

4.6. INFLUÈNCIA DE LA MODIFICACIÓ SUPERFICIAL DE L'ACCELERANT CBS MITJANÇANT LA POLIMERITZACIÓ PER PLASMA FRED A LA VULCANITZACIÓ

4.6.1. INTRODUCCIÓ TEÒRICA

Com ja s'ha comentat el paper dels accelerants és el d'augmentar la velocitat de curat i l'eficàcia de la vulcanització, ja que l'ús únicament de sofre porta a un procés no eficient.

Amb aquest objectiu s'han desenvolupat tota una sèrie d'accelerants. Goodyear ja va descriure l'ús de carbonat de plom per activar la vulcanització amb sofre a mitjans del segle XIX. En els anys següents, es trobà un nombre important de compostos inorgànics per tal d'accelerar la reacció. Malgrat la millora, quedava molt per aconseguir les propietats desitjades. Els vulcanitzats tenien molt color, molta tendència a presentar problemes de migració i taques i una pobre resistència a l'envelliment. A més, les cadenes tenien un nombre molt elevat de modificacions de cadena com sulfurs cíclics, insaturacions conjugades i isomerització cis/trans dels dobles enllaços (veure figura 4.6.1.a) ¹.

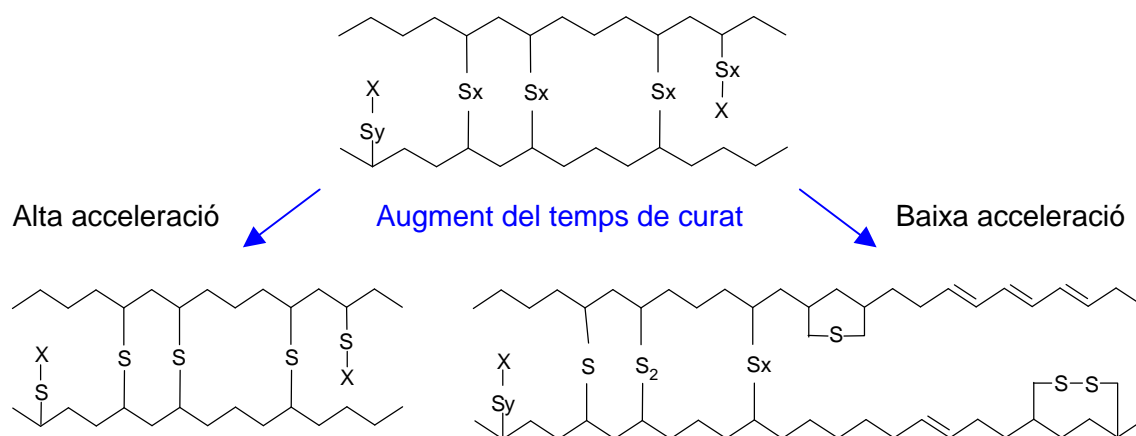


Figura 4.6.1.a Estructura de les unions i altres modificacions de les cadenes.

Un nou canvi important en l'evolució dels accelerants va tenir lloc al principi del segle XX amb l'aparició dels accelerants orgànics ² (veure figura 4.6.1.b). Aquests no sols acceleraven la reacció, sinó que permetien realitzar la vulcanització a temperatures inferiors i amb una quantitat inferior de sofre, estalviant energia i equipaments. Al evitar aquestes condicions tan dràstiques es minimitzaven els problemes de degradació tèrmica i oxidativa. L'ús d'una menor quantitat de sofre reduïa els problemes de migració com s'explica a l'apartat 4.7.1, així com la formació d'una xarxa més simple que l'anterior amb menys modificacions de cadena ³. Per aquest motiu es diu que el procés és més eficient.

Al 1906, Oenslager trobà que l'anilina i altres amines acceleraven la vulcanització, i a Alemanya, Hoffman i Gottlob van obtenir una patent per a l'ús de compostos orgànics i inorgànics bàsics amb constant d'ionització igual o superior a 10^{-8} al 1912. En conseqüència, l'anilina fou molt utilitzada malgrat la seva toxicitat. Durant aquest període es desenvoluparen també les arilguanidines. Al 1918, es començaren a utilitzar els ditiocarbamats, i a partir d'aquests es desenvoluparen els tiurams. Aquest últim grup és encara utilitzat per vulcanitzar a baixa temperatura. A alta temperatura la vulcanització és molt ràpida.

Al 1920, es descobrí que la combinació de ZnO amb àcid esteàric actuava com activador.

Els primers accelerants amb acció retardada van ser introduïts al 1925 amb el 2-mercaptobenzotiazol (MBT) i el disulfur de 2,2'-bisbenzotiazol (MBTS). Amb la introducció de les sulfenamides de benzotiazol, entre elles la 2-mercaptobenzotiazolsulfenamida (CBS) va ser possible tenir accelerants d'acció més retardada que a la vegada feien el curat més ràpid. Aquesta ha estat la última introducció important i de rellevància comercial dels accelerants ^{4,5}.

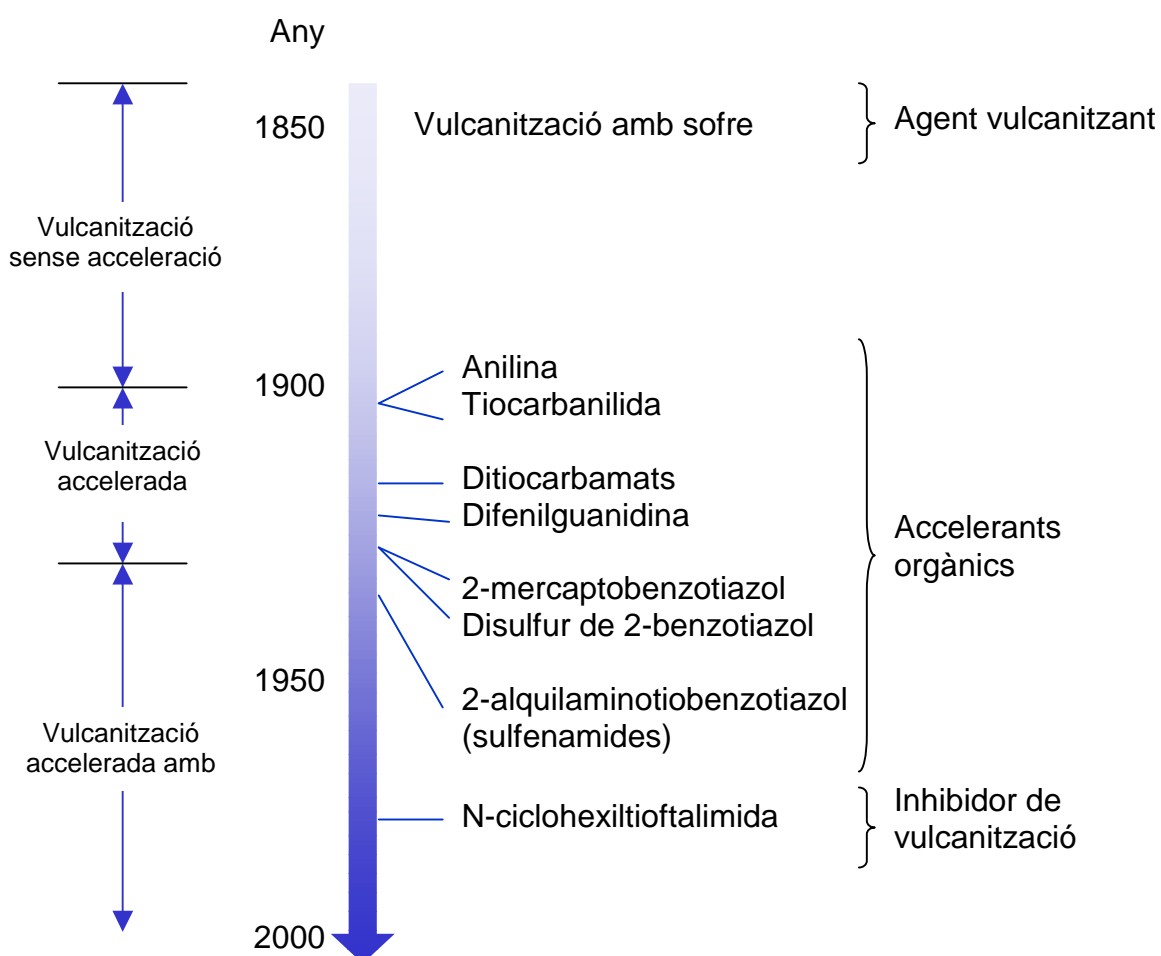


Figura 4.6.1.b Història de l'evolució dels accelerants.

Altres possibilitats que presenten els accelerants és la mescla de sistemes d'acceleració per tal d'aconseguir efectes sinèrgics que augmentin l'eficiència del procés. Aquest és el cas de la utilització conjunta del CBS i TMTD (figura 4.6.1.c).

Accelerant	Abreviatura	Estructura
Benzotiazols		
2-mercaptobenzotiazol	MBT	
2,2'-ditiobisbenzotiazol	MBTS	
N-ciclociclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida	CBS	
N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida	TBBS	
2-morfolintiobenzotiazol	MBS	
N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida	DCBS	
Ditiocarbamats		
monosulfur de tetrametiltiuram	TMTM	
disulfur de tetrametiltiuram	TMTD	
Dietilditiocarbamat de zinc	ZDEC	
Amines		
Difenilguanidina	DPG	
di-o-tolilguanidina	DOTG	

Figura 4.6.1.c Accelerants principals.

Com es pot veure en l'evolució dels accelerants, es busca la màxima eficiència i velocitat de curat, però si el seu *scorch time* no és suficient no té possibilitats d'entrar en el mercat. La causa es troba en que l'*scorch time* ha de permetre realitzar la mescla, on augmenta la temperatura per fregament, sense risc de reticulació i evitant-se així el bloqueig del *bambury* i consegüent aturada de la producció (figura 4.6.1.d).

Per tal de controlar l'*scorch time* es proposen els anomenats inhibidors. Aquests poden retardar el temps de curat a l'interactuar amb els agents de vulcanització. El d'ús més habitual, N-ciclohexiltioftalimida (PVI), ha estat molt estudiat ⁶ tot i haver aparegut noves alternatives com les hexakis(sec-alquitio)melamines ⁷. Per aplicacions més concretes, en bibliografia es descriuen altres inhibidors derivats de la fenilendiamina utilitzats en polímers insaturats vulcanitzats amb disulfur de tetrametiltiuram (TMTD) ⁸, i anhídrids d'àcid policarboxílic usats en vulcanitzacions amb sulfenamides ⁹.

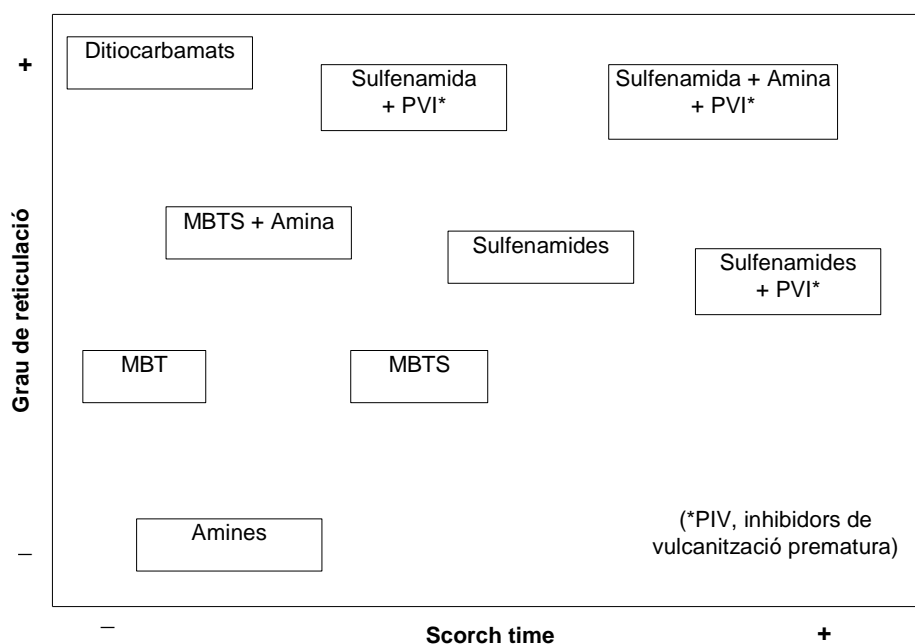


Figura 4.6.1.d Ús dels accelerants-inhibidors segons l'aplicació.

Com s'ha dit, els inhibidors poden retardar el temps de curat, però també actuen en el curat disminuint-ne la velocitat i sobre les propietats finals del cautxú ^{10,11}. Estudiant el seu mecanisme, s'observa que l'actuació altera l'evolució dels intermedis de vulcanització afectant el procés i explicant la modificació de les propietats finals ¹².

Per aquest motiu, seria molt interessant poder dissenyar un tractament per controlar l'*scorch time* sense afectar la resta d'etapes de la vulcanització.

4.6.2. PART EXPERIMENTAL

Tal com s'ha esmentat, l'activitat superficial de les càrregues té un clar efecte sobre la vulcanització. En aquesta línia, s'ha pensat en la possibilitat de modificar l'activitat superficial dels accelerants. Una manera d'aconseguir-ho podria ser el recobriment de les pólvores d'accelerant amb una pel·lícula de polímer mitjançant la tècnica de polimerització per plasma fred.

Amb aquest objectiu s'ha dut a terme la polimerització sobre l'accelerant CBS utilitzant un reactor de llit fluiditzat com el que es mostra a la figura 4.6.2.a. Per tal de comparar l'efecte del tractament amb diferents polímers, s'ha polimeritzat utilitzant tres monòmers diferents: àcid acrílic, acetilè i perfluorohexà (C_6F_{14}).

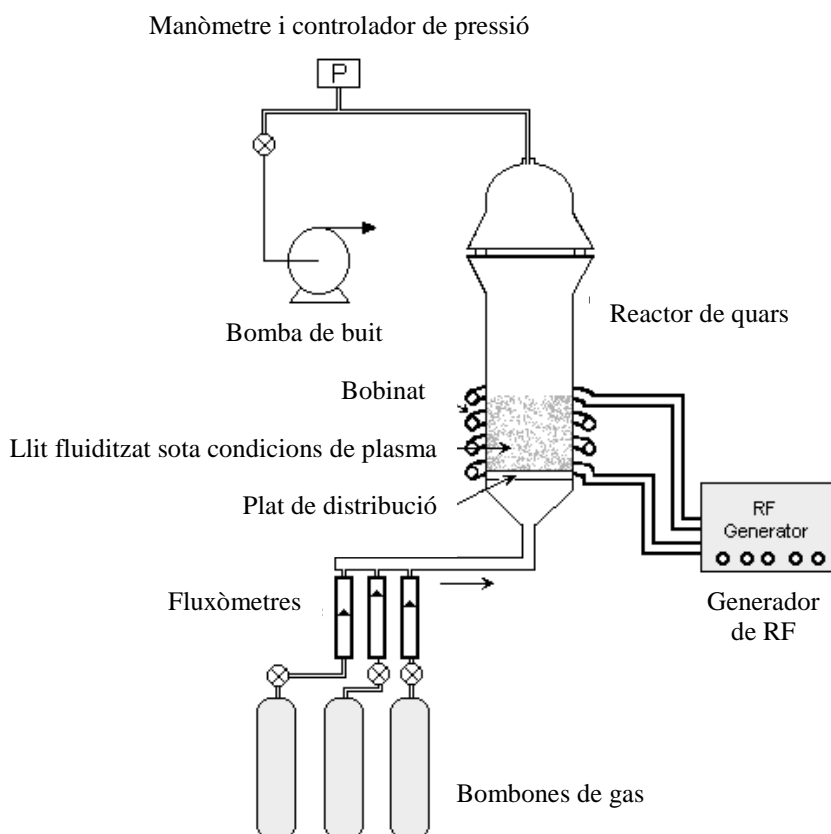


Figura 4.6.2.a Reactor de llit fluiditzat per a la polimerització per plasma fred.

El reactor utilitzat és del tipus llit fluiditzat, i a l'interior del qual es genera un estat de plasma a temperatura ambient.

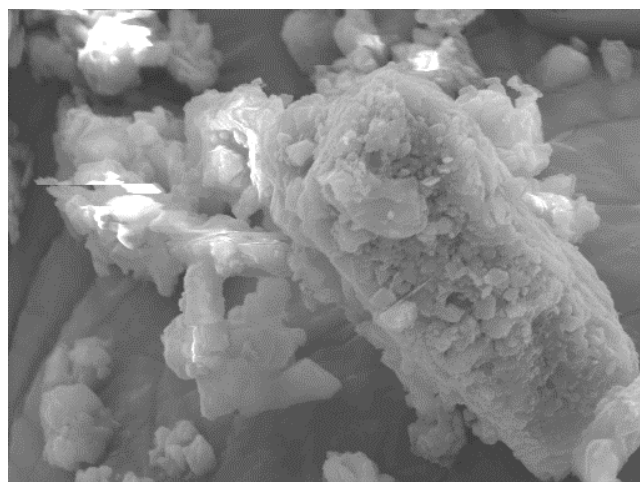
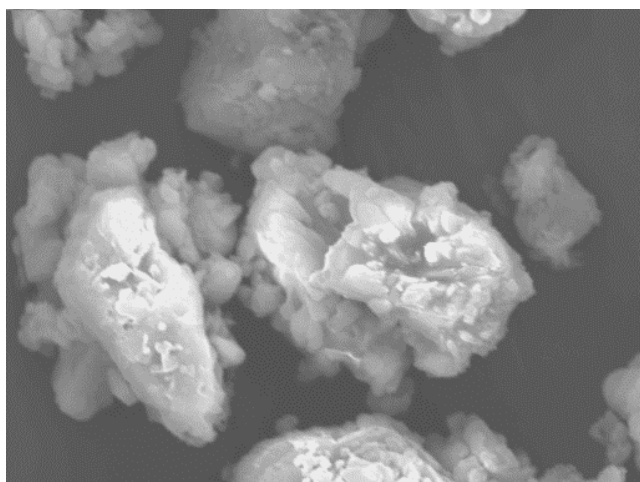
Per tal de crear el llit fluiditzat, per la part inferior del reactor s'introdueix gas portador que permet mantenir suspeses les partícules, en aquest cas l'accelerant. Mesclat en el gas portador es troba el monòmer a polimeritzar. En el mateix recipient cal crear un estat de plasma a temperatura ambient, condicions que exigeixen treballar a baixa pressió, per això es connecta una bomba de buit a la part superior del reactor. Sembla un contrasentit, però mitjançant l'ajust dels paràmetres anteriors, es produeix un flux ascendent de gas que conté monòmer i que manté suspeses les partícules, a la vegada que es treballa a baixa pressió.

Per tal de generar l'estat de plasma, és a dir la ionització i formació de radicals del monòmer introduït, cal aportar energia a l'interior del reactor i més concretament a la zona on es troben suspeses les partícules a recobrir. L'energia necessària per a la ionització del monòmer s'aporta mitjançant el pas de radiofreqüència a través d'un bobinat que envolta exteriorment la zona de polimerització del reactor.

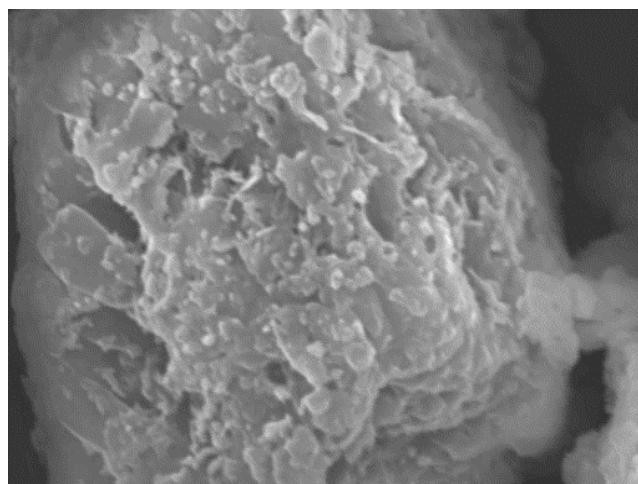
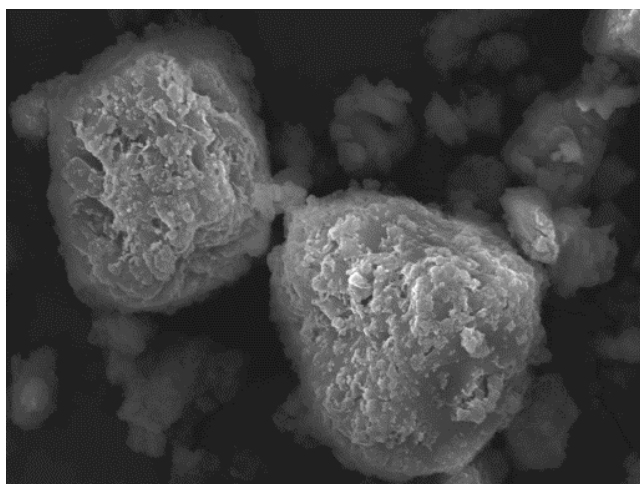
En general, els recobriments obtinguts de les pólvores tractades amb aquest tipus de reactor tenen un gruix aproximat de 20 a 50 nm. En el present estudi, i tal i com s'ha esmentat, s'han obtingut tres mostres d'accelerant CBS recobertes amb un film de polímer d'àcid acrílic (AA), poliacetilè (AC) i polímer de perfluorohexà (CFC), segons el monòmer utilitzat.

4.6.2.1. ASPECTE SUPERFICIAL DEL CBS MODIFICAT

En la figura 4.6.2.1.a es compara l'aspecte superficial del CBS tractat amb àcid acrílic (CBS-AA) i amb acetilè (CBS-AC).



Pols de CBS sense recobrir (2000x i 5000x).



CBS recobert amb polímer d'àcid acrílic (CBS-AA) (2000x i 5000x).

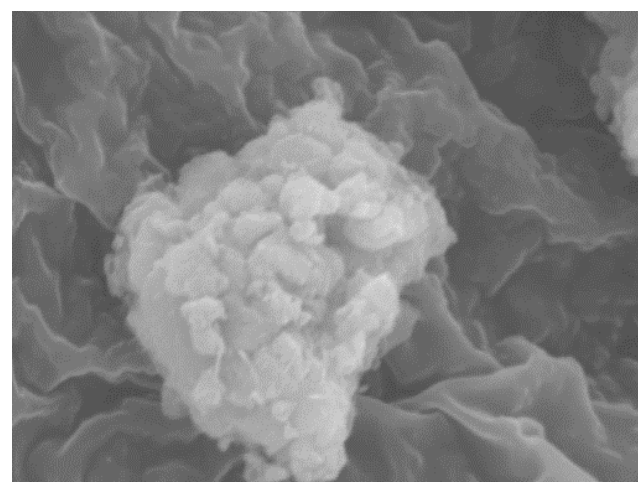
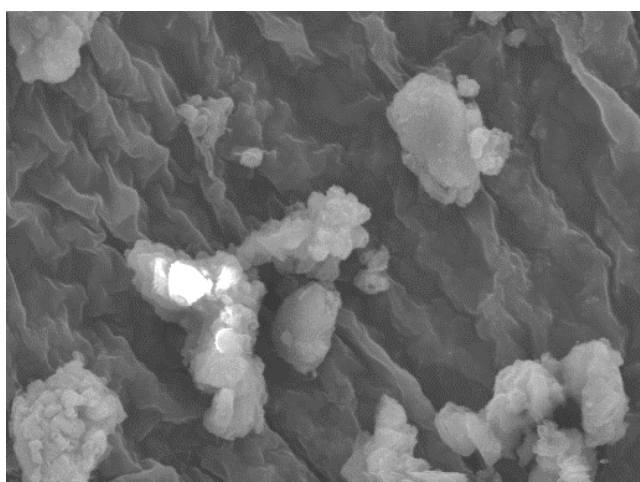


Figura 4.6.2.1.a CBS recobert amb polímer d'acetilè (CBS-AC) (2000x i 5000x).

El primer que es destaca és que les mostres tractades tenen un aspecte superficial diferent al del CBS sense tractar. Així, la mostra CBS-AA (figura 4.6.2.1.a) presenta un vel que cobreix la superfície fent els perfils més borrosos. Pel que fa al contorn de les partícules, en les de CBS-AA s'evidencia en ambdós casos un contorn i embolcall de la partícula difús. Aquests resultats també es poden aplicar al CBS-AC.

4.6.2.2. INFLUÈNCIA SOBRE L'ACTIVITAT SUPERFICIAL DEL CBS

Una pregunta que sorgeix de l'anàlisi per microscopia electrònica és si la modificació observada ha afectat a l'activitat superficial de la partícula. Per això es decideix realitzar una mesura de la superfície específica segons el mètode BET, tant pel CBS com pel CBS-AA (taula 4.6.2.2.a).

	CBS	CBS-AA
Àrea superficial BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.8412	1.1235
Àrea dels microporus ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.3570	0.1751
Àrea superficial exterior ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.4843	0.9484

Taula 4.6.2.2.a Comparació dels paràmetres superficials estudiats per BET per al CBS i CBS-AA.

Si s'observa l'àrea superficial, el tractament produeix un augment de la superfície a l'embolcallar l'accelerant. Això es pot explicar, basant-ho en l'observat al microscopi electrònic (figura 4.6.2.1.a), per un augment de la superfície específica degut a les ondulacions del film de polímer que l'envolta.

L'àrea superficial es pot dividir en interior i exterior. L'augment d'aquesta última és la responsable de l'augment d'àrea superficial observat en la mostra CBS-AA (taula 4.6.2.2.a), valor que gairebé és duplica.

Mentre que l'àrea superficial exterior augmenta, l'àrea corresponent als microporus disminueix fins a un valor inferior a la meitat de la corresponent al CBS sense tractar. Per tant el tractament dificulta l'accés del nitrogen (gas utilitzat per al càlcul de la superfície) als microporus de l'accelerant, confirmant d'aquesta manera el poder cobridor del film polimèric.

4.6.2.3. ESTABILITAT DEL CBS AL TRACTAMENT DE POLIMERITZACIÓ PER PLASMA FRED

Tal i com es coneix, l'estabilitat del CBS està influenciada per diversos factors, com la presència de MBT, dobles enllaços, temperatura, entre altres. Es planteja doncs quina és la capacitat d'aquest tractament en la degradació de l'accelerant. Per tal d'aclarir-ho, s'analitzen per HPLC les tres mostres d'accelerant tractat; CBS-AA, CBS-AC i CBS-CFC; per tal de separar els possibles productes generats de la descomposició del CBS i poder quantificar aquesta degradació.

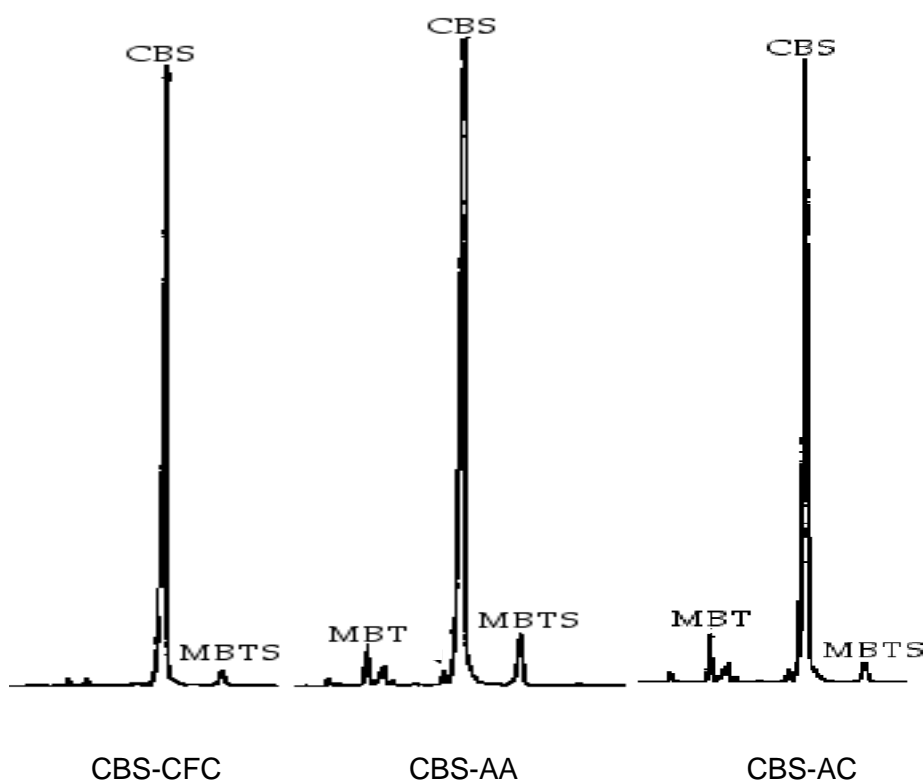


Figura 4.6.2.3.a Anàlisi per HPLC dels diferents CBS tractats.
Mescla acetonitril-aigua 90:10. Columna C-18 Ultrabase.

Tal i com pot observar-se a la figura 4.6.2.3.a, el tractament ha ocasionat principalment la formació de petites quantitats de MBT i MBTS. L'MBT es troba en el marge entre 0.7% per al tractament amb CFC i 4% per al d'acetilè; i l'MBTS en el marge entre 3% per al tractament amb CFC i 5% per al d'àcid acrílic.

4.6.2.4. INFLUÈNCIA DE LA MODIFICACIÓ DE L'ACTIVITAT SUPERFICIAL DEL CBS A LA VULCANITZACIÓ

Arribat aquest punt, i coneixent l'efecte del tractament en la formació de la pel·lícula de polímer i l'efecte sobre la naturalesa de l'accelerant, es vol conèixer i estudiar l'efecte produït pel tractament sobre l'accelerant a l'actuar en la vulcanització.

Amb aquest objectiu, es realitzen vulcanitzacions amb la mescla estàndard descrita a la taula 4.6.2.4.a Les quantitats utilitzades de cada ingredient en la mescla model simulen les proporcions en formulacions reals. La vulcanització s'ha dut a terme en les condicions habituals en aquest treball, a 140°C i atmosfera inert de nitrogen.

Producte	Quantitat / phr
Esqualè	100
Òxid de zinc	5
Àcid esteàric	2
Sofre	2
CBS	1.2

Taula 4.6.2.4.a Composició de la mescla de referència.

En primer lloc, es realitza el seguiment de l'accelerant per HPLC per tal d'observar si el tractament té algun efecte sobre el procés de descomposició del CBS. Com s'evidencia a la figura 4.6.2.4.a aquest efecte resulta ser molt important per alguns dels tractaments realitzats.

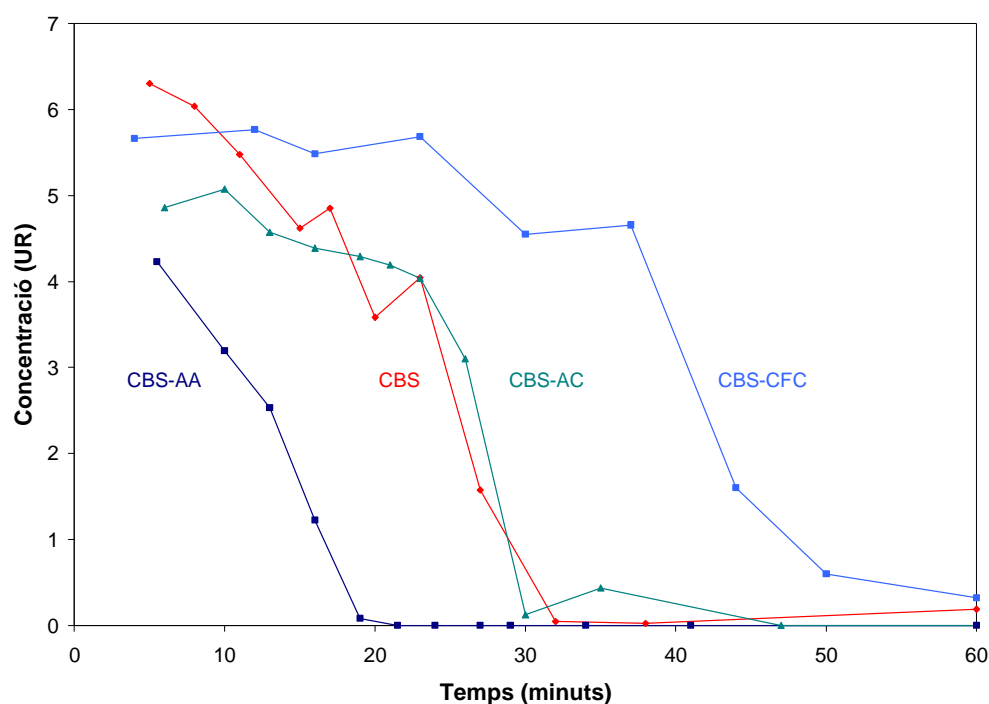


Figura 4.6.2.4.a Descomposició del CBS en funció del temps per als diferents tractaments.

És evident una modificació important en el temps d'inici de la reacció de l'accelerant. El CBS tractat amb àcid acrílic (CBS-AA) reacciona molt més ràpidament que el CBS sense modificar (15 minuts front a 25). Tanmateix el CBS tractat amb un monòmer més apolar com el perfluorohexà (CBS-CFC) reacciona 15 minuts més tard que el sense tractar.

Si s'estudia el temps en el qual tot l'accelerant ha reaccionat, els resultats presenten la mateixa tendència.

En segon lloc, per tal de confirmar l'efecte observat es segueix l'evolució del 2-mercaptobenzotiazol (MBT), que és el producte final de la reacció del CBS (figura 4.6.2.4.b).

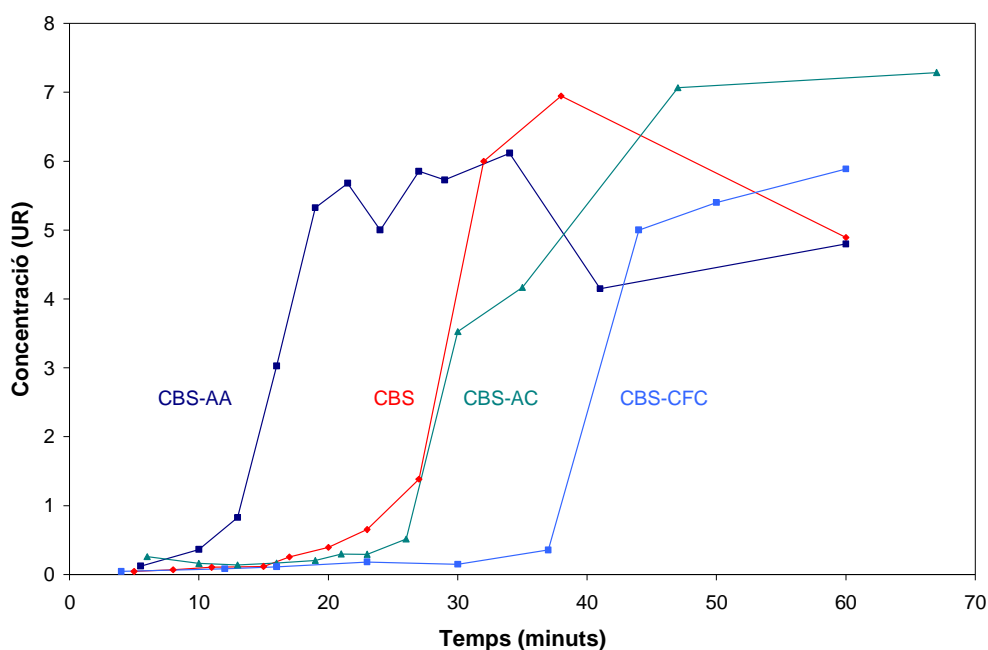


Figura 4.6.2.4.b Seguiment de MBT en funció del temps per als diferents tractaments

Segons la figura 4.6.2.4.b, l'evolució de l'MBT per a les vulcanitzacions realitzades amb diferents tractaments del CBS, presenta importants canvis. El nivell de concentració final d'MBT assolit és similar en tots els casos, però el temps d'inici de formació d'aquest compost és molt diferent. Aquest inicia el seu augment tres vegades més ràpid al vulcanitzar amb CBS-AA que al fer-ho amb CBS-CFC, confirmant el canvi de reactivitat de l'accelerant a l'estar modificat superficialment.

Així doncs, el fet de poder modificar l'inici de la descomposició de l'accelerant segons el monòmer utilitzat pren molta importància. D'una banda al poder retardar l'*scorch time* aquest tractament podria presentar-se com un possible substitut als inhibidors, l'efecte dels quals s'ha explicat a la part teòrica d'aquest capítol. D'altra banda, la reducció del temps de descomposició podria aplicar-se a la reducció controlada de l'*scorch time* per tal d'estalviar temps i energia.

Però, quins són els motius d'aquesta modificació? Per què no es dona sempre un efecte en el mateix sentit?

En primer lloc, es pensa en l'efecte de l'MBT i MBTS format durant la polimerització del film superficial. L'MBT present en la dissolució inicialment podria ser suficient per a l'inici de la descomposició en massa del CBS. L'MBTS es tracta en aquest cas d'un intermedi generat a partir del CBS, però és també un accelerant com a tal, que podria actuar conjuntament amb el CBS, i l'efecte observat podria correspondre a les interaccions entre el parell d'accelerants.

Accelerant	MBT	MBTS	Temps descomposició CBS (minuts)
CBS-AA	2%	5%	18
CBS-AC	4%	3.5%	30
CBS	0%	0%	32
CBS-CFC	0.7%	3%	50

Taula 4.6.2.4.b Efecte del tractament sobre l'accelerant i sobre la descomposició.

Agrupant les dades de concentració d'MBT i MBTS obtingudes a partir dels cromatogrames de la figura 4.6.2.3.a, i fent correspondre aquestes concentracions amb el temps de descomposició del CBS, s'obté la taula 4.6.2.4.b. En aquesta taula s'observa que a l'augmentar la quantitat de MBTS produït en el procés de polimerització el temps d'inici de la descomposició és menor. Com s'ha comentat anteriorment l'MBTS és un accelerant, i a priori podria pensar-se que aquesta és la causa de l'acceleració. Malgrat aquest argument, el retard observat en el tractament amb CFC descarta aquesta causa i qualsevol relacionada amb l'MBTS.

Pel que respecta a l'efecte de l'MBT, la situació de la discussió és similar a la realitzada per a l'MBTS. MBT format durant la polimerització del film pot actuar com iniciador de la descomposició en massa del CBS. Com s'indica en la taula 4.6.2.4.b, el tractament amb quantitat d'MBT formada més gran és el tractament que no presenta cap diferència notable amb el CBS sense tractar. Per tant, difícilment l'MBT pot ser la causa de la variació de l'activitat del CBS.

Havent-se descartat aquestes dues possibilitats i quedant la resta de components inalterables, sembla que l'única possible causa es troba en l'efecte produït per la pel·lícula de polímer durant la mescla i vulcanització.

A continuació s'analitza el possible efecte de cadascun dels films de polímer. La pel·lícula de CFC sembla actuar com a barrera entre el CBS i la resta de la mescla, com si d'una càpsula es tractés. Per tant, el primer pas que ha de realitzar el CBS és la difusió a través de l'embolcall per tal d'arribar al sí de la dissolució. Una vegada es troba envoltat pel diè, en aquest cas esqualè, s'inicia el procés habitual de descomposició. A partir d'aquest punt, té la possibilitat d'activar-se la descomposició mitjançant la interacció amb els enllaços π de l'esqualè que fins llavors s'havien trobat inaccessibles al CBS.

Aquest mateix efecte hauria de donar-se en la resta de tractaments donat que també s'ha realitzat un recobriment polimèric. Tanmateix l'efecte és diferent, com en el cas de l'àcid acrílic, o indiferent pel tractament amb acetilè.

Pel que fa a l'àcid acrílic, la causa de l'acceleració no es coneix, però podria trobar-se en l'activació produïda per protons alliberats pels grups carboxílics, que pot contenir el film d'àcid acrílic. Els protons activen la descomposició del CBS, tal i com s'ha observat a l'estudi de les sílices on l'efecte del pH superficial influenciava la descomposició ¹³. Respecte l'existència d'aquests grups carboxílics, s'ha demostrat que els grups $-\text{COOH}$ de la molècula d'àcid acrílic es conserven després de la polimerització per plasma fred si la polimerització es realitza en condicions suaus ¹⁴. Així doncs, aquests protons serien proporcionats pel film d'àcid acrílic.

El film de poliacetilè, en canvi, no conté grups àcids, i no es produirà l'activació del CBS com en el cas del poliacrilat. Malgrat tot, a l'igual que el tractament inert amb CFC, s'hauria de donar un retard, però possiblement degut a la diferent qualitat del film i a l'acceleració de l'MBTS aquest retard no s'observa.

Segons la discussió realitzada sobre l'efecte encapsulador del recobriment, i concretament amb els resultats obtinguts pel tractament amb CFC, es troba una important diferència amb l'efecte dels inhibidors descrits a la corresponent part teòrica d'aquest capítol. Mentre que els inhibidors actuen reaccionant químicament amb l'accelerant per tal d'atrapar els primers agents actius formats, el tractament recobrint l'accelerant amb polímer actua com a barrera física.

Els inhibidors a la vegada que allarguen l'*scorch time*, també afecten a la velocitat de curat i al grau de reticulació final. Però quin efecte té el tractament realitzat al CBS en els passos posteriors de vulcanització?

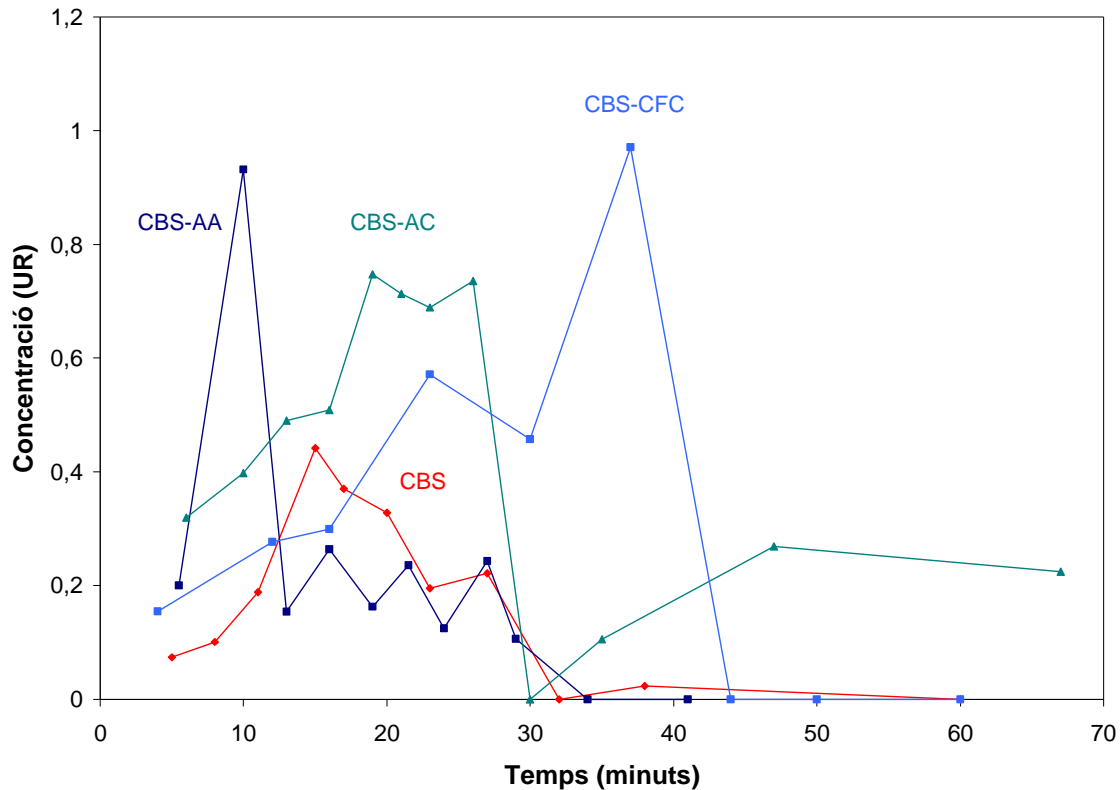


Figura 4.6.2.4.c Seguiment de l'intermedi MBTS en funció del temps per als diferents tractaments.

Com es pot observar en el seguiment de l'intermedi MBTS (figura 4.6.2.4.c), existeix tant una diferència de concentració d'intermedi MBTS entre les mostres tractades i el CBS sense tractar com un desplaçament en el temps del màxim d'intermedi MBTS. Pel que fa al desplaçament del màxim queda clar l'efecte de variació de l'activitat de l'accelerant al variar el seu contacte amb la dissolució.

Pel que fa a la diferència de concentració dels màxims d'intermedi MBTS en mostres tractades i sense tractar, sembla una conseqüència de la restricció física del film de polímer sobre l'intermedi MBTS format a l'interior de la càpsula. Els valors de concentració més elevats mesurats corresponen als tractaments amb àcid acrílic i CFC, que com s'ha comentat corresponen als tractaments amb un recobriment més uniforme. Situat entre els dos

tractaments anteriors i la mostra de CBS sense tractar es troba el CBS-AC, que com s'ha comentat sembla resultar porós.

Segons aquesta hipòtesi la formació de l'MBTS es dona a l'interior de la càpsula, i aquest s'acumula al no poder reaccionar amb el sofre per formar agents sulfurants actius i seguir els passos de reticulació habituals momentàniament. Un efecte similar s'ha observat també al utilitzar sílices, l'MBTS s'acumula al no poder reaccionar amb la cadena ja que existeix algun tipus de restricció ¹³.

Un cop formats els agents sulfurants actius a partir de l'MBTS, s'inicia el procés de curat, caracteritzat per la introducció del sofre a la cadena per formar reticulacions entre molècules d'esqualè.

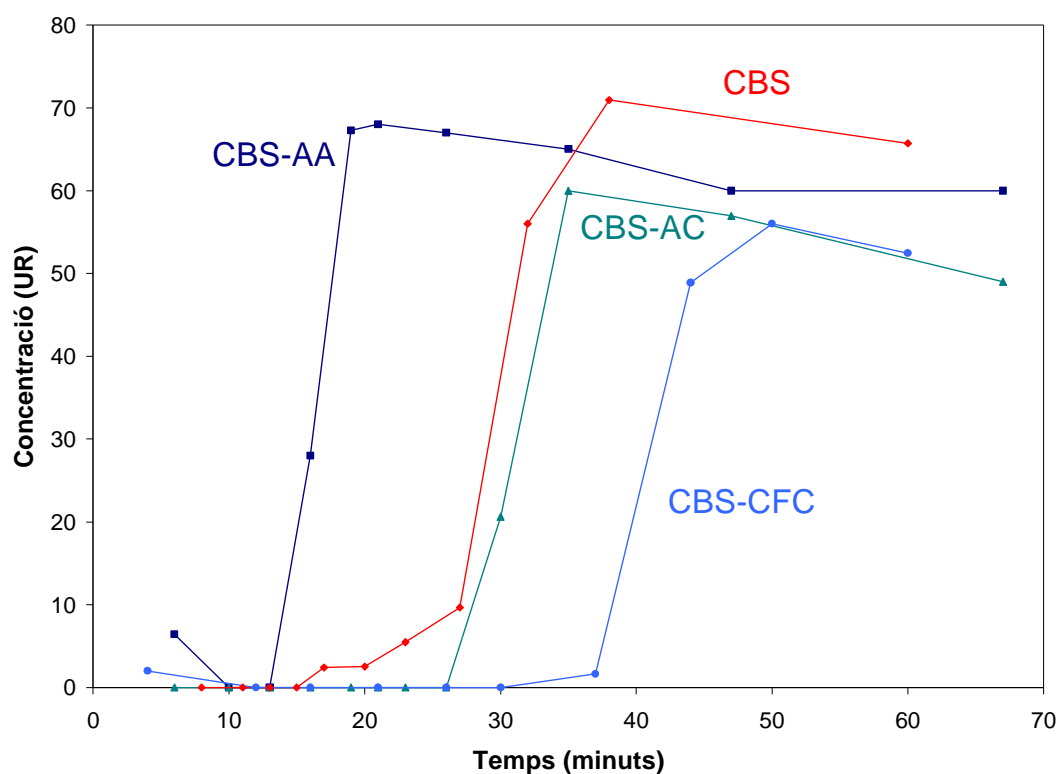


Figura 4.6.2.4.d Seguiment de l'esqualè reticulat al llarg de la vulcanització per a diferents tractaments de l'accelerant CBS

Per a l'estudi de les reticulacions per pont de sofre entre cadenes s'utilitzarà l'HPSEC per tal de seguir la seva formació i poder comparar entre tractaments.

Si ens centrem en l'*scorch time*, s'observa una variació molt gran del temps d'inici de la reticulació. Tal i com es compara a la taula 4.6.2.4.c, el temps d'inici de la reticulació es troba directament relacionada amb el temps de descomposició de l'accelerant. Per tant la causa de la modificació d'aquest paràmetre, *scorch time*, es deguda a la modificació de la descomposició del CBS produïda pel tractament superficial del CBS. Per tant, ens trobem davant d'un tractament capaç de modificar el temps d'inici de la reticulació segons el monòmer utilitzat en el tractament.

Accelerant	Temps descomposició CBS (minuts)	<i>Scorch time</i> (minuts)
CBS-AA	19	13
CBS	32	20
CBS-AC	30	25
CBS-CFC	50	37

Taula 4.6.2.4.c Comparació del temps de descomposició de l'accelerant (CBS) amb l'*scorch time* del procés.

Un vegada s'ha iniciat la reticulació entre molècules d'esqualè, la velocitat de formació d'aquestes unions pot veure's afectada per les modificacions produïdes, a l'igual que l'etapa d'inducció de la reticulació. A partir dels resultats obtinguts, es mesura el pendent de la corba, que correspon a la velocitat de reticulació, dades que es presenten a la taula 4.6.2.4.d. Segons aquests resultats, la velocitat de reticulació en tots els casos és molt similar, sobretot per als tres d'*scorch time* superior. Malgrat la semblança de velocitat de reticulació amb la resta, el tractament amb àcid acrílic sembla accelerar la reticulació. La causa, pot estar relacionada tant amb l'activació dels protons de l'àcid acrílic, com amb l'acumulació d'MBTS; sent necessària per a la discussió d'aquests resultats més informació sobre l'efecte d'aquestes paràmetres en el procés de vulcanització.

Accelerant	Velocitat de curat (UR)
CBS-AA	11
CBS	8
CBS-AC	7.5
CBS-CFC	7.2

Taula 4.6.2.4.d Velocitat de curat per als diferents tractaments de l'accelerant (CBS).

Dins de l'estudi de la reticulació mitjançant el model MCV amb esqualè, resta analitzar el grau de reticulació obtingut en funció del tractament. Per a tots els tractaments el grau de reticulació és molt similar. Per tant, el tractament realitzat sobre el CBS té un important efecte sobre l'*scorch time*, però la influència en la velocitat de curat i grau de reticulació resulta insignificant. Al no influenciar el tractament sobre aquests darrers paràmetres, les propietats finals del vulcanitzat no es veuran afectades pel tractament.

4.6.2.5 COMPROVACIÓ REOMÈTRICA DEL MODEL

Finalment, cal comprovar el model realitzant el seguiment reomètric de les vulcanitzacions anteriors utilitzant làtex natural en lloc d'esqualè. Per tant, la mescla estàndard utilitzada és la de la taula 4.6.2.4.a substituint l'esqualè per làtex natural.

Com s'observa a la figura 4.6.2.5.a, l'evolució de la reticulació es paral·lela a l'obtinguda a l'utilitzar esqualè. L'efecte de modificació de l'*scorch time* es dona en el mateix sentit, mantenint-se tant la velocitat de curat com el grau de reticulació. Pel que fa a la mostra amb CBS-CFC, no es presenta a la figura ja que en aquest marge de temps encara es troba en l'etapa d'*scorch time*. Per tant, s'ha comprovat la validesa del model molecular.

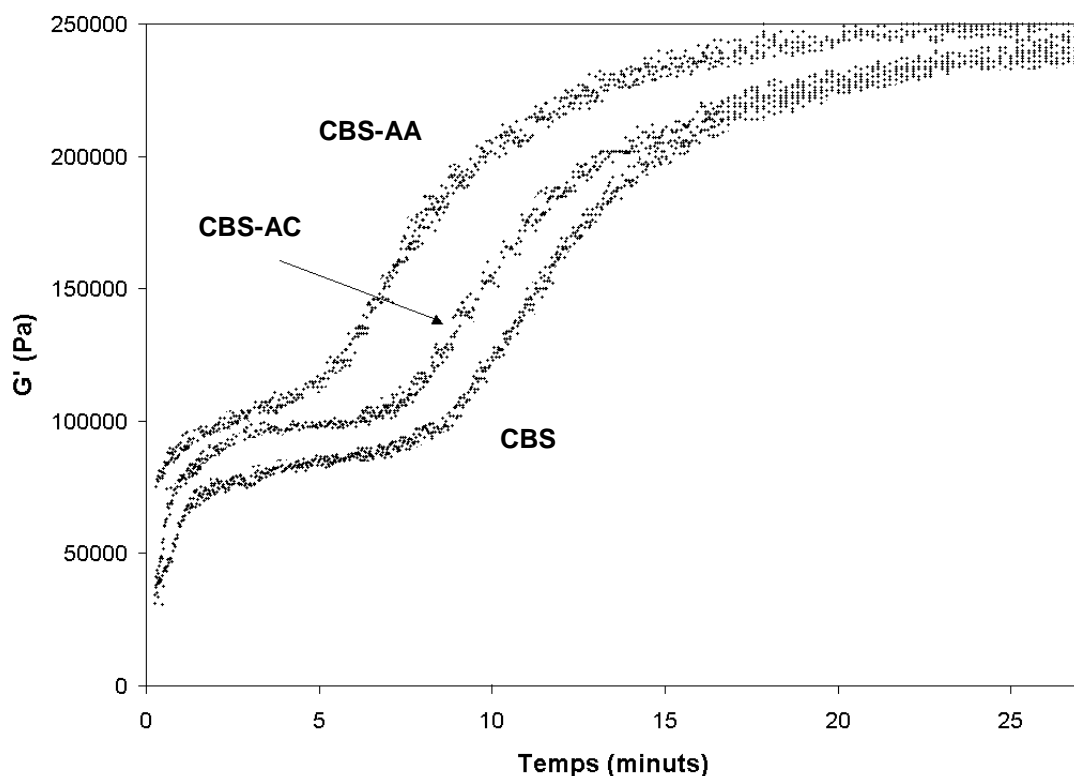


Figura 4.6.2.5.a Corbes reomètriques de vulcanitzacions amb làtex natural per als diferents tractaments de l'accelerant CBS.

4.6.2.6. INFLUÈNCIA DE LA MODIFICACIÓ DE L'ACTIVITAT SUPERFICIAL DEL CBS A LA SINÈRGIA CBS-TMTD

La mescla de CBS amb TMTD produeix una sinèrgia que augmenta de forma molt important l'eficiència de la vulcanització, però l'*scorch time* és molt curt i redueix molt el seu àmbit d'aplicació.

Per tal de conèixer quin efecte produeix aquest tractament a la sinèrgia del parell d'accelerants CBS i TMTD, s'ha realitzat un experiment amb la següent mescla amb CBS tractat i sense tractar (taula 4.6.2.6.a).

Producte	Quantitat / phr
Esqualè	100
Òxid de zinc	5
Àcid esteàric	2
Sofre	2
CBS	1.2
TMTD	0.6

Taula 4.6.2.6.a Composició de la mescla de referència

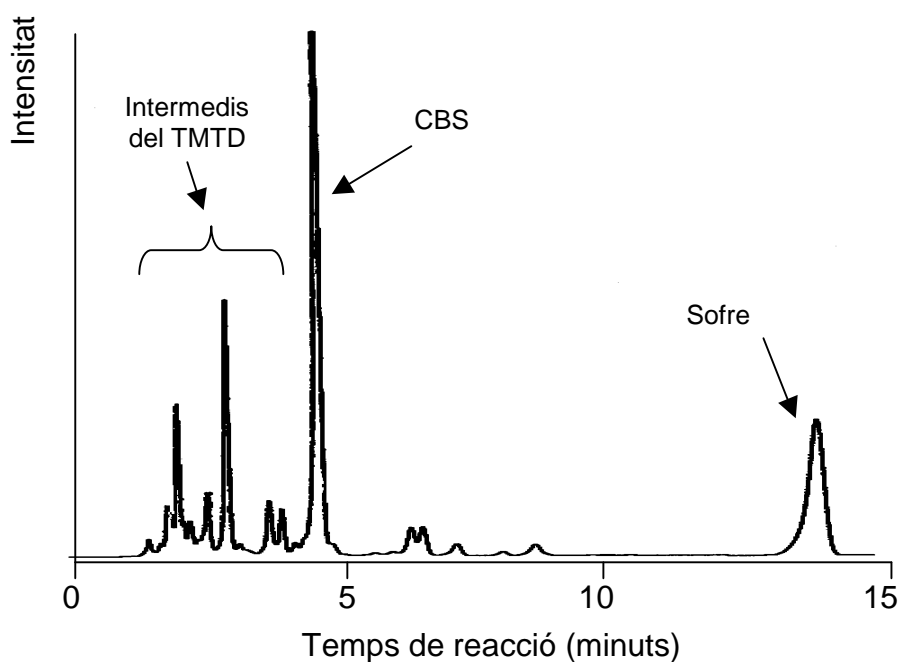


Figura 4.6.2.6.a Cromatograma de la mescla als 15 minuts de reacció.
Mescla acetonitril-aigua 90:10. Columna C-18 Ultrabase.

Com pot comprovar-se al cromatograma de la figura 4.6.2.6.a, després de 15 minuts de vulcanització existeix una quantitat molt important de CBS sense reaccionar. Si comparem al llarg del procés l'evolució del CBS amb i sense tractament s'evidencia un comportament completament diferent (figura 4.6.2.6.b). En aquest cas queda força clara la protecció de l'embolcall de polímer de CFC sobre l'augment de reactivitat del CBS induïda pel TMTD.

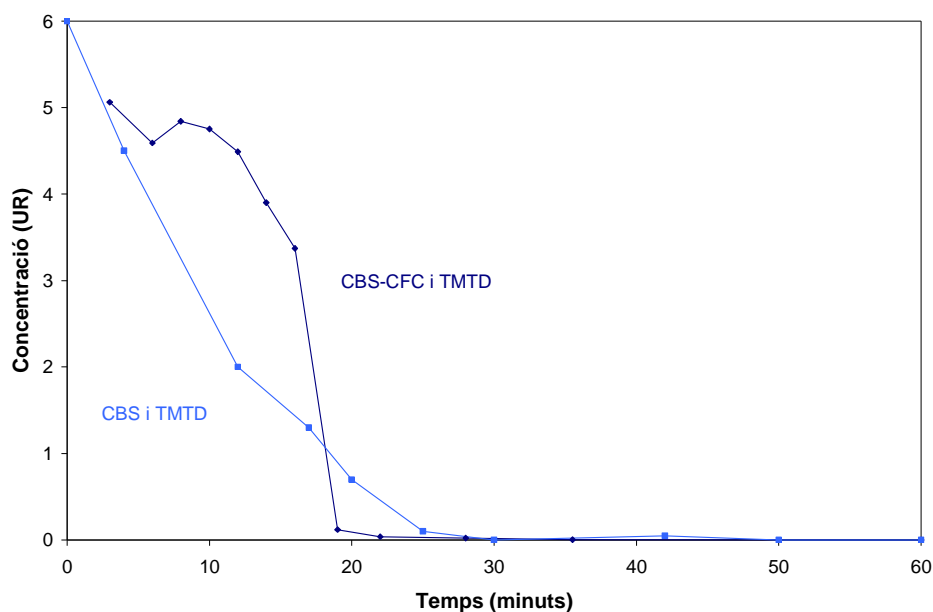


Figura 4.6.2.6.b Descomposició del CBS en funció del temps per al CBS sense tractar i CBS-CFC.

En resum, i concloent aquest capítol, la modificació superficial del CBS per polimerització de plasma fred modifica la reactivitat del CBS portant a la modificació de l'*scorch time*. Per tant, sembla possible controlar l'*scorch time* de l'accelerant escollint el monòmer que es polimeritza a la superfície de les partícules. És de remarcar que el nivell d'entrecruament i velocitat de curat obtingut per a les tres mostres de CBS és molt similar.

Els mecanismes dels efectes presentats en aquest treball encara no es coneixen prou bé i cal aprofundir-hi més. Però fins al moment sembla que el film de CFC retarda l'inici de la descomposició donat que les partícules de CBS han de difondre prèviament a través del film de polímer abans d'entrar en contacte amb la mescla, pas que s'ha de donar també per al CBS-AA. El perquè de l'acceleració d'aquest tractament en la descomposició del CBS no es coneix, malgrat tot, se sap que el primer pas de la descomposició del CBS es veu afavorit per la interacció amb els electrons π dels dobles enllaços del polímer. És plausible que aquesta reacció s'acceleri en presència de protons, com els cedits pel film d'àcid acrílic polimeritzat per plasma en condicions suaus ¹⁵. Finalment, el film d'acetilè no retarda la reacció, i tot i no contenir grups àcids, el comportament diferent pot ser degut a la porositat del film, que no retarda la difusió al no actuar com a barrera com en el cas del CFC.

REFERÈNCIES

1. J. Royo, "Manual de Tecnología del Caucho", Ed. Reclamo Técnico SA, Barcelona (1989)
2. J.O. Harris, C.D. Jr. Trivette, Vulcanization of Elastomers, Capítol 5, Reinhold Publishing Corporation, New York (1964)
3. S.M. Cadwell, J.W. Temple, Chemistry and Technology of Rubber, Capítol 8, Reinhold Publishing Corporation, New York (1937)
4. S. Rodriguez, C. Masalles, N. Agulló, S. Borros, L. Comellas, F. Broto, Kautsch. Gummi Kunstst, 52, 438-445 (1999)
5. N. Agulló, Tesi doctoral, Universitat Ramon Llull, Laboratori de Materials (1998)
6. A.Y. Coran, Science & Technology of Rubber, Capítol 11, Editat per J.E. Mark i E. Burak (1994)
7. A.B. Sullivan, E. Morita, Rubber World, 195, 21 (1986)
8. M. Yasumoto, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 63090547 A2 (1988)
9. T. Yamaguchi, A., Okamoto, Jpn. Kokai Tokkyo Koho, JP 61155434 A2 (1986)
10. P.R. Das, R.N. Datta and D.K. Basa, Rubber Chemistry & Technology, 61, 760 (1988)
11. W. Schwarze, S. Wolff, H. Lambert, Ger. Offen., DE 3610811 A1 (1987)
12. R.N. Sur, S. Chakraborty, Natl. Conf. Adv. Polym. Technology, 181 (1995)
13. E. Vidal-Escales, Master Thesis, Universitat Ramon Llull (Barcelona), non-published data (2001)
14. W.J. van Ooij, "Rubber-to-brass bonding", Rubber Handbook, in press (2000)
15. M.S. Aditya Chityala, Tesis, University of Cincinnati, Department of Materials Science and Engineering (1999)