

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica. Carrera de Ingeniería Mecánica. Trabajo de Integración curricular.

Tema: Diseño y caracterización de materiales compuestos en base de caucho natural vulcanizado y nanofillers.

Estudiante: Juan Guevara.

Tutor: Ing. Xavier Sánchez S. PhD.

Oponentes: Ing. Omar Barrionuevo, Ing. Wilson Navas.

Fecha: Miércoles 13 de marzo de 2024, 15:00.

Índice de contenidos:

- Resumen.
- Objetivos .
- Metodología.
- Caucho natural.
- Nanofillers utilizados.
- Proceso de vulcanizado.
- Subdivisión de la producción en fases.
- Proceso de mezclado.
- Proceso de vulcanizado.



Índice de contenidos:

- Producción.
- Ensayos de tracción y dureza.
- Ensayos de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).
- Análisis de resultados
- Desglose de costos.
- Conclusiones.
- Bibliografía.
- Agradecimiento y sección de preguntas por parte de los oponentes.

Resumen.

El trabajo inició con una investigación acerca de caucho vulcanizado y nanopartículas.

Se realizó el diseño (selección de materiales y formulación) y producción de materiales compuestos, con matriz de caucho vulcanizado y tres *nanofillers* distintos; nanofibras kevlar, nanofibras de carbono y nanopartículas de dióxido de titanio.

Con los materiales producidos, se realizó ensayos de tracción, dureza y espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para realizar la caracterización de propiedades mecánicas e identificar los grupos funcionales de los compuestos.

Objetivos.

- Caracterización de las propiedades mecánicas de los nano compuestos vulcanizados, para la comparación entre sí, en función de la composición de cada uno.
- Selección de los materiales de relleno para la matriz de caucho Natural.
- Diseño, desarrollo y producción de varios nanocompuestos en base de caucho natural con diferente proporción del material de relleno.
- Obtención de propiedades mecánicas de nanocompuestos de distinto material de relleno.
- Comparación entre composición y propiedades mecánicas de nano compuestos de distinto material de relleno





Caucho natural.

- Proviene del árbol Hevea Brasiliensis.
- Típico del Amazonas pero se piensa que proviene del archipiélago Malayo.
- Típicamente cultivado entre los 0 y 1200 msnm y en regiones cercanas a la línea ecuatorial.
- Densidad de alrededor de 0.9 g/cm3.



Nanofillers utilizados -Nanofibras de kevlar.

- Son fibras poliméricas aromáticas (Aramidas).
- Desarrolladas por DuPont en la década de 1960.
- Producidas mediante electrospinning.
- Densidad de alrededor de 1.5 g/cm3.



Nanofillers utilizados -Nanofibras de carbono.

- Es un tipo de material sintético en base de carbono nanoestructurado.
- Producidas principalmente por arco eléctrico, abrasión laser o deposición química en fase de vapor.
- Empleado desde la década de 1990.
- Densidad de alrededor de 1.7 g/cm3.



Nanofillers utilizados -Nanopartículas de dióxido de titanio.

- Son un nanomaterial sintético, producido principalmente por precipitación e hidrolisis.
- Gano mucha relevancia en la década de 1990.
- Densidad de alrededor de 4.2 g/cm3.



Proceso de vulcanizado.

- Descubierto por Charles Goodyear en 1839.
- Nombrado en honor al dios romano del fuego Vulcano.
- Consiste en la creación de entrelazamientos en una matriz polimérica mediante adición de azufre y temperatura.

Unvulcanized Rubber Molecules Crosslinks Vulcanized Network Nota. Tomado de (Mark et al., 2013). 11

Subdivisión de la producción en fases.

Fase uno.

- Material con la composición 1A de la normativa ASTM D3184, sección 4.
- Alta repetibilidad del proceso.
- Material con composición homogénea.

Fase dos.

Etapa 1. Material base con la composición *Bridge Bearing Pad* del libro *The Rubber Formulary*, de Hewitt N. y Ciullo P.

Etapa 2. Estudio de la formulación original.

Etapa 3. Desarrollo de una nueva formulación.

Fase tres.

 Ingreso de nanofillers a la composición final de la fase dos, etapa tres en diferente proporción.

Subdivisión de la producción en fases -Composición.

Fase uno.

Material	PHR
Caucho natural	100.00
Oxido de zinc	5.00
Azufre	2.25
Acido esteárico	2.00
Carbon black	35.00
тмтр	0.35
МВТ	0.35
Total:	144.95

Fase dos, etapa uno.

Material	PHR
Caucho natural	100.00
Óxido de zinc	3.00
Acido esteárico	2.00
Antioxidante amina	3.00
Cera parafínica	2.00
Carbon black	50.00
Aceite aromático	10.00
Azufre	0.50
тмтр	0.95
МВТ	0.95
Total:	172.40





Fase dos, etapa dos.

Material	PHR
Caucho natural	100.00
Óxido de zinc	3.00
Acido esteárico	2.00
Antioxidante amina	3.00
Cera parafínica	2.00
Carbon black	50.00
Aceite aromático	10.00
Azufre	0.50
тмтр	0.95
МВТ	0.95
Total:	172.40

- A. Oxido de zinc -5 y 1 phr.
- Acido esteárico 5 y 0,5 phr.
- c. Antioxidante amina 5 y 1 phr.
- D. Azufre 2 y 0,15 phr.
- E. TMTD y MBT 2,5 y 0,25 phr.

Factores / Experim.	А	В	С	D	E
1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	2	2
3	1	2	2	1	1
4	1	2	2	2	2
5	2	1	2	1	2
6	2	1	2	2	1
7	2	2	1	1	2
8	2	2	1	2	1
	/				

Subdivisión de la producción en fases -Composición.

Fase dos, etapa tres.

Material	PHR	
Caucho natural	100.00	
Óxido de zinc	3.00	
Acido esteárico	2.00	
Antioxidante amina	3.00	
Cera parafínica	2.00	
Carbon black	50.00	
Aceite aromático	10.00	
Azufre	0.50	
тмтр	0.95	
MBT	0.95	
Total:	172.40	

- A. Ácido esteárico 2, 5 y 7 phr.
- B. Antioxidante amina 3, 6 y 8 phr.

Factores / Experim.	А	В	V
1	1	1	
2	1	2	
3	1	3	
4	2	1	
5	2	2	
6	2	3	
7	3	1	
8	3	2	
9	3	3	
	15		

Subdivisión de la producción en fases -Composición.

-
PHR
100.00
3.00
5.00
3.00
2.00
50.00
10.00
0,25 / 0,5 / 1,0
0.50
0.95
0.95
172.40

Fase tres





Proceso de mezclado Fase uno.



Proceso de mezclado Fase dos.



Proceso de mezclado Fase tres.



Proceso de vulcanizado.











Presión (psi): 1950 ± 50



Producción.



- L. Gafas de seguridad.
 2. Mascara facial y filtros de respiración.
- 3. Mandil.
- 4. Guantes de látex.

Producción.



Izquierda: Prensa termodinámica.

Superior derecha: Mezcladora Banbury de alimentación horizontal.

Inferior derecha: Sistema de control.

Producción.



Ensayos de tracción y dureza - Fase uno.



Muestra	Dureza [shore D]	
F1.1	12	
F1.2	12	
F1.3	14	
F1.4	13	
F1.5	14	
	24	X

Ensayos de tracción y dureza - Fase dos. Etapa uno.



Muestra	Dureza [shore D]	
F2.1	14	
F2.2	16	
F2.3	16	
	25	



Ensayos de tracción y dureza - Fase dos.



Muestra	Dureza [shore D]	
F2.2.A1	-	
F2.2.A2	-	1
F2.2.B1	19	
F2.2.B2	-	
F2.2.C1	18	
F2.2.C2	-	
F2.2.D1	-	
F2.2.D2	-	
F2.2.E1	-	
F2.2.E2	-	
	26	





Ensayos de tracción y dureza - Fase dos. Etapa tres.



	Muestra	Dureza [shore D]	
	F2.3.A	-	
	F2.3.B	-	
	F2.3.C	-	
	F2.3.D	-	
	F2.3.E	-	
	F2.3.F	-	
	F2.3.G	20	
	F2.3.H	-	
	F2.3.I	-	
2		27	



Ensayos de tracción y dureza - Fase tres.

- -F3.1.A -F3.1.B -F3.1.C -F3.2.A -F3.2.B -F3.2.C -F3.3.A -F3.3.B -F3.3.C
- Nanofibras de kevlar Nanofibras de carbono Nanopartículas de TiO2



Muestra	Dureza [shore D]	
F3.1.A	19	
F3.1.B	19	
F3.1.C	20	
F3.2.A	17	
F3.2.B	19	
F3.2.C	20	
F3.3.A	16	
F3.3.B	19	
F3.3.C	18	
	28	



Análisis de resultados - Esfuerzo a rotura, deformación unitaria y dureza. Fase uno.

Alucation	Esfuerzo a rotura	Def. Unitaria	Dureza
Muestra	[MPa]	[-]	[shore D]
F1.1	5,78	3,14	12
F1.2	6,12	2,90	12
F1.3	7,82	3,62	14
F1.4	7,87	3,65	13
F1.5	7,79	3,69	14

Las primeras muestras, F1.1 y F1.2 muestran una diferencia importante entre sí y con el resto en los ensayos realizados.

Las muestras F1.3, F1.4 y F1.5 muestran esfuerzos a rotura, deformaciones unitarias y durezas semejantes.



Subdivisión de la producción en fases.

Fase uno.

Material con la composición 1A de la normativa ASTM D3184, sección 4.

Alta repetibilidad del proceso.

Material con composición homogénea.

Fase dos.

Etapa 1. Material base con la composición *Bridge Bearing Pad* del libro *The Rubber Formulary*, de Hewitt N. y Ciullo P.

Etapa 2. Estudio de la formulación original.

Etapa 3. Desarrollo de una nueva formulación.

Fase tres.

 Ingreso de nanofillers a la composición final de la fase dos, etapa tres en diferente proporción.

Análisis de resultados - Esfuerzo a rotura, deformación unitaria y dureza. Fase dos, etapa uno.

Auestro	Esfuerzo a rotura	Def. Unitaria	Dureza
Muestra	[MPa]	[-]	[shore D]
F2.1	9,44	3,35	14
F2.2	10,14	3,40	16
F2.3	9,55	3,35	16

Las tres muestras desarrolladas presentan esfuerzos a rotura, deformaciones unitarias y durezas similares entre sí, con la formulación *Bridge Bearing Pad* del libro *The Rubber Formulary*, de Hewitt N. y Ciullo P y sus resultados son mejores que los obtenidos en la fase uno.



Análisis de resultados - Esfuerzo a rotura, deformación unitaria y dureza. Fase dos, etapa dos.

Musster	Esfuerzo a rotura	Def. Unitaria	Dureza
Muestra	[MPa]	[-]	[shore D]
F2.2.A1	9,68	3,80	-
F2.2.A2	9,10	3,42	-
F2.2.B1	11,19	3,38	19
F2.2.B2	9,65	3,42	-
F2.2.C1	9,88	3,42	18
F2.2.C2	8,36	3,14	-
F2.2.D1	6,53	5,21	-
F2.2.D2	7,06	4,28	-
F2.2.E1	6,54	5,21	-
F2.2.E2	5,75	5.28	-

Solo los compuestos F2.2.B1 y F2.2.C1 muestran mejoría de propiedades frente al resto de compuestos.



Análisis de resultados - Esfuerzo a rotura, deformación unitaria y dureza. Fase dos, etapa tres.

Augetra	Esfuerzo a rotura	Def. Unitaria	Dureza
MUESLIA	[MPa]	[-]	[shore D]
F2.3.A	9,27	2,68	-
F2.3.B	9,17	3,18	-
F2.3.C	8,51	3,31	-
F2.3.D	11,16	3,35	-
F2.3.E	10,03	3,50	-
F2.3.F	9,99	3,31	-
F2.3.G	11,35	3,43	20
F2.3.H	11,21	3,50	-
F2.3.I	10,61	3,50	-

Solo los compuestos F2.3.D, F2.3.G y F2.3.H muestran mejoría de propiedades frente al resto de compuestos, pero el que mejor esfuerzo a rotura proporciona es el F2.3.G.



Subdivisión de la producción en fases.

Fase uno.

- Material con la composición 1A de la normativa ASTM D3184, sección 4.
- Alta repetibilidad del proceso.
- Material con composición homogénea.

Fase dos.

- Etapa 1. Material base con la composición *Bridge Bearing Pad* del libro *The Rubber Formulary*, de Hewitt N. y Ciullo P.
- Etapa 2. Estudio de la formulación original.
- Etapa 3. Desarrollo de una nueva formulación.

Fase tres.

Ingreso de nanofillers a la composición final de la fase dos, etapa tres en diferente proporción.



Análisis de resultados - Esfuerzo a rotura, deformación unitaria y dureza. Fase tres.

Muostra	Esfuerzo a rotura	Def. Unitaria	Dureza
Muestia	[MPa]	[-]	[shore D]
F3.1.A	9,60	3,58	19
F3.1.B	8,38	3,58	19
F3.1.C	8,37	3,25	20
F3.2.A	10,19	3,83	17
F3.2.B	10,19	3,58	19
F3.2.C	9,01	3,75	20
F3.3.A	12,18	5,40	16
F3.3.B	11,59	5,72	19
F3.3.C	11,56	3,74	18

Los compuestos con mejor esfuerzo a rotura son el F3.1.A, F3.2.A y el F3.3.A.



Subdivisión de la producción en fases.

Fase uno.

- Material con la composición 1A de la normativa ASTM D3184, sección 4.
- Alta repetibilidad del proceso.
- Material con composición homogénea.

Fase dos.

Etapa 1. Material base con la composición *Bridge Bearing Pad* del libro *The Rubber Formulary*, de Hewitt N. y Ciullo P.

Etapa 2. Estudio de la formulación original.

Etapa 3. Desarrollo de una nueva formulación.

Fase tres.

Ingreso de *nanofillers* a la composición final de la fase dos, etapa tres en diferente proporción.

Análisis de resultados - Explicación del comportamiento mecánico observado. Nanofibras de kevlar.

	Fase dos	Nanof	ibras de	kevlar		Fase dos	Nanofi	ibras de l	kevlar
Comportamiento mecánico	Etapa tres	0,28%	0,56%	1,12%	Comportamiento mecánico	Etapa tres	0,28%	0,56%	1,12%
Esfuerzo a rotura [MPa]	11,36	9,61	8,38	8,37	Deformación unitaria [-]	3,44	3,58	3,58	3,25
Porcentaje [%]	100,00	84,58	73,78	73,68	Porcentaje [%]	100,00	104,24	104,24	94,55

- A mayor proporción de nanofiller, decae en gran manera el esfuerzo a rotura.
- La deformación unitaria cambia, pero no de forma sustancial.

Análisis de resultados - Explicación del comportamiento mecánico observado. Nanofibras de carbono.

								100 C	
	Fase dos	Nanofil	oras de c	arbono		Fase dos	Nanofil	oras de c	arbono
Comportamiento mecánico	Etapa tres	0,28%	0,56%	1,12%	Comportamiento mecánico	Etapa tres	0,28%	0,56%	1,12%
Esfuerzo a rotura [MPa]	11,36	10,20	10,20	9,01	Deformación unitaria [-]	3,44	3,83	3,58	3,75
Porcentaje [%]	100,00	89,75	89,75	79,35	Porcentaje [%]	100,00	111,52	104,24	109,09

- A mayor proporción de *nanofiller,* más decae el esfuerzo a rotura.
- Se observa un cambio interesante en la deformación unitaria, un aumento general con la adición de nanofiller.

Análisis de resultados - Explicación del comportamiento mecánico observado. Nanopartículas de dióxido de titanio.



- Con la adición de nanofiller se observa un aumento general del esfuerzo a rotura.
- Se observa un aumento muy importante en la deformación unitaria.

Análisis de resultados - Explicación del comportamiento mecánico observado.

Fase	Ftana	Compuesto	Dureza	Diferencia con el
Tuse	Compuesto		[shore D]	
Uno	-	F1	14	-
	Uno	F2.1	15	-
Doc	Doc	F2.2.B1	19	4
DOS	D02	F2.2.C1	18	3
	Tres	F2.3.G	20	1
		F3.1.A	19	-1
		F3.1.B	19	-1
		F3.1.C	20	0
		F3.2.A	17	-3
Tres	-	F3.2.B	19	-1
		F3.2.C	20	0
		F3.3.A	16	-4
		F3.3.B	18	-1
		F3.3.C	18	-2



Los compuestos en los que decae el esfuerzo a rotura mantienen la dureza, pero en los compuestos que aumenta, la dureza decae.





Número de onda [cm ⁻¹]	Grupo funcional		Forma del grupo funcional		
3350	Alquino		\equiv C—H stretch		
2950	Alcano		C—H stretch		
2910	Ácido carboxílico		O—H stretch		
2850	Aldehído		C—H stretch		
1600	Alqueno conjugado Compuesto aromático		C=C stretch		



Número de onda [cm ⁻¹]	Grupo funcional	Forma del grupo funcional
1510	Compuesto aromático	C=C stretch
1510	Compuesto con nitrilo	NO ₂ stretch
	Alcano	C—H bend
1460	Compuesto aromático	C=C stretch
1380	Alcano	C—H bend
	Compuesto con nitrilo	NO ₂ stretch



Número de onda [cm ⁻¹]	Grupo funcional	Forma del grupo funcional
	Alcohol	
1240	Ester	C O stratala
	Ácido carboxílico	C—O stretch
	Anhidrido	
	Alqueno	=C $-$ H bend
970	Compuesto aromático	C—H bend
720	Alqueno	=C-H bend
	Compuesto aromático	C—H bend



Desglose de costos.

Ítem.	Costo [\$]
Materiales	\$35,00
Equipo de seguridad	\$47,00
Energético	\$10,18
Mano de obra	\$611,13
Total:	\$703,3



Conclusiones.

- Se realizó el diseño, desarrollo y producción de compuestos en base de caucho natural vulcanizado con tres nanofillers distintos, nanofibras de carbono, nanofibras de kevlar y nanopartículas de dióxido de titanio.
- Las nanofibras de kevlar y de carbono muestran una tendencia general de decaimiento del esfuerzo a la rotura conforme mayor es la adición del nanofiller a la mezcla.
- Las nanopartículas de dióxido de titanio muestran una mejoría en el esfuerzo a la rotura y además, una mejoría sustancial en la deformación unitaria mostrada.
- La dureza de los nanocompuestos con nanofibras de kevlar o de carbono se mantiene como la del compuesto base, sin sufrir una modificación importante.



Conclusiones.

- La dureza de los nanocompuestos con nanopartículas de dióxido de titanio decae conforme la adición de nanofiller aumenta, mostrando una mejora en la ductilidad como se puede observar en el aumento de la deformación unitaria.
- Se realizó el diseño, desarrollo y producción de un total de 36 distintos materiales compuestos en base de caucho natural vulcanizado, además de 24 materiales distintos para la realización de pruebas, definición de proceso y parámetros del mismo.
- Los proceso de mezclado y vulcanizado muestran una alta repetibilidad, logrando la obtención de materiales con comportamiento homogéneo.



Conclusiones.

El ensayo "FTIR" muestra la transmitancia y la longitud de onda mostrada por los grupos funcionales hallados en el compuesto; Los 3 compuestos analizados mostraron un comportamiento similar en el ensayo, lo que indica que los nanofillers ocupados pudieron unirse a los grupos funcionales existentes y generar un cambio de propiedades, mas no desarrollar nuevos grupos funcionales, debido a la similitud que muestran los resultados de los ensayos.



Bibliografía

Agrawal, R. (2016). Encyclopedia of Nanotechnology. Laser Beam Machining. https://doi.org/10.1007/978-94-007-6178-0

Askeland, D. R. (1994). The Science and Engineering of Materials. European Journal of Engineering Education, 19(3), 380. https://doi.org/10.1080/03043799408928327

Askeland, D. R., & Wright, W. J. (2016a). Ciencia e ingeniería de materiales 7a edición. http://latinoamerica.cengage.com

Askeland, D. R., & Wright, W. J. (2016b). Ciencia e ingeniería de materiales 7a edición. http://latinoamerica.cengage.com

ASTM D 412-16 Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers-Tension (2002).

ASTM D 638-00 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics (2000). www.astm.org

ASTM D 3184 Standard Test Methods for Rubber-Evaluation of NR (Natural Rubber) (1989). www.astm.org

ASTM D1415-88 (99) Standard Test Method for Rubber Property-International Hardness (1988).

Callister, W., & Rethwisch, D. (2018). Materials Science and Engineering. An Introduction. (10th ed.). Wiley.



Bibliografía

Ciullo, P. A., & Hewitt, N. (1999). THE RUBBER FORMULARY.

Engineering Mechanics - Dynamics 13th edition RC Hibbeler.pdf. (n.d.).

Johns, J., Nakason, C., Thitithammawong, A., & Klinpituksa, P. (2012). Method tovulcanize natural rubber frommedium ammonia latex by using glutaraldehyde. Rubber Chemistry and Technology, 85(4), 565-575. https://doi.org/10.5254/rct.12.88920

Jung, J., & Sodano, H. A. (2020). Aramid Nanofiber Reinforced Rubber Compounds for the Application of Tire Tread with High Abrasion Resistance and Fuel Saving Efficiency. ACS Applied Polymer Materials, 2(11), 4874-4884. https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00797

51

Maurice Morton. (1999). Rubber Technology. In Rubber Technology. Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-017-2925-3

Mohring, J., Noring, C., & Schatz, P. (2010). Techniques in organic chemistry.

Bibliografía

Popov, V. N. (2004). Carbon nanotubes: Properties and application. In Materials Science and Engineering R: Reports (Vol. 43, Issue 3, pp. 61-102). Elsevier Ltd. https://doi.org/10.1016/j.mser.2003.10.001

Shackelford, J. F. (2015). Introduction to materials science for engineers (8th ed.).

Suk, J. W., Piner, R. D., An, J., & Ruoff, R. S. (2010). Mechanical properties of monolayer graphene oxide. ACS Nano, 4(11), 6557-6564. https://doi.org/10.1021/nn101781v

Zhang, H., & Banfield, J. F. (2014). Structural characteristics and mechanical and thermodynamic properties of nanocrystalline TiO2. In Chemical Reviews (Vol. 114, Issue 19, pp. 9613-9644). American Chemical Society. https://doi.org/10.1021/cr500072j

Karabork, F., Pehlivan, E., & Akdemir, A. (2014). Characterization of styrene butadiene rubber and microwave devulcanized ground tire rubber composites. Journal of Polymer Engineering, 34(6), 543-554. https://doi.org/10.1515/polyeng-2013-0330

Mark, J., Erman, B., & Roland, M. (2013). The Science and Technology of Rubber (4th ed.).



Gracias por la atención prestada!

Sección de preguntas por parte de los oponentes.

