



CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

Premio Anual de la Academia de Ciencias de Cuba, 2020

Desarrollo de materiales elastoméricos para la fabricación de piezas de helicópteros

Blanca Rosa Cruz Cal ^{1*} <https://orcid.org/0000-0001-6013-4500>

Belkis F. Guerra Valdés ¹ <https://orcid.org/0000-0002-9929-7064>

Ricardo Alfonso Blanco ² <https://orcid.org/0000-0001-9452-4531>

Eusebio Vladimir Ibarra Hernández ¹ <https://orcid.org/0000-0001-8119-8431>

Marlene Dupin Fonseca ¹ <https://orcid.org/0000-0002-8366-7489>

¹ Centro de Estudio de Química Aplicada, Facultad de Química y Farmacia. Universidad Central Marta Abreu. Villa Clara, Cuba

² Departamento de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería Mecánica e Industrial. Universidad Central Marta Abreu. Villa Clara, Cuba

*Autor para la correspondencia: blancacc@uclv.edu.cu

RESUMEN

Palabras claves

Materiales elastoméricos; propiedades; diseño de experimentos; vulcanización

Introducción. El presente trabajo tiene como propósito buscar una solución a la problemática existente en los rotores de los helicópteros, debido a la demanda en el país de piezas de repuesto (diafragma y protector de goma) para el buen funcionamiento de los mismos, siendo necesario desarrollar un nuevo material elastomérico con las propiedades físico-químicas y mecánicas adecuadas para la fabricación de dichas piezas, a través de una tecnología factible desde el punto de vista técnico, económico, de seguridad y ambiental. **Métodos.** Se realizan pruebas experimentales utilizando un diseño de experimentos de mezcla del tipo simplex-centroid cúbico especial, se estudian 10 formulaciones y se evalúan 8 propiedades, incluyendo el análisis estadístico de los resultados. Se utiliza un modelo empírico fenomenológico para el estudio cinético de la reacción de vulcanización. Se utilizan métodos científicos de análisis. **Resultados** El diseño de mezcla del tipo simplex-centroid cúbico especial, permitió caracterizar la influencia del TMTD, el óxido de zinc-aluminio y el durez resin, en las propiedades evaluadas. La cinética de la reacción de vulcanización permitió evaluar el grado de cura del nuevo material obtenido en función del tiempo; obteniéndose los parámetros (k) y (n) que corresponden a la velocidad y al orden de la reacción respectivamente. Arribando a varias conclusiones, los estudios de las formulaciones muestran la factibilidad de la utilización del Óxido de Zinc -Aluminio al influir éstos de forma positiva sobre las propiedades de las mezclas de goma. El modelo propuesto por Kamal-Sourour es adecuado para describir la evolución del proceso de curado. La curva reométrica evidenció una excelente estabilización en el tiempo, lo que trae como consecuencia una buena conservación de las propiedades en la práctica.



Development of elastomeric materials for the manufacture of helicopter parts

ABSTRACT

Keywords

Elastomeric materials; properties; design of experiments; vulcanization

Introduction. The purpose of this paper is to find a solution to the existing problem in helicopter rotors, due to the demand in the country for spare parts (diaphragm and rubber protector) for their proper functioning, for which a new elastomeric material is developed with the appropriate physical-chemical and mechanical properties for the manufacture of said parts, through a technology that is feasible from a technical, economic, safety and environmental point of view. **Methods.** Experimental tests are performed using a special cubic centroid-simplex-type mixing design of experiments, ten formulations are studied and eight properties are evaluated, including statistical analysis of the results. An empirical phenomenological model is used for the kinetic study of the vulcanization reaction. Scientific methods of analysis are used. **Results.** The simplex-special cubic centroid type mixture design permitted the characterization of the influence of TMTD, zinc-aluminum oxide and durez resin, on the properties evaluated. The kinetics of the vulcanization reaction allowed for evaluating the degree of cure of the new material obtained as a function of time, thus obtaining the parameters (k) and (n) that correspond to the speed and the order of the reaction respectively. As some conclusions was the studies of the formulations show the feasibility of the use of Zinc-Aluminum Oxide as they have a positive influence on the properties of rubber mixtures. The model proposed by Kamal-Sourour is adequate to describe the evolution of the curing process. The rheometric curve showed excellent stabilization over time, which results in a good conservation of the properties in practice.

INTRODUCCIÓN

En la actualidad el desarrollo de nuevos materiales revisa una gran importancia, específicamente los compuestos de goma, pues los mismos se caracterizan por tener una mayor resistencia en determinadas condiciones de trabajo, se pueden deformar y después regresar a su forma original sin deformación permanente y otras propiedades que hacen que estos productos elastoméricos tengan una gran demanda por sus múltiples aplicaciones en la vida moderna, aprovechando sus propiedades físico-químicas y mecánicas.

La reparación y el mantenimiento de diferentes equipos de la industria de aviación en Cuba se realiza sobre la base de la compra de repuestos en el exterior, como por ejemplo los diafragmas y protectores de goma, juntas tóricas y otras piezas. Desde hace varios años se viene trabajando en este sentido, pues la adquisición de estas piezas de repuesto constituye una problemática real para determinadas unidades de la Defensa Antiaérea de las Fuerzas Armadas Revolucionarias (DAAFAR). La fabricación y sustitución de estas piezas (diafragma de goma y protector de goma) constituyen un factor de elevada incidencia por pertenecer estas al rotor central.

A partir del objeto de esta investigación el desarrollo de formulaciones elastoméricas para la fabricación del diafragma de goma y protector de goma, se plantea como objetivo desarrollar un material elastomérico con las propiedades fisi-

co-químicas y mecánicas adecuadas para la fabricación del diafragma y el protector de goma a través de una tecnología factible desde el punto de vista técnico, económico, de seguridad y de seguridad ambiental.

MÉTODOS

Las diferentes formulaciones y ensayos fueron realizados a escala de laboratorio en la planta de calzado vulcanizado Tres Mártires de la provincia de Villa Clara. Según las recomendaciones establecidas en la NC 346 2004. ⁽¹⁾ Se debe lograr una mezcla elastomérica capaz de soportar ciclos repetitivos de flexión y torsión, además de tener buena resistencia a los aceites.

Matriz Polimérica

En las formulaciones los elementos constantes que se usaron fueron: caucho acrilonitrilo con 38 % de nitrilo, negro de humo HAF (relleno reforzante, hasta la proporción de 80 p.p.c.c para mantener las propiedades mecánicas), ácido esteárico (activador), cera parafina (antioxidante), azufre (agente vulcanizante), DOP (ftalato de dioctilo, plastificante, facilita el mezclado), MBT (2-mercaptobenzotiazol, acelerante), DPG (difenilguadina, acelerante). Como elemento a variar TMTD, durez resin y ZnO-Al cada uno de estos ingredientes juega una función en la formulación. TMTD, ultraacelerante

que permite junto con el MBT y DPG usar menor proporción de cada uno, logrando reducir los tiempos de vulcanización. Con durez resin, se logra aumentar dureza y mantener la flexibilidad, nunca sobrepasando las 10 p.p.c.c. El ZnO-Al, posibilita usar menos acelerantes y así dura más el material almacenado, brindando más seguridad, además ayuda activar junto con el ácido esteárico y a mejorar las curas de los compuestos. (tabla 1y tabla 2)

Preparación de la mezcla

Se prepararon 10 formulaciones siguiendo el orden de la tabla 1, empleando un mezclador de cilindro, enrollando el caucho en el cilindro delantero, controlando la temperatura en el centro de la superficie de cada cilindro en el rango de 70 °C a 80 °C la cual se mide con un pirómetro.

Los ingredientes de la mezcla son adicionados según recomendación la norma ⁽¹⁾ y Naunton ⁽²⁾ con un orden y a lo largo de la longitud del rodillo. Una vez lograda la mezcla, se enfrió a temperatura ambiente sobre una superficie limpia, seca y metálica. Para su conservación luego se envuelve en una hoja de aluminio.

RESULTADOS

Se utilizó un diseño de mezcla del tipo simplex-centroid cúbico especial. De los análisis de varios trabajos (3-8) se toma como propiedades a evaluar: peso específico (ρ), Shore A (Sh A), resistencia a la tracción (σ), módulo de elasticidad (E), Coeficiente de Poisson (μ), resistencia al desgarro (RD), resistencia al desgaste volumétrico relativo (Wvr), resistencia al envejecimiento al aire (Ket), y la cinética de vulcanizado. Ver tabla 3.

Tabla1. Formulación de referencia propuesta

Formulación	Partes (p.p.c.c)	Masa (g)
Caucho acrilonitrilo	100,0	600,0
Negro de humo	80,0	480,0
Acido esteárico	5,0	30,0
Cera parafina	0,5	3,0
Azufre	3,0	18,0
DOP	14,0	84,0
MBT	2,0	12,0
DPG	1,0	6,0
Óxido Zn - Al	–	–
Durez resin	–	–
TMTD	–	–
Total	205,5	1233

Tabla 2. Matriz de los experimentos

N	TMTD	Óxido de Zn-Al	Durez resin
1.1	1	0	0
1.2	0	1	0
1.3	0	0	1
1.4	0,5	0,5	0
1.5	0,5	0	0,5
1.6	0	0,5	0,5
1.7	0,333333	0,333333	0,333333
1.8	0,166667	0,166667	0,666667
1.9	0,666667	0,166667	0,166667
1.10	0,166667	0,666667	0,166667

Tabla 3. Resumen de los resultados experimentales ⁽⁹⁾

Propiedades de las mezclas								
	Sh (A)	σ_t (MPa)	w_{vr}	γ (g/cm ³)	K_{et}	RD N/mm	$E_{20\%}$ (MPa)	$\mu_{20\%}$
1.1	66	8,02	2,13	1,21	0,92	32,36	2,73	0,51
1.2	77	17,48	2,38	1,25	0,94	22,52	5,95	0,44
1.3	75	10,73	3,16	1,21	0,89	32,69	3,70	0,43
1.4	76	11,48	1,78	1,23	0,88	2,61	12,8	0,50
1.5	65	14,16	1,06	1,21	0,74	15,14	5,65	0,44
1.6	73	17,74	1,53	1,23	0,94	19,80	0,34	0,55
1.7	78	14,25	1,47	1,23	0,88	2,32	12,52	0,52
1.8	76	9,71	1,24	1,22	0,89	3,04	1,74	0,35
1.9	78	13,36	5,06	1,22	0,85	7,07	5,91	0,54
1.10	76	11,90	5,30	1,24	0,86	2,99	8,46	0,49

Se estudió la cinética de curado según la norma cubana ⁽¹⁰⁾ para la formulación 1.2. A partir de la curva de reómetro obtenida a 160 °C se determinaron los parámetros característicos figura 1A), (ML) par mínimo, (MH) par máximo, (ΔM) variación del par y t 100 %.

En la tabla 4 pueden verse los datos característicos del ensayo para 160 °C en un lapso de una hora.

Con esta curva, se interpola al modelo para curva isotérmica de Kamal y Sourour, en el cual el estado de cura (θ) se expresa como:

$$\theta = \frac{\{k(t-t_0)\}^n}{1 + \{k(t-t_0)\}^n} \quad (1.1)$$

donde k es la velocidad de la reacción, n es el orden de la ecuación cinética, t_0 es el tiempo de inducción y t es el tiempo. A partir de la curva de reómetro el avance de la cura se puede expresar como la ecuación (1.2).

$$\theta = \frac{M_t - M_L}{M_H - M_L} \quad (1.2)$$

En la figura 1B) se puede apreciar la curva experimental normalizada y ajustada al modelo. Los resultados de la interpolación se aprecian en la tabla 4 después de linealizar al modelo de Kamal y Sourour.

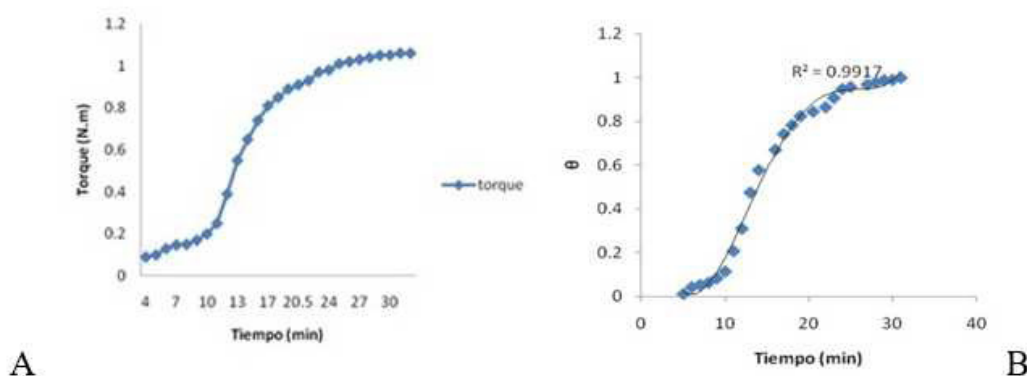


Fig. 1. A) Curvas de reometría a 160 °C. B) Curva normalizada.

Tabla 4. Resultados del ensayo de reometría y la interpolación al modelo

160 °C	M_L (N.m)	M_H (N.m)	ΔM (N.m)	$T_{100\%}$ (min)	Estabilización	K (min) ⁻¹	n	R^2
	0,09	1,06	0,97	31	Equilibrio	0,0265±0,01	2	0,983

Se obtuvo que el modelo propuesto por Kamal-Sourour y utilizado por los autores citados anteriormente es el adecuado para describir la evolución del proceso de curado de estos materiales. En la figura 1B) se puede apreciar un periodo de inducción relativamente corto, luego un aumento en la componente elástica del par de fuerza M' , debido a que se van creando los enlaces covalentes entre las cadenas poliméricas. La pendiente de la curva en esta región indica la velocidad de vulcanización, presentando mayor velocidad de vulcanización cuanto mayor sea la pendiente. Luego el material se hace cada vez más elástico hasta alcanzar un buen comportamiento en la estabilización (se mantiene el par de fuerza constante), esto quiere decir, que se conservan sus propiedades con la temperatura, lo que revelaría la conservación de sus propiedades en la práctica. Además, se demostró que el proceso de entrecruzamiento no presenta reversión (degradación del elastómero), de esta manera se puede comprobar la estabilidad térmica del sistema, por lo tanto, no hay rotura del enlace o reacciones secundarias a la hora de crear la red entrecruzada entre las cadenas adyacentes del polímero en el compuesto.

Los autores comparten el criterio reportado por Mansilla⁽⁷⁾ de que el par mínimo es un indicador de la viscosidad de la muestra obteniéndose los mayores valores en aquellas mezclas obtenidas de forma mecánica debido a la cantidad de nudos topológicos, los cuales actúan como puentes físicos al quedar atrapados entre *crosslinks*, evitando el desplazamiento relativo entre las cadenas. Finalmente, al disminuir la cantidad de nudos topológicos la viscosidad es menor lo que implica un menor valor del par mínimo.

Conclusiones

La aplicación del caucho Acrilonitrilos, con los aditivos seleccionados para las formulaciones proporcionan buenas propiedades físico-mecánicas. El estudio de varias propiedades permite ampliar el campo de aplicación para una mezcla desarrollada ya que hay piezas que requieren de un equilibrio entre varias propiedades, aunque existen casos que puntualizan en una sola propiedad.

El diseño de mezcla del tipo simplex-centroid cúbico especial, permitió caracterizar la influencia del TMTD, el óxido de zinc-aluminio y el durez resin, en las propiedades evaluadas. Los estudios de las formulaciones muestran la factibilidad de la utilización del óxido de zinc-aluminio al influir éstos de forma positiva sobre las propiedades de las mezclas de goma, con la diferencia de que en la propiedad desgarré esto no se cumple, obteniéndose los peores resultados cuando se utiliza.

Se corroboró la dependencia entre la dureza, resistencia a la tracción y módulo de elasticidad reportada en la literatura. Las variables independientes estudiadas presentan una

marcada influencia sobre las propiedades físico-químicas y mecánicas de las formulaciones variando sus proporciones según su aplicación.

El modelo propuesto por Kamal-Sourour es adecuado para describir la evolución del proceso de curado. La curva reométrica evidenció una excelente estabilización en el tiempo, lo que trae como consecuencia una buena conservación de las propiedades en la práctica.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo del Laboratorio de tribología de la Universidad Central Marta Abreu de Las Villas, y al Laboratorio de la Fábrica de Calzado Vulcanizado Tres mártires por la donación de los materiales empleados en el trabajo y por permitir desarrollar las diferentes formulaciones y ensayos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NC 346:2004: Mezclas de ensayo a Base caucho -preparación, mezclado y vulcanización-Equipos y procedimientos.
2. Naunton, W. J. S. Ciencia y tecnología del caucho. 1967. Disponible en: <https://www.todocoleccion.net>
3. Carbonell R, Álvares G. Tacón de torque para uso ortopédico: desarrollo del material elastomérico para su fabricación y diseño. Tesis de Doctorado. UCLV. Santa Clara. [Internet] 2009. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/267024907_Tacon_de_Torque_para_uso_Ortopedico_Propuesta_de_un_Nuevo_Diseno
4. Carbonell R, Álvares GE. Tacón de torque. Análisis tensional y de formacional utilizando el Método de Elementos Finitos. Ingeniería Mecánica. 2007;(279):83. Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=225117646011>
5. Carbonell R, Álvares GE. Influencia de los aditivos sobre las propiedades mecánicas de los elastómeros. Tecnología Química. 2008;XXVIII(2):26-34. Disponible en: <https://www.redalyc.org/pdf/4455/445543756004.pdf>
6. Fernández OP. Nuevo material elastomérico para la cubierta de los rodillos de presión de las maquinas hiladoras. Tesis de Doctorado. UCLV. Santa Clara. 2003.
7. Mansilla MA. Influencia de la microestructura en las propiedades mecánicas y térmicas de mezclas de caucho natural y caucho estireno butadieno. Tesis doctoral. Universidad de Buenos Aires; 2012. Disponible en: https://bibliotecadigital.exactas.uba.ar/download/tesis/tesis_n5117_Mansilla.pdf
8. Yepes WU. Efecto del sistema de vulcanización en la cinética de reacción y en las propiedades físico-químico de un caucho colombiano. Universidad EAFIT; 2014. Disponible en: <https://core.ac.uk/download/pdf/47242046.pdf>
9. Cruz BR, Guerra BF, Álvarez EA. Preparación y caracterización de las propiedades mecánicas de nuevos elastómeros. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. 2010;81-82p. ISSN 0255-6952, Disponible en: www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html
10. NC-ISO 3417:2002: Elastómero, vulcanizado o termoplástico. Determinación de las características de vulcanización con el Reómetro.

Recibido: 29/09/2021
Aprobado: 16/12/2021

Conflicto de intereses

No existe conflictos de intereses por parte de los autores.

Contribución de los autores

Conceptualización: Blanca Rosa Cruz Cal, Belkis F. Guerra Valdés, Ricardo Alfonso Blanco

Curación de datos: Blanca Rosa Cruz Cal, Belkis F. Guerra Valdés, Ricardo Alfonso Blanco, Eusebio Vladimir Ibarra Hernández, Marlene Dupin Fonseca

Análisis formal: Blanca Rosa Cruz Cal, Belkis F. Guerra Valdés, Ricardo Alfonso Blanco, Eusebio Vladimir Ibarra Hernández, Marlene Dupin Fonseca

Investigación: Blanca Rosa Cruz Cal, Belkis F. Guerra Valdés, Ricardo Alfonso Blanco

Metodología: Blanca Rosa Cruz Cal, Belkis F. Guerra Valdés, Ricardo Alfonso Blanco

Administración del proyecto: Blanca Rosa Cruz Cal, Belkis F. Guerra Valdés, Ricardo Alfonso Blanco

Recursos: Blanca Rosa Cruz Cal, Belkis F. Guerra Valdés, Ricardo Alfonso Blanco, Eusebio Vladimir Ibarra Hernández, Marlene Dupin Fonseca

Software: Blanca Rosa Cruz Cal, Belkis F. Guerra Valdés, Ricardo Alfonso Blanco

Supervisión: Blanca Rosa Cruz Cal, Belkis F. Guerra Valdés, Ricardo Alfonso Blanco, Eusebio Vladimir Ibarra Hernández, Marlene Dupin Fonseca

Validación: Blanca Rosa Cruz Cal, Belkis F. Guerra Valdés, Ricardo Alfonso Blanco, Eusebio Vladimir Ibarra Hernández, Marlene Dupin Fonseca

Visualización: Blanca Rosa Cruz Cal, Belkis F. Guerra Valdés, Ricardo Alfonso Blanco, Eusebio Vladimir Ibarra Hernández, Marlene Dupin Fonseca

Redacción-borrador original: Blanca Rosa Cruz Cal

Redacción-revisión y edición: Blanca Rosa Cruz Cal, Belkis F. Guerra Valdés, Ricardo Alfonso Blanco, Eusebio Vladimir Ibarra Hernández, Marlene Dupin Fonseca

Financiación

Los recursos utilizados se adquirieron de una donación del laboratorio de la fábrica de calzado vulcanizado Tres Mártires y del laboratorio de Tribología de la Universidad Central Marta Abreu de las Villas

Cómo citar este artículo

Cruz Cal BR, Guerra Valdés BF, Alfonso Blanco R, Ibarra Hernández, *et al.* Desarrollo de materiales elastoméricos para la fabricación de piezas de helicópteros. An Acad Cienc Cuba [internet] 2022 [citado en día, mes y año];12(2):e1146. Disponible en: <http://www.revistaccuba.cu/index.php/revacc/article/view/1146>

