

INFLUENCIA DE LOS ADITIVOS SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS ELASTÓMEROS

Raide Alfonso González Carbonell*, Emilio Alvarez García**, Kirenia Abreu González**

*Departamento Ingeniería Mecánica, Universidad de Camagüey, **Universidad Central de Las Villas (UCLV)

Dependiendo del uso o aplicación al que esté destinado el compuesto de goma, el mismo debe poseer determinadas propiedades mecánicas, las cuales se definen con la composición de la mezcla, es decir su receta. En la presente investigación se realizó el estudio de la influencia que tienen la variación de los aditivos acelerantes y los activadores del proceso de vulcanización MBT, el TMTD y el ZnO sobre las propiedades mecánicas de las formulaciones elastoméricas; además se describe el comportamiento de la resistencia a la tracción, al desgarre, a la fatiga por flexión, módulo de elasticidad, coeficiente de Poisson, dureza, plasticidad y tiempo de cura en las mezclas como propiedades fundamentales para evaluar la calidad de los materiales elastoméricos.

Palabras clave: elastómeros, acelerante, MBT, TMTD, activador ZnO, propiedades mecánicas.

According to the use or application of rubber, it should have some mechanical properties. These properties depend on the composition of the mixture. This research deals with the influence of the variation of accelerant additives MBT, TMTD and ZnO as an activator, over the mechanical properties of the elastomer compound. Furthermore, it describes the behaviour of the tensile strength, tearing strength, fatigue resistance due to flexion, elastic modulus, poisson's ratio, hardness, plasticity and time of cure like principal properties used to evaluate the quality of elastomers materials.

Key words: elastomers, accelerant MBT, TMTD, activator ZnO, mechanical properties.

Introducción

Los elastómeros están compuestos por una serie de elementos que le confieren a la mezcla una u otras propiedades, atendiendo al tipo y proporción en que se utilicen, por lo que existen diferentes formulaciones en dependencia del uso para el cual está destinado el compuesto.

Los elastómeros tienen como base fundamental al caucho, vulcanizantes, plastificantes, antioxidantes, acelerantes, activadores, retardadores, rellenos e ingredientes de la mezcla. /1/ La clasificación de estos elementos se basa sobre las funciones que realizan dentro de la mezcla. /2, 3/

En la práctica industrial, las recetas de las formulaciones se dan de cuatro maneras diferentes, en partes por 100 de caucho (p.p.c.c.), en por ciento (%), en volumen (cm³) y en unidades de masa (kg). /4/

Los principales agentes acelerantes del proceso de vulcanización son el 2-mercaptobenzothiazole (MBT) con acción media, Tetramethyl thiuram

disulfide (TMTD) con acción rápida; este último no se utiliza de forma aislada, sino combinado con otro acelerante. Como principal agente activador de los acelerantes tenemos el óxido de zinc (ZnO). /5-9/

La bibliografía consultada muestra el rango de los porcentajes que deben ser añadidos los aditivos activadores y acelerantes del proceso de vulcanización en la mezcla elastomérica, mas no precisa cuál es el efecto concreto de una variación de este porcentaje sobre las propiedades mecánicas del material.

Jean L.B. /10/, al igual que otros autores, plantea como propiedades fundamentales para la evaluación de materiales elastoméricos las siguientes: resistencia a la rotura, módulo al 300 %, resistencia al desgarro, dureza, resistencia a la abrasión y viscosidad.

Materiales y métodos

A partir de la mezcla maestra utilizada en la fabricación de calzado en la fábrica de San Juan de Los Remedios de Villa Clara, se decidió pla-

nificar la investigación, basándose en la influencia que ejercen los aditivos MBT, TMTD y ZnO, sobre la resistencia a la abrasión, a la tracción, al desgarre, a la fatiga por flexión, módulo de elasticidad, coeficiente de Poisson, dureza,

plasticidad y tiempo de cura en los distintos compuestos experimentales.

A partir de la matriz experimental que se muestra en la tabla 1, se desarrollan diez formulaciones.

Tabla 1
Matriz experimental

No.	X_1	P.P.C.C.	X_2	P.P.C.C.	X_3	P.P.C.C.
1	0,5	2,5	0	0	0,5	0,5
2	0	0	0	0	1	1
3	0,167	0,835	0,667	1,334	0,167	0,167
4	0	0	1	2	0	0
5	0	0	0,5	1	0,5	0,5
6	0,333	1,665	0,333	0,666	0,333	0,333
7	0,167	0,835	0,167	0,334	0,667	0,667
8	0,5	2,5	0,5	1	0	0
9	1	5	0	0	0	0
10	0,667	3,335	0,167	0,334	0,167	0,167

Se utilizó un diseño de mezcla de tres componentes del tipo Simplex-Centroid-Cúbico Especial. Para el desarrollo de los experimentos, las variables independientes tomadas en cuenta son: $X_1 = \text{ZnO}$, $X_2 = \text{MBT}$ y $X_3 = \text{TMTD}$.

Del análisis de los trabajos anteriores y los resultados del estudio bibliográfico, se tomaron para evaluar, la resistencia a la abrasión (IRA), al desgarre (RD), a la tracción (RT) y a la fatiga por flexión (RF) como fundamentales propiedades para tener en cuenta. Además se realizó el análisis del resto de las propiedades del material

planteadas anteriormente para tener una información más completa como resultado.

Los experimentos se realizaron siguiendo el orden de la matriz anteriormente descrita.

Resultados y discusión

Los resultados generales de las pruebas experimentales, a manera de síntesis se muestran en la tabla 2.

El grado de significación de la influencia de cada factor sobre cada propiedad será analizado en lo posterior.

Tabla 2
Resultados experimentales para cada propiedad

Formulación	IRA (%)	RT (MPa)	RD (N/m)	RF (ciclos) $\times 10^3$	E (MPa)	μ	Dureza (shoreA)	Plast (MooneyM L100)	Tiemp Cura (s)
1	103,59	7,99	7,47	126,2	4,662	0,51	68	19	135
2	130,80	4,56	15,81	135,3	3,482	0,44	58	22	150
3	117,91	4,46	12,72	130,3	3,495	0,43	58	22	165
4	110,55	8,75	8,89	130,6	3,682	0,5	60	22	150
5	150,02	5,76	12,95	133,3	3,208	0,44	55	21	120
6	113,80	8,01	12,78	131,7	3,632	0,55	60	21	90
7	129,67	11,24	9,97	135,9	4,194	0,52	65	19	120
8	127,21	10,26	8,65	133,6	4,188	0,35	65	19	90
9	129,84	2,95	13,38	127,6	3,919	0,54	63	19	180
10	124,64	9,05	9,47	134,1	3,906	0,49	63	22	150

Por los métodos estadísticos adecuados al diseño seleccionado, se realizó el ajuste de los

datos experimentales a la ecuación polinomial del tipo:

$$Y = b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 \quad (1)$$

donde:

Y es el valor de la propiedad considerada.

La tabla 3 recoge los valores estimados de los coeficientes obtenidos del procesamiento

de los resultados de las propiedades objeto de estudio.

Tabla 3
Valores de coeficientes estimados

Propiedad	b_1	b_2	b_3	b_{12}	b_{13}	b_{23}	b_{123}
IRA	131,918	108,307	132,108	27,7454	-100,258	115,423	-316,558
RD	13,185	9,493	15,138	-9,15	-30,227	2,268	94,258
RT	3,243	7,476	5,717	15,668	19,897	-3,832	-12,457
RF	128496	129528	136015	17649,8	-17844	676,473	51598,6
E	3,85	3,64	3,61	1,34	3,96	-0,65	-14,19
μ	0,54	0,49	0,45	-0,70	0,09	-0,13	3,34
Dureza	62,64	59,45	59,28	12,18	31,83	-14,55	-71,05
Plasticidad	19,62	22,16	21,34	-4,45	-6,08	-4,99	55,03
Tiempo de cura	183,09	161,25	144,9	-271,34	-124,04	-107,55	286,65

En la tabla 4 se registran los factores de correlación ajustados por R2 y la probabilidad del

modelo para un 95 % de fiabilidad de las propiedades investigadas.

Tabla 4
Factores de correlación y probabilidad

Propiedad	Factor de correlación (R2ajust.)	Probabilidad (P)
IRA	0,87	0,00
RD	0,79	0,00
RT	0,73	0,00
RF	0,76	0,00
ME	0,74	0,00
Poisson	0,93	0,00
Dureza	0,82	0,00
Plasticidad	0,81	0,00
Tiempo de cura	0,85	0,00

A partir de los resultados anteriores se puede conformar, para cada propiedad mecánica, el correspondiente modelo matemático empírico según la ecuación 1.

El estudio de las formulaciones propuestas permite analizar el efecto de las variables inde-

pendientes sobre las propiedades físico mecánicas y de servicio del material elastomérico para utilizar en la fabricación del tacón de giro.

A continuación se analiza el comportamiento de cada propiedad con respecto a la composición de los elementos objeto de análisis.

Resistencia a la tracción

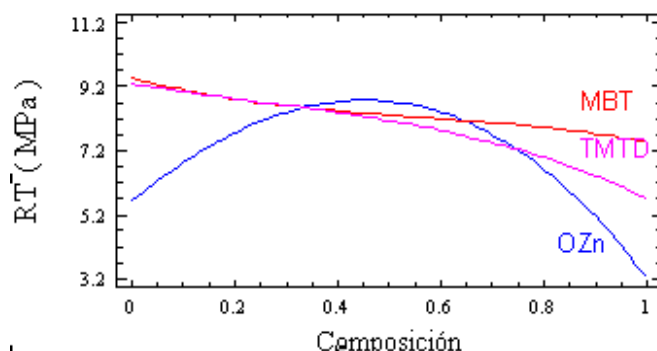


Fig. 1 Comportamiento de la resistencia a la tracción frente a la variación de la concentración de los aditivos MBT, TMTD y ZnO.

A medida que disminuye la concentración de MBT, y aumenta la de TMTD, hay una disminución gradual de la resistencia a la tracción desde 8,0 a 5,6 MPa. Sin embargo, con la disminución de los niveles de MBT y el incremento de ZnO, se observa que la propiedad evaluada aumenta, tomando su valor máximo en 9,6 MPa, a partir del cual comienza a disminuir hasta llegar a 4,0 MPa. Similar comportamiento manifiesta la resistencia a la tracción cuando decrece el por ciento de TMTD, y crece el de ZnO, con la diferencia que el

TMTD disminuye la propiedad de forma más enérgica que el MBT, a medida que aumentan sus niveles en la mezcla.

Para alcanzar los mayores niveles de resistencia a la tracción es necesario aumentar la concentración de ZnO hasta intervalos de 0,45 a 0,5 p.p.c., y disminuir los de MBT y TMTD al mínimo valor de concentración.

Es importante destacar en el resultado que es el ZnO el que influye de manera más favorable en la resistencia a la tracción.

Resistencia al desgarre

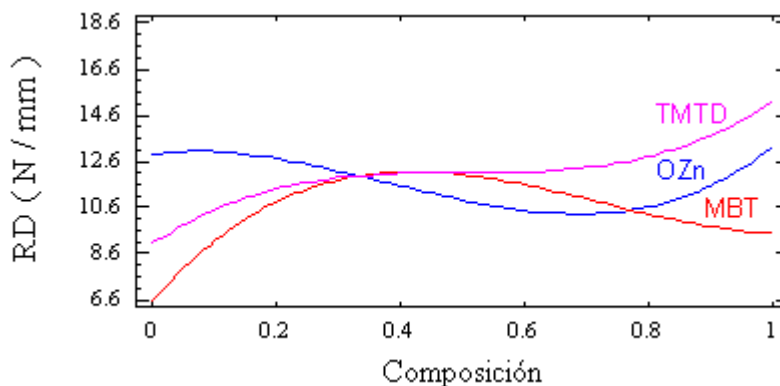


Fig. 2 Comportamiento de la resistencia al desgarre frente a la variación de la concentración de los aditivos MBT, TMTD y ZnO.

En la medida en que disminuyen los niveles de MBT en la mezcla, y aumentan los de TMTD, la resistencia al desgarre toma valores cada vez mayores hasta alcanzar su máximo valor en 15,6 N/mm, a partir del cual va disminuyendo hasta hacer mínimo su valor. Sin embargo, al disminuir el MBT y aumentar el ZnO, se aprecia una constancia en la propiedad objeto de estudio, alcanzando su mayor valor a 10,6 N/mm.

Un comportamiento diferente se manifiesta con la disminución en el por ciento de TMTD y el

aumento del ZnO, en la cual la resistencia al desgarre decrece su valor desde 15,6 a 6,6 N/mm, punto a partir del cual vuelve a crecer hasta tomar su valor inicial.

Los mayores índices de resistencia ocurren cuando los niveles de TMTD y ZnO alcanzan el 100 % y el MBT el 40 %.

El TMTD es el elemento que mayor influencia marca sobre la resistencia al desgarre, ya que la misma crece en la medida en que aumenta su concentración en la mezcla.

Resistencia a la abrasión

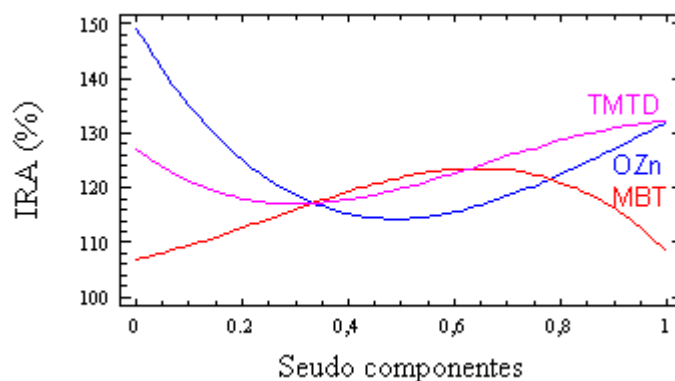


Fig. 3 Comportamiento de la resistencia a la abrasión frente a la variación de la concentración de los aditivos MBT, TMTD y ZnO.

En la medida en que se disminuye el por ciento de MBT en el compuesto, y aumenta el de TMTD, crece de forma acelerada la resistencia a la abrasión hasta un punto donde se hace máximo e igual a 154 %; a partir del mismo, la propiedad que se estudia comienza a disminuir de manera gradual hasta alcanzar un mínimo valor igual a 136 %.

Algo similar sucede cuando se disminuye la concentración de MBT y se aumenta la de ZnO, con la diferencia que la resistencia a la abrasión crece en todo momento hasta alcanzar su mayor índice. Un comportamiento diferente tiene la combinación de TMTD con ZnO, donde tanto un decrecimiento del primero como un crecimiento del segundo, origina que la propiedad que se evalúa decrezca hasta un

valor mínimo igual a 112 %, y posteriormente vuelva a aumentar, alcanzando un índice de resistencia a la abrasión de 130 %.

Los mayores valores de resistencia al desgaste se aprecian para una mínima concentración de ZnO, caracterizándose por una disminución de la resistencia del compuesto cuando los niveles del mismo se encuentran entre 45 y 50 % y después un incremento de este elemento hace que la resistencia vuelva a aumentar. Similar comportamiento origina el TMTD, solo que de manera más suave y en menor proporción. A diferencia de éstos, el MBT incrementa su índice de resistencia a la abrasión en la medida que aumenta su concentración en la mezcla hasta un 65 %, posteriormente decrece su valor de manera acelerada.

Resistencia a la fatiga

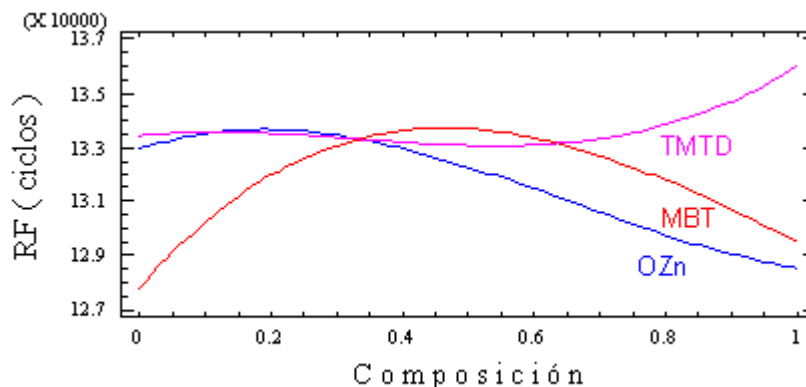


Fig. 4 Comportamiento de la resistencia a la fatiga frente a la variación de la concentración de los aditivos MBT, TMTD y ZnO.

En la medida en que crecen los niveles de TMTD en la mezcla y decrecen los de MBT, se logra un incremento de la resistencia a la fatiga, tomando valores máximos en el orden de los 137 000 ciclos, a partir del cual comienza a disminuir hasta alcanzar valores pequeños igual a 127 000 ciclos.

Similar comportamiento se observa cuando decrece el contenido de MBT y crece el de ZnO, diferenciándose en que los mayores valores se alcanzan a menor pendiente, y los menores valores de manera más suave, manteniendo cierta constancia en la propiedad que se evalúa.

No obstante, si se analiza el comportamiento de cada uno de los compuestos objeto de estudio sobre la resistencia a la fatiga por flexión, el TMTD es el que más marcada influencia ejerce. Sin embargo los

mayores índices de resistencia se alcanzan cuando el ZnO tiene su mínimo contenido, el cual tiende a disminuir su valor, de forma gradual, en la medida que se incrementan sus partes.

Módulo de elasticidad

Cuando crecen los niveles de OZn en la mezcla y decrecen los de MBT, se logra un incremento del valor del módulo de elasticidad, tomando valores máximos en el orden de los 4,75 MPa, a partir del cual comienza a disminuir hasta alcanzar valores pequeños igual a 3,4 MPa.

Más exactamente se aprecia que los máximos valores se encuentran en proporciones intermedias entre el OZn y el TMTD donde el por ciento de MBT es mínimo.

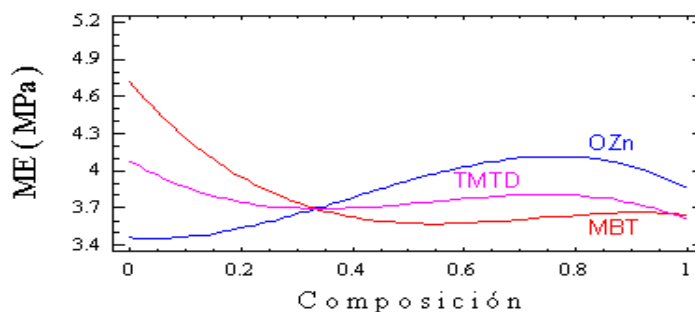


Fig. 5 Comportamiento del módulo de elasticidad frente a la variación de la concentración de los aditivos MBT, TMTD y ZnO.

En la medida en que se disminuye el por ciento de OZn en el compuesto y se aumenta el de TMTD, va creciendo el valor del coeficiente de *poisson* hasta un punto intermedio en el por ciento de MBT y TMTD; posteriormente va aumentan-

do en la medida que se va añadiendo OZn aumenta tendiendo a obtenerse los valores máximos que llegan hasta 0,57 en una mezcla de composición un poco menor de MBT y aproximadamente igual de OZn y TMTD.

Coefficiente de poisson

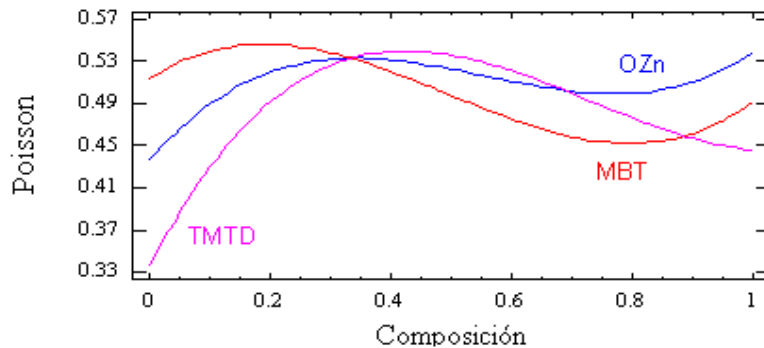


Fig. 6 Comportamiento del coeficiente de *poisson* frente a la variación de la concentración de los aditivos MBT, TMTD y ZnO.

Los mayores valores de coeficiente de Poisson se aprecian para una intermedia inferior concentración de ZnO y TMTD, caracterizándose por una disminución de los valores en el compuesto cuando los niveles de los mismos se encuentran entre 60 y 90 %, similar comportamiento origina el MBT, solo que los mayores valores se encuentran a menores composiciones.

Dureza

Al decrecen los valores de MBT, se produce un incremento de la dureza de la mezcla, tomando valores máximos en el orden de los 70 shore A, a partir del cual comienza a disminuir hasta alcanzar valores pequeños igual a 55 shore A.

Similar comportamiento se observa cuando crece el contenido de ZnO, en que los mayores valores se alcanzan inicialmente en un por ciento intermedio de MBT y TMTD hasta llegar a un

punto en que los máximos siguen por el camino de una disminución de MBT.

El ZnO es el que más marcada influencia ejerce. Sin embargo los mayores índices de resistencia se alcanzan cuando MBT tiene su mínimo contenido, el cual tiende a disminuir su valor de forma gradual en la medida que se incrementan sus partes.

A medida que aumenta la composición de MBT ocurre un aumento de la plasticidad, hasta alcanzar su máximo valor representado que es de 22 Mooney.ML100, en sentido opuesto, es decir, con la disminución de MBT, se alcanzan los valores mínimos de hasta 18,5 Mooney.ML100.

Similar comportamiento se observa cuando decrece el contenido de ZnO, diferenciándose en que los mayores valores se alcanzan a menor pendiente, y los menores valores de manera más suave, manteniendo cierta constancia en la propiedad que se evalúa.

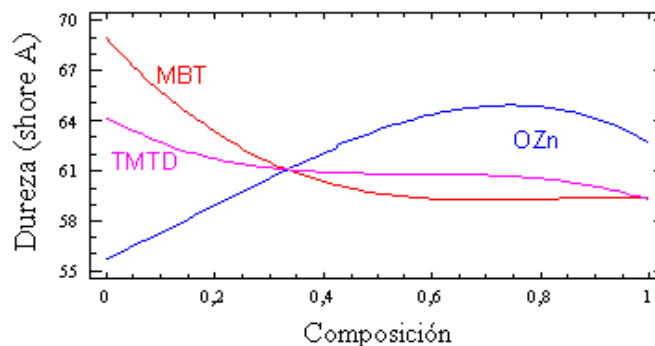


Fig. 7 Comportamiento de la dureza frente a la variación de la concentración de los aditivos MBT, TMTD y ZnO.

El MBT es el que más marcada influencia ejerce con mayor calidad. Sin embargo, los mayo-

res índices de plasticidad se alcanzan cuando el ZnO tiene su mínimo contenido.

Plasticidad

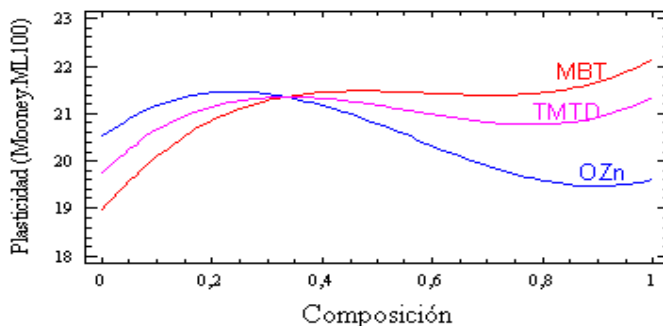


Fig. 8 Comportamiento de la plasticidad frente a la variación de la concentración de los aditivos MBT, TMTD y ZnO.

Tiempo de cura

Cuando disminuyen las concentraciones de los tres compuestos, hay una disminución gradual del tiempo de cura, sobre todo con la disminución del TMTD. Por consiguiente, si se desea llegar a una solución más económica, es factible disminuir al máximo el contenido de TMTD, aunque los tres elementos tienen un comportamiento semejante.

Sin embargo, al disminuir la composición del MBT y del ZnO ocurre lo anteriormente planteado, pero hasta un punto en la composición 0,33, donde comienza nuevamente a aumentar el tiempo de cura con la disminución de sus composiciones. Al observar el comportamiento de el TMTD se observa que durante todo el transcurso de su disminución, disminuye también el tiempo de cura, lo que resulta económicamente más factible.

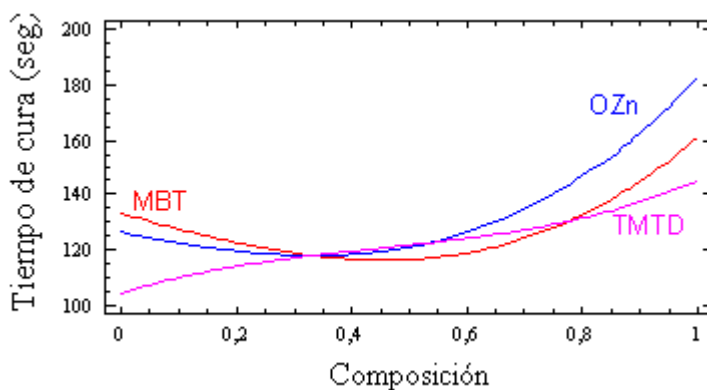


Fig. 9 Comportamiento del tiempo de cura frente a la variación de la concentración de los aditivos MBT, TMTD y ZnO.

Conclusiones

- Para valores pequeños de la concentración de MBT y mayores de TMTD hay una disminución gradual de la resistencia a la tracción, pero se favorece la resistencia al desgarre. Con el incremento de ZnO, se observa que ambas propiedades aumentan.
- Para valores similares de MBT y TMTD se obtienen los mayores valores de resistencia a la abrasión y para una mínima concentración de ZnO. El MBT incrementa su índice de resistencia a la abrasión en la medida que aumenta su concentración.
- El TMTD es el que mayor influencia marca sobre la resistencia al desgarre y a la fatiga, ya que la misma crece en la medida en que aumenta su concentración en la mezcla.
- Para concentraciones mínimas de ZnO y MBT se logra una mayor resistencia a la fatiga por flexión; las concentraciones de TMTD deben ser mayores.
- El módulo de elasticidad posee un comportamiento similar al de la resistencia a la fatiga, o sea, mayores valores de TMTD y ZnO y valores mínimos de MBT se logra incrementar esta propiedad.
- Para mayores concentraciones de MBT y ZnO se logra una mayor plasticidad.
- El menor tiempo de cura se obtiene para concentraciones mínimas de los tres elementos, pero el que mayor influencia tiene sobre esta propiedad es el TMTD.
- A partir del comportamiento de cada aditivo evaluado sobre las propiedades del material, y fijando las restricciones técnicas a través de la

definición de la zona de mezclado ideal, y utilizando las ecuaciones de regresión obtenidas, se puede lograr el material que cumpla con las propiedades mecánicas exigidas para la fabricación del tacón de torque.

Bibliografía

1. Vidal de Cárcer, M., *Tratado moderno de las industrias del caucho*, 2da edición ampliada, 1989, pág. 346.
2. Erofeva, Y. I., *et. al.*, *Estudio de sistemas vulcanizantes altamente activos a la industria de goma aplicando tamices moleculares del Tipo X*, Ed. Ciencia, Moscú, 1965.
3. Nakajima, N., *Mezcla y extracción de compuestos de goma de sílice sintética y natural*, 1991.
4. *Manual Empresa Consolidada de plástico y goma*, La Habana, 1968.
5. Ibarra, L., "Sistema de vulcanización de cauchos nitrilos", en *Revista del caucho*, marzo-abril, 2001, págs. 10 – 24.
6. Álvarez, G. E., "Capacidad de resistencia a la abrasión de materiales elastoméricos con la zeolita como relleno", en *Revista Construcción de Maquinaria*, 21(1), enero-abril, 1996 págs. 17-24.
7. Ramos, E. R., "Estudio de la posibilidad de variar las propiedades de un compuesto de rodado usando diferentes acelerantes de vulcanización", 1985.
8. Álvarez, G. E., "Desarrollo de material elastomérico para la fabricación de rodillos de las máquinas hiladoras de Zakenaf I". Santa Clara, 1996, Tesis de Doctorado.
9. Abreu, G. K., "Caracterización y evaluación de material elastomérico base caucho, para rodillos de máquinas enconadoras", Santa Clara, 2002, Tesis de Maestría.
10. Jean L. B, J., *Fundamentos de Ciencia y Tecnología del caucho*, Editorial GG-SA, Barcelona, 1960.