

4.4. INFLUÈNCIA DEL NEGRE DE CARBONI A LA VULCANITZACIÓ AMB CAUTXÚ NATURAL

Finalment, s'estudiarà l'efecte del negre de carboni a la vulcanització utilitzant cautxú natural. Per tal de seguir aquest procés, s'utilitzarà un reòmetre dissenyat per aquesta aplicació, d'ara en endavant *cure meter*. Quan una mostra s'inserta dins del cure meter calent i tancat amb pressió positiva, envolta completament un disc bicònic, el qual oscil·la al voltant d'una amplitud angular de 1° . El disc exerceix un esforç de cisalla sobre la mostra i la força necessària per mantenir-se oscil·lant es registra en funció del temps. La força (torque) és proporcional a la viscositat (mòdul de cisalla) de la mostra, i després d'un descens degut a l'escalfament de la mostra, el torque augmenta degut a la vulcanització fins que s'arriba a un màxim. El temps necessari per obtenir una corba de curat és funció de la formulació vulcanitzada i de la temperatura de curat. D'aquesta corba se'n poden extreure diferents paràmetres, els més habituals dels quals són:

- ML : Torque mínim
- MH : Torque màxim quan s'assoleix el plateau
- t_1 : Scorch time, que correspon al temps necessari per assolir un torque en una unitat superior a ML
- t_{90} : Temps de curat, que correspon al temps necessari per assolir el 90% de l'augment de torque:
- $t_{90} = \text{minuts fins ML} + \text{minuts de ML fins a un increment de torque de } 0,9 \text{ (MH - ML)}$

El principal problema d'aquesta tècnica és que no és possible separar el procés de vulcanització de la contribució en torque generada per la formació de la xarxa de negre de carboni. Tanmateix, és possible comparar diferents tipus de negre de carboni amb un mida similar com en el cas dels negres experimentals "A" per tal d'estudiar els efectes observats en capítols anteriors utilitzant esqualè.

El test es realitza a 160°C amb els següents negres de carboni: N-110, N-330, N-772, A-1, A-2, A-3 i Durex-0, i amb càrregues de 10 a 60 phr.

Per tal de comparar l'efecte de la vulcanització en aquests negres de carboni s'utilitzarà el paràmetre α_F relacionat amb l'eficiència de la vulcanització. Aquest es calcula segons la següent formula:

$$\alpha_F = \frac{\left[\left(\frac{\Delta L_f}{\Delta L_g} \right) - 1 \right]}{W}$$

On:

ΔL_f : Correspon a la diferència de torque (MH-ML) de la mescla amb càrrega

ΔL_g : Correspon a la diferència de torque (MH-ML) de la mescla en absència de càrrega

W : Correspon a la quantitat de negre de carboni de la mèscla en phr (parts per hundred rubber)

Com determinà G.R. Cotten, el valor de α_F roman constant front a la quantitat de càrrega si la càrrega no afecta a l'eficiència de la vulcanització ¹. En general es compleix aquest valor constant, però s'ha demostrat que per a un negre de carboni grafitzat α_F disminueix considerablement. Per tant aquest paràmetre pot ser útil per evaluar la influència del negre de carboni durant la reticulació.

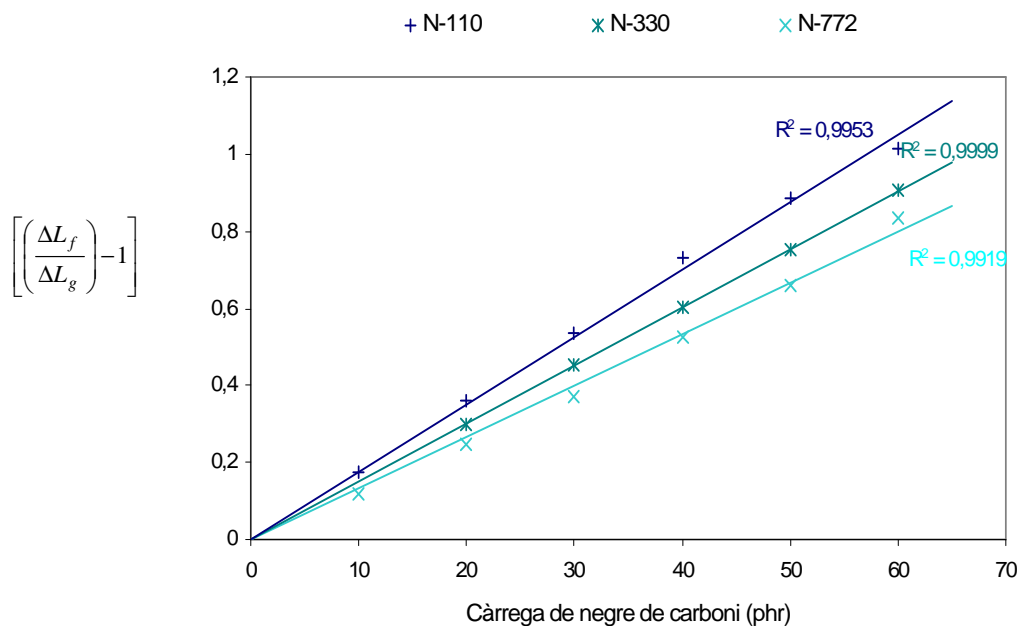


Figura 4.4.a Avaluació gràfica dels valors de α_F a formulacions de cautxú natural

A tall d'exemple, es mostra a la figura 4.4.a el mètode gràfic per avaluar el paràmetre α_F . La pendent de la recta obtinguda correspon al valor de α_F per a cada negre de carboni estudiat. En aquesta figura es presenten negres de carboni ASTM, i pot observar-se com al augmentar la superfície específica s'obtenen valor de α_F superiors sense afectar-se per la quantitat de càrrega. En tots els casos s'obtenen bones correlacions amb l'origen de coordenades comú en tots ells.

Per altra banda, al analitzar els negres de carboni de la sèrie "A", es manté constant el valor de α_F i les línies de tendència passen també per l'origen de coordenades. Tanmateix s'observa una desviació pel que respecta a la tendència de α_F (figura 4.4.b). Els negres de carboni que s'han considerat estàndard fins al moment segueixen una tendència amb la superfície específica mentre que la resta dels estudiats presenten una clara desviació cap a una major eficiència de la vulcanització.

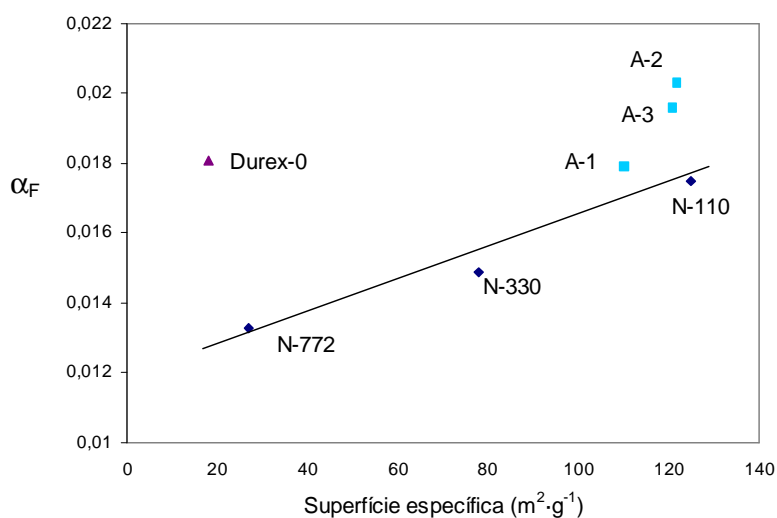


Figura 4.4.b α_F per a diferents negres de carboni en funció de la seva superfície específica.

L'efecte d'aquests negres de carboni i més concretament de A-2, pot observar-se a la figura 4.4.c, on es presenten les corbes de vulcanització de A-2 i N-110 a 60 phr conjuntament amb la corba sense càrrega.

Aquest resultat es pot relacionar amb resultats que es presentaran més endavant relacionats amb l'efecte de la dispersió de la càrrega al polímer. Tal i com es descriu, A-2 és el negre de carboni de la sèrie experimental "A" que experimenta una menor floculació durant la reacció de vulcanització. Per tant, per una mateixa superfície específica, pot exposar als reactius de vulcanització una major superfície. L'activitat superficial pot estar també involucrada en aquest procés al tractar-se d'una activitat superficial intermèdia. No només pot afectar a la descomposició del CBS, sinó que pot involucrar-se en el curat afectant tant als intermedis com a la cadena de polímer. Com a resultat, una major quantitat de productes involucrats en la vulcanització poden trobar-se a la superfície de la càrrega per reaccionar amb la cadena activada.

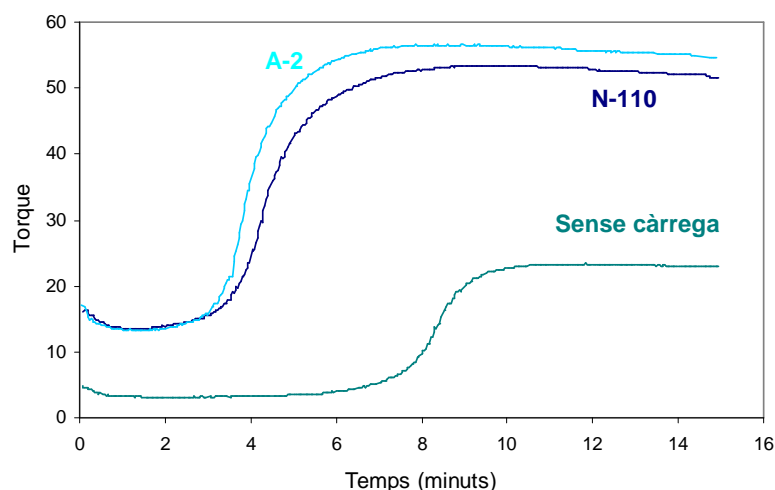


Figura 4.4.c Corbes de vulcanització per als negres de carboni N-110 i A-2 a 60 phr de càrrega i sense càrrega.

Analitzant el negre de carboni Durex-0 (figura 4.4.b), s'observa també un fort efecte a la vulcanització. En aquest cas però, altres hipòtesis semblen més vàlides que no un efecte sobre la eficiència del procés de curat. Com s'ha comentat anteriorment, el torque mesurat no només augmenta degut al curat, sinó que també l'afecta la xarxa que forma el negre de carboni. Per al Durex-0 es forma una densa i forta xarxa predita per diferents tècniques utilitzades en aquest estudi com els de bound rubber, baixa freqüència i dispersió. La presència d'aquest tipus de xarxa ben segur que afectarà a la corba de curat. A més, s'ha demostrat una baixa interacció càrrega-polímer. En conseqüència, si la càrrega no té una certa afinitat cap a les cadenes de polímer serà molt difícil catalitzar la reacció de vulcanització i augmentar la densitat de reticulació. A

la següent figura es compara la corba de vulcanització del Durex-0 amb la del N-772 amb una càrrega de 60 phr (figura 4.4.d).

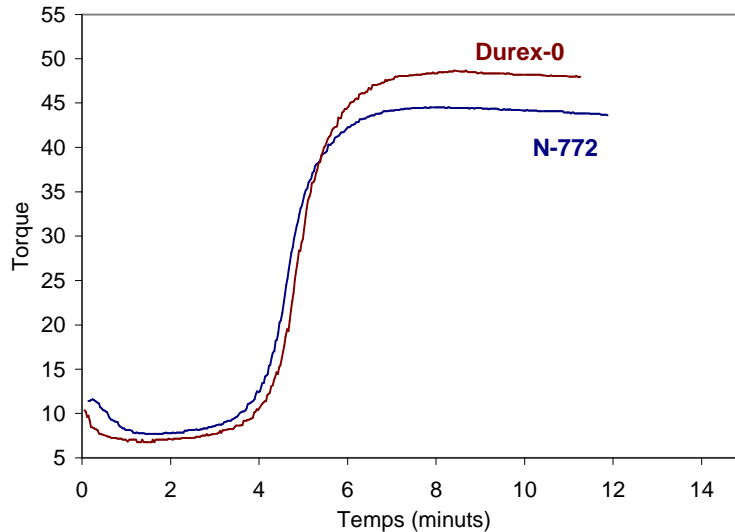


Figura 4.4.d Corbes de vulcanització per als negres de carboni N-772 i DUREX-0 a 60 phr de càrrega

Per tal d'estudiar l'efecte de la superfície del negre de carboni sobre l'activació durant la inducció de la vulcanització conegut com scorch time, es compara el valor t_1 (*scorch time*). Recordem que per a que tingui lloc la vulcanització s'ha d'haver descomposat l'accelerant CBS, i que com abans es descomposi abans s'iniciarà la reticulació.

En tots els casos els temps han estat inferiors a la vulcanització sense càrrega. En aquest cas, però, no s'observa una tendència lineal per a tots els negres de carboni com es presenta a la figura 4.4.e.

Analitzant els negres de carboni experimentals "A" s'observen diferències. A baixes concentracions de negre de carboni, A-3 presenta el menor scorch time. En canvi, per sobre del punt de percolació A-3 roman constant mentre que A-1 continua disminuint i té un scorch time menor.

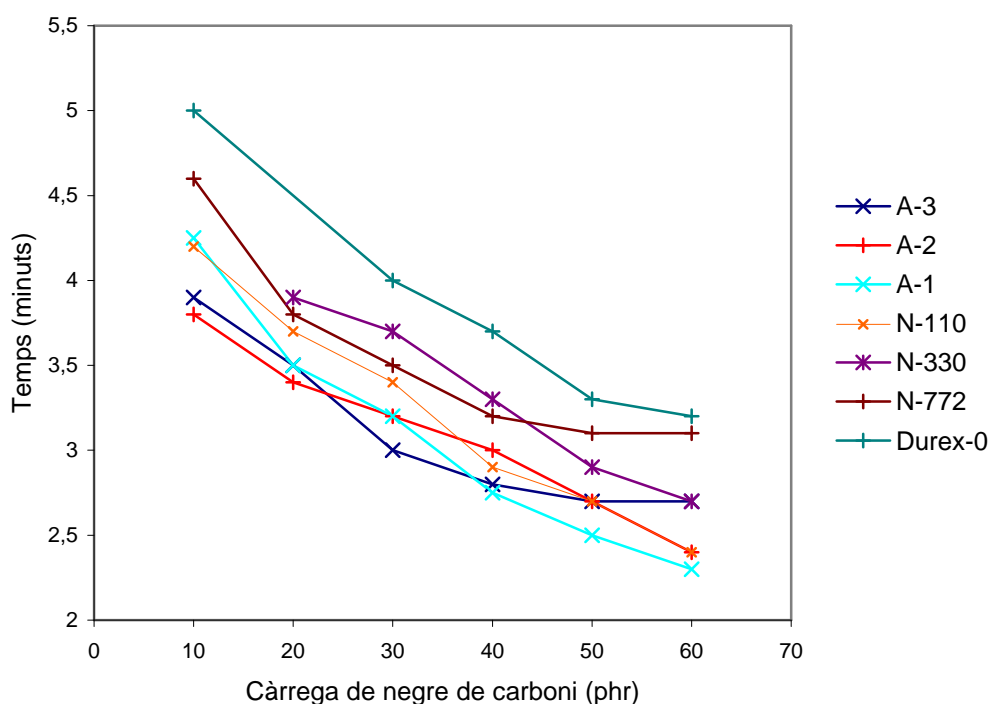


Figura 4.4.e Valor de t_1 (scorch time) per als diferents negres de carboni a diferents nivells de càrrega.

Aquests resultats poden explicar-se a partir dels resultats de bound rubber presentats al capítol 3.1, o en altres paraules des del punt de vista de la interacció càrrega-polímer. Com es mostra en els resultats de bound rubber, per sota de 30 phr (no s'ha assolit el punt de percolació) A-3 presenta majors valors de bound rubber que A-1. Per tant, encara que A-1 tingui la capacitat d'activar més la descomposició del CBS com s'ha observat mitjançant els estudis amb MCV, la menor interacció amb el polímer frena el procés d'entrecruament un cop s'ha descompost l'accelerant. Per altra banda, càrregues majors de negre de carboni faciliten la interacció càrrega-polímer en tant que queda polímer ocluit dins la xarxa de negre de carboni permetent que la reacció de vulcanització s'iniciï abans.

Centrant-nos en el Durex-0, s'obté un valor de t_1 superior a la resta de negres de carboni i per a tots els nivells de càrrega. Aquests resultats poden explicar-se de forma similar als casos anteriors. Encara que el Durex-0 activa molt la descomposició del CBS com s'ha presentat al treballar amb models moleculars, el bound rubber i les propietats dinàmiques a baixa elongació demostren una baixa interacció càrrega-polímer i una forta tendència a l'aglomeració. Fins i tot a 50 phr el seu bound rubber continua sent

molt inferior a la resta de negres de carboni. En conseqüència, encara que la descomposició del CBS sigui molt ràpida, la càrrega Durex-0 no és capaç de fer coincidir a la seva superfície els intermedis de vulcanització amb la cadena polimèrica amb una freqüència molt alta. S'ha d'afegir també l'efecte de reducció de la superfície exposada al polímer deguda a l'aglomeració del negre de carboni.

En resum, quan es treballa amb cautxú natural s'observa la influència del negre de carboni a la vulcanització, tant a l'etapa d'activació com a l'eficiència de la vulcanització. L'activitat superficial és el principal responsable de la dispersió i de la interacció càrrega-polímer, paràmetres que demostren jugar un paper molt important tant a l'scorch time com durant la reacció de vulcanització.

REFERÈNCIES

1. Cotten G.R., Rubber Chem. Technol., 45, 129 (1972)