

# ELASTÓMEROS DE USO GENERAL EN LA INDUSTRIA AZUCARERA: ESTUDIO DEL SISTEMA DE VULCANIZACIÓN.

**Autores:** MSC. Ing. Raide Alfonso González Carbonell, asistente\*

**MSc. Ing. Kirenia Abreu González, InSTRUCTOR\*\***

**Dr. Ing. Emilio Álvarez García, Prof. Aux\*\***

**Dr. Ing. Jorge Laureano Moya Rodríguez, Prof. Tit\*\***

**Institución:** \*Universidad "Ignacio Agramonte" de Camagüey.\*

**Carretera Circunvalación Norte Km 5.5 CP: 74650 Camagüey, Cuba.**

**Teléfono: 261456**

**e-mail: [raide.gonzalez@reduc.edu.cu](mailto:raide.gonzalez@reduc.edu.cu).**

**Particular: Ave. Paseo e/ 1ra y B, Edif. 24 Apto. 18. Rpto: J.A.M.**

**Camagüey, Cuba**

**\*\*Universidad Central "Martha Abreu" Las Villas.\*\***, Carretera a

**Camajuaní Km 5 ½, Santa Clara, Villa Clara, Cuba**

## RESUMEN:

Este trabajo está relacionado con el estudio del sistema de vulcanización de los elastómeros de uso general en la industria azucarera; con la finalidad de determinar la influencia de la variación del contenido de los acelerantes y activadores en las propiedades mecánicas del compuesto, y el costo de la formulación.

Los aditivos del sistema de vulcanización objeto de estudio fueron los acelerantes comúnmente usados: 2-mercaptobenzotiazol (MBT) y bisulfuro de tetrametilo tiuram (TMTD), y el óxido de cinc (ZnO) como activador por excelencia.

**Palabras Claves:** Elastómeros, sistema de vulcanización, Propiedades mecánicas, acelerantes, activadores.

## ELASTOMERS USED IN SUGAR INDUSTRY: STUDY OF VULCANIZATION SYSTEM.

### Abstract:

This work deals with the study of the vulcanization system of elastomers of general uses in the sugar industry; to determinate the influence of variation of accelerants and activators contain on the mechanical properties of the compound, and formulation cost.

The vulcanization system additives studied were the commonly used accelerants: 2-mercaptobenzothiazoline (MBT) and tetrametil thiuram TMTD, and the zinc oxide (ZnO) as a classic activator.

**Key words:** elastomers, vulcanization system, mechanical properties, accelerators, activators.

## Introducción

Los elastómeros son materiales ampliamente usados en la industria azucarera en diversas aplicaciones, tales como: neumáticos, rodillos y cintas transportadoras, correas de transmisión, y artículos de protección del obrero como es caso del calzado. Están compuestos fundamentalmente por caucho, rellenos, acelerantes, activadores, retardadores, plastificantes y vulcanizantes. Según la proporción de los aditivos se obtienen determinadas propiedades mecánicas. Como es conocido, los compuestos vulcanizados alcanzan elevadas propiedades mecánicas y es en el proceso de vulcanización donde se consume aproximadamente el 80% de la energía necesaria para elaborar la pieza<sup>1</sup>, por lo que los sistemas de vulcanización tienen un efecto importante en los costos de la formulación y en las propiedades del compuesto.<sup>4</sup>

La industria azucarera es una gran consumidora de piezas fabricadas con estos materiales y su sistema de vulcanización está compuesto por los acelerantes, activadores y el vulcanizante. Los acelerantes más usados en cauchos de uso general de la industria azucarera son: el difenilguanidina (DPG), el disulfuro de tetrametilo tiuram (TMTD) y el 2-mercaptobenzothiazoline MBT; los que favorecen la dispersión de la mezcla, se reduce notablemente la proporción de azufre, y mejoran las propiedades mecánicas del vulcanizado, tales como: el módulo de elasticidad, la resistencia final a la tracción, las propiedades de solidificación, propiedades dinámicas, características de envejecimiento, olor y color. Estas propiedades son importantes en los compuestos usados en las suelas del calzado del obrero.

Los activadores se añaden para que los acelerantes ejerzan su efecto máximo. Se distinguen dos grupos: los óxidos metálicos y de los ácidos grasos orgánicos. Entre los primeros el más utilizado es el óxido de cinc ZnO, el cual se añaden de 3 a 5 (p.p.c.c).<sup>10</sup>

Se han desarrollado varios sistemas de vulcanización para disminuir los tiempos de vulcanización de los elastómeros de uso general en la industria azucarera, estos son: el sistema convencional (C.V.), el semi-eficiente (semi-E.V.) y los eficientes (E.V.).<sup>2</sup> En dependencia del sistema de vulcanización a emplear se obtienen diferentes propiedades del compuesto. 3 Del Vecchio<sup>4</sup> evaluó una mezcla elastomérica, en

la que comparó los sistemas de vulcanización convencional frente al semi-EV; obtuvo que el C.V. presenta peores características de envejecimiento y menores niveles de elongación, y se elevan la resistencia a la compresión. Para ambos tipos de sistemas de vulcanización, se utilizaron por cientos fijos de acelerantes y no se analizó todo el rango de proporción de acelerantes comprendido entre el sistema convencional y el semi-EV.

Varios trabajos confirman el principio que plantea que no se puede modificar solo una propiedad del material, que al afectar una el resto también sufren un cambio.<sup>6,7,8</sup> Por regla general con el incremento en la dureza del material se eleva la resistencia a la tracción, el módulo de elasticidad y disminuye la elongación. Con el incremento de la resistencia a la tracción generalmente se eleva la resistencia a la abrasión y al desgarre. Estas dos propiedades favorecen la durabilidad del calzado en las condiciones de la industria azucarera.

## MATERIALES Y MÉTODOS:

Partiendo de que no se han estudiado la influencia de los acelerantes y activadores del proceso de vulcanización para un rango de valores, sino que se han estudiado puntos específicos correspondientes a los sistemas de vulcanización; se decidió planificar la investigación en base a la influencia que ejercen los acelerantes MBT, TMTD y el activador ZnO en las propiedades del compuesto de uso general en la industria azucarera.

Se utilizó el diseño experimental para mezcla de tres componentes Simplex - Centroide - Cúbico Especial con diez corridas. El ajuste de de los datos experimentales se efectuó según la ecuación del tipo polinomial (1) y con la ayuda del software de procesamiento estadístico Statgraphics Centurion XV.

$$Y = b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_3 X_3 + b_{12} X_1 X_2 + b_{13} X_1 X_3 + b_{23} X_2 X_3 + b_{123} X_1 X_2 X_3, \dots \quad (1)$$

Donde Y.- es el valor de la propiedad considerada X1 =ZnO, X2 =MBT y X3 = TMTD son las variables independientes

$b_1, b_2, b_3, b_{12}, b_{13}, b_{23}, b_{123}$  son los coeficientes de ajuste del modelo.

A partir de la matriz experimental correspondiente al diseño experimental para mezclas, se desarrollaron diez formulaciones correspondientes a las diez corridas del modelo siguiendo el orden de mezclado de los elementos establecido en la NC 346 2004.

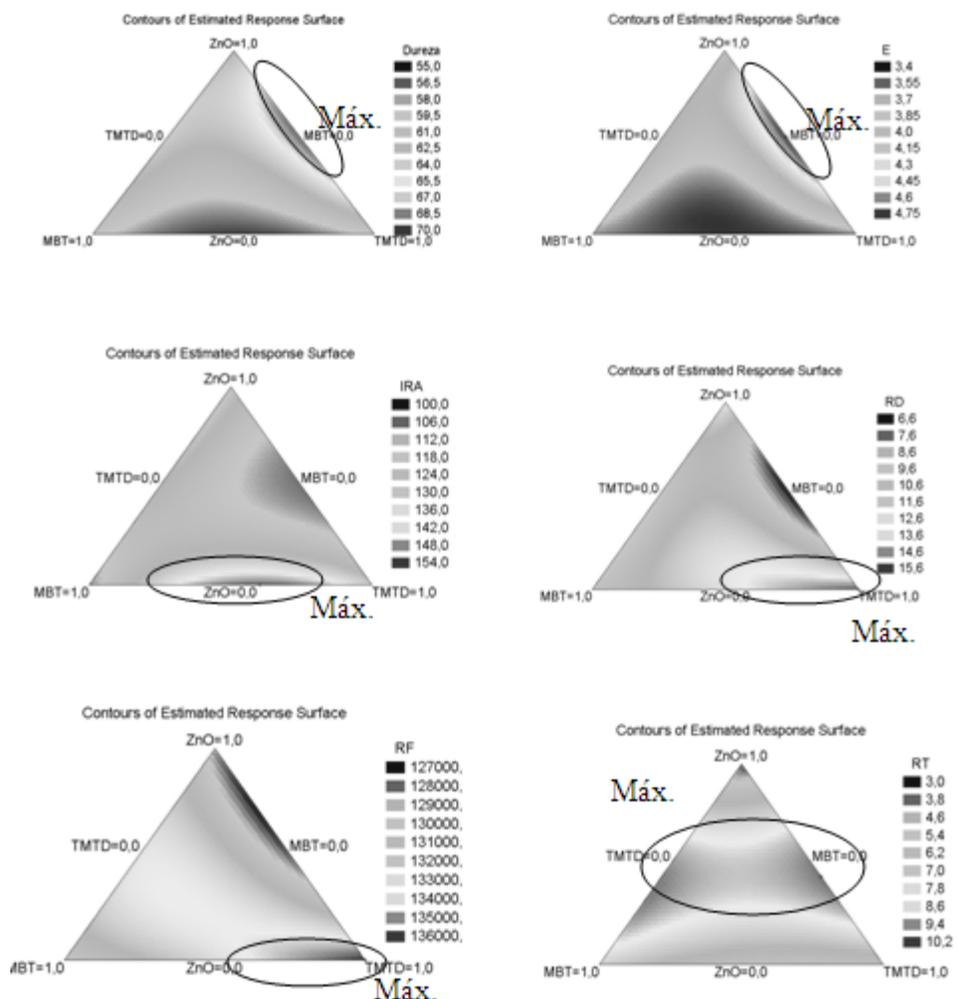
En el análisis se consideraron las propiedades que definen la calidad del compuesto de uso general en la industria azucarera, tales como: Dureza, resistencia a la tracción (RT), módulo de elasticidad (E), resistencia al desgarro (RD), a la abrasión (IRA), a la fatiga (RF) y el tiempo de cura. Las mediciones de estas propiedades se realizaron en el laboratorio de la fábrica de “Remedios”, el cual se encuentra acreditado según el CEN, y se determinaron siguiendo las normas establecidas según NC-ISO. En todos los casos se utilizó un número de réplicas igual a tres, en consecuencia con los criterios existentes al respecto.

### ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS.

Como resultado del procesamiento de los datos experimentales se obtuvo que para todas las propiedades estudiadas los valores de la probabilidad del modelo es inferior al 5%, por lo que existe una relación entre las variables independientes y las propiedades mecánicas estadísticamente significativa para un nivel de confianza del 95%. Los valores de los factores de correlación ajustados ( $R^2$  ajustado) están por encima del 90%, lo que indica que el modelo ajusta adecuadamente los resultados.

Se realizaron pruebas estadísticas para comprobar como describe el modelo los resultados. La prueba de falta de ajuste (lack-of-fit) en todos los casos fue mayor que 0,05, lo que indica que el modelo es adecuado según los datos observados para un nivel confianza del 95%. La prueba estadística de Durbin-Watson es mayor que el 5%, por lo que no hay autocorrelaciones en los residuos para un nivel de significancia del 5%.

En la figura 1 se resumen los gráficos de isolíneas de las propiedades evaluadas. Se puede observar que en sentido general existe una ligera dependencia las propiedades de los elastómeros de uso general en la industria azucarera. Sin embargo, no se puede seguir una regla fija de cómo variar una propiedad para obtener un efecto concreto sobre otra.



**Figura 1** Gráficos de isolíneas correspondientes a la Dureza, E, IRA, RD, RF y RT respectivamente. En el caso del incremento de la RD e IRA se obtuvo que un incremento de la RT hasta su valor máximo (9,4 MPa) provoca una disminución hasta los valores mínimos de la RD (6,6 N/mm) y el IRA (100%). Los máximos de la RD (15,6 N/mm) e IRA (154%) se obtienen para valores intermedios de RT (7 MPa), por lo que se puede afirmar que el MBT, TMTD y ZnO tienen un efecto diferente sobre estas propiedades al obtenido en otras investigaciones para los rellenos.

Al incrementar los valores de dureza se incrementan la RT y E, pero no ocurre así para el caso contrario, donde una disminución de la dureza sólo provoca la disminución de E, el mínimo de la RT no coincide con el mínimo de dureza.

Por otra parte, para valores pequeños de dureza se obtienen valores elevados de RF y viceversa.

Como resultado de esta investigación se puede afirmar que para alcanzar valores elevados de RF, RD e IRA, se debe procurar disminuir la dureza y E y que al disminuir los valores de RT hasta valores intermedios se pueden lograr valores elevados de RF. Para incrementar la resistencia al desgaste del compuesto para suelas se deben lograr los mayores valores de RD, IRA con un balance con la RT.

Para contenidos mínimos de ZnO se obtienen los máximos valores de RF, RD e IRA, las dos primeras para concentraciones máximas de TMTD, y el IRA para 40% de MBT y 60% de TMTD; por lo que se puede resumir, que el TMTD incrementa estas propiedades, pero es necesario la presencia del MBT para mejorar el IRA sin afectar la RF y la RD. Sin embargo, para este contenido de ZnO, la dureza es 55 Shore A; por lo que se hace necesario incrementar el ZnO para elevar los valores de dureza si fuese necesario. Otra propiedad que se ve favorecida con la presencia en pequeños por cientos de MBT y de ZnO, es el tiempo de cura.

A manera se resumen se puede plantear que el mejor balance entre los mayores valores de las propiedades del compuesto de uso general en la industria azucarera se logran en la zona del gráfico próximo al vértice del triángulo donde predomina la concentración de TMTD (TMTD = 1 en el vértice inferior derecho de los diagramas de isolíneas de la figura 1)

Además de un adecuado balance entre las propiedades mecánicas, las formulaciones de la industria azucarera deben poseer un costo mínimo sin afectar las propiedades mecánicas. Analizando el precio de los aditivos estudiados, el MBT (\$6050,00 por t) tiene un costo mucho mayor que el TMTD (\$337,00 por t); por lo que es más económico que el por ciento de TMTD sea mayor. Por otra parte, el ZnO incide en el costo del material (\$1840,00 por t), pero su presencia se justifica para incrementar la dureza. Cuando se analizó el tiempo de cura como propiedad, se observó que el menor tiempo de cura (105 s) se obtiene para valores mínimos de TMTD; sin embargo, en ese punto, exceptuando la RT, el resto de las propiedades no alcanzan valores elevados. Entre el tiempo de cura mínimo y máximo no existe una gran diferencia (35 s), y no se justifica técnica-económicamente sacrificar las propiedades mecánicas por obtener el menor tiempo de cura.

Otro aspecto importante a considerar en las formulaciones de uso general de la industria azucarera, es que los niveles de afectación al medio ambiente sean mínimos. Como es conocido, la presencia de concentraciones elevadas de ZnO en el agua resulta tóxica para los organismos acuáticos. A pesar de que el ZnO se emplea en bajas dosis (5 p.p.c.c) en las formulaciones y se puede considerar que es despreciable el aporte a la naturaleza, trabajos recientes<sup>2</sup> hacen un llamado a la disminución de las concentraciones de ZnO en las formulaciones. Por otra parte, el MBT puede ocasionar alergia al contacto, por lo que se debe emplear en dosis inferiores a 2 p.p.c.c<sup>5</sup> cuando se utiliza en la fabricación de artículos de protección de los obreros.

## CONCLUSIONES.

1. Se confirma que el sistema de vulcanización tiene influencia sobre las propiedades mecánicas del compuesto de uso general en la industria azucarera, pero el comportamiento de estas no se corresponde totalmente con el reportado en la bibliografía para otros aditivos.
2. Con el incremento de la RT hasta su valor máximo (9,4 MPa) provoca una disminución hasta los valores mínimos de la RD (6,6 N/mm) y el IRA (100%). Los máximos de la RD (15,6 N/mm) e IRA (154%) se obtienen para valores intermedios de RT (7 MPa).
3. Los máximos de la RD (15,6 N/mm) e IRA (154%) se obtienen para concentraciones de MBT de 0.8 p.p.c.c, 0,6 p.p.c.c de TMTD y 0 p.p.c.c de ZnO).
4. La mayor resistencia a la fatiga por flexión se obtiene para el contenido máximo de TMTD y mínimo de MBT y de ZnO. En este mismo punto se encuentran los mínimos de dureza (55 Shore A)
5. El mejor balance entre los mayores valores de las propiedades del compuesto de uso general de la industria azucarera se logran en la zona del gráfico próximo al vértice del triángulo donde predomina la concentración de TMTD.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALVAREZ, S.: El establecimiento de ciclos eficientes para la vulcanización de neumáticos mediante el empleo de métodos estadísticos y de modelación matemática. Tesis de Doctorado, CUJAE, 1998.
2. BYERS, J.: Zinc oxide reduction becoming a necessity. *Rubber World*, 236(5), 2007
3. COHEN, M; D´SIDOCKY, R.: U.S. Patent No. 4755320, 1988.
4. DEL VECCHIO, R.: Compounding effects on physical properties and rubber-metal bonding. *Rubber World*, 235(7), 2006.
5. DERMATITIS: ©2006 *American Contact Dermatitis Society*, 17(2), 56-70. 2006.
6. HOFFMANN, W.: *Rubber Technology Handbook*. New York: Oxford University Press, 1989.
7. JACOBS, H.: Mixing from a compounder's point of view. *Rubber Word*, 161, 76-82, 1969.
8. KEMPERMANN, T.: Sulfur-free Vulcanization Systems for Diene Rubber. *Rubber Chemis-*

try and Technology, 61, 422, 1988.

9. KEMPERMANN, T.; EHOLZER, U.: U.S. Patent No. 3816323, 1974.

10. SCHUBART, W.; EHOLZER, U.: U.S. Patent No. 4369122, 1983.