

#### 4.5. INFLUÈNCIA DE LA DEPOSICIÓ DE POLIANILINA A LA SUPERFÍCIE DE NEGRE DE CARBONI A LA VULCANITZACIÓ

En els apartats anteriors s'ha estudiat l'efecte de la superfície específica, l'activitat superficial i de la microestructura del negre de carboni a la vulcanització. En aquest, es vol avaluar l'efecte sobre la vulcanització de la deposició d'un polímer en la superfície d'un negre de carboni.

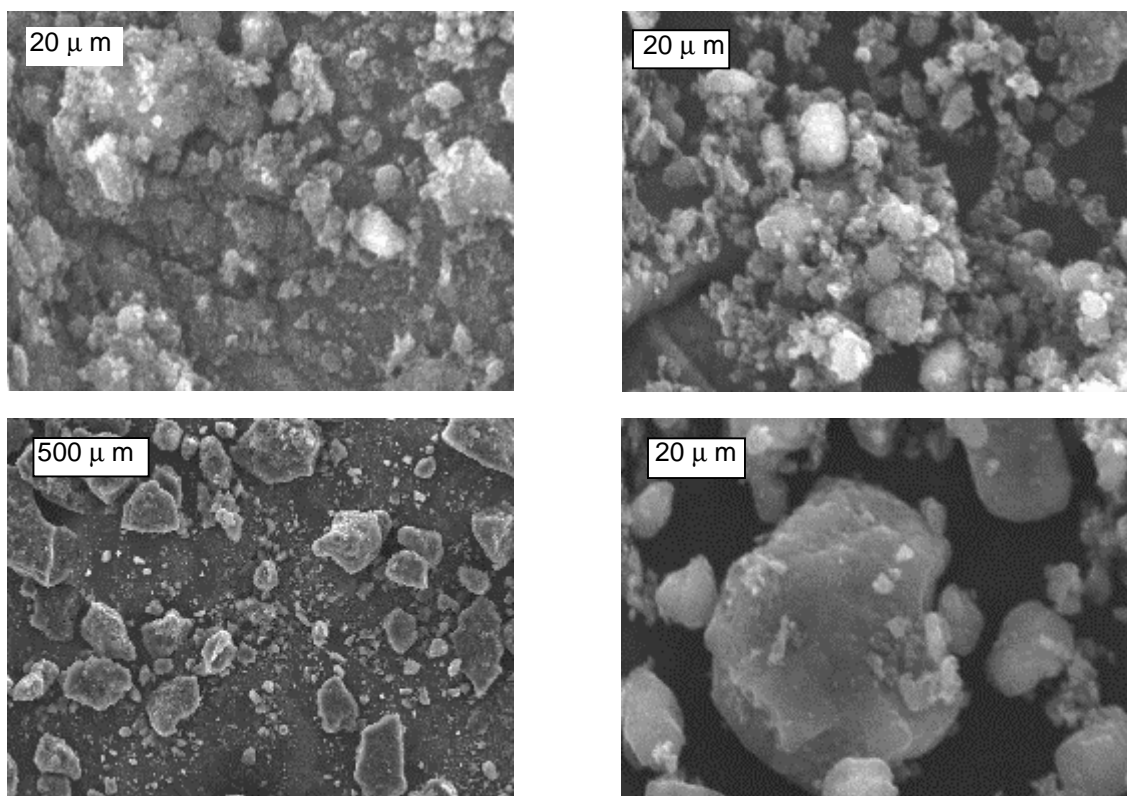
Per tal de dur-ho a terme s'ha escollit un negre de carboni de superfície específica molt elevada ( $1100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) amb diferents graus de recobriment de polianilina. La polianilina és un polímer conductor, i aquesta propietat s'aprofita en determinats cautxús per millorar la conductivitat d'algunes formulacions.

El negre de carboni utilitzat és del tipus EC00JD. Les mostres s'han preparat segons la metodologia de la patent US 5498372 <sup>1</sup>. A continuació es mostra una descripció de les mostres preparades (taula 4.5.a), sent la única diferència la quantitat de polianilina dipositada a la seva superfície.

Nom	Negre de carboni	% (p/p) de polianilina
KP-0	EC00JD	0
KP-3.5	EC00JD	3.5
KP-10	EC00JD	10
KP-30	EC00JD	30

**Taula 4.5.a** Descripció de les mostres.

A la figura 4.5.a es presenten les fotografies realitzades a les mostres utilitzades mitjançant microscopia electrònica SEM.



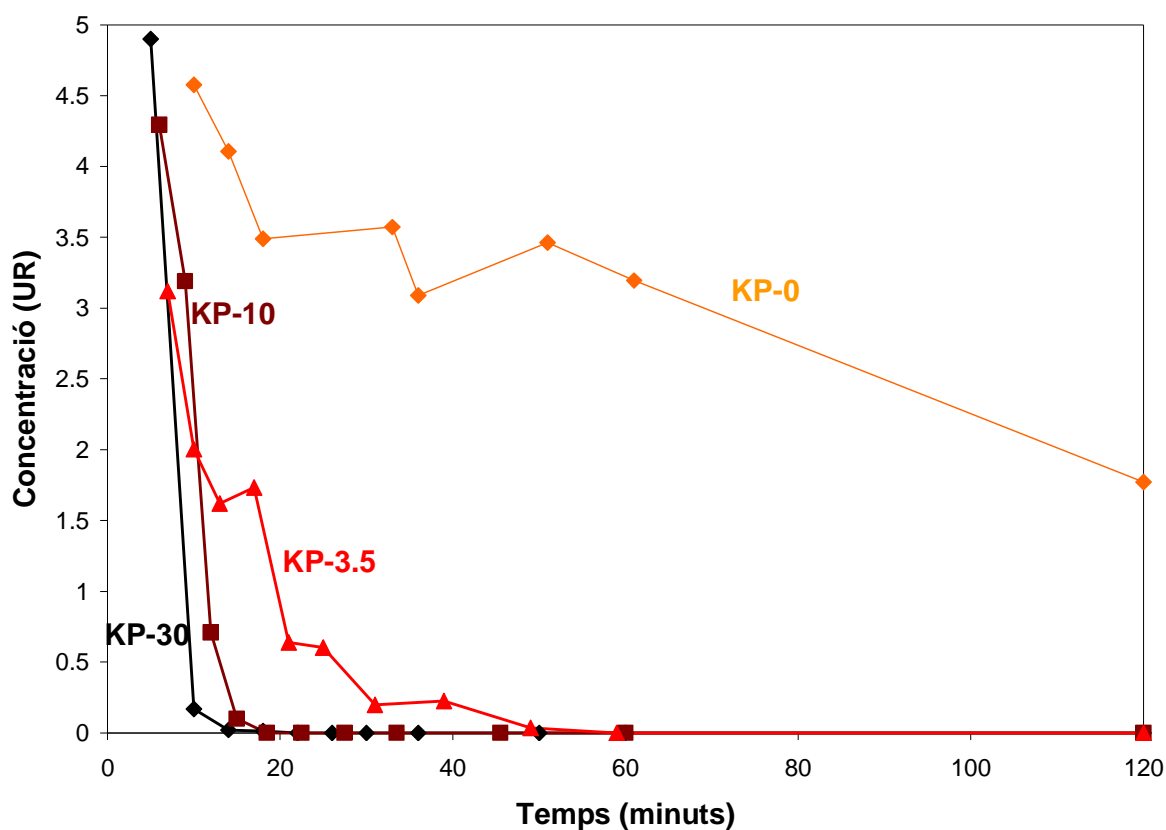
**Figura 4.5.a** Fotografies de les mostres de negres de carboni recobertes amb polianilina. D'esquerra a dreta i de dalt a baix: KP0, KP3.5, KP10, KP30.

Procedint de forma similar a l'estudi de l'efecte del negre de carboni sobre la vulcanització, es segueix la reacció segons el model MCV amb esqualè, es realitza la mateixa composició de la mescla i es treballa en les mateixes condicions.

En primer lloc cal analitzar l'efecte de la quantitat de polianilina dipositada sobre la superfície del negre de carboni. D'una banda a l'augmentar la quantitat de polianilina s'espera un descens de la superfície de la càrrega exposada a la dissolució d'esqualè. L'adsorció serà menor per part del negre de carboni i, tenint en compte la proporcionalitat existent entre la superfície específica i la component apolar de la càrrega en els negres de carboni <sup>2</sup>, la component apolar serà menor.

D'altra banda a l'augmentar la quantitat de polianilina a la superfície es troba major quantitat de grups bàsics (amina) accessibles a la dissolució d'esqualè i és d'esperar que el negre de carboni tingui una major component polar.

El sistema d'acceleració es segueix mitjançant l'anàlisi d'HPLC. Comparant la descomposició del CBS, s'observa una important variació en funció de la quantitat de polianilina (figura 4.5.b).



**Figura 4.5.b** Seguiment del CBS en el temps per als diferents recobriments amb polianilina

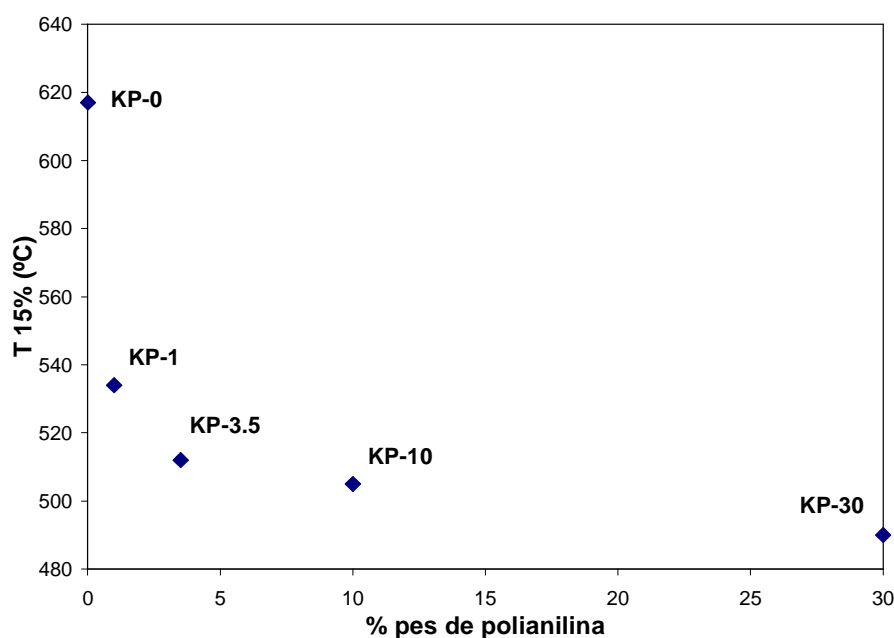
A l'estudi de la influència de l'activitat superficial del negre de carboni a la vulcanització (capítol 4.2) s'observa una variació del temps de descomposició del CBS, deguda principalment a l'inici de la descomposició. Com s'observa a la figura 4.5.b, al recobrir el negre de carboni amb polianilina també es produeix una disminució del temps de descomposició del CBS. Però poden apreciar-se dos efectes:

- la reducció de l'inici de la descomposició en els negres que contenen polianilina respecte al que no en conté,
- i l'augment de la velocitat de descomposició a major quantitat de polianilina.

La deposició de polianilina sobre un negre de carboni de tant elevada superfície específica en redueix de forma important la superfície accessible. Una menor superfície específica reduirà el bloqueig per alta adsorció produït pel negre de carboni KP0. Tal i

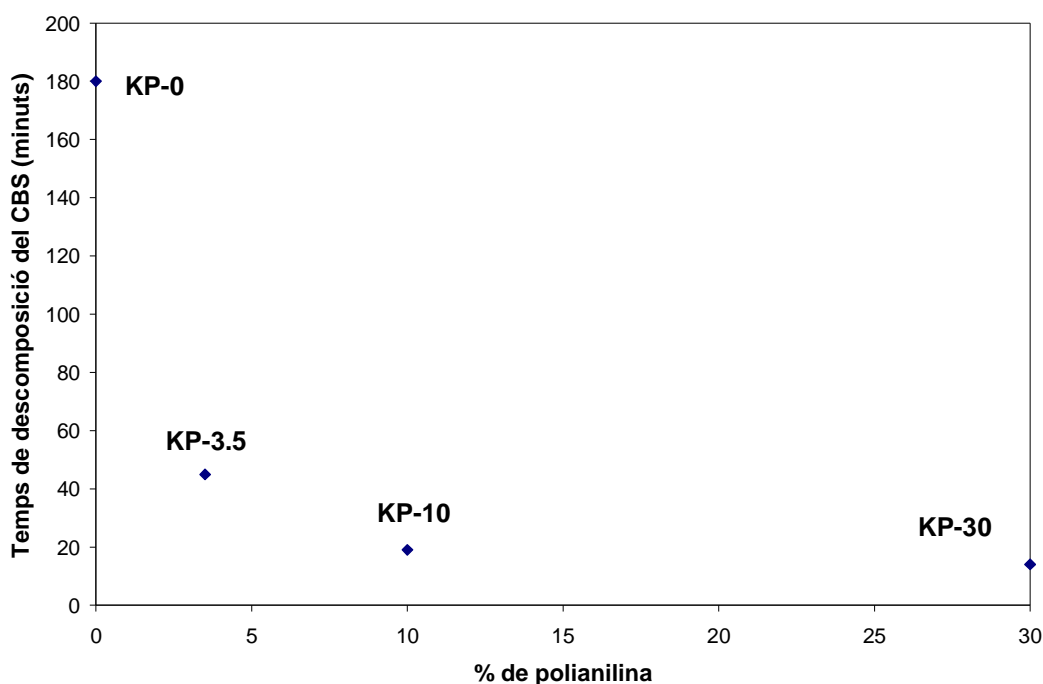
com s'observa a la figura 4.5.b, el valor d'inici de descomposició per als tres negres de carboni és inferior a l'obtingut sense càrregues.

En tots tres casos l'inici de la descomposició del CBS s'accelera degut a la menor adsorció de l'accelerant. A la figura 4.5.c es presenta el valor de  $T_{15\%}$  mesurat per TGA per a les diferents mostres de polianilina. Com es pot observar, petites quantitats de polianilina són suficients per fer més activa la superfície de la càrrega. Aquesta major activitat superficial es reflexa en la descomposició del CBS, amb l'augment de la velocitat de descomposició (figura 4.5.c).



**Figura 4.5.c**  $T_{15\%}$  per als diferents negres de carboni recoberts amb polianilina.

Si es representa el temps de descomposició per a les diferents mostres de polianilina, s'observa que la reducció del temps de descomposició és proporcional a l'activitat superficial de la càrrega (figura 4.5.d).



**Figura 4.5.d** Temps de descomposició del CBS front al % de polianilina.

A la taula 4.5.b es mostra l'activitat superficial de la polianilina desglossada en component dispersa i polar (segons resultats obtinguts per angle de contacte i segons correlació d'Owens-Wendt-Rabel-Kälble).

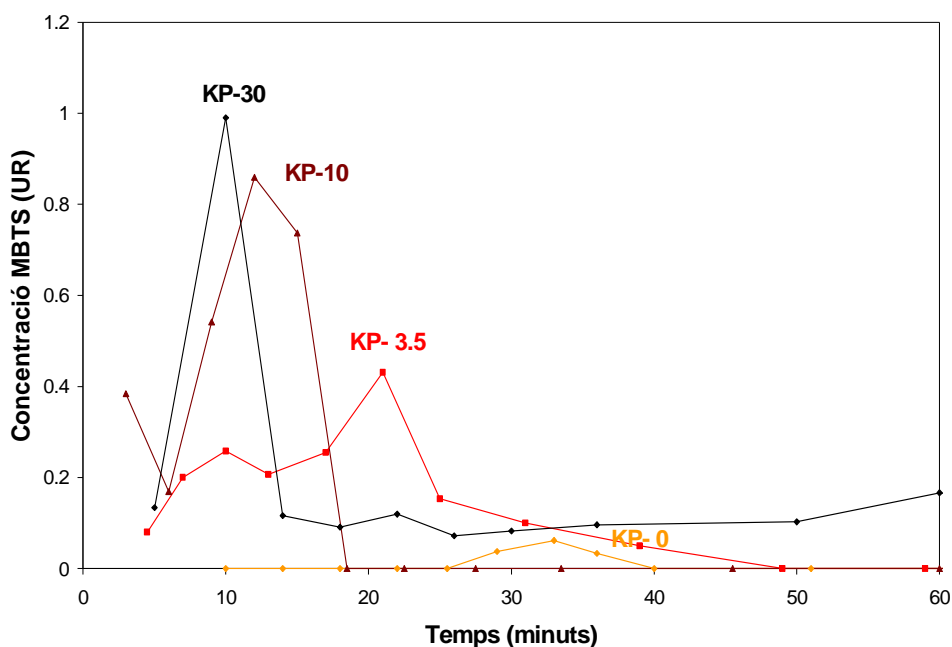
Activitat superficial	47 mN·m <sup>-1</sup>
Component dispersiva	27 mN·m <sup>-1</sup>
Component polar	20 mN·m <sup>-1</sup>

**Taula 4.5.b** Activitat superficial de la polianilina

Un augment de la quantitat de polianilina augmentarà proporcionalment l'efecte de les dues components, polar i dispersa.

Comparant amb altres negres de carboni, la component dispersa és molt inferior a la de negres de carboni com N-110 o N-774, i en canvi l'activació observada és major.

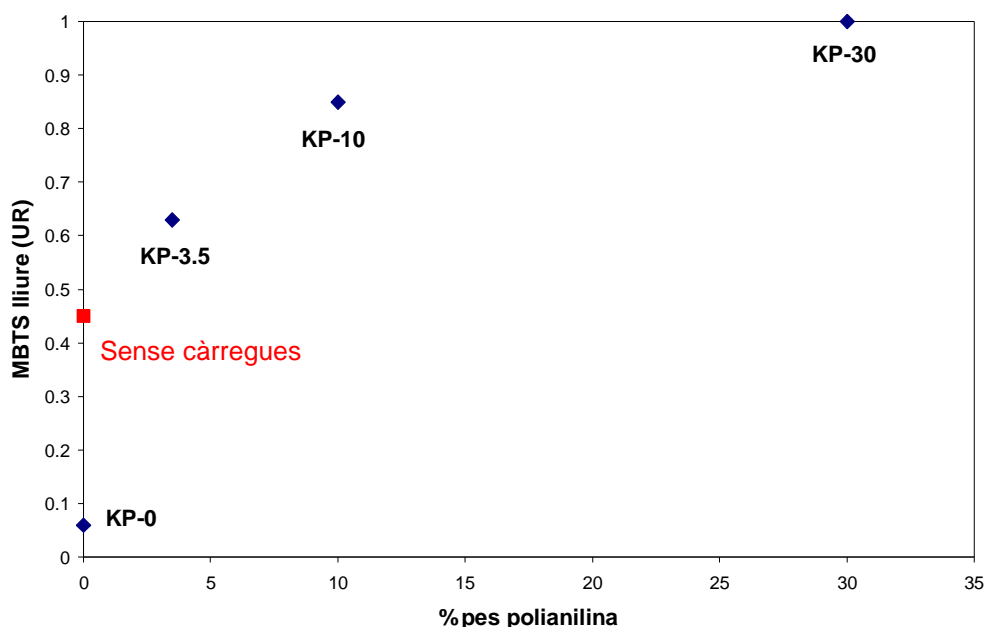
A diferència de la component dispersiva, la component polar té una magnitud considerable en la polianilina en comparació a la del negre de carboni utilitzat. Ja que aquesta és la diferència principal, es considerarà aquesta component la responsable de l'activació.



**Figura 4.5.e** Seguiment de l'MBTS per als diferents recobriments amb polianilina

Si s'estudia l'evolució de l'MBTS al llarg de la vulcanització per als diferents recobriments (figura 4.5.e), s'observa que l'MBTS es forma abans a major % de polianilina degut a que el CBS descomposa abans. Un altre efecte de la presència de polianilina a la superfície del negre de carboni és el valor superior de concentració del màxim d'MBTS a major % de polianilina.

Al representar la concentració màxima lliure d'MBTS front al % de polianilina (figura 4.5.f), s'observa un augment de la concentració amb una tendència asimptòtica.



**Figura 4.5.f** Relació de l'MBTS lliure amb el % de polianilina.

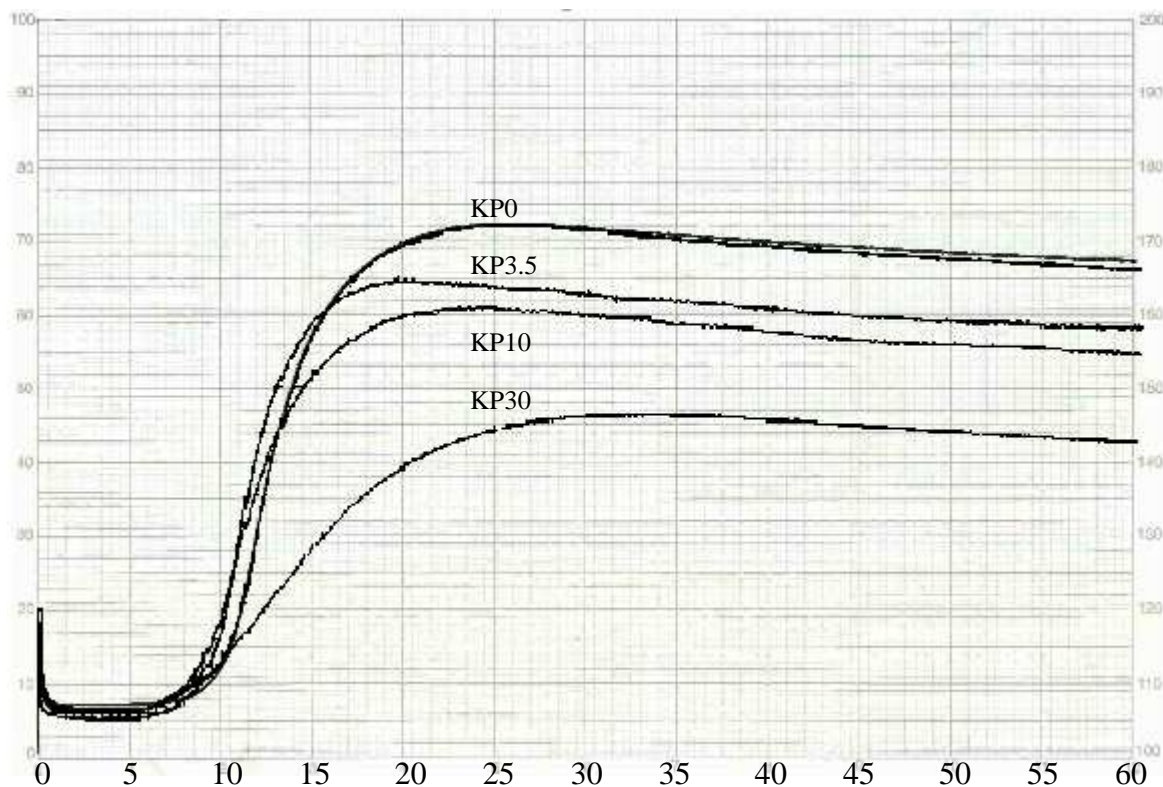
A partir del coneixement que es té de la reacció, sembla que la polianilina no hauria d'influir sobre la quantitat de MBTS format, però quina és la causa d'aquesta gradació de concentració? A continuació es plantegen dues possibles hipòtesis:

- L'adsorció de l'MBTS a menor % de polianilina, degut a la major superfície de negre de carboni descoberta.
- L'acumulació d'MBTS degut a la ràpida descomposició del CBS.

Com s'observa a la figura 4.5.f, la concentració màxima d'MBTS lliure en absència de càrregues es troba al voltant de 0.45 (unitats relatives), i per als negres de carboni amb major % de polianilina es supera amb escreix aquest valor. Per tant la primera hipòtesi no és vàlida per aquestes vulcanitzacions ja que el valor de concentració hauria de ser inferior en cas d'adsorció.

En canvi, tal i com s'ha comentat, a major % de polianilina la velocitat de descomposició del CBS és major i al trobar-se saturat el següent pas de reacció provoca una acumulació d'MBTS. Per tant la segona hipòtesi explica l'augment de concentració de l'MBTS.

Finalment, s'han realitzat aquestes mateixes vulcanitzacions però utilitzant cautxú natural. Aquest experiment permetrà comprovar el model MCV, tenint en compte les alteracions d'aquest a l'introduir càrregues.



**Figura 4.5.g** Seguiment reomètric de la vulcanització de làtex natural amb negre de carboni recobert amb diferents graus de polianilina.

Les condicions de vulcanització i mescla són les mateixes exceptuant la temperatura. En aquest cas s'ha realitzat a 145°C, però aquesta variació no afectarà a la discussió ja que s'estan comparant els diferents negres de carboni en unes mateixes condicions.

A partir de les reometries realitzades, i per tal de facilitar la lectura, es confecciona la taula 4.5.c. A primer cop d'ull, s'observa que per als diferents graus de recobriment del negre de carboni el comportament és diferent. Pel que fa al reforçament, relacionat amb el bound rubber i per tant proporcional a la superfície lliure, és menor a major recobriment de polianilina. Com pot observar-se, amb un 30% de polianilina tant el parell mínim com màxim són molt inferiors a la resta de les mostres, indicant un alt recobriment de la superfície del negre de carboni.



Pel que respecta a la cinètica del procés, l'scorch time, directament relacionat amb el temps de descomposició del CBS, presenta un temps menor a major quantitat de polianilina, a l'igual que per als estudis amb esqualè.

	KP0	KP3.5	KP10	KP30
Parell de força mínim	6.4	5.1	5.2	3.8
Parell de força màxim	71.6	64.2	60.9	46
TS2	8'49"	7'38"	7'13"	7'43"
T90	17'14"	16'06"	14'33"	22'18"

**Taula 4.5.c** Paràmetres bàsics calculats a partir de les reometries.

Tanmateix, per al KP30 l'scorch time es troba entre la mostra sense recobrir i les altres dues. En aquesta l'alt recobriment de polianilina provoca que el negre de carboni actui tant sols com a suport de la polianilina i no s'observi l'efecte de la superfície del negre de carboni.

Finalment, si ens fixem en la velocitat de curat, s'observa una velocitat similar al treballar amb 3.5% de polianilina, i lleugerament inferior al fer-ho amb un 10%. En canvi, per al negre de carboni recobert amb un 30% de polianilina, la velocitat de curat és clarament inferior. Aquesta disminució es deu a la menor superfície de negre de carboni accessible al poliisoprè. La superfície del negre de carboni adsorbeix els intermedis a la vegada que adsorbeix la cadena en la seva superfície. Aquest contacte facilita la reticulació.

En resum, ens trobem davant d'un negre de carboni recobert de polianilina on segons el grau de recobriment l'activació de la descomposició de l'accelerant es diferent degut a la polaritat del polímer que cobreix. Així mateix, el recobriment bloqueja l'accés a part de la superfície del negre de carboni reduint l'adsorció d'intermedis i l'accés del poliisoprè a la seva superfície dificultant l'activació del doble enllaç per tal que es doni la reticulació.

#### REFERÈNCIES

1. W. Hedges, Hexcel Corporation, US 5498372 (1996)
2. S. Wolff, Rubber Chem. Technol., 69, 325 (1996)