



Universidad Central de Venezuela
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería Química

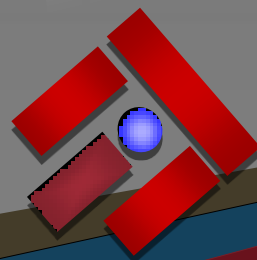


TRATAMIENTOS PARA MEJORAR LA INTERACCIÓN EN FORMULACIONES DE EPDM /SÍLICE

Tutores:

Prof. Carmen Albano

Prof. Miren Ichazo



Trabajo Especial de Grado I

Realizado por:

Br. Tomás E. Monteverde D.

CONTENIDO

Capítulo I

- *Planteamiento del Problema*
- *Objetivos*

Capítulo II

- *Marco Teórico*

Capítulo III

- *Antecedentes*

Capítulo IV

- *Materiales Y Equipos*
- *Metodología Experimental*



CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

Etileno-Propileno-Dieno (EPDM)

- Resistencia a la intemperie y al ozono

Industria Automotriz

Juntas de puertas

Ventanillas

Gomas de limpiaparabrisas

Empacaduras

- Resistencia al ozono

- Muy baja conductividad eléctrica

Aislamiento de cables de alta tensión



Cargas inorgánicas

- Reforzamiento de compuestos

Mejoramiento de propiedades

Resistencia tensil

Rigidez

Desgarre

Resistencia a la abrasión

- Hidrofilicidad

Compuestos de superficie hidrofóbica (EPDM)

Poca interacción

***Tratamientos para mejorar la interacción
Elastómero – Carga***

- Caracterización de compuestos de caucho EPDM /Sílices con diferentes sistemas de compatibilización.



1. Estudio de la influencia del tamaño de la sílice (dos diferentes tamaños) sobre las propiedades físicas, reométricas, mecánicas y de envejecimiento del sistema EPDM/Sílice.

2. Funcionalización del EPDM con anhídrido maleico.

3. Estudio de diferentes tratamientos de compatibilización (usos de silano, Polietilenglicol y EPDM funcionalizado) sobre las propiedades físicas, reométricas, mecánicas y de envejecimiento del sistema EPDM/Sílice.



CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

GENERALIDADES DE LOS ELASTÓMEROS

ELASTÓMERO:



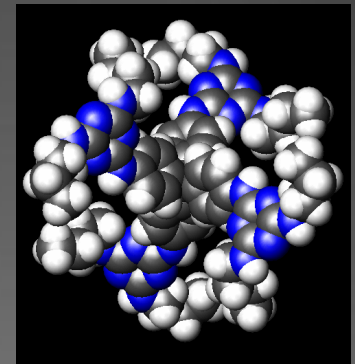
Los elastómeros son aquellos polímeros que muestran un comportamiento elástico, es decir, se deforman al someterlos a una fuerza pero recuperan su forma inicial al suprimirla.



PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LOS ELASTÓMEROS

Aspecto Molecular:

- Largas cadenas enrolladas sobre si mismas.



- Temperatura de transición vítrea (T_g) \ll Temperatura ambiente.

PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LOS ELASTÓMEROS

Aspecto Mecánico:

- Elástico.



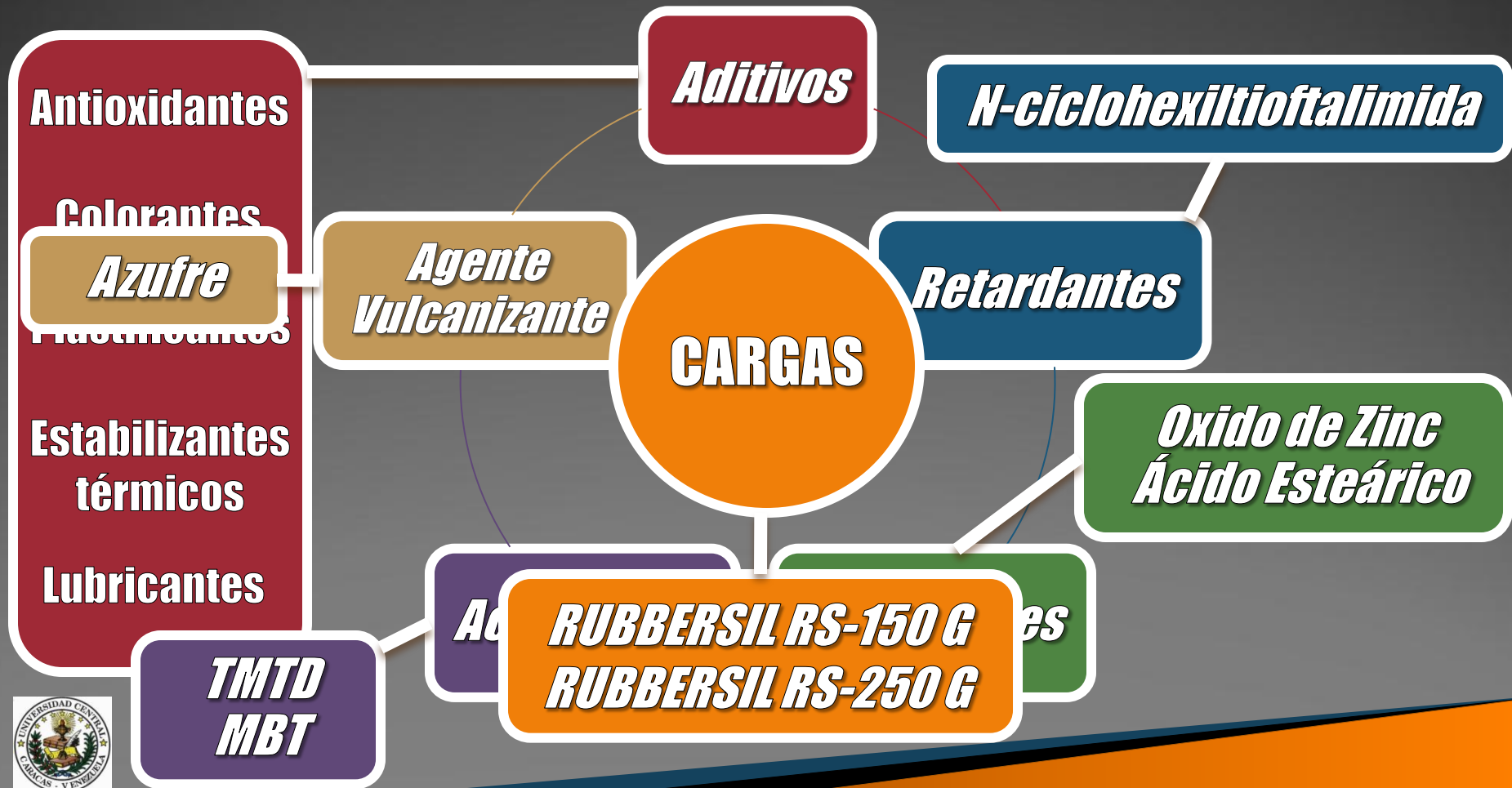
- Altamente deformable.



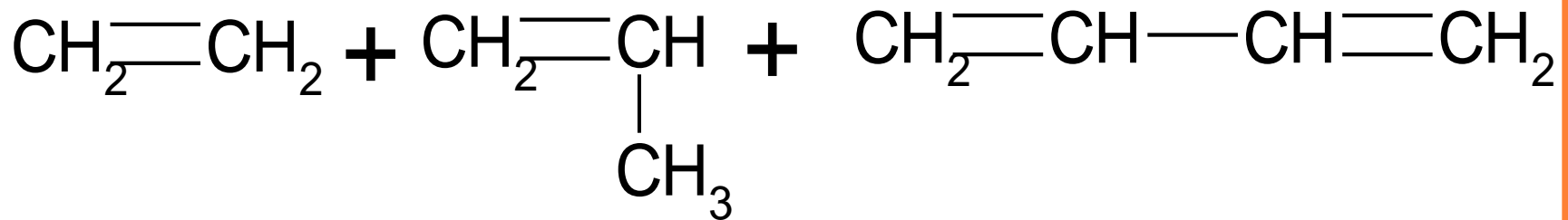
- Blando.



FORMULACIÓN DE ELASTÓMEROS



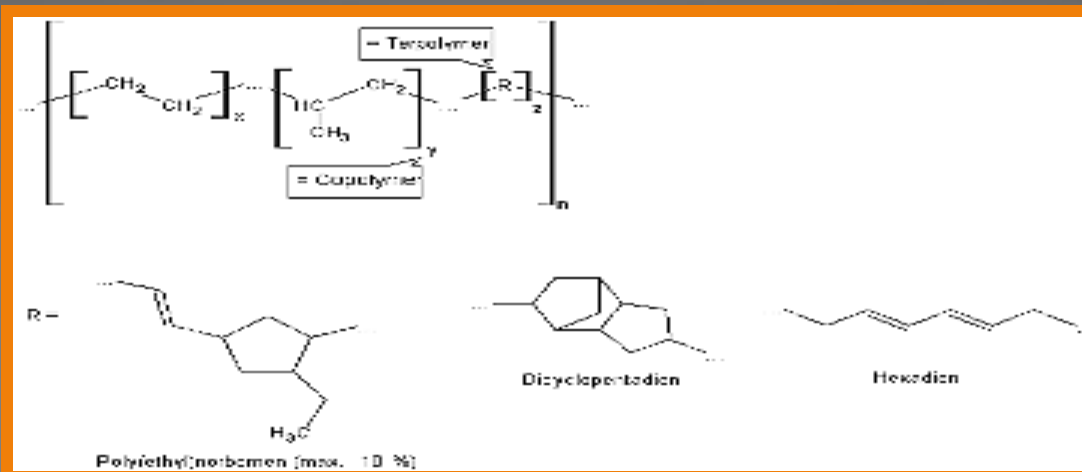
CAUCHOS EPDM



Etileno

Propileno

Dieno



CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS CAUCHOS EPDM

- Proporción etileno/propileno

- Peso molecular y su distribución

- Proporción de dieno



CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS CAUCHOS EPDM

- *Proporción etileno/propileno*

▼ *etileno → más fácil elaboración.*

- *Propiedades mecánicas superiores en mezclas con noca*

▲ *etileno → mezcladores internos para la preparación de las mezclas.*

- *Ofrece una mayor capacidad de dilución o extensión con proporciones elevadas de carga y plastificantes.*



CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS CAUCHOS EPDM

- Proporción etileno/propileno

- Peso molecular y su distribución

- Proporción de dieno



CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS CAUCHOS EPDM

- Peso molecular y su distribución

▲ *Peso molecular → Mejores propiedades mecánicas de los vulcanizados.*

▲ *Peso molecular → Mayor capacidad de extensión con cargas*

Distribución estrecha de pesos moleculares → vulcanizados con mejores propiedades mecánicas.



CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS CAUCHOS EPDM

- Proporción etileno/propileno

- Peso molecular y su distribución

- Proporción de dieno



CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS CAUCHOS EPDM

- *Proporción de dieno*

▲ *Dienos* → *La velocidad de vulcanización aumenta*

▲ *Velocidad de vulcanización* → ▲ *\$ del EPDM.*



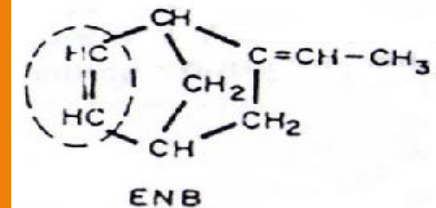
CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS CAUCHOS EPDM

- Proporción de dieno

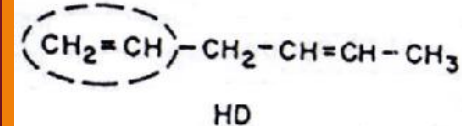
La velocidad de Vulcanización



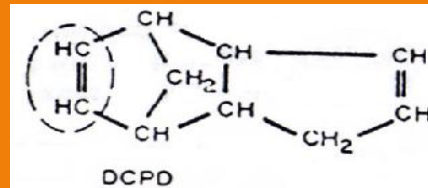
ENB



HD

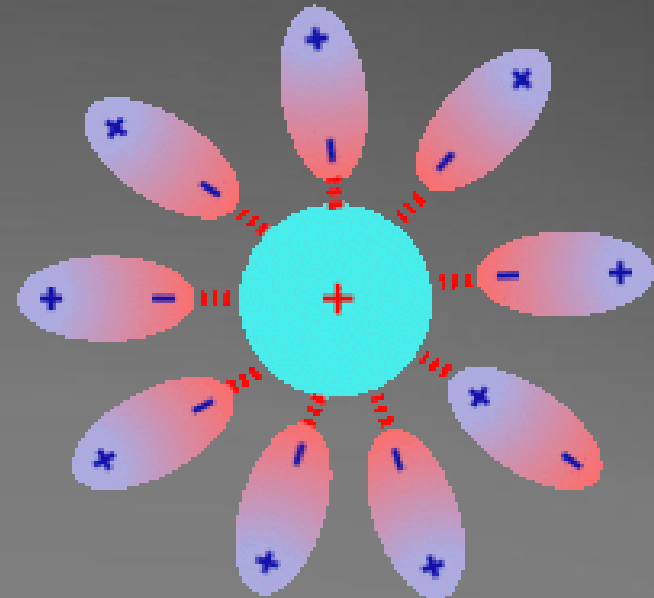
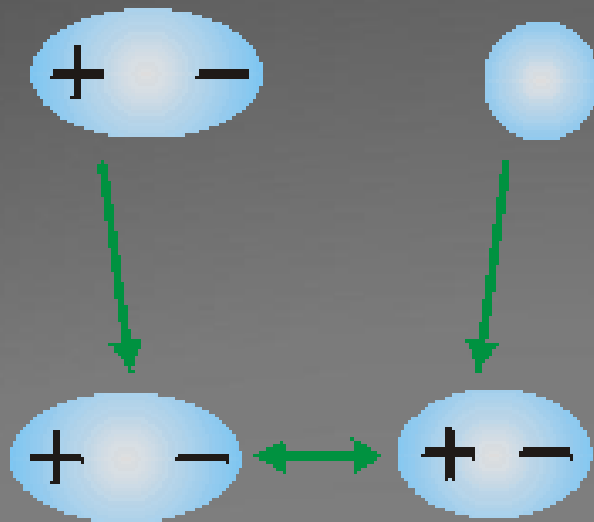


DCPD



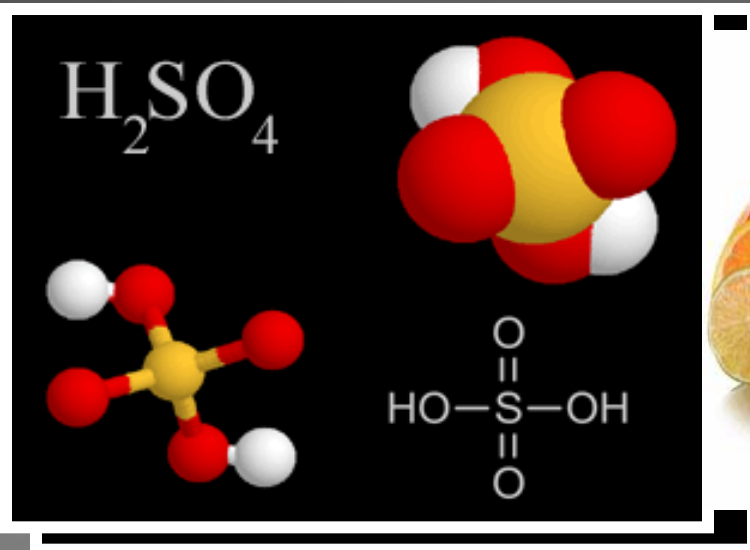
PROPIEDADES PRINCIPALES DE CAUCHOS EPDM

- Resistentes a solventes polares

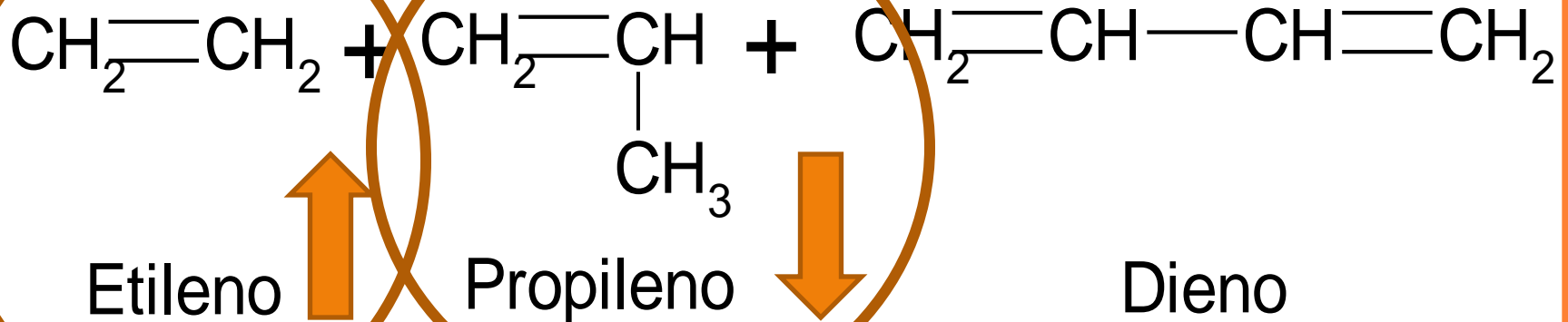


PROPIEDADES PRINCIPALES DE CAUCHOS EPDM

- Inertes Químicamente



PROPIEDADES PRINCIPALES DE CAUCHOS EPDM



Cristalinidad

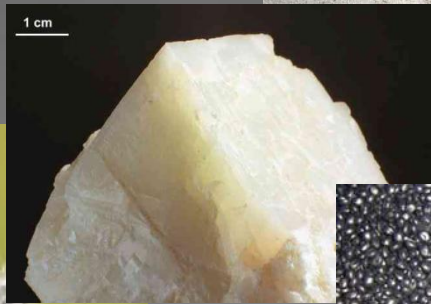


Elasticidad



GENERALIDADES DE LAS CARGAS Y SUS EFECTOS SOBRE ELASTÓMEROS

Material inerte



GENERALIDADES DE LAS CARGAS Y SUS EFECTOS SOBRE ELASTÓMEROS



Modifica y mejora las propiedades

Se añade en proporciones variables, pero siempre en cantidades superiores a los ingredientes de la mezcla a vulcanizar



GENERALIDADES DE LAS CARGAS Y SUS EFECTOS SOBRE ELASTÓMEROS

Tipos

Cargas Diluyentes

✓ *Aumentan la resistencia mecánica del vulcanizado*

↕ *Características Mecánicas*

↕ *Resistencia Desgarre*
✓ *Disminuye costos*

↕ *Resistencia Tracción*



TIPOS DE TRATAMIENTOS PARA MEJORAR LA INTERACCIÓN ELASTÓMERO-CARGA

Funcionalización del EPDM

EPDM
NO POLAR

Reacciones de injerto



EPDM
Funcionalizado
POLAR

Monómeros Polares

Éster

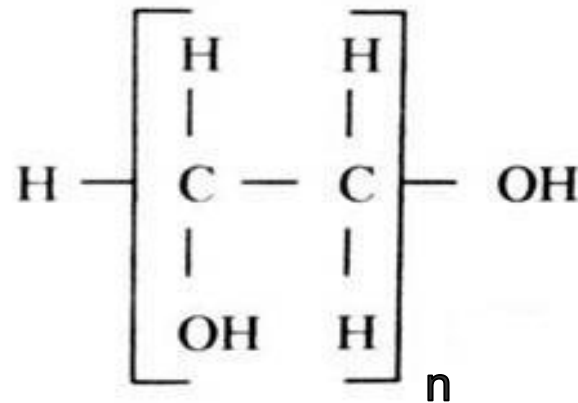
Ácido Carboxílico

Anhídridos

TIPOS DE TRATAMIENTOS PARA MEJORAR LA INTERACCIÓN ELASTÓMERO-CARGA

*Tratamiento con agentes acoplantes
Polietilenglicol*

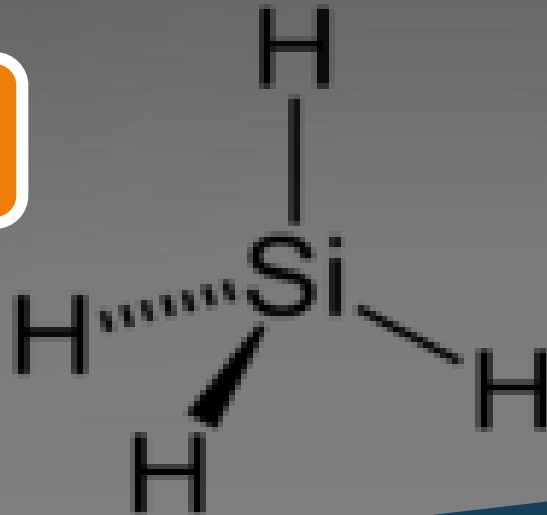
POLIETILENGLICOL



TIPOS DE TRATAMIENTOS PARA MEJORAR LA INTERACCIÓN ELASTÓMERO-CARGA

Tratamiento con agentes acoplantes tipo silano

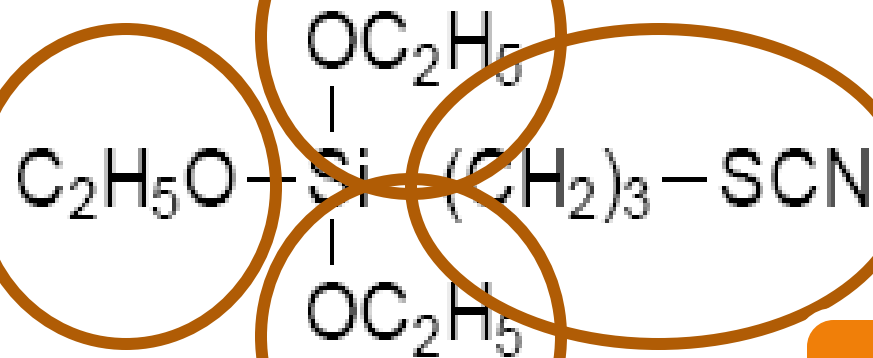
SILANOS



TIPOS DE TRATAMIENTOS PARA MEJORAR LA INTERACCIÓN ELASTÓMERO-CARGA

Tratamiento con agentes acoplantes tipo silano

Grupo Alcohólico



Grupo organo-funcional



Tratamiento con agentes acoplantes tipo silano

Formas de Preparación

Opción 1

- ✓ *Sílica y el silano mezclados en una sola etapa preliminar*
- ✓ *Temperatura y tiempo óptimo*

Opción 2

- ✓ *La mezcla se realiza in situ, durante la preparación del caucho.*
- ✓ *El silano se agrega junto o después de la carga*

TIPOS DE TRATAMIENTOS PARA MEJORAR LA INTERACCIÓN ELASTÓMERO-CARGA

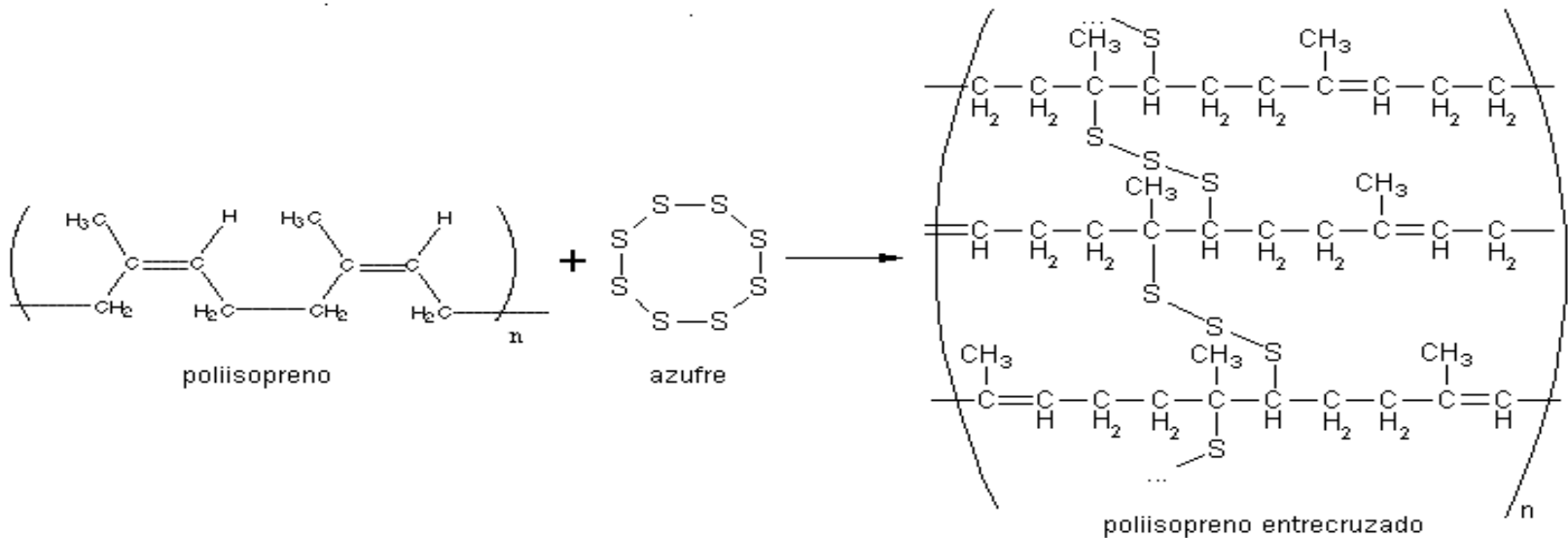
Ventajas del tratamiento

✓ *Logra una mayor compatibilidad e interacción con cargas, aditivos y materiales de refuerzo.*

✓ *Se obtiene una dispersión homogénea de aditivos y de las mismas cargas inorgánicas como sílices, carbonato de calcio, talco o mica y fibras de vidrio.*

VULCANIZACIÓN

Proceso en el cual las cadenas moleculares del polímero se entrelazan para reducir el deslizamiento de éstas y con ello estabilizar la estructura morfológica.



VULCANIZACIÓN

Sistemas de Vulcanización

• Sistemas Eficientes Vulcanización por azufre

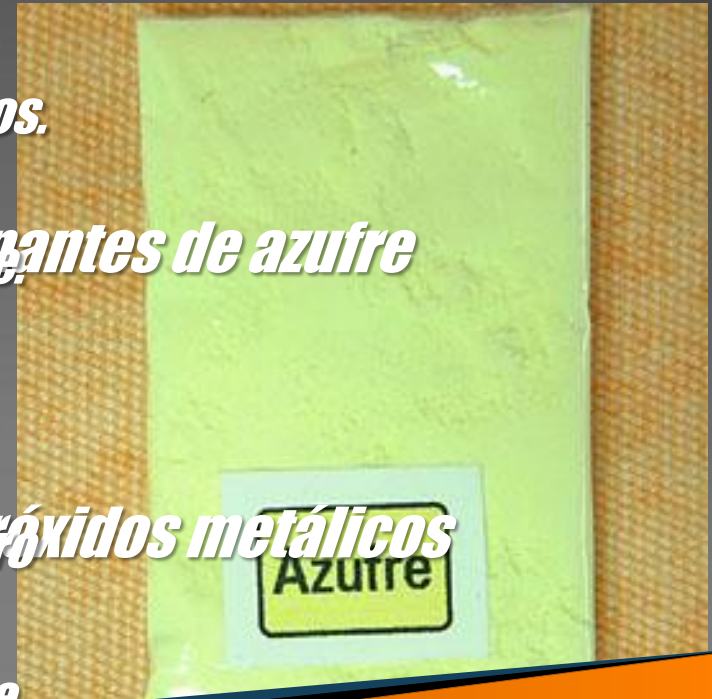
➤ *Entrecruzamiento con enlaces monosulfuros.*

✓ *Mayor cantidad de acelerante que de azufre.*

• Sistemas Ineficientes.

✓ *Entrecruzamiento con enlaces di, polisulfuros.*

➤ *Vulcanización con peróxidos*
✓ *Mayor cantidad de azufre que de acelerante*



Formulación para Vulcanización con azufre para EPDM

COMPONENTE	EPDM (pcc)
S (azufre)	1,5
ZnO (óxido de zinc)	5
Ac. Esteárico	1
MBT (2-mercaptobenzotiazol)	1,5
TMTD (Tetrametiltiuram disulfuro)	0,5



TÉCNICAS DE VULCANIZACIÓN

Moldeo por compresión

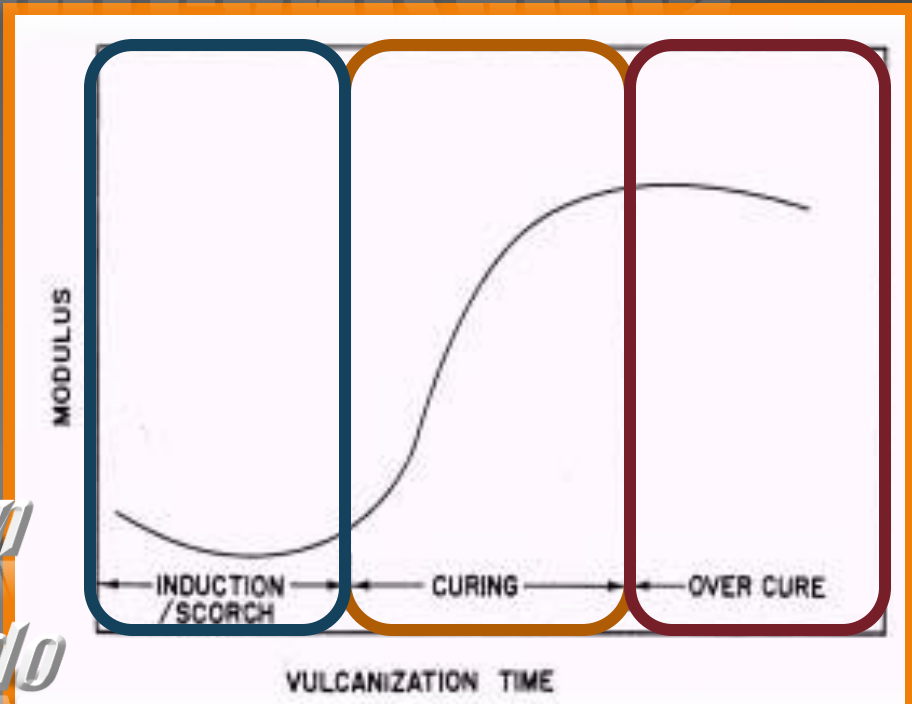


Pasos:

5. *Se hace la pieza a la temperatura de trabajo y se vulcaniza hasta la temperatura deseada, después las piezas vulcanizadas se sacan manualmente de cada molde.*
4. *Se desarma el sistema a la temperatura de trabajo y se sacan las piezas del molde.*
6. *Una vez hecho esto, el molde está listo para prensar se carga la prela y se repite el ciclo nuevamente.*

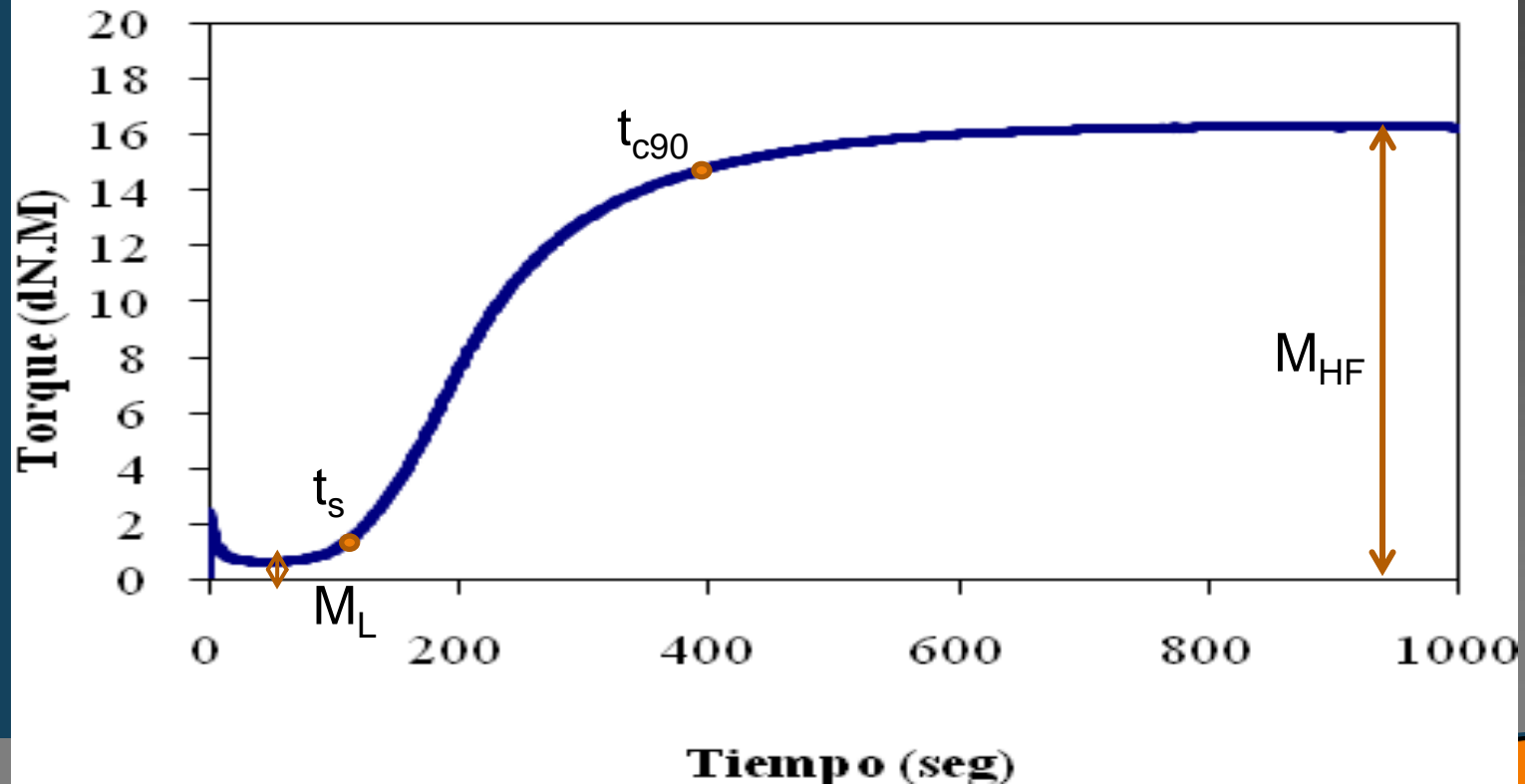
PARÁMETROS DE CARACTERIZACIÓN PARA MATERIALES VULCANIZADOS

- *Tiempo de curado*
- *Tiempo scorch*
- *Velocidad de curado*
- *Sobrecurado y reversión*
- *Estado o índice de curado*



Curva de curado

Vulcanización EPDM bala



PROPIEDADES PRINCIPALES DEL EPDM VULCANIZADO

- *Baja densidad, 0,86 g/cm³*

- *Excelente resistencia*

- *Caucho no polar*

- *Excelente aislante eléctrico*

Temperaturas elevadas

Intemperie

Envejecimiento

Compuestos químicos no hidrocarbonados.



PROPIEDADES PRINCIPALES DEL EPDM VULCANIZADO

- *Poca tendencia a la reversión*
- *Alta capacidad de extensión con cargas*
- *Baja resistencia tensil*
- *Excelente propiedades a bajas temperaturas*



CAPÍTULO III

ANTECEDENTES

Ranney y Pagano (1971)

- *Estudiaron varios tipos de silanos como agente acoplante, donde el silano fue echado en un molino de rodillo directamente después de la carga.*
- *El sistema de curado que utilizaron fue con peróxido*
- *Llegaron a la conclusión que aumentando los niveles de peróxido en el curado, los Silanos tienden a reforzar la interacción caucho-carga, y aumentan todas las propiedades físico-químicas del EPDM.*



P. K. Pal y S. K. De [1983, 1984]

- *Utilizaron agentes de acoplamiento tipo silano (Si-69) para mejorar la interacción EPDM-Sílica con una temperatura de vulcanización de 150 °C.*
- *Observaron que Los vulcanizados con Silano mostraron una mayor densidad de entrecruzamiento y en mucha mayor proporción que el vulcanizado control.*
- *Concluyeron que los vulcanizados con silano arrojan resultados de mejoramiento en las propiedades físicas del caucho.*



Kwang-Jea Kim y James L. White (2002)

- **Estudiaron las modificaciones obtenidas en la superficie de posteriormente al sistema carga (modificada) – Caucho, se le las cargas. Con agentes acoplantes tipo silano.**
- **Realizaron todas las pruebas respectivas, con los tres diferentes tipos de agentes acoplantes: Silica Hi-Sil (R) 255LD (SA2) y tres diferentes tipos de Silanos (SN069, SN116, SN203), con caucho EPDM.**
- **Estos estudios llegaron a la conclusión que la Sílica tratada presenta menos aglomerados que la Sílica sin tratar, por lo tanto la aplicación de estos agentes presentan un mejoramiento en las propiedades físico-químicas del sistema caucho-carga.**
- **Para el tratamiento de acoplamiento entre la sílica y los silanos, estos se mezclaron en un mezclador interno tipo Banbury a 100 RPM por periodos de tiempo de 30 min.**

Sae-oui, Sirisinha, Hatthapanit y Thepsuwan (2005)

- *Realizaron comparaciones en la eficiencia del reforzamiento entre dos tipos de silanos diferentes (Si-69, Si-264) utilizados como agentes acoplantes para un sistema de caucho natural – silica.*
- *Usaron para preparar los compuestos de caucho un mezclador interno que los agentes acoplantes tipo silano reforzán la temperatura de caucho cargado y mejoran la viscosidad de la carga, además que mejoran las propiedades de los vulcanizados.*

Tian, Liang, Rao, Zhang y Guo (2005)

- *Estudiaron el efecto de modificar la superficie de las cargas de sílica sobre las propiedades mecánicas del producto vulcanizado final.*
- *Sometieron los vulcanizados finales a todo tipo de pruebas para determinar sus propiedades mecánicas.*
- *Prepararon 5 formulaciones donde cada una grupo con diferentes en cauchos diferentes (SBR, EPDM, NBR, sílica, NBR) con tipos como agentes decorantes (KH560, Si60, A151, KH550 para KH570) para utilizarlos como agentes de compatibilización.*
- *Usaron un mezclado normal, y el curado se llevó a cabo a una temperatura de 100 °C para el SBR y 100 °C para los otros cauchos.*

Carretero-González, Arroyo y López-Manchado (2008)

- *Prepararon mezclas de caucho natural (NR) reforzados con nanocompuestos (Mormorillonita).*
- *Usaron polietilenglicol como agente dispersante de la carga.*
- *Llegaron a la conclusión que el polietilenglicol actúa como un agente acoplante, favoreciendo la dispersión de la carga por la matriz del polímero.*

CAPÍTULO IV

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

MATERIALES Y EQUIPOS

Especificaciones del EPDM (Fuente: Primo Contacto C.A.)

Nombre Comercial	Nordel IP NDR 4640	
Viscosidad Mooney	40	
Dieno presente	Etileno norboneno (ENB)	
Composición Masica (%)	Etileno	55
	Propileno	40
	ENB	5
Contenido de ceniza (%)	<0.1	
Materia Volátil (%)	<0.4	
Gravedad Específica	0.86	
Presentación	Bala	



MATERIALES Y EQUIPOS

*Especificaciones de la sílice Rubbersil RS-150 g.
(Fuente GLASSVEN C.A.)*

RUBBERSIL RS-150 G			
<i>Características</i>	<i>Resultados</i>	<i>Especificaciones</i>	<i>Método de Análisis</i>
SiO ₂ (Base Anhidra) %	98	98,0 min	MI-05-033
pH (5g/100ml H ₂ O)	6,95	6,50-7,30	MI-05-025
Densidad (g/l)	304	260-320	MI-05-026
Área de Superficie BET, m ² /g	156	140-160	MI-05-031
Residuo < 50 mesh (RO-TAP), %	98,23	85 min	MI-05-028 (B)



MATERIALES Y EQUIPOS

*Especificaciones de la sílice Rubbersil RS-250 g.
(Fuente GLASSVEN C.A.)*

RUBBERSIL RS-250 G			
<i>Características</i>	<i>Resultados</i>	<i>Especificaciones</i>	<i>Método de Análisis</i>
SiO ₂ (Base Anhidra) %	98	98,0 min	MI-05-033
pH (5g/100ml H ₂ O)	6,6	6,0-6,8	MI-05-025
Densidad (g/l)	297	260-320	MI-05-027
Área de Superficie BET, m ² /g	197	190-210	MI-05-031
Residuo < 50 mesh (RO-TAP), %	97,4	85 min	MI-05-028



MATERIALES Y EQUIPOS

Compuestos de Formulaciones

COMPUESTO	FUNCIÓN
Azufre (S)	Agente vulcanizante (para las formulaciones con azufre)
Ácido Esteárico	Activador
Oxido de Zinc (ZnO)	Activador
Tetrametiltiuram Disulfuro (TMTD)	Acelerador Secundario
2-mercaptobenzotiazol (MBT)	Acelerador Primario



Lista de equipos

EQUIPO	ESPECIFICACIÓN	FUNCIÓN
Balanza	ACCULAB	Medición de masa
Molino de rodillos	Farrel	Mezclado
Mezclador interno tipo Banbury	Farrel	Mezclador
Vulcámetro	EKTRON TEK EKT-2.00SP	Curva de curado
Prensa Hidráulica	Carver	Vulcanización
Máquina de ensayos universales	Lloyd Instrument E220	Ensayos de tracción y desgarre
Durómetro Shore A	Otto-Walpert-Werke GBMH	Ensayos de Dureza
Equipo de la USB	Elaborado en la USB	Deformación Remanente
Abrasímetro	Zwick (7900)	Ensayos de Abrasión
Estufa de convección forzada	HERAEUS	Envejecimiento
Mezclador Zigma	Warner & Dfleiderer	Mezclado de la sílice con el agente acoplante
Horno de vacío	Fisher Scientific Isotemp Vacuum Oven 285A	Secado de sílice
Microscopio electrónico de barrido	HITACHI S-2400	Análisis morfológico



PLAN DE TRABAJO

Formulación y Mezclado



Pruebas Reométricas



Vulcanización por compresión



Troquelar



Pruebas Mecánicas



PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS

Materiales y cantidades empleados en la formulación del EPDM

Material	Cantidad [ppc]
EPDM	100
Oxido de Zinc	5.0
Ácido Esteárico	1.0
TMTD	1.5
Azufre	1.5
MBT	1.0
Carga	30



PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS

Primera Etapa

BANBURY

Controlar

EPDM

Tiempo
5:00
min

Velocidad
de Rotor
77 rpm



Mezcla
Resultante

Medir

Óxido de Zinc

Temperatura
 ≤ 150 °C

Rubber Compounding

Potencia

PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS

Etapa Intermedia

Mezcla
Resultante



Primera
Banda

MOLINO DE RODILLOS



PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS

Segunda Etapa

BANBURY



Mezcla
Caucho
Final

Medida
Primera

Temperatura
 $\leq 110 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Potencia

Controlar

Tiempo
2:30
min

Velocidad
de Rotor



PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS

Etapa Final

Mezcla
Caucho
Final



Banda
Final

Al Curado

MOLINO DE RODILLOS



PLAN DE TRABAJO

Formulación y Mezclado



Pruebas Reométricas



CURVAS DE CURADO Y PROCESO DE VULCANIZACIÓN

VULCÁMETRO



Temperatura
170 °C

la banda

Oscilación
0,5 °

Tiempo de la
prueba
20 min

Curvas de Curado

Torque Mínimo

Torque Máximo

Tiempo Scorch

Torque Viscoso (S")

Tangente de Pérdida ($\tan \delta$)

Índice de Curado

Tiempo de Curado (t_{90})

PLAN DE TRABAJO

Formulación y Mezclado



Pruebas Reométricas



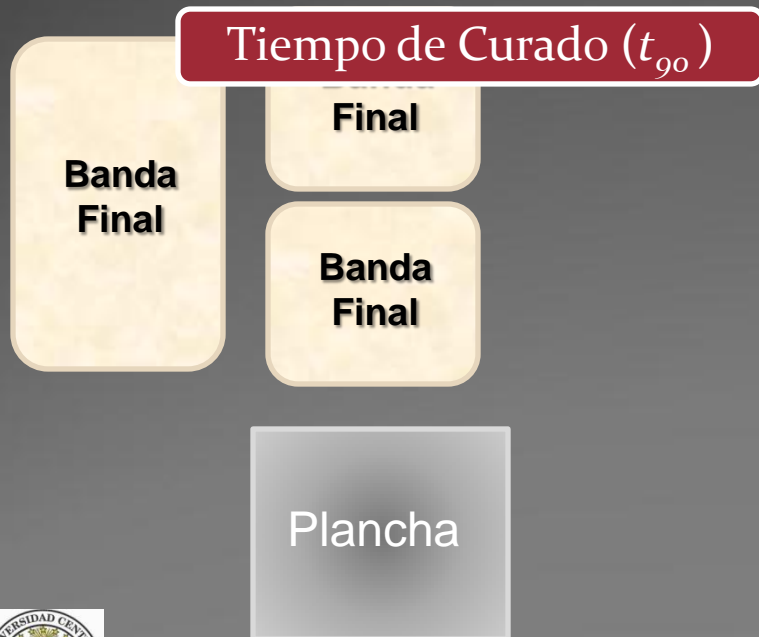
Vulcanización por compresión



CURVAS DE CURADO Y PROCESO DE VULCANIZACIÓN

Vulcanización

PRENSA HIDRÁULICA



Temperatura
170 °C

Presión
5000 psig

A troquelar para pruebas



PLAN DE TRABAJO

Tipos de tratamiento de compatibilización

Formulación y Mezclado

Pruebas Reométricas

Vulcanización por compresión

Troquelar

Pruebas Mecánicas



TIPOS TRATAMIENTOS

EPDM FUNCIONALIZADO

Materiales y cantidades empleados en la Funcionalización del EPDM

Material	Cantidad [%]
EPDM	100
Anhídrido Maleico	1
Peróxido de Dicumilo	0,5



EPDM FUNCIONALIZADO

Preparación

EPDM

Anhídrido Maleico

Peróxido de Dicumilo

RHEOMIX



EPDM
Funcionalizado

2da FASE

Temperatura
>180 °C

Velocidad
de Rotor
80 rpm

Tiempo
1:30
min

EPDM FUNCIONALIZADO

BANBURY

EPDM



EPDM
Funcionalizado

Ácido esteárico

Óxido de Zinc

Rubbersil RS-150g ó
RS-250g

10 ppc
20 ppc
30 ppc



Mezcla
Resultante

Se sigue el
procedimiento
antes
mencionado



TIPOS DE TRATAMIENTOS

Agentes Acoplantes: Silanos y Polietilenglicol (PEG)

1. Se preparará una solución 1:9 de Agente-Disolvente, siendo la masa del Agente el 10% de la masa de la Sílice en la formulación a evaluar.
2. Se coloca la Sílice a tratar en un mezclador.
3. Se irá rociando con un aspersor la solución Agente-agua sobre la Sílice cada 20 segundos, hasta agotar la solución.



TRATAMIENTO DE LAS CARGAS

Agentes Acoplantes: Silanos y Polietilenglicol (PEG)

4. Luego se deja mezclando la Sílice con la solución aproximadamente por 30 minutos adicionales.
5. Una vez transcurrido el tiempo se deja secar la Sílice por 4 horas a una temperatura de 105 °C y a presión de vacío.
6. Finalmente acabado el tiempo de secado, la carga estará lista para el proceso de mezclado y el proceso experimental para cada formulación.



PLAN DE TRABAJO



DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS

Ensayo de Tracción

MÁQUINA DE ENSAYOS UNIVERSALES

MIDE

DEFORMACIÓN (%)

ESFUERZO (Mpa)

PROBETA

MÓDULO 100 %

MÓDULO 300%

Tipo C
RUPTURA



DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS

Ensayo de Desgarre

MÁQUINA DE ENSAYOS UNIVERSALES

MIDE

RESISTENCIA AL
DESGARRE
(N/mm)

PROBETA



Tipo Pantalón



DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS

Ensayo de Dureza

DURÓMETRO SHORE A

MIDE

GRADO DE DUREZA

PROBETA

6mm



2mm

4mm



DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS

Ensayo de Abrasión

MIDE

VOLUMEN
ABRADIDO (m^3)

PROBETA



ABRASÍMETRO



DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS

Ensayo de Resistencia a los Fluidos

PROBETA

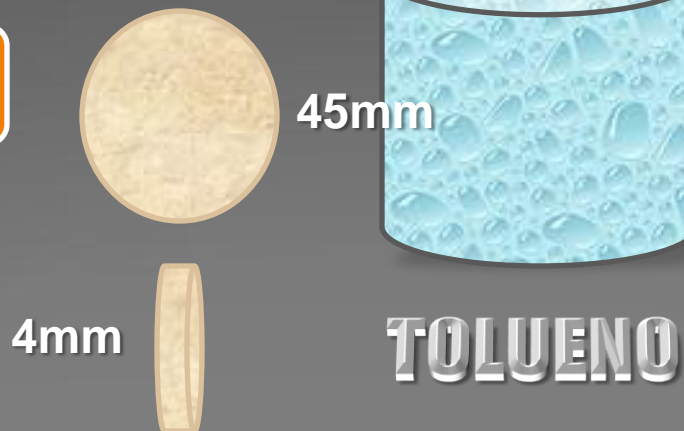
MIDE

MASA INICIAL

TIEMPO
48 horas

MASA FINAL

% DE HINCHAMIENTO



DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS

Ensayo de Envejecimiento Acelerado



**HORNO DE
CONVECCIÓN
FORZADA**

**TEMPERATURA
70 °C**

**TIEMPO
70 horas**

PROBETA



**A PRUEBAS DE
TRACCIÓN**

PLAN DE TRABAJO

Tipos de tratamiento de compatibilización

Formulación y Mezclado

Pruebas Reométricas

Vulcanización por compresión

Troquelar

Pruebas Mecánicas



Continuará...
Diciembre 2008

Trabajo Especial de Grado II

**TRATAMIENTOS PARA MEJORAR LA
INTERACCIÓN EN FORMULACIONES
DE EPDM /SÍLICE**



Realizado por:

Tomás E. Monteverde D.

PREGUNTAS

PREGUNTAS

GRACIAS!!!

PREGUNTAS ????



Realizado por:
Tomás E. Monteverde D.

Continuará...
Diciembre 2008

Trabajo Especial de Grado II

**ESTUDIO DE MECANISMOS DE
COMPATIBILIZACIÓN Y AGENTES
ACOPLANTES DEL SISTEMA
EPDM/SÍLICE**



Realizado por:

Tomás E. Monteverde D.

EPDM FUNCIONALIZADO

Preparación

1ra FASE

Temperatura
 $\leq 180\text{ }^{\circ}\text{C}$

Velocidad
de Rotor
60 rpm

Tiempo
3:00
min

RHEOMIX



2da FASE

Temperatura
 $>180\text{ }^{\circ}\text{C}$

Velocidad
de Rotor
80 rpm

Tiempo
1:30
min

EPDM FUNCIONALIZADO

Preparación II

BANBURY



Peróxido de Dicumilo

EPDM

Anhídrido Maleico

Mezcla
Resultante

MOLINO DE RODILLOS



EPDM
Funcionalizado