

ENERGIE DE SURFACE ET PROPRIETES ACIDO-BASIQUES DE SURFACE DES OXYDES DE ZINC ET DE MAGNESIUM

J. KUCZYNSKI et E. PAPIER*

Centre de Recherches sur la Physico-Chimie des Surfaces Solides CNRS, 24, avenue du Président
 Kennedy, 68200 Mulhouse, France

(Reçu le 6 septembre 1990)

Résumé—Les propriétés de surface d'oxydes de zinc et de magnésium, qui entrent habituellement dans la fabrication des vulcanisats, ont été déterminées par chromatographie gazeuse inverse (IGC) entre 40 et 160°. La composante dispersive (γ_s^D) de l'énergie de surface varie linéairement avec la température. On trouve, à température ambiante, 95 et 83 mJ/m² pour respectivement MgO et ZnO. Les propriétés acido-basiques de surface ont été appréciées par IGC et varient dans l'intervalle de température considéré.

INTRODUCTION

L'oxyde de zinc et l'oxyde de magnésium peuvent être utilisés comme charges dans les élastomères, mais ZnO est plutôt employé comme activateur de vulcanisation et MgO comme agent de réticulation de certains types de caoutchoucs. La connaissance de l'énergie de surface, et particulièrement des possibilités d'interactions acido-basiques à l'interface ZnO ou MgO/polymère, peut faciliter la compréhension du phénomène de renforcement ainsi que des mécanismes de réticulation et de formation du réseau polymère.

PARTIE EXPERIMENTALE

Oxydes utilisés

L'oxyde de zinc a été préparé par Rhône-Poulenc. Sa pureté chimique est supérieure à 99,9%. Sa surface spécifique, mesurée par adsorption d'azote, est égale à 10 m²/g.

L'oxyde de magnésium a été obtenu chez Merck. Il s'agit de MgO pour analyse (pureté égale à 97%). Sa surface est voisine de 7 m²/g.

Chromatographie gazeuse inverse

La chromatographie gazeuse inverse est une méthode très commode pour la mesure des caractéristiques de surface de poudres et de fibres utilisées comme charges dans les polymères [1]. L'énergie superficielle des oxydes a été déterminée à l'aide de la chromatographie gazeuse-inverse (IGC), pour des températures comprises entre 40 et 160°, c'est à dire des températures correspondant à la mise en oeuvre de ces oxydes lors de la vulcanisation des élastomères. Nous avons utilisé un chromatographe en phase gazeuse (Intersmat IGC 121 FL) équipé d'un détecteur à ionisation de flamme, la température du four étant fixée à 0,5° près. Les colonnes en acier inoxydable de 30 cm de long et 2,17 mm (1/8") de diamètre, on été remplies par 2,67 g de ZnO et 1,18 g de MgO respectivement.

L'hélium a été utilisé comme gaz vecteur, à un débit de 20 ml/min. Avant toute mesure, les colonnes ont été conditionnées sous courant d'hélium par chauffage pendant 15 hr. Quelles que soient les sondes, les volumes injectés ont été les

plus faibles possibles (à la limite de détection) afin de se rapprocher des conditions d'adsorption à dilution infinie: les volumes injectés sont compris entre 0,5 et 10 µl de vapeur.

La détermination du volume mort de la colonne a été effectuée à l'aide de méthane qui ne s'adsorbe que très faiblement sur la phase chromatographique.

RESULTATS ET DISCUSSION

L'énergie de surface est généralement considérée comme étant égale à la somme de la composante dispersive (γ_s^D) décrivant la capacité de la surface à interagir par les forces de London, et de la composante non dispersive ou spécifique, tenant compte de toutes les autres possibilités d'interactions.

Interactions dispersives

L'étude de l'adsorption d'une série d'alcane normaux sur différentes surfaces a permis de montrer que l'énergie libre d'adsorption à dilution infinie, ΔG^0 , varie linéairement avec la longueur de la chaîne hydrocarbonée. Le passage d'un alcane, ayant un nombre d'atomes de carbone égal à (n), à celui ayant ($n + 1$) atomes de C est associé à un incrément d'énergie libre d'adsorption donné par:

$$\Delta G_{(CH_2)}^0 = -RTL_n \frac{V_{N_{n+1}}}{V_{N_n}} \quad (1)$$

où $V_{N_{n+1}}$ et V_{N_n} sont les volumes de rétentions nets des alcanes correspondants (en cm³); R constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K); T température (K).

Si la variation d'énergie libre d'adsorption d'un groupement méthylène ne permet pas d'estimer la polarité de l'adsorbant, elle autorise, par contre, une mesure significative de ses interactions de dispersion. Selon Fowkes [3], le travail d'adhésion W_a entre un liquide non polaire (L) et une surface (S) est donné par l'expression:

$$W_a^D = 2(\gamma_L^D \cdot \gamma_S^D)^{1/2} \quad (2)$$

Dans le cas d'un alcane, γ_L^D est égal à son énergie superficielle. Par ailleurs, Dorris et Gray [4] ont proposé d'exprimer le travail d'adhésion en fonction

*Prière d'expédier la correspondance à cette adresse.

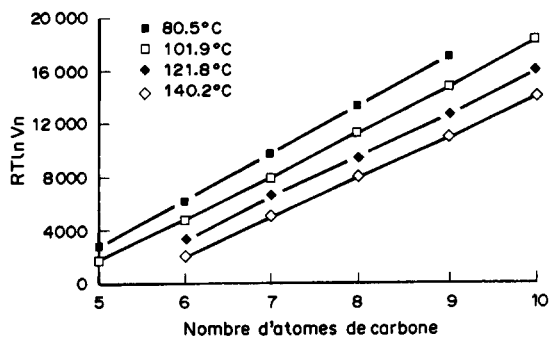


Fig. 1. Evolution du logarithme du volume de rétention de n-alcanes en fonction de leur nombre d'atomes de carbone et de la température (cas de l'oxyde de zinc).

de l'incrément d'énergie libre correspondant à l'adsorption d'un groupement $-\text{CH}_2-$; il vient alors:

$$W_a = \frac{\Delta G^0_{(\text{CH}_2)}}{N \cdot a_{(\text{CH}_2)}} = 2(\gamma_{\text{CH}_2} \cdot \gamma_s^D)^{1/2} \quad (3)$$

où N nombre d'Avogadro; $a_{(\text{CH}_2)}$ aire couverte par un groupement méthylène ($0,06 \text{ nm}^2$); $\gamma_{(\text{CH}_2)}$ énergie de surface d'un solide ne comportant que des $-\text{CH}_2-$, à savoir le poly(éthylène); $[d\gamma/dT = 0,058 \text{ (mJ/m}^2)^\circ\text{C}^{-1}]$ avec $\gamma_{\text{CH}_2} = 35,6 \text{ mJ/m}^2$, à 20° .

L'utilisation comme sondes chromatographiques, d'une série de n-alcanes permet, connaissant γ_{CH_2} et a_{CH_2} , d'accéder à γ_s^D . Pour notre étude, nous avons utilisé comme sondes des alcanes normaux allant du pentane au décane. Les résultats des déterminations des volumes de rétention pour ZnO et MgO pour différentes températures de mesure sont présentés sur les Figs 1 et 2. La composante dispersive de l'énergie libre de surface de l'oxyde peut être facilement calculée à partir de la pente de la droite, reliant ΔG^0 ou $\ln V_N$ au nombre d'atomes de C des alcanes:

$$\gamma_s^D = \frac{(\Delta G^0)^2}{4(N \cdot a_{\text{CH}_2})^2 \gamma_{\text{CH}_2}} \quad (4)$$

Les relations linéaires obtenues entre γ_s^D et la température permettent, par extrapolation, de calculer γ_s^D à la température ambiante (Fig. 3). La valeur de γ_s^D de l'oxyde de magnésium ($95,6 \text{ mJ/m}^2$) est supérieure à celle de l'oxyde de zinc ($85,3 \text{ mJ/m}^2$). On en déduit que MgO peut donc avoir des interactions plus fortes que ZnO avec une matrice polymère non polaire.

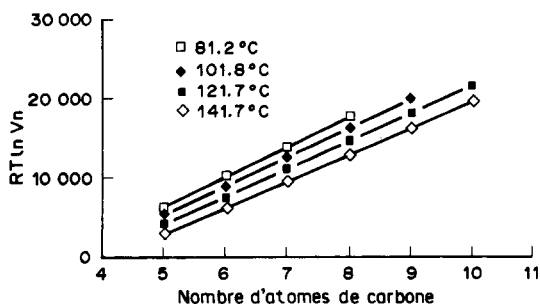


Fig. 2. Evolution du logarithme du volume de rétention de n-alcanes en fonction de leur nombre d'atomes de carbone et de la température (cas de l'oxyde de magnésium).

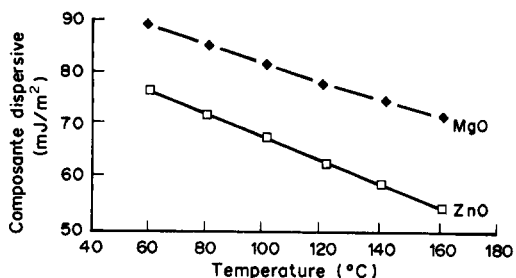


Fig. 3. Variation de la composante dispersive (γ_s^D) de l'énergie de surface des oxydes en fonction de la température.

Interactions polaires

Après avoir montré qu'indépendamment de la phase stationnaire, donc de la surface examinée, il existe une relation linéaire entre le logarithme du volume de rétention et la tension de vapeur saturante des alcanes normaux (Figs 4 et 5), on peut définir par chromatographie inverse en phase gazeuse à dilution infinie un paramètre caractéristique des interactions spécifiques [1]. Celui-ci est défini en comparant le volume de rétention d'une sonde quelconque à celui d'un n-alcane (réel ou hypothétique) de même tension de vapeur saturante. Le paramètre d'interaction spécifique I_s^F est la somme de deux termes décrivant les interactions acide-base:

$$I = C_1(\text{ND}) + C_2(\text{NA}).$$

C_1 décrit plus spécialement la capacité de la surface à accepter ou à attirer des paires d'électrons, donc son caractère acide, alors qu'inversement C_2 est associé à sa tendance à donner des électrons, soit à son caractère basique. ND et NA sont les nombres donneur et accepteur de la sonde polaire. En utilisant une série

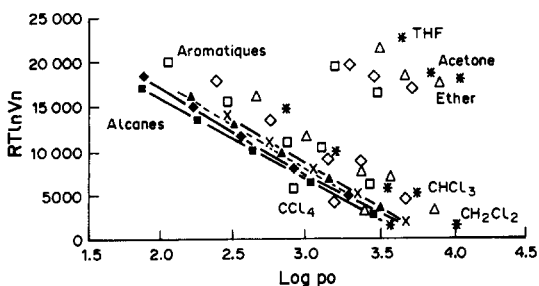


Fig. 4. Estimation des interactions spécifiques d'une sonde polaire avec une surface de ZnO.

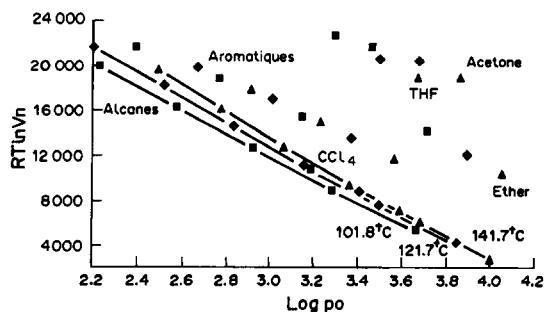


Fig. 5. Estimation des interactions spécifiques d'une sonde polaire avec une surface de MgO.

Tableau 1. Nombres donneur et accepteur de quelques-unes des sondes utilisées [5]

Sonde	ND	NA	ND/NA
Benzène	3,5	4,1	0,85
Toluène	3,9	3,3	1,18
<i>p</i> -Xylène	4,8	2,4	2,00
Diéthyl éther	18,1	4,2	4,31
Acétone	17,0	14,0	1,21
Tétrahydrofurane	20,6	7,8	2,64
Dichlorométhane	1,2	12,6	0,10
Chloroforme	0	10,0	0,0
Tétrachlorure de carbone	0	1,5	0,0

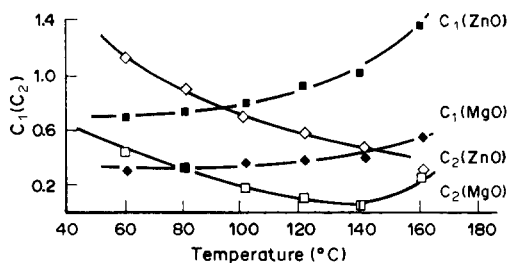


Fig. 6. Variation des propriétés acido-basiques de ZnO et de MgO avec la température.

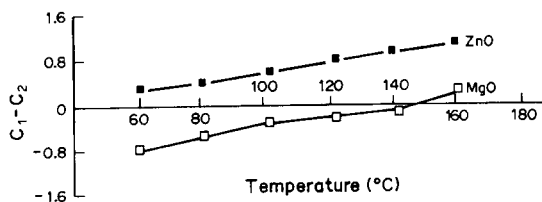


Fig. 7. Evolution du caractère acido-basique de ZnO et de MgO avec la température.

de sondes de caractéristiques connues (Tableau 1), il est donc possible à partir de l'équation (5) de calculer C_1 et C_2 . Bien que ce traitement soit très empirique puisque la polarisabilité et la géométrie des molécules ne sont pas nommément prises en compte, il permet néanmoins de comparer les surfaces solides entre elles. Les interactions spécifiques sont en effet estimées à partir d'une même base correspondant à la tension de vapeur saturante d'alcane n'échangeant que des interactions non spécifiques avec la surface solide.

L'évolution des propriétés acido-basiques de surface de ZnO et MgO en fonction de la température est représentée sur la Fig. 6.

La surface de ZnO est nettement plus acide que celle de MgO (C_1 , ZnO > C_1 , MgO). Par contre, la surface MgO est plus basique que celle de ZnO (C_2 , MgO > C_2 , ZnO) quelle que soit la température de mesure.

Une élévation de température augmente l'acidité des deux types de surfaces, celle de ZnO étant nettement supérieure à celle de MgO. Parallèlement, la basicité des deux oxydes diminue pour des températures n'excédant pas 140°. Au delà de 140°, la basicité de ZnO augmente sensiblement. Pour des températures comprises entre 40 et 150° la surface de ZnO possède un caractère acide marqué ($C_1 - C_2 > 0$, Fig. 7); par contre celle de MgO reste basique ($C_1 - C_2 < 0$). Au dessus de 150°, on peut remarquer l'inverse en ce qui concerne le caractère de surface de MgO, qui devient acide ($C_1 - C_2 > 0$). Le même phénomène se produit pour ZnO au dessous de 140°. La surface de ZnO devient basique ($C_1 - C_2 < 0$, Fig. 7).

CONCLUSION

La capacité de la surface des oxydes à échanger des interactions polaires avec la matrice élastomère dépend donc de la température. L'oxyde de zinc a non seulement un rôle d'activateur de vulcanisation des caoutchoucs par le soufre, mais il augmente aussi la densité de réticulation par adsorption sur sa surface des noeuds chimiques polaires et des groupes latéraux modifiant les chaînes. Dans les vulcanisats réticulés au soufre, il existe des noeuds de réseau multifonctionnels susceptibles de s'adsorber. La température de vulcanisation, compte tenu du changement des propriétés acido-basiques de surface, peut influencer sur l'efficacité de la réticulation et la structure du réseau créé. Cette étude souligne aussi l'influence prévisible de la température sur l'aptitude à la dispersion des charges.

BIBLIOGRAPHIE

1. E. Papirer, H. Balard et A. Vidal. *Eur. Polym. J.* **24** (8), 783 (1988).
2. J. R. Conder et C. L. Young. *Physicochemical Measurement by Gas Chromatography*. Wiley, New York (1979).
3. F. M. Fowkes. *Ind. Engng Chem.* **56**, 40 (1964).
4. G. M. Dorris et D. G. Gray. *J. Colloid Interface Sci.* **71**, 93 (1979).
5. W. B. Jensen. *The Lewis Acid-Base Concepts*, p. 243. Wiley, New York (1980).

Abstract—The surface properties of zinc and magnesium oxides, which are currently used for the preparation of vulcanizates, have been determined by inverse gas chromatography (IGC). The dispersive component (γ_s^D) of the surface energy decreases linearly with temperature between 40 and 160°. At room temperature, the γ_s^D values of MgO and ZnO are respectively 95 and 83 mJ/m². The acid-base surface characteristics of the oxides vary in a complex way over the considered temperature range.