

Envejecimiento térmico de gomas especialmente elaboradas, sin protección antioxidante

Orlando Reinosa Espinosa, Ana Dania Cordero Bravo, Rafael Robaina Machado* y Dayami Massó Fiallo.

Departamento de Investigación y Desarrollo, Dirección de Química, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Apartado Postal 6414, Ciudad de La Habana. * Escuela Interarmas "Antonio Maceo", Cuba.

Recibido: 4 de diciembre de 2006. Aceptado: 28 de diciembre de 2006.

Palabras clave: gomas, envejecimiento acelerado, estabilidad, oxidación térmica, propiedades mecánicas.
Key words: rubbers, artificial ageing, stability, thermal oxidative degradation, mechanical properties.

RESUMEN. El objetivo de la presente investigación lo constituyó la provocación del envejecimiento térmico a muestras de tres tipos de gomas, en presencia del oxígeno del aire, con vistas a contribuir al establecimiento de un método físico no destructivo, que posibilite establecer el estado técnico de un determinado artículo de goma y que correlacione con las transformaciones que experimentan estos materiales como consecuencia de los procesos que conducen a la pérdida de sus propiedades útiles que suelen determinarse por métodos físico mecánicos clásicos, los cuales tienen el inconveniente de la destrucción de los artículos para poder realizar esas determinaciones. Se empleó el método del envejecimiento térmico en cámara de ensayos (acelerado), basado en el efecto del incremento de la temperatura sobre la velocidad de las reacciones químicas, principalmente de termo oxidación que tienen lugar en los sistemas constituidos por sustancias fundamentalmente de naturaleza orgánica (materiales poliméricos y diferentes aditivos orgánicos) en presencia del aire. Se logró establecer el comportamiento de cada una de las diferentes muestras de gomas ensayadas entre 80 y 120 °C, el cual fue seguido a través de los cambios que experimentaron las principales propiedades físico mecánicas de cada una de ellas, seleccionados como indicadores de las transformaciones que experimentan bajo condiciones como las ensayadas por periodos determinados según recomienda la norma establecida para estos fines. El procedimiento empleado en periodos relativamente cortos, posibilita estudiar el comportamiento de las propiedades físico mecánicas reconocidas como los indicadores más significativos que revelan las transformaciones estructurales que experimenta cada uno de los diferentes tipos de gomas ensayadas, provocadas por distintos agentes destructores conocidos y que conducen al deterioro irreversible de muchos materiales poliméricos, así como de sus artículos respectivos.

ABSTRACT. The objective of this research was the provoked thermal aging, in the presence of oxygen of the air, on three samples of experimental rubbers specially conceived and elaborated for this research. The results may contribute to establish a nondestructive physical method from which we can obtain information about the technical traits of a rubber article that may be related to the data on the levels of transformations suffered by such articles as a consequence of the processes that convey the loss of their useful properties. This evaluation is normally carried out through classical physical and mechanical methods which are not convenient due to the necessity of destroying the rubber articles to fulfill the evaluation. To achieve the objectives of this level, a method of thermal aging in assay chamber was used, based on the effect of the increase of temperature on the speed of the chemical reactions mainly of thermal oxidation in chemical reactions which take place in those systems made of substances from organic nature (polymeric materials and different organic additives) in the air presence. During a temperature range from 80 to 120 °C it was established the behaviour of each of the rubber samples. This behavior was established through the changes on the main physical and mechanical parameters selected to indicate the transformations that occurred on the rubbers after the temperature action during the recommended period by the established norms. The rehearsed procedure gave the possibility to study, in short periods, the behavior of the

main physical and mechanical parameters that convey the transformations experimented by the different types of rubber samples caused by different destructive agents and resulting in the irreversible damage of many polymeric materials, as well as its respective products.

INTRODUCCION

Se encuentran bien descritos los procesos que pueden tener lugar en los materiales y artículos poliméricos sometidos a la acción de distintos agentes agresivos, tanto de la atmósfera, como los que se les aplican a ellos artificialmente, de forma individual o conjunta.¹

La amplia información científica existente sobre el transcurso de los procesos que dan lugar al envejecimiento de los materiales poliméricos y muy especialmente de las gomas y sus artículos, de mayor uso en la práctica económico social, permite valorar en gran medida diferentes aspectos relacionados con este campo del conocimiento científico.² No obstante, en ocasiones, se precisa confirmar los posibles efectos que provocan determinadas sustancias incluidas como componentes de sus formulaciones. Esto se puede apreciar al analizar el comportamiento de estos materiales cuando son sometidos a determinados regímenes de explotación y conservación.³

El estudio del envejecimiento de los materiales y artículos poliméricos se puede llevar a cabo mediante cámaras de ensayos acelerados (niebla salina, temperatura y humedad, radiaciones lumínicas), así como, sometiéndolos a la acción del ozono.

De esta forma, se puede reproducir la influencia de diferentes condiciones y agentes tales como la radiación solar, la temperatura, la lluvia, la humedad, etc. y comprobar y evaluar el grado de deterioro que haya podido experimentar el material o artículo polimérico, a través de determinados indicadores, tales como: aparición de rajaduras, cambio de color, pérdida de algunas de las propiedades físico mecánicas más importantes, etc.⁴

La mayoría de las investigaciones hasta ahora conocidas, en las que fue preciso dar respuestas rápidas relacionadas con la calidad y durabilidad de los materiales y artículos poliméricos, así como en aquellas relacionadas con la determinación de su estado técnico, se han empleado métodos físico mecánicos que exigen la destrucción de aquellos, o se emplearon métodos acelerados, basados bien, en la acción individual o conjunta, de algunos de los factores o agentes agresivos para este tipo de materiales y sus artículos respectivos.

Este trabajo se realizó con el objetivo y la necesidad de evaluar el efecto que provoca la temperatura sobre las propiedades fundamentales de gomas especialmente elaboradas sin protección antioxidante a fin de contar con ellas térmicamente envejecidas para llevar a cabo la evaluación de su estado técnico mediante otros métodos no destructivos dirigidos a la rápida evaluación del efecto de la temperatura sobre las propiedades de muestras de gomas especialmente elaboradas.⁵

MATERIALES Y METODOS

Las gomas empleadas en esta investigación se correspondieron con las que fueron utilizadas en un trabajo anterior,⁶ en el que se aportan las recetas de los ingredientes utilizados, fundamentalmente la base polimérica (cauchos). De las gomas experimentales, se obtuvieron muestras en forma de probetas de ensayos, según norma internacional.^{7,8} Estas muestras fueron sometidas a la acción de la temperatura, entre 80 y 120 °C. El transcurso del proceso de envejecimiento se siguió a través de la variación de las propiedades físico mecánicas fundamentales tales como el módulo a diferentes porcentajes de resistencia a la tracción y las elongaciones relativas.

Estos indicadores fueron determinados empleando una máquina de ensayos físico mecánicos, mode-

lo TC-10 (Alwetron) acoplada a una computadora. Los resultados sobre el transcurso del envejecimiento acelerado térmicamente, revelado por las variaciones que experimentan las diferentes propiedades físico mecánicas determinadas, son de interés y necesarios, para otros estudios que se llevan a cabo con estas mismas gomas y que persiguen la determinación del estado técnico de los artículos de goma en un momento determinado, mediante el empleo de un nuevo procedimiento que emplea métodos físicos no destructivos. A tales efectos, cada lote de muestras de gomas envejecidas térmicamente, fue suministrado a los especialistas que se ocupan de esas otras funciones. Se espera obtener una buena correlación entre los resultados que se obtengan empleando ambos tipos de métodos físico mecánicos para la valoración de los cambios en las propiedades de ese tipo de materiales poliméricos, así como de sus artículos respectivos.

Envejecimiento térmico

Las diferentes gomas experimentales preparadas en forma de probetas a partir de cada uno de los tipos de gomas elaboradas, según la norma internacional,^{7,8} fueron sometidas al envejecimiento térmico acelerado en una cámara de ensayos

(Fig. 1). Esta norma establece que las probetas de goma deben ser expuestas en esta cámara con circulación de aire a diferentes temperaturas (80, 100 y 120 °C) y períodos de exposición (24, 48 y 72 h).

RESULTADOS Y DISCUSION

Se determinaron las propiedades físico mecánicas iniciales de las gomas experimentales con el objetivo de utilizarlas como referencia frente a sus posibles variaciones durante el estudio y para seguir el curso del envejecimiento térmico de aquellas (Tabla 1).⁹⁻¹²

Las tablas 2, 3 y 4 muestran el comportamiento de las propiedades físico mecánicas de las tres gomas experimentales bajo la acción de la temperatura (80, 100 y 120 °C respectivamente) durante diferentes períodos de exposición.

En todos los casos, las variaciones observadas en las propiedades físico mecánicas determinadas revelaron el efecto acelerador de la temperatura sobre el transcurso de los procesos que conducen al envejecimiento de las gomas y sus artículos respectivos.

CONCLUSIONES

Los resultados han permitido confirmar el efecto acelerador de la temperatura sobre el desarrollo de

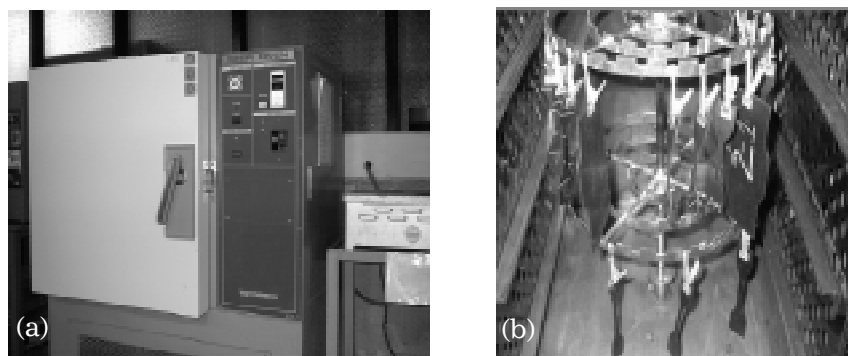


Fig. 1. Vista exterior (a) e interior (b) de la cámara de ensayos de envejecimiento térmico utilizada en el trabajo.

Tabla 1. Propiedades físico mecánicas iniciales de las gomas experimentales.

Formulación	Módulo 100 %	Módulo 300 %	Resistencia a la tracción (tensil)	Elongación
	(Mpa)		(%)	
X ₁	3,6 ± 0,8	11,4 ± 1,2	23,5 ± 1,1	510,0 ± 14,1
X ₂	3,6 ± 0,1	10,9 ± 0,3	17,2 ± 0,8	492,0 ± 26,8
X ₃	2,7 ± 0,3	11,2 ± 1,0	20,0 ± 1,0	480,0 ± 0,0

X_n Representa cada una de las formulaciones de gomas experimentales. — Los resultados corresponden a tres determinaciones y se expresan como X ± DE.

Tabla 2. Envejecimiento térmico con circulación de aire a 80 °C de las tres gomas experimentales.

Exposición	Formulación	Módulo 100 %	Módulo 300 %	Resistencia a la tracción (tensil)	Elongación
(h)		(MPa)			(%)
24	X ₁	0,2 ± 0,03	0,9 ± 0,04	18,4 ± 0,62	416,7 ± 28,87
	X ₂	0,3 ± 0,01	1,1 ± 0,05	15,9 ± 0,00	383,3 ± 15,3
	X ₃	0,3 ± 0,10	0,9 ± 0,03	16,9 ± 0,00	393,3 ± 11,5
48	X ₁	0,2 ± 0,03	0,9 ± 0,09	15,0 ± 0,00	426,7 ± 15,28
	X ₂	0,4 ± 0,03	1,1 ± 0,05	17,3 ± 0,00	376,7 ± 32,1
	X ₃	0,3 ± 0,03	1,0 ± 0,06	18,4 ± 0,00	403,3 ± 32,1
72	X ₁	0,2 ± 0,01	0,8 ± 0,02	13,7 ± 0,00	395,0 ± 7,1
	X ₂	0,4 ± 0,01	1,2 ± 0,01	18,3 ± 0,00	385,0 ± 35,4
	X ₃	0,3 ± 0,06	1,1 ± 0,05	16,7 ± 0,00	343,3 ± 32,1

X_n Representa cada una de las formulaciones de gomas experimentales. Los resultados corresponden a tres determinaciones y se expresan como $\bar{X} \pm DE$.

Tabla 3. Envejecimiento térmico con circulación de aire a 100 °C de las tres gomas experimentales.

Exposición	Formulación	Módulo 300 %	Resistencia a la tracción (tensil)	Elongación
(h)		(MPa)		(%)
24	X ₁	2,9 ± 0,59	17,2 ± 1,00	373,3 ± 0,00
	X ₂	10,7 ± 0,89	17,2 ± 0,56	293,3 ± 50,3
	X ₃	15,0 ± 1,5	16,8 ± 0,9	326,7 ± 23,1
48	X ₁	3,5 ± 0,32	13,5 ± 0,47	286,7 ± 0,00
	X ₂	13,8 ± 0,96	16,9 ± 1,42	250,0 ± 14,14
	X ₃	–	15,7 ± 0,7	260,0 ± 20,0
72	X ₁	4,4 ± 0,71	7,5 ± 2,76	110,7 ± 16,8
	X ₂	–	18,2 ± 0,45	130,0 ± 0,00
	X ₃	–	11,3 ± 0,7	125,0 ± 7,1

X_n Representa cada una de las formulaciones de gomas experimentales. Los resultados corresponden a tres determinaciones y se expresan como $\bar{X} \pm DE$.

Tabla 4. Envejecimiento térmico con circulación de aire a 120 °C de las tres gomas experimentales.

Exposición	Formulación	Módulo 100 %	Resistencia a la tracción (tensil)	Elongación
(h)		(MPa)		(%)
24	X ₁	0,2 ± 0,0	12,6 ± 1,4	276,7 ± 5,8
	X ₂	0,5 ± 0,0	16,0 ± 0,7	276,7 ± 25,2
	X ₃	4,2 ± 0,1	16,6 ± 0,8	300,0 ± 0,0
48	X ₁	0,0 ± 0,0	0,0	65,0 ± 7,1
	X ₂	11,1 ± 0,2	15,9 ± 2,3	150,0 ± 0,0
	X ₃	8,2 ± 0,2	9,2 ± 0,7	100,0 ± 0,0
72	X ₁	0,0	0,0	33,3 ± 15,3
	X ₂	–	15,1 ± 0,9	–
	X ₃	0,0	8,0 ± 0,8	53,3 ± 15,3

X_n Representa cada una de las formulaciones de gomas experimentales. Los resultados corresponden a tres determinaciones y se expresan como $\bar{X} \pm DE$.

los procesos de envejecimiento que en presencia del aire tienen lugar en sustancias y materiales de naturaleza orgánica, similares a los que constituyen las gomas ensayadas.

La variación de las propiedades físico mecánicas de todas las gomas ensayadas está en correspondencia con las temperaturas empleadas.

Se logró un procedimiento rápido de obtención de las pérdidas de propiedades útiles de cada una de las gomas ensayadas, empleando métodos clásicos de evaluación de propiedades físico mecánicas.

BIBLIOGRAFÍA

1. Tsepalov B.F., Reinosa O., Markin V.S. Reacción modelo de oxidación del caucho sintético en disolución como método de análisis cuantitativo de estabilizadores en neumáticos. **Revista CENIC Ciencias Químicas**, **19**, 103 1988.
2. Kozlova Z.G., Tsepalov V.F., Gladishev G.P. **Kinetika y Kataliz**, **XXV**, 229, 1984.
3. Bolívar Díaz S. Tesis para optar por el grado de maestra en Ciencias. Envejecimiento y estabilización de la goma para bandas de rodamiento de neumáticos de bicicletas de producción nacional, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de La Habana, diciembre, 1999.
4. Ricard J.L. Tesis presentada en opción del grado científico de Candidato a Doctor en Ciencias Técnicas, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de La Habana, mayo, 1994.
5. Bystritskaya E.V., Pomerantsev A.L., Rodionova O.Y., Estimation of rubber stability thermal aging. **Polymer Testing**, April, 2000.
6. Rodionova O., Pomerantsev A.L. **Polymer Degradation and Stability** Vol. 87-90, December, 2005.
7. NCISO 180:2005. Elastómeros, vulcanizados o termoplásticos de envejecimiento acelerado y resistencia al calor.
8. NCISO262:2003. Elastómeros, vulcanizados o termoplásticos. Determinación de las propiedades de tracción (ISO 37:1994 MOD).
9. Blackman E.I., McCall E.B. Relationships between the structure of NR vulcanizates and their thermal and oxidative ageing. **Rubber Chemistry and Technology**, **43**, 651-663, 1970.
10. Bo M.C., Lopes L.M.A., Visconte L.L.Y., Nunes R.C.R. Avaliação do comportamento térmico de preservativos de borracha natural. V Congresso Brasileiro de Analise Termica e Calorimetria. Poços de Caldas. Anais do V Congresso Brasileiro de Analise Termica e Calorimetria. Poços de Caldas, Associação de Analise térmica, 2006.
11. Castro D.F., Silva G.M., Nunes R.C.R., Visconte L.L.Y. Degradação térmica de misturas NR/BR. 8º Congresso Brasileiro de Polimeros. Águas de Lindóia. São Carlos, Associação Brasileira de Polimeros, VI, 164-165, 2005.
12. Li G.Y., Koenig J.L. The thermal aging of polyisoprene. **Polymer Degradation and Stability**, Jan, 2003.