

4. INFLUÈNCIA DE LA SUPERFÍCIE A LA VULCANITZACIÓ

4.1. INFLUÈNCIA DE LA SUPERFÍCIE ESPECÍFICA DEL NEGRE DE CARBONI A LA VULCANITZACIÓ

És ben sabut que segons la superfície específica d'un negre de carboni, el grau de reforçament serà diferent ¹⁻³. Si s'analitza la corba reomètrica d'una peça de cautxú natural que conté negre de carboni durant la seva vulcanització és possible trobar altres influències de la superfície específica com és l'alteració de l'scorch time i la velocitat de curat (figura 4.1.a).

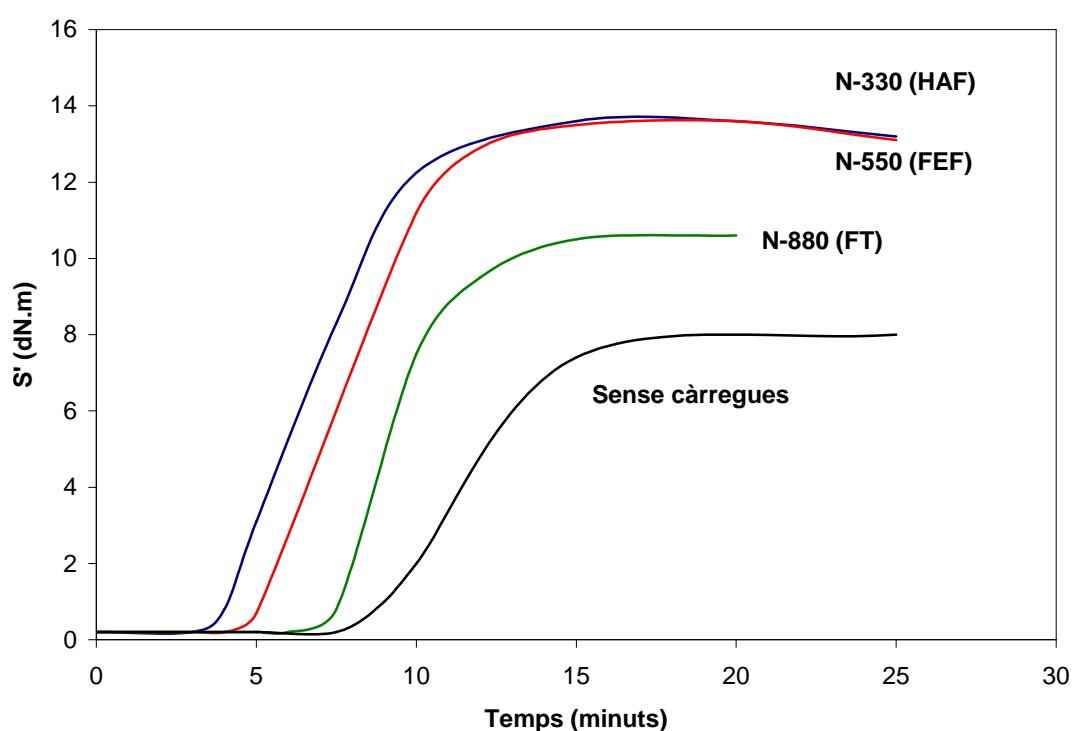


Figura 4.1.a Efecte de la diferent superfície específica del negre de carboni a la vulcanització de cautxú natural ⁴.

Per tal de comprendre millor aquest procés i aprofitant l'experiència en la utilització del *Model Compound Vulcanization* (MCV) per a l'estudi de la vulcanització ^{5,6}, s'ha experimentat aquesta metodologia introduint càrregues en el sí de la dissolució de l'oligòmer. Les càrregues utilitzades han estat negres de carboni comercials que cobreixen el rang habitual de superfície específica.

A l'analitzar els resultats obtinguts, s'observa que la descomposició de l'accelerant és molt més lenta en presència de negre de carboni (figura 4.1.b). A mesura que

disminueix la superfície de la càrrega, o amb l'augment de la mida de les partícules del negre de carboni, el comportament de l'accelerant s'apropa més al que es dona en absència de càrregues. Aquest resultat ens indica que una menor superfície de contacte amb el sí de la mescla redueix l'efecte de la càrrega sobre l'accelerant.

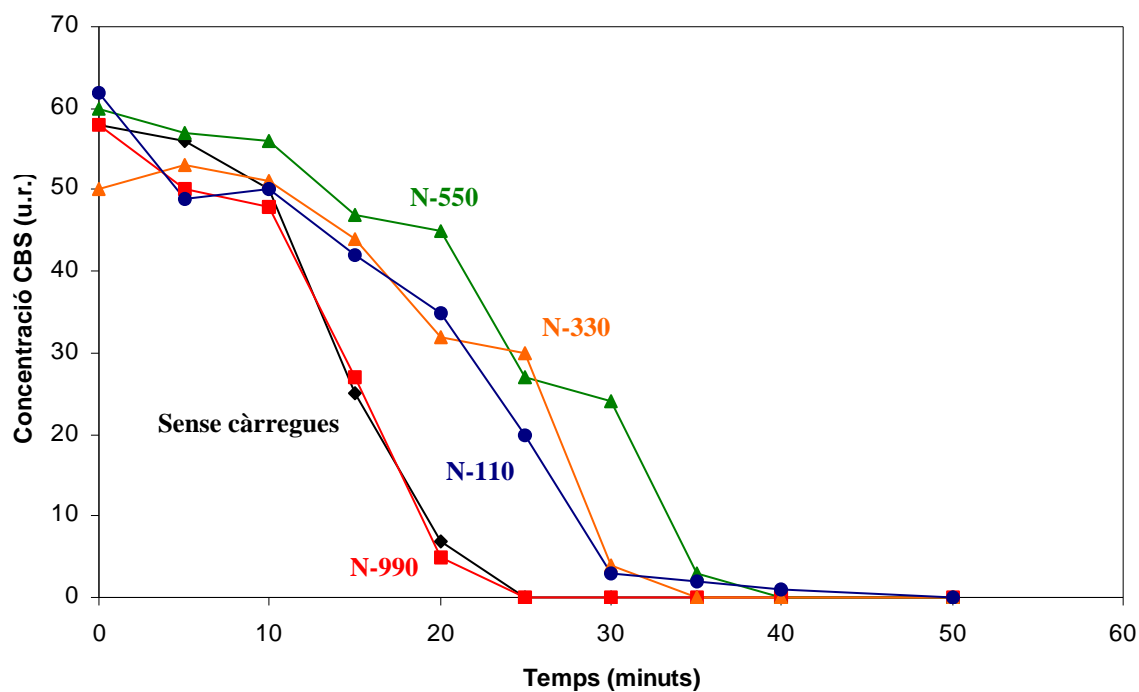


Figura 4.1.b Efecte de la diferent superfície específica del negre de carboni a la descomposició de l'accelerant CBS.

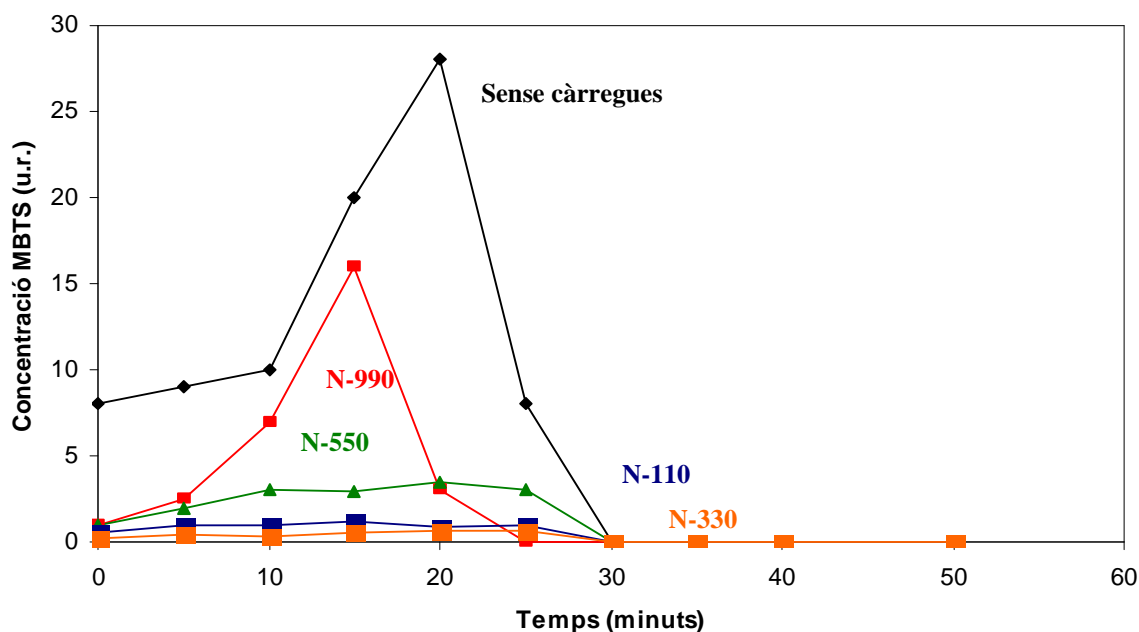


Figura 4.1.c Efecte de la diferent superfície específica del negre de carboni a la evolució de l'intermedi MBTS.

Si es realitza el seguiment de l'intermedi de reacció consecutiu a la descomposició de l'accelerant, l'MBTS (disulfur de benzotiacil), s'observa una diferent concentració d'aquest intermedi a la mescla (figura 4.1.c). Durant el temps de vida d'aquest intermedi, la mescla sense càrregues presenta una concentració molt superior a la resta que contenen negre de carboni. Els diferents valors de concentració es poden ordenar de major a menor en funció de la superfície específica del negre de carboni, a major superfície específica, major poder adsorbent.

Amb els experiments anteriors (figura 4.1.a), s'observa un efecte activador del negre de carboni al treballar amb cautxú natural. Al treballar amb esqualè s'observa un alentiment de la descomposició de l'accelerant (figura 4.1.d) i una forta adsorció dels intermedis de vulcanització (figura 4.1.c).

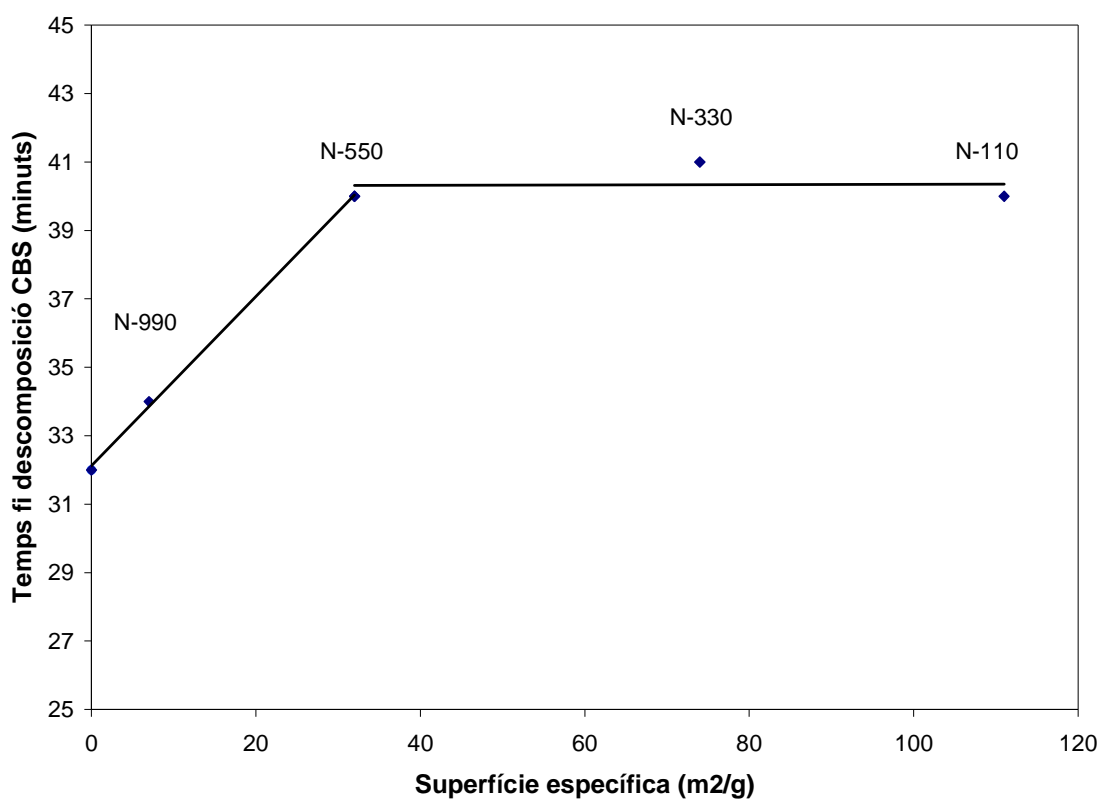


Figura 4.1.d Descomposició de l'accelerant CBS segons la superfície específica del negre de carboni afegit.

En primer lloc es prendrà com a referència el valor de superfície específica 0 corresponent a la reacció sense càrregues (32 minuts). La introducció d'una càrrega de negre de carboni de baixa superfície específica produeix una activació de la descomposició del CBS a l'obtenir-se més ràpidament l'MBT lliure necessari per iniciar

la descomposició en massa, com s'observa a l'afegir negre de carboni en cautxú natural. Però en aquest cas, al treballar amb esqualè, s'observa un lleuger retard degut a la restricció de la reacció per adsorció. Tant l'activació com la restricció augmenten a l'augmentar la superfície específica del negre de carboni, però predomina l'efecte de restricció produït per l'adsorció. Sembla doncs que existeix el mateix efecte d'activació de la descomposició de CBS, però la major adsorció reté aquests compostos a la superfície fent-los menys accessibles a la resta de la mescla i dificultant la descomposició en massa.

Si la superfície específica supera aproximadament els 40 m²·g⁻¹, tal i com s'observa en la figura 3.1.15, el comportament és similar a l'anterior, però en aquest cas l'efecte de restricció per alta adsorció arriba al seu límit. Es dona l'activació, cada cop major, a l'igual que l'àrea de l'absorbent, tanmateix la concentració lliure d'MBT és molt baixa i aproximadament la mateixa ja que es situa en la zona de saturació de l'adsorció. Es pensa doncs en una superfície crítica a partir de la qual s'estabilitza el retard.

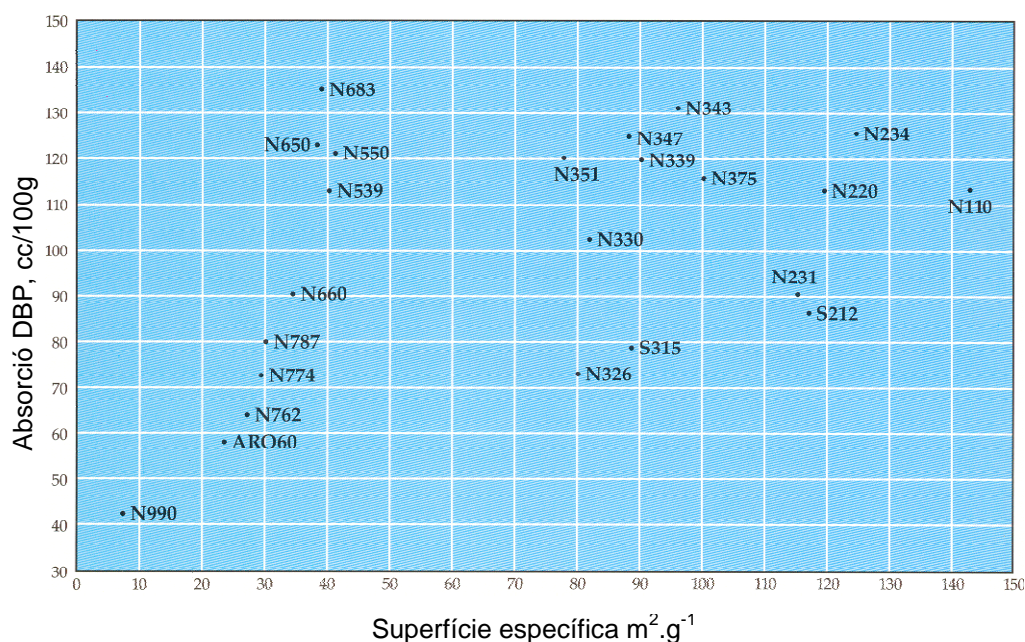


Figura 4.1.e Classificació dels negres de carboni segons superfície específica i nivell d'estructura ⁷.

Al relacionar el nivell d'estructura amb la superfície específica (figura 4.1.e), s'obté un mateix tipus de tendència a la presentada anteriorment en relació a la velocitat de descomposició del CBS amb la superfície específica.

L'explicació es troba en un fenomen bàsic d'activitat superficial, les partícules de menor mida (major superfície específica) tenen una activitat superficial més elevada. La major activitat superficial es presenta com un potencial químic que el negre de carboni intentarà minimitzar mitjançant l'agregació. El grau d'agregació es mesura en l'àmbit del cautxú com a índex d'estructura.

A partir d'una certa superfície específica, una major agregació no redueix aquest potencial químic i l'índex d'estructura queda limitat a valors inferiors a $130\text{cm}^3/100\text{ml}$ aproximadament. Com que tant aquest fenomen com el d'adsorció estan relacionats directament amb l'activitat superficial, el comportament és molt similar, però no causal.

Finalment, cal tenir present que l'efecte de restricció per adsorció observat és propi del model molecular amb esqualè, ja que tal i com s'ha comentat es tracta d'una cadena curta que s'adsorbeix i desorbeix contínuament degut a la seva mobilitat. Al realitzar la vulcanització amb matriu polimèrica de cautxú natural, molècula d'elevat pes molecular i baixa mobilitat, no ha d'existir aquest impediment per adsorció ja que l'aportació del sofre a la cadena es realitza en la superfície d'aquest. Llavors sols s'ha d'observar un fenomen d'activació, tal i com es dona.

En resum, en aquest estudi s'observa l'efecte de la superfície del negre de carboni en l'adsorció dels intermedis de vulcanització i en l'activació de la descomposició de l'accelerant. Una major superfície de la càrrega augmenta l'efecte d'adsorció i disminueix la concentració dels intermedis al sí de la mescla. L'activació de la descomposició de l'accelerant s'observa en mescles de cautxú natural, mentre que al treballar amb un model molecular d'elevada mobilitat s'observa un efecte de restricció per adsorció a la superfície de la càrrega que predomina sobre l'activació de la descomposició de l'accelerant.

REFERÈNCIES

1. Wolff S., Wang M.J., Tan E.H., *Rubber Chemistry and Technology*, 66, 163-177 (1993)
2. Wolff S., *Rubber Chemistry and Technology*, 69, 325-346 (1996)
3. Kraus G., "Reinforcement of elastomers", chapter IV, Ed. John Wiley & Sons, New York (1965)
4. A. Pont, Master Thesis, Universitat Ramon Llull (Barcelona), non-published data (2000)
5. Borrós S., Agulló N., *Kautschuk Gummi und Kunststoffe*, 53, 131 (2000)
6. N. Agulló, Tesi Doctoral, IQS-URL, (1998)
7. Butlletí tècnic, Engineered Carbons, Inc. (2000)