



Universidad de Concepción
Dirección de Postgrado
Facultad de Ingeniería - Programa de Magíster en Ciencias de la Ingeniería con mención en
Ingeniería Mecánica



**Efecto de la temperatura sobre las propiedades mecánicas y
estructurales de elastómeros comerciales: Estimación de la
degradación del polímero a largo plazo**

Tesis para optar al grado de
Magíster en Ciencias de la Ingeniería con mención en Ingeniería Mecánica

FABIAN EDUARDO DE JESÚS HERNÁNDEZ ÁVILA
CONCEPCIÓN - CHILE
2018

Profesor Guía: Dr. Ing. Paulo Flores Vega
Dr. Manuel Meléndrez Castro
Dpto. de Ingeniería Mecánica, Facultad de Ingeniería
Universidad de Concepción

*“Cuando la ciencia es esquiva
es porque estamos al borde
de un descubrimiento”*

M.F.M.



AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi familia por su educación y apoyo incondicional durante esta nueva etapa académica. A mi polola, a mis amigos, compañeros y personas especiales, por estar en todos aquellos momentos importantes. A los académicos del Departamento de Ingeniería Mecánica, en especial a Paulo, Carlos, Eduardo, Cristian y a Manuel de DIMAT, por sus consejos, la calidad de su enseñanza y su apoyo en esta investigación.

Por supuesto, agradezco a la empresa Schüssler S.A. por proveer los materiales necesarios para realizar esta investigación, al Laboratorio de Materiales Híbridos y Polímeros (LMHP) del Departamento de Ingeniería en Materiales y a la Unidad de Desarrollo Tecnológico (UDT) por facilitar sus instalaciones para efectuar los ensayos requeridos.

Por último, agradecimientos a CONICYT - PFCHA/Magíster Nacional/2017 - folio 22170263, beca que me ayudó a llevar a cabo la presente investigación.



RESUMEN

Los elastómeros son materiales muy utilizados en la industria. Se ocupan para variadas aplicaciones de ingeniería, las que pueden ser: juntas, aisladores, recubrimiento para correas transportadoras, fuelles, mangueras, sellos, etc. Pueden fallar por diversas razones, siendo una de ellas el envejecimiento térmico, en el cual las propiedades mecánicas y microestructurales del material se ven afectadas de tal manera que el elastómero deje de poseer las características originales con las que fue fabricado. Estos cambios a nivel micro y macroestructural son cuantificables y se pueden correlacionar entre sí, lo que comprende la principal motivación para realizar esta investigación.

El objetivo general del estudio es estudiar el efecto de la temperatura sobre las propiedades mecánicas (parte macroscópica) y estructurales (parte microscópica) de tres elastómeros comerciales: Caucho natural, Neopreno y Acrilo Nitrilo, con el fin de correlacionar ambas partes. Los objetivos específicos son evaluar las propiedades mecánicas de resistencia al desgarro y a la tracción, alargamiento máximo y dureza de los tres materiales sometidos a envejecimiento térmico, analizar mediante espectroscopia FT-IR y Raman los efectos del envejecimiento sobre la estructura de los materiales, específicamente sobre el enlace C=C, encontrar relaciones entre las propiedades mecánicas y la intensidad de los *peaks* correspondientes a la excitación del C=C para cada material y determinar qué propiedad mecánica permite dar mayores indicios de la degradación del polímero.

Para ello se fabrican las probetas necesarias para el estudio, las cuales son sometidas a un envejecimiento térmico por periodos de 48, 96 y 168 h en un horno a 100°C según la norma ASTM D573. Luego se llevan a cabo los ensayos mecánicos para conocer el efecto del envejecimiento en los materiales. Luego, se realizan análisis mediante espectroscopia FT-IR y Raman para conocer los cambios estructurales que sufren las muestras. Finalmente, se comparan las propiedades mecánicas con la intensidad de los *peaks* correspondientes al doble enlace C=C y se correlacionan mediante ajustes lineales.

Los resultados mostraron que al someter el material a envejecimiento térmico por mayor tiempo, las propiedades mecánicas de alargamiento máximo, resistencia al desgarro y a la tracción disminuyeron, mientras la dureza aumentó. Los análisis de espectroscopia FT-IR y Raman indicaron que existe una disminución en la cantidad de doble enlaces presentes en el polímero, asociado al aumento del grado de entrecruzamientos, lo cual pudo identificarse en ambos espectros debido a la disminución de la intensidad de la señal correspondiente al C=C a medida que aumentaba el tiempo de envejecimiento, lo que provoca que el material se rigidice y pierda ductilidad.

Se determinó que la disminución del alargamiento máximo posee la mejor correlación con la disminución de la intensidad de los *peaks* correspondientes al C=C, lo que permite concluir que mediante esta propiedad es posible dar indicios de la degradación del polímero. A su vez, la dureza también mostró buena relación con los cambios en intensidad de los *peaks*, lo que la convierte en un buen punto de partida para dar indicios del nivel de degradación, ya que es una propiedad más fácil de medir. Por lo tanto, a partir de ambas propiedades se propone una relación que permite estimar el nivel de degradación del material.

TABLA DE CONTENIDO

Agradecimientos	iii
Resumen	iv
Tabla de contenido	v
Índice de figuras.....	vi
Lista de tablas.....	viii
Nomenclatura	ix
Capítulo 1	1
Introducción.....	1
1.1 Estado del arte.....	1
1.1.1 Envejecimiento térmico y propiedades mecánicas de elastómeros.....	1
1.1.2 Envejecimiento térmico y propiedades microestructurales.....	3
1.2 Motivación.....	6
1.3 Hipótesis de trabajos.....	6
1.4 Objetivos.....	6
Capítulo 2	7
Metodología.....	7
2.1 Materiales en estudio.....	7
2.2 Probetas para ensayos mecánicos.....	10
2.2.1 Fabricación.....	10
2.2.2 Envejecimiento.....	11
2.3 Medición de dureza y densidad.....	11
2.4 Ensayos mecánicos.....	12
2.4.1 Ensayos de desgarro.....	12
2.4.2 Ensayos de tracción.....	13
2.5 Análisis de espectroscopia.....	13
2.5.1 FT-IR.....	13
2.5.2 Raman.....	13
Capítulo 3	14
Resultados, discusión y análisis.....	14
3.1 Características del material.....	14
3.2 Resultados de ensayos mecánicos.....	15
3.2.1 Resistencia al desgarro.....	15
3.2.2 Ensayo de tracción.....	16
3.3 Resultados de espectroscopia.....	20
3.3.1 FT-IR.....	20
3.3.2 Raman.....	23
3.4 Correlaciones entre mediciones FT-IR y propiedades mecánicas.....	24
Capítulo 4	29
Conclusiones y perspectivas.....	29
4.1 Conclusiones.....	29
4.2 Perspectivas.....	30
Referencias	31
Anexos	34

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Resistencia al desgarro versus % de ENR 25 para la mezcla ENR 25/SMR L (a) y versus % de ENR 50 para la mezcla ENR 50/SMR L (b), estudiada antes y después del envejecimiento a 100°C por 48 h. Fuente: [Ismail y Poh, 2000].....	2
Figura 2.	Alargamiento a la fractura del EPDM en función del tiempo de exposición a altas temperaturas. Fuente: [Hassine <i>et al.</i> , 2014].....	2
Figura 3.	Variación de las constantes C_1 (a) y C_2 (b) del CR vs tiempo de envejecimiento para varias temperaturas de envejecimiento. Fuente: [Ha-Anh y Vu-Khanh, 2005].....	3
Figura 4.	Pérdida del contenido de doble enlaces para CR con y sin vulcanizar durante envejecimiento termo-oxidativo a 100°C mostrando el incremento en estabilidad del material curado. Fuente: [Le Gac <i>et al.</i> , 2016].....	4
Figura 5.	Propiedades mecánicas del compuesto ternario NR/BR/SBR reforzado con CB antes y después del envejecimiento (100°C por 72 h y 168 h): Resistencia a la tracción (a), alargamiento a la fractura (b) y dureza (c). Fuente: [Jovanović <i>et al.</i> , 2016].....	4
Figura 6.	Espectro Raman del EPDM antes y después del envejecimiento por 90 días. Fuente: [Zhao <i>et al.</i> , 2009].....	5
Figura 7.	Esquema del mecanismo de entrecruzamiento entre cadenas elastoméricas y azufre. Fuente: Elaboración propia.....	8
Figura 8.	Estructura química del NR (a), CR (b) y NBR (c). Fuente: Elaboración propia.....	9
Figura 9.	Los efectos de la vulcanización. Fuente: [Coran, 1978].....	9
Figura 10.	Probeta de desgarro: Geometría (a), troquel para su obtención (b) y probeta final (c). Probeta de tracción: Geometría (d), troquel para su obtención (e) y probeta final (f). Fuente: Elaboración propia.....	10
Figura 11.	Dureza en función del tiempo de envejecimiento a 100°C. Fuente: Elaboración propia.	15
Figura 12.	Resistencia al desgarro en función del tiempo de envejecimiento a 100°C..... Fuente: Elaboración propia.....	16
Figura 13.	Resistencia a la tracción en función del tiempo de envejecimiento a 100°C..... Fuente: Elaboración propia.....	16
Figura 14.	Relación entre resistencia a la tracción y densidad de entrecruzamiento. Fuente: [Liu <i>et al.</i> , 2016].....	17

Figura 15. Alargamiento máximo en función del tiempo de envejecimiento a 100°C.....	
Fuente: Elaboración propia.....	18
Figura 16. Resultados FT-IR: Comparación de espectros FT-IR en el rango 1000-1900 cm^{-1} para el NR (a), detalle del <i>peak</i> a 1537 cm^{-1} (b), para el CR (c), y su detalle en (d) y para el NBR (e) y su detalle en (f). Envejecimiento correspondiente a 48 h en azul, a 96 h en verde y a 168 h en rojo. Fuente: Elaboración propia.....	20
Figura 17. Cambios en intensidad de <i>peaks</i> representativos para cada material: NR (a), CR (b) y NBR (c). Valores de <i>peaks</i> correspondientes a CH_2 (1259 cm^{-1}) en rojo, a C=C (1537 cm^{-1}) en verde y a CH_3 (1396 cm^{-1}) en azul. Fuente: Elaboración propia.....	22
Figura 18. Espectro Raman del NBR antes (a) y después (b) de procesar.	
Fuente: Elaboración propia.....	23
Figura 19. Resultados Raman: Comparación del espectro Raman entre material virgen y envejecido por 168 h para caucho NR (a), CR (b) y NBR (c). Fuente: Elaboración propia.....	24
Figura 20. Correlaciones entre las propiedades mecánicas de resistencia al desgarro (a), resistencia a la tracción (b), alargamiento máximo (c) y dureza (d) con respecto a la intensidad de los <i>peaks</i> correspondientes al enlace C=C. Fuente: Elaboración propia.....	25
Figura 21. Correlaciones entre el alargamiento máximo y la dureza para cada material.	
Fuente: Elaboración propia.....	26
Figura 22. Relación entre la variación el alargamiento y la variación de la dureza.	
Fuente: Elaboración propia.	27

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Relación entre envejecimiento natural y envejecimiento térmico acelerado a 100°C.	
Fuente: Elaboración propia.....	11
Tabla 2. Características de la celda de carga. Fuente: [Data Sheet KAP-S, 2014].....	12
Tabla 3. Densidad y dureza de los materiales. Fuente: Elaboración propia.....	14
Tabla 4. Resumen de las propiedades mecánicas de los materiales. Fuente: Elaboración propia.....	19
Tabla 5. Números de onda y corrimientos Raman atribuidos a enlaces de elastómeros.	
Fuente: Diversos autores.....	21
Tabla 6. Coeficiente de determinación para cada correlación entre propiedades mecánicas y <i>peak</i> de la señal del C=C en espectro FT-IR. Fuente: Elaboración propia.....	26
Tabla 7. Parámetros para estimar la degradación de cada material. Fuente: Elaboración propia.....	28



NOMENCLATURA

Variables

A	Área de sección transversal	mm ²
AAT	Tiempo envejecimiento acelerado	h
D	Nivel de degradación del material	%
$F_{m\acute{a}x}$	Fuerza máxima aplicada	N
H	Dureza Shore A	Sh° A
H_0	Dureza nominal	Sh° A
\tilde{H}	Variación de la dureza por unidad de dureza	-
l_0	Largo inicial de probeta	mm
$l_{m\acute{a}x}$	Largo final de probeta	mm
m	Pendiente de la recta	-
Q_{10}	Factor de envejecimiento conservativo	-
RT	Tiempo envejecimiento natural	meses
t	Espesor de probeta	mm
T_{AA}	Temperatura envejecimiento acelerado	°C
T_{RT}	Temperatura envejecimiento natural	°C
T_S	Resistencia al desgarro	N/mm
w	Ancho de probeta	mm
λ_0	Alargamiento nominal	%
λ_u	Alargamiento máximo	%
$\tilde{\lambda}$	Variación del alargamiento por unidad de alargamiento	-
ρ	Densidad del material	g/cm ³
σ_u	Resistencia a la tracción	MPa

Abreviaturas

ASTM	Sociedad Americana para Ensayos y Materiales (<i>American Society for Testing and Materials</i>)
ATR	Reflexión total atenuada (<i>Attenuated Total Reflection</i>)
BR	Caucho Polibutadieno
CR	Neopreno
ENR	Caucho natural epoxidizado
EPDM	Caucho Etileno Propileno Dieno
FT-IR	Espectroscopia infrarroja de Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
HNBR	Acrilo nitrilo hidrogenado
HTPB	Polibutadieno con terminación hidroxílica
NBR	Acrilo Nitrilo
NR	Caucho natural
NR V	Caucho natural virgen (equivalente para CR y NBR)
NR 48	Caucho natural envejecido por 48 h a 100°C (equivalente para CR y NBR)
NR 96	Caucho natural envejecido por 96 h a 100°C (equivalente para CR y NBR)
NR 168	Caucho natural envejecido por 168 h a 100°C (equivalente para CR y NBR)
phr	Partes por ciento de caucho (<i>parts per hundred rubber</i>)
SBR	Caucho Estireno Butadieno
SMR	Caucho Malayo estándar (<i>Standard Malaysian Rubber</i>)
TPVs	Termoplásticos vulcanizados
u.a.	Unidades arbitrarias
UV	Radiación ultravioleta

CAPÍTULO 1

Introducción

En este capítulo se presenta una introducción sobre los efectos del envejecimiento térmico acelerado sobre las propiedades mecánicas de los elastómeros y como afectan a las características microscópicas de estos materiales, enfocándose en análisis mediante FT-IR y Raman. Se expone la motivación, hipótesis, objetivos de la presente tesis

1.1 Estado del arte

Los elastómeros son materiales ampliamente utilizados en la industria y en aplicaciones de ingeniería, tales como recubrimiento para correas transportadoras, acoplamientos, fuelles, mangueras, aisladores, sellos, etc. [Elmukashfi y Kroon, 2014, Ha-Anh y Vu-Khanh, 2005, Hassine *et al.*, 2014, Kroon, 2010, Li *et al.*, 2007, Sasso *et al.*, 2008; Tangudom *et al.*, 2014]. El estudio de la mecánica de la fractura de estos materiales es importante a la hora del diseño de componentes sometidos a desgarro y tracción, entre otros. De igual manera, es de vital importancia conocer el comportamiento que tendrán estos materiales al ser sometidos a diversos agentes externos, con el fin de poder seleccionar de forma óptima la aplicación que se le pretende dar a cada elemento elastomérico.

Esta sección hace referencia a investigaciones de diversos autores sobre estudios en elastómeros, enfocado en la medición de sus propiedades mecánicas. Además, se habla sobre estudios del envejecimiento acelerado en estos polímeros y su efecto en las propiedades mecánicas y estructurales.

1.1.1 Envejecimiento térmico y propiedades mecánicas de elastómeros

Una de las características poco favorables de los elastómeros es su conocida degradación a través del tiempo debido a diversos factores, ya sea a las altas temperaturas [Hassine *et al.*, 2014, Ismail y Poh, 2000, Jovanović *et al.*, 2016, Liu *et al.*, 2016], la exposición a rayos UV [Zhao *et al.*, 2007, Zhao *et al.*, 2009], a la termo-oxidación [Ha-Anh y Vu-Khanh, 2005, He *et al.*, 2016, Mowery *et al.*, 2005, Zheng *et al.*, 2015], entre varios otros agentes. El envejecimiento térmico acelerado es uno de estos tipos de degradación y se refiere a la acelerada variación de las propiedades mecánicas a través del tiempo, replicando una exposición a condiciones de temperatura ambiente cuando el material está sometido a trabajo. En un estudio de envejecimiento térmico acelerado [Hassine *et al.*, 2014, Jovanović *et al.*, 2016, Liu *et al.*, 2016] el material está sujeto a condiciones extremas, las cuales son mucho más severas que un ambiente natural, por un período relativamente corto. Existen ecuaciones que permiten relacionar el envejecimiento natural que sufren los elastómeros con un envejecimiento acelerado aplicado en laboratorio [ASTM D573, 2015, ASTM F1980, 2016], de tal manera que se sea posible evaluar el efecto que tiene someter este material a altas temperaturas por tiempos controlados.

Varios investigadores han realizado estudios sobre los mecanismos de falla en los elastómeros y el efecto del envejecimiento sobre ellos. En relación a la resistencia al desgarro en elastómeros [Rivlin y Thomas, 1953], los autores [Ismail y Poh, 2000] estudiaron una mezcla de caucho malayo estándar (SMR) con caucho natural epoxidizado (ENR) y evaluaron el efecto de variar el porcentaje de ENR en la resistencia al desgarro, observando que ésta va en aumento hasta que la cantidad de ENR en la mezcla es del 50% y descubrieron que cuando el contenido de ENR supera ese valor, la resistencia empieza a disminuir. Además, al someter dicho material a envejecimiento térmico su resistencia tiende a disminuir mientras mayor sea la cantidad de ENR, como se ve en la Figura 1.

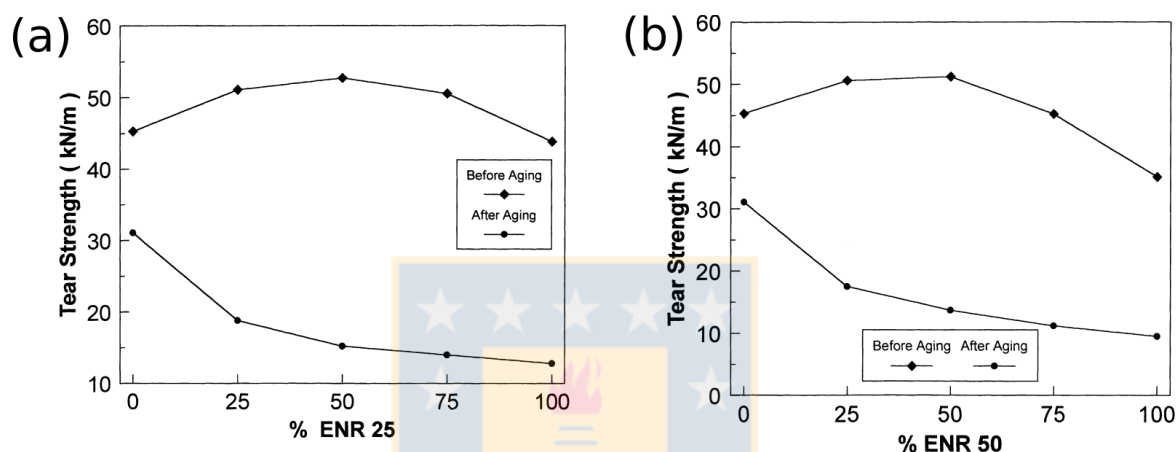


Figura 1. Resistencia al desgarro versus % de ENR 25 para la mezcla ENR 25/SMR L (a) y versus % de ENR 50 para la mezcla ENR 50/SMR L (b), estudiada antes y después del envejecimiento a 100°C por 48 h. Fuente: [Ismail y Poh, 2000]

Por otro lado, [Hassine *et al.*, 2014] intentaron predecir el alargamiento al cual fallará el caucho etileno propileno (EPDM) sometido a envejecimiento térmico en un horno ventilado con aire a temperaturas de 130, 150 y 170°C por varios tiempos de exposición (Figura 2). Encontraron que la masa molar promedio del compuesto (M_c) es menor a mayor tiempo de exposición a altas temperaturas, al igual que el alargamiento, con lo que se obtiene un buen indicador de la degradación macromolecular del material.

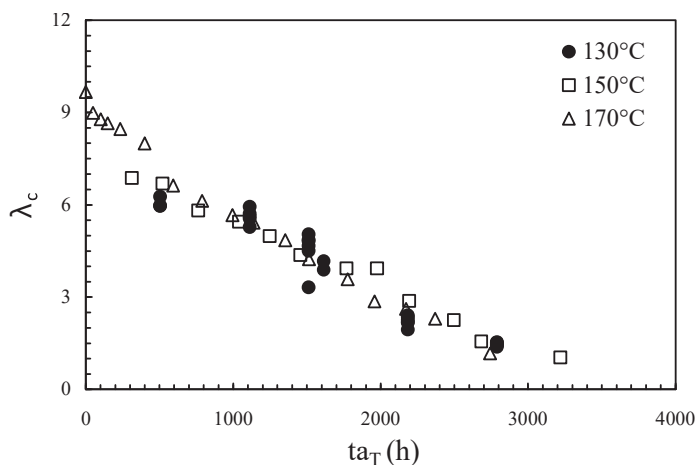


Figura 2. Alargamiento a la fractura del EPDM en función del tiempo de exposición a altas temperaturas. Fuente: [Hassine *et al.*, 2014]

Otro estudio es el de [Ha-Anh y Vu-Khanh, 2005] donde evaluaron la influencia del envejecimiento térmico del neopreno (CR) en los parámetros de Mooney-Rivlin ensayando probetas de tracción según la norma ASTM D412 Tipo C. Dicho estudio lo realizaron para envejecimientos a temperaturas entre 100 y 160 °C por períodos desde 7 a 168 h y obtuvieron que a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento, el incremento en los parámetros adopta una tendencia exponencial y mientras mayor sea la temperatura el incremento es más drástico, como observa en la Figura 3.

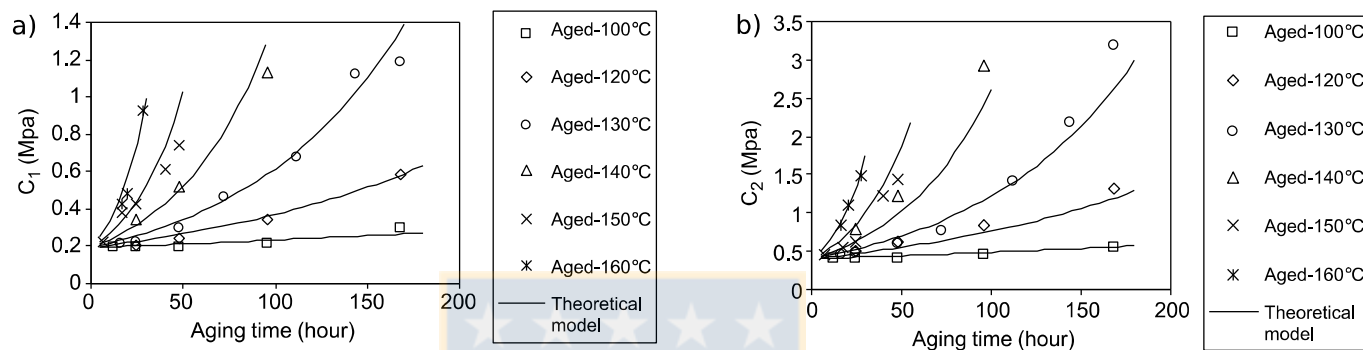


Figura 3. Variación de las constantes C_1 (a) y C_2 (b) del CR vs tiempo de envejecimiento para varias temperaturas de envejecimiento. Fuente: [Ha-Anh y Vu-Khanh, 2005]

1.1.2 Envejecimiento térmico y propiedades microestructurales

La mayoría de estudios y ensayos descritos anteriormente, están relacionados con las propiedades macroscópicas del material, tales como el desgarro y la tracción, entre otros. Cuando estos materiales son sometidos a procesos de envejecimiento, la microestructura de éstos cambia debido a varias razones, tales como: efectos de degradación de las cadenas poliméricas [Ha-Anh y Vu-Khanh, 2005, He *et al.*, 2016, Zheng *et al.*, 2015], por reacciones secundarias de los monómeros residuales de algunos aditivos con malas propiedades de envejecimiento [Ismail y Poh, 2000], cuando existe un aumento o disminución del grado de entrecruzamiento [Ha-Anh y Vu-Khanh, 2005] o por el contrario, casos donde el compuesto tiene efectos inhibidores para el envejecimiento [He *et al.*, 2016], entre otros factores principales. Sin embargo, hacer el seguimiento del mecanismo de envejecimiento de elastómeros es complejo debido a que las técnicas que se ocupan por lo general espectroscópicas, a veces no son concluyentes.

Por ejemplo, numerosos autores han enfocado sus investigaciones en realizar análisis mediante espectroscopia FT-IR y Raman para estudiar los elastómeros. [Le Gac *et al.*, 2016] utilizó espectroscopia FT-IR para estudiar los efectos del envejecimiento termo-oxidativo del CR vulcanizado enfocándose en el consumo de doble enlaces, obteniendo que a mayor tiempo de envejecimiento, hay menor cantidad de C=C y un aumento de C=O, debido a la oxidación. Además comprobaron que el CR vulcanizado es más estable que el CR sin vulcanizar, como se ve en la Figura 4.

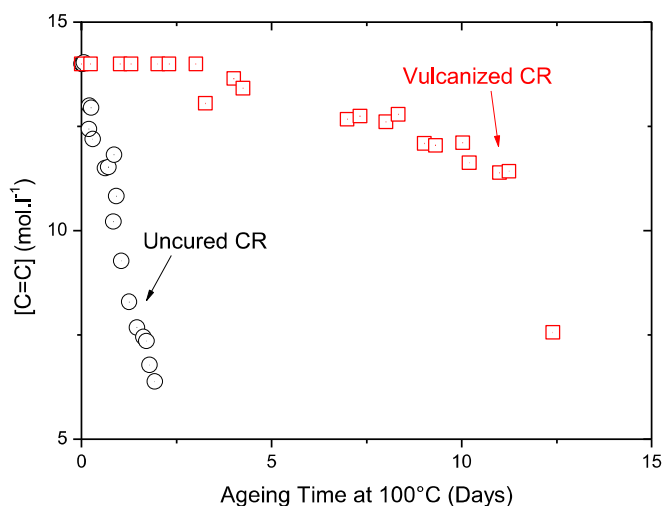


Figura 4. Pérdida del contenido de doble enlaces para CR con y sin vulcanizar durante envejecimiento termo-oxidativo a 100°C mostrando el incremento en estabilidad del material curado. Fuente: [Le Gac *et al.*, 2016]

Los autores [Jovanović *et al.*, 2016] utilizaron ATR-FTIR para comprobar que la interacción entre negro de humo (CB) y una mezcla de NR, caucho polibutadieno (BR) y estireno-butadieno (SBR) produce corrimientos en la banda de absorción desde los 1451 a 1455 cm^{-1} correspondiente a la vibración de deformación en el plano del CH_2 . Además, observó que la resistencia a la tracción y alargamiento máximo decrecen, mientras que los valores de dureza aumentan con el incremento del tiempo de envejecimiento, lo que se muestra en la Figura 5.

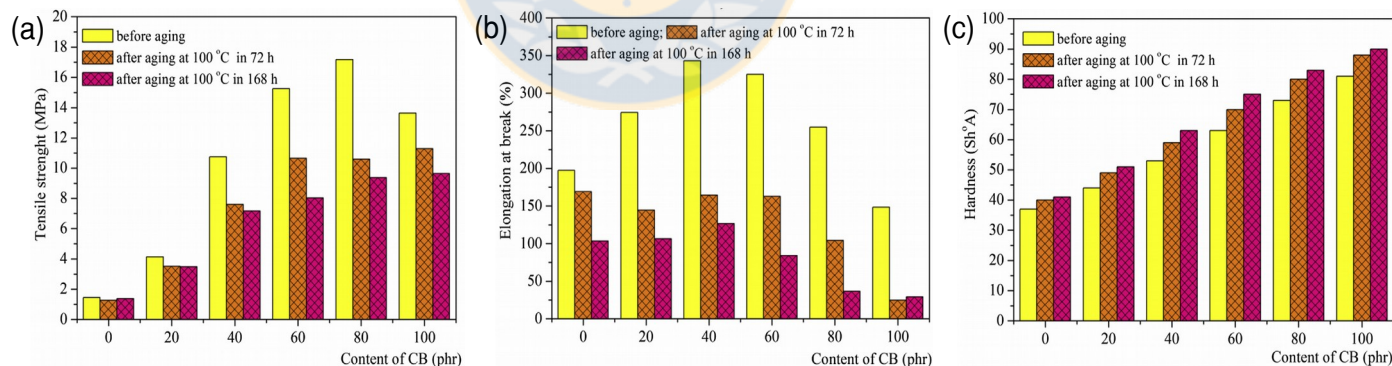


Figura 5. Propiedades mecánicas del compuesto ternario NR/BR/SBR reforzado con CB antes y después del envejecimiento (100°C por 72 h y 168 h): Resistencia a la tracción (a), alargamiento a la fractura (b) y dureza (c). Fuente: [Jovanović *et al.*, 2016]

En tanto, [He *et al.*, 2016] utilizaron ATR-FTIR para estudiar el mecanismo de envejecimiento del acrílico nitrilo (NBR), mientras [Liu *et al.*, 2016] que lo usaron para detectar cambios químicos en la superficie del mismo compuesto al someter el material a envejecimiento térmico acelerado.

En comparación al FT-IR, la técnica Raman es menos utilizada para analizar estos materiales, sin embargo, [Zhao *et al.*, 2009] la usaron para detectar cambios químicos en el EPDM al someter el material a un ambiente artificial producido por UV fluorescente, aunque, en el espectro (Figura 6) no obtuvieron claros cambios en intensidad para la banda de 1603 cm^{-1} correspondiente al doble enlace C=C, con lo que concluyen que el UV no afecta la estabilidad térmica del EPDM. Además, [Taksapattanakul *et al.*, 2017] demostraron que la espectroscopia mediante Raman es una referencia para determinar la razón del contenido de cada componente de los termoplásticos vulcanizados (TPVs) y probaron que un mapeo Raman puede ser usado para calcular el tamaño de fase del entrecruzamiento de la parte elastomérica de los TPVs.

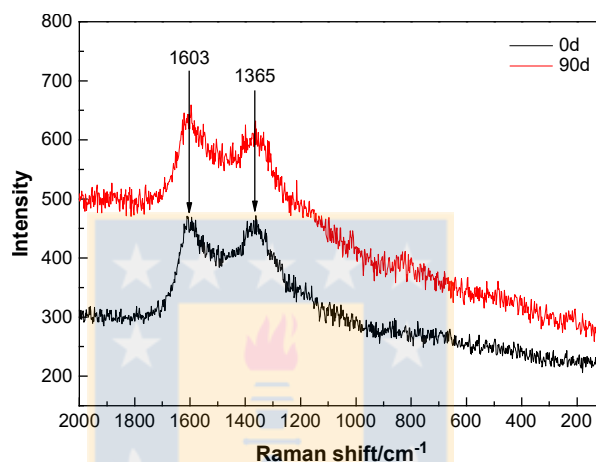


Figura 6. Espectro Raman del EPDM antes y después del envejecimiento por 90 días.

Fuente: [Zhao *et al.*, 2009]

De acuerdo al estado del arte, los autores concluyen que en general el envejecimiento térmico provoca degradación en los elastómeros, lo que se evidencia con la pérdida de resistencia y ductilidad del material. Por otro lado, los estudios mediante espectroscopia que se han realizado para comprender las consecuencias del envejecimiento térmico informan que ocurren cambios a nivel microestructural, específicamente ocurre una disminución de la cantidad de doble enlaces C=C en las moléculas del caucho, producto de las altas temperaturas. Sin embargo, en la literatura no existen investigaciones que relacionen los cambios macroscópicos con los microestructurales, y es a lo que apunta la presente investigación.

1.2 Motivación

A partir del estado del arte, se tienen las siguientes observaciones:

- El efecto del envejecimiento térmico en las propiedades mecánicas es cuantificable.
- En la mayoría de las investigaciones con envejecimiento térmico acelerado, los autores tienden a inclinarse, ya sea, por estudiar el efecto sobre las propiedades mecánicas, o por estudiar el efecto sobre la composición química del material, sin embargo, ninguna de las investigaciones mencionadas relaciona ambos efectos, es decir, no hay estudios que relacionen lo macro con lo micro.
- Las investigaciones con Raman son poco concluyentes con respecto a los efectos del envejecimiento térmico de polímeros [Zhao *et al.*, 2009].

1.3 Hipótesis de trabajos

- La temperatura tiene un efecto degradativo en la mayoría de las propiedades mecánicas de los elastómeros.
- La exposición de estos elastómeros a altas temperaturas provocaría el rompimiento de doble enlaces producto del envejecimiento.
- Es posible cuantificar la disminución de los doble enlace mediante la medición de los *peaks* que entrega un análisis espectroscópico, y relacionar esta disminución con las propiedades mecánicas.

1.4 Objetivos

El objetivo general de la investigación es estudiar el efecto de la temperatura sobre las propiedades mecánicas (parte macroscópica) y estructurales (parte microscópica) de tres elastómeros comerciales: Caucho natural, Neopreno y Acrilo Nitrilo, con el fin de correlacionar ambas partes.

Como objetivos específicos se tienen:

- Evaluar las propiedades mecánicas de resistencia al desgarro y a la tracción, alargamiento máximo y dureza de los tres materiales sometidos a envejecimiento térmico
- Analizar mediante espectroscopia FT-IR y Raman los efectos del envejecimiento sobre la estructura de los materiales, específicamente sobre el enlace C=C.
- Encontrar relaciones entre las propiedades mecánicas y la intensidad de los *peak* correspondientes a la excitación del C=C para cada material.
- Determinar qué propiedad mecánica da mayores indicios de la degradación del polímero y, a partir de ello, obtener relaciones matemáticas que permita estimar el nivel de degradación de cada material.

CAPÍTULO 2

Metodología

En este capítulo se presenta la metodología utilizada para la presente investigación, la que comprende los materiales a utilizar, el tipo de envejecimiento que se aplicará y las propiedades mecánicas a medir, así como también los estudios microscópicos a realizar sobre los materiales.

2.1 Materiales en estudio

En esta sección se describen los materiales utilizados para realizar el presente estudio. Estos son el Caucho natural, Neopreno y Acrilo Nitrilo; tres tipos de caucho utilizados en diversas aplicaciones de ingeniería, provenientes de la empresa Schüssler S.A., Concepción, Chile. Se recibieron en un formato de 500x500 mm² con un espesor de 3±0,4 mm. Los usos y aplicaciones más conocidas de estos materiales son extraídos de la base de datos del software CES Selector en conjunto con la información que entrega el Instituto Internacional de Productores de Caucho Sintético (*International Institute of Synthetic Rubber Producers, Inc.*, IISRP).

Caucho natural

Nombre comercial: Caucho natural Abreviación: NR (Natural Rubber)
 Nombre específico: Poliisopreno
 Nombre químico: cis-1,4-polyisoprene $(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2)_n$
 Usos y aplicaciones: Llantas, soportes de motor, empaquetaduras de tuberías, bujes de amortiguadores y varios otros productos mecánicos moldeados.
 Requiere de elementos de protección contra el ozono y la radiación UV.
 Resistencia química: Buena resistencia a ácidos, bases y sales. No es aconsejable su uso en contacto con aceites, grasas o hidrocarburos

Neopreno

Nombre comercial: Neopreno Abreviación: CR (ChloRoprene)
 Nombre específico: Policloropreno
 Nombre químico: poly(2-chloro-1,3-butadiene) $(\text{CH}_2-\text{CCl}=\text{CH}-\text{CH}_2)_n$
 Usos y aplicaciones: Productos moldeados, cables, correas de transmisión, correas transportadoras, perfiles.
 Buena adhesión al metal.
 Excelente resistencia a la degradación por el sol, el ozono y el clima.
 Resistencia química: resistente a productos químicos inorgánicos excepto ácidos oxidantes y halógenos. No resiste a la mayoría de compuestos orgánicos, excepto alcoholes. Moderada resistencia a los hidrocarburos alifáticos.

Acrilo Nitrilo

Nombre comercial:	Acrilo Nitrilo	Abreviación:	NBR (Nitrile Butadiene Rubber)
Nombre específico:	Acrilonitrilo Butadieno		
Nombre químico:	2-propenenitrilo/1,3-butadieno	(CH ₂ -CH=CH-CH ₂) _n -(CH ₂ -CH(CN)) _m	
Usos y aplicaciones:	Mangueras para el manejo de combustible e hidrocarburos, sellos estáticos y arandelas, aplicaciones para el manejo de agua, recubrimientos de rodillos, mangueras hidráulicas, diafragmas, acoples, correas transportadoras, sellos para aplicaciones de plomería.		
Resistencia química:	Buena resistencia a los productos químicos inorgánicos, excepto los agentes antioxidantes y cloro. Frente a los hidrocarburos alifáticos, su resistencia es muy satisfactoria en general, pero limitada frente a los aromáticos.		

Vulcanización

Los materiales descritos anteriormente han sido sometido al proceso de vulcanización (Figura 7), el cual consiste básicamente en agregar azufre (S₈) al caucho, mezclar y calentar a temperaturas superiores a los 100°C, utilizando como acelerante óxido de zinc (ZnO), magnesio (MgO) o de plomo (PbO).

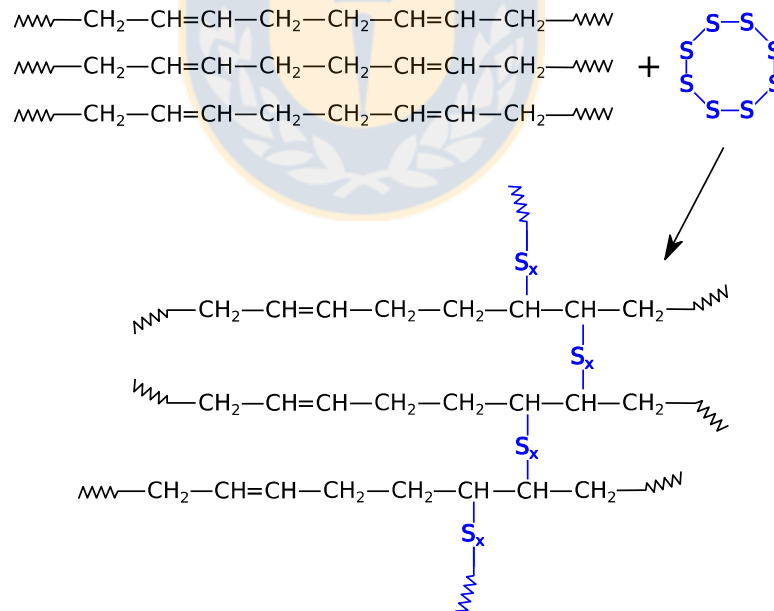


Figura 7. Esquema del mecanismo de entrecruzamiento entre cadenas elastoméricas y azufre.
Fuente: Elaboración propia.

Las estructuras químicas que se muestra en la Figura 8 corresponden a los monómeros de cada uno de los materiales en estudio. Éstas se caracterizan por poseer un enlace C=C en sus moléculas, lo que les permite unirse al azufre durante el proceso de vulcanizado, creando el denominado entrecruzamiento (reticulación) entre las cadenas, otorgándole flexibilidad y mayor resistencia al material (Figura 9).

Los dobles enlaces de la molécula son de gran importancia porque permiten su vulcanización; es decir la formación de puentes de azufre que unen todas las cadenas poliméricas del caucho. Los puentes formados por cadenas cortas de átomos de azufre unen una cadena del elastómero con otra, hasta que todas las cadenas quedan unidas en una molécula de mayor tamaño.

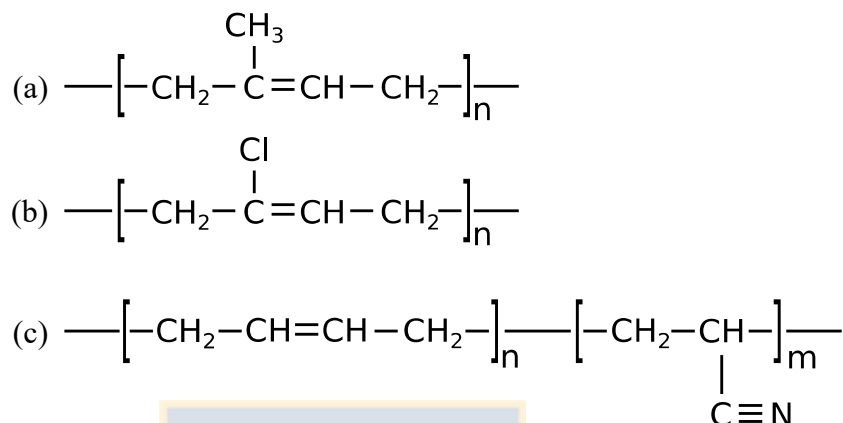


Figura 8. Estructura química del NR (a), CR (b) y NBR (c). Fuente: Elaboración propia.

El caucho se caracteriza por tener una estructura *-cis* lo que provoca que el material forme cadenas amorfas, lo que le da la cualidad de hiperelasticidad a los elastómeros (al contrario de la estructura *-trans* que forma cadenas cristalinas). El neopreno se caracteriza por tener un cloro (Cl) en su monómero, mientras que el acrilonitrilo posee un nitrógeno (N).

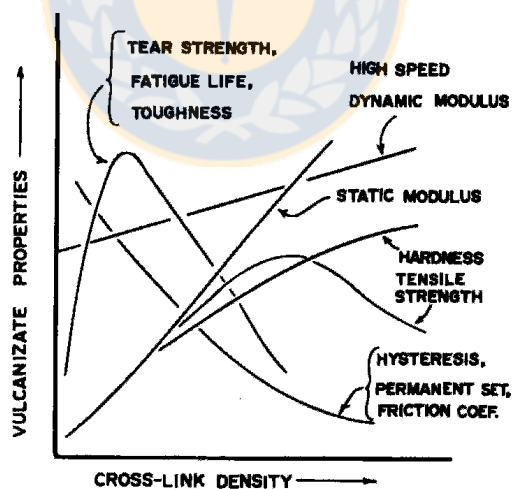


Figura 9. Los efectos de la vulcanización. Fuente: [Coran, 1978]

Los materiales descritos anteriormente poseen como aditivos principales negro de humo con un contenido en peso que puede variar entre un 25% y un 33%, además poseen sílice, en cantidades no especificadas. También es importante mencionar que los materiales vienen vulcanizados, sin embargo, no se posee información del proceso en sí, ni de los tiempos ni temperaturas de curado. Pero se conoce que por lo general se utilizan 2,5 phr de azufre (S) y se cura a 150°C por 20 minutos. [CES EduPack, 2013]

2.2 Probetas para ensayos mecánicos

Para el estudio se realizarán ensayos de resistencia al desgarro y de tracción. Para el primero se utilizan las probetas de desgarro que especifica la norma [ASTM D624, 2012], según el método C, denominadas “tipo ángulo”, las que poseen un ángulo de 90° en la zona central, como muestra la Figura 10(a), donde se espera que ocurra la fractura.

Para medir las propiedades de tracción de los materiales (resistencia a la tracción y alargamiento máximo) se utilizan probetas de tracción Tipo C según la norma [ASTM D412, 2016], las que se muestran en la Figura 10(d). Éstas poseen una zona calibrada de largo 30 mm y ancho 6 mm.

2.2.1 Fabricación

Para la obtención de las probetas de desgarro y tracción se utilizan los troqueles de acero que se muestran en la Figura 10(b) y Figura 10(e), respectivamente, los cuales fueron fabricados de acuerdo a [Hernández, 2015]. En las Figuras A.1 y A.2 del Anexo se presentan los planos para la fabricación de éstas piezas, las cuales reproducen fielmente las dimensiones especificadas en las normas ASTM D624 y ASTM D412, respectivamente.

Para la fabricación de estas probetas se utiliza una prensa hidráulica contra una superficie plana en la cual se coloca la plancha de caucho a cortar y se monta el troquel. Luego se aplica la presión hasta que el troquel atraviese todo el espesor de la goma y se retira el espécimen cortado. En las Figura 10(c) y Figura 10(f) se muestra la forma final de cada probeta.

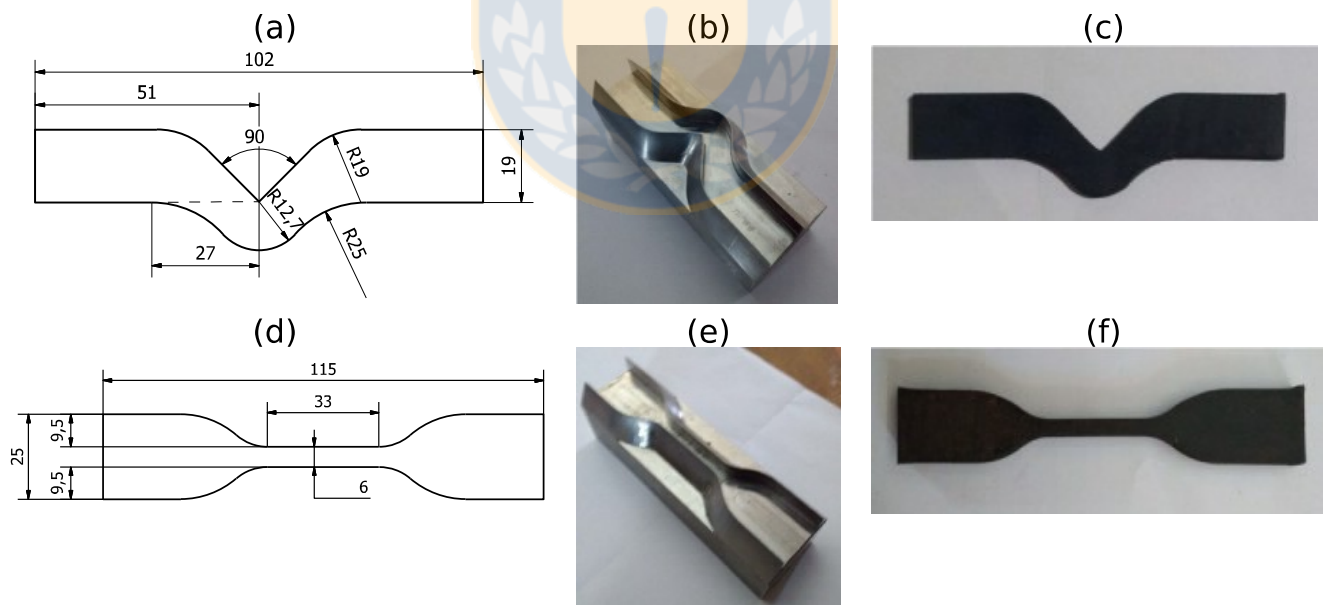


Figura 10. Probeta de desgarro: Geometría (a), troquel para su obtención (b) y probeta final (c).
 Probeta de tracción: Geometría (d), troquel para su obtención (e) y probeta final (f).

Fuente: Elaboración propia

2.2.2 Envejecimiento

Una vez cortadas las probetas necesarias para realizar los ensayos de desgarro y tracción, se somete el material a un envejecimiento térmico regido por la norma [ASTM D573, 2015]. Para esto se utiliza un horno (mufla) Thermo Scientific Thermolyne modelo F6010 con regulador de temperatura y se establecen tiempos de envejecimiento de 48, 96 y 168 h a una temperatura de 100°C [Ha-Anh y Vu-Khanh, 2005, Ismail y Poh, 2000] obteniéndose así 4 familias para cada material. Por ejemplo, para el caucho natural sería: NR0 (sin envejecer), NR48, NR96 y NR168. La temperatura y los tiempos fijados corresponden a una configuración de envejecimiento acelerado, tal que la degradación del polímero alcance un deterioro equivalente de hasta 5 años (Tabla 1) a condiciones de temperatura ambiente.

Específicamente, los períodos de envejecimiento escogidos vienen dados por una relación entre un envejecimiento natural y un envejecimiento acelerado. Esta relación viene de la teoría del envejecimiento acelerado [ASTM F1980, 2016] que tiene sus bases en la ecuación de Arrhenius (1):

$$RT = \frac{1}{720} AAT \cdot Q_{10}^{[(T_{AA} - T_{RT})/10]} \quad (1)$$

Donde:

T_{AA} : Temperatura a la que se envejecen las probetas en el horno [°C]

T_{RT} : Temperatura a la que ocurre el envejecimiento natural [°C]

Q_{10} : factor de envejecimiento conservativo

AAT : Tiempo en horas que se debe tener envejeciendo las probetas en el horno [h]

RT : Tiempo real de envejecimiento (período simulado con el envejecimiento acelerado) [meses]

En la Tabla 1 se muestra la relación entre el envejecimiento natural y acelerado, considerando $T_{AA} = 100^\circ\text{C}$, $T_{RT} = 19^\circ\text{C}$. Para el parámetro Q_{10} se utiliza el valor de la *tasa convencionalmente aceptada para reacciones químicas de primer orden*, tal como se indica en la norma [ASTM F1980, 2016]. Su valor es de $Q_{10} = 2$.

Tabla 1. Relación entre envejecimiento natural y envejecimiento térmico acelerado a 100°C.

Fuente: Elaboración propia.

AAT [h]	AAT [días]	RT [meses]	RT [años]
48	2	18	1,5
96	4	36	3
168	7	64	5,3

2.3 Medición de dureza y densidad

La dureza del material se determinó según la norma [ASTM D2240, 2015], usando un durómetro Amsler Härteprüfer Shore A, cuya penetración completa alcanza los 2.5 mm.

La densidad del material se calcula según indica la norma [ASTM D792, 2013], la cual describe el método para determinar la densidad específica del material, para luego calcular su densidad mediante la ec. (2). Se basa en el principio de empuje de un cuerpo en el agua. Para evitar realizar correcciones posteriores, la norma recomienda pesar a una temperatura de 23°C. El instrumento utilizado para pesar corresponde a una balanza RADWAG XA 82/220/X de precisión de 0,001 [g].

$$\rho = 0.9975 \cdot \frac{\text{masa aparente en aire}}{\text{masa aparente en agua}} \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right) \quad (2)$$

2.4 Ensayos mecánicos

Se realizaron ensayos mecánicos de resistencia al desgarro y de tracción sobre los materiales en estudio, los cuales fueron efectuados en la Unidad de Desarrollo Tecnológico (UDT), Coronel, Chile. Se utiliza una máquina de tracción de la compañía KARG Industrietechnik modelo smarTens005, la cual posee una celda de carga AST Gruppe KAP-S con capacidad de carga de 5 kN. La velocidad de los ensayos es de 500 mm/min. Las condiciones ambientales de los ensayos fueron: Humedad relativa 50% y temperatura ambiente 23°C. Las características principales de la ficha técnica de la celda se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Características de la celda de carga. Fuente: [Data Sheet KAP-S, 2014]

Característica	Valor
Company	AST Gruppe
Model	KAP-S
Rated load (F_{nom})	5 kN
Relative linearity error (d_{lin})	< 0,1 %
Rated characteristic value (C_{nom})	2,0 ±0,002 mV/V

2.4.1 Ensayos de desgarro

Los ensayos de desgarro se rigen según la norma ASTM D624. Las probetas utilizadas corresponden a las Tipo C o “tipo ángulo”, descritas anteriormente, las cuales permiten medir la resistencia a la iniciación de la fractura en el material. Se utilizan en promedio 5 probetas por ensayo y por familia de cada material.

Los resultados que se obtienen de este ensayo son el valor máximo de la resistencia y se promedia por cada familia de probetas, para presentarlos con sus respectivas barras de error. La resistencia al desgarro T_s (N/mm) se calcula dividiendo la fuerza máxima aplicada por el espesor de la muestra, como indica la ec. (3):

$$T_s = \frac{F_{\text{máx}}}{t} \quad (3)$$

2.4.2 Ensayos de tracción

Los ensayos de tracción se realizan de acuerdo a la norma ASTM D412. Las probetas utilizadas corresponden a las Tipo C, las que se especificaron en la sección anterior, y se utilizan 5 especímenes por familia. Las propiedades buscadas corresponden a la resistencia a la tracción (esfuerzo de ruptura) y alargamiento máximo.

La resistencia a la tracción σ_u se calcula dividiendo la fuerza máxima ($F_{m\acute{a}x}$) por el área inicial A de la sección transversal de la zona calibrada, como se indica en la ec. (4), mientras que el alargamiento máximo λ_u (ec. (5)) se obtiene de dividir el largo máximo de la probeta ($l_{m\acute{a}x}$) por el largo inicial l_0 , el cual se establece en 30 mm. Para determinar el alargamiento es necesario marcar dos puntos en la zona calibrada y registrar el ensayo en formato de video. Luego se procesa con el programa ImageJ para medir el largo inicial y final de la probeta. Finalmente los resultados se promedian y se presentan con sus respectivas barras de error.

$$\sigma_u = \frac{F_{m\acute{a}x}}{A} \quad \text{con: } A = w \cdot t \quad (4)$$

$$\lambda_u = \frac{l_{m\acute{a}x}}{l_0} \quad (5)$$

2.5 Análisis de espectroscopia

Los análisis de espectroscopia fueron realizados en el Laboratorio de Materiales Híbridos y Polímeros (LMHP) perteneciente al Departamento de Ingeniería de Materiales (DIMAT) de la Facultad de Ingeniería (FI) en la Universidad de Concepción (UdeC).

2.5.1 FT-IR

El espectro FT-IR de los materiales se registró mediante un espectrómetro infrarrojo marca Spectrum Two Perkin-Elmer 1720x usando pastilla de bromuro de potasio (KBr). Cada espectro se obtuvo por exploraciones consecutivas realizadas al azar sobre distintos puntos de la muestra con una resolución de 4 cm^{-1} , en el rango de $4000\text{-}500 \text{ cm}^{-1}$.

2.5.2 Raman

El análisis vibracional fue adquirido a través de espectroscopia Raman usando un microscopio confocal de alta resolución de la marca LabRamHR Evolution Horiba Jobin Yvon, con una fuente de excitación correspondiente a un láser Edge con longitud de onda de 633 nm a una potencia de 13,3 mW, un tiempo de adquisición de 60 s, un filtro del 3,2% y un *grating* de 600 gr/mm. El punto del láser se enfocó en la muestra usando un objetivo óptico Olympus 100x VIS y una cámara NUV (B/S UV 50/50+Lens F125 D25).

CAPÍTULO 3

Resultados, discusión y análisis

El estudio del envejecimiento térmico acelerado en caucho vulcanizado es de vital importancia a la hora de la selección, diseño y fabricación de elementos de máquinas elastoméricos, ya que las condiciones de operación someterán el material a ambientes poco favorables como las elevadas temperaturas, provocando que el caucho no cumpla la función requerida de forma óptima, lo que conllevará a reiterados trabajos de mantención. Es por esto que se realizaron ensayos mecánicos de distinta naturaleza para evaluar cómo afectan los factores tiempo-temperatura a las prestaciones del caucho. Más adelante, mediante espectroscopia se analizará el efecto de la temperatura en el material, con el fin de relacionar cambios químico-estructurales con cambios a nivel macroscópicos correspondientes a la mecánica del material.

3.1 Características del material

La primera caracterización que se le realiza al material corresponde a mediciones de densidad y dureza. La densidad ρ se determina según indica la norma ASTM D792. Para la dureza se utiliza un durómetro Shore A según la norma ASTM D2240. En la Tabla 3 se muestran las propiedades medidas.

Tabla 3. Densidad y dureza de los materiales. Fuente: Elaboración propia.

Propiedad	NR				CR				NBR			
	Virgen	48 h	96 h	168 h	Virgen	48 h	96 h	168 h	Virgen	48 h	96 h	168 h
ρ [g/cm ³]	1,68	1,67	1,65	1,65	1,61	1,66	1,59	1,58	1,59	1,55	1,55	1,46
H Shore A	69	72	75	78	72	75	76	77	77	84	87	90

Se observa que la densidad disminuye levemente a medida que el envejecimiento es mayor, en cambio la dureza aumenta (Figura 11). Ésta última aumento un 13% para el caso del NR, un 6,9% en el CR y un 16,9% para el NBR. Lo que ocurre con la dureza es comparable con lo encontrado por otros autores, donde [Jovanović *et al.*, 2016] obtuvo para la mezcla NR/BR/SBR una dureza de 37 Shore A antes del envejecimiento, y de 41 Shore A al cabo de 168 h a 100°C, aumentando en un 11%, mientras que [Gujel *et al.*, 2014] obtuvo un aumento del 10% al medir la dureza de una mezcla de EPDM después de un envejecimiento a 70°C por 7 días. Ambos autores sostienen que una de las consecuencias del envejecimiento es que existen cambios estructurales en el material, en otras palabras, formación de entrecruzamientos, lo que conlleva a incremento en la rigidez molecular, causa principal del endurecimiento superficial del material.

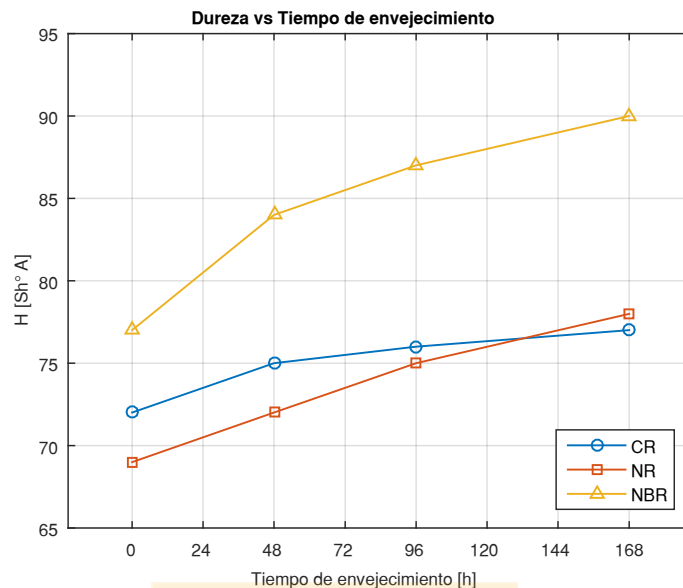


Figura 11. Dureza en función del tiempo de envejecimiento a 100°C. Fuente: Elaboración propia.

3.2 Resultados de ensayos mecánicos

3.2.1 Resistencia al desgarró

Los ensayos de desgarró se realizaron siguiendo la norma [ASTM D624, 2012] Método C, los cuales permiten determinar la resistencia que tiene el material a la iniciación de grieta, como fue indicado en la parte experimental y los resultados de estos análisis son mostrados en la Figura 12. En la gráfica se observa que la resistencia al desgarró disminuye a medida que aumenta el tiempo de envejecimiento, obteniéndose al cabo de 168 h una disminución del 29% para el caso del NR, del 39,7% en el CR y de un 38,5% para el NBR. Cabe destacar que los rangos de las barras de error son aceptables (7% y 14% los mayores errores) y no coinciden entre materiales (excepto para el CR y NR envejecidos a 168 h). También se evidencia que de los tres materiales el Neopreno es el que posee mayor resistencia al desgarró, seguido por el Caucho natural y por último el Acrilo Nitrilo.

Observando la pendiente de las curvas, se observa el efecto del envejecimiento en la resistencia al desgarró de cada material. En el caso del CR, el efecto es mayor, produciendo que este material pierda resistencia a un ritmo más alto que en el caso del Caucho natural. Entre estos dos materiales, se observa que a las 168 h de envejecimiento acelerado la resistencia al desgarró es la misma. Para el NBR, se ve que la disminución de la resistencia es significativa a partir del primer envejecimiento aplicado que corresponde a 48 h en el horno.

Otros autores han evaluado la resistencia al desgarró en elastómeros sometidos a procesos de envejecimiento usando temperaturas y tiempos similares a los del presente estudio. Por ejemplo, para el estudio comparativo entre SMR y ENR los autores [Ismail y Poh, 2000] han encontrado que al cabo de 48 h a 100°C la resistencia del SMR disminuyó en 30%, mientras que la del ENR bajó un 70%, diferencia asociada con las malas propiedades de envejecimiento que posee el ENR. Por otro lado, [Zhu *et al.*, 2016] obtuvieron que para el acrílo nitrilo hidrogenado (HNBR) la resistencia disminuyó en un 60% luego de un envejecimiento por 90 días a 90°C. Ambas investigaciones concluyen que hay división de cadenas, específicamente de enlaces $-C-S_x-C-$ moleculares durante el envejecimiento térmico las que disminuyen la resistencia del material.

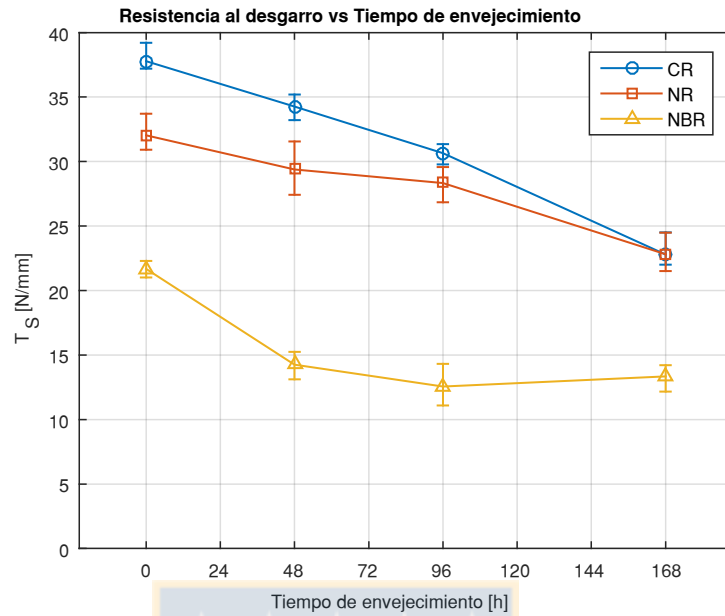


Figura 12. Resistencia al desgarro en función del tiempo de envejecimiento a 100°C.
Fuente: Elaboración propia.

3.2.2 Ensayo de tracción

Los ensayos de tracción se realizaron según la norma [ASTM D412, 2016], la cual permite determinar la resistencia a tracción y alargamiento máximo de éstos materiales.

En la Figura 13 se presenta el efecto del envejecimiento sobre la resistencia a la tracción en los tres materiales. El Neopreno es el material mas resistente a la tracción, seguido del Caucho natural y por ultimo el Acrilo Nitrilo.

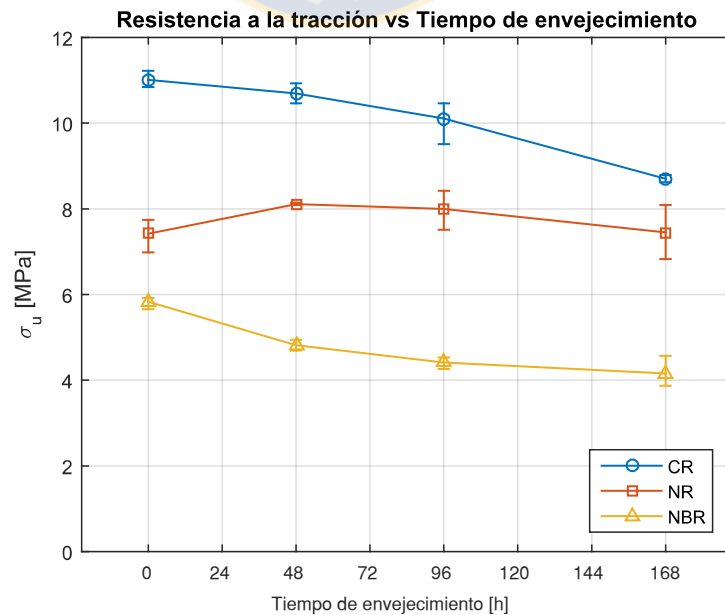


Figura 13. Resistencia a la tracción en función del tiempo de envejecimiento a 100°C.
Fuente: Elaboración propia.

Se observa claramente que para el CR y NBR el efecto del envejecimiento es de carácter degradativo, lo que significa que se reduce la resistencia del material a medida que es sometido a más horas en el horno. Al cabo de 168 h de envejecimiento, la resistencia del CR disminuyó 21% y en el NBR lo hizo un 28,6%. Sin embargo, esta gráfica no muestra una tendencia clara para el NR; a 0 h la resistencia obtenida fue de 7,42 MPa y al cabo de 168 h fue de 7,45 MPa. Estos valores no mostraron ninguna diferencia significativa, además el rango de error en las mediciones es amplio, por lo que se concluye que el envejecimiento no afecta considerablemente la resistencia a la tracción del elastómero, aunque cabe destacar que en el intervalo de 0 a 48 h se observa un aumento del 10% en la resistencia, alcanzando los 8,11 MPa.

Este comportamiento se debe posiblemente a monómeros residuales en la matriz del elastómero, los cuales con el aumento de la temperatura pueden iniciar procesos de entrecruzamiento con el azufre usado en el proceso de vulcanización, provocando un aumento en la resistencia y pérdida de ductilidad [Delor-Jestin *et al.*, 2000, Gujel *et al.*, 2014, Ha-Anh y Vu-Khanh, 2005, He *et al.*, 2016, Jovanović *et al.*, 2016, Liu *et al.*, 2016; Mowery *et al.*, 2005, Zhu *et al.*, 2016]. Luego, desde 48 a 168 h, se obtiene una tendencia a disminuir ya que según [Jovanović *et al.*, 2016] y [Le Gac *et al.*, 2016] el proceso de envejecimiento térmico se compone principalmente de dos procesos: entrecruzamientos y división de cadenas, lo que explicaría este cambio de tendencia. Es así como se distinguen dos fases (Figura 14) durante el envejecimiento: En Fase I la resistencia aumenta con el incremento de la densidad de entrecruzamientos, debido a una mayor cantidad de conexiones entre las cadenas, provocando mayor resistencia, mientras que en la Fase II, cuando la densidad de entrecruzamiento alcanza cierto valor crítico, lo que también le ocurre al CR y NBR, es que la movilidad efectiva de las cadenas queda limitada, lo que impide una libre orientación de la red de enlaces, y por lo tanto provocando una disminución en la resistencia a la tracción [Liu *et al.*, 2016, Gujel *et al.*, 2014, Zhao *et al.*, 2007].

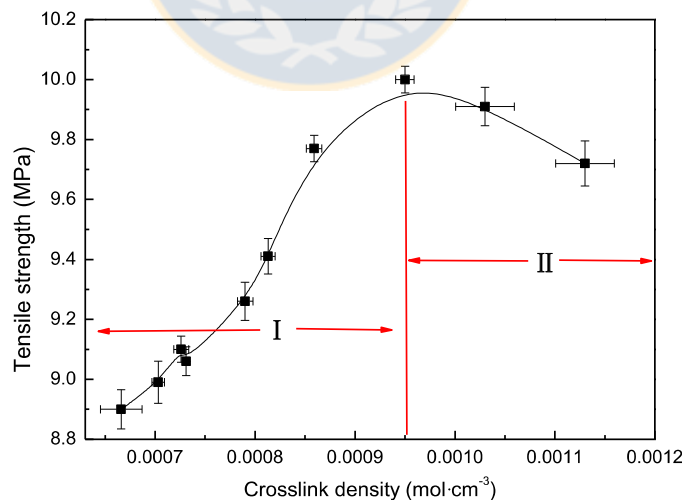


Figura 14. Relación entre resistencia a la tracción y densidad de entrecruzamiento.

Fuente: [Liu *et al.*, 2016]

A continuación, en la Figura 15 se presentan los resultados correspondientes a los alargamientos máximos para cada material en función del envejecimiento. Se observa que los mayores alargamientos le corresponden al Caucho natural mientras que el Acrilo Nitrilo obtuvo los alargamientos más bajos, así como también una pérdida más violenta de éstos.

Nuevamente se ve que el efecto de la temperatura es claramente degradativo, y se observa que la ductilidad del material es menor a medida que el envejecimiento es más prolongado. Para NR el alargamiento máximo disminuye un 33%, en el CR lo hace un 42,7% y en el caso del NBR disminuye un 60%. Esto permite asegurar que los efectos de la temperatura en los elastómeros provocan menor ductilidad, es decir, gradualmente se pierden sus propiedades hiperelásticas.

Diversos estudios de envejecimiento han evaluado el alargamiento máximo en elastómeros: Investigaciones de envejecimiento en EPDM muestran que, para un caso extremo, donde se somete el material a una temperatura de 170°C durante 3000 h, el alargamiento máximo pasa de aproximadamente 900% a 100%, disminuyendo un 89% [Hassine *et al.*, 2014], con CR se obtiene que al cabo de 168 h a 120°C, la deformación máxima que alcanza el material disminuye de 370% a 210% perdiendo un 43% de ductilidad tal como lo reporta [Ha-Anh y Vu-Khanh, 2005]. En otros estudios con un compuesto a base de NBR envejecido a 90°C por 96 h se obtuvo una disminución del 15% en elasticidad, pasando de 1502% a 1272% [He *et al.*, 2016], mientras que con polibutadieno con terminación hidroxílica (HTPB) sometido a termo-oxidación durante 266 días a 80°C se observó una disminución del 68% en la ductilidad, [Mowery *et al.*, 2005]. [Jovanović *et al.*, 2016], estudiaron una mezcla de NR/BR/SBR sometido a envejecimiento térmico durante 168 h a 100°C, ellos observaron una disminución del 50%, pasando de 200% a 100%, mientras que [Liu *et al.*, 2016] obtuvieron una notoria disminución en el alargamiento máximo del NBR, desde 430% a 130%, lo que corresponde a una pérdida del 70%, durante el envejecimiento a 65°C durante 90 días y por último [Delor-Jestin *et al.*, 2000] obtuvo una disminución del alargamiento máximo del NBR del 43% luego de 300 h a 100°C. Todos los autores concuerdan en que la disminución del alargamiento máximo se debe a la formación de entrecruzamientos adicionales, limitando la movilidad de las cadenas, lo que conlleva a una pérdida de ductilidad.

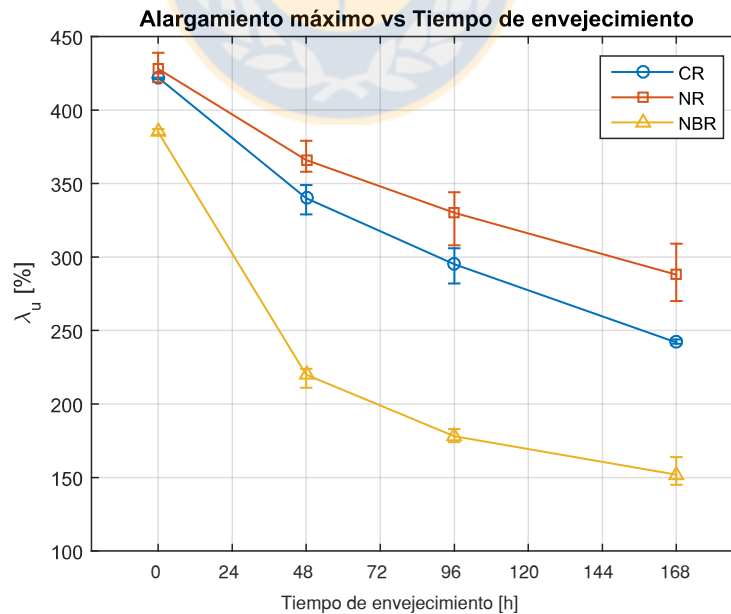


Figura 15. Alargamiento máximo en función del tiempo de envejecimiento a 100°C.

Fuente: Elaboración propia

En resumen, se puede observar que la propiedad mecánica de alargamiento máximo siempre disminuye a medida que los tiempos de envejecimiento son mayores, y temperaturas altas causan mayor deterioro del material. Según lo reportado, cuando la densidad de entrecruzamiento es alta, el peso molecular de las cadenas elastoméricas aumenta y la movilidad de los segmentos de las cadenas queda restringida. Esto incrementa la rigidez del elastómero y por consiguiente reduce sus valores de alargamiento máximo [Gujel *et al.*, 2014].

En la Tabla 4 se muestran los resultados de los ensayos mecánicos para cada material y entre paréntesis su disminución en porcentaje con respecto a la muestra virgen. El signo + indica aumento y el signo – indica disminución con respecto a la muestra control.

Tabla 4. Resumen de las propiedades mecánicas de los materiales. Fuente: Elaboración propia

Material	Propiedad	Virgen (control)	Envejecimiento					
			48 h		96 h		168 h	
NR	T_s [N/mm]	32,05	29,39	(–8,3%)	28,34	(–11,6%)	22,82	(–28,8%)
	σ_u [MPa]	7,42	8,11	(+9,3%)	8,00	(+7,8%)	7,45	(+0,4%)
	λ_u	4,28	3,66	(–14,5%)	3,30	(–22,9%)	2,88	(–32,7%)
	ρ [g/cm ³]	1,68	1,67	(–0,6%)	1,65	(–1,7%)	1,65	(–1,7%)
	H [Sh°A]	69	72	(+4,3%)	75	(+8,7%)	78	(+13,0%)
CR	T_s [N/mm]	37,78	34,27	(–9,3%)	30,65	(–19,9%)	22,80	(–39,7%)
	σ_u [MPa]	11,01	10,69	(–2,9%)	10,11	(–8,2%)	8,7	(–21,0%)
	λ_u	4,22	3,4	(–19,4%)	2,95	(–30,1%)	2,42	(–42,7%)
	ρ [g/cm ³]	1,61	1,66	(+3,1%)	1,59	(–1,2%)	1,58	(–1,9%)
	H [Sh°A]	72	75	(+4,2%)	76	(+5,6%)	77	(+6,9%)
NBR	T_s [N/mm]	21,68	14,25	(–34,3%)	12,56	(–42,1%)	13,34	(–38,5%)
	σ_u [MPa]	5,83	4,82	(–17,3%)	4,41	(–24,4%)	4,16	(–28,6%)
	λ_u	3,85	2,19	(–43,1%)	1,79	(–53,5%)	1,52	(–60,5%)
	ρ [g/cm ³]	1,59	1,55	(–2,5%)	1,55	(–2,5%)	1,46	(–8,2%)
	H [Sh°A]	77	84	(+9,1%)	87	(+13,0%)	90	(+16,9%)

3.3 Resultados de espectroscopia

Algunos de los autores citados han reportado que la densidad de entrecruzamiento, el peso molecular y la movilidad de las cadenas juegan un papel primordial en las propiedades mecánicas del elastómero, por tanto, estos atributos deben cambiar a medida que el tiempo de envejecimiento aumenta. Es por esto que se realizó un estudio espectroscópico vibracional mediante FT-IR y Raman, con el propósito de explicar las tendencias encontradas en las propiedades macroscópicas.

3.3.1 FT-IR

Los resultados obtenidos mediante FT-IR son recibidos ya procesados gracias al programa que viene incluido con el equipo Perkin-Elmer, por lo que no es necesario realizar suavizado, sustracción de línea base ni normalizado. En la Figura 16 se muestran los resultados de los análisis mediante espectroscopia FT-IR, donde comparan las variaciones del espectro IR de cada material y sus respectivos períodos de envejecimiento.

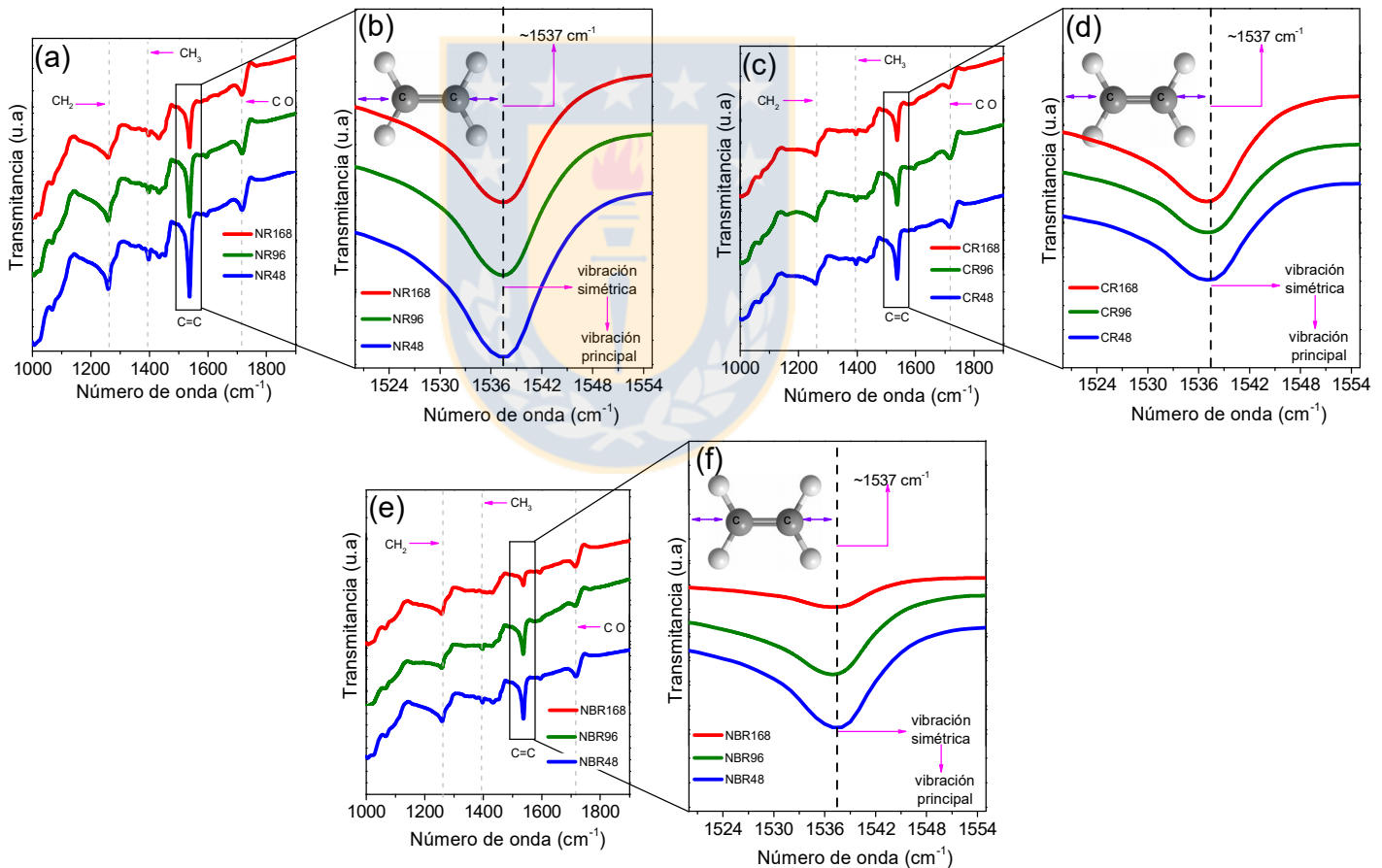


Figura 16. Resultados FT-IR: Comparación de espectros FT-IR en el rango 1000-1900 cm^{-1} para el NR (a), detalle del *peak* a 1537 cm^{-1} (b), para el CR (c), y su detalle en (d) y para el NBR (e) y su detalle en (f). Envejecimiento correspondiente a 48 h en azul, a 96 h en verde y a 168 h en rojo.

Fuente: Elaboración propia

Los espectros han sido graficados para un número de onda de 1000 a 1900 cm^{-1} en donde se manifiestan *peaks* a 1259 cm^{-1} , 1396 cm^{-1} , 1537 cm^{-1} y a 1715 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones de torsión de los grupos CH_2 , de deformación asimétrica del CH_3 , y deformaciones de alargamiento del $\text{C}=\text{C}$ y del $\text{C}=\text{O}$, respectivamente, lo cual se corroboró con datos de la literatura científica, donde asocian cada número de onda a un respectivo tipo de enlace, lo que se presenta en la Tabla 5.

Tabla 5. Números de onda y corrimientos Raman atribuidos a enlaces de elastómeros.
Fuente: Diversos autores.

Frecuencia (cm^{-1})	Enlace	Tipo de vibración	Espectro	Referencia
1150	CH_3	Aleteo	FT-IR	[Dos Santos <i>et al.</i> , 2005]
1154	CH_3	Aleteo	Raman	[Arjunan <i>et al.</i> , 2001]
1252	CH_2	Torsión	FT-IR	[Arjunan <i>et al.</i> , 2001]
1254	CH_2	Torsión	FT-IR	[Dos Santos <i>et al.</i> , 2005]
1330	CH_2	Aleteo	FT-IR	[Dos Santos <i>et al.</i> , 2005]
1330	CH_2	Aleteo	Raman	[Arjunan <i>et al.</i> , 2001]
1368	CH_2	Aleteo	FT-IR	[Jovanović <i>et al.</i> , 2016]
1415	CH_3	Deform. asimétrica	FT-IR	[Arjunan <i>et al.</i> , 2001]
1433	CH_2	Vibración deform.	FT-IR	[Liu <i>et al.</i> , 2016]
1451	CH_2	Deform. en plano	FT-IR	[Jovanović <i>et al.</i> , 2016]
1538	$\text{C}=\text{C}$	Alargamiento	FT-IR	[Zheng <i>et al.</i> , 2015]
1597	$\text{C}=\text{C}$	Alargamiento	FT-IR	[He <i>et al.</i> , 2016]
1603	$\text{C}=\text{C}$	Alargamiento	Raman	[Zhao <i>et al.</i> , 2009]
1715	$\text{C}=\text{O}$	Alargamiento	FT-IR	[Dos Santos <i>et al.</i> , 2005]
1730	$\text{C}=\text{O}$	Alargamiento	FT-IR	[Zhao <i>et al.</i> , 2007]
1734	$\text{C}=\text{O}$	Alargamiento	FT-IR	[Liu <i>et al.</i> , 2016]

Si se observa la Figura 16 con detenimiento, en la señal correspondiente al doble enlace $\text{C}=\text{C}$ se evidencia una disminución en la intensidad de la transmitancia desde 48 h hasta 168 h de envejecimiento para los tres materiales, como se muestra en el detalle de cada figura. La tendencia encontrada y graficada en la Figura 17 muestra que a medida que el material se envejece, la intensidad de los *peaks* disminuye. Estos cambios microestructurales en el material pueden deberse al aumento del grado de entrecruzamiento de las cadenas del polímero, haciendo que el elastómero se rigidice, lo que está en total concordancia con lo encontrado en las propiedades mecánicas, en especial con el alargamiento máximo, la disminución en la resistencia al desgarro y a la tracción, lo que se explicaría desde un punto de vista microscópico con lo expuesto y encontrado mediante FT-IR.

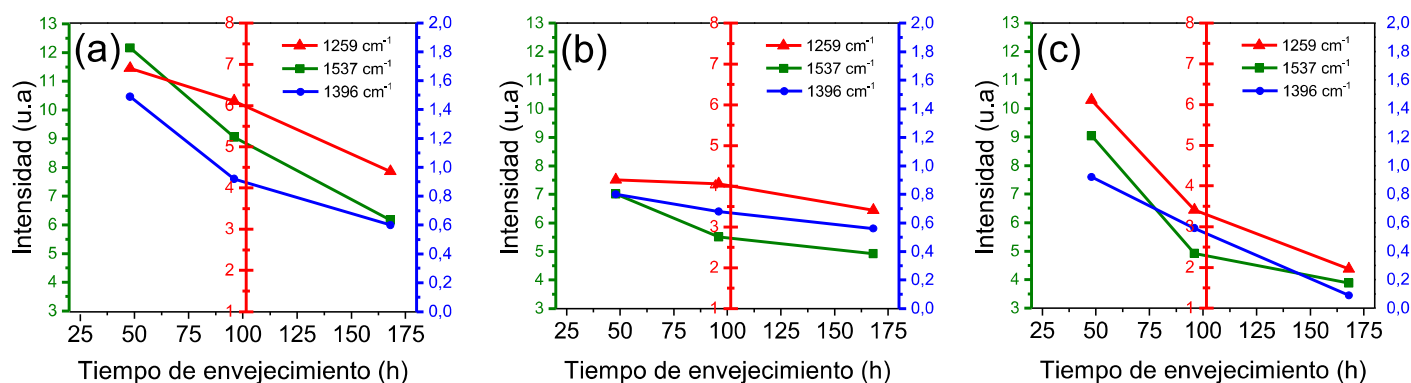


Figura 17. Cambios en intensidad de *peaks* representativos para cada material: NR (a), CR (b) y NBR (c). Valores de *peaks* correspondientes a CH₂ (1259 cm⁻¹) en rojo, a C=C (1537 cm⁻¹) en verde y a CH₃ (1396 cm⁻¹) en azul. Fuente: Elaboración propia.

De acuerdo a la literatura, [Zheng *et al.*, 2015] realizaron un estudio del envejecimiento termo-oxidativo con NR, donde se obtuvo que la intensidad de los *peak* correspondientes al C=C cambiaba a medida que el tiempo de envejecimiento era mayor, y evaluaron el alargamiento máximo el cual cambió de 437% a 422% al cabo de 120 h a 80°C, manifestándose una disminución en la ductilidad y un aumento en la rigidez del material. En una investigación de [He *et al.*, 2016], analizando el envejecimiento de una mezcla de NBR, luego de 96 h a 90°C se obtuvo una disminución en la intensidad de transmitancia (de 4,97 a 3,94 u.a) para el *peak* correspondiente a C=C, lo que involucra una disminución del contenido de doble enlaces, debido al aumento del grado de entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas, específicamente enlaces -C-S_x-C-, validando satisfactoriamente las hipótesis planteadas en la presente investigación.

3.3.2 Raman

Los resultados brutos obtenidos mediante la técnica Raman fueron manipulados mediante el software OriginPro 9, con el cual se procesaron siguiendo los pasos que se mencionan a continuación:

1. Ingreso de datos
2. Suavizado usando una de la técnica *Adjacent-Averaging* [Origin Help, 2013]
3. Sustracción línea base: Definida por el usuario con una cantidad entre 20 y 40 puntos unidos por interpolación lineal
4. Normalizado: Dividir por el valor del *peak* más alto en intensidad, para cada material.

En la Figura 18 se muestra un ejemplo para el NBR, del espectro Raman antes y después de procesar.

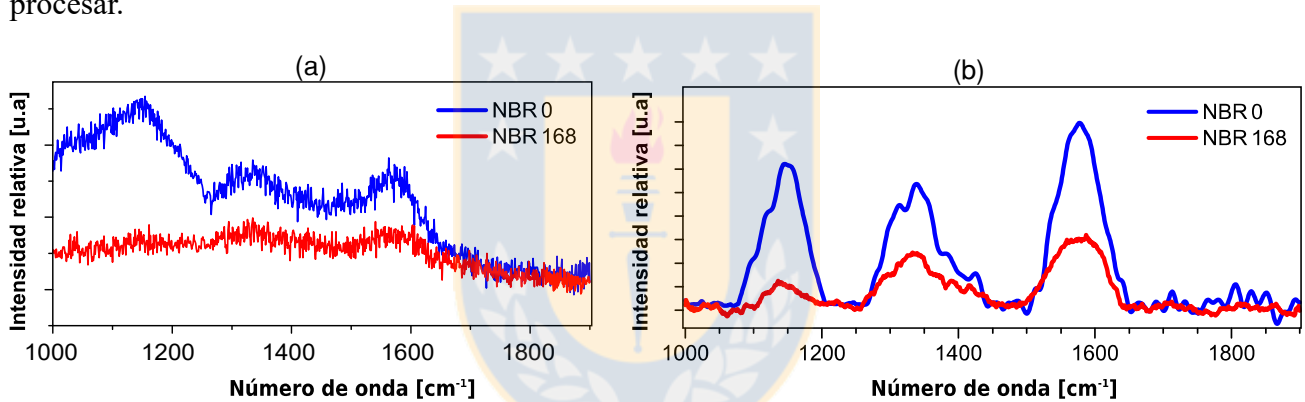


Figura 18. Espectro Raman del NBR antes (a) y después (b) de procesar.

Fuente: Elaboración propia.

Los espectros Raman fueron graficados para el rango de 1000 a 1900 cm^{-1} , en el que se aprecia la excitación de 3 vibraciones moleculares en las frecuencias 1150, 1330 y 1600 cm^{-1} correspondientes a los enlaces CH_3 , CH_2 y $\text{C}=\text{C}$, respectivamente.

En la Figura 19 se presentan los espectros Raman para cada material. Para cada uno de ellos se muestra el espectro para su configuración de control (material virgen) y su configuración con mayor envejecimiento (168 h a 100°C).

Se aprecian claramente las diferencias en las intensidades producto de la degradación de los polímeros; los tres materiales sufrieron una disminución en la intensidad del *peak* correspondiente al enlace $\text{C}=\text{C}$; para el NR la disminución fue de un 20%, para el CR de un 10% y para el NBR de un 60%. De esta manera se valida lo obtenido mediante espectroscopia FT-IR, lo que permite relacionar la disminución de las intensidades con cada una de las propiedades mecánicas medidas.

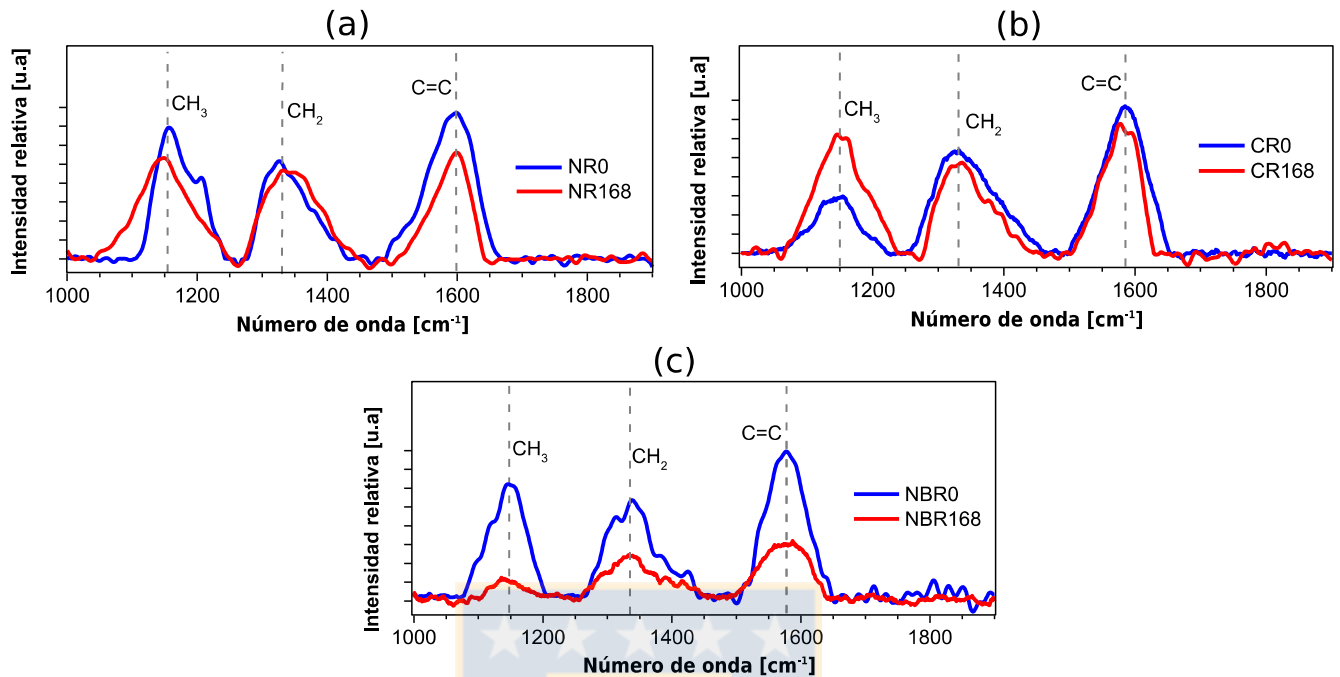


Figura 19. Resultados Raman: Comparación del espectro Raman entre material virgen y envejecido por 168 h para caucho NR (a), CR (b) y NBR (c). Fuente: Elaboración propia.

El envejecimiento térmico a altas temperaturas es un mecanismo de degradación muy complejo, debido a que existen dos procesos principales compitiendo entre sí: entrecruzamientos, formando enlaces polisulfuros $-C-S_x-C-$ (poli-, di- o mono-) y división de cadenas, rompiendo dichos enlaces $-S-S-$ [Jovanović *et al.*, 2016, Li *et al.*, 2015]. Esta investigación comprueba que este mecanismo de envejecimiento tiene una estrecha relación entre la degradación de la resistencia mecánica del polímero y la disminución en la cantidad de enlaces $C=C$, tal como indican las mediciones mediante espectroscopia FT-IR y corroboradas a través de la técnica Raman. Esta disminución de doble enlaces $C=C$ se asocia a un aumento de entrecruzamientos, en otras palabras, a un rompimiento de enlaces $C=C$ para formar más lazos $-C-S_x-C-$ entre las cadenas poliméricas, superando el grado de entrecruzamientos óptimo que se obtuvo al momento de la vulcanización, lo que ocasiona que las propiedades mecánicas se vean afectadas, provocando una disminución de las mismas [Liu *et al.*, 2016, Delor-Jestin *et al.*, 2000, Zhao *et al.*, 2007].

3.4 Correlaciones entre mediciones FT-IR y propiedades mecánicas

En esta sección se comparan los resultados obtenidos de los distintos ensayos mecánicos con los resultados de los análisis mediante espectroscopia FT-IR efectuados, con el fin de observar relaciones entre la parte macroestructural (propiedades mecánicas) y la microestructural (intensidad de los *peaks* en los espectros).

Como se determinó anteriormente, el efecto de la temperatura en las propiedades mecánicas es de carácter degradativo, lo que significa que los materiales disminuyen sus propiedades a medida que el envejecimiento térmico es mayor. Por otro lado, se obtuvo que la cantidad de enlaces $C=C$ disminuía mientras mayor era el tiempo de envejecimiento, lo que se comprobó al observar en la intensidad de los *peaks* que arrojaron los análisis mediante espectroscopia.

Lo anterior permite establecer una correlación entre las propiedades mecánicas y los valores en intensidad de los *peaks* de los espectros FT-IR, lo que se muestra en la Figura 20.

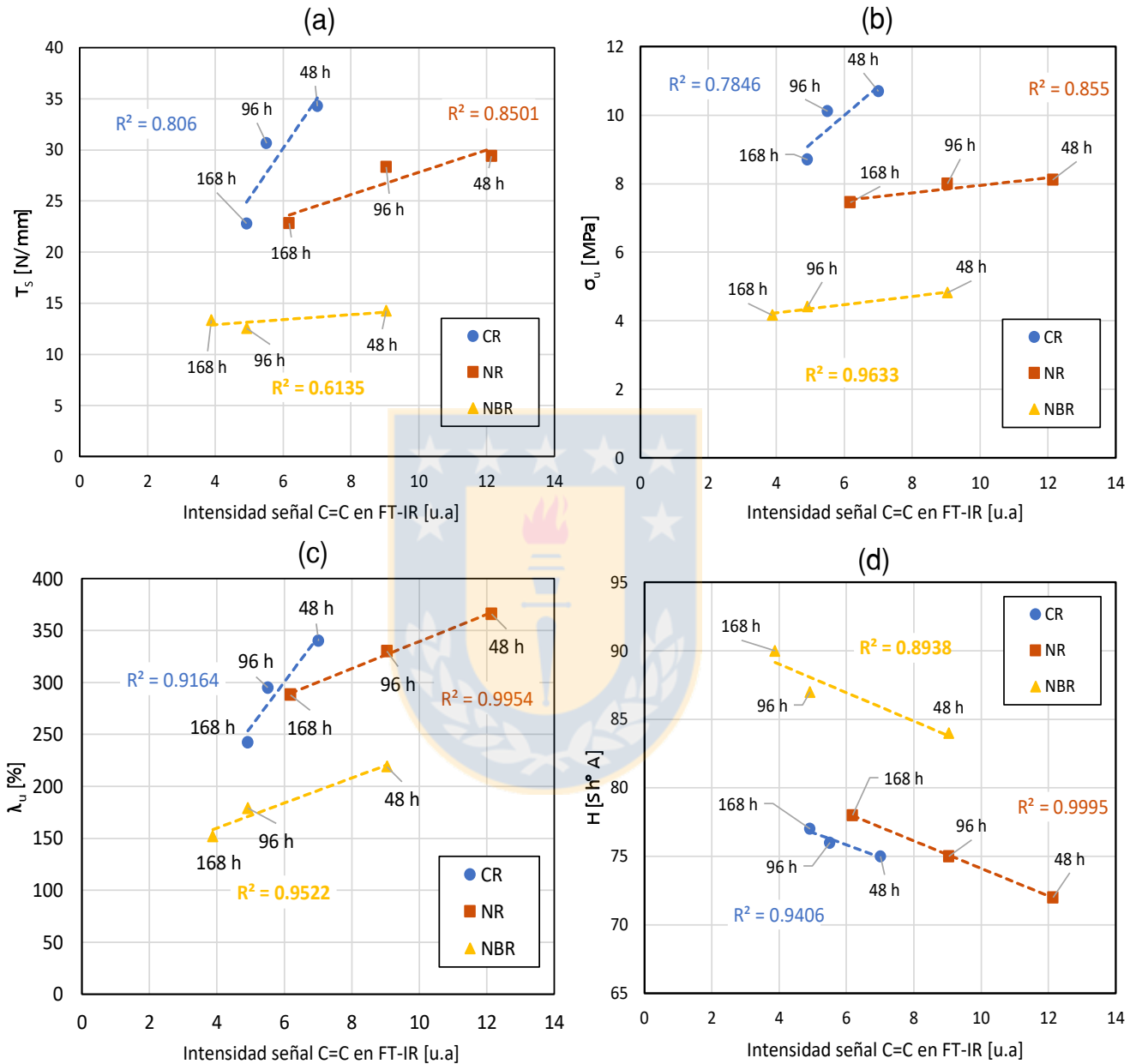


Figura 20. Correlaciones entre las propiedades mecánicas de resistencia al desgarro (a), resistencia a la tracción (b), alargamiento máximo (c) y dureza (d) con respecto a la intensidad de los *peaks* correspondientes al enlace C=C. Fuente: Elaboración propia.

Se establecieron ajustes lineales a lo largo del tiempo de envejecimiento entre cada una de las propiedades mecánicas y la intensidad de los *peaks* del C=C obtenidos mediante FT-IR. Como criterio para determinar que propiedad mecánica entrega una mejor correlación entre lo macro y lo micro se utilizará el coeficiente de determinación, R². En la Tabla 6 se presentan los R² por propiedad mecánica y por material para cada correlación establecida (en negrita los valores más altos obtenidos).

Tabla 6. Coeficiente de determinación para cada correlación entre propiedades mecánicas y *peak* de la señal del C=C en espectro FT-IR. Fuente: Elaboración propia.

Propiedad mecánica vs señal C=C	NR	CR	NBR
Resistencia al desgarro	0,85	0,81	0,61
Resistencia a la tracción	0,85	0,78	0,96
Alargamiento máximo	0,99	0,91	0,95
Dureza	0,99	0,94	0,89

Todas las degradaciones del material, vinculadas con la disminución de la intensidad de los *peaks* del C=C, se pueden relacionar con las propiedades mecánicas y es posible aproximarlas de forma lineal con un buen ajuste, siendo el alargamiento máximo y la dureza los que presentan un mayor R^2 . En la Figura 21 se grafican ambas propiedades para corroborar su relación y a partir de ella obtener una relación que permita estimar el nivel de degradación de cada material.

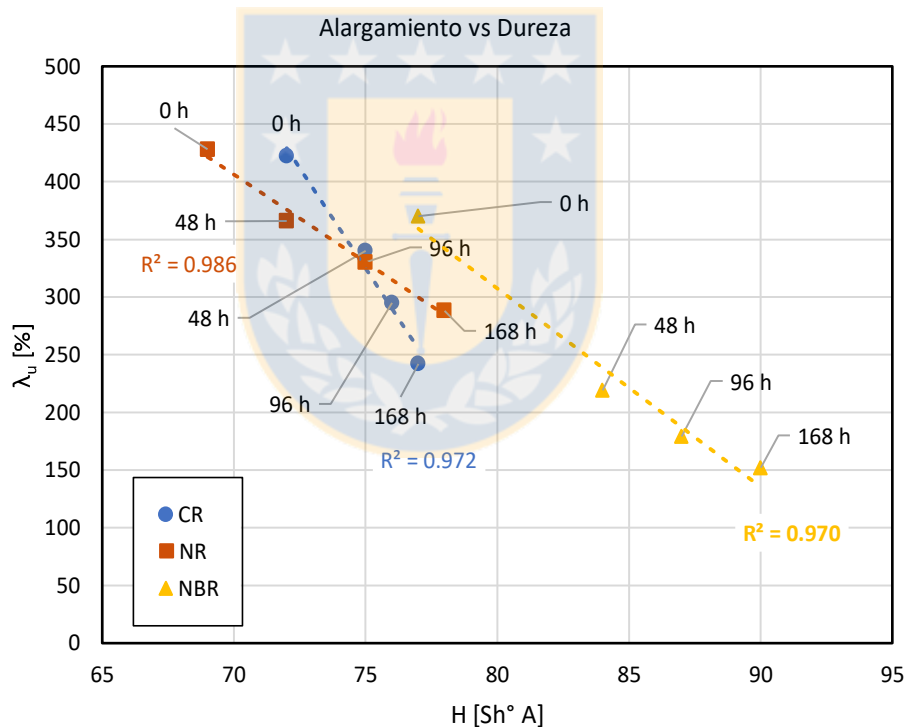


Figura 21. Correlaciones entre el alargamiento máximo y la dureza para cada material.

Fuente: Elaboración propia.

Analizando la Figura 21 se desprende que la degradación de ambas propiedades mecánicas producto del envejecimiento térmico se pueden relacionar de manera lineal, siendo el R^2 promedio de un 0.97.

A continuación se propone una relación que permite estimar la degradación del material, mediante la medición de las propiedades mecánicas. En la ec. (6) se define el nivel de degradación, D , como el porcentaje de pérdida de ductilidad del material a partir del alargamiento nominal, λ_0 , de cada material. Se toma el alargamiento como referencia para la degradación del material, ya que fue la propiedad mecánica que mejor se ajustaba a la disminución de enlaces $C=C$.

$$D = \left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_0}\right) \times 100 \quad (6)$$

A su vez, la relación que existe entre alargamiento y dureza, también permite tomar a esta última como referencia para estimar la degradación. Es por esto que se define $\tilde{\lambda}$ como la variación del alargamiento por unidad de longitud, y \tilde{H} como la variación de la dureza por unidad de dureza. La relación que existe entre ambas se presenta en la ec. (7) y se grafica en la Figura 22.

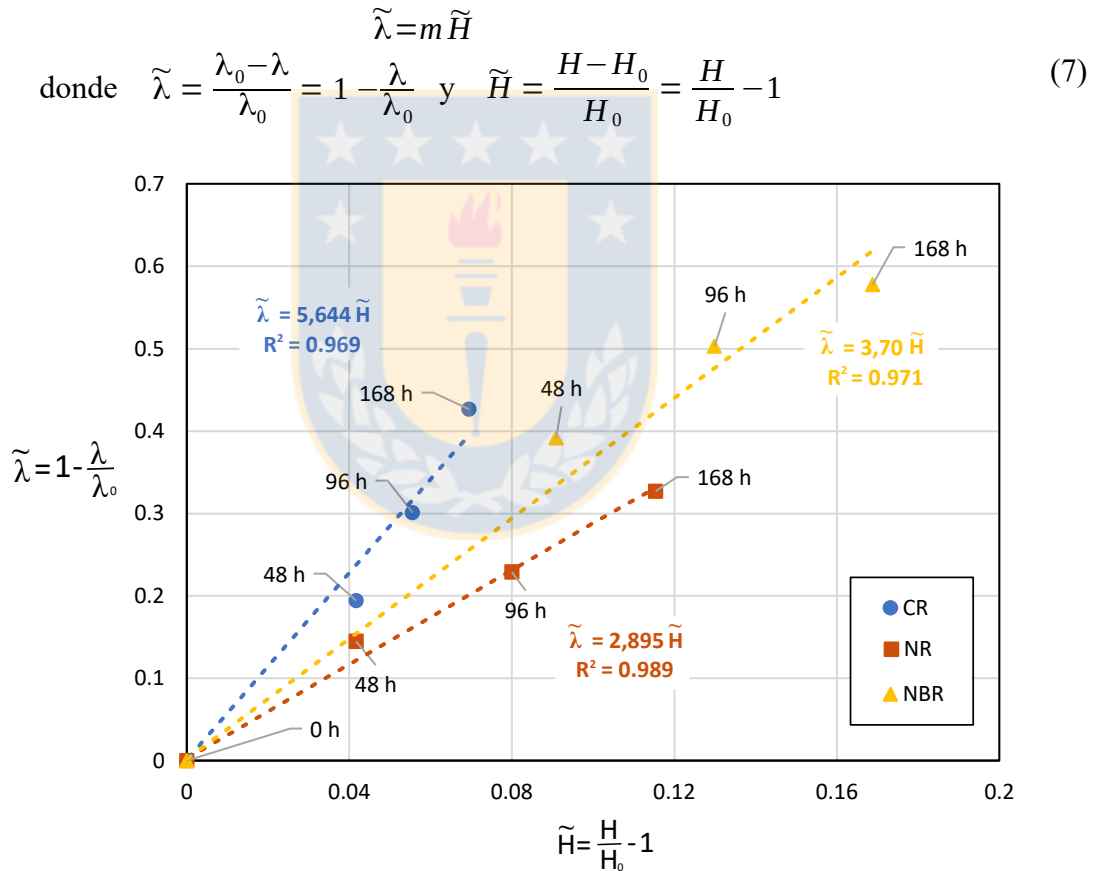


Figura 22. Relación entre la variación el alargamiento y la variación de la dureza.

Fuente: Elaboración propia.

Luego se reemplaza (7) en (6), para que el nivel de degradación quede expresado en función de la dureza del material, tal como muestra la ec. (8).

$$D = m \left(\frac{H}{H_0} - 1 \right) \times 100 \quad (8)$$

A partir de esto, se puede estimar la degradación de cada material, por medio de la medición de la dureza, conociendo previamente, la dureza nominal del elastómero. En la Tabla 7 se presentan los parámetros obtenidos para establecer la ecuación que entrega el nivel de degradación de cada material.

Tabla 7. Parámetros para estimar la degradación de cada material. Fuente: Elaboración propia.

Material	m	H ₀ [Sh°A]
NR	2,895	69
CR	5,644	72
NBR	3,700	77

Por ejemplo, la ec. (9) muestra el cálculo para el caso de una dureza de 76 Sh°A para el neopreno (CR). Se tiene que:

$$D = 5,644 \left(\frac{76}{72} - 1 \right) \times 100 = 31 \% \quad (9)$$

Es decir, según este cálculo, el CR posee una degradación del 31% cuando su dureza alcanza los 76 Sh°A, lo que comparado con los resultados experimentales (Tabla 4), presenta una buena aproximación a la degradación real obtenida. Con el manejo que se dio a los datos experimentales se puede tener una buena aproximación de la degradación del material, gracias a la relación lineal que existe con el aumento de la dureza. Es claro que los valores obtenidos de las pendientes no tienen un significado físico y además corresponden específicamente a los materiales estudiados en esta investigación. Sin embargo, lo valioso es que para los elastómeros estudiados, todos tienen una aproximación lineal y eso sí se puede extrapolar a otros elastómeros. Entonces, basados en esa aseveración, se deduce que para saber el nivel de degradación del material, solo basta con tener 2 puntos experimentales para obtener la pendiente: las propiedades del material virgen y en algún estado de envejecimiento. De esta manera se podrá determinar en terreno el nivel de degradación de los elastómeros en cuestión (en correas transportadoras, por ejemplo).

CAPÍTULO 4

Conclusiones y perspectivas

4.1 Conclusiones

Se realizaron ensayos mecánicos de tracción, desgarro y dureza sobre el caucho natural, neopreno y acrílico nitrilo virgen y envejecidos por 48, 96 y 168 h a 100°C y se estudiaron sus cambios microestructurales mediante espectroscopia FT-IR y Raman.

En los resultados obtenidos, se evidencia el efecto degradativo del envejecimiento térmico en las propiedades mecánicas de resistencia al desgarro, a la tracción y alargamiento máximo. Dicho comportamiento está directamente relacionado con un incremento de entrecruzamientos de las cadenas elastoméricas, producido por la exposición a altas temperaturas durante tiempos prolongados. Por el contrario, la dureza tiende a incrementar por el mismo motivo. La resistencia a la tracción para el caso del caucho natural posee un comportamiento particular, el cual presenta en primera instancia un aumento y luego una disminución, debido a un aumento de la densidad de entrecruzamientos, pero luego que supera cierto valor crítico (igual a lo que ocurrió con el CR y NBR), la movilidad de las cadenas se vuelve limitada y la resistencia disminuye, debido al alto grado de reticulación.

Los principales resultados de los análisis mediante espectroscopia fueron que, a medida que el envejecimiento térmico aplicado es mayor, el material pierde mayor cantidad de doble enlaces C=C, debido al aumento del grado de entrecruzamiento, lo que conlleva a una disminución en la ductilidad del material, tal como se comprobó al medir las propiedades mecánicas.

Las correlaciones establecidas entre las distintas propiedades mecánicas y la intensidad de los *peaks* del C=C en FT-IR, posicionan al alargamiento máximo como la característica más relacionada con la disminución de C=C, y se deduce que a partir de ella es posible dar indicios de la degradación del material. Se destaca la buena relación que hubo entre dureza e intensidad de los *peaks*, y debido a la ventaja de ser una propiedad del material muy fácil de medir, se considera un buen punto de partida para dar indicios de degradación en el caucho. A partir de ambas propiedades se obtiene una relación matemática que permite estimar el nivel de degradación del elastómero, conociendo las propiedades nominales que posee el material luego de su fabricación y midiendo *in situ* la dureza que tiene éste.

Para finalizar, estos estudios entregan valiosa información, que permite conocer el estado que presenta un elemento de máquina elastomérico que ha estado expuesto a altas temperaturas por tiempos prolongados, lo facilitará tomar acciones preventivas para sustituir el componente con el fin de evitar fallas en algunos procesos de producción en la industria.

4.2 Perspectivas

Como trabajo futuro se propone:

Validación experimental en terreno, con materiales expuestos a tiempos y temperaturas reales de trabajo para obtener una mejor relación entre envejecimiento térmico acelerado y envejecimiento a condiciones ambiente.

Probar para más materiales tales como SBR, BR, EPDM, lo que serviría para conocer el efecto del envejecimiento en ellos , ya que igual son altamente usados en aplicaciones de ingeniería.

Realizar los análisis con otro tipo de envejecimiento, ya sea con radiación UV o en ambientes ácidos, lo que permitiría ampliar el rango de validez de las correlaciones establecidas.



REFERENCIAS

- [Arjunan *et al.*, 2001] Arjunan, V., Subramanian, S. y Mohan, S. (2001). Fourier transform infrared and Raman spectral analysis of trans-1,4-polyisoprene. *Spectrochimica Acta Part A*, 57, 2547-2254.
- [ASTM D2240, 2015] ASTM D2240 (2015). Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness. *ASTM International, West Conshohoken, PA, USA*, 2015.
- [ASTM D412 , 2016] ASTM D412 (2016). Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers —Tension. *ASTM International, West Conshohoken, PA, USA*, 2016.
- [ASTM D573, 2015] ASTM D573 (2015). Standard Test Method for Rubber—Deterioration in an Air Oven. *ASTM International, West Conshohoken, PA, USA*, 2015.
- [ASTM D624, 2012] ASTM D624 (2012). Standard Test Method for Tear Strength of Conventional Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers. *ASTM International, West Conshohoken, PA, USA*, 2012.
- [ASTM D792, 2013] ASTM D792 (2013). Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement. *ASTM International, West Conshohoken, PA, USA*, 2013.
- [ASTM F1980, 2016] ASTM F1980 (2016). Standard Guide for Accelerated Aging of Sterile Barrier Systems for Medical Devices. *ASTM International, West Conshohoken, PA, USA*, 2016.
- [CES EduPack, 2013] CES EduPack (2013). Version 12.2.13
- [Coran, 1978] Coran, A.Y. (1978) Vulcanization. *Science and Technology of Rubber, Chapter 7*, 292-338
- [Data Sheet KAP-S, 2014] Data Sheet KAP-S (2014) A.S.T. - Angewandte System Technik GmbH, Mess- und Regeltechnik. Marschnerstrasse 26, 01307 Dresden, Germany. www.ast.de
- [Delor-Jestin *et al.*, 2000] Delor-Jestin, F., Barrois-Oudin, N., Cardinet, C., Lacoste, J., y Lemaire, J. (2000). Thermal ageing of acrylonitrile-butadiene copolymer. *Pol. Deg. and Stability*, 70, 1-4.
- [Dos Santos *et al.*, 2005] Dos Santos, K., Suarez, P. y Rubim J. (2005) Photo-degradation of synthetic and natural polyisoprenes at specific UV radiations. *Polymer Degradation and Stability*, 90, 34-43.
- [Elmukashfi y Kroon, 2014] Elmukashfi, E., y Kroon, M. (2014). Numerical analysis of dynamic crack propagation in biaxially strained rubber sheets. *Engineering Fracture Mechanics*, 124-125, 1-17.

- [Gujel *et al.*, 2014] Gujel, A. A., Bandeira, M., Giovanela, M., Carli, L. N., Brandalise, R. N., y Crespo, J. S. (2014). Development of bus body rubber profiles with additives from renewable sources : Part II – Chemical , physical – mechanical and aging characterization of elastomeric compositions. *Materials and Design*, 53, 1119-1123.
- [Ha-Anh y Vu-Khanh, 2005] Ha-Anh, T., y Vu-Khanh, T. (2005). Prediction of mechanical properties of polychloroprene during thermo-oxidative aging. *Polymer Testing*, 24, 775-780.
- [Hassine *et al.*, 2014] Hassine, M. Ben, Naït-Abdelaziz, M., Zaïri, F., Colin, X., Tourcher, C., y Marque, G. (2014). Time to failure prediction in rubber components subjected to thermal ageing : A combined approach based upon the intrinsic defect concept and the fracture mechanics. *Mechanics of Materials*, 79, 15-24.
- [He *et al.*, 2016] He, X., Li, T., Shi, Z., Wang, X., Xue, F., Wu, Z., y Chen, Q. (2016). Thermal-oxidative aging behavior of nitrile-butadiene rubber/functional LDHs composites. *Polymer Degradation and Stability*, 133, 219-226.
- [Hernández, 2015] Hernández, F. (2015). Puesta a punto de equipamiento para ensayar la resistencia a la rajadura en elastómeros, *Proyecto de Ingeniería Mecánica*, Universidad de Concepción.
- [Ismail y Poh, 2000] Ismail, H., y Poh, B. T. (2000). Cure and tear properties of ENR 25/SMR L and ENR 50/SMR L blends. *European Polymer Journal*, 36, 2403-2408.
- [Jovanović *et al.*, 2016] Jovanović, S., Samaržija-Jovanović, S., Marković, G., Jovanović, V., Adamović, T., y Marinović-Cincović, M. (2016). Mechanical properties and thermal aging behaviour of polyisoprene/polybutadiene/styrene-butadiene rubber ternary blend reinforced with carbon black. *Composites Part B*, 98, 126-133.
- [Kroon, 2010] Kroon, M. (2010). A constitutive model for strain-crystallising Rubber-like materials. *Mechanics of Materials*, 42, 873-885.
- [Le Gac *et al.*, 2016] Le Gac, P. Y., Celina, M., Roux, G., Verdu, J., Davies, P., y Fayolle, B. (2016). Predictive ageing of elastomers: Oxidation driven modulus changes for polychloroprene. *Polymer Degradation and Stability*, 130, 348-355.
- [Li *et al.*, 2007] Li, X., Yang, X., y Gao, J. (2007). Tearing energy for crack growth at the bonds of cylindrical rubber bushes subjected to axial shear. *International Journal of Fatigue*, 29, 2230-2236.
- [Li *et al.*, 2015] Li, Y., Liu, X., Hu X., y Luo, W. (2015). Changes in tensile and tearing fracture properties of carbon-black filled rubber vulcanizates by thermal aging. *Polym. Adv. Technol.*, 26, 1331-1335.

- [Liu *et al.*, 2016] Liu, J., Li, X., Xu, L., y Zhang, P. (2016). Investigation of aging behavior and mechanism of nitrile-butadiene rubber (NBR) in the accelerated thermal aging environment. *Polymer Testing*, 54, 59-66.
- [Mowery *et al.*, 2005] Mowery, D. M., Assink, R. A., y Celina, M. (2005). Sensitivity of proton NMR relaxation times in a HTPB based polyurethane elastomer to thermo-oxidative aging. *Polymer*, 46, 10919-10924.
- [Origin Help, 2013] Origin Help (2013). OriginPro 9.0.0 http://www.originlab.com/doc/Origin-Help/Smooth-Algorithm#The_adjacent-averaging_method
- [Rivlin y Thomas, 1953] Rivlin, R., y Thomas, A. (1953). Rupture of rubber. I. Characteristic energy for tearing. *Journal of Polymer Science*, 10, 291-318.
- [Sasso *et al.*, 2008] Sasso, M., Palmieri, G., Chiappini, G., y Amodio, D. (2008). Characterization of hyperelastic rubber-like materials by biaxial and uniaxial stretching tests based on optical methods. *Polymer Testing*, 27, 995-1004.
- [Taksapattanakul *et al.*, 2017] Taksapattanakul, K., Tulyapitak, T., Phinyocheep, P., Ruamcharoen, P., Ruamcharoen, J., Lagarde, F., Edely, M. y Daniel, P. (2017). Raman investigation of thermoplastic vulcanizates based on hydrogenated natural rubber/polypropylene blends. *Polymer Testing*, 57, 107-114.
- [Tangudom *et al.*, 2014] Tangudom, P., Thongsang, S., y Sombatsompop, N. (2014). Cure and mechanical properties and abrasive wear behavior of natural rubber, styrene-butadiene rubber and their blends reinforced with silica hybrid fillers. *Materials and Design*, 53, 856-864.
- [Zhao *et al.*, 2007] Zhao, Q., Li, X. y Gao, J. (2007). Aging of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) in artificial weathering environment. *Polymer Degradation and Stability*, 92, 1841-1846.
- [Zhao *et al.*, 2009] Zhao, Q., Li, X., y Gao, J. (2009). Aging behavior and mechanism of ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) rubber in fluorescent UV/condensation weathering environment. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 339-343.
- [Zheng *et al.*, 2015] Zheng, W., Liu, L., Zhao, X., He, J., Wang, A., Chan, T. W., y Wu, S. (2015). Effects of lanthanum complex on the thermo-oxidative aging of natural rubber. *Polymer Degradation and Stability*, 120, 377-383.
- [Zhu *et al.*, 2016] Zhu, Z., Cheng, Q., Jiang, C., Zhang, J., y Jiang, H. (2016). Scratch behavior of the aged hydrogenated nitrile butadiene rubber. *Wear*, 352-353, 155-159.

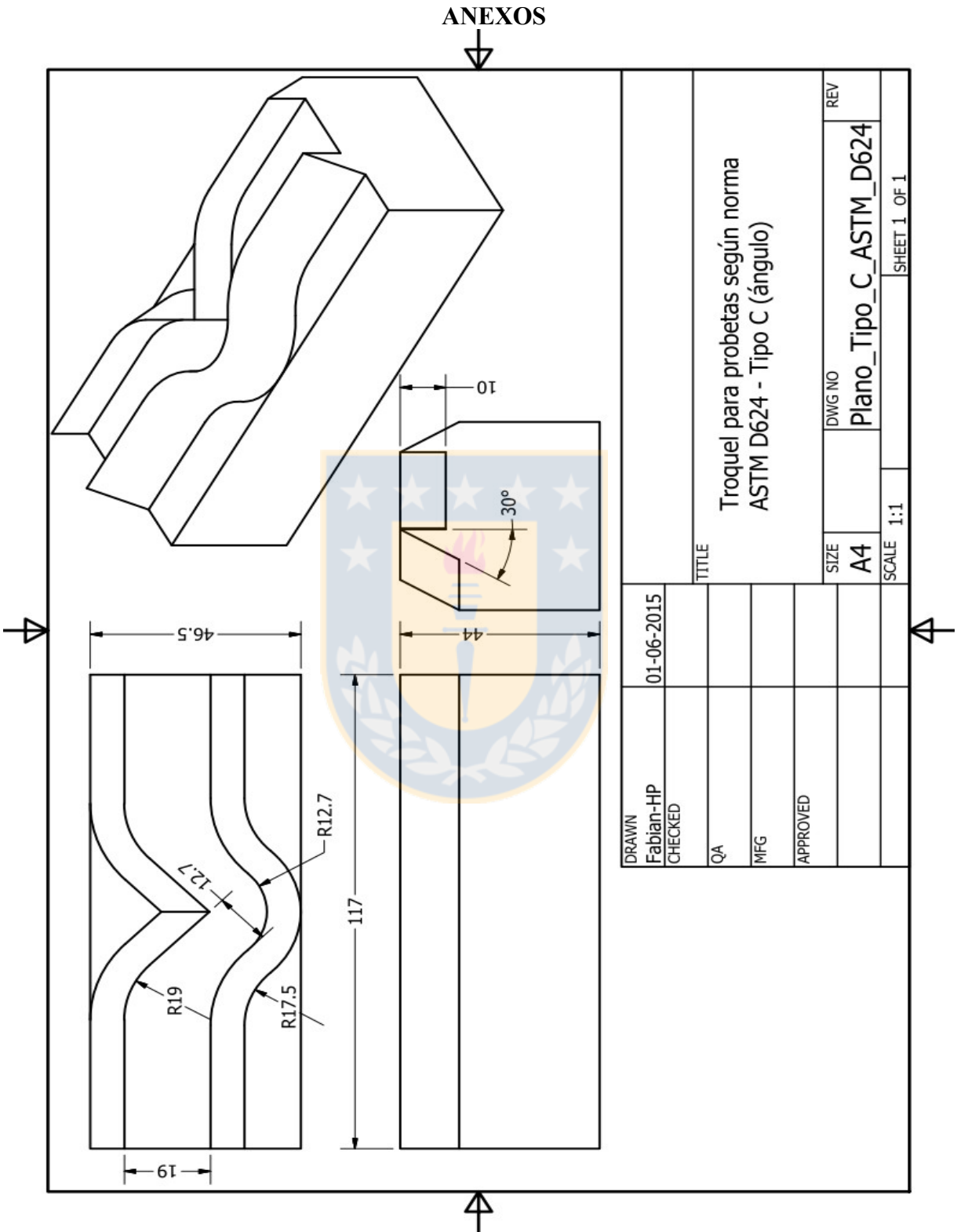


Figura A.1. Plano de fabricación de troquel para probetas de desgarro Tipo C.

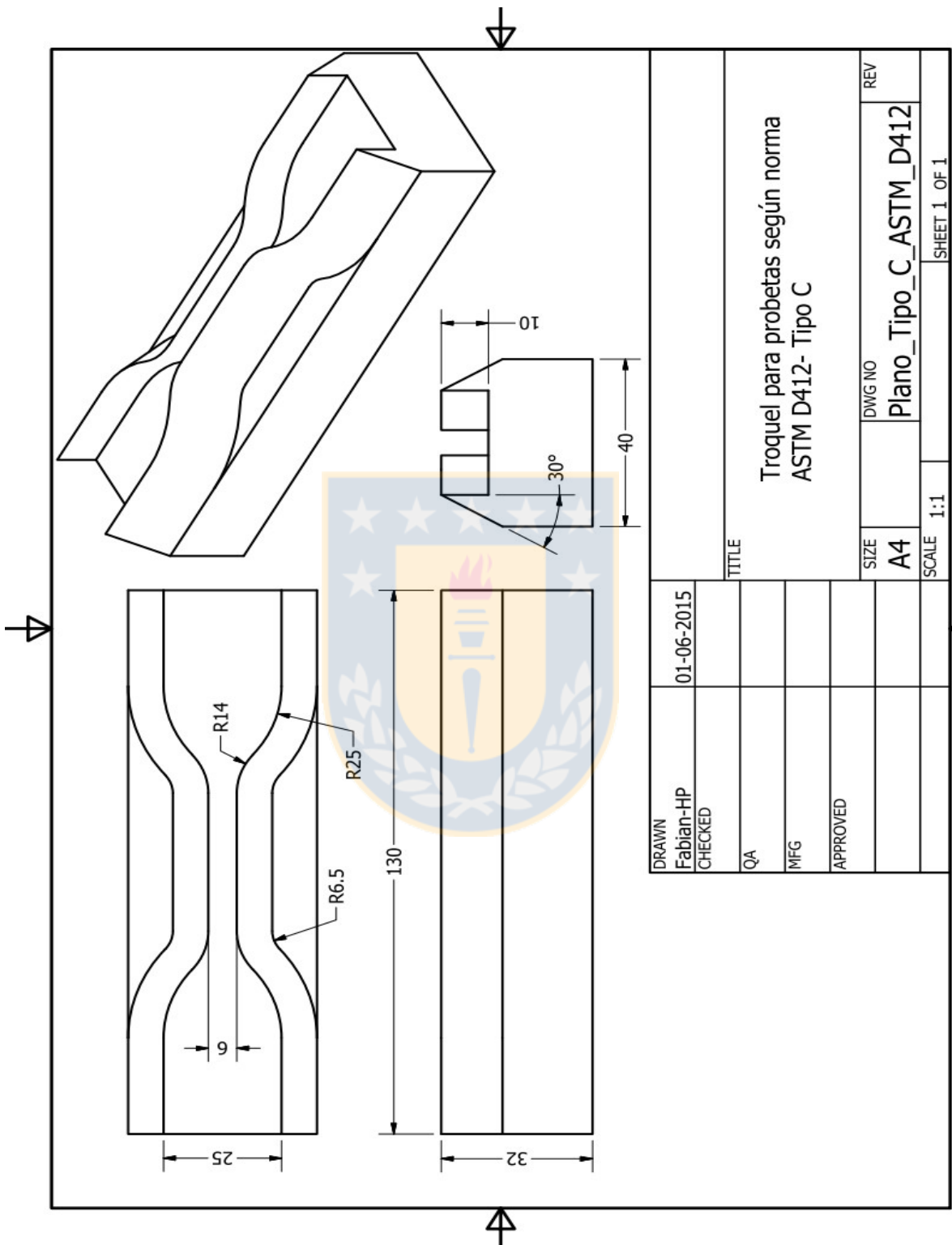


Figura A.2. Plano de fabricación de troquel para probetas de tracción Tipo C.