

Evaluación de elastómero vulcanizado (Parte II)

Blanca Rosa Cruz Cal^{a*}, Belkis F. Guerra Valdés^a, Emilio A. Álvarez García^b, Ricardo Alfonso Blanco^c

^aCentro de Estudio de Química Aplicada. Facultad de Ingeniería Química. ^cDepartamento de Ingeniería Mecánica. Facultad de Ingeniería Mecánica. Universidad Central "Marta Abreu" de Las Villas. Carretera a Camajuaní Km 5 ½ Santa Clara. CP 54830, Villa Clara, Cuba.

^bFacultad de Ingeniería Metal Mecánica. Universidad tecnológica de Campeche (UTCAM) Carmen, Campeche México.

Vulcanized elastomers assessment (Part II)

Avaluació de l'elastòmer vulcanitzat (Part II)

Recibido: 7 de mayo de 2014 ; revisado: 16 de julio de 2014; aceptado: 21 de julio de 2014

RESUMEN

Toda mezcla elastomérica se desarrolla en base a una formulación para obtener diferentes propiedades físico-mecánicas y químicas que la diferencian del resto. En la presente investigación se continuó el estudio de caracterización de las formulaciones, (continuación de la parte I), evaluando en este caso tres nuevas propiedades como variables respuesta, resistencia al desgaste, el coeficiente de Poisson, y el envejecimiento, utilizando como variables independientes el contenido de Disulfuro de Tetrametil tiuram (TMTD, ultraacelerante), Dures Resin (resina reforzante) y ZnO-Al (Óxido de cinc con 4% de trazas de Aluminio, activador de la reacción de vulcanización), de esta forma quedan definidas las principales propiedades de las formulaciones estudiadas que permiten dar respuesta a las diferentes sollicitaciones mecánicas. Los datos obtenidos son imprescindibles para la modelación de la pieza que se quiera fabricar con dicha formulación.

Palabras clave: Elastómeros; vulcanización; envejecimiento; desgaste.

SUMMARY

Every elastomeric compound is developed, based on a formulation, in order to obtain the physico-mechanical and chemical properties that distinguish it from the rest. In this research work, the characterisation study of formulations is continued, (continued from part 1) evaluating in this case three response variables: wear-resistance, Poisson's ratio and aging, and using the content of tetramethyl tiuram disulphide (TMTD, ultra accelerator), Dures resin (reinforcing resin), and ZnO-Al (Zinc oxide with 4% of Aluminum trac-

es, activator of vulcanisation reactions) as independent variables. In this way, the formulations under study are defined, which allows to meet the mechanical requirements of the sollicitations. The data obtained from the study are indispensable for the modeling of the part to be manufactured with this formulation.

Key words: Elastomers; vulcanization; aging, wear.

RESUM

Tota barreja elastomèrica es desenvolupa d'acord amb una formulació per obtenir diferents propietats físicomecàniques i químiques que la diferencien de la resta. En la present investigació es va continuar l'estudi de caracterització de les formulacions, (continuació de la part I), avaluant en aquest cas tres noves propietats com a variables resposta. La resistència al desgast, el coeficient de Poisson, i l'envelliment, utilitzant com a variables independents el contingut de Disulfur de tetrametil tiuram (TMTD, ultraacelerant), Dures Resin (resina reforçant) i ZnO-Al (Òxid de zinc amb 4% de traces d'alumini, activador de la reacció de vulcanització). D'aquesta manera, queden definides les principals propietats de les formulacions estudiades que permeten donar resposta als diferents requeriments mecànics. Les dades obtingudes són imprescindibles per al modelatge de la peça que es vulgui fabricar amb aquesta formulació.

Paraules clau: Elastòmers; vulcanització; envelliment; desgast.

*Autor para correspondencia: blancacc@uclv.edu.cu; Teléfonos: (53) (42)-281510. Fax: (53) (42)-81608

INTRODUCCIÓN

El surgimiento del caucho natural y de los múltiples elastómeros desarrollados hasta la actualidad permiten una gran gama de aplicaciones, aprovechando las diferentes propiedades físico – mecánicas y químicas que pueden ser obtenidas, como son: la resistencia al desgarrar, al desgaste, al calor, a los aceites, a la tracción y al envejecimiento; además del módulo de elasticidad y coeficiente de Poisson, entre muchas más. Dichas propiedades en muchas ocasiones responden a las solitaciones que se presentan en los sectores productivos de la industria mecánica, química, electrónica, entre otras.

El caucho nitrílico es un copolímero de butadieno-acrilonitrilo, que se destaca por poseer muy buenas propiedades mecánicas, a los solventes, por su adhesión a los metales, buena resistencia a la flexión y es el que más resiste a los aceites de todos los productos de caucho comercializados y se usa en artículos que funcionan en contacto con aceites [1].

Según Naunton, este tipo de caucho requiere de una masticación rigurosa en el molino en frío, es conveniente el uso de ablandadores especiales en proporciones relativamente mayores puestos que son resistente a los aceites. Se requiere el uso de cargas de relleno reforzantes, como son los negros de humo, en el mezclado, además por su bajo grado de instauración demanda menos azufre o donantes de azufre en comparación con el caucho natural [2].

Un aspecto importante a considerar es el envejecimiento y deterioro irreversible debido a la acción conjunta de diversos factores físicos – químicos y atmosféricos que sufren los elastómeros con el tiempo trayendo consigo las pérdidas de sus propiedades físico - mecánicas.

En la patente [3], se define la influencia de antioxidantes convencionales basados en difenildiamina como los basados en fenol en el envejecimiento. Donde se plantea que tiene que ser ajustada la óptima cantidad a usar de estos compuestos porque al ser incrementada la cantidad de los mismos, el efecto de evitación del envejecimiento aumenta correspondientemente cuando la cantidad de mezcla es pequeña, pero cuando dichos antioxidantes son usados en gran cantidad, se reduce el incremento del efecto.

La Norma Cubana NC- ISO 472:2003 define al desgaste, como la acción acumulativa de todas las influencias mecánicas perjudiciales, que se dan durante el uso y que tienden a reducir la aptitud del material para el servicio [4]. El negro de humo es la carga orgánica reforzante por excelencia en la industria del caucho que refuerza tres propiedades importantes, las cuales son: **resistencia a la tracción, resistencia al desgarrar y resistencia a la abrasión.** (Wang, 2000) citado en [5]. Según [6] en estudios realizados por Price y Aboytes (1967) se muestran la efectividad de la utilización del negro de humo HAF como relleno reforzante de elevada resistencia al desgaste en elementos sometidos a fricción. Además de que en el trabajo de González, [7] se muestra que este relleno aporta excelentes propiedades físico-mecánicas a la mezcla.

El coeficiente de Poisson es otro parámetro que caracteriza el comportamiento del material, relaciona la deformación transversal y la deformación axial dentro del campo elástico bajo solitación axial. La variación de este coeficiente es pequeña y depende del tipo de material, se plantea que es alrededor de 0.5. La fórmula usual para el

coeficiente de Poisson es la que se muestra en la figura 1.

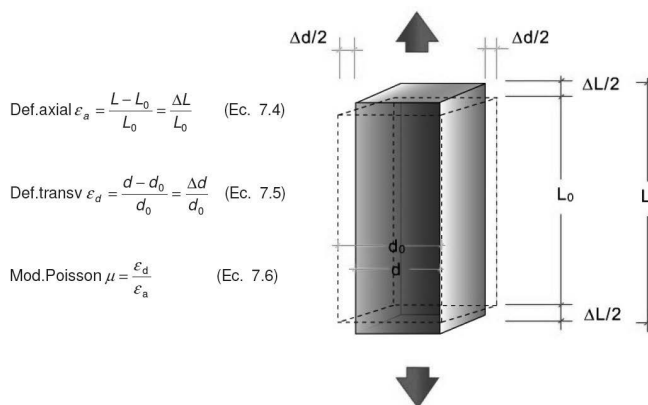


Figura 1. Cuerpo ensayado a solitación uniaxial [8]

De la selección de los aditivos y del correcto procedimiento de mezclado dependen en gran medida las propiedades del compuesto así como los indicadores económicos de la producción.

MATERIALES Y MÉTODOS

Según las recomendaciones establecidas en [9] la NC 346 2004, se procedió a desarrollar las diferentes formulaciones y ensayos a escala de laboratorio en la Fábrica de Calzado Vulcanizado “Tres Mártires” de la provincia de Villa Clara.

a) Matriz Polimérica

Partiendo de una mezcla “Master” empleada en diferentes fábricas de elaboración de artículos de goma y del análisis de la bibliografía se elaboró una mezcla patrón, en la cual como variables independientes se toman los siguientes compuestos: TMTD (X^1), el Óxido de Zinc – Aluminio (X^2) y el Durez Resin (X^3) cada uno de estos ingredientes juega una función en la formulación. TMTD, ultraacelerante que permite junto con el MBT y DPG usar menor proporción de cada uno, logrando reducir los tiempos de vulcanización. Durez Resin, se logra aumentar dureza y mantener la flexibilidad, nunca sobrepasando las 10 p.p.c.c. El ZnO-Al, posibilita usar menos acelerantes y así dura más el material almacenado, brindando más seguridad, además ayuda activar junto con el ácido esteárico a mejorar las curas de los compuestos [1]. Se desarrollaron diez formulaciones variando los compuestos según la matriz que se muestra en la tabla #2 permitiendo evaluar el efecto de las variables independientes sobre las propiedades físico-mecánicas.

b) Preparación de la mezcla

Para la preparación de las formulaciones se empleó un mezclador de cilindro adicionando los compuestos según recomienda [2], [9], enrollando el caucho en el cilindro delantero y a lo largo de la longitud del rodillo, con un control de la temperatura en el centro de la superficie de cada cilindro en el rango de 70-80 oC, la cual se mide con un pirómetro. Una vez lograda la mezcla, se enfrió a temperatura ambiente sobre una superficie limpia, seca y metálica. Para su conservación se envuelve en una hoja de aluminio.

Se utilizó un diseño de mezcla del tipo SIMPLEX – CENTROID CÚBICO ESPECIAL. De los análisis en los trabajos [6, 7, 10, 11,12] se toma como propiedades a evaluar: resistencia al desgaste volumétrico relativo (W_{vr}), coeficiente de envejecimiento ($Ke\sigma t$) y coeficiente de Poisson (μ).

Tabla 1. Formulación de referencia propuesta

FORMULACIÓN	FUNCIÓN	PARTES (p.p.c.c)	MASA (g)
Caucho acrilonitrilo	Base	100,0	600,0
Negro de humo	Relleno reforzante	80,0	480,0
Acido esteárico	Activador	5,0	30,0
Cera parafina	Antioxidante	0,5	3,0
Azufre	Agente vulcanizante	3,0	18,0
DOP (Ftalato de dioctilo)	Plastificante	14,0	84,0
MBT (2-mercap-tobenzotiazol)	Acelerante	2,0	12,0
DPG (Difenilguanidina)	Acelerante	1,0	6,0
Óxido Zn - Al	-	-	-
Durez Resin	-	-	-
TMTD	-	-	-
Total	-	205.5	1233

c) Vulcanización en prensa.

El proceso de vulcanización se realizó mediante el moldeo por compresión en una prensa con las siguientes características: dimensiones de la platina 300x300 mm, fuerza nominal 40 tn y una presión de cierre 200 kgf/cm². Posteriormente se troquelaron los diferentes tipos de probetas según las especificaciones de cada ensayo a realizar.

Entre la vulcanización y los ensayos es recomendable un lapso de tiempo de 16 a 96 horas como máximo.

Nota: La duración del proceso se considera desde el lapso de tiempo transcurrido entre el instante que se alcance la presión indicada y el instante en que la presión se suprima [1].

d) Ensayos realizados

Ensayo de Tracción, se realizó según NC 262:2003 [13], se utilizaron las probetas halterios tipo 1. Se toman las lecturas de la fuerza y el alargamiento durante el estiramiento de la probeta hasta la ruptura. Durante el procedimiento se debe asegurar que las partes paralelas de los extremos de la probeta se agarren simétricamente de forma tal que la tensión se distribuya uniformemente sobre la sección transversal.

Ensayo de Abrasión, se fija una probeta cilíndrica de elastómero, se hace deslizar sobre una lámina abrasiva, de grado abrasivo especificado, bajo una presión de contacto prefijada y sobre una distancia dada. Este se llevó a cabo por NC ISO 4649: 2003 [14], con probetas de $\varnothing 16^{+0.2}$ mm con un espesor de 6 mm.

Ensayo de Envejecimiento, el ensayo realizado fue de resistencia al calor, en este método las probetas son sometidas a la misma temperatura que experimentan en servicio y, después de períodos definidos, las propiedades apropiadas son medidas y comparadas con aquellas del elastómero no envejecido. El procedimiento realizado fue como se describe en la NC ISO 188:2005 [15].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados experimentales se presentan en la tabla 2.

Tabla 2. Resultados experimentales

Formulación	Matriz Experimental			Resultados experimentales		
	X ₁	X ₂	X ₃	W _{vr} (mm ³)	Keσ t	μ 20%
1	1	0	0	2.13	0.92	0.51
2	0	1	0	2.38	0.94	0.44
3	0	0	1	3.16	0.89	0.43
4	0.5	0.5	0	1.78	0.88	0.50
5	0.5	0	0.5	1.06	0.74	0.44
6	0	0.5	0.5	1.53	0.94	0.55
7	0.333333	0.333333	0.333333	1.47	0.88	0.52
8	0.166667	0.166667	0.666667	1.24	0.89	0.35
9	0.666667	0.166667	0.166667	5.06	0.85	0.54
10	0.166667	0.666667	0.166667	5.30	0.86	0.49

Resistencia relativa al desgaste. (W_{vr})

Es la pérdida de volumen, expresada en milímetros cúbicos, del elastómero a ensayar, después de haber sido sometido a la acción de una lámina abrasiva que provoca una pérdida de masa del compuesto de referencia bajo las mismas condiciones específicas de ensayo [14].

En las formulaciones desarrolladas el Óxido de Zinc – Aluminio en su combinación con el TMTD hacen que la resistencia al desgaste permanezca casi invariable. El Óxido de Zinc – Aluminio con el Durez Resin hace que esta disminuya y aumente pasando por un mínimo (Fig. 2 a y b). Similar comportamiento presenta la interacción TMTD – Durez Resin, pero de manera más prolongada. Se puede observar que la presencia del Durez Resin en la mezcla va a provocar una disminución para luego aumentar siendo este comportamiento más significativo en la interacción TMTD-Durez Resin.

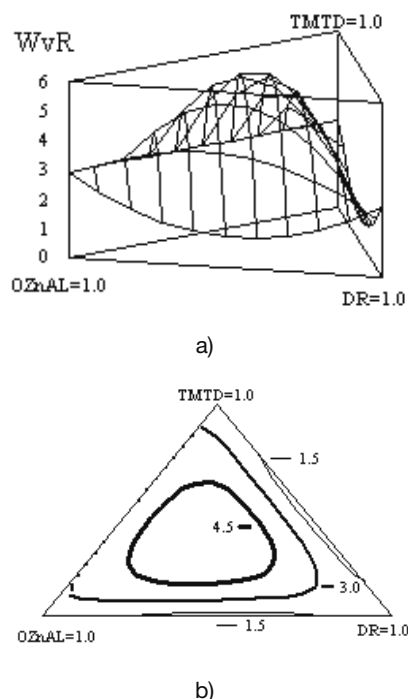


Figura 2. Variación de la W_{vr} en dependencia del TMTD, Óxido de Zn –Al y Durez Resin.

Los mayores valores de resistencia relativa al desgaste se obtienen para las dos últimas combinaciones del ultraacelerante, el activador y la resina reforzante.

Coefficiente de envejecimiento. (Ke_{ot})

Expresa como una sola variable los resultados de los ensayos para las probetas no envejecidas y envejecidas. Las tres combinaciones se comportan de forma diferente dado por el contenido del Óxido de Zinc – Aluminio y el TMTD. En la interacción Óxido de Zinc – Aluminio mas Durez Resin es prácticamente constante, pero para el caso del TMTD y Durez Resin su comportamiento es brusco disminuyendo y aumentando pasando por un mínimo. En la combinación Óxido de Zinc – Aluminio y el TMTD disminuye y aumenta pasando por un mínimo pero de forma más suave (Fig. 3 a y b).

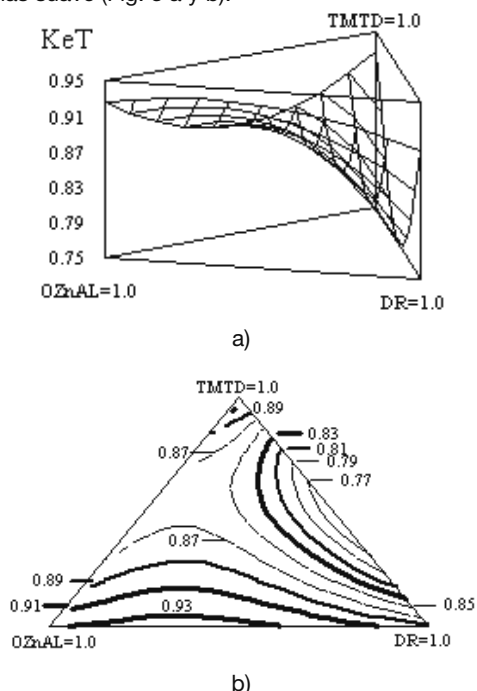


Figura 3. Variación del coeficiente de envejecimiento en dependencia del TMTD, Óxido de Zn – Al y Durez Resin.

Coefficiente de Poisson (μ)

Es la relación entre la deformación transversal y la deformación axial de un cuerpo ensayado a sollicitación uniaxial. Los mayores valores del coeficiente lo tiene la interacción Óxido de Zinc – Aluminio y TMTD el cual se comporta prácticamente constante con mayor influencia

el Óxido de Zinc – Aluminio.

Para los casos de Óxido de Zinc – Aluminio y Durez Resin como TMTD y Durez Resin se tiene que la propiedad tiende a disminuir para después aumentar pasando por un mínimo. (Fig. 4 a y b).

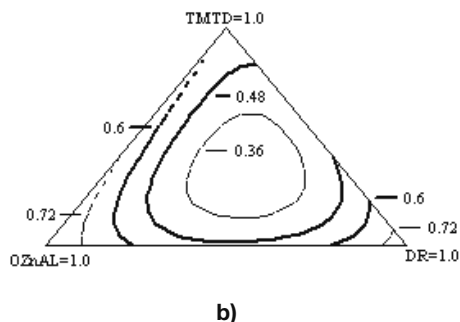
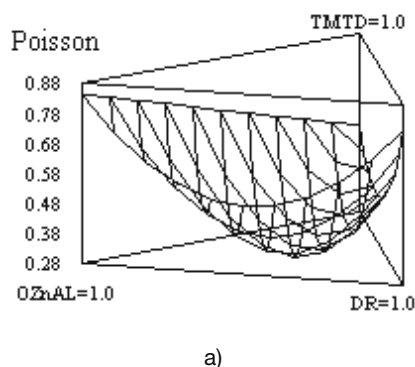


Figura 4. Variación del coeficiente de Poisson en función de la variación del % de TMTD, Óxido de Zn – Al y Durez Resin.

En resumen, la interacción Óxido de Zinc – Aluminio y Durez Resin tiene igual comportamiento disminuye hasta un mínimo para luego aumentar de forma más dócil para las propiedades de resistencia al desgaste y coeficiente de Poisson. El TMTD y el Durez Resin son más significativos, disminuyendo para luego aumentar de forma brusca en el caso de las propiedades resistencia al desgaste y coeficiente de envejecimiento. La interacción Óxido de Zinc – Aluminio y TMTD es prácticamente invariable. En la tabla #3 se muestran a manera de síntesis todos los resultados experimentales de cada propiedad, evaluadas tanto en el artículo [1] como en este propio.

Tabla 3. Resumen de los resultados experimentales de cada propiedad evaluada.

Formulación	PROPIEDADES							
	Peso específico ρ (g/cm ³)	Dureza Shore (Sh A)	Resistencia a tracción RT (MPa)	Módulo de elasticidad ME (MPa)	Coef. de Poisson μ 20%	Resistencia al desgaste Wvr (mm ³)	Coef. de envejecimiento Ke_{ot}	Resistencia al desgarre RD (N/mm)
1	1.21	66	8.02	2.57	0.51	2.13	0.92	32.36
2	1.25	77	17.48	5.95	0.44	2.38	0.94	22.52
3	1.21	75	10.73	3.70	0.43	3.16	0.89	32.69
4	1.23	76	11.48	13.12	0.50	1.78	0.88	2.61
5	1.21	65	14.16	5.65	0.44	1.06	0.74	15.14
6	1.23	73	17.74	0.34	0.55	1.53	0.94	19.80
7	1.23	78	14.25	12.52	0.52	1.47	0.88	2.32
8	1.22	76	9.71	1.74	0.35	1.24	0.89	3.04
9	1.22	78	13.36	5.91	0.54	5.06	0.85	7.07
10	1.24	76	11.90	8.46	0.49	5.30	0.86	2.99

En aquellas formulaciones que contienen Óxido de Zinc – Aluminio se ven favorecidas las propiedades evaluadas, no siendo así para la propiedad de resistencia al desgarre. Aspecto muy importante ya que el compuesto brinda una estabilidad de almacenamiento, un procesamiento más fácil, los ciclos de mezclado pueden acortarse por su rápida incorporación y contribuyen al ahorro de energía.

CONCLUSIONES

1. La aplicación del caucho Acrilonitrilos, con los aditivos seleccionados para las formulaciones proporcionan buenas propiedades físico-mecánicas. El estudio de varias propiedades permite ampliar el campo de aplicación para una mezcla desarrollada ya que hay piezas que requieren de un equilibrio entre varias propiedades, aunque existen casos que puntualizan en una sola propiedad.

2. El diseño de mezcla del tipo simplex – centroid cúbico especial, permitió caracterizar la influencia del TMTD, el Óxido de Zinc – Aluminio y el Durez Resin, en las propiedades evaluadas. Los estudios de las formulaciones muestran la factibilidad de la utilización del Óxido de Zinc – Aluminio al influir éstos de forma positiva sobre las propiedades de las mezclas de goma, con la diferencia de que en la propiedad desgarrar esto no se cumple, obteniéndose los peores resultados cuando se utiliza.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del Laboratorio de Tribología de la Universidad Central “Marta Abreu” de Las Villas, y al Laboratorio de la Fábrica de Calzado Vulcanizado “Tres Mártires” por la donación de los materiales empleados en el trabajo y por permitir desarrollar las diferentes formulaciones y ensayos.

BIBLIOGRAFÍA

1. Cal, B. R. C., Valdés, B. F. G., García, E. A. Á. & Blanco, R. A. 2012. Evaluación de elastómeros vulcanizados. *Afinidad*, 69, 131-136.
2. Naunton, w. J. S. (1967). *Ciencia y tecnología del caucho*.
3. Nohara, D., Oka, A., Sonogi, K., Tokuda, H. Y. & Shirasaka, J. 2006. Composición de caucho resistente al envejecimiento por efecto del calor. http://www.oepm.es/pdf/ES/0000/000/02/25/59/ES-2255950_T3.pdf [en línea], [Consulta: Mayo, 2013].
4. Norma Cubana ISO 472: 2003. Plásticos. Vocabulario.
5. Rojas, j. R. P. 2007. Evaluación de formulaciones de caucho natural con cargas orgánicas e inorgánicas. Universidad Central de Venezuela. <http://saber.ucv.ve/jspui/bitstream/123456789/2980/1/TRABAJO%20ESPECIAL%20DE%20GRADO-Jenny%20Pe%C3%B1a.pdf> [en línea], [Consulta: Septiembre, 2013].
6. Carbonell, R. A. G. (2009). Tacón de torque para uso ortopédico: desarrollo del material elastomérico para su fabricación y diseño. Tesis de Doctorado sin publicar, UCLV, Santa Clara.
7. González, K. A. 2011. Desarrollo de un nuevo material elastomérico para rodillos de diversas aplicaciones industriales. Tesis doctorado, UCLV, Santa Clara.
8. Diseño de un CD Interactivo Didáctico sobre las Propiedades Mecánicas de Materiales Plásticos. <https://upcommons.upc.edu/pfc/bitstream/2099.1/3178/1/40866-1.pdf> [en línea], [Consulta: Noviembre, 2010].
9. Norma Cubana 346:2004: Mezclas de ensayo a Base caucho –preparación, mezclado y vulcanización – Equipos y procedimientos.
10. Carbonell, R. A. G., E. Á. García, et al. (2007). “Tacón de torque. Análisis tensional y deformacional utilizando el Método de Elementos Finitos.” *Ingeniería Mecánica* 279 – 83
11. Carbonell, R. A. G., E. A. García, et al. (2008). “Influencia de los aditivos sobre las propiedades mecánicas de los elastómeros.” *Tecnología Química XXVIII No.2:* 26-34.
12. Fernández, O. P. (2003). Nuevo material elastomérico para la cubierta de los rodillo de presión de las máquinas hiladoras. Tesis de Doctorado sin publicar, UCLV, Santa Clara.
13. Norma Cubana 262:2003: Elastómero, vulcanizado o termoplástico. Determinación de las propiedades en tracción.
14. Norma Cubana ISO 4649: 2003. Elastómeros, vulcanizado o termoplástico. Determinación de la Resistencia a la abrasión usando un cilindro giratorio con lámina abrasiva.
15. Norma Cubana ISO 188: 2005. Elastómeros, vulcanizados o termoplásticos — ensayos de envejecimiento acelerado y resistencia al calor.