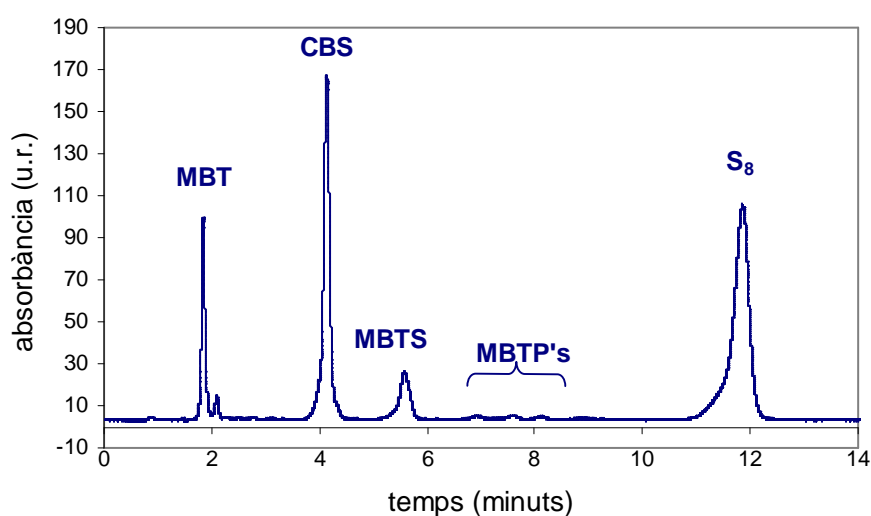


### 4.3. INFLUÈNCIA DE LA MICROESTRUCTURA DEL NEGRE DE CARBONI A LA VULCANITZACIÓ

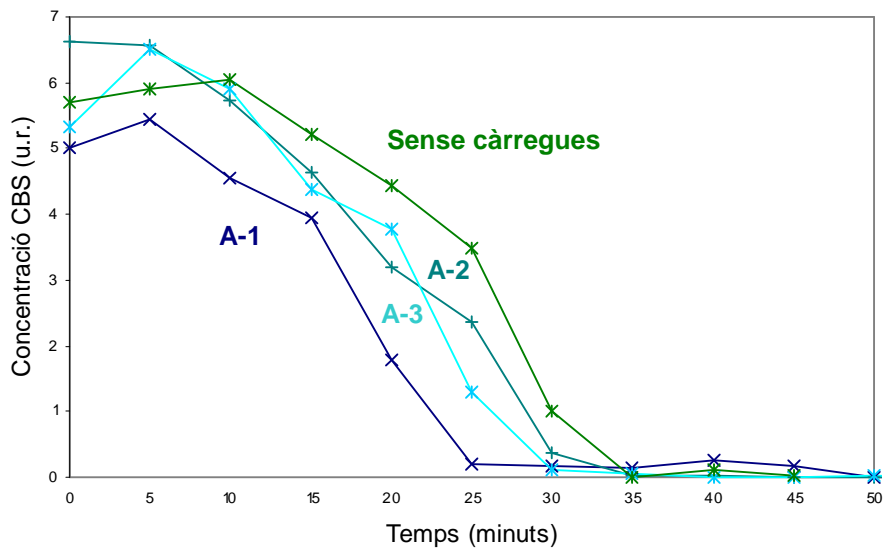
Fins aquest moment s'han estudiat negres de carboni comercials estàndard i d'altres amb una activitat superficial superior a la que li correspondria per la seva superfície específica. En aquest apartat ens centrarem en la gamma de negres de carboni experimentals "A". Aquests ens donen l'oportunitat d'estudiar la influència de la microestructura superficial i l'activitat superficial de càrregues d'elevada superfície específica a la reacció de vulcanització. La superfície específica i la estructura d'aquests negres és molt similar, i tal i com s'ha presentat al capítol anterior, no s'esperen diferències degudes a aquests paràmetres.

Seguint la metodologia utilitzada en els apartats anteriors, la figura 4.3.a mostra un cromatograma d'una mescla durant la vulcanització. Seguint l'àrea relativa a diferents temps és possible seguir la descomposició de l'accelerant CBS, la formació dels intermedis i productes finals, i el consum del sofre per incorporar-se a la cadena.

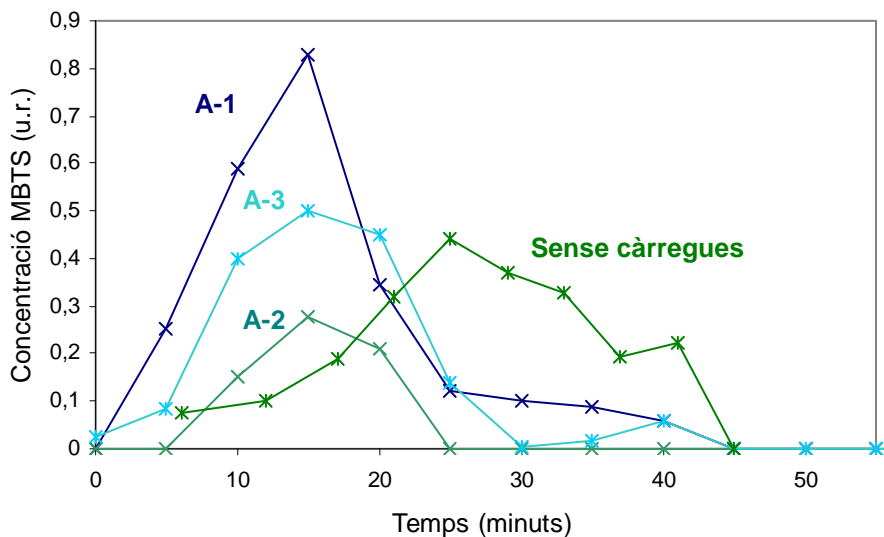


**Figura 4.3.a** Cromatograma d'HPLC on es mostra la separació de l'accelerant CBS, sofre, intermedis de vulcanització (MBTS I MBTP's) i el producte final MBT.

Realitzant el seguiment de la descomposició del CBS per als negres de carboni experimentals "A", és possible observar que a la mescla que conté A-1 com a càrrega la descomposició del CBS és més ràpida que quan s'utilitza A-2 o A-3. A la vegada, tots ells presenten una descomposició de l'accelerant més ràpida que en absència de càrregues (figura 4.3.b).



**Figura 4.3.b** Descomposició del CBS Durant la vulcanització de l'esqualè amb

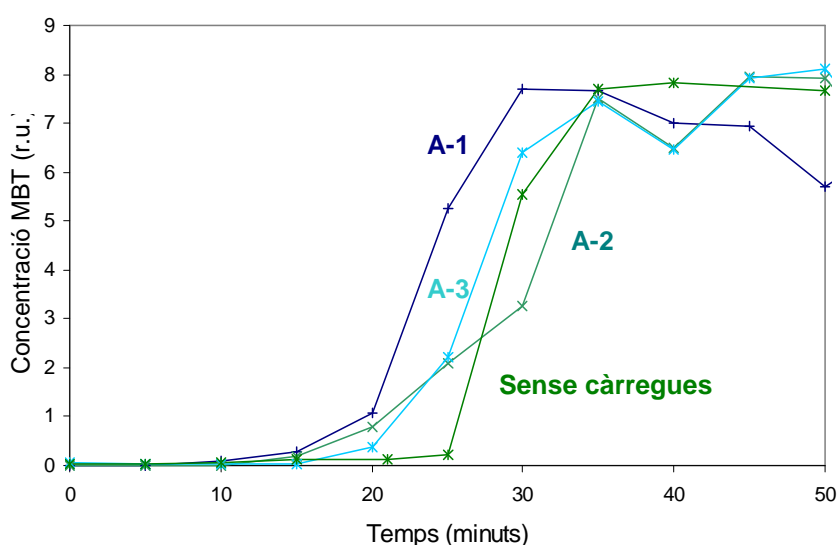


**Figura 4.3.c** Concentració de l'intermedi MBTS Durant la vulcanització de l'esqualè amb diferents càrregues.

La figura 4.3.c mostra la concentració de MBTS durant la reticulació de l'esqualè. Malgrat que el màxim de concentració és difícil de diferenciar per a les vulcanitzacions que contenen càrrega ja que és molt ràpida, és possible observar que A-1 té una concentració de MBTS superior a la mescla de reacció.

Aquest nivell més elevat de MBTS en la mescla de reacció està relacionada probablement amb una menor adsorció dels intermedis a la superfície de la càrrega. Aquest efecte ja s'havia observat en negres de carboni com el Durex-0. Una menor adsorció facilitaria la reacció en el sí de la mescla sense limitar-la a la superfície de la càrrega. Aquesta hipòtesi es discutirà després de la presentació dels resultats.

Per altra banda, la formació de MBTS en presència de les càrregues experimentals "A" es desplaça clarament a temps menors respecte la vulcanització sense càrregues, indicant que aquestes càrregues no només acceleren la descomposició del CBS, sinó que també les etapes de formació dels intermedis de vulcanització.



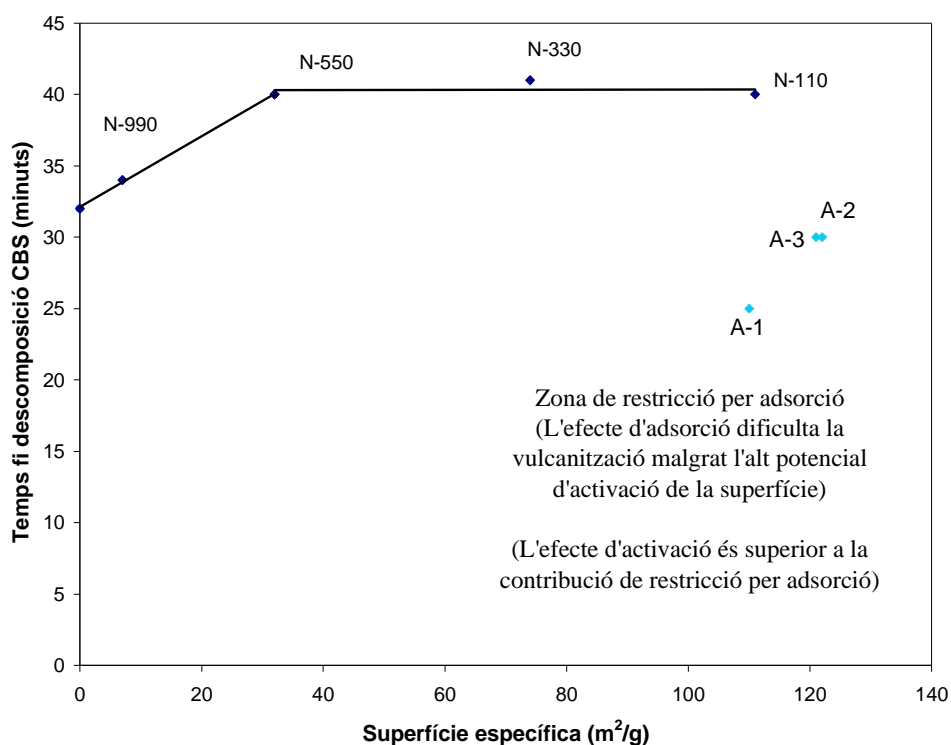
**Figura 4.3.d** Evolució de la concentració de MBT durant la vulcanització d'esqualè en presència de diferents càrregues.

L'acceleració del procés de vulcanització es confirma per l'augment de concentració de MBT lliure. L'MBTS format a partir de la descomposició de l'accelerant CBS introdueix el sofre a la cadena d'esqualè fins que s'esgota el sofre i l'aportació cíclica desemboca en la generació de MBT. Per tant A-1 es confirma com la càrrega que més accelera la vulcanització, mentre que la reacció sense càrregues esdevé la més lenta (figura 4.3.d). Tanmateix, un cop iniciada la generació de MBT, la velocitat és la mateixa en tots els casos.

Tal i com s'ha presentat en el capítol anterior, s'obtenien resultats similars per al negre de carboni Durex-0 de baixa superfície específica i elevada component polar de

l'activitat superficial. En el capítol anterior s'elucidava que la reacció de cross-link de l'esqualè presentava la dependència de dos factors: l'activació i la restricció del negre de carboni deguda a l'adsorció dels diferents compostos a la seva superfície. Depenent de la importància de cada factor, la vulcanització de l'esqualè es veurà diferentment afectada.

S'han obtingut resultats similars per als negres de carboni experimentals "A", especialment per al negre A-1, com es presenta a la figura 4.3.e. El temps de descomposició de l'accelerant per aquests negres de carboni és troba també per sota de la línia teòrica dels negres de carboni estàndard, i fins i tot per sota de la vulcanització sense càrregues.



**Figura 4.3.e** Temps total de descomposició de l'accelerant CBS per als diferents negres experimentals.

En aquest cas, però, els factors que influencien la descomposició de l'accelerant són diferents. D'una banda els canvis microestructurals poden afectar l'adsorció dels diferents compostos. Com s'ha conclòs en els estudis d'IGC d'aquests negres experimentals "A", l'activitat superficial és considerablement menor <sup>1</sup>. Per tant l'efecte

d'adsorció dels intermedis de reacció és menor en aquests negres i és la causa de la major velocitat de reacció. Per altra banda i comparant els negres de carboni experimentals, el de major  $S_f$  (component polar), A-1, és el que genera la major activació.

Aquest comportament corrobora el comportament observat al representar el temps total de descomposició de l'accelerant CBS front  $T_{15\%}/N_2SA$ , on l'activitat superficial està involucrada en l'acceleració de la descomposició de l'accelerant <sup>2</sup>.

En resum, sembla que el procés d'adsorció-activació és alterat per canvis microestructurals a la superfície de la càrrega. En el cas de negres de baixa superfície específica com el Durex-0 l'increment de la component polar és suficient per donar més pes a la component d'activació degut a que la restricció no és molt important. En el cas de negres de carboni amb elevada superfície específica, són necessaris canvis majors en la energia i la microestructura superficial. Aquests resultats confirmen la hipòtesi que no només la superfície específica i l'estructura s'han de tenir en compte en l'anàlisi de la vulcanització, sinó que altres variables estan en competència durant aquest procés.

Tal i com s'ha comentat, és possible que aquest efecte no s'observi al vulcanitzar amb cautxú natural en presència de càrregues ja que la reacció es dona preferentment a la seva superfície. Aquest comportament s'estudiarà al capítol següent.

## REFERÈNCIES

1. N. Tricás, E. Vidal-Escales, S.Borrós and M. Gerspacher, *Composites Science and Technology*, 63(8), 1155-1159 (2003)
2. E. Vidal-Escales, M.P. Diago and S.Borrós, *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 731, 313-318 (2002)