

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

Facultad de Ciencias

Escuela profesional de Química



INFORME DE SUFICIENCIA

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE:

LICENCIADO EN QUIMICA

Titulado:

**TECNOLOGIA DEL CAUCHO Y APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA
AUTOMOTOR**

Presentado por:

Ysabel María Pastor Molina

Asesor:

Otilia Acha de la Cruz

LIMA-PERU

2003

RESUMEN

El informe presentado es un desarrollo teórico y práctico de la tecnología del caucho en general y en especial en la aplicación en piezas de motores de combustión para autos.

En la parte experimental se realizan los ensayos y controles descritos en la parte teórica del informe, también describe la parte de procesamiento en planta de producción con datos en los archivos anexos.

Para realizar la parte experimental así como la determinación de especificaciones se emplean una serie de normas técnicas de cauchos como las ASTM y literatura de proveedores y propias de PEVISA, la cual es incluida en la referencia bibliográfica.

Este informe se basa en la experiencia profesional que se desarrolla en el Perú en la empresa PEVISA.

PEVISA es una empresa que se preocupa constantemente por el desarrollo tecnológico en el área de cauchos por la necesidad de mantener su competitividad en el mercado internacional como lo es el Sudamericano, Norteamericano y Europeo.

SUMMARY

The present report is a theoretical and practical development of rubber technology in general and in particular in implementing parts of combustion engines for cars.

In the experimental tests are performed and controls described in the theoretical part of the report also describes the processing plant with data in attached files.

To perform the experiment and the determination of specifications providers use a number of technical standards such as ASTM rubber and literature and suppliers PEVISA own, which is included in the citation.

This report is based on professional experience that takes place in Peru in the company PEVISA.

PEVISA is a company that constantly worries about technological development in the area of rubber by the need to stay competitive in international markets such as the South American, North America and European

ÍNDICE DE CONTENIDO	PAG.
INTRODUCCION	1
CAPITULO I:“ANTECEDENTES DEL CAUCHO EN LA INDUSTRIA AUTOMOTOR”	2
EVOLUCION DE LOS CAUCHOS EMPLEADOS EN LA INDUSTRIA	2
CAPITULO II: “TECNOLOGIA DEL CAUCHO”	4
2.1 TECNOLOGIA DEL PROCESAMIENTO DEL CAUCHO	4
2.1.1 COMPUESTOS DE CAUCHO	4
2.1.2 FORMULACIONES	5
2.1.3 ELEMENTOS BASICOS PARA FORMULAR	6
2.2 LA SELECCIÓN DE LOS CAUCHOS	8
2.2.1 CAUCHO NATURAL (NR)	10
2.2.2 CAUCHO ESTIRENO (SBR)	11
2.2.3 POLIBUTADIENO	12
2.2.4 NITRILO (NBR)	13
2.2.5 POLICLOROPRENOS (NEOPRENOS, CR)	14
2.2.6 POLIACRÍLICO (ACM)	16
2.2.7 CAUCHOS FLUORADOS (VITON)	17
2.2.8 CAUCHO DE SILICONA (SIL, MVQ)	18
2.2.9 FLUORSILICONA	22
2.3 SELECCIÓN DE LOS INGREDIENTES	24
2.3.1 CARGAS	24
2.3.2 NEGRO DE HUMO	24
2.3.3 CARGAS CLARAS	28
2.3.4 PLASTIFICANTES	35
2.3.5 LOS ANTIDEGRADANTES	41
2.3.6 VULCANIZADORES (CURADORES) Y ACELERADORES	49
2.4 EQUIPOS Y PROCESO DE MEZCLADO	61
2.4.1 EL MOLINO	61
2.4.2 EL BANBURY O MEZCLADOR INTERNO	63
2.4.3 EL PROCESO DE MEZCLADO	64
2.5 FUNCION DEL LABORATORIO	69
2.5.1 SISTEMA DE CLASIFICACION STANDARD PARA PRODUCTOS DE CAUCHO EN APLICACIÓN AUTOMOTRIZ	70
2.6 ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD Y DE PRODUCCION	72

2.6.1	DUREZA (Norma ASTM D224)	73
2.6.2	RESISTENCIA A LA TRACCION Y ALARGAMINETO A LA ROTURA (ASTM D412)	74
2.6.3	DESGARRE (Norma ASTM D624)	76
2.6.4	ENVEJECIMIENTO ACELERADO (ASTM D573, D865)	77
2.6.5	RESISTENCIA A LIQUIDOS (ASTM D471)	79
2.6.6	COMPRESION SET (ASTM D395)	81
2.6.7	ABRASION	82
2.6.8	RESISTENCIA A LA FLEXIÓN (ASTM D813)	84
CAPITULO III	PARTE EXPERIMENTAL	
3.1	RESULTADOS DE ENSAYOS DE FORMULACIONES DE CAUCHO	85
3.1.1	COMPUESTO DE CAUCHO NATURAL PARA PIEZAS EXTRACTORAS DE PETROLEO	86
3.1.2	COMPUESTO DE CAUCHO SBR PARA TUBERIA DE AGUA	88
3.1.3	COMPUESTO DE CAUCHO NBR PARA EMPAQUE DE TAPAS DE VALVULA	90
3.1.4	COMPUESTO DE CAUCHO NEOPRENO PARA PONCHOS O BOOTS	92
3.1.5	COMPUESTO DE POLIACRILICO PARA RETENES DE VALVULA	94
3.1.6	COMPUESTO DE SILICONA PARA EMPAQUE DE CULATA TIPO SCANIA	96
3.1.7	COMPUESTO DE VITON PARA RETENES DE ACEITE	98
3.2	DIAGRAMA DE PROCESOS DE PRODUCCION EN PLANTA	100
CAPITULO IV	DISCUSION DE RESULTADOS	101
CAPITULO V	CONCLUSIONES	103
CAPITULO VI	REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	104
CAPITULO VII	ANEXOS	105

INDICES DE ANEXOS	PAG.
ANEXO A: CURVA REOMETRICA PARA UN COMPUESTO DE CAUCHO NATURAL	105
ANEXO B: CURVA REOMETRICA PARA UN COMPUESTO DE SBR	106
ANEXO C: CURVA REOMETRICA PARA UN COMPUESTO DE NBR	107
ANEXO D: CURVA REOMETRICA PARA UN COMPUESTO DE CAUCHO NEOPRENO	108
ANEXO E: CURVA REOMETRICA PARA UN COMPUESTO DE CAUCHO POLIACRILICO	109
ANEXO F: CURVA REOMETRICA PARA UN COMPUESTO DE SILICONA	110
ANEXO G: CURVA REOMETRICA PARA UN COMPUESTO DE VITON	111

INDICES DE TABLAS	Pág.
TABLA 2.1: FORMULACION DE CAUCHOS EN BASE DE PHR	5
TABLA 2.2: CAUCHO NATURAL	11
TABLA 2.3: CAUCHO ESTIRENO (SBR)	12
TABLA 2.4: POLIBUTADIENO	13
TABLA 2.5: NITRILO (NBR)	14
TABLA 2.6: NEOPRENO	15
TABLA 2.7: POLIACRILICO	17
TABLA 2.8: VITON	17
TABLA 2.9: SILICONA	21
TABLA 2.10: FLUORSILICONA	23
TABLA 2.11: CLASIFICACION DEL NEGRO DE HUMO SEGÚN DIAMETRO DE PARTICULA	25
TABLA 2.12: EFECTOS DEL NEGRO DE HUMO SOBRE LAS PROPIEDADES DEL CAUCHO	26
TABLA 2.13: CLASIFICACION DE CARGAS CLARAS	29
TABLA 2.14: PIGMENTOS INORGANICOS MAS USADOS	34
TABLA 2.15: FUNCIONES DE LOS PLASTIFICANTES	36
TABLA 2.16: CARACTERIZACION DE ACEITES PLASTIFICANTES	37
TABLA 2.17: ANTIDEGRADANTES NO MANCHANTES	48
TABLA 2.18: ANTIDEGRADANTES MANCHANTES	48
TABLA 3.1: FORMULA DE CAUCHO NATURAL	86
TABLA 3.2: REPORTE DE LABORATORIO DE CAUCHO NATURAL FOR3450	87
TABLA 3.3: FORMULA DE CAUCHO SBR FOR3751	88
TABLA 3.4: REPORTE DE LABORATORIO DE CAUCHO SBR FOR3751	89
TABLA 3.5: FORMULA DE CAUCHO NBR FOR3002	90
TABLA 3.6: REPORTE DE LABORATORIO DE CAUCHO NBR FOR3002	91
TABLA 3.7: FORMULA DE CAUCHO NEOPRENO FOR3300	92
TABLA 3.8: REPORTE DE LABORATORIO DE CAUCHO NEOPRENO FOR3300	93
TABLA 3.9: FORMULA DE CAUCHO POLIACRILICO	94
TABLA 3.10: REPORTE DE LABORATORIO DE CAUCHO POLIACRILICO FOR3171	95
TABLA 3.11: FORMULA DE CAUCHO SILICONA FOR3509	96
TABLA 3.12: REPORTE DE LABORATORIO DE CAUCHO SILICONA FOR3509	97
TABLA 3.13: FORMULACION DE CAUCHO VITON FOR3623	98
TABLA 3.14: REPORTE DE LABORATORIO DE CAUCHO VITON FOR3623	99

INDICES DE FIGURAS	pág.
Fig. 2.1 Modelo molecular del caucho	8
Fig. 2.2 Esquema del comportamiento elástico y plástico del caucho	9
Fig. 2.3 Poliisopreno (polímero cis)	11
Fig. 2.4 Monómeros de estireno	12
Fig. 2.5 Monómeros de butadieno	13
Fig. 2.6 Monómeros de acrilonitrilo	14
Fig. 2.7 Neopreno	16
Fig. 2.8 Copolímeros del poliacrilico	16
Fig. 2.9 De izquierda a derecha: hexafluoro propileno, 1-hidropentafluoro tetrafluoretileno y pentafluoro metil vinil éter.	18
Fig. 2.10 Polimero de silicona	18
Fig. 2.11 Estructuras fluoradas	23
Fig. 2.12 Efecto de los plastificantes en los compuestos de caucho	36
Fig. 2.13 Comportamiento de las propiedades de los compuestos en función de los plastificantes	40
Fig. 2.14 Comportamiento de las propiedades de los compuestos de caucho con el envejecimiento	42
Fig. 2.15 Influencia del azufre en las propiedades de los compuestos vulcanizados	49
Fig. 2.16 Comportamiento ideal de un sistema de aceleración	59
Fig. 2.17 Diagrama y partes de un molino	62
Fig. 2.18 Molino estandar de cauchos	62
Fig. 2.19 Diagrama de las partes de un Banbury	63
Fig. 2.20 Banbury estándar para la industria del caucho	64
Fig. 2.21 Ciclo de mezclado de un compuesto de caucho	65
Fig. 2.22 Reómetro (laboratorio de calidad pevisa)	71
Fig. 2.23 Partes de la curva reometrica	71
Fig. 2.24 Durómetro manual shore a	74
Fig. 2.25 Dinamómetro estándar para cauchos	76
Fig. 2.26 Ensayo de compresión set	81
Fig. 2.27 Abrasímetro DIN	84
Fig. 3.1 Diagrama de proceso planta de caucho	100

INTRODUCCION

En el Perú PEVISA es una empresa que se preocupa constantemente por el desarrollo tecnológico en el área de cauchos y materiales de asbesto reforzado, por la necesidad de mantenerse en competitividad en el mercado internacional (Sudamericano, norteamericano, centroamericano y europeo), a donde se dirigen principalmente sus productos, el cual siempre está en constante crecimiento. Por lo tanto el papel que juega la posición de un químico con conocimientos actualizados en la formulación, control de calidad y del proceso en una planta de caucho dependerá el éxito de una empresa como PEVISA.

El presente informe abarca las experiencias adquiridas en la empresa PEVISA, trato de transmitir los conocimientos adquiridos a través de la cotidiana resolución de problemas de fabricación, con el trabajo de laboratorio, maquinas industriales y materiales.

La mayor parte del desarrollo de formulaciones o métodos de producción de la empresa PEVISA han sido desarrollados por tecnología propia, mediante un trabajo en conjunto de laboratorio, ingenieros de procesos y operarios formados por la experiencia misma, ya que en el Perú no existe una especialidad que le dedique especial importancia al estudio de los cauchos y asbestos con la extensión que se debiera para este tipo de plantas.

CAPITULO I:“ANTECEDENTES DEL CAUCHO EN LA INDUSTRIA AUTOMOTOR”

EVOLUCION DE LOS CAUCHOS EMPLEADOS EN LA INDUSTRIA ⁽²⁾

El caucho pertenece a la clase de sustancias denominadas “altos-polímeros”: Materiales generalmente Orgánicos, de alto peso molecular, formado por largas cadenas compuestas de unidades repetidas (monómeros) Correctamente, se les denomina como elastómeros.

Históricamente, el caucho natural constituye el primer elastómero empleado por la industria que, prácticamente se origino con él. El caucho natural fue descubierto por los hombres de Colón al observar que los indígenas utilizaban el líquido segregado por una planta – al que llamaban caú-u-chú (árbol que llora) – para impermeabilizar su calzado.

Este líquido, que ahora se lo conoce como látex, convenientemente secado al sol producía un material con una característica que llamó poderosamente la atención de los conquistadores: su rebote al arrojar al suelo. Debido a la naturaleza termoplástica de este caucho, era muy sensible a la temperatura ambiente, ablandándose en verano y endureciéndose en invierno, características que limito el uso del caucho a pocas aplicaciones.

Recién en 1839 se descubrió la vulcanización y con esto empieza un boom en el desarrollo de cauchos sintéticos.

El proceso de molienda de fórmulas de caucho depende de muchos factores, calidad de los productos, calidad del formulador, calidad de los

procedimientos y calidad de los procesos. Es en todos estos puntos que se tratara en el presente trabajo. Ya que muchas veces una formula puede fallar debido a los factores mencionados y el químico debe tener la capacidad de identificar el problema. Para realizar este trabajo se van a realizar una serie de ensayos, los cuales nos van a determinar mediante una interpretación de las curvas reometricas las mejores condiciones de trabajo.

CAPITULO II: “TECNOLOGIA DEL CAUCHO”

2.1 TECNOLOGIA DEL PROCESAMIENTO DEL CAUCHO ⁽²⁾

La tecnología del caucho puede considerarse como basada en 3 pilares fundamentales:

- a. **La ciencia**, que comprende todos los conocimientos teóricos necesarios para aprender a formular, ensayar, procesar y controlar un compuesto en una planta industrial
- b. **El arte**, que simboliza toda la experiencia práctica que un técnico atesora a través de la resolución de problemas de fabricación, en el trabajo con materiales, maquinas y personas
- c. **El negocio**, es decir, todos los aspectos económicos relacionados con los costos de materia prima, procesado, productividad, defectos, etc.

2.1.1 COMPUESTOS DE CAUCHO ⁽²⁾

Un compuesto de caucho es un conjunto de alrededor de 10 materias primas o ingredientes que se vinculan íntimamente con un caucho determinado en una operación de mezclado. Los cuales cumplen las siguientes funciones:

- **Reforzar**: negro de humo, cargas claras.
- **Protectores de la degradación**: antioxidantes, ceras, antiozonantes.
- **Facilitar el procesado**: resinas, peptizantes, aceites, factices
- **Vulcanizar**: activantes, acelerantes, retardantes, vulcanizantes

2.1.2 FORMULACIONES ⁽²⁾

Como regla universal se formula expresado en unidades de PHR (partes por cien de polímero) Luego del cual se puede transformar en pesos según la capacidad del molino o mezclador interno donde se realiza el mezclado de los ingredientes.

TABLA 2.1: FORMULACION DE CAUCHOS EN BASE DE PHR

MATERIAL	PHR	Para 20 kilos de caucho
SMR 20 (CAUCHO NATURAL)	100,0	20,00
HAF (NEGRO DE HUMO)	50,0	10,00
OZn	4,0	0,80
Estearina	2,5	0,50
Flectol H	1,8	0,36
Azufre	2,5	0,50
CBS	0,5	0,10
TMTD	2,0	0,40
Total		32,66 Kg.

Los requisitos que se debe tener en cuenta para la formulación de un compuesto son:

- a. **Económicos.**- No solo se refiere al mínimo costo de compuesto formulado, sino a otros aspectos como; estandarización de materia prima, mínimo número de ingredientes, y facilidad de conseguir los productos.

- b. Procesabilidad.-** Un compuesto no debe solo cumplir con las especificaciones a nivel del laboratorio sino debe ser procesable con facilidad con un mínimo de defecto y un máximo de productividad. Además debe asegurarse que el proceso sea consistente, a lo largo del tiempo y con diferentes operadores, condiciones de máquina, lote de materias primas etc.
- c. Propiedades finales.-** Se trata de satisfacer todas las propiedades del compuesto una vez vulcanizado. Para lo cual debe cumplir con una serie de especificaciones a nivel del laboratorio y de aplicación. Basadas en Normas internacionales para piezas de caucho como ASTM (American Society For Testing And Materials), SAE (The Engineering Society For Advancing Mobility land Sea Air and Space), y otras.

2.1.3 ELEMENTOS BASICOS PARA FORMULAR ⁽²⁾

Los conocimientos requeridos para iniciar la técnica de la formulación de compuestos, básicamente, comprenden lo referente a materias primas, laboratorio de ensayos, equipos y procesado de mezclado y las condiciones de uso. Estos tres elementos son:

- a. MATERIAS PRIMAS.-** Para el diseño de la formulación de un compuesto, es necesario conocer con profundidad las propiedades de los ingredientes que la compondrán, además de su costo, características de manipulación, estabilidad almacenaje y toxicidad.

b. EL LABORATORIO.- Otro de los elementos fundamentales para el trabajo del formulador son los equipos e instrumentos utilizados en el laboratorio para efectuar ensayos físicos y químicos. El término "laboratorio" en realidad es genérico, ya que puede aplicarse tanto a un rincón en la fábrica, con algunos ensayos de control de calidad, como también a un conjunto de instalaciones, convenientemente equipada, que cumple las siguientes funciones.

Aprobación de materias Primas

Control de Mezclas

Desarrollo de compuestos

c. EQUIPO Y PROCESO DE MEZCLADO.- Se refiere a las técnicas y equipamiento de mezclado como el molino y el Banbury o mezclador interno. Una formulación, por más excelente que haya sido diseñada, no dará las mejores propiedades sino se optimiza su ciclo de mezclado. Por lo tanto un formulador debe conocer a fondo la operación, sus técnicas y el equipamiento que se utilice para poder evaluar lo más objetivamente una fórmula. Se desarrollara las técnicas y proceso de mezclado en el Molino y/o Banbury o mezclador interno.

2.2 LA SELECCIÓN DE LOS CAUCHOS ⁽²⁾

El caucho es el principal componente de una formulación, por lo tanto es muy importante conocer todas las propiedades del tipo de caucho que se escoja según la aplicación. El caucho es un material muy difícil de reemplazar por sus propiedades elásticas, por ejemplo un caucho vulcanizado puede estirarse hasta un 700 o 800% sin romperse bajo una fuerza muy pequeña, además tiene una gran capacidad de absorber energía sin ser destruido.

Si observamos el modelo molecular del caucho crudo, se observa que las moléculas resbalan unas contra otras como si se tratara de un fluido de gran viscosidad.

Puede observarse 2 tipos de formaciones moleculares: una de aspecto cristalino donde la atracción molecular es muy fina y otra de aspecto amorfo donde la atracción es débil o no existe.

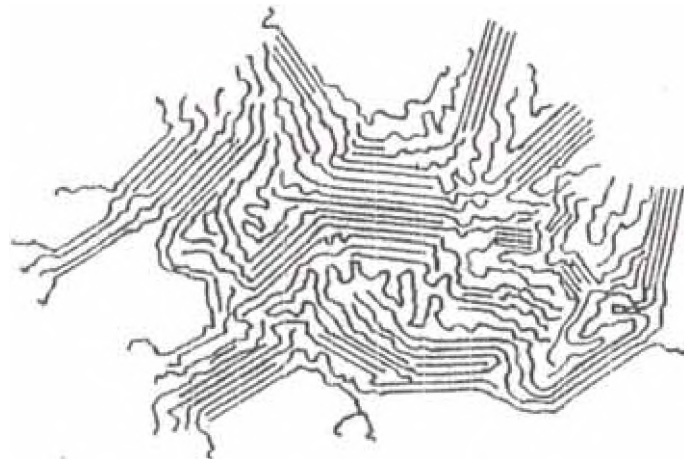


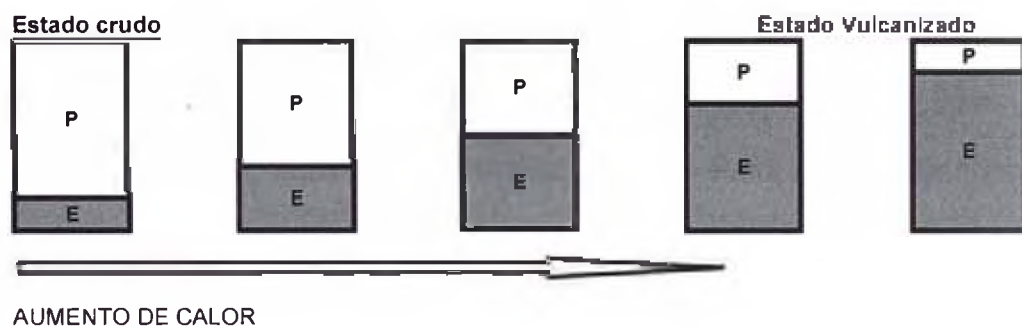
Fig. 2.1. Modelo Molecular del caucho

Los distintos tipos de elastómeros poseen mayoría en uno u otro tipo de configuración, lo que le da las propiedades mecánicas buenas o débiles.

De acuerdo lo analizado existe en los cauchos un comportamiento elástico y un comportamiento plástico. El comportamiento elástico tiende a volver al caucho a la configuración inicial una vez suprimida las fuerzas que lo deforman. Con el comportamiento plástico, el caucho queda deformado plástica y permanentemente al suprimir las fuerzas que lo deforman.

El estado crudo de un caucho se transforma en el estado vulcanizado a través de la aplicación de calor. Esta transformación implica la ganancia gradual de fase elástica (E), a expensas de pérdida de fase plástica (P) Ver esquema siguiente.

Fig. 2.2. Esquema del comportamiento elástico y plástico del caucho



Se puede observar que en el estado crudo existe una pequeña proporción de fase elástica, asociada a las fuerzas de atracción intermoleculares que se oponen a la deformación plástica. Contrariamente, en el estado vulcanizado todavía se puede detectar la presencia de una pequeña fase plástica, que no pudo ser eliminada a través del entrecruzamiento de las moléculas.

En el procesamiento de cauchos ambas minorías son indeseables. En el caso de cauchos crudos la fase elástica crea problemas en el procesado y moldeo (en la jerga cauchera esto es conocido como “nervio”), y por otro lado el estado vulcanizado la fase elástica crea disminución de algunas propiedades como compresión set, aumento de volumen por inmersión en solventes y aceites, Histéresis etc.

Como nunca se dispondrá de elasticidad pura o plasticidad pura, se considera al caucho como un material Visco elástico.

Veremos los principales cauchos y sus características fundamentales que pueden ser ventajas o desventajas que proporcionan a la formulación de acuerdo a su aplicación:

2.2.1 CAUCHO NATURAL (NR) ⁽²⁾- El caucho natural se produce a partir del látex del Hevea Basilienses, Árbol original del Río Amazonas cultivado en el sudeste asiático, necesita condiciones climáticas de 2000mm anuales de lluvia, temperatura entre 25 y 35°C y terrenos no más altos de 300msnm. El látex es tratado con un ácido débil – acético o fórmico – una vez secado y lavado, contiene una alta proporción del Cis 1,4 poliisopreno (95%), El resto es humedad, proteínas, ácidos grasos, azúcares, una cantidad pequeña de compuestos de potasio y magnesio y trazas de cobre y manganeso. Estos últimos deben ser eliminados por ser venenos del caucho, son indeseables por que favorecen el envejecimiento.

Las principales propiedades se pueden observar en la Tabla 2.2.

TABLA 2.2: CAUCHO NATURAL

<ul style="list-style-type: none"> • Excelentes propiedades mecánicas • Buena compatibilidad con otros cauchos • Requiere de bajo contenido de carga para obtener optimas propiedades mecánicas • Gran pegajosidad en crudo • Alta velocidad de cura 	<ul style="list-style-type: none"> • Pobre resistencia al envejecimiento • Pobre resistencia al ozono • Pobre resistencia a los aceites, grasas, solventes y productos químicos agresivos
---	--

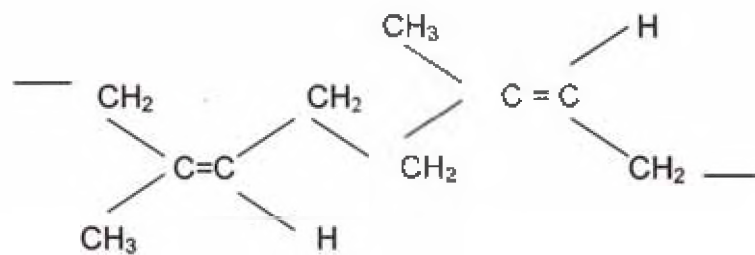


Fig. 2.3. Poliisopreno (polímero cis)

2.2.2 CAUCHO ESTIRENO (SBR) ⁽²⁾ .- Es el caucho más ampliamente usado, es un copolímero de 25% estireno y 75% butadieno. En general, se trata de un elastómero polimerizado en emulsión, no estereoespecífico y de naturaleza amorfa, es decir, las moléculas no se orientan al ser sometidas a un esfuerzo externo (no cristalizan). El SBR es menos insaturado que el caucho natural y requiere menos cantidad de azufre,

Caucho natural: 2.5 a 3 pHR (sistema convencional)

Caucho SBR: 1.5 a 2.5 pHR

Por otra parte los enlaces dobles del SBR son menos activos químicamente y por lo tanto es más lento en vulcanizar: esto hace que requiera un sistema más potente de aceleración. Las principales propiedades se pueden observar en la Tabla 2.3

TABLA 2.3: CAUCHO ESTIRENO (SBR)

<ul style="list-style-type: none"> • Se provee en series • Se provee en grados extendidos al aceite y masterbatch • Caucho de propósito general • Buena Procesabilidad • Permite mayores niveles de carga para optimas propiedades mecánicas 	<ul style="list-style-type: none"> • Doble aceleración • Alta histéresis • Escasa pegajosidad • Escasa resistencia a los aceites grasas etc. • Mejores propiedades de envejecimiento que el caucho natural, pero todavía es limitada.
---	--

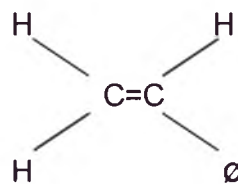


Fig. 2.4. Monómero de Estireno

2.2.3 POLIBUTADIENO ⁽²⁾.- Fue desarrollado en la década del 30, pero fue desconocido virtualmente por la industria del caucho hasta 1960.

El butadieno con estructura muy regular y con alto contenido de isómero

cis fue desarrollado en un intento de mejorar las propiedades del caucho natural en forma sintética, para mejorar sus propiedades de envejecimiento.

Dada la particular combinación de propiedades de estos cauchos, concentraron un rápido interés por los fabricantes de neumáticos ya que podían reemplazar el caucho natural en cubiertas grandes, donde el SBR no es satisfactorio por su alta generación de calor. Las principales propiedades se pueden observar en la Tabla 2.4

TABLA 2.4: POLIBUTADIENO

• Es un caucho de muy baja Tg (-100C)	• Su mezclado en molino es muy difícil
• Buena resistencia a la flexión	• Poca pegajosidad en crudo
• Excelente resiliencia	• Peores propiedades mecánicas que el NR
• Baja generación de calor	• Si bien mejora la resistencia al envejecimiento del NR todavía está limitada.
• Buena compatibilidad	
• Buena resistencia al desgarre	



Fig. 2.5. Monómero de Butadieno

2.2.4 NITRILO (NBR) ⁽¹⁾.- La primera patente fue francesa (1931) pero no fue comercializada hasta 1935 por Bayer, bajo el nombre de Perduban. En EEUU aparece en 1936 como Hycar manufacturado por Goodrich. Este

caucho es un polímero de un dieno, el butadieno y de un monómero saturado, el acrilonitrilo. Este último al copolimerizar pierde su doble ligadura de modo que el único que aporta a la vulcanización de azufre es el butadieno. Las principales propiedades se pueden observar en la Tabla 2.5

TABLA 2.5: NITRILO (NBR)

• Alto contenido de Polímero (mayor de 35%)	• Limitada resistencia a las temperaturas
• Medio contenido de Polímero (25 a 35%)	• Compresión set mejorable con sistemas EV
• Bajo contenido de Polímero (menor que 25 %)	• Muy buena adhesión con metales
• Propiedades mecánicas similares al SBR	• Uso de plastificantes especiales (DBP, DOP)
• Muy buena resistencia a aceites, grasas y solventes	• Regular resistencia al ozono
• Escasa pegajosidad	



Fig. 2.6. Monómero de acrilonitrilo

2.2.5 POLICLOROPRENOS (NEOPRENOS, CR)⁽¹⁾.- El caucho policloropreno fue introducido al mercado por DUPONT con el nombre comercial NEOPRENO. Rápidamente se estableció en el mercado de los cauchos sintéticos especiales. Como se resume en la tabla Neoprenos, el policloropreno presenta variada combinación de propiedades especiales que combinan excelente resistencia a múltiples agentes de envejecimiento con buenas propiedades mecánicas. En este sentido es

el primer caucho sintético de la lista que satisface simultáneamente ambos requisitos.

El policloropreno tiene una estructura muy regular que consiste principalmente –85%- de unidades TRANS. Como podía esperarse, el elastómero puede cristalizarse tanto en el caucho crudo como en los compuestos vulcanizados.

Los compuestos de este elastómero tienen excelente resistencia al agrietamiento inicial y al crecimiento de esas grietas durante una operación de flexión. Debido al cloro presente en la molécula, el policloropreno tiene muy buena resistencia a la llama. Ver tabla 2.6.

Este caucho tiene muy buena compatibilidad con otros cauchos como:

Con caucho natural: de 10 a 30 PHR mejora la resistencia al desgarro del policloropreno.

Con SBR: de 10 a 30 PHR reduce el costo del compuesto y la tendencia a cristalizar.

Con NBR: de 10 a 30 PHR Mejora la resistencia a solventes, aceites y grasas.

TABLA 2.6: NEOPRENOS

- | | |
|--|--------------------------------------|
| • Buenas propiedades mecánicas | • Tendencia a pre vulcanizar |
| • Muy buena resistencia al ozono, intemperie, agua y reversión | • Tendencia a cristalizar en crudo |
| • Excelente resistencia a la llama | • Tendencia al pegado en mezcladoras |
| • Buena permeabilidad a los gases | • Compatible con otros cauchos |

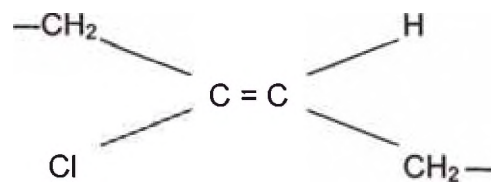


Fig. 2.7 Neopreno

2.2.6 POLIACRÍLICO (ACM) ⁽⁵⁾.- Los cauchos de poliacrílico son elastómeros especiales de alta resistencia a los aceites y al calor. Normalmente son copolímeros de etil acrilato y una menor proporción de un segundo monómero que contiene cloro, como el 2-cloroetilviniléter.

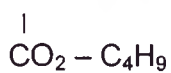
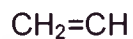
Los vulcanizados de caucho poliacrílico son superiores a los del caucho nitrilo en resistencia en aceites calientes, especialmente aquellos que contienen aditivos azufrados. Para las principales propiedades ver Tabla 2.7.



Etil Acrilato



2-Cloroetilviniléter



Acrilato de Butilo

Fig. 2.8. Copolímeros del Poliacrílico

TABLA 2.7: POLIACRILICO

<ul style="list-style-type: none"> • Superior al caucho de nitrilo en resistencia al envejecimiento por aceites calientes • excelente resistencia a la temperatura • Buena resistencia al ozono 	<ul style="list-style-type: none"> • Sistema de acelerantes especiales (estearatos) • Poca resistencia al agua • Pobre resistencia a la llama
--	--

2.2.7 CAUCHOS FLUORADOS (VITON) ⁽²⁾.- Dupont lanzo este caucho con el nombre de VITON. Tienen un alto precio, sin embargo su demanda en las últimas décadas ha ido en incremento en la industria automotriz y están reemplazando al NBR y SILICONAS en diversas aplicaciones.

Se obtienen a partir de la co y ter polimerización de los siguientes monómeros fig. 2.9. Las principales propiedades de compuestos de Viton se ven en la Tabla 2.8

TABLA 2.8: VITON

<ul style="list-style-type: none"> • Excepcional resistencia a los aceites y sustancias químicas a temperaturas elevadas • excelente resistencia al ozono e intemperie • No inflamable • Compuestos sencillos de 4 ó 5 ingredientes • Pobres propiedades mecánicas 	<ul style="list-style-type: none"> • Regulares valores de compresión set • Utilizan acelerantes especiales (di aminas) • No utilizan plastificantes • Requieren post cura • No es compatible con plastificantes convencionales
---	---

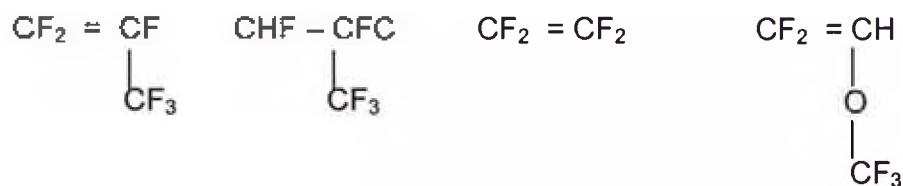


FIG.2.9. De izquierda a derecha: Hexa fluoro propileno, 1-Hidropentafluoro, Tetrafluoroetileno y Pentafluoro metil vinil éter.

2.2.8 CAUCHO DE SILICONA (SIL, MVQ) ⁽⁴⁾.- Del gran número de cauchos sintéticos para aplicaciones especiales, existentes en el mercado, posiblemente sea el caucho de silicona uno de los más interesantes, por el conjunto de características excepcionales y básicamente por mantener constantes sus prestaciones en un margen de temperaturas que abarcan desde -60 ° C (en algunos tipos de -90° C) hasta 250° C y en cortos períodos hasta 300 - 350° C.

Este conjunto de propiedades especiales, es una consecuencia de la estructura molecular de los polisiloxanos, que combinan las propiedades de los silicatos minerales con las de los compuestos orgánicos. Entre ellos el más representativo es el dimetil polisiloxano, base del caucho de silicona y cuya fórmula indicamos:

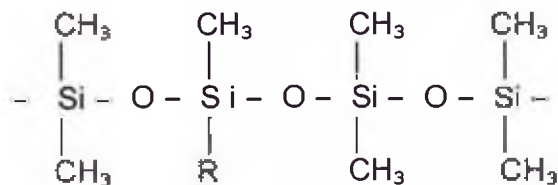


Fig. 2.10 Polímero de Silicona (R= 6% máx.)

Desarrollados por General Electric en 1944, su consumo en el ámbito mundial supera las 100.000 Tn, sólo en los tipos HV y LSR, siendo sus principales campos de aplicación el sector de los cables eléctricos, juntas, cilindros y los sectores médico y farmacéutico.

Para la fabricación del caucho de silicona, se parte del cuarzo (SiO_2) que es reducido a silicio en un horno eléctrico en presencia de carbón.



Para la transformación de la sílice en siloxano se sigue diversos procedimientos, pero el más utilizado fue desarrollado por el Dr. E. Rochow en los laboratorios de General Electric. El sistema consiste en calentar silicio a 250 - 300° C en un tubo, en presencia de un catalizador metálico, generalmente cobre, y circulando por el interior del tubo, cloruro de metileno. La reacción produce una mezcla de metilclorosilanos predominando tres tipos:

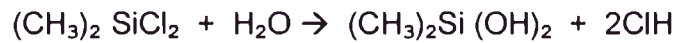
Trimetilclorosilano	$(\text{CH}_3)_3 \text{Si Cl}$
Dimetildiclorosilano	$(\text{CH}_3)_2 \text{Si Cl}_2$
Metiltriclorosilano	$(\text{CH}_3) \text{Si Cl}_3$

De los tres, el dimetildiclorosilano, es la base para la fabricación del caucho de silicona.

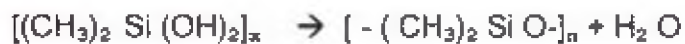
Se separa del resto de los silanos por destilación fraccionada. Esta separación es compleja, debido a que los tres tipos de clorosilano tienen

temperaturas de ebullición muy parecidas.

La transformación del siloxano tiene lugar por hidrólisis del silano



Que posteriormente por condensación se convierte en dimetilpolisiloxano, base del caucho de silicona.



Alternamente se producen dimetilsiloxanos que asimismo se transforman en polímeros de alto peso molecular de alto peso molecular por reacción catalítica.



La introducción en el proceso de reacción, de pequeñas cantidades (1,15 - 2,1) de grupos fenilo y/o vinilo, por medio de los correspondientes fenil y vinil clorosilanos, conduce a la obtención de polímeros que contienen estos grupos polimerizados, junto con el dimetilsiloxano. También la introducción de la reacción del trifluoropropilsilano permite la obtención de los cauchos de fluorsilicona.

Derivados de esta reacción, se encuentran en el mercado como compuestos en forma de aceites, resinas y cauchos. Mientras los aceites y cauchos son básicamente de cadena lineal con mayor o menor peso

molecular, las resinas son principalmente bidimensionales que por condensación se transforman en macromoléculas.

Los aceites tienen un peso molecular comprendido entre 10.000 y 20.000, mientras que los cauchos alcanzan valores superiores a los 300.000.

a. CLASIFICACION DE LOS CAUCHOS DE SILICONA

Las normas ASTM D1418 e ISO 1629 establecen para estos cauchos, las siguientes clasificaciones y abreviaturas en función de los grupos funcionales unidos al silicio.

MQ = Cauchos de metil silicona

VMQ = Cauchos de vinil - metil silicona

PMQ = Cauchos de fenil - metil silicona

PVMQ = Cauchos de fenil - vinil - metil silicona

FMQ = Cauchos de flúor - metil silicona

FVMQ = Cauchos de flúor - vinil - metil silicona

TABLA 2.9: SILICONAS

<ul style="list-style-type: none"> • Metil silicona • Metil vinil silicona • Metil fenil silicona 	<ul style="list-style-type: none"> • Resistencia a la combustión • Excelente aislante eléctrico • Buenos valores de compresión set • Tolerancia con el cuerpo humano
<ul style="list-style-type: none"> • Se provee ya formulado Dureza de 30 A 80° Shore A • Alta resistencia a la temperatura • Gran flexibilidad a baja temperatura 	<ul style="list-style-type: none"> • Excelente resistencia al envejecimiento externo

2.2.9 FLUORSILICONA ⁽⁴⁾

La adición a la cadena polimérica del caucho de grupos conteniendo flúor, principalmente trifluor propilo (- CH₂ - CH₂ - CF₃), da como resultado una nueva familia de cauchos fluorados conocidos como cauchos de fluorsilicona.

En general los cauchos de fluorsilicona se procesan de la misma forma que los cauchos silicona. Los vulcanizados tienen la mayoría de sus propiedades y características, pero los límites de utilización a elevadas temperaturas son algo más restringidos. Como consecuencia, la temperatura de uso límite en servicio continuo es solamente de 175 ° C. En cambio el comportamiento en contacto con aceites y carburante es muy superior. Así, después de inmersión en aceite del tipo ASTM 1 y 3 durante 168 horas a 125 ° C los tipos de caucho silicona presentan valores de aumento de volumen de aproximadamente 6 % para ASTM 1 y 40 para ASTM 3, mientras en el caucho de fluorsilicona es de 1 y 5 %, respectivamente.

En contacto con Fuel ASTM B, C y D, durante 168 horas a temperatura ambiente, los valores de aumento de volumen para los cauchos de fluorsilicona están entre 15 - 20%, mientras los cauchos silicona superan el 100% de aumento en volumen.

Aplicaciones: anillos tórridos, juntas, membranas y diafragmas.

Las fluoro siliconas se tratan de una estructura molecular similar a la del polímero de silicona pero con un grupo lateral que es el metil trifluor

propil.

La introducción del flúor mejora notablemente la resistencia a los aceites y productos químicos agresivos. Su Temperatura limite de flexibilidad es -65 a -70°C .

TABLA 2.10: FLUOROSILICONA

- | | |
|--|---|
| <ul style="list-style-type: none"> • Viscosidad aumenta 10 veces respecto a la silicona • Aumento de resistencia a solventes no polares y aceites • Aumento del Peso específico | <ul style="list-style-type: none"> • Buenas propiedades dieléctricas • Buenas propiedades a baja temperatura • Estable a oxidación conserva propiedades mecánicas a altas temperaturas |
| <ul style="list-style-type: none"> • Excelente combinación con siliconas | <ul style="list-style-type: none"> • Buen compresión Set |

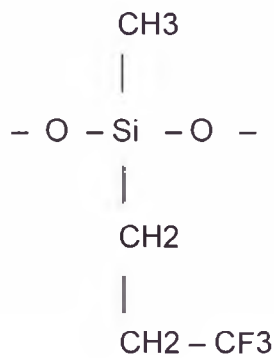


Fig. 2.11. Estructuras Fluoradas

2.3 SELECCIÓN DE LOS INGREDIENTES

2.3.1 CARGAS ⁽²⁾: La adición de cargas al caucho es una técnica que se utiliza prácticamente desde el inicio de la industria de caucho. En la fabricación de piezas de elastómeros, las cargas – principalmente el negro de humo – han asumido un rol importante, convirtiéndose en una especie de “ingrediente universal” del caucho.

Las razones principales de su empleo son:

Económica: Para dar mayor volumen y abaratar los productos elaborados. Aquí las cargas utilizadas se denominan inertes, activas o no reforzantes.

Técnicas: Para lograr propiedades y cualidades determinadas en el producto final. En este caso emplean cargas activas o reforzantes.

La clasificación es muy arbitraria puesto que las cualidades de dilución y reforzado no se excluye mutuamente. A continuación se presenta una lista con las principales cargas empleadas en la industria del caucho.

2.3.2 NEGRO DE HUMO ⁽²⁾: Se trata de un pigmento negro obtenido por descomposición térmica de hidrocarburos líquidos o gaseosos.

Sus características básicas son: el tamaño de partícula por debajo de 1200 Å, y su composición que es carbono de variedad pseudo-gráfica amorfa, con variaciones de hidrogeno y carbono absorbidos químicamente.

La Nomenclatura desde la década de los 40, los negros de humo se identifican con una serie de letras, la última de las cuales hace

referencia, precisamente, al proceso de manufactura.

F: Furnace (horno); **C:** Chanel (canal); **T:** Thermal (Termal)

Como ejemplos tenemos:

HAF (High Abrasión Furnace), Negro de humo de horno de alta resistencia a la abrasión.

FEF (Fast Extrusión Furnace), negro de humo de horno de extrusión rápida.

Un nuevo esquema fue introducido por ASTM: una sola letra que indica la velocidad de cura en relación con el negro de humo (N: normal y S: slow o lenta). Seguida de 3 dígitos, el primero tiene relación con el tamaño de partícula individual.

TABLA 2.11: CLASIFICACION DEL NEGRO DE HUMO SEGUN DIAMETRO DE PARTICULA

Nomenclatura clásica	Nomenclatura ASTM	Diámetro partícula individual (nm)	Índice de DBP (cm ³ DBP/100g)
SAF	N-110	22	115
ISAF-LS	N-219	28	80
ISAF	N-220	28	115
ISAF-HS	N-242	28	130
HAF-LS	N-326	32	70
HAF	N-330	32	105
HAF-HS	N-347	32	125
FEF	N-550	47	120
GPF	N660	70	90
SRF	N-770	83	70
FT	N-880	190	33
MT	N-990	300	33

TABLA 2.12: EFECTOS DEL NEGRO DE HUMO SOBRE LAS PROPIEDADES DEL CAUCHO

PROPIEDADES	AL DISMINUIR EL TAMAÑO DE PARTICULA	AL AUMENTAR LA ESTRUCTURA
Capacidad de carga con negro de humo	Disminuye	Disminuye
Tiempo de incorporación en el mezclado	Aumenta	Aumenta
Viscosidad	Aumenta	Aumenta
Velocidad de cura	Disminuye	
Carga de rotura	Aumenta	Disminuye
Módulo	Aumenta /máximo/disminuye	Aumenta
Dureza	Aumenta	Aumenta
Resistencia a la abrasión	Aumenta	Aumenta
Resistencia a la abrasión	Aumenta	Aumenta
Resistencia al desgarramiento	Aumenta	No hay efecto
Resistencia a la flexión	No hay efecto	Disminuye
Generación de calor	Aumenta	Aumenta ligeramente
Resistencia al crecimiento de grietas	Aumenta	Disminuye

Los negros de humo están constituidos por un 95% de carbono elemental, pero además un análisis químico demuestra la presencia de otros elementos como:

El Hidrógeno; Proviene de la descomposición del hidrocarburo empleado en la fabricación. 0,1 y 0,5%.

El Oxígeno; El carbono, cuando se lo calienta se combina con el oxígeno para formar óxidos de carbono complejos. Hay evidencia que cerca del 25% del oxígeno combinado está presente en formas de quinonas. Estas ejercen un pronunciado efecto sobre la tendencia a la pre vulcanización de los compuestos. Cuando más oxígeno está combinado, menor será el pH del negro de humo y por lo tanto, mayor su tendencia a absorber acelerantes restándolos de la alcalinidad necesaria para la vulcanización. De esta manera se explica el efecto retardante de los negros del canal, de gran contenido de oxígeno. 2,9 a 3,5%

El Azufre; Los hidrocarburos utilizados en la fabricación de los negros de humo contienen azufre, que luego quedan como remanente sobre las partículas.

Las Cenizas; En la fabricación se utiliza agua, que siempre contiene sales inorgánicas que permanecieron en las partículas en la forma de ceniza. La cantidad varía entre 0 y 1%.

La Humedad; Todos los negros de Humo son higroscópicos (absorbentes de humedad) en un grado que es proporcional a su área específica. En el momento de su fabricación el contenido de humedad es menor que 0,5%; luego puede llegar a 1% en partículas gruesas y a 3% en partículas finas.

Los factores enunciados afectan el rango de las propiedades del caucho, tanto en el estado crudo como en el vulcanizado. Es necesario por lo tanto seleccionar el tipo y la cantidad de un buen balance de propiedades.

En términos generales, cuanto menor sea el tamaño de partícula más dificultoso es el procesado pero mayor es el grado de refuerzo y cuanto mayor estructura le corresponden compuestos crudos más viscosos y menos nervio.

2.3.3 CARGAS CLARAS⁽²⁾: Los negros de humo en su amplia variedad de tipos disponibles, constituyen la carga por excelencia de los elastómeros, pero presentan dos inconvenientes: restringen el color de los vulcanizados al negro solamente y confieren características marcantes o manchantes. Si bien las cargas claras no alcanzan en general a lograr las propiedades de los compuestos cargados con negro de humo, permiten en cambio la producción de gomas de color, no manchantes y de menor costo.

TABLA 2.13: CLASIFICACION DE CARGAS CLARAS

CARGAS REFORZANTES	CARGAS INERTES
Carbonatos de calcio precipitado Caolines duros Óxidos de Zinc Silicato de calcio precipitado Silicato de Aluminio Sílices	Carbonatos de Calcio natural Sulfato de Bario Sulfato de Calcio Litopón Oxido de Magnesio Mica Talco Dióxido de Titanio Sulfuro de Zinc Asbestos Corcho Piedra pómez Aserrín Polvo de conchillas

Las cargas claras se pueden clasificar en:

- Cargas activas o reforzantes
- Cargas inertes o diluyentes

O por algunas propiedades específicas porque:

- Aumentan la resistencia a la tracción
- Aumentan la resistencia a la abrasión
- Aumentan la resistencia al desgarre

El tamaño de partícula es una característica muy importante de las cargas con respecto a su comportamiento en el caucho. En general, podemos afirmar que cuanto más pequeña es, tiende a aglomerarse, lo que es perjudicial para las propiedades del compuesto ya que dificulta la obtención de un buen grado de dispersión durante el mezclado. Esta situación es evitada con un tratamiento de las

partículas, pero aumenta el costo del producto.

El pH en una carga clara por lo general es ácido, lo cual retarda el tiempo de curado de un compuesto. Para estos casos se debe tener cuidado de contrarrestarlo, aumentando el agente curativo o neutralizando la carga. A continuación las principales cargas claras

a. Oxido de zinc.- Fue uno de los primeros pigmentos usados extensamente en la industria del caucho. A principios era la única carga clara conocida como reforzante. Pero por su costo elevado y debido a que su verdadera función es de activante durante un vulcanizado dejó de usarse.

b. Carbonato de calcio.- Es muy importante porque se puede usar en dosis importantes sin aumento de dureza y con una pequeña pérdida de elongación. En cambio poseen bajo módulo, regular resistencia al desgarre y pobres valores de abrasión. Existen dos tipos de carbonatos los naturales y los precipitados. El natural es conocido como tiza, proviene de la molienda seca o húmeda de la caliza y es una de las cargas más baratas del caucho. El carbonato de calcio precipitado también se obtiene a partir de la piedra caliza pero en lugar de depender de la molienda mecánica para romper los grandes cristales, el trabajo se realiza químicamente.

La piedra de caliza se calienta a 800°C y se descompone en cal (óxido de calcio) y desprende CO_2 . La cal se dispersa en agua donde es

"apagada" y se obtiene una suspensión llamada lechada de cal.

A partir de ese punto se produce la precipitación del CaCO_3 , burbujeando con CO_2 , tratando con Na_2CO_3 o con otros productos, como el NH_4Cl combinando con Na_2CO_3 .

c. Caolines.- Son cargas relativamente de bajo costo pero a diferencia de los carbonatos producen un pronunciado efecto de rigidez sobre los módulos y durezas de los vulcanizados. Los caolines pueden definirse como arcillas derivadas de la descomposición natural de minerales de aluminio tales como el feldespato y la mica. En la naturaleza se encuentran dos tipos diferentes de yacimientos: los primarios, donde el caolín yace en su punto original de formación y los secundarios o sedimentarios, donde el caolín ha sido transportado por viento o agua desde su punto de origen.

Los caolines usados en caucho se clasifican en duros y blandos (hard clay and soft clay) y esta clasificación no tiene conexión con la formación geológica o con la composición química sino con el tamaño de partículas que, como vimos, tendrá directa incidencia sobre su capacidad de reforzado. Los duros son de origen sedimentario o secundario; los blandos tienen mixto. En ambos casos el principal constituyente es la caolinita, un mineral de silicato de aluminio hidratado, usualmente en forma de pequeños cristales o fragmentos.

El efecto sobre el módulo varía considerablemente según los diferentes

tipos. Los duros proporcionan la menor rigidez a los compuestos ya que contienen tamaños de partículas entre 0,1 y 1,0 μ . Los blandos tienen valores de resistencias a la abrasión menores y también producen menor rigidez en los compuestos.

d. Sílicas.- Las sílicas abrieron una nueva frontera en el enfoque de las formulaciones de caucho desde la década del 50 y constituyen por lejos las mejores cargas claras reforzantes y las que más se aproximan a los negros de humo en cuanto a las propiedades que imparten a los compuestos.

Las sílicas hidratadas se manufacturan a través de un proceso "húmedo" que comprende, la precipitación a partir de una solución acuosa de silicato de sodio.

Básicamente, estas cargas poseen las características necesarias para impartir un reforzado medio a alto a una gran variedad de elastómeros: el rango de tamaño de partículas va de 10 a 40 nm.

El caucho ligado (bound rubber) que se forma al cargar con sílica es bastante similar en cantidad, tipo y cinética que se obtiene con negro de humo pero se deben tener en cuenta algunas técnicas especiales durante el mezclado, no sólo para calidad de las mezclas sino también porque la operación contribuye al logro de las propiedades bastantes más que con otras cargas.

Las sílicas se utilizan también combinadas con el negro humo en

compuestos que exhiben una buena combinación de propiedades, tales como resistencias a la abrasión, crecimiento de cortes iniciados y, muy especialmente, resistencia al desgarramiento.

e. Dióxido de titanio.- Este material es extraído a partir de minerales naturales para ser luego precipitado, calcinado y molido. A pesar que proporciona un leve nivel de reforzado, su uso más importante es como agente “blanqueador” ya que es la carga clara más blanca que existe. Hay dos tipos: el dióxido de zinc Anatase es el que proporciona el color más blanco y el tipo rutilo, levemente más oscuro pero de mayor estabilidad frente a la temperatura que el anterior.

f. Talco.- Es un mineral natural finamente molido que básicamente consiste de silicatos de magnesio y aluminio y es usado como carga inerte y, más específicamente, en compuestos resistentes al calor (guarniciones, juntas de autoclave, etc.). En general, los talcos son hidrofóbicos y por lo tanto, no absorben humedad o sólo muy poco en su superficie. Agregando una pequeña cantidad de este producto en una formulación (15 a 20 pHR) se puede disminuir la permeabilidad del compuesto y mejorar sus propiedades eléctricas.

g. El corcho natural.- molido en varios grados de fineza, desde 3 mm hasta polvo casi impalpable, puede dar compuestos de buena resiliencia y compresibilidad, por lo que una posible aplicación es en la de compuestos para pisos.

h. Pigmentos colorantes inorgánicos.- Un variado número de sustancias inorgánicas se utiliza para colorear los compuestos. Se eligen generalmente de acuerdo a su estabilidad y condiciones de cura y su comportamiento frente al afloramiento.

La siguiente tabla presenta los pigmentos más comúnmente utilizados.

TABLA 2.14: PIGMENTOS INORGÁNICOS MÁS USADOS

PIGMENTO	COLOR QUE OTORGA
SULFURO DE CADMIO	ROJO, NARANJA O AMARILLO
OXIDO DE CROMO	VERDE
OXIDO DE HIERRO	ROJO O NARANJA
SULFURO DE MERCURIO	ROJO
TITANIO DE NIQUEL	AMARILLO
AZUL DE ULTRAMAR	AZUL

g. Pigmentos colorantes orgánicos.- El desarrollo e investigación de productos en este campo ha dado como resultado la disponibilidad de pigmentos colorantes de mayor estabilidad a la luz y ausencia de afloramiento que los pigmentos inorgánicos.

Muchos de estos pigmentos están disponibles en forma de pastas o de masterbatches, esto permite obtener mejores grados de dispersión y distribución de estos productos en las mezclas. Esta ventaja posibilita el agregado en la formulación de una menor cantidad de pigmento para obtener el color final deseado. Los más conocidos son las ftalocianinas, que vienen en varios colores.

2.3.4 PLASTIFICANTES ⁽²⁾

Los materiales descritos en este grupo se agregan a los compuestos básicamente para auxiliar en las operaciones de mezclado, calandrado, extrusión y moldeo.

Como hemos visto cuando describimos el modelo molecular del caucho, podemos concebir a un elastómero como formado por grandes moléculas, de las cuales dependerán las propiedades finales que se obtengan. La contradicción fundamental de un compuesto reside en que en el proceso se desea que desaparezcan todas aquellas propiedades o características que hacen del caucho un material interesante en servicio, una vez vulcanizado. En los procesos hay que asegurar que las mezclas puedan fluir adecuadamente durante la extrusión. El calandrado y el moldeo previos a la creación del entrecruzamiento: para lograr este propósito es necesario lograr que las moléculas actúen como un verdadero fluido, es decir, que resbalen unas respecto de las otras.

Hay dos formas de provocar este movimiento interno molecular: la primera, acortando la longitud de las moléculas del caucho. Esto se logra, como ya se discutió antes, por medio de la masticación mecánica del elastómero, ayudada opcionalmente por el agregado de peptizantes.

La segunda manera de provocar el deslizamiento entre moléculas es "lubricar" las mismas mediante el agregado de ciertos ingredientes o resinas: los plastificantes físicos. Estos productos tienden a inhibir las

fuerzas de atracción intermoleculares y ahí reside precisamente su efecto de lubricación.

TABLA 2.15: FUNCIONES DE LOS PLASTIFICANTES:

Disminuyen la viscosidad de los compuestos
Ayudan en la incorporación de cargas y demás pigmentos
Reducen la pegajosidad de las mezclas a los cilindros de mezcladores
Aumentan la pegajosidad de los compuestos
Facilitan la fluidez en el extrusión, calandrado y en el moldeo
Reducen la temperatura de las mezclas procesadas y el consumo de energía

Cuando se utiliza un plastificante físico, apreciables cantidades de éste último permanecen entre las moléculas del caucho sin que se combinen químicamente con éste, durante la vulcanización (Fig. 2.12 a continuación). Como resultado de esta acción se tiene una disminución del módulo y la dureza del vulcanizado y también de su carga de rotura.

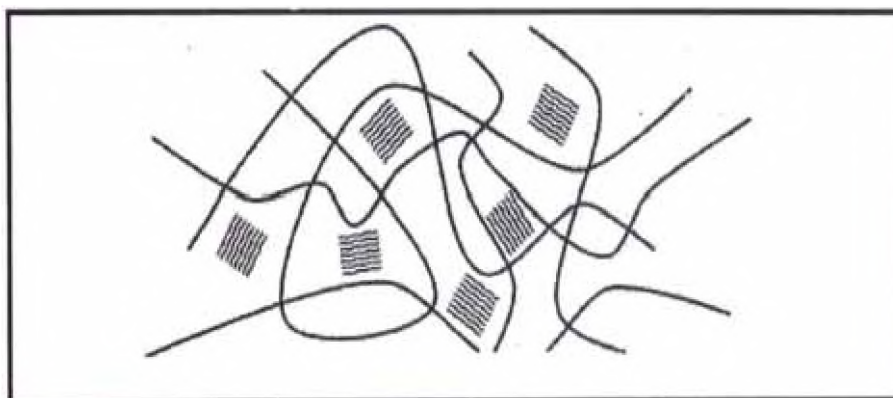


Fig. 2.12. Efecto de los plastificantes en los compuestos de caucho

En resumen, resulta obvio que el uso de los plastificantes físicos debe resolver el compromiso existente entre una mejora de la Procesabilidad en general y un relativo deterioro de las propiedades mecánicas del compuesto.

a. LOS PLASTIFICANTES MÁS USADOS SON:

- Los provenientes del Petróleo que pueden Ser: Los Aceites nafténicos: para caucho se refinan especialmente partiendo de crudos seleccionados libres de cera. Han sido desarrollados como aceites de extensión de SBR, donde se requería un aceite no manchante.

Los Aceites parafínicos: se utilizan en aquellos casos donde se requieren mayor estabilidad en el color y baja aromaticidad. Se obtienen también a partir de crudos estrictamente seleccionados y exigen una alta técnica de refinación.

Los Aceites aromáticos: se usan cuando el color no tiene importancia, confiriendo excelente procesabilidad a un reducido costo. Los altamente aromáticos tienen como máximo un 20 % de saturados.

TABLA 2.16: CARACTERIZACIÓN DE ACEITES PLASTIFICANTES

TIPO DE ACEITE MINERAL	VGC
PARAFINICO	0.791 – 0.820
RELATIVAMENTE NAFTENICO	0.821 - 0.850
NAFTENICO	0.851 - 0.900
RELATIVAMENTE AROMATICO	0.901 - 0.950
AROMATICO	0.951 - 1.000
ALTAMENTE AROMATICO	1.001 - 1.050
EXTREMADAMENTE AROMATICO	> 1.050

- Del Pino.- Se trata del alquitrán de pino, un líquido oscuro y viscoso que se obtiene destilando madera de pino. No se utiliza tanto como los aceites derivados del petróleo pero los aventaja en cuanto a que otorga pegajosidad y permanece más tiempo en el compuesto cuando a éste se lo somete a la acción del calor.
- De Esteres.- Ciertos ésteres de ácidos orgánicos y alcoholes de alto peso molecular se utilizan como plastificantes físicos en circunstancias donde no se pueden usar los productos derivados del petróleo, debido a la incompatibilidad de éstos con el polímero. Son los casos del caucho nitrilo y del policloropreno, en donde se utilizan para disminuir la viscosidad, ayudar a la incorporación de las cargas y proveer flexibilidad a bajas temperaturas. Como ejemplos podemos citar al dibutil y dioctil ftalatos, el dibutil sebacato y el trixilil fosfato.
- De Mineral rubber (breas): son bitúmenes de petróleo que se usan como extendedores o ayudas de proceso muy baratos. Proporcionan un buen acabado superficial en los compuestos y reducen la tendencia a la pre vulcanización.
- De Parafinas cloradas: se utilizan en ciertos elastómeros hasta 20 pHR con el propósito de reducir la inflamabilidad de los compuestos.
- De Cauchos líquidos (polibutadieno, SBR, nitrilo y EPDM): pueden ser utilizados con los correspondientes elastómeros sólidos como plastificantes no volátiles y no extraíbles.

b. LAS PROPIEDADES DE LOS PLASTIFICANTES

b.1 Compatibilidad

La polaridad o aromaticidad del plastificante determina su nivel de compatibilidad con el caucho como una simple cuestión de si el plastificante permanece o no entre las moléculas del elastómero luego de mezclado. Si no existe una cierta atracción o afinidad entre el aceite y el caucho, el plastificante puede migrar o exudar hacia la superficie del compuesto. Aunque el fenómeno de compatibilidad es de naturaleza física, la composición química del aceite influye absolutamente sobre él.

El caso más drástico de escasa compatibilidad lo tenemos con las ceras, por ejemplo con caucho natural. Como ya mencionamos, estos productos migran a la superficie al no poder permanecer entre las moléculas de caucho. En el otro extremo tenemos los aceites aromáticos, de gran afinidad con el elastómero. Entre estos dos casos se sitúa todo un espectro que evoluciona en el sentido de ganar polaridad a medida que se incrementa la aromaticidad del plastificante.

Se debe tener en cuenta también el grado de insaturación del elastómero usado: el caucho natural, el SBR y el polibutadieno requieren aceites aromáticos y la compatibilidad de estos polímeros con el plastificante aumenta a medida que se incrementa la

aromaticidad de este último o se pasa de un aceite nafténico a un aromático.

b.2 Peso molecular

La segunda propiedad interesante de los plastificantes físicos en su peso molecular, que en definitiva redonda en la viscosidad de los mismos.

Los aceites de bajo peso molecular (aceites livianos) reducen la carga de rotura y resistencia al desgarramiento con la posibilidad de pérdida del aceite por evaporación durante el procesado. En cambio reducen la generación de calor del compuesto y aumentan su flexibilidad; todo esto si se los compara con aceites de alto peso molecular (aceites pesados) y plastificantes sólidos.

Sumariamente, estas diferencias se pueden esquematizar en el gráfico que se exhibe en la página siguiente:

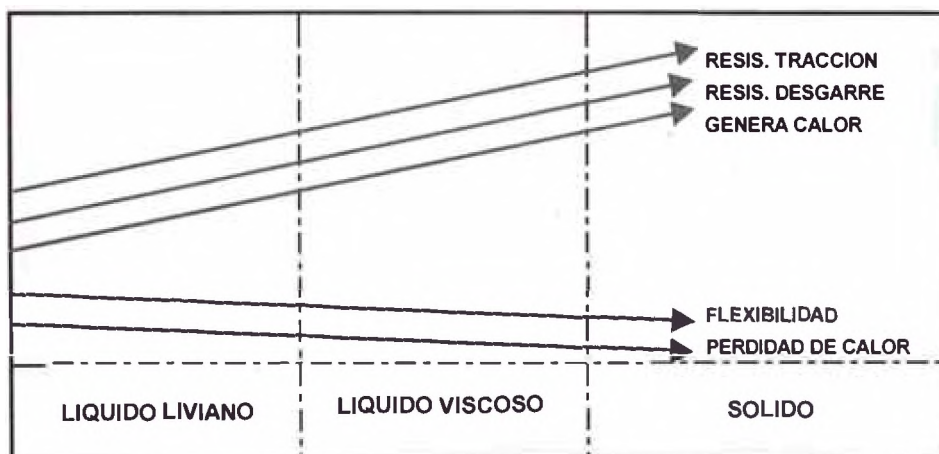


Fig. 2.13 Comportamiento de las propiedades de los compuestos en función de los plastificantes

2.3.5 LOS ANTIDEGRADANTES ⁽²⁾

El caucho, ya sea natural o sintético está sujeto a un deterioro que, generalmente, depende del grado de insaturación del polímero. En este sentido el caucho butílico, siliconas, fluorados, epiclorohidrina son, como vimos, los más protegidos debido a su escasa o nula insaturación. Más propensos al deterioro son el polibutadieno, el SBR y muy especialmente, el caucho natural.

Este último es bastante diferente del SBR en sus necesidades de protección el látex tal como se lo extrae del árbol contiene anti degradantes naturales, proteínas y fenoles complejos que lo protegen durante las etapas de coagulación y secado. Estos anti degradantes naturales son destruidos durante la vulcanización de modo que se deben agregar productos similares en las formulaciones.

a. DETERIORO POR ENVEJECIMIENTO

Los cauchos naturales y sintéticos tienen tendencia a envejecer aunque difieren en la forma y resultados de la degradación. Al envejecerse, el caucho natural da compuestos reblandecidos y pegajosos en su superficie, previamente a un cierto nivel de endurecimiento y fragilidad. En cambio el SBR, da directamente compuestos quebradizos y endurecidos. Este proceso depende de una serie de factores que lo provocan y que pasaremos a detallar a continuación.

a.1 Oxígeno

El ataque de este elemento tiene un gran efecto, superior a otras causas. Una pequeña cantidad, 1 a 2% de oxígeno combinado con el caucho sirve para hacerlo prácticamente inservible. La oxidación del caucho es un proceso complicado que consiste en una serie de reacciones, cada una de las cuales es influenciada en forma diferente por diversos factores y que producen una disminución general de propiedades en el compuesto.

La carga de rotura, elongación y resistencia al agrietamiento por flexión disminuyen progresivamente a medida que aumenta el envejecimiento.

El módulo y la dureza evolucionan diferentemente según se trate de caucho natural o SBR, tal como puede observarse en los siguientes gráficos:

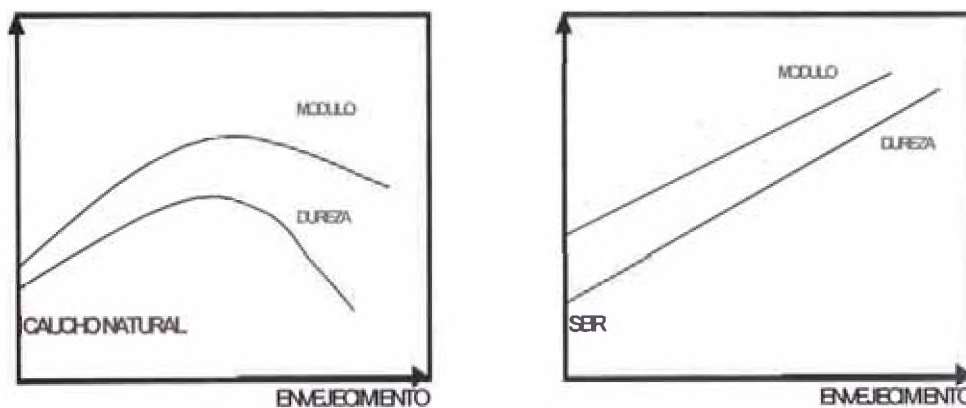


Fig. 2.14. Comportamiento de las Propiedades de los Compuestos de caucho con el envejecimiento

a.2 Calor

Para separar los efectos individuales que producen el calor y el oxígeno sería necesario realizar un calentamiento del compuesto en una atmósfera inerte (es decir, sin oxígeno). En ese caso se encuentran que el efecto inicial es un aumento de la densidad de entrecruzamiento pero luego los puentes de vulcanización se rompen a raíz del fenómeno conocido como reversión.

Sin embargo, en la práctica, los efectos del calor y el oxígeno no pueden separarse y el resultado es una combinación de reversión con un incremento de la velocidad de oxidación del caucho. En ese sentido la temperatura actúa como una especie de "disparador" del fenómeno.

a.3 Luz

La luz también "cataliza" la acción del oxígeno sobre la superficie del vulcanizado, produciendo una película o capa que tiene propiedades físicas diferentes a los compuestos originales (capa dura y quebradiza) que se cuartea con el tiempo. Posteriormente esta película se desprende totalmente, dejando una nueva superficie expuesta, acelerando así el proceso de oxidación. La luz que más daño causa es la ultravioleta, porque además contribuye a destruir el antioxidante presente.

Para evitar este tipo de deterioro se utilizan como vimos ceras parafínicas que al migrar hacia la superficie se contribuyen en capas protectoras.

a.4 Ozono

El ozono se forma en la estratosfera por la acción de la radiación solar ultravioleta sobre el oxígeno y es traído a nuestra atmósfera por las corrientes de aire. Por esta razón su concentración varía de acuerdo al punto geográfico y la estación del año; existen en el mundo lugares de alta concentración como Los Angeles, E.E.U.U., donde se tienen 25ppm; usualmente la concentración varía en un rango entre 0 y 6 ppm.

El ataque de ozono da lugar a un agrietamiento del caucho que se manifiesta en forma diferente según las sollicitaciones mecánicas presentes:

- En el compuesto sometido a esfuerzos aparecen grietas perpendiculares a la dirección del esfuerzo.
- En el compuesto que no está sometido a esfuerzos se forma una capa superficial (que se evita con el uso de ceras), y que se rompe al sollicitar mecánicamente la goma, dejando expuesta al ataque una nueva superficie

El mecanismo del deterioro se debe a la reacción del ozono con las dobles ligaduras del polímero, para formar ozónidos que se descomponen fácilmente propiciando la rotura de la doble ligadura y la aparición de grietas bajo una deformación.

Los dos factores que más afectan al agrietamiento son la concentración del ozono y la magnitud del esfuerzo aplicado. Si es alto, aparecen

muchas y pequeñas grietas, superficies; si es bajo, las grietas son pocas pero grandes y profundas.

Quedan por considerar otros factores que en alguna medida favorecen el ataque:

- Pobre dispersión de mezclado
- Presencia de material extraño - en especial impurezas metálicas – que catalice el deterioro.

Para prevenir el envejecimiento por ozono se debe usar un elastómero adecuado o utilizar alguno de los antiozonantes diversos que hay en el mercado.

a.5 Fatiga

La manifestación más importante de este fenómeno que se acelera bajo condiciones de oxidación es el agrietamiento producido bajo sollicitaciones de flexión. Durante el desarrollo de las grietas debidas a la flexión, los primeros efectos se manifiestan en la forma de pequeños agujeros que gradualmente se transforman en grietas perpendiculares a la dirección de la tensión.

Cuando los cauchos se someten a la flexión en una atmósfera inerte – nitrógeno por ejemplo – el tiempo necesario para que se formen las grietas es mayor que para el caso de los cauchos que se flexionan en una atmósfera ordinaria o que contenga ozono. Considerando los cauchos que hemos descrito y analizado en secciones anteriores,

podemos afirmar que su resistencia al agrietamiento por flexión es similar a su resistencia al ozono.

Los antioxidantes con propiedades de anti agrietamiento por flexión constituyen un grupo muy importantes dentro de los ingredientes de la formulación, habiéndose originado esta importancia a través de su demanda en la aplicación para neumáticos o para correas de transmisión.

b. SISTEMAS ANTIDEGRADANTES

La elección del sistema de anti degradantes depende entonces, no sólo del elastómero ó elastómeros que integran la formulación, sino de las condiciones en que va a trabajar el compuesto en servicio. Una vez establecido el caucho, el proceso de degradación puede ser minimizado o retardado con una adecuada elección de productos que, pueden ser antioxidantes, antiozonantes o ceras. Normalmente las dosis de estos productos están entre 1 y 3 pHR y se los suele utilizar en pareja, aprovechando una cierta potenciación que, con respecto a la protección, tienen cuando se los formula de a dos: este efecto se denomina sinergismo o sinérgesis.

No existe un antioxidante que dé una protección global, contra todo tipo de degradación. Cada uno de ellos tiene una determinada "especialidad" de protección (que el formulador debe conocer y aprovechar al máximo).

Hablando generalmente, los anti degradantes manchantes protegen más que los no manchantes.

Además de su acción de protección, en estos productos interesan también la estabilidad en el almacenamiento, su volatilidad (que tendrá relación con la temperatura de descarga en el mezclador interno para no tener pérdidas del producto durante el mezclado) y ciertas características toxicológicas. De la misma manera que con los acelerantes que veremos luego, los anti degradantes son sustancias orgánicas complejas que tiene usualmente nombres químicos largos y complicados por esa razón se acostumbra también a nombrarlos con abreviaturas.

Para el caso de los compuestos de color negro, los mejores anti degradantes son, sin duda, los derivados de las p-fenilendiaminas. Observando la tabla precedente, encontramos dos tipos de p-fenilendiaminas: las simétricas y las asimétricas. En general, las primeras (DNPD por ejemplo) son excelentes antioxidantes pero no se destacan en lo que respecta a resistencia al ozono o a la fatiga; por otro lado las asimétricas (como la 6PPD por ejemplo) tienen las mejores propiedades, bajo sollicitaciones estáticas o dinámicas y por ello suelen combinarse con las anteriores, en un claro de efecto sinérgico en la protección. En las tablas siguientes presentamos a los antioxidantes y antiozonantes más comúnmente utilizados en las formulaciones clasificados por sus propiedades Manchantes y no manchantes:

TABLA 2.17: ANTIDEGRADANTES NO MANCHANTES

ANTIDEGRADANTE	ABREVIATURA
Derivados del Benzoimidazol	
2-mercapto benzo imidazol	MBI
Zinc-2-mercapto benzo imidazol	ZMBI
Metil-2-mercapto benzo imidazol	MMBI
Zinc-2-metil mercapto benzo imidazol	ZMMBI
Derivados del bisfenol	
2,2' metilen-bis-(4-metil-6-ter butil fenol)	BPH
2,2' metilen-bis-(4-metil-6-ciclo hexil fenol)	CPH
2,2' isobutiliden-bis-(4-metil-6-ter butil fenol)	IBPH
Derivados del monofenol	
2,6 di terbutil-p-cresol	BHT
Fenol alquilado	APH
Fenol estirenado y alquilado	SAPH

TABLA 2.18: ANTIDEGRADANTES MANCHANTES

ANTIDEGRADANTE	ABREVIATURA
Derivados de las p-Fenilendiaminas	
N-isopropil-N' fenil-p-fenilendiamina	IPPD
N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p- fenilendiamina	6PPD
N-N' bis-(1,4 dimetilpentil)-p-fenilendiamina	77PD
N-N'bis-(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamina	DOPD
N-N'-difenil-p-fenilendiamina	DPPD
N-N'-ditolil-p-fenilendiamina	DTPD
N-N'-di- β -naftil-p-fenilendiamina	DNPD
Derivados de la dihidroquinolina	
6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina	ETMQ
2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada	TMQ
Derivados de la naftilamina	
Fenil- α -naftilamina	PAN
Fenil- β -naftilamina	PBN
Derivados de la difenilamina	
Difenilamina octilada	ODPA
Difenilamina estirenada	SDPA
Producto de la condensación Acetona/Difenilamina	ADPA

2.3.6 VULCANIZADORES (CURADORES) Y ACELERADORES ⁽²⁾

El concepto de la vulcanización, es el proceso de conversión de las moléculas de caucho en una estructura llamada entrecruzamiento. Como vimos, para ello es necesario un agente vulcanizante (azufre, donores de azufre, peróxidos, agentes especiales, radiación de alta energía) y la cinética de esta reacción química se regula con la presencia de activantes, retardantes y acelerantes.

Como vemos en el modelo molecular del caucho, cuando las moléculas no están vinculadas tienen movimiento, especialmente a altas temperaturas, a tal punto que el material se puede considerar plástico: puede fluir con un flujo mecánica y termodinámicamente irreversible.

A través del entrecruzamiento, el caucho cambia de un estado esencialmente plástico a otro, esencialmente elástico. A medida que los vínculos o puentes de vulcanización se van formando, el vulcanizado se vuelve cada vez más rígido, aumentando la magnitud de las fuerzas necesarias para deformarlo.

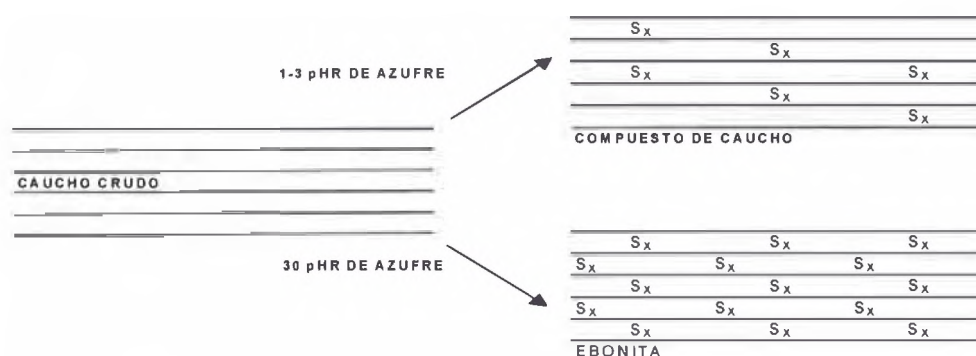


Fig. 2.15. Influencia del Azufre en la estructuras de los compuestos vulcanizados

El número de puentes de vulcanización que se formen – grado de cura – depende de la cantidad de agente vulcanizante, su actividad química y las condiciones en que se produce la reacción: tiempo y temperatura (se excluye la presión). Algunas propiedades dependerán de esta densidad de entrecruzamiento (número de puentes en la unidad de volumen): módulo, dureza, elongación, compresión set, etc. Otras se verán más influenciadas por la naturaleza (monosulfídica – polisulfídica) de los puentes: Resistencia a la tracción, resistencia a la fatiga, resistencia a la temperatura, etc.

Las etapas de la vulcanización son cuatro:

. **La pre vulcanización** es cuantificada y limitada por el tiempo scorch, es el período durante el cual el compuesto fluye bajo fuerzas de deformación, generalmente generadas durante los procesos de mezclado, extrusionado, calandrado y moldeo. Dependiendo de la elección del sistema de vulcanización, este período puede retardarse de acuerdo a la "violencia" de los procesos y a la posibilidad de llenar las cavidades del molde antes de empezar a ponerse rígido en la vulcanización lo antes posible, para evitar así cualquier tipo de deformación por el contrario con vapor vivo.

. **En la fase de sub vulcanización**, la mayoría de las propiedades deseadas para el compuesto no se han consolidado todavía en su totalidad. En esta etapa se encuentra el punto burbuja del compuesto, relacionado con el mínimo tiempo de prensa para evitar efectos

indeseables en el artículo al desmoldarlo.

La fase de vulcanización óptima tiene un punto, definido como 90% de la cura total, en el cual se considera que se ha logrado el mejor conjunto de propiedades para el compuesto.

. **Por último la etapa de sobre cura** tiene importancia dependiendo del caucho utilizado por cada compuesto: el natural es el más afectado ya que con un exceso de vulcanización se inicia un proceso de desvulcanización o destrucción de puentes de vulcanización llamado, como vimos, reversión. Este fenómeno se observa en menor magnitud en algunos sintéticos mientras que en otros, prácticamente desaparecen.

a. CAMBIO EN LAS PROPIEDADES DE UN COMPUESTO CON EL GRADO DE CURA

Una de las propiedades que más marcadamente dependen de la densidad de entrecruzamiento es el módulo del compuesto.

El módulo depende de la temperatura, de las dimensiones de la probeta y del PM promedio entre los puentes de vulcanización y como es la inversa a la densidad de entrecruzamiento, resulta entonces que es directamente proporcional a ésta última: cuanto más denso sea el entrecruzamiento, menores serán los tramos entre puentes y por lo tanto, el compuesto será más complicado: al principio aumentan, llegan a un óptimo para decrecer luego con in exceso de grado de cura.

Las deformaciones permanentes, principalmente el compresión set disminuyen sus valores a medida que la densidad de puentes de vulcanización aumentan, llegan a un óptimo para decrecer luego con un exceso de grado de cura.

La flexibilidad a bajas temperaturas de un vulcanizado depende, primariamente, de la T_g del caucho y de los tipos y cantidades de plastificantes utilizados. Sin embargo, también ejerce una gran influencia el grado de elasticidad de la goma: al aumentar la densidad de puentes, mejora significativamente la flexibilidad a temperaturas extremadamente bajas.

Con respecto al hinchamiento por inmersión en solventes, también se trata de una propiedad o características que disminuye a medida que se incrementa el grado de cura. El mismo comentario cabe para el proceso de permeabilidad a los gases.

La estabilidad a la temperatura o al calor muestra escasa dependencia con la densidad de entrecruzamiento. Por el contrario, es influenciada más por el tipo de puentes de vulcanización que por su cantidad.

Cuando sucede una sobrecura en el compuesto, la mayoría de las propiedades se ven afectadas, en mayor ó menor grado.

- Las siguientes propiedades se ven afectadas fuertemente al incrementar la densidad de entrecruzamiento del compuesto:

Módulo, carga de rotura y elongación

Resiliencia a temperaturas elevadas

Resiliencia al crecimiento de grietas o cortes

Compresión y Permanent set

Resistencia a la fatiga

Generación de calor

Estabilidad en la inmersión en solventes y aceites

- Se afectan menos:

Resistencia a la abrasión

Permeabilidad a los gases

Resiliencia a temperatura ambiente

Flexibilidad a bajas temperaturas

Resistividad

No todas las propiedades son óptimas con el mismo grado de vulcanización. A algunas de ellas les "conviene" un grado bajo y a otras, uno alto. Las siguientes propiedades se optimizan con:

- Leve subcura

Resistencia al desgaste

Resistencia al crecimiento de cortes por flexión dinámica

Resistencia al desgarramiento

- Cura óptima

Carga de rotura

Resistencia al envejecimiento

- Leve sobrecura

Resiliencia (Rebote)

Compresión set

Permanent set

Generación de calor

Estabilidad en la inmersión en solventes y aceites

Flexibilidad a bajas temperaturas

Módulo de almacenamiento (componente módulo complejo)

Módulo estático

b. LOS SISTEMAS DE ACELERACIÓN CON AZUFRE

La elección y optimización del sistema de vulcanización de un compuesto depende en primer grado, del elastómero que integra la formulación. Los cauchos tipo dieno, cuyas cadenas moleculares tienen algún grado de insaturación, pueden vulcanizarse con azufre aunque también con peróxidos. Sin embargo, se prefiere casi siempre la primera por las siguientes razones:

- Mayor control sobre el inicio de la vulcanización (scorch)
- Posibilidad de calentamiento con aire
- Mejores propiedades mecánicas
- Posibilidad de controlar la naturaleza de los puentes

- Menores costos
- Mejor adhesión con metales

Por otro lado los Sistemas de aceleración por peróxidos ofrecen las siguientes ventajas:

- Mayor estabilidad al calor
- Mejor resistencia a la reversión
- Menor compresión set a altas temperaturas
- Ausencia de problemas de afloramiento

La elección del sistema de vulcanización implica optimizar los siguientes puntos esenciales:

- Seguridad en el procesado
- Costo del compuesto (materias primas)
- Costo del procesado
- Propiedades finales

c. EL AZUFRE

Es el más importante vulcanizante para el caucho, desde punto de vista histórico como también tecnológico. El azufre utilizado debe estar libre de SO_2 y debe ser por lo menos 95 % puro, es decir, con un contenido de cenizas menor 0.5 %. Es absolutamente esencial dispersarlo y distribuirlo adecuadamente durante el mezclado ya que la uniformidad de propiedades en la mezcla y entre mezclas dependerá del éxito de esas operaciones.

El azufre normal (rubber makers sulphur) tiende a aflorar a la superficie del

compuesto durante el almacenaje de las mezclas, fenómeno que es proporcional a la cantidad del vulcanizante presente en la formulación y a si hay o no bruscos enfriamientos durante el proceso. Para evitar el afloramiento se puede usar el azufre insoluble (se entiende en S₂C), que generalmente proviene extendido en un 20% de aceite para facilitar su dispersión en las mezclas.

d. DONADORES DE AZUFRE

Son sustancias que en realidad contienen azufre lábil en sus moléculas y lo liberan a la temperatura de vulcanización. Algunos de ellos exhiben cierta actividad de acelerantes (sin serlo) y por lo tanto pueden sustituir directamente al azufre sin que esto provoque un cambio drástico en las condiciones de vulcanización. (Tipo I). Otros en cambio, son específicamente acelerantes (Tipo II).

- Ejemplos del Tipo I:

- Ditiodimorfolina (DTDM)

- Disulfuro de caprolactama

- Ejemplos del Tipo II

- 2- morfolino ditio benzotiazol (MBSS)

- Dipentametil tiuran tetrasulfuro (DPTT)

- Tetrametil tiuran disulfuro (TMTD)

En general, la sustitución de azufre por un donador da por resultado compuestos de gran resistencia a la temperatura y al hinchamiento por

inmersión en aceites, entre otros beneficios, pero con una fuerte caída en los valores de todas las propiedades mecánicas del compuesto.

e. ACTIVANTES

La inmensa mayoría de los compuestos tiene sistemas de vulcanización activados por la pareja de ingredientes óxido de zinc y ácido esteárico. El verdadero activante es el óxido, que desde los primeros de nuestra industria es conocido que su presencia es necesaria para que la vulcanización se lleve a cabo, por lo menos en las condiciones y con los resultados deseados o requeridos.

Sin el óxido de zinc, se consigue tan sólo un escaso nivel de reticulación y los vulcanizados alcanzan muy pobres valores de resistencia mecánica, con una marcada tendencia a la reversión.

Usando unas 3 ó 4 pHR de óxido de zinc se logran desarrollar buenos valores de módulo, bajo compresión set y una aceptable resistencia a la reversión. Quizás, si interesa aisladamente esta última propiedad, lo aconsejable es formular con un pequeño exceso del activante, digamos 5 pHR. Este valor es aceptado con bastante frecuencia en las formulaciones de diversos elastómeros.

El ácido esteárico cumple el rol de solubilizar al óxido de zinc, separando el zinc que es el que en definitiva activará al sistema de cura. Si se excede de la cantidad que normalmente se usa (2 a 3 pHR, aproximadamente un 60 % de la cantidad presente de óxido de zinc), se pueden experimentar

algunos problemas colaterales, como por ejemplo una disminución en la adhesión en crudo o pegajosidad del compuesto, un retardo en la velocidad de cura y un empeoramiento de los valores de adhesión goma – metal.

f. ACELERANTES

Si se intentara vulcanizar a los cauchos con azufre solamente, se requerirían grandes cantidades de este producto y altas temperaturas y tiempos de cura, pero aún así no se alcanzarían las propiedades generalmente deseadas para un compuesto. Justamente, los acelerantes permiten resolver estos requerimientos simultáneamente. La multiplicidad de condiciones de proceso y propiedades finales que deben satisfacer hace que no exista un acelerante "universal": el formulador dispone en la actualidad de diversos materiales, para diferentes condiciones de procesado, exigencias de performance del artículo y costo.

El desarrollo y uso de los acelerantes de vulcanización ha sido el resultado de un minucioso trabajo de investigación de los químicos orgánicos. No debe sorprender entonces el hecho que su clasificación se establezca sobre la base de su composición química: ésta es esencial para comprender aspectos relacionados con su período de inducción, velocidad de cura, etc.

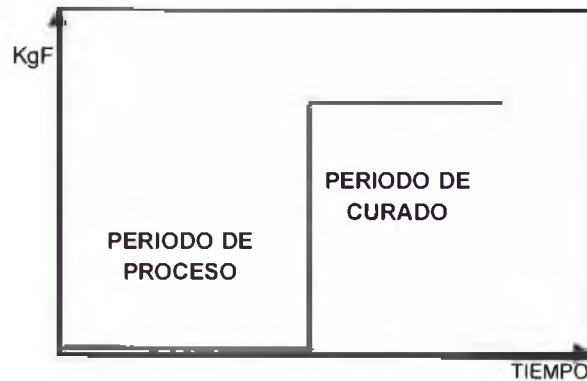


Fig. 2.16. Comportamiento ideal de un sistema de aceleración

El acelerante ideal debería tener un comportamiento similar al esquematizado en el gráfico, es decir, no actuar durante el proceso permitiendo el trabajo adecuado de las mezclas y sí actuar, a la mayor velocidad posible, en la vulcanización del artículo.

Hoy sabemos que es muy difícil aproximarse a esta curva ideal, ya que se debe resolver un compromiso muy estrecho sobre el control de la velocidad de vulcanización. Pero la técnica se ha orientado a través del tiempo, en el sentido de desarrollar acelerantes capaces de "contenerse" primero y "liberarse" después, de manera de obtener resultado cada vez mejores y menos riesgosos.

f.1 CLASIFICACIÓN DE ACELERANTES.- Dado que existe una gran cantidad de acelerantes, es mejor intentar una clasificación de acuerdo a su estructura química. Además hay diversas formas de presentación de estos productos: polvo, pastas, granos, pellets, etc. Muchos no son puros,

sino que contiene una cierta proporción del producto activo.

En general se trata de sustancias orgánicas. Destacaremos las siguientes características primordiales:

- Aumentan la velocidad de reacción caucho – azufre considerablemente otorgando a la misma una importancia industrial.
- La optimización (tipo – cantidad) del sistema de acelerantes permite obtener adecuadas velocidades de cura tanto en el período de inducción como en la etapa de vulcanización específica.
- Combinando dos o más acelerantes se tiene en muchos casos un sinergismo positivo o efecto del acelerante secundario. Desde este punto de vista podemos comentar que en las aceleraciones dobles se llama acelerantes primario aquél que se encuentra presente en mayor cantidad y acelerante secundario o co-acelerante, aquél que está en menor proporción.
- Agregando mayor cantidad de acelerantes se puede reducir el nivel de azufre de un compuesto, con la consiguiente mejora en su resistencia a la temperatura y estabilidad al envejecimiento, como hemos visto.
- Un compuesto de mayor resistencia al calor permitirá incrementar la temperatura de vulcanización, acortando así los tiempos de cura, sin exponer al compuesto a los efectos de la reversión.

2.4 EQUIPOS Y PROCESO DE MEZCLADO ⁽²⁾

Una formulación, por más excelentemente que haya sido diseñada, no dará las mejores propiedades sino se optimiza su ciclo de mezclado. Por lo tanto el formulador deberá conocer a fondo esta operación, sus técnicas y el equipamiento que se utilice si quiere efectuar una evaluación lo más objetiva posible de sus compuestos. El primer equipo que apareció en la industria y todavía sigue usándose ampliamente es el molino.

2.4.1 EL MOLINO ⁽²⁾

El molino ejerce su acción de mezclado cuando el material pasa entre los cilindros, que giran contra rotantes, con una diferencia de velocidades rotacionales que precisamente es la que produce un esfuerzo de corte sobre el material. Este esfuerzo de corte será más violento cuanto mayor sea diferencia y cuanto menor sea la separación entre los cilindros. Quiere decir que una partícula de la mezcla se mueve siempre en una dirección perpendicular al eje de los cilindros. Si se desea desplazarla en ese sentido, es el operador el que deberá efectuar cortes en la banda de mezcla, moviéndola a mano o con ayuda de un accesorio llamado blender.

Teniendo en consideración esta verdadera limitación del molino, el británico Fernley Banbury, en 1816 desarrolló la máquina que lleva su nombre (ver fig. 2.17 y 2.18):

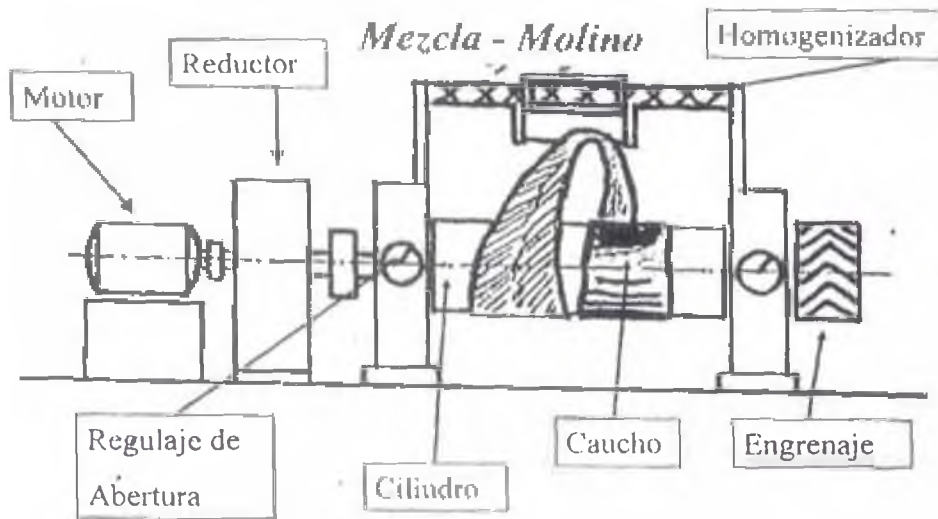


Fig. 2.17. Diagrama y partes de un Molino

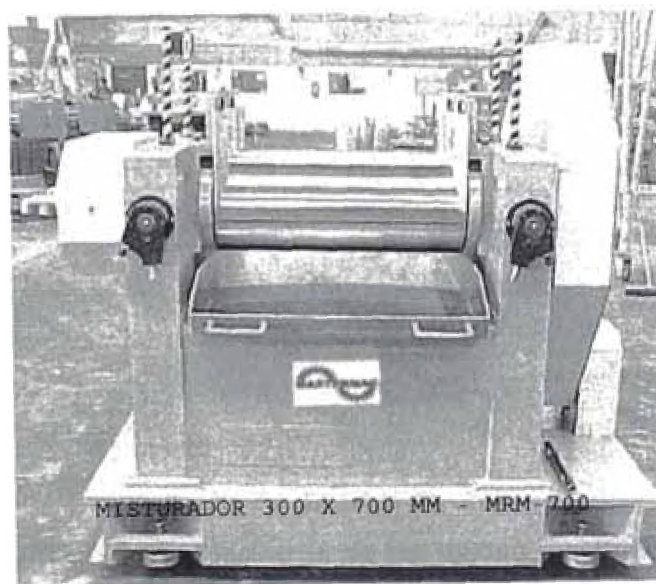


Fig. 2.18. Molino estándar de Cauchos

2.4.2 EL BANBURY O MEZCLADOR INTERNO ⁽²⁾

Permitió imponer en la industria los niveles de productividad que ésta requería. En la figura siguiente se puede apreciar el aspecto de un mezclador interno moderno, con sus partes fundamentales Fig. 2.19:

- Pisón o sonda
- Cámara de Mezcla
- Compuerta o puerta de descarga
- Rotores
- Puerta de carga
- Cámara de descarga

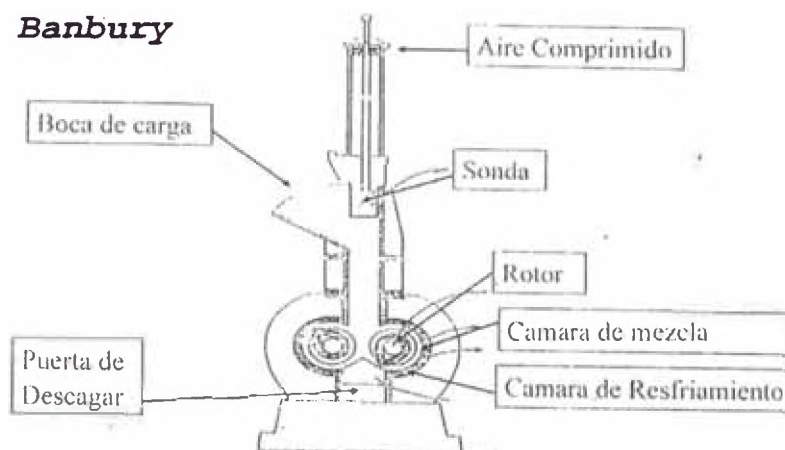


Fig. 2.19. Diagrama de las partes de un Banbury

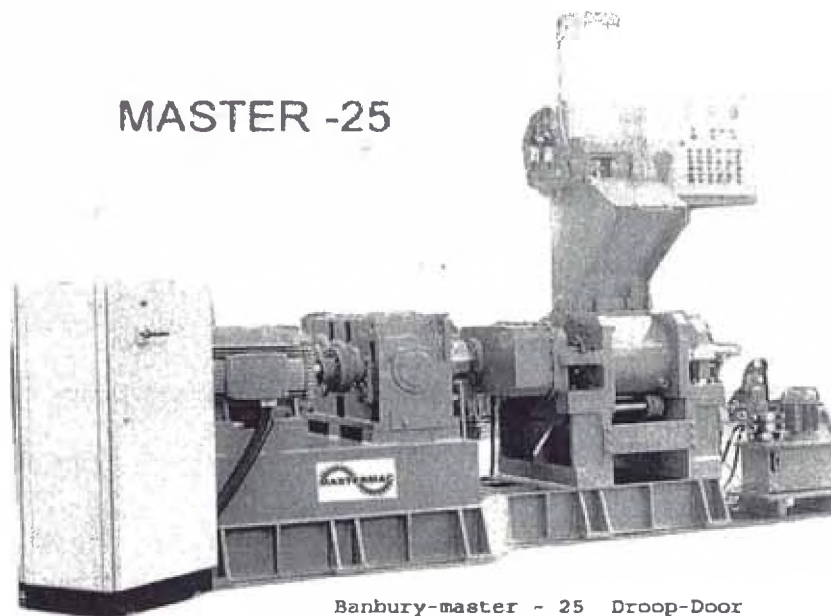


Fig.2.20. Banbury Estándar para la Industria del Caucho

Hay básicamente dos tipos de mezcladores internos: los tangenciales, como el de la figura y los interconectos en donde los rotores trabajan por interferencia, como si fueran engranajes.

El diseño de los rotores es de extrema importancia para conseguir simultáneamente productividad y calidad de mezclado.

La máquina está refrigerada para frenar las altas temperaturas que se generan al friccionar los materiales.

2.4.3 EL PROCESO DE MEZCLADO

La operación de mezclado es un típico proceso discontinuo (o batch), en donde el equipo se carga con los ingredientes de la formulación, se efectúa el ciclo de mezclado y finalmente se descarga. El producto

resultante es una mezcla, que debe satisfacer las propiedades y el comportamiento en proceso para la cual fue diseñada, no sólo cada una de ellas sino en la totalidad de los lotes de producción.

a. El ciclo de mezclado es una sucesión de pasos que frecuentemente se superponen:

- **La Subdivisión** de grandes trozos o piezas de material.
- **La Incorporación** de partículas y agregados dentro de las moléculas de caucho.
- **La Dispersión** de esas partículas o agregados (reducción de su tamaño dentro de la masa del caucho).



Fig. 2.21 Ciclo de Mezclado de un Compuesto de Caucho

De todas estas operaciones, la más difícil de obtener, la que dictamina la mejor secuencia u orden de agregado de los ingredientes durante el ciclo es la dispersión.

Como dijimos, implica la reducción del tamaño de las partículas debido a la fricción que ejerce el caucho. Por lo tanto se deduce la regla primordial a tener en cuenta: la dispersión se debe lograr antes de que el caucho, por excesiva plastificación, no pueda seguir "destrozando" más partículas.

El ciclo de mezclado plantea un dilema adicional: por un lado se requiere una gran cantidad de energía para poder incorporar y dispersar cargas y pigmentos; por el otro si está presente el sistema de vulcanización existe el peligro potencial de pre vulcanización. Este compromiso se resuelve mezclando al compuesto en etapas.

Es muy conveniente permitir un descanso o estacionamiento a las bases antes de finalizarlas de esa manera se enfrían y endurecen, aumentando la eficiencia en la dispersión de las partículas de azufre y acelerantes durante la elaboración de la segunda etapa.

Algunos parámetros operativos del ciclo de mezclado son:

b. Descarga El momento de la finalización del ciclo de mezclado es una decisión que se debe tomar observando el aspecto de la mezcla en ese punto y considerando los valores de los ensayos de laboratorio que se hayan obtenido. En general, el molino establece el momento de la descarga por tiempo mientras que en el Banbury los mejores parámetros

son la temperatura que tiene la mezcla al final del ciclo o, mejor aún, el valor de la energía acumulada hasta ese momento.

c. Secuencia Es el orden de agregado de ingredientes durante el ciclo. Es muy importante en la obtención de una buena calidad de mezclado y debería fijarse para cada formulación en particular. Si la mezcla tiene alta proporción de cargas, es conveniente agregarlas en dos partes para asegurar una buena incorporación.

Si además hay alta cantidad de plastificantes y se está mezclando en un mezclador interno, se puede intentar emplear una secuencia invertida, que implica agregar todos los ingredientes al comienzo, en el orden que se indica a continuación.

ORDEN CICLO NORMAL:

CAUCHOS → PIGMENTOS → CARGAS → ACEITES

ORDEN CICLO INVERTIDO:

ACEITES → CARGAS → PIGMENTOS → CAUCHOS

En el ciclo normal todavía hay dos variantes, el aceite agregado al comienzo o en la mitad del ciclo. Esta última es la más adecuada para lograr un óptimo grado de dispersión la que la presencia de los plastificantes interfiere en la fricción que se necesita para lograrla.

d. Factor de llenado Se puede definir como el porcentaje de la capacidad total de la cámara del mezclador interno que se puede llenar de mezcla. Con un batch de escaso volumen no se desarrollan las fuerzas de fricción o corte necesarias para lograr una buena dispersión de las cargas y pigmentos. Con un volumen excesivo, se reduce la eficiencia del equipo y empeora la calidad de mezclado ya que se crean "zonas muertas" o puede suceder que lo que se introdujo al final no llegue nunca a mezclarse o contactarse con lo que se cargó al principio. El factor de llenado depende de la formulación y del estado de desgaste del interior de la cámara, principalmente la luz entre ella y cada rotor. En líneas generales, la mayoría de los compuestos tiene un factor de llenado entre 0,70 y 0,80. Para mezclas muy cargadas ese valor se ubica entre 0,60 y 0,70.

2.5 FUNCION DEL LABORATORIO

Para el trabajo cotidiano del formulador los equipos e instrumentos son utilizados en el laboratorio para efectuar ensayos físicos y químicos.

El término "laboratorio" en realidad es genérico, ya que puede aplicarse tanto a un "rincón" de la fábrica, con algunos ensayos de control de calidad, como también a un conjunto de instalaciones, convenientemente equipadas, que cumplan las siguientes funciones:

a) Aprobación de Materias Primas; Su función es la de analizar la calidad de las materias primas que ingresan al proceso de manufactura, controlando que las mismas satisfagan una especificación determinada. Los valores de los ensayos que se efectúan a las materias primas permiten, convenientemente graficados y analizados, detectar tendencias o desvíos que pueden llegar a alterar los procesos. En ese sentido, cumple una verdadera acción de diagnóstico y prevención.

También, esa historia de valores de ensayo para cada materia prima posibilita la clasificación de los proveedores de materia prima.

b) Control de Mezclas; tiene la función de monitorear la calidad del proceso de mezclado. Es deseable que se produzca la aprobación del 100% de la producción de mezclas, mediante ensayos de control como reometría, viscosidad, densidad, dureza o módulo rápido, etc. El reómetro es quizá el equipo de ensayo que proporciona la más

completa información sobre lo que está pasando.

El reómetro se utiliza para la determinación de comportamiento del estado fundido de un polímero, Se pueden realizar estudios de mezclas y aditivación de los compuestos de cauchos.

2.5.1 SISTEMA DE CLASIFICACION STANDARD PARA PRODUCTOS DE CAUCHO EN APLICACIÓN AUTOMOTRIZ ⁽³⁾

Este sistema fue establecido por American Society for Testing and Materials en la Norma ASTM D2000-00^{e1} en la cual clasifica todos los cauchos para cubrir la necesidad de la industria automotriz. Se basa en una designación que cubre todas las características del material.

Ver el siguiente ejemplo:

2 **BC** 515 A14 EO34

Esta designación o especificación pertenece a

Grado de caucho: 2

Clasificación: BC = Neopreno

Dureza: 5 = 50 ± 5

Resistencia a la tracción: 15 MPA

Resistencia al calor: A14= 100°C 70h,

Resistencia a fluidos: EO 34 = aceite ASTM #3 70h 100°C

Para la interpretación de las especificaciones o designaciones es necesario contar con las tablas de la Norma ASTM D2000.



Fig. 2.22. Reómetro (laboratorio de calidad PEVISA)

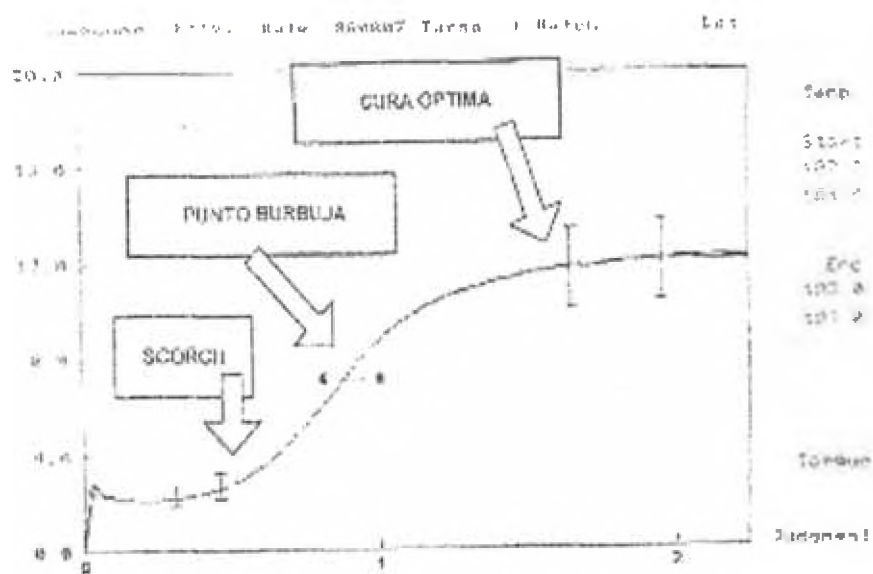


Fig. 2.23 Partes de la Curva reométrica

2.6 ENSAYOS DE CONTROL DE CALIDAD Y DE PRODUCCION

Ensayos de producción (Control de calidad)

- Viscosidad Mooney
- Densidad
- Reometría
- Fluencia (para inyección)
- Ensayos sobre planchas normalizadas
- Ensayos sobre pieza final

Ensayos de control de calidad

- Ensayos sobre planchas normalizadas
- Ensayos sobre pieza final
- Verificación de especificaciones
- En general los ensayos utilizados más comunes son los siguientes:
- Dureza
- Resistencia a la tracción y alargamiento de rotura
- Desgarre
- Deformación permanente por compresión
- Envejecimiento acelerado:
 - a. Envejecimiento térmico
 - b. Resistencia al ozono
- Resistencia a los líquidos
- Abrasión
- Resistencia a la flexión

2.6.1 DUREZA (Norma ASTM D224) ⁽³⁾

Es el ensayo más ampliamente usado y está definido como la resistencia a la indentación, medida bajo condiciones específicas, y es un valor que se considera conveniente para clasificar los compuestos de goma.

Hay dos ensayos de aceptación universal: Dureza Shore y Dureza IRHT (Grados internacionales)

Dureza Shore: Diferentes durómetros cubren un amplio rango de durezas encontradas en caucho. Esto da resultados en escalas designadas 000, 00, 0, A, B, C y D en orden de dureza creciente. La escala A es la más difundida y la escala D se usa para ebonitas y plásticos.

Estos durómetros fueron diseñados para ser manuales y portables y cuentan con un indentador de cono truncado de medidas definidas. En el uso el durómetro se presiona firmemente contra una probeta plana de modo de forzar al indentador a introducirse en la estructura. Un resorte calibrado de acero resiste la fuerza ejercida sobre el indentador por el compuesto de caucho. La deflexión del indentador se observa en un dial sobre una escala arbitraria de 0 a 100. Este durómetro debe su popularidad a su simplicidad y a que es portable, convirtiéndolo en una herramienta simple de control de calidad. Pero el resultado va a depender del modo en que el operador aplique el durómetro a la pieza. El cono se puede dañar por lo que se realiza la verificación dimensional

y de posición cuando se calibra el resorte.

Se puede adaptar un pie, pero pierde portabilidad y no sirve para todas las piezas. Las dimensiones de las mismas deben permitir realizar las mediciones a 12 mm de los bordes y el espesor mínimo es de 6 mm pudiendo apilarse hasta lograrlo. Los micro durómetros para piezas de menos de 6 mm deben calibrarse contra un durómetro Shore.

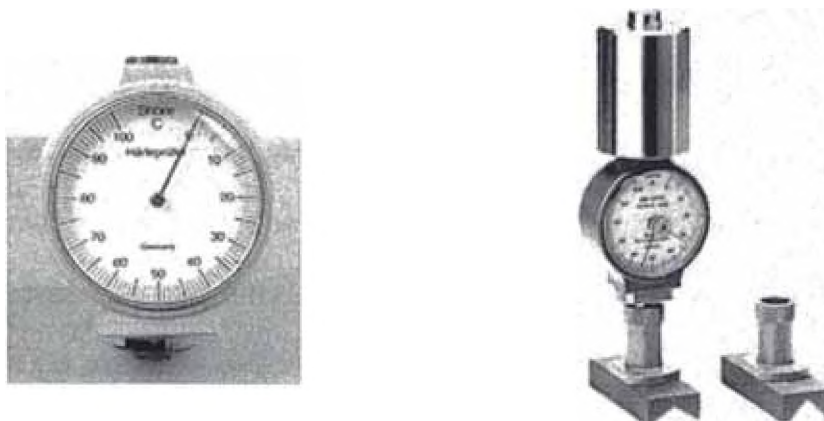


Fig. 2.24. Durómetro Manual Shore A

2.6.2 RESISTENCIA A LA TRACCION Y ALARGAMINETO A LA ROTURA (ASTM D412) ⁽³⁾

Aunque las piezas se usan muy poco bajo esfuerzos de extensión, esta es una de las mediciones más usadas después de la dureza, ya que se usa como medida de la calidad, sobre todo cuando se carga el compuesto con cargas que abaratan, ya que afectan directamente este valor. Además es muy sensitivo a errores de proceso tales como errores de pesada, dispersión inadecuada y vulcanización fuera de condiciones óptimas.

Se lo puede considerar además como un ensayo de fatiga de un solo ciclo en el que crece la grieta a partir de una falla preexistente a medida que la probeta es extendida.

La importancia de este ensayo reside en que con un procedimiento simple se obtienen varios parámetros: las fuerzas a distintas elongaciones (en general 100, 200 y 300%) y a la rotura. Por convención las fuerzas de tensión se calculan con referencia a la sección inicial no estirada.

Las probetas que se pueden usar son las de tipo halterio, dumbell, tiras paralelas o anulares. Las más comunes son las de tipo dumbell cuyos espesores van de 1.3 a 3.3 mm. El ancho más usado es el de 6 mm. Se cortan de planchas moldeadas o se preparan a partir de piezas finales. Antes del ensayo el espesor se mide en 3 puntos a lo largo de la parte central de la probeta y se promedia. El ancho no se mide, ya que se toma por convención el ancho del troquel.

Se cortan tiras cuando no se pueden obtener dumbell o anillos.

Las probetas se montan en el dinamómetro en mordazas que aseguran la distribución uniforme de las fuerzas.

La extensión en general se mide con un extensómetro con sujetadores paralelos en la parte central de la probeta de modo de evitar deslizamientos pero sin interferir en la fuerza de extensión. Los extensómetros ópticos solucionan este problema pero son muy caros y además en algunos materiales es difícil el marcado óptico para que el

extensómetro pueda seguir las marcas.

El control del estado de los troqueles es fundamental para no introducir errores en la medición.

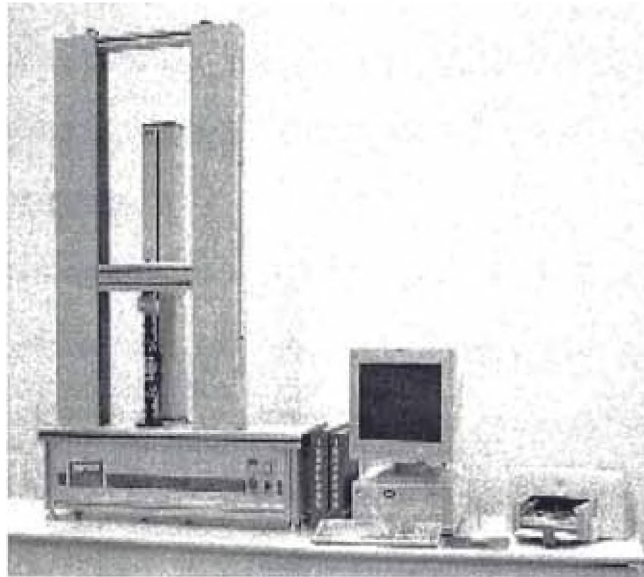


Fig. 2.25. Dinamómetro Standard para Cauchos

2.6.3 DESGARRE (Norma ASTM D624)

Este ensayo está vinculado a la energía necesaria para la propagación de la grieta en la ruptura por fatiga mecánica. La energía necesaria para propagar la grieta es una característica del material e independiente de la geometría de la pieza. El crecimiento de la grieta depende de la energía máxima alcanzada más que del modo en que se alcanza. Los elastómeros cristalinos son más resistentes ya que los cristalitos se oponen al crecimiento de la grieta. Teniendo en cuenta estos factores se

diseñó una probeta con una falla pre-hecha para eliminar la influencia de defectos propios del material, no siendo necesario ensayar una gran cantidad de probetas.

2.6.4 ENVEJECIMIENTO ACELERADO (ASTM D573, D865) ⁽³⁾

Las propiedades cambian durante el servicio, especialmente en ambientes hostiles y por estos fenómenos se desarrollaron distintos métodos de laboratorio.

a. Envejecimiento térmico en estufa de convección forzada:

El principio de este ensayo es exponer las probetas a corrientes de aire a temperatura elevada por un determinado tiempo. Los períodos más usados son: 22 h, 2, 3, 4, 7 y 14 días.

Es importante no ensayar en el mismo equipo, materiales muy distintos, por ejemplo con poco y mucho antidegradante porque los materiales migran de una muestra a la otra invalidando resultados. Es muy difícil correlacionar vida útil con los ensayos de envejecimiento. El uso de temperaturas más altas que las de servicio dificulta esta correlación.

b. Resistencia al ozono: (ASTM D1171)

Los cauchos más afectados son los que tienen un alto grado de insaturación como el NR, SBR, BR y CR. Desarrollan grietas en dirección perpendicular a la deformación aplicada. Esto ocurre aún en el aire, donde la concentración es de unas pocas partes por 100 millones.

El agrietamiento por ozono no es un problema serio en piezas grandes

porque la capa superficial atacada protege el cuerpo de la pieza. Pero hay que tener en cuenta que si produce grietas muy pequeñas no visibles pueden producirse el crecimiento por fatiga.

Las normas en general recomiendan tres probetas para este ensayo, de espesores comprendidos entre 1.9 a 2.5 mm.

b.1. Probeta de ensayo según norma ASTM D 1149

- Tira rectangular de 150 x 25 mm que se estira generalmente un 20% en un dispositivo.
- Tira rectangular de 95 x 25 mm que se dobla en un rulo y se sujeta tensionándose la parte superior del rulo.
- Tira de ancho decreciente de 25 a 12 mm en 131 mm de largo lo que genera estiramientos del 10, 15 y 20% en distintos puntos de la probeta.

En los casos dos y tres se cubren todas las deformaciones en una sola probeta.

b.2. Probeta de ensayo según norma ASTM D 1171

Se utiliza una probeta triangular que se monta sobre mandril.

Los ensayos consisten en exponer las piezas estiradas en una atmósfera rica en ozono, a temperatura fija (en general 23 y 40°C) e inspeccionar la superficie a distintos intervalos de tiempo. Las concentraciones de ozono normalizadas más comunes son: 25, 50, 100 y 200 ppm \pm 10%.

Muchas formulaciones dependen de la formación de una barrera protectora, por migración de ceras o reacción química de compuestos químicos. Es por eso que se requiere el acondicionamiento previo luego del montaje y es necesario no tocar la probeta.

Se mide el grado de agrietamiento, rating, de acuerdo a una escala visual.

2.6.5 RESISTENCIA A LIQUIDOS (ASTM D471) ⁽³⁾

Algunas piezas están en contacto con líquidos y se debe evitar que los mismos afecten el rendimiento. La exposición en fluidos y solventes se manifiesta como:

- Absorción por el caucho
- Extracción de los constituyentes solubles especialmente plastificantes y anti degradantes
- Posible reacción química con el caucho

La adecuada selección de cauchos y fluidos es fundamental para la evaluación de piezas como sellos (o´rings)

La absorción de líquidos por la goma es un proceso de absorción controlada y el efecto del líquido depende del tiempo de inmersión y del espesor de la goma. Con el tiempo adecuado el caucho llega a un equilibrio con el líquido. El valor de hinchamiento se usa como una medida de la resistencia del compuesto al líquido con el que estará en contacto durante el servicio.

Los cauchos resistentes a los aceites no se hinchan mucho en ellos pero sí pueden hacerlo en otros líquidos. El mejor caucho en este caso es el NBR.

La velocidad de absorción determina si un componente va a fallar prematuramente. Si la pieza es pequeña y fina será más atacada que si es grande y gruesa y la superficie expuesta al ataque es pequeña. La razón es que la profundidad de la penetración del aceite depende de la raíz cuadrada del tiempo. El hinchamiento origina pérdida de propiedades mecánicas y obviamente cambios de volumen y dimensionales.

El ensayo más usado es el de cambio de volumen por métodos gravimétricos, en el que la pieza es pesada en aire y en líquido (agua en general) antes y después de la inmersión. El cambio de volumen se calcula entonces como:

$$\Delta V = \frac{P_{f_{\text{aire}}} - P_{f_{\text{agua}}}}{P_{i_{\text{aire}}} - P_{f_{\text{agua}}}} \times 100$$

Donde:

Pf: peso final

Pi: Peso inicial

También se pueden medir cambios dimensionales.

Las propiedades se miden inmediatamente después de finalizar la inmersión y el secado.

2.6.6 COMPRESION SET (ASTM D395)⁽³⁾

Se usa una pieza cilíndrica que se coloca en un dispositivo bajo fuerza constante o a deflexión constante, por un período determinado y a una temperatura prefijada. La deformación residual de la probeta se mide 30 minutos después de ser retirada del dispositivo. El ensayo más común es a deflexión constante (Método B) y no hay correlación entre ambos métodos. Aún los resultados se expresan distintos:

Método A: % del espesor inicial

Método B: % de la deflexión impuesta

Las normas más comunes en general incluyen:

- Dos tipos de probeta
- Obtención de las mismas por moldeado o corte y posibilidad de apilar hasta 6 piezas
- Permiten el uso de lubricantes entre la pieza y los platos

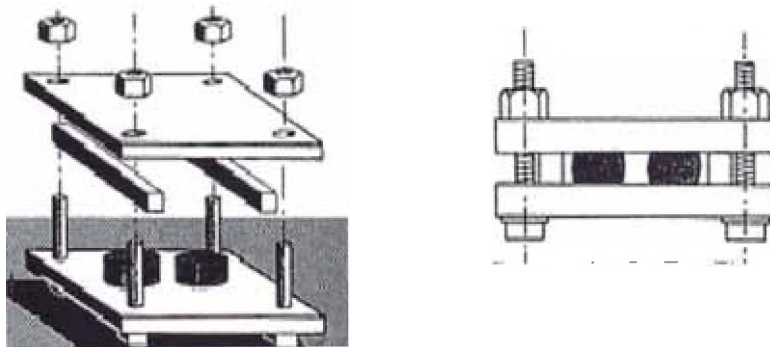


Fig. 2.26. Ensayo de Compresión Set

Todas estas opciones afectan el resultado y por eso la reproducibilidad es baja en ensayos interlaboratorio. Influye mucho la medición del espesor luego de la recuperación. Además las caras no son exactamente paralelas porque hay distinta recuperación en el centro que en los bordes y no es completa luego de los treinta minutos especificados.

Este ensayo intenta reflejar la habilidad del compuesto para recuperarse luego de largos períodos de compresión. Un concepto común es que a menor deformación permanente es mejor el compuesto y por se escriben especificaciones con baja deformación, pero este valor decrece con el aumento del tiempo de vulcanización, por lo que es un buen indicador del estado de cura.

Se pueden obtener buenos valores aumentando el tiempo de vulcanización pero esto afectará la resistencia a la tracción, la resistencia a la flexión y la resistencia al envejecimiento. Es necesario balancear todos estos valores y no tomar a la deformación permanente como valor absoluto.

2.6.7 ABRASION ⁽³⁾

No es posible definir una cantidad simple para la resistencia a la abrasión, que represente el comportamiento de un caucho vulcanizado a la acción abrasiva, dado que la velocidad de desgaste, e incluso la velocidad con referencia a un compuesto normalizado, varía de una manera compleja con las condiciones de abrasión. Para definir

resistencia a la abrasión se adoptan términos muy generales. La resistencia a la abrasión es el resultado de una acción mecánica sobre la superficie, u otra de orden práctico como pérdida recíproca de abrasión de una pieza especificada bajo condiciones especificadas (BS 3558). También las Normas BS establecen que: diferentes tipos de abrasímetros dan absoluta y relativamente diferentes resultados para distintos compuestos. Por lo tanto se debe seleccionar el equipo teniendo en cuenta el uso de la goma y todos los ensayos deben ser comparativos. Si se usa un caucho patrón el resultado puede ser expresado como índice. No hay una relación estrecha entre los resultados y la vida útil en servicio, por lo que este ensayo no se incluye en especificaciones dada la dificultad de reproducir resultados en distintos laboratorios. El ensayo de abrasión es intralaboratorio y la evaluación de los resultados debe basarse en la experiencia.

Esta situación se debe al hecho de que la abrasión no es un proceso simple, como la resistencia a la tracción e involucra dos o más procesos distintos: desgarre mecánico de las piezas en la superficie y la destrucción de la capa superficial por el calor que se genera. Se diseñaron distintos equipos de abrasión, pero los más comunes son el Abrasímetro Taber y el Abrasímetro DIN.



Fig. 2.27. Abrasimetro DIN

2.6.8 RESISTENCIA A LA FLEXIÓN (ASTM D813)⁽³⁾

El ensayo es realizado con la máquina De Mattia, según ASTM D 813. Este es un ensayo de resistencia a la fatiga por flexión que implica la formación de grietas sobre la superficie de un compuesto sujeto a ciclos repetidos de deformación por alargamiento. La grieta inicial en la probeta aparece en la zona moldeada a tal efecto y se mide el número de ciclos hasta la aparición de la primera grieta y el agrietamiento total. En este ensayo la ruptura no es solamente mecánica sino que también interviene el oxígeno atmosférico y además muy dependiente de la temperatura por lo que se debe informar también este parámetro.

CAPITULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 RESULTADOS DE ENSAYOS DE FORMULACIONES DE CAUCHO

Se muestra a continuación formulas de caucho con sus respectivas curva reométrica. Las condiciones de los ensayos realizados son las estándar establecidas en la norma ASTM D2000 y descritas en la parte teórica. La curva reométrica se realiza en todos los casos en el laboratorio PEVISA, equipo: Reómetro, marca HP. Origen Argentino, Modelo: MD 2002, Serie: A1646.

Por situaciones de seguridad y protección de fórmulas PEVISA, Los productos que se emplean en las formulaciones aparecen con códigos.

Los cauchos se muestran con Los siguientes Prefijos:

CNIT: Caucho Nitrilo

CEST: Caucho SBR

CNAT: Caucho Natural

CSIL: Caucho Silicona

CACR: Caucho de Poliacrílico

CVIT: Caucho Viton

Los Plastificantes: Usan Prefijo PLA

Los antioxidantes o anti degradantes: Usan prefijo ANT

Los acelerantes: Usan Prefijo ACE

Los Vulcanizantes: Usan Prefijo VUL

Los Productos especiales o aditivos: ESP

Para todos los casos los números que siguen a los prefijos identifican los diferentes productos del tipo descrito.

3.1.1 COMPUESTO DE CAUCHO NATURAL PARA PIEZAS EXTRACTORAS DE PETROLEO

Ver en anexo A: Curva de Reómetro

TABLA 3.1: Formula de caucho natural

INSTRUCTIVO DE PESADO		PESADO 3450		REVISION 001	
FOR3450					
GOMA NEGRA 54°					
CODIGO	PESO (Kg)		TOLERANCIA (Kg)		
CBUT 321	6.250	6.245	a	6.255	
CNAT 370	1.250	1.245	a	1.255	
CCLOR 360	5.000	4.995	a	5.005	
CAR 423	2.125	2.120	a	2.130	
CAR 432	2.000	1.995	a	2.005	
PLA 621	3.075	3.074	a	3.076	
PLA 640	0.625	0.624	a	0.626	
ANT 823	0.063	0.062	a	0.064	
ANT 849	0.063	0.062	a	0.064	
VUL 104	0.125	0.124	a	0.126	
VUL 143	0.625	0.624	a	0.626	
VUL 132	0.038	0.037	a	0.039	
VUL 151	0.188	0.187	a	0.189	
ACE 230	0.100	0.099	a	0.101	
ACE 260	0.100	0.099	a	0.101	
ACE 222	0.100	0.099	a	0.101	
ACE 270	0.063	0.062	a	0.064	
	21.790				
PREPARADO POR:		SRTA. VILMA FLORES, SR. CHUQUIYURI			
REVISADO POR:		Qco. YSABEL PASTOR (JEFE DE LABORATORIO)			
ULTIMO CAMBIO:		15-Nov-01			
MOTIVO DEL ULTIMO CAMBIO:					

**TABLA 3.2: Reporte de laboratorio de un compuesto de caucho
Natural "FOR3450"**

FO.LB-104 REVISION 001

21-Dic-01

PEVISA 		REPORTE DE LABORATORIO		No :	QR3450-020617
LABORATORIO DE INVESTIGACION Y CONTROL DE CALIDAD		CONTROL DE ESPECIFICACIONES DE FORMULAS DE CAUCHO		EMISION	17-Jun-03
DESCRIPCION: MEZCLA AZUL 52°		FORMULA No: FOR3450			
APLICACIÓN: GOMA ECONOMIZADORA		OP:			
COMENTARIOS:					
ESPECIFICACION: De acuerdo a muestra original (ESPECIFICACION DEL CLIENTE)					
CARACTERISTICAS	UNIT	ESPECIFICACION	RESULTADOS	OBSERVACION	
CONDICIONES DE VULCANIZADO			130°C 8'		
FECHA DE VULCANIZADO			21-May-02		
DENSIDAD	gr/cc		1.128		
DUREZA	°shore A	52 ± 3	54		
RESISTENCIA A LA TRACCION	Mpa		822		
% DE ELONGACION	%		633		
RESISTENCIA AL DESGARRE	N/mm		20		
COMPRESION SET 70H 70°C	%		37		
ENVEJECIMIENTO AL AIRE CALIENTE, 70 H 70°C					
CAMBIO DE DUREZA	Puntos, °shore A		+9		
CAMBIO DE R. A LA TRACCION	%		-23		
CAMBIO DE ELONGACION	%		-39		
INMERSION EN ACEITE ASTM #1 (70H, 70°C)					
CAMBIO DE DUREZA	Puntos, °shore A		+22		
CAMBIO DE VOLUMEN	%		+40		
CONCLUSIONES:					
APROBADO					
PREPARADO POR: SRTA. GLADYS GUIZADO M.			REVISADO POR: ING. YSABEL PASTOR M.		

3.1.2 COMPUESTO DE CAUCHO SBR PARA TUBERIA DE AGUA

Ver en anexo B: Curva de Reómetro

TABLA 3.3: Formulación de Caucho SBR "FOR3751"

INSTRUCTIVO DE PESADO		PESADO 3751		REVISION 001	
FOR3751					
SBR(COUPLING) 75°					
CODIGO	PESO (Kg)	TOLERANCIA (kg)			
CEST 338	7.565	7.560	a	7.570	
CNAT 370	2.275	2.270	a	2.280	
CEST 330	0.800	0.795	a	0.805	
PLA 696	0.450	0.449	a	0.451	
PLA 621	1.585	1.584	a	1.586	
CAR 432	4.075	4.070	a	4.080	
CAR 400	8.000	7.995	a	8.005	
ANT 823	0.050	0.049	a	0.051	
ANT 837	0.050	0.049	a	0.051	
VUL 104	0.100	0.099	a	0.101	
VUL 143	0.500	0.499	a	0.501	
VUL 151	0.250	0.249	a	0.251	
ACE 230	0.180	0.179	a	0.181	
ACE 260	0.160	0.159	a	0.161	
ACE 222	0.100	0.099	a	0.101	
	26.140				
PREPARADO POR:	SRTA. VILMA FLORES, SR. CHUQUIYAURI				
REVISADO POR:	Qco. YSABEL PASTOR (JEFE DE LABORATORIO)				
ULTIMO CAMBIO:	15-Nov-01				
MOTIVO DEL ULTIMO CAMBIO:					

TABLA 3.4: Reporte de laboratorio caucho SBR "FOR3751"

FO.LB-104 REVISION 001

21-Dic-01

PEVISA <small>LABORATORIO DE INVESTIGACION Y CONTROL DE CALIDAD</small>	REPORTE DE LABORATORIO CONTROL DE ESPECIFICACIONES DE FORMULAS DE CAUCHO	No: QR3751-030218
		DATE: 18/02/03
DESCRIPTION: COUPLING SBR	FOR: FOR3751	
APPLICATION: COUPLING 10B	LOT:	
SPECIFICATION: POWER SEAL SPECIFICATION	QUANTITY	
REMARKS: 0		

CHARACTERISTIC	UNIT	SPECIFICATION	RESULT	REMARKS
CURING			175°C 10'	
DATE OF CURING			04-Dic-02	
DENSITY	gr/cc		1.311	✓
HARDNESS	°shore A	75 +/-5	72	✓
TENSILE STRENGTH, MIN	PSI		1186	✓
ULTIMATE ELONGATION, MIN	%		575	✓
COMPRESION SET (22H 70°C), MAX	%		27	✓

CONCLUSIONES:

APPROVED

PREPARING BY: SRITA. HILDA NIMA

REVISED BY: ING. YSABEL PASTOR M.

3.1.3 COMPUESTO DE CAUCHO NBR PARA EMPAQUE DE TAPAS DE VALVULA

Ver en anexo C: Curva de Reómetro

TABLA 3.5: Formulación de Caucho NBR "FOR3002"

INSTRUCTIVO DE PESADO		PESADO 3002		REVISION 001	
FOR3002					
NBR NEGRO DUREZA 72°					
CODIGO	PESO (Kg)	TOLERANCIA (kg)			
CNIT 300	9.000	8.995	a	9.005	
CAR 432	5.500	5.495	a	5.505	
RES 700	0.045	0.044	a	0.046	
CAR 400	3.300	3.295	a	3.305	
PLA 611	0.750	0.749	a	0.751	
PLA 680	0.300	0.299	a	0.301	
ANT 823	0.135	0.134	a	0.136	
ANT 837	0.135	0.134	a	0.136	
ANT 849	0.135	0.134	a	0.136	
VUL 143	0.450	0.449	a	0.451	
VUL 104	0.045	0.044	a	0.046	
VUL 151	0.060	0.059	a	0.061	
ACE 230	0.045	0.044	a	0.046	
ACE 210	0.090	0.089	a	0.091	
	19.990				
PREPARADO POR:		SRTA. VILMA FLORES. SR. CHUQUIYAURI			
REVISADO POR:		Qco. YSABEL PASTOR (JEFE DE LABORATORIO)			
ULTIMO CAMBIO:		15-Nov-01			
MOTIVO DEL ULTIMO CAMBIO:					

TABLA 3.6: Reporte de laboratorio caucho NBR "FOR3002"

CARACTERISTICAS		UNIT	ESPECIFICACION	RESULTADOS	OBSERVACION
CONDICIONES DE VULCANIZADO				10' 180°C	
FECHA DE VULCANIZADO				04-Dic-02	
DENSIDAD		gr/cc		1.237	
DUREZA		°shore A	70 ± 5	72	✓
RESISTENCIA A TRACCION,MIN		PSI	2031	2190	✓
ULTIMA ELONGACION,MIN		%	250	803	✓
COMPRESION SET (22H 150°C) , MAX		%	25	17	✓
ENVEJECIMIENTO, 70H AT 100°C					
CAMBIO DE DUREZA,MAX		points, °shore A	± 15	+10	✓
CAMBIO DE TRACCION, MAX		%	± 30	-25	✓
CDAMBIO DE ELONGACION, MAX		%	-50	-30	✓
INMERSION EN ACEITE ASTM 1 , 70H AT 100°C					
CAMBIO DE DUREZA,MAX		points, °shore A	-5 To +10	-5	✓
CAMBIO DE TRACCION, MAX		%	-25	-1	✓
CAMBIO DE ELONGACION, MAX		%	-45	-29	✓
CAMBIO DE VOLUMEN		%	-10 to +5	-5	✓
INMERSION EN ACEITE ASTM 3 , 70H AT 100°C (Z1)					
CAMBIO DE DUREZA,MAX		points, °shore A	0 to -20	-7	✓
CAMBIO DE TRACCION, MAX		%	-45	-1	✓
CAMBIO DE ELONGACION, MAX		%	-45	-19	✓
CAMBIO DE VOLUMEN		%	0 to +25	+7	✓
RESISTENCIA, FUEL A (70H AT 23°C)					
CAMBIO DE DUREZA,MAX		points, °shore A	± 10	-2	✓
CAMBIO DE TRACCION, MAX		%	-25	-5	✓
CAMBIO DE ELONGACION, MAX		%	-25	-3	✓
CAMBIO DE VOLUMEN		%	-5 to +10	+3	✓
RESISTENCIA, FUEL B (70H AT 23°C)					
CAMBIO DE DUREZA,MAX		points, °shore A	0 to -30	-9	✓
CAMBIO DE TRACCION, MAX		%	-60	-9	✓
CAMBIO DE ELONGACION, MAX		%	-60	-4	✓
CAMBIO DE VOLUMEN		%	0 to +40	+11	✓
CONCLUSIONES:					
APROBADO					
PREPARADO POR: SRTA. HILDA NIMA			REVISADO Y APROBADO POR: ING. YSABEL PASTOR M.		

FO.LB-104 REVISION 001

21-Dic-01



REPORTE DE LABORATORIO

CONTROL DE ESPECIFICACIONES DE FORMULAS DE CAUCHO

No : QR3002-020718

FECHA: 18-Feb-03

DESCRIPCION: NBR PARA RETENES

FORMULA No: FOR3002 .

APLICACION: RETENES

OP:

OBSERVACION: CONTROL DE CALIDAD

ESPECIFICACION: ASTM D2000 2BG 714 A14 B34 EO14 Z1 EF11 EF21

3.1.4 COMPUESTO DE CAUCHO NEOPRENO PARA PONCHOS O BOOTS

Ver en anexo D: Curva de Reómetro

TABLA 3.7: Formulación de Caucho NEOPRENO “FOR3300”

INSTRUCTIVO DE PESADO

PESADO 3300

REVISION 001

FOR3300

NEOPRENO 60° PARA VERANO

CODIGO	PESO (Kg)	TOLERANCIA (kg)		
CCLOR 360	10.000	9.995	a	10.005
CAR 432	5.000	4.995	a	5.005
CAR 400	5.000	4.995	a	5.005
PLA 611	1.000	0.999	a	1.001
PLA 640	2.000	1.999	a	2.001
ANT 860	0.100	0.099	a	0.101
ANT 861	0.200	0.199	a	0.201
ANT 862	0.200	0.199	a	0.201
VUL 104	0.100	0.099	a	0.101
VUL 143	0.700	0.699	a	0.701
VUL 170	0.300	0.299	a	0.301
ACE 200	0.085	0.084	a	0.086
ACE 260	0.085	0.084	a	0.086
ACE 270	0.255	0.254	a	0.256
	25.025			

PREPARADO POR:

REVISADO POR:

ULTIMO CAMBIO:

MOTIVO DEL ULTIMO CAMBIO:

SRTA. VILMA FLORES, SR. CHUQUIYURI

Qco. YSABEL PASTOR (JEFE DE LABORATORIO)

15-Nov-01

TABLA 3.8: Reporte de laboratorio caucho NEOPRENO "FOR3300"

CARACTERISTICAS		UNIT	ESPECIFICACION	FOR3300	OBSERVACION
CONDICIONES DE VULCANIZADO				12MIN 180°C	
FECHA DE VULCANIZADO				19-Sep-01	
DENSIDAD		gr/cc		1.454	
DUREZA		°shore A	60+/-5	60	✓
RESISTENCIA A LA TRACCION		Mpa	12 min	15	✓
% DE ELONGACION		%	300 min	998	✓
MODULO AL 100%		Mpa	1.2 min	6.8	
RESISTENCIA AL DESGARRE		N/mm	25 min	51	✓
COMPRESION SET 70H 100°C		%	50 max	41	✓
ENVEJECIMIENTO AL AIRE CALIENTE, 70 H 100°C					
CAMBIO DE DUREZA		°shore A	-10 a +15 ptos.	+12	✓
CAMBIO DE R. A LA TRACCION		%	-30 a +10	-1	
CAMBIO DE ELONGACION		%	-40 a +10	-23	
INMERSION EN ACEITE ASTM #1 (70H, 100°C)					
CAMBIO DE DUREZA		°shore A	-10 a +15 ptos	+10	✓
CAMBIO DE R. A LA TRACCION		%	-30 a +10	-11	✓
CAMBIO DE ELONGACION		%	-30 a +10	-28	✓
INMERSION EN ACEITE ASTM #3 (70H, 100°C)					
CAMBIO DE VOLUMEN		%	0 a +80	+34	✓
INMERSION EN (70H, 100°C)					
CAMBIO DE DUREZA		°shore A	-20 a +5 ptos	-5	✓
CAMBIO DE R. A LA TRACCION		%	-30 a +10	-15	✓
CAMBIO DEL % DE ELONGACION		%	-30 a +10	-23	✓
CAMBIO DE VOLUMEN		%	0 a +30	+7	✓
RESISTENCIA A BAJAS TEMPERATURAS (3H, -40°C)					
BRITTLNESS, ESPECIMEN A			no crack		
RESISTENCIA AL OZONO (50PPHM, 40°C, 70H, 20% DE ELONGACION)					
ASTM D1149, ESPECIMEN A			no crack		
CONCLUSIONES:					
APROBADO					
PREPARADO POR: SRTA. GLADYS GUIZADO			REVISADO POR: ING. YSABEL PASTOR M.		

FO.LB-104 REVISION 001

21-Dic-01


REPORTE DE LABORATORIO
 CONTROL DE ESPECIFICACIONES DE FORMULAS DE CAUCHO

No : QR3300N-011018

EMISION: 18-Oct-01

DESCRIPCION: NEOPRENO NEGRO 60* FORMULA No: FOR3300N

APLICACION: BOOTS OP:

COMENTARIOS: CONTROL DE CALIDAD

ESPECIFICACION: ASTM D2000 5BG 610 A14 EO14 EO34

3.1.5 COMPUESTO DE POLIACRILICO PARA RETENES DE VALVULA

Ver en anexo E: Curva de Reómetro

TABLA 3.9: Formulación de Caucho POLIACRILICO "FOR3171"

INSTRUCTIVO DE PESADO		PESADO 3171		REVISION 001	
FOR3171					
ACM NEGRO 70°					
CODIGO	PESO (Kg)	TOLERANCIA (kg)			
CACR 317	10.000	9.995	a	10.005	
CAR 432	6.500	6.495	a	6.505	
PLA 698	0.200	0.199	a	0.201	
ANT 820	0.200	0.199	a	0.201	
VUL 104	0.100	0.099	a	0.101	
VUL 111	0.400	0.399	a	0.401	
ACE 250	0.150	0.149	a	0.151	
	17.550				
PREPARADO POR:		SRTA. VILMA FLORES, SR. CHUQUIYURI			
REVISADO POR:		Qco. YSABEL PASTOR (JEFE DE LABORATORIO)			
ULTIMO CAMBIO:		15-Nov-01			
MOTIVO DEL ULTIMO CAMBIO:					

TABLA 3.10: Reporte de laboratorio caucho POLIACRILICO "FOR3171"

CARACTERISTICAS		UNIT	ESPECIFICACION	RESULTADOS	OBSERVACION
CONDICIONES DE VULCANIZADO				12' 180°C	
FECHA DE VULCANIZADO				04/12/02	
DENSIDAD		gr/cc		1.296	
DUREZA		°shore A	70 ± 5	70	✓
RESISTENCIA A TRACCION, MIN		PSI	1450	1507	✓
ULTIMA ELONGACION, MIN		%	200	516	✓
COMPRESION SET (22H 150°C) , MAX		%	50	48	✓
ENVEJECIMIENTO, 70H A 150°C					
CAMBIO DE DUREZA, MAX		puntos, °shore A	+10	+22	✓
CAMBIO DE TRACCION, MAX		%	-25	-12	✓
CAMBIO DE ELONGACION, MAX		%	-30	-28	✓
ENVEJECIMIENTO, 5 DIAS A 150°C					
CAMBIO DE DUREZA, MAX		puntos, °shore A		+20	✓
INMERSION EN ACEITE ASTM 1 , 70H A 150°C					
CAMBIO DE DUREZA, MAX		puntos, °shore A	-5 a +10	+7	✓
CAMBIO DE TRACCION, MAX		%	-20	-2	✓
CAMBIO DE ELONGACION, MAX		%	-30	-30	✓
CAMBIO DE VOLUMEN		%	± 5	-5	✓
INMERSION EN ACEITE ASTM 3 , 70H A 150°C					
CAMBIO DE DUREZA, MAX		puntos, °shore A	-15	-3	✓
CAMBIO DE TRACCION, MAX		%	-40	-4	✓
CAMBIO DE ELONGACION, MAX		%	-40	-34	✓
CAMBIO DE VOLUMEN		%	+25	+12	✓
CONCLUSIONES:					
APROBADO					
PREPARADO POR:		SRTA. HILDA NIMA		REVISADO POR: ING. YSABEL PASTOR M.	

FO LB-104 REVISION 001

21-Dic-01

PEVISA
LABORATORIO DE INVESTIGACION Y CONTROL
DE CALIDAD

**REPORTE DE LABORATORIO**

CONTROL DE ESPECIFICACIONES DE FORMULAS DE CAUCHO

No : QR3171- 030218

FECHA: 18-Feb-03

DESCRIPCION: BLACK ACM

FORMULA No: FOR3171

APLICACION: RETENES DE VALVULA

OP: 0

OBSERVACION: PRUEBA, FORMULA ACELERADA CON AZUFRE

ESPECIFICACION ASTM2000 2DH 710 A26 B16 B36 EO16 EO36

3.1.6 COMPUESTO DE SILICONA PARA EMPAQUE DE CULATA TIPO SCANIA

Ver en anexo F: Curva de Reómetro

TABLA 3.11: Formulación de Caucho SILICONA "FOR3509"

INSTRUCTIVO DE PESADO		PESADO 3509		REVISION 001	
FOR3509					
SIL.ROJA 64°(SCANIA)					
CODIGO	PESO (Kg)	TOLERANCIA (kg)			
CSIL 351 (80°)	6.000	5.995	a	6.005	
CSIL 350 (40°)	4.000	3.995	a	4.005	
CAR 417	0.208	0.203	a	0.213	
ESP 997	0.100	0.099	a	0.101	
ACE 238	0.140	0.139	a	0.141	
	10.448				
PARA 30 Kg DE MEZCLA					
CODIGO	PESO (Kg)	TOLERANCIA (kg)			
CSIL 351 (80°)	18.000	17.995	a	18.005	
CSIL 350 (40°)	12.000	11.995	a	12.005	
CAR 417	0.624	0.619	a	0.629	
ESP 997	0.300	0.299	a	0.301	
ACE 238	0.420	0.419	a	0.421	
	31.344				
PREPARADO POR:	SRTA. VILMA FLORES, SR. VALDIVIA, SR. BARRIENTOS				
REVISADO POR:	Qco. YSABEL PASTOR (JEFE DE LABORATORIO)				
ULTIMO CAMBIO:	15-Nov-01				
MOTIVO DEL ULTIMO CAMBIO:					

TABLA 3.12: Reporte de laboratorio caucho SBR "FOR3751"

FO.LB-104 REVISION 001

21-Dic-01

PEVISA <small>LABORATORIO DE INVESTIGACION Y CONTROL DE CALIDAD</small>	REPORTE DE LABORATORIO CONTROL DE ESPECIFICACIONES DE LAS FORMULAS DE CAUCHO	No :	QR3509-011013
		EMISION:	13/10/01
DESCRIPCION: SILICONA ROJA DUREZA 64°		FORMULA No: FOR3509	
APLICACIÓN: SCANIA ROJO		LOTE:	
OBSERVACIONES CONTROL DE CALIDAD			
ESPECIFICACIONES: ASTM D2000 5GE 605 A19 B37 EO16 EO36 G11 Z			

CARACTERISTICAS	UNID	ESPECIFICACION	RESULTADOS	COMENTARIOS
COND. VULCANIZADO			175°C 8'	
DENSIDAD	gr/cc		1.227	
DUREZA	°shore	64 ± 3	64	
RESISTENCIA A LA TRACCION	psi	725 MIN	863	
% DE ELONGACION	%	200 MIN	339	
RESISTENCIA AL DESGARRE	kN/m	9 MIN	23	
COMPRESION SET, 22H A 175°C	%	25 MAX	16	
ENVEJECIMIENTO AL AIRE CALIENTE, 70 H 200°C				
CAMBIO DE DUREZA	ptos	+10 MAX	+6	
CAMBIO DE R. A LA TRACCION	%	-25 MAX	-4	
CAMBIO DE ELONGACION	%	-30 MAX	-6	
INMERSION EN ACEITE ASTM #1 (70H, 150°C)				
CAMBIO DE DUREZA	ptos	0 a -15	+3	
CAMBIO DE R. A LA TRACCION	%	-20 MAX	+19	
CAMBIO DE ELONGACION	%	-20 MAX	-16	
CAMBIO DE VOLUMEN	%	0 a +10	-5	
INMERSION EN ACEITE ASTM #3 (70H, 150°C)				
CAMBIO DE DUREZA	ptos	-30	-30	
CAMBIO DE VOLUMEN	%	+60 MAX	+60	

CONCLUSIONES:**APROBADO**
PREPARADO POR: SRTA. GLADYS GUIZADO M. **REVISADO POR:** ING. YSABEL PASTOR M.

3.1.7 COMPUESTO DE VITON PARA RETENES DE ACEITE

Ver en anexo G: Curva de Reómetro


TABLA 3.13: Formulación de Caucho VITON "FOR3623"

INSTRUCTIVO DE PESADO		PESADO 3623		REVISION 001	
FOR3623					
VITON NEGRO CHINO					
CODIGO	PESO (Kg)	TOLERANCIA (kg)			
CVIT 362	1.000	0.995	a	1.005	
CAR 433	0.300	0.295	a	0.305	
PLA 698	0.020	0.019	a	0.021	
VUL 170	0.060	0.059	a	0.061	
VUL 161	0.030	0.029	a	0.031	
	1.410				
PREPARADO POR:		SRTA. VILMA FLORES, SR. NUÑEZ, SR. VALDIVIA			
REVISADO POR:		Qco. YSABEL PASTOR (JEFE DE LABORATORIO)			
ULTIMO CAMBIO:		21-Jul-03			
MOTIVO DEL ULTIMO CAMBIO:		NUEVO VITON CHINO			

TABLA 3.14: Reporte de laboratorio caucho VITON "FOR3623"

FO.LB-104 REVISION 001

21-Dic-01

 LABORATORIO DE INVESTIGACION Y CONTROL DE CALIDAD	REPORTE DE LABORATORIO		No : QR3622-011117
	CONTROL DE ESPECIFICACIONES DE LAS FORMULAS DE CAUCHO		EMISION: 17/11/01
DESCRIPCION: VITON NEGRO DUREZA 70°		FORMULA No:	FOR3623
APLICACIÓN: VARIOS		LOTE:	
OBSERVACIONES CONTROL DE CALIDAD			
ESPECIFICACIONES: ASTM D2000 HK710 B37 EF31 EO36 Z			

CARACTERISTICAS	UNID	ESPECIFICACION	RESULTADOS	COMENTARIOS
COND. VULCANIZADO			180°C 8'	
FECHA DE VULCANIZADO			22-Oct-01	
DENSIDAD	gr/cc		1.886	
DUREZA	°shore A	70 ± 5	75	
RESISTENCIA A LA TRACCION	psi	1450 MIN	1464	
% DE ELONGACION	%	175 MIN	564	
COMPRESION SET, 22H A 175°C MAX	%	50 MAX	27	
ENVEJECIMIENTO AL AIRE CALIENTE, 70 H 200°C (Z)				
CAMBIO DE DUREZA	ptos	+10 MAX	+9	
CAMBIO DE R. A LA TRACCION	%	-30 MAX	+26	
CAMBIO DE ELONGACION	%	-50 MAX	-44	
INMERSION EN ACEITE ASTM #3 70H, 150°C (EO 36)				
CAMBIO DE VOLUMEN	%	+60 MAX	+4	

CONCLUSIONES:

APROBADO

PREPARADO POR: SRTA. GLADYS GUIZADO M. REVISADO POR: ING. YSABEL PASTOR M.

3.2 DIAGRAMA DE PROCESOS DE PRODUCCION EN PLANTA

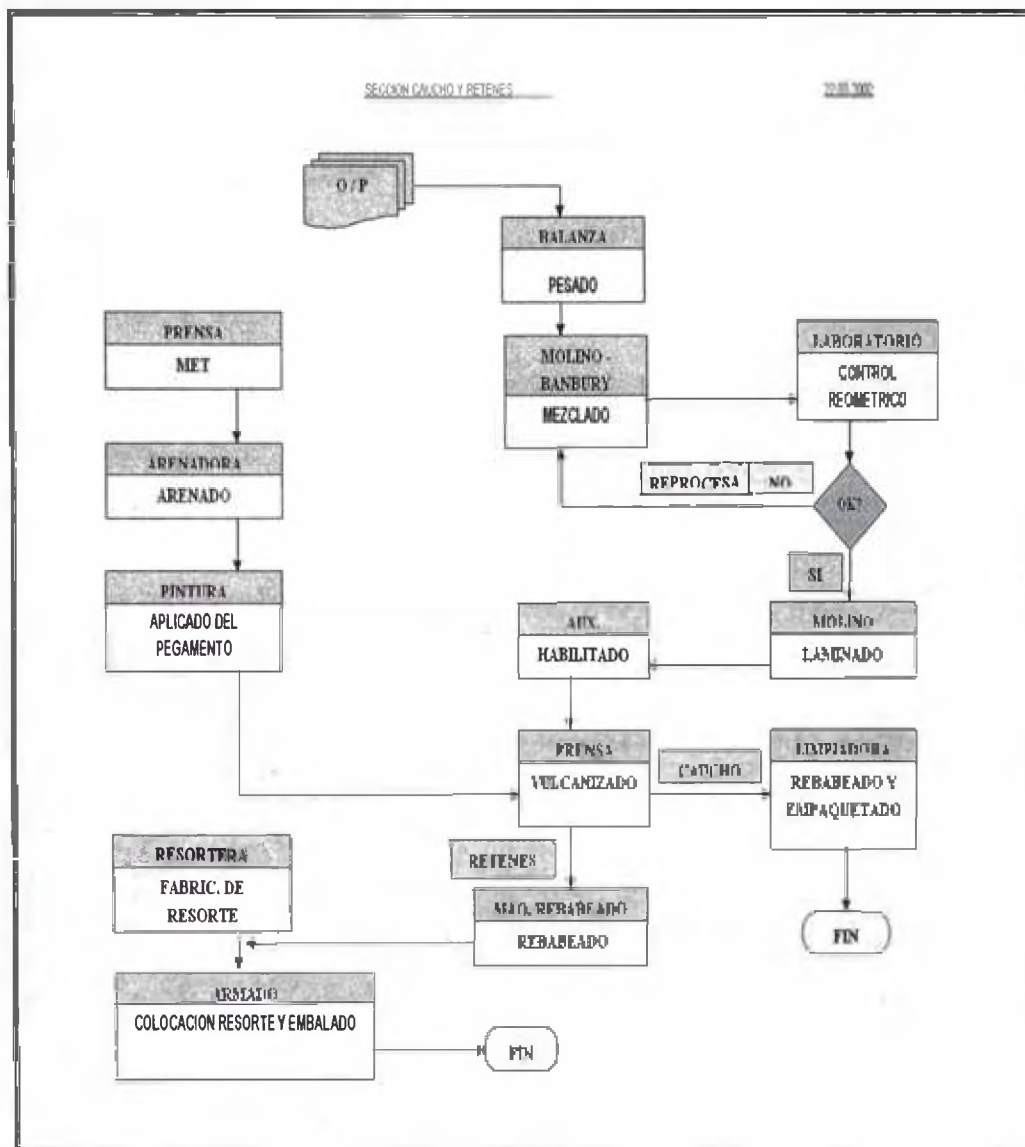


Fig. 3.1 Diagrama de Proceso para una Planta de caucho

CAPITULO IV DISCUSION DE RESULTADOS

Los resultados mostrados en la parte experimental corresponden a especificaciones solicitadas por los clientes para aplicaciones específicas o recomendadas por el laboratorio de desarrollo de acuerdo a sus aplicaciones. Los materiales que se recomendaron para dichas aplicaciones están sustentados a continuación:

- 4.1 Compuesto de Caucho Natural FOR3450:** Este compuesto se sugirió debido a que la función de la pieza era extraer petróleo. El caucho natural en este caso Trabaja muy bien ya que se hincha en el petróleo y tienen buena resistencia a la abrasión. Estas propiedades permiten que la pieza se acomode bien y se adhiera a las paredes del tubo de succión además que este proceso trabaja a temperaturas menores de 70°C.
- 4.2 Compuesto de Caucho SBR FOR3751:** Este compuesto se desarrolló para una piezas que van en las tuberías de agua. El SBR tienen buenas propiedades a Temperaturas menores de 70°C y excelentes valores de Resistencia a la tracción, % de elongación y compresión set.
- 4.3 Compuesto de Caucho NBR FOR3002:** Este compuesto de NBR Dureza 70°±5 tiene una especificación de aplicación muy general para piezas de motores a gasolina. Pueden ser Empaques para tapa de Válvula, O'rings etc. Debido a que trabaja bien a 100°C y tienen buena resistencia a aceites y combustibles.
- 4.4 Compuesto de Caucho Neopreno FOR3200:** Este compuesto por su naturaleza se aplica a partes cuya resistencia se basa en la flexión,

desgarre, y resistencia a grasas. Se aplica para ponchos o Boots, cuyo funcionamiento está en constante flexión.

4.5 Compuesto de Caucho Poliacrilico FOR3171: Este requerimiento exigía temperaturas de trabajo de 150°C y buena resistencia a los aceites. Pero el valor de compresión set no es muy exigente. Se está recomendando un Caucho de poliacrilico que trabaja muy bien a esa temperatura, en este caso el NBR ha sido desplazado por que los motores actuales exigen mayores temperaturas de funcionamiento.

4.6 Compuesto de Caucho Silicona FOR3509: En este caso el empaque de culata tiene una aplicación a motores Escania. Estos motores deben tener excelente resistencia a altas temperaturas. Por lo que se descarta al NBR e inclusive al ACM. La mejor opción es silicona.

4.7 Compuesto de Caucho Viton FOR3623: Hay aplicaciones en los que no vale la pena ahorrar en el caucho ya que el costo de mantenimiento del motor o el tiempo que requiere cambiar una pieza es dinero. Por lo tanto se recomienda un caucho muy resistente a temperaturas, aceites, solventes como el caso de viton para retenes de aceite para motores diesel.

4.8 En cuanto a las formulas presentadas se puede observar como los cauchos de última generación como el Viton y la Silicona no requieren formulas muy grandes y son más fáciles de manejar. Por lo tanto esto también influye en los costos de producción

CAPITULO V**CONCLUSIONES**

5.1 Por los resultados observados en la parte experimental y después de haber estudiado la parte teórica se concluye que tanto en la industria automotor como en otras industrias los cauchos sintéticos a ido reemplazando a los cauchos naturales por presentar mejores propiedades de resistencia a temperaturas elevadas, resistencia a solventes, aceites y otras condiciones de trabajo especiales. Esto es debido a que la tecnología avanza y es más exigente en cuanto a condiciones de trabajo. Un caso claro es el avance en los diseños de los motores, se puede ver que en la actualidad los cauchos de nitrilo han sido desplazados por los de poliacrilico y estos en alguna situaciones por las siliconas y los fluoroelastomeros (VITON).

5.2 Se concluye a demás que hay aplicaciones en las cuales no es necesario el uso de un caucho de última generación o demasiado caro, como el caso de las gomas para extracción de petróleo, donde el caucho natural sigue siendo muy útil. Es por eso importante tener el conocimiento de la tecnología de caucho actualizada.

CAPITULO VI**REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS**

- 1) R.M. Murray y D.C. Thompson, Los Neoprenos, E.I. Dupont De Numerous & Co (Inc), Wilmington Delaware USA, 1964.
- 2) Ing. Esteban Friedenthal, Tecnología Básica Del Caucho, Ediciones Citic-Inti, Buenos Aires Argentina, 2000.
- 3) Annual Book Volumen 09.01 Standards, ASTM, Philadelphia USA, 2001.
- 4) Cauchos de silicona, Editorial FAIC, Argentina, 1997.
- 5) Caucho Poliacrílico, Editorial FAIC, Argentina, 1998.