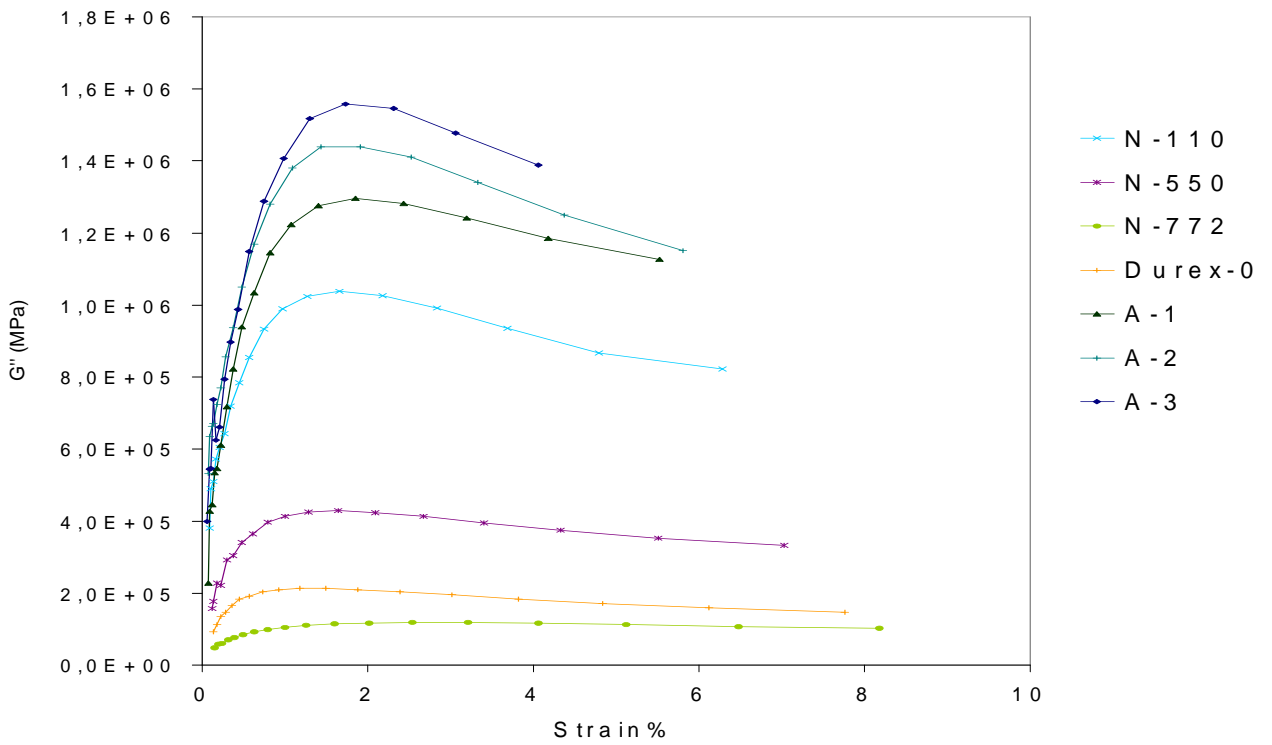


Figura 3.4.3.e G'' a baixa freqüència per cautxú natural (60phr de negre de carboni)

A l'analitzar els negres de carboni de menor superfície específica, es troba que el Durex-0 no segueix l'ordre esperat segons la superfície específica, sent G' superior a l'esperat. A 30 phr, segurament només N550 ha assolit la concentració crítica i tots ells es troben per sota del punt de percolació. Malgrat tot, els estudis de dispersió indiquen una major floculació del Durex-0 i una xarxa més desenvolupada malgrat estar per sota de la percolació. A més, els resultats d'IGC¹³ mostren que malgrat tenir una component dispersiva semblant a N772, la component específica és molt superior. En conseqüència la interacció càrrega - polímer serà menor, però la interacció càrrega - càrrega més forta degut a la component polar. Per tant, una energia major és necessària per a trencar la xarxa de negre de carboni, o en aquest cas a l'estar per sota del punt de percolació, per trencar els dominis formats durant la floculació.

Si es revisen el mecanismes de formació de la xarxa de negre de carboni, trobem dues descripcions. El mecanisme indirecte que uneix les partícules per interpenetració de la closca de polímer envoltant l'agregat, i pel contacte directe de les superfícies dels agregats de negre de carboni. El segon mecanisme és el més probable per a càrregues amb baixa interacció càrrega - polímer i per tant baix nivell de bound rubber, com en el cas del Durex-0. Aquest tipus de xarxa provoca una fricció elevada entre agregats al trencar-se la xarxa i s'obtenen valors de G'' superiors. Per tant les diferències que presenta Durex-0 semblen ser conseqüència d'una xarxa de negre de carboni diferent que segueix el mecanisme directe. Es confirma doncs que no només la activitat superficial total és important, sinó que també la naturalesa dels punts actius de la superfície ja que defineixen el tipus de xarxa desenvolupada.

Els resultats a 60 phr confirmen la hipòtesi anterior (figura 3.4.3.d i 3.4.3.e). Malgrat que el valors són superiors degut a la major càrrega de negre de carboni i una xarxa més desenvolupada, la tendència és molt similar a l'obtinguda a 30 phr.

Els negres experimentals "A" presenten una G' que augmenta de A1 a A3, tendència relacionada amb l'energia superficial d'aquestes càrregues, que augmenta en el mateix sentit en un entorn d'una xarxa amb alta densitat. Al mateix temps, una energia menor de la superfície porta a una menor calor produïda per trencament de la xarxa i G'' serà menor (figura 3.4.3.e).

En el cas del Durex-0, la diferència amb N772 sembla mantenir-se, mentre que l'augment de N550 és superior. El motiu d'aquest major augment es troba en que N550 a superat el punt de percolació.

Resumint, en aquest capítol s'ha presentat com els canvis microestructurals afecten les propietats viscoelàstiques. De nou la component polar s'ha demostrat que redueix la interacció càrrega – polímer la cinètica de floculació i formant una xarxa de negre de carboni més densa i forta. Per tant, l'activitat superficial juga un paper important a les propietats de comportament de la goma carregada amb negre de carboni.

REFERÈNCIES

1. M. Gerspacher and C.M Lansinger, presented at a meeting of the Rubber Division, ACS, April (1989).
2. A.R. Payne, J. Polym. Sci., 6, 57 (1962)
3. M. Küppel, R.H. Schuster, and G. Heinrich, Rubber Chem. Technol. 70, 243 (1997)
4. J.A. Alaya, W. M. Hess, A.O. Dotoson and D.A Joyce, Rubber Chem. Technol., 46, 897 (1990)
5. A.C. Pater and K.W. Lee, Elastomerics 122, 14 (1990)
6. M.-J. Wang, S. Wolff and J.-B Donnet, Rubber Chem. Technol. 64, 714 (1991)
7. M.-J. Wang, S. Wolff, E.H. Tan, Rubber Chem. Technol., 66, 178 (1993)
8. S. Wolff, Rubber Chem. Technol., 69, 325 (1996)
9. M. -J. Wang and S. Wolff, Rubber Chem. Technol. 65, 890 (1992)
10. S. Wolff, M.J- Wang and E.H. Tan, Kautsch. Gummi Kunstst. 47, 102 (1994)
11. J. Léopoldès, C. Barrès, J. L. Leblanc, P. Georget, J. Appl. Polym. Sci., 91, 577-588 (2004)
12. M. Gerspacher, C.P. O'Farrell, H.H. Yang, Elastomerics, 122(11), 23-30 (1990)
13. M.P. Diago, Master Thesis, Universitat Ramon Llull (Barcelona), non-published data (2001)