

MEB del efecto de cargas de CaCO_3 y caolín cubanos en gomas elaboradas con cauchos naturales

Carlos Lariot, Orlando Reinosa,* Regina C. Reis-Nunes,** Randolph Villegas y Fredys Morales.

Grupo de Ciencia de los Materiales del Laboratorio de Microscopia Electrónica, Dpto de Analítica y *Lab. de Envejecimiento y Estabilización de Materiales y Artículos de Polímeros, Dpto. de Corrosión, Dirección de Química, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Apartado Postal 6414, Ciudad de La Habana, Cuba.

**Instituto de Macromoléculas "Profesora Eloísa Mano", UFRJ, Brasil.

Recibido: 4 de febrero del 2000. Aceptado: 20 de noviembre del 2000.

Palabras clave: goma, carga, interfase partícula-matriz, morfología, compósito.
Key words: rubber, filling, particle-matrix interphase, morphology, composites.

RESUMEN. Como un primer paso en la optimización del efecto de adición de cargas minerales cubanas a formulaciones normales de goma se estudiaron muestras resultantes de la incorporación de 35 partes de carbonato de calcio o caolín gris sin activar por cada 100 partes de caucho natural (SMR-20 de Malasia y NR de Brasil), manteniendo constantes las condiciones de mezclado y de vulcanización. Los resultados de los ensayos físico-mecánicos se compararon con los obtenidos por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) al analizar las superficies de ruptura que mostraron las probetas después de fracturadas a la temperatura del nitrógeno líquido. Aunque el caolín gris presenta la desventaja de no adaptarse a algunos de los usos técnicos de estas formulaciones, ya que oscurece el color de los artículos de goma, tiene mejores propiedades que el carbonato de calcio por contar con un área superficial específica 10 veces mayor y también una mayor y mejor talla media de partícula. Estas buenas propiedades fueron confirmadas por los análisis del esfuerzo de ruptura por tensión el cual resultó valores casi tres veces superior y también por mayores elongación, desgarrar y dureza *shore*. Las imágenes de electrones secundarios permitieron explicar el comportamiento físico-mecánico de estas formulaciones. Ambas muestran superficies de fractura muy estriadas, estratificadas por zonas y con desgarraduras en forma de flecos o de vuelos. Las partículas de caolín se observaron aisladas mostrando una aceptable adhesión a la matriz. El carbonato de calcio mejoró estos parámetros en menor proporción que el caolín e inclusive llegó a empeorar el comportamiento ante el desgarrar de una de las formulaciones, ya que sus partículas manifestaron una fuerte tendencia a la aglomeración en ambas formulaciones.

ABSTRACT. Calcium carbonate and grey kaolin were added as fillers in 35 parts for every 100 parts of caoutchouc as a first step in the optimization of the effect of adding these mineral charges without surface activation in rubber composites with SMR-20 rubber from Malaysia or NR rubber from Brazil. Mixture and vulcanization conditions were constants during composites manufacturing. Test data of mechanical probe samples was compared with the Secondary Electron Microscopy (SEM) analysis of their surface fracture after been broken at liquid nitrogen temperature. Kaolin is better filler than calcium carbonate because of its properties: 10 times higher specific surface and also higher particle mean size; its use is only not preferable when the color of rubber articles is clear. Because of these properties, rubber composites with kaolin shows tensile strength almost three times higher than with calcium carbonate, and also better values of elongation, tear and shore hardness. SEM images allows explaining the mechanical behavior of these rubber composites. Both shows fracture surfaces very striated and stratified in areas with pieces of rubber torn off in purl or flounce form. Kaolin particles were seen isolated showing an acceptable adhesion with matrix. Even when calcium carbonate increase mechanical parameters, it does in less proportion than kaolin, because of its great tendency of particle agglutination in both rubber composites.

INTRODUCCION

La incorporación de rellenos en la formulación de polímeros crece día a día en todos sus campos de aplicación.^{1,2} Esta práctica, empleada en los primeros tiempos solamente para abaratar los costos de producción, se aplica cada vez más como vía efectiva para mejorar sus propiedades. La optimización de las propiedades con los rellenos toma en cuenta desde las propiedades, composición y estructura de cada componente en la formulación, hasta las interacciones entre ellos, las cuales son fundamentales en el establecimiento de las características y la calidad del sistema compuesto o compósito.³⁻⁶ Las propiedades mecánicas de los compósitos con rellenos no tratados están determinadas principalmente por las características de las partículas del relleno; por ejemplo, su distribución de tamaños. La resistencia a la ruptura por tensión, y también algunas veces el módulo, la deformabilidad y la resistencia al impacto decrecen cuando disminuye el tamaño de las partículas. En el caso de las grandes partículas, se dice que el espacio donde es efectiva la concentración de tensiones se incrementa con la talla de las partículas y que también depende de ella la magnitud de la adhesión relleno-matriz.⁶ En el otro extremo de la distribución de tamaños también es importante la cantidad de partículas pequeñas presentes en el relleno. La tendencia a la agregación de los rellenos se incrementa cuando disminuye el tamaño de las partículas.⁷ Cuando es

grande el estado de agregación de las partículas del relleno dentro del compuesto aumenta la tendencia a la rigidez y a la disminución de la resistencia al impacto por insuficiente homogeneidad del medio. La dureza del relleno influye sobre la resistencia a la abrasión del compuesto, pero también tiene un efecto grande sobre el desgaste de las máquinas en la industria productora de artículos, el cual está determinado además, por el tamaño y forma de las partículas, la composición de la formulación y la viscosidad y velocidad del proceso, entre otros.⁸

Los cúmulos de partículas agregadas actúan como lugares de iniciación de rajaduras o roturas bajo condiciones de carga dinámica. Las partículas grandes tienen una adhesión más pequeña; la separación de la interfase matriz-relleno, en este caso, es más fácil y el desprendimiento de ellas se produce bajo el efecto de cargas externas más pequeñas. El área específica de las partículas está relacionada íntimamente con su distribución de tamaños, aunque depende también de la irregularidad de la superficie de las propias partículas que componen el relleno. El área superficial específica de este determina la dimensión de la superficie de contacto entre él y el polímero; es decir, la cantidad de interfase o intercara formada. Su energía superficial influye en la estructura del compuesto, las propiedades finales y el modo en que se deforma.^{9,10}

Las partículas pequeñas forman agregados que deterioran las propiedades mecánicas de los compuestos. El tamaño de la superficie de las partículas desempeña un papel crucial en la interacción interfacial y la formación de la propia interfase.⁶ Para mejorar el carácter de la interacción relleno-matriz se emplean diversos tipos de tratamiento de los rellenos para modificar su superficie con sustancias activas.^{3,11}

Este trabajo tuvo como objetivo principal el estudiar el efecto de la incorporación de cargas minerales sin activar sobre las propiedades de dos formulaciones de gomas elaboradas a partir de cauchos naturales, con el fin de establecer posteriormente, su comparación con los resultados que se derivarán del efecto de la adición de estas mismas cargas activadas. Para profundizar en el conocimiento de la interacción relleno-matriz se ha usado como técnica fundamental de análisis la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB),

estudiando las superficies de fractura de las probetas experimentales después de haber sido fracturadas a la temperatura del nitrógeno líquido. El análisis de las caras de ruptura ha probado ser una vía efectiva para la determinación del estado de agregación de las partículas de relleno dentro del compuesto y su grado de adhesión a la matriz; así como para estimar en un análisis comparativo el grado de disminución de la elasticidad que impone la adición de esos rellenos.

MATERIALES Y METODOS

Para la elaboración de las formulaciones de goma con los diferentes rellenos se empleó una misma receta básica compuesta por 100 partes de caucho, 25 de negro de humo, dos de óxido de cinc, dos de ácido esteárico, una de parafina, 10 de aceite nafténico, dos de resina cumarona, 1,5 de disulfito de tetrametilurea (TMTD), 0,2 de difenilguanidina (DPG), 0,55 de monosulfito de tetrametilurea (TMTM) y dos partes de azufre. Como cauchos naturales se utilizaron el "Standard Malaysian Rubber" (SMR-20) de Malasia y el "Natural Rubber" (NR) de Brasil.^{12,13} Las cargas de carbonato de calcio y caolín gris cubano se añadieron en la cantidad de 35 partes por cada 100 de caucho empleadas en la formulación. También se elaboraron otras sin carga mineral para poder comparar con ellas el efecto de las cargas añadidas a las otras composiciones (Tabla 1), sobre las características y propiedades de las formulaciones.¹⁴

La composición química de las cargas minerales usadas y del resto de los componentes de la formula-

ción se ajustaron a las normas usadas por los productores y suministradores de la industria de la goma.

Al carbonato de calcio y al caolín se les determinó la densidad empleando la norma ASTM correspondiente y el área superficial específica mediante el método de las isotermas de adsorción de nitrógeno a bajas temperaturas.¹⁵ También se les determinó el intervalo de tamaños de partículas y su morfología mediante su análisis por MEB.

Las muestras experimentales de goma fueron vulcanizadas a 140 °C y 2,87 MPa, empleando un tiempo óptimo de vulcanización (de 6 a 14 min) determinado para cada formulación a través de las correspondientes curvas reométricas. Las probetas fueron troqueladas según norma ASTM para la realización de ensayos mecánicos en una máquina INSTRON.

Para los análisis por MEB las probetas de (10x2) mm de sección transversal se fracturaron a temperatura del nitrógeno líquido, se pegaron con plata coloidal a los soportes de especímenes y se recubrieron con 40 nm de oro mediante la técnica del espolvoreado catódico en el equipo ION SPUTTER JFC-1100 (JEOL). Las imágenes de emisión secundaria fueron observadas en el microscopio electrónico de barrido JSM-330 (JEOL).

PARTE EXPERIMENTAL

La tabla 2 caracteriza las propiedades de los materiales empleados como carga en las formulaciones de goma ensayadas.¹⁴ La tabla 3 muestra las propiedades físico-mecánicas de las formulaciones experimentales.¹⁴

Una interpretación cuidadosa de las imágenes de las superficies de

Tabla 1. Formulaciones experimentales.

Tipo de caucho natural	Tipo de carga		
	Sin carga mineral	CaCO ₃	Caolín gris
SMR-20 (Malasia)	F-10	F-11	F-12
NR (Brasil)	F-20	F-21	F-22

Tabla 2. Propiedades de los materiales empleados como cargas.

Propiedad	Tipo de carga	
	CaCO ₃	Caolín gris
Densidad (g/cm ³)	2,42	1,24
Area superficial específica (m ² /g)	1,043 2	14,215 5
Tamaño de partícula (μm)	1-12	2-50
Morfología de las partículas	Forma irregular. Superficie lisa sin invaginaciones.	Forma muy irregular. Superficie porosa con invaginaciones.

Tabla 3. Propiedades físico-mecánicas de las formulaciones.

Formulación	Propiedad			
	Tensil (MPa)	Elongación (%)	Desgarre (kN/m)	Dureza Shore A
F10	-	-	25,0	43,0
F11	3,5	248,0	18,3	49,0
F12	10,0	350,0	33,5	56,0
F20	3,7	235,0	28,8	46,0
F21	3,6	250,0	29,2	52,0
F22	9,2	365,0	33,0	53,0

ruptura que brinda el MEB puede explicar el comportamiento de los parámetros físico-mecánicos que mostraron los compuestos poliméricos en los ensayos. A menor aumento muestran mejor la forma típica de ruptura de cada formulación básica según el caucho empleado. A mayores aumentos, se pueden apreciar mejor las caras de ruptura, las cuales brindan información sobre la elasticidad relativa de las formulaciones, el grado de agregación de las partículas del relleno dentro de la matriz polimérica y la tendencia o susceptibilidad de cada relleno al desprendimiento de las partículas de sus nichos dentro de esta matriz, lo cual brinda una valiosa información sobre la adhesión relleno-matriz y en general, sobre las fuerzas que intervienen en esa interfase.

RESULTADOS Y DISCUSION

El caolín como relleno tiene propiedades superiores a las del carbonato de calcio (Tabla 2). Estas propiedades influyen en el aumento de la adhesión relleno-partícula y en la disminución de la tendencia a aglutinarse; es decir, ese material tiene un área superficial específica más de 10 veces mayor, y también sus partículas son de mayor talla, con formas más irregulares que facilitan su fijación a la matriz. También el caolín aumenta de forma notable el esfuerzo requerido para la ruptura por tensión. Las formulaciones con caolín presentan valores de tensil casi tres veces superiores a las que contienen el carbonato (Tabla 3). La presencia de caolín aumenta también de forma muy significativa la capacidad de elongación de la formulación.

Comparando los valores de desgarre y dureza shore, (Tabla 3), se puede comprobar que el caolín mejora de forma considerable estas propiedades en todas las formulaciones experimentales. No ocurre así con el carbonato de calcio, el cual las me-

jora en menor proporción que el caolín y llega inclusive, hasta empeorar la resistencia al desgarre de la formulación con caucho natural de Malasia.

La explicación de estos comportamientos puede encontrarse analizando las imágenes de las superficies de ruptura, en frío, de estas formulaciones experimentales.

Las figuras 1, 2 y 3 muestran las superficies de fractura de las formulaciones elaboradas con caucho natural de Malasia (SMR-20) y diferentes cargas minerales o sin ella. En general, se observan caras de ruptura muy estriadas.

La formulación sin carga mineral (F-10) muestra una superficie regular muy estriada (Fig. 1a). A mediana ampliación, se pueden observar cúpulas de ruptura redondeadas o delimitadas por escalones o estratos que demuestran una ruptura elástica (Fig. 1b). Esto se puede observar mejor a mayor aumento (Fig. 1c) y a mayor ampliación aun, se observa la matriz con partículas pequeñas del orden del micrómetro distribuidas homogéneamente (Fig. 1d) que corresponden con el negro de humo. La formulación F-11 con CaCO_3 , mantiene la forma estriada en la superficie de ruptura (Fig. 2a). Las ampliaciones intermedias muestran cúpulas de ruptura profundas y alineadas, así como la presencia de enorme número de conglomerados de partículas de carbonato (Fig. 2b y Fig. 2c). Estos cúmulos de partículas aglomeradas pueden observarse mejor a mayores ampliaciones (Fig. 2d) en las que se observa que la fractura escinde estos conglomerados. La formulación con caolín (F-12) muestra también una superficie de ruptura muy estriada con flecos debidos a desgarraduras elásticas (Fig. 3a). Se observa una distribución bastante uniforme de las partículas (Fig. 3b) y buena adhesión entre las partículas y la matriz aun en el caso de las de mayor talla (Figuras 3c y 3d), ya

que no se observan nichos profundos.

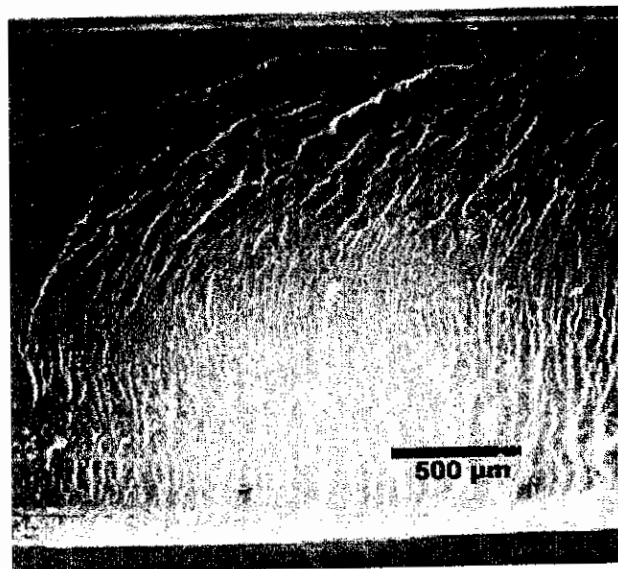
Las figuras 4, 5, y 6 muestran las caras de ruptura de las formulaciones con base de caucho natural de Brasil con las diferentes cargas minerales y sin ellas.

La ruptura en la formulación sin carga mineral (F-20) (Fig. 4a) ocurre dejando una superficie estriada solamente en algunas zonas y con escalones en otras, en las que también aparecen algunos flecos (Fig. 4b) que denotan una ruptura elástica. A aumentos intermedios se observa que el material se opuso al desgarre dejando en la fractura estratos (Fig. 4c) y rupturas más redondeadas que tienen un aspecto acanalado (Fig. 4d). A mayores aumentos se pueden ver pequeñas partículas redondas del orden del micrómetro (Fig. 4e) que corresponden al negro de humo empleado como carga básica.

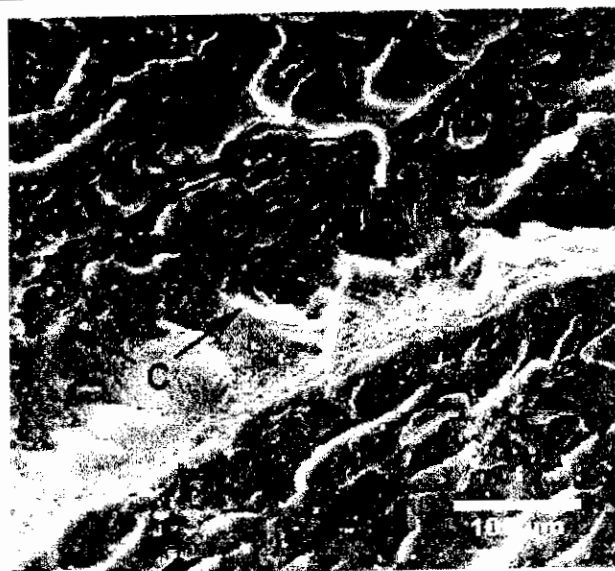
Esta misma formulación básica con CaCO_3 como relleno (F-21) muestra una ruptura muy finamente estriada con aislados flecos de desgarre (Fig. 5a). Sobre la superficie estriada puede observarse gran cantidad de cúmulos de partículas de carbonato aglomeradas, además de las partículas aisladas que la recubren bastante homogéneamente (Fig. 5b). Estos cúmulos reúnen gran cantidad de partículas (Figuras 5c y 5d). También se pueden ver zonas donde la superficie está escalonada denotando diferentes estratos en la ligadura interna de la matriz y cúpulas de ruptura elástica de pequeño tamaño. La formulación con caolín (F-22) presenta una superficie de fractura estriada con muy aisladas desgarraduras en forma de flecos (Figuras 6a y 6b). Estas superficies estriadas aparecen decoradas por partículas pequeñas (Fig. 6c) y mayores de caolín en sus nichos separados de la matriz denotando pérdida de parte de la carga y una buena adhesión entre las partículas y la matriz. También puede observarse este fenómeno en las superficies altas de las zonas estratificadas (Fig. 6d). En otras zonas cercanas se observa una distribución más uniforme de partículas y cúpulas redondeadas correspondiente a una ruptura más elástica.

En resumen, las imágenes de MEB revelan claramente que:

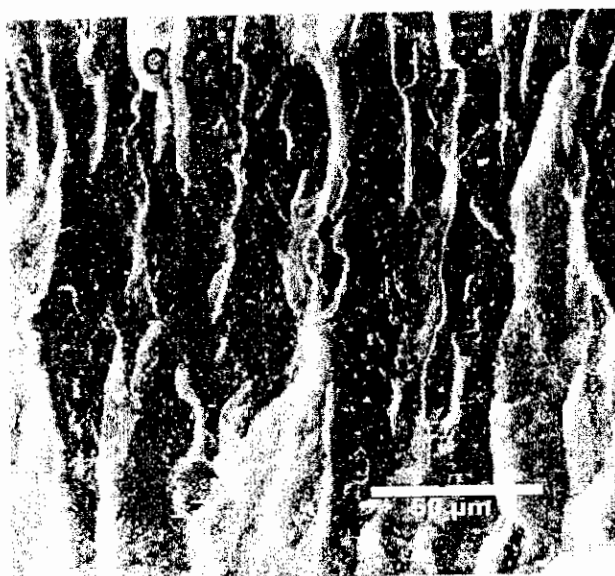
- las superficies de ruptura en frío de las gomas naturales de Malasia (SMR-20) y de Brasil (NR), muestran en general facies de ruptura bastante regulares que denotan el carácter eminentemente elástico



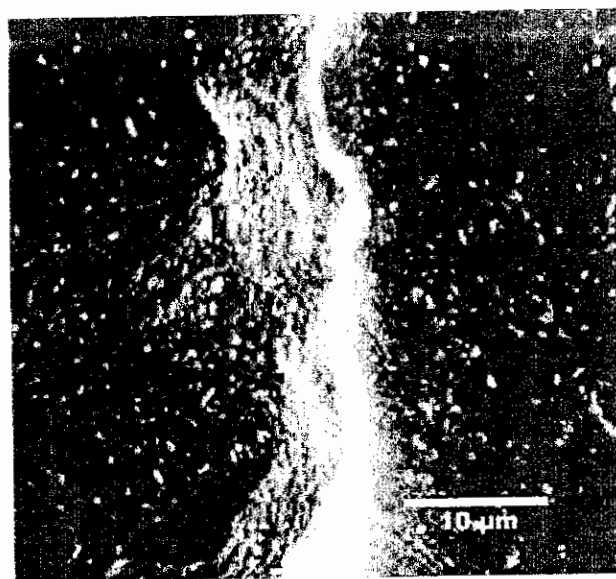
a) Superficie homogénea muy estriada.



b) Cúpulas de ruptura elástica (C).



c) Cúpulas pequeñas (C).



d) Distribución de partículas pequeñas (negro de humo).

Fig. 1. Superficie de fractura de la formulación F-10 (SMR-20 sin carga mineral).

de estas gomas, observándose una tendencia mayor al desgarre en la de Brasil.

- las partículas de negro de humo se encuentran distribuidas uniformemente en todas las formulaciones.
- las partículas de carbonato de calcio se encuentran aglutinadas formando cúmulos grandes que favorecen la fractura de las gomas que lo contienen.
- el caolín se encuentra distribuido bastante uniformemente y muestra una adhesión buena con la matriz.

CONCLUSIONES

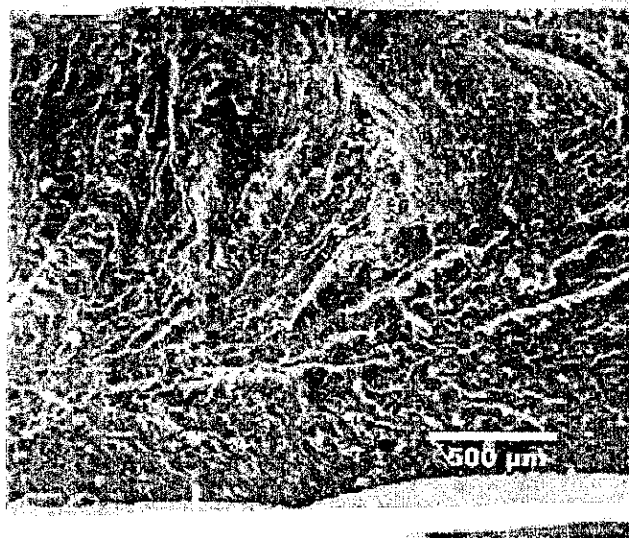
Sin carga mineral, las formulaciones estudiadas muestran super-

ficies de fractura (en frío) muy estriadas, estratificadas por zonas, con desgarraduras eventuales en forma de flecos o de vuelos y con cúpulas de fractura elástica en sus caras de ruptura, lo cual en su conjunto se corresponde con los resultados de los ensayos mecánicos de esas formulaciones, cuyas propiedades fueron grandemente alteradas por la adición de cargas minerales sin activar. El caolín gris las mejora significativamente en ambas formulaciones. Sus partículas aisladas muestran una adhesión aceptable con la matriz. El carbonato de calcio mejora en menor proporción esas propiedades e inclusive, empeora el comportamiento

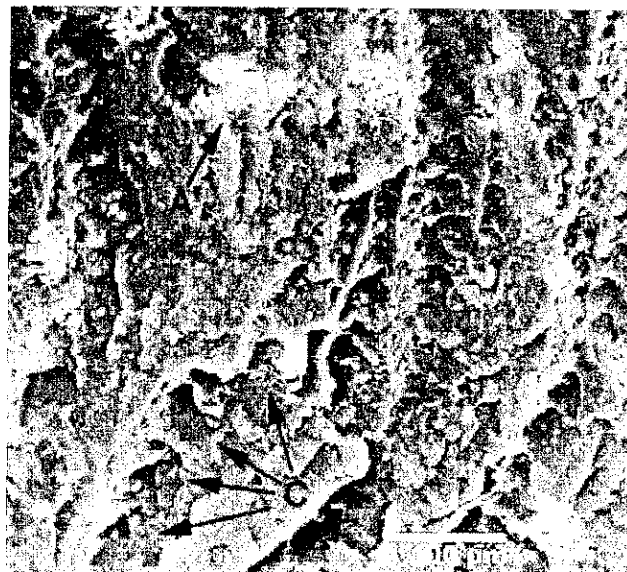
ante el desgarre de una de las formulaciones debido a la enorme aglomeración de sus partículas y menor adhesión entre las partículas y la matriz.

BIBLIOGRFIA

1. Kosheliov F.F., Korniev A.E., Bulkanov A.M. Tecnología General de Gomas. Cap 14, Edición 4a., Editorial Química. Moscú, 241-273, 1978.
2. Vink D. *Kunststoff*, 80, 842, 1990.
3. Fekete E., Pukánszky B., Toth A., Bertoti I. *Journal of Colloid and Interface Science*, 135, 200, 1990.
4. Pukánszky B. Polypropylene, Structure, Blends and Composites. Vol. 3, Kocsis K. (Editor), Chapman and Hall, London, 1, 1995.
5. Tang H. et al. *Journal of Applied Polymer Science*. 51, 1159, 1990.



a. Superficie estriada.



b) Cúpulas profundas y alineadas (C).



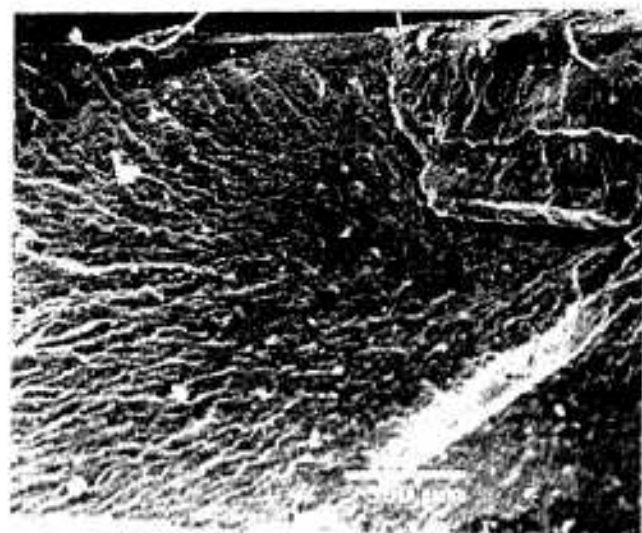
c) Partículas de carbonato aglomeradas (A).



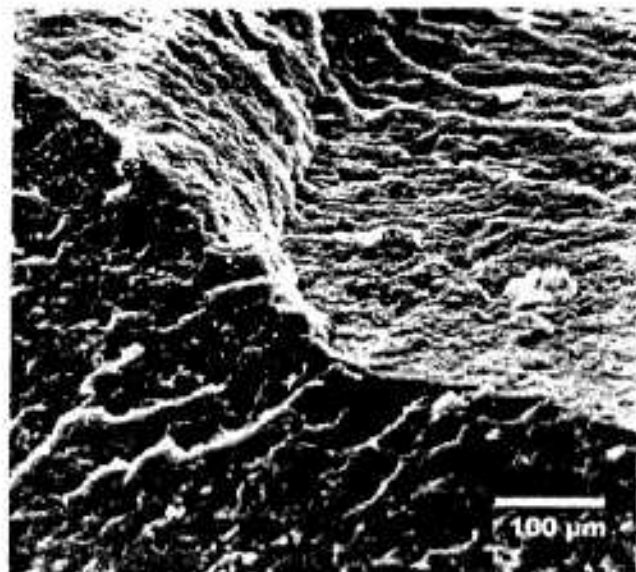
d) Cúmulo de partículas de carbonato aglomeradas.

Fig.2. Superficie de fractura de la formulación F-11 (SMR-20 con carbonato).

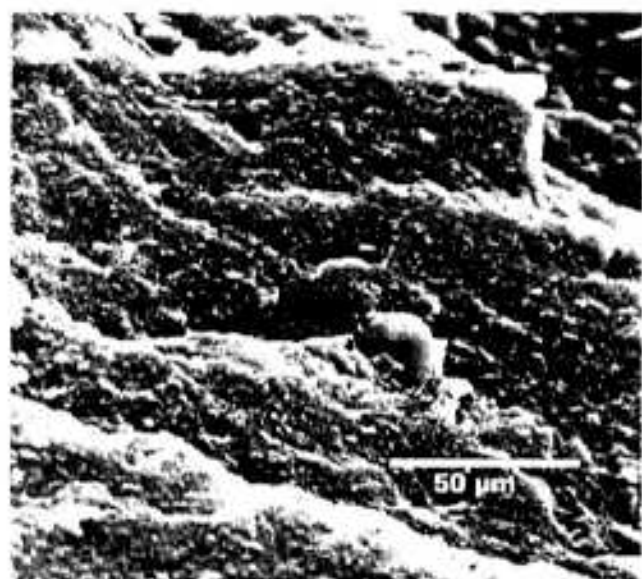
6. Fekete E., Hornsby P.R., Jancar J., Pukánszky B., Rothon R.N. Mineral fillers in thermoplastics I. Raw Materials and Processing. Jancar J. (Editor). Springer Verlag, Berlin Heidelberg, Berlin, 1, 1999.
7. Pukánszky B., Fekete E. **Polymer & Polymer Composites**, 6, 313, 1998.
8. Schlumpf H.P. **Kunststoffe**, 73, 511, 1983.
9. Pukánszky B., Turcsányi Y., Tüdös F. Interface in Polymer, Ceramic and Metal Matrix Composites. Ishida H. (Editor) Elsevier, New York, 467, 1998.
10. Pusánszky B. **Composites**, 21, 255, 1990.
11. Fekete E., Pukánszky B. **Journal of Colloid and Interface Science**, 194, 269, 1997.
12. Rubber Research Institute of Malaya. Central Malaya Pree Co., New Features of Standard Malaysian Rubber (SMR Bulletin No. 5) Kuala Lumpur, Malaysia, 1970.
13. ASTM. D 3192-85. Standard Test Methods for Carbon Blak in Natural Rubber. Formulation and Evaluation Procedures.
14. Reinosa Orlando, Lariot Carlos, Reis Nunes Regina C., Jaime Pita Victor, Alves Escocio Viviane y Villegas Randolpho. Evaluación de cargas minerales de caolín y CaCO_3 cubanos como rellenos en formulaciones de gomas. **Revista CENIC Ciencias Químicas**, 32, 69, 2001.
15. Guerasimov YA., Curso de Química-Física, Cap.16, Editorial Mir, Moscú, 1971.



a) Superficie muy estriada con algunos flocos grandes



b) Escalón de ruptura con cúspulas muy pequeñas

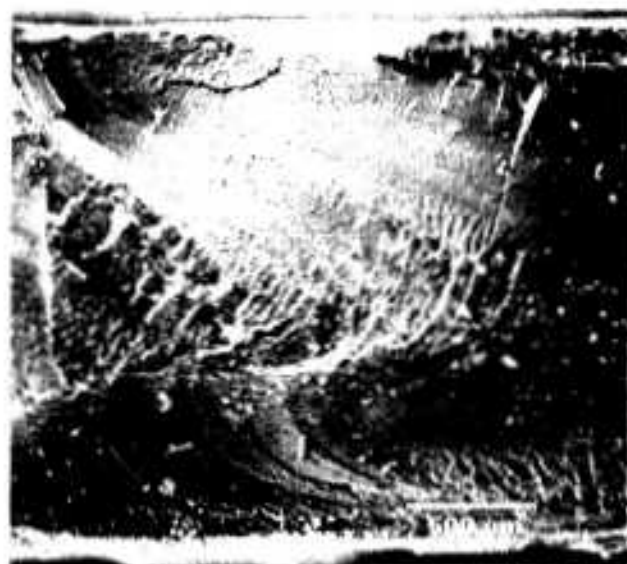


c) Partículas pequeñas bastante homogéneamente distribuidas y partículas grandes aisladas

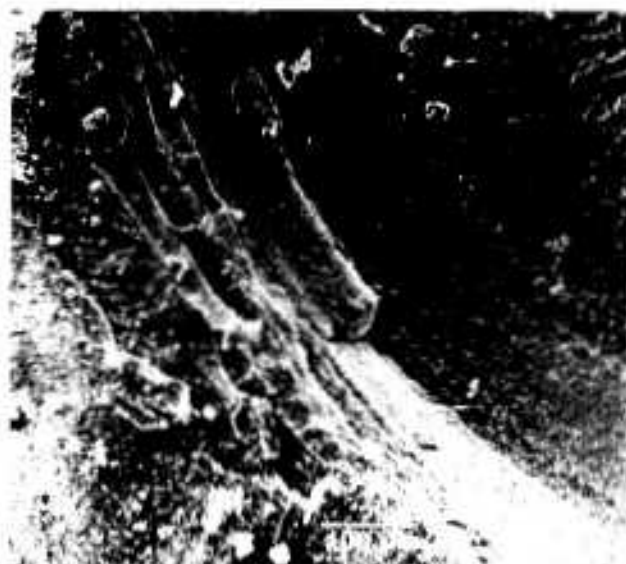


d) Nichos varios poco profundos

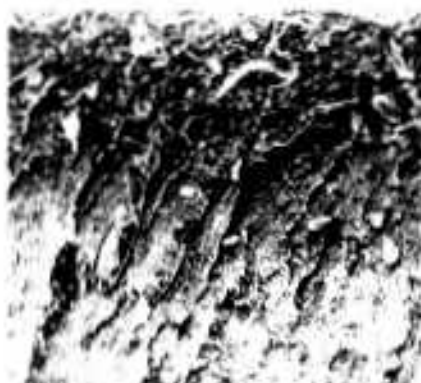
Fig. 3. Superficie de fractura de la formación F-12 (SMR-20 con caolín).



a) Superficie estriada en la zona más plana.



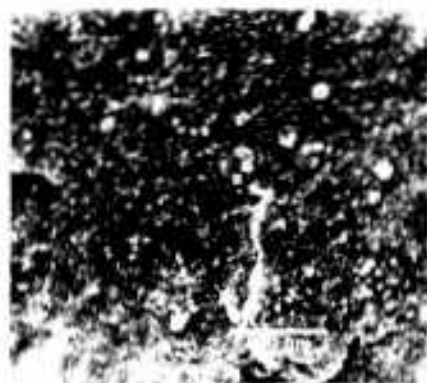
b) Flecos de desgarre y escálones.



c) Ruptura estratificada.

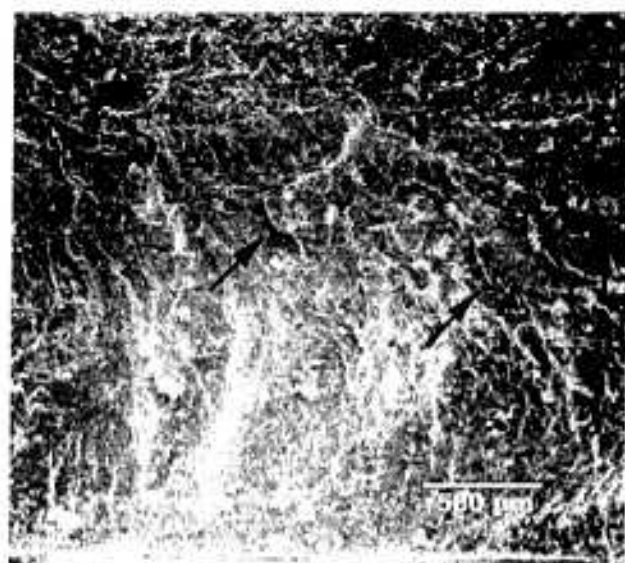


d) Estratificación redondeada de aspecto acanalado.

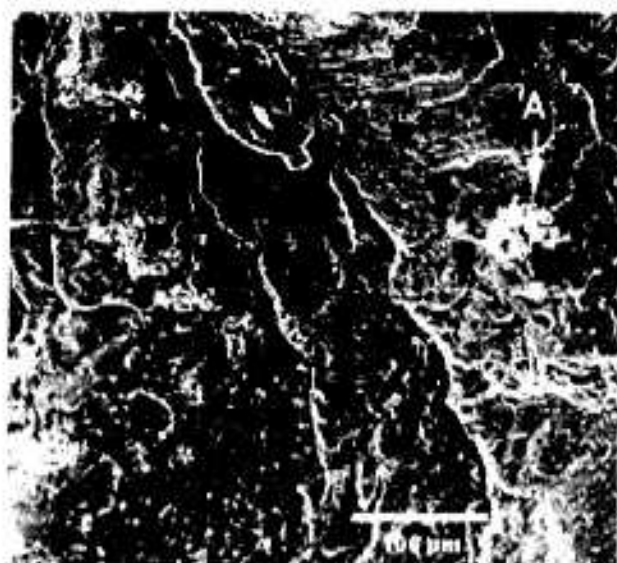


e) Partículas pequeñas de negro de humo.

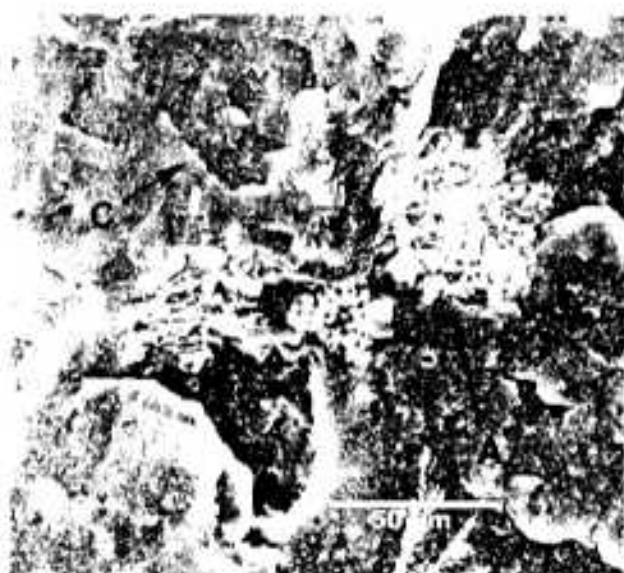
Fig. 4. Superficie de fractura de la formulación F-20 (NR sin carga mineral).



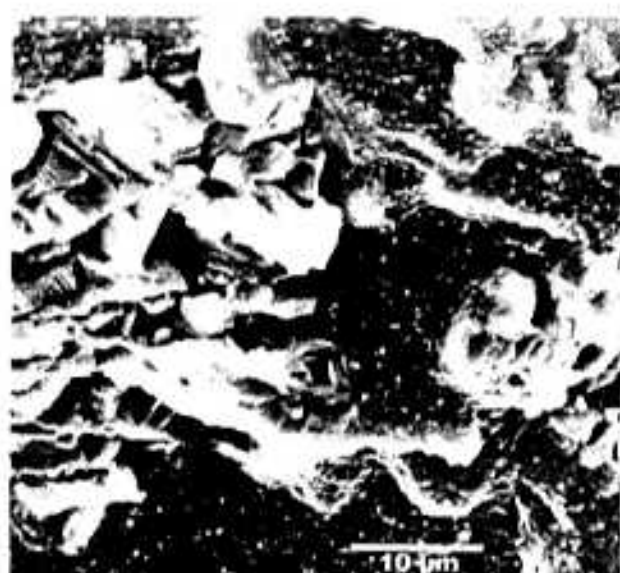
a) Ruptura finamente estrada con pequeños flecos.



b) Cúmulos de partículas de carbonato decorando la fractura.

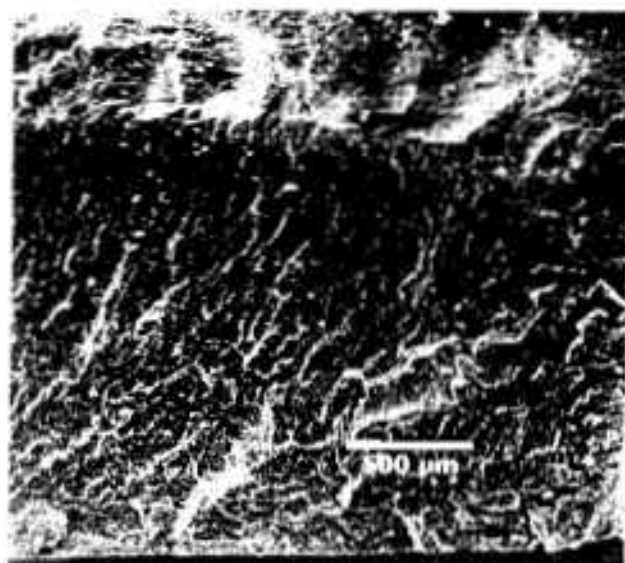


c) Partículas aglomeradas (A) y cúmulos pequeños (C).

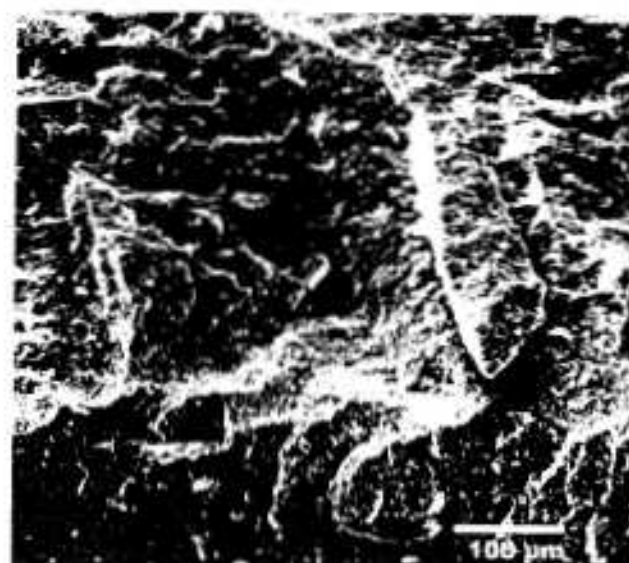


d) Partículas dentro de los cúmulos y escalones correspondientes a estratos.

Fig. 5. Superficie de fractura de la formulación F-21 (NR con carbonato).



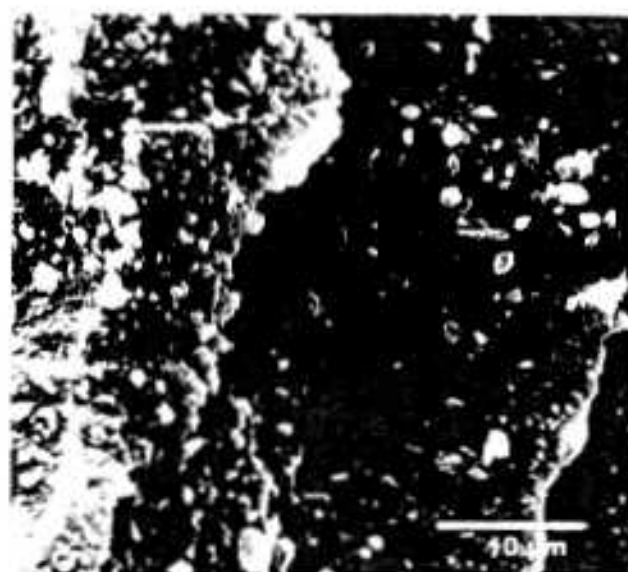
a) Línea estrada con cuiladas desgarraduras en forma de flacos



b) Fieco de desgarradura



c) Partículas pequeñas decorando las estraciones y partículas grandes dentro de sus nichos despegadas de la matriz, denotando la pérdida de parte de la carga y una buena adhesión de la partícula con la matriz.



d) Partículas decorando las estratos

Fig. 6. Superficie de fractura de la formulación F-22 (NR con caolín).