

---

# *Evaluación de elastómeros vulcanizados*

Blanca Rosa Cruz Cal<sup>a\*</sup>, Belkis F. Guerra Valdés<sup>a</sup>, Emilio A.

Álvarez García<sup>b</sup>, Ricardo Alfonso Blanco<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Centro de Estudio de Química Aplicada. <sup>c</sup>Departamento de Ingeniería Mecánica. Universidad Central de Las Villas. Carretera a Camajuaní Km 5 ½ Santa Clara. CP 54830, Villa Clara, Cuba.

<sup>b</sup>Facultad de Ingeniería Metal Mecánica. Universidad tecnológica de Campeche (UTCAM) Carmen, Campeche México.

---

*Vulcanized elastomers assessment*

*Avaluació d'elastòmers vulcanitzats*

*Recibido: 6 de marzo de 2012; revisado: 27 de junio de 2012; aceptado: 10 de julio de 2012*

## RESUMEN

En el desarrollo de elastómeros se utilizan varios tipos de compuestos con finalidades diferentes para mejorar las propiedades mecánicas que brinda el caucho base. La mejora de las propiedades va estar dada por los diferentes efectos de las interacciones entre dichos compuestos, por esta razón existe una gran variedad de elastómeros que abren cada día más su campo de aplicación.

En este trabajo se estudió la influencia de tres elementos, en un caucho acrilonitrilo, a través de ensayos normalizados a temperatura ambiente. Se concluyó que existe marcada influencia de las variables independientes estudiadas: Disulfuro de Tetrametil tiuram (TMTD, ultraacelerante), Dures Resin (resina reforzante) y ZnO-Al (Óxido de zinc con 4% de trazas de Aluminio, activador de la reacción de vulcanización), sobre las propiedades físico-mecánica. Se corroboró la dependencia entre la dureza, resistencia a la tracción y módulo de elasticidad reportada en la literatura.

**Palabras clave:** Caucho, elastómeros, mezclas, vulcanización, ensayos.

## SUMMARY

In the development of elastomers are used several types of compounds for different purposes to improve the mechanical properties provided by the base rubber. The improvement of the properties will be given by the different effects of the interaction between said compounds, for this reason there are a variety of elastomers that increasingly open its scope. In this work we studied the influence of three factors, in acrylonitrile, through standardized tests at room temperature. It was concluded that there is strong influence of the independent variables studied: Tetramethyl thiuram disulfide (TMTD, ultraaccelerant) Dures Resin (resin reinforcing)

and ZnO-Al (zinc oxide with 4% of traces of aluminum, activator of vulcanization reaction ) on physico-mechanical properties. It was confirmed dependence between the hardness, tensile strength and modulus of elasticity reported in the literature.

**Keywords:** Rubber, elastomers, blends, curing, testing.

## RESUM

En el desenvolupament d'elastòmers s'utilitzen diversos tipus de compostos amb finalitats diferents per millorar les propietats mecàniques que ofereix el cautxú base. La millora de les propietats va estar donada pels diferents efectes de les interaccions entre aquests compostos, per això hi ha una gran varietat d'elastòmers que obren cada dia més el seu camp d'aplicació. En aquest treball es va estudiar la influència de tres elements, en un cautxú acrilonitril, a través d'assajos normalitzats a temperatura ambient. Es va concloure que existeix influència de les variables independents estudiades: 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 ), sobre les propietats físico-mecànica. Es va corroborar la dependència entre la dureza, resistència a la tracció i mòdul d'elasticitat reportada en la literatura.

**Paraules clau:** Cautxú, elastòmers, mesclades, vulcanització, assajos.

---

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

## INTRODUCCIÓN

El caucho es una sustancia natural ó sintética, caracterizada por su alto grado de elasticidad, repelencia al agua y resistencia eléctrica. El caucho natural se obtiene de un líquido lechoso de color blanco llamado látex que se encuentra en árboles productores de caucho [1]. Los cauchos sintéticos son a partir de la polimerización de una variedad de monómeros conteniendo isopreno.

Los términos **caucho y elastómeros** son usados indistintamente por los especialistas. Es decir, un elastómero está definido en el *Manual Básico del Caucho para el diseño ó selección de artículo de caucho* [2] como: polímero vulcanizado que es capaz de recuperar su forma inicial después de haber experimentado deformaciones considerables bajo la acción de fuerzas externas y de temperaturas de trabajo elevadas.

Las vulcanización se puede definir como un proceso que aumenta la retracción y disminuye la deformación remanente permanente después de cesada la causa. Por tanto aumenta la elasticidad y disminuye la plasticidad (Coran, 1994 citado en Martins et al., 2005 [3]). Según Coran es un proceso químico complejo en el cual las largas moléculas de caucho son conectadas en forma de red tridimensional por inserción de enlaces entrecruzados. Esto permite experimentar grandes deformaciones bajo esfuerzos y volver a su estado original una vez que este cese.

Sampietro [4], plantea que el caucho vulcanizado tiene mayor grado de elasticidad y mayor resistencia a los cambios de temperatura que él no vulcanizado; además es impermeable a los gases y resistente a la abrasión, acción química, calor y electricidad. También posee un alto coeficiente de rozamiento en superficies secas y un bajo coeficiente de rozamiento en superficies mojadas por agua. 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. 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 [5].

En la patente Sandstrom, et al. [6] se apunta las siguientes adiciones típicas de aditivos, (p.p.c.c) el término se refiere a "partes de material por 100 partes en peso de caucho." Las resinas si son utilizadas, comprenden alrededor de 0.5 a 10 p.p.c.c, habitualmente se usan de 1 a 5 p.p.c.c. Los aditivos de procesado pueden incluir, por ejemplo, aceites de procesado aromáticos, nafténicos, y/o parafínicos, de 1 a 50 p.p.c.c. Además los antioxidantes y antiozonantes de 1 a 5 p.p.c.c. El óxido de zinc comprende de 2 a 5 p.p.c.c. De ácidos grasos que pueden contener ácido esteárico, en caso de que se utilicen, comprenden 0,5 a 5 p.p.c.c. Las ceras en proporciones de 1 a 5 p.p.c.c, generalmente se utilizan ceras microcristalinas. Los agentes peptizantes por ejemplo: pentaclorotiofenos y dibenzamido difenildisulfuro, comprenden 0.1 a 1 p.p.c.c. El Azufre como agente vulcanizante se usan en cantidades que van de 0.5 a 4 p.p.c.c, siendo a veces preferido el rango de 0.5 a 2.5 p.p.c.c. Cuando se utiliza las combinaciones de un acelerador primario y secundario, el acelerador secunda-

rio su proporción será de de 0.05 a 3 p.p.c.c para activar y mejorar las propiedades del vulcanizado.

Según Ferré [2], el caucho sigue siendo insustituible para la fabricación de aquellas piezas que requieran de elevadas solitudes mecánicas y en las que la elasticidad y/o la impermeabilidad sean requisitos básicos, dentro de una muy amplia gama de temperaturas de trabajo. Esto quiere decir que cada día los elastómeros tendrán más aplicación por sus propiedades técnicas tan variables.

## MATERIALES Y MÉTODOS

Las diferentes formulaciones y ensayos fueron realizados a escala de laboratorio en la Planta de calzado vulcanizado "Tres Mártires" de la provincia de Villa Clara. Según las recomendaciones establecidas en la NC 346 2004.

Se debe lograr una mezcla elastómerica capaz de soportar ciclos repetitivos de flexión y torsión, además de tener buena resistencia a los aceites.

### a) Matriz Polimérica

En las formulaciones los elementos constantes que se usaron fueron: caucho acrilonitrilo con 38% de nitrilo, negro de humo HAF (relleno reforzante, hasta la proporción de 80 p.p.c.c para mantener las propiedades mecánicas), ácido esteárico (activador), cera parafina (antioxidante), azufre (agente vulcanizante), DOP (Ftalato de dioctilo, plastificante, facilita el mezclado), MBT (2- Mercapto-benzotiazol, acelerante), DPG (difenilguadina, acelerante). Como elemento a variar TMTD, Durez Resin y ZnO-Al 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. (Tabla#1y Tabla #2)

### b) Preparación de la mezcla

Se prepararon diez formulaciones siguiendo el orden de la tabla#1, empleando un mezclador de cilindro, enrollando el caucho en el cilindro delantero, controlando la temperatura en el centro de la superficie de cada cilindro en el rango de 70-80 °C la cual se mide con un pirómetro.

Tabla1. Formulación de referencia propuesta

FORMULACIÓN	PARTES (p.p.c.c)	MASA (g)
Caucho acrilonitrilo	100,0	600,0
Negro de humo	80,0	480,0
Acido esteárico	5,0	30,0
Cera parafina	0,5	3,0
Azufre	3,0	18,0
DOP	14,0	84,0
MBT	2,0	12,0
DPG	1,0	6,0
Óxido Zn - Al	-	-
Durez Resin	-	-
TMTD	-	-
Total	205.5	1233

Los ingredientes de la mezcla son adicionados según recomendación [5], [7], con un orden y a lo largo de la longitud del rodillo. Una vez lograda la mezcla, se enfrió a temperatura ambiente sobre una superficie limpia, seca y metálica. Para su conservación luego se envuelve en una hoja de aluminio.

**Tabla 2. Matriz de los experimentos**

N	TMTD	Óxido de Zn -Al	Dureza Resin
1.1	1	0	0
1.2	0	1	0
1.3	0	0	1
1.4	0.5	0.5	0
1.5	0.5	0	0.5
1.6	0	0.5	0.5
1.7	0.333333	0.333333	0.333333
1.8	0.166667	0.166667	0.666667
1.9	0.666667	0.166667	0.166667
1.10	0.166667	0.666667	0.166667

Se utilizó un diseño de mezcla del tipo SIMPLEX – CENTROID CÚBICO ESPECIAL. De los análisis de los trabajos [8, 9, 10, 11] se toma como propiedades a evaluar: dureza Shore A (Sh A), resistencia a la tracción ( $\sigma$ ) y resistencia al desgarro (RD).

#### c) Vulcanización en prensa.

El proceso de vulcanización se llevo a cabo en una prensa con las siguientes características:

Dimensiones de la platina: (300x300) mm

Fuerza nominal: 40tn

Presión de cierre: 200kgf/cm<sup>2</sup>

#### Procedimientos:

1. Se calienta el molde a la temperatura de vulcanización  $\pm 5$  °C con la prensa cerrada durante 20 minutos.
2. Se verifica la temperatura del molde por medio de un termopar o pirómetro debidamente colocado en la ranura de desahogo del molde.
3. Se abre la prensa y se colocan las láminas del material en el menor tiempo posible siguiendo las medidas de precaución para evitar el enfriamiento excesivo del molde, por contacto con superficie metálicas o exposición a corrientes de aire.

El tiempo recomendado entre la vulcanización y los ensayos es de 16 a 96 horas como máximo.

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

#### d) Ensayos realizados

**Ensayo de Dureza**, está basado en la resistencia del material a la penetración es de gran importancia ya que la resistencia mecánica guarda estrecha relación con la dureza o resistencia a la penetración. Este es un ensayo simple rápido y en general no afecta a la pieza y no hay necesidad de elaborar probetas de forma especial. La dureza se midió con un durómetro Shore A (ISO 868-98).

**Ensayo de Tracción**, se realizó en la máquina de tracción VEB Thüvinger Industriewerk Ravenstein [12], se utilizaron las probetas halterios tipo 1, los troqueles empleados están en concordancia con la ISO 4661-1. Consiste en estirar probetas estándar a una velocidad transversal constante de la mordaza móvil. 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 la probeta de los extremos se agarren simétricamente de forma tal que la tensión se distribuya uniformemente sobre la sección transversal.

**Ensayo de Desgarro**, en el cual se mide la fuerza necesaria para desgarrar completamente la probeta especificada, como continuación del corte. Esta fuerza se aplica mediante una máquina de tracción que opera sin interrupción, en este caso se utilizó la misma máquina del ensayo de tracción, y para el mismo se utilizó el método A de la probeta tipo pantalón según [13] por no estar afectado por la longitud del corte, y porque la velocidad de propagación del desgarro está relacionada directamente con la velocidad de separación de la mordaza. Las probetas son protegidas de la luz tal como indica la norma.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La adición del óxido de zinc más aluminio como activador y el azufre como agente vulcanizante específicamente proporciona que el elastómero logre disminuir el tiempo de vulcanización, disminuir los consumos de energía obteniéndose la dispersión de la mezcla y la mejora de las propiedades físicas-mecánicas de las formulaciones.

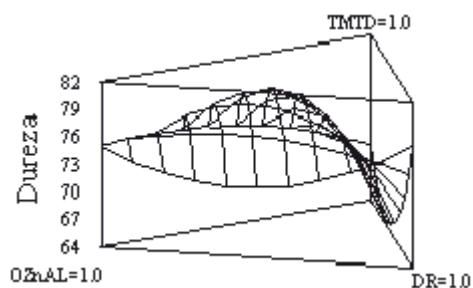
Los resultados experimentales se presentan en la tabla #3.

**Tabla 3. Resultados experimentales**

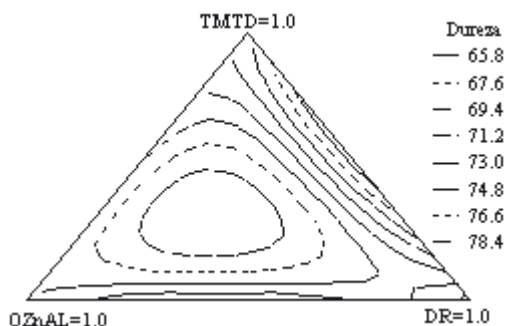
FORMULACIÓN	PROPIEDADES				
	Peso específico $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Dureza Shore (Sh A)	Resistencia a tracción RT (MPa)	Módulo de elasticidad ME (MPa)	Resistencia a desgarro RD (N/mm)
1.1	1.21	66	8.02	2.57	32.36
1.2	1.25	77	17.48	5.95	22.52
1.3	1.21	75	10.73	3.70	32.69
1.4	1.23	76	11.48	13.12	2.61
1.5	1.21	65	14.16	5.65	15.14
1.6	1.23	73	17.74	0.34	19.80
1.7	1.23	78	14.25	12.52	2.32
1.8	1.22	76	9.71	1.74	3.04
1.9	1.22	78	13.36	5.91	7.07
1.10	1.24	76	11.90	8.46	2.99

El estudio de las formulaciones propuestas permite analizar el efecto de las variables independientes sobre las propiedades físico-mecánicas.

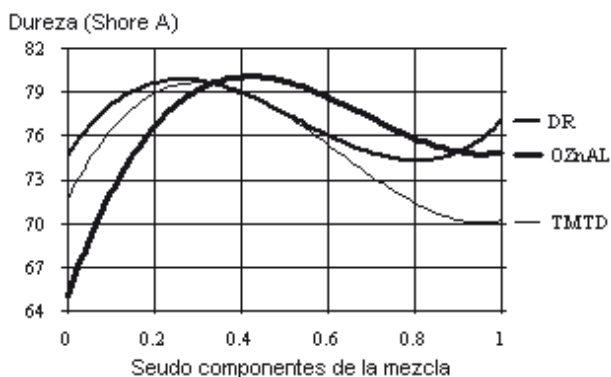
### Dureza Shore A



a)



b)



c)

**Figura1.** Variación de la dureza en dependencia del TMTD, Óxido de Zn -Al y Durez Resin.

Sobre la dureza, la mayor incidencia la manifiesta el Óxido de Zinc más Aluminio. Un incremento del Óxido de Zinc más Aluminio hasta el 40%, trae consigo un incremento de la dureza y en lo posterior una disminución (Fig.1).

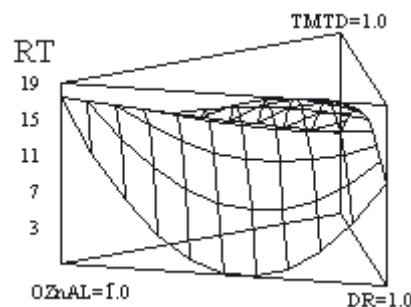
El incremento del Durez Resin hasta un 25% hace que la dureza disminuya e incrementa en lo posterior. Similar a lo anterior se comporta el TMTD, con la diferencia de que el mínimo aparece para un 35% del mismo.

Lo anterior resulta de extrema importancia porque si bien un incremento del TMTD hasta los valores ya referidos resulta favorable porque disminuye los tiempos de vulcanización, bien puede ser perjudicial porque disminuye la

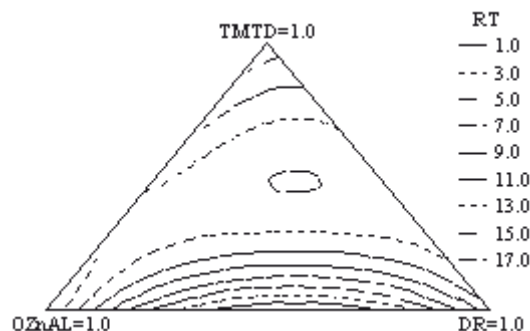
dureza, la cual a su vez esta estrechamente relacionada con el resto de las propiedades del material.

Con la variación de la combinación del TMTD y el Óxido de Zinc más Aluminio la dureza aumenta y disminuye pasando por un valor máximo (Fig.1 a, b y c), todo lo cual ocurre con la disminución del Óxido de Zinc más Aluminio y el incremento del TMTD. Un comportamiento diferente se tiene en la combinación TMTD - DR, y Óxido de Zinc más Aluminio - DR para la cual la dureza disminuye y aumenta pasando por un mínimo siendo menos marcada la disminución de la dureza para esta última.

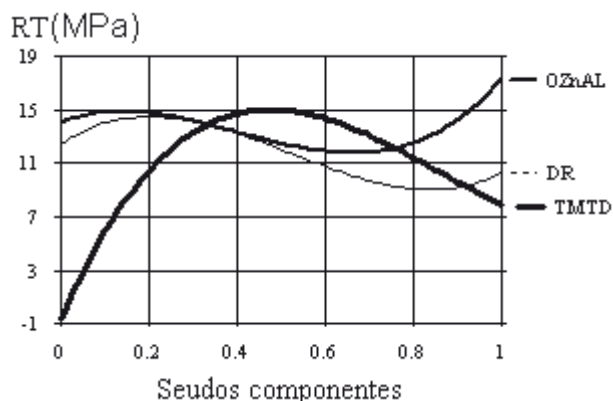
### Resistencia a la tracción



a)



b)



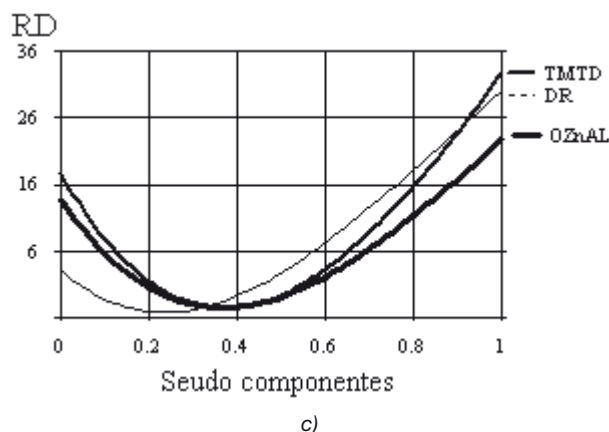
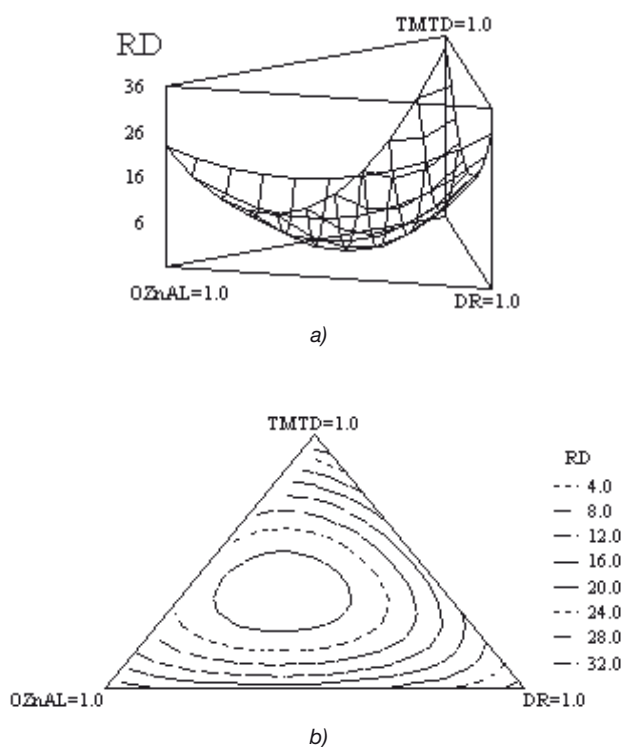
c)

**Figura2.** Variación de la resistencia a la tracción en dependencia del TMTD, Óxido de Zn -Al y Durez Resin.

Para la interacción Óxido de Zinc - Aluminio y el Durez Resin la resistencia a la tracción disminuye y aumenta pasando por un mínimo, obteniéndose el valor más bajo

de dicha propiedad para la combinación 50% de cada uno (Fig. 2 a y b). Contrario a las interacciones anteriores para la combinación Óxido de Zinc – Aluminio y TMTD la resistencia a la tracción disminuye ligeramente de forma lineal. La interacción TMTD – DR, provoca que la resistencia a la tracción aumente y disminuya pasando por un máximo. Al analizar el efecto de cada variable por separado (Fig. 2 c) se observa que la resistencia a la tracción con el incremento del TMTD aumenta y disminuye pasando por un máximo el cual se produce para un 50% de TMTD y un 25% de los dos restantes. El incremento del Óxido de Zinc – Aluminio hasta un 15% provoca un ligero aumento de la resistencia a la tracción y en lo posterior una disminución hasta el 70% del mismo, valor a partir del cual ocurre un incremento acelerado de la resistencia a la tracción. El incremento del Durez Resin muestra un comportamiento similar al del Óxido de Zinc – Aluminio con la diferencia de que el aumento inicial tiene lugar para niveles de Durez Resin de un 25% y descendiendo la propiedad hasta niveles de Durez Resin del 85% y en lo posterior un ligero incremento. El mayor valor de la resistencia a la tracción se obtiene para un 100% de Óxido de Zinc – Aluminio y 0% de los dos restantes.

### Resistencia al desgarre



**Figura3.** Variación de la resistencia al desgarre en función de la variación del % de TMTD, Óxido de Zn – Al y Durez Resin.

La mayor influencia sobre la resistencia al desgarre la presenta el TMTD, quien con un incremento de sus niveles hasta el 40% provoca una disminución de la misma y en lo posterior un incremento acelerado alcanzándose con el mayor valor de resistencia al desgarre (Fig.3), el mismo como acelerante de la vulcanización juega un papel importante sobre la resistencia al desgarre.

Analizando el efecto combinado del Óxido de Zinc más Aluminio y el Durez Resin (Fig.3 a, b y c), se tiene que el desgarre varía aumentando y disminuyendo, pasando por un mínimo. Comportamiento semejante presenta la interacción Óxido de Zinc más Aluminio y el TMTD, pero con un aumento brusco de la resistencia al desgarre a partir del 70% de Óxido de Zinc más Aluminio y el 30% de TMTD. Los mayores valores de resistencia al desgarre se alcanzan para un 100% de TMTD.

Los menores valores de resistencia al desgarre se obtienen para la combinación 40% de Óxido de Zinc más Aluminio, 40% de TMTD y un 20% de Durez Resin.

### CONCLUSIONES

1. Se corroboró la dependencia entre la dureza, resistencia a la tracción y módulo de elasticidad reportada en la literatura. El TMTD (acelerante), Durez Resin (resina reforzante) y ZnO-Al (activador de la reacción de vulcanización); estos presentan una marcada influencia sobre las propiedades físico-mecánicas de las formulaciones (elastómeros), variando sus exigencias según su aplicación.
2. Sobre la dureza, la influencia de las interacciones de las formulaciones 1.4 y 1.6 no es significativa variando muy poco. Los mayores valores de dureza se alcanzan para un 40% de Óxido de Zinc más Aluminio, 30% Durez Resin y un 30% de TMTD. Es beneficioso la combinación 50% de TMTD, 25% de Óxido de Zinc más Aluminio y 25% de Durez Resin considerando la importancia del acelerante en la mezcla TMTD, aspecto a destacar en la resistencia a la tracción. La mayor influencia sobre la resistencia al desgarre la presenta el TMTD. El comportamiento para cada uno de los elementos estudiados es similar disminuye hasta valores del 33% e incrementa después de este.

---

## AGRADECIMIENTOS

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

## BIBLIOGRAFÍA

1. Botasso, G., O. Rebollo, et al. (2008). Utilización de caucho de neumáticos en mezcla asfáltica densa en obras de infraestructura. *Infraestructura vial*. No 20: 4-12.
2. Ferré, M. (2000). “Manual básico del caucho para el diseño o selección técnica de artículos de caucho. <http://cerclesbd.spaces.live.com/blog/cns!CFBCC068F40F540D!2764.entry>. [en línea], [Consulta: Mayo, 2010].
3. Martins, A. F., L. L.Y.Visconte, et al. (2005). “Propiedades de composiciones de caucho natural y celulosa II.” *Revista del caucho* No 497: 16-21.
4. Sampietro, G. and L. Rescia (1997). El Caucho. Monografía. <http://www.monografias.com/trabajos4/elcaucho/elcaucho.shtml> [en línea], [Consulta: Septiembre, 2010].
5. Naunton, w. J. S. (1967). Ciencia y tecnología del caucho.
6. Sandstrom, P. H., E. J. Blok, et al. (2006). Mezcla de elastómeros y su uso en neumáticos. [http://www.espatentes.com/pdf/2251799\\_t3.pdf](http://www.espatentes.com/pdf/2251799_t3.pdf) [en línea], [Consulta: Septiembre, 2010].
7. NC 346:2004: Mezclas de ensayo a Base caucho – preparación, mezclado y vulcanización – Equipos y procedimientos.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. NC 262:2003: Elastómero, vulcanizado o termoplástico. Determinación de las propiedades en tracción.
13. NC ISO 34-1:2003. Elastómero, vulcanizado o termoplástico. Determinación de la resistencia al desgarro.