



**Desarrollo en Empaquetaduras y Empaques S.A. de una formulación elastomérica con  
compression set idóneo para ser usada en empaques para intercambiadores de calor**

Juliana Rojas Villa

Trabajo de grado presentado para optar al título de Ingeniera de Materiales

Asesor

Oscar Pulgarín Velásquez, Ingeniero Mecánico

Diego Hernán Giraldo Vásquez, Ingeniero Mecánico, Doctor en Ingeniería

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Ingeniería de Materiales

Medellín, Antioquia, Colombia

2023

Cita	Rojas Villa [1]
Referencia	[1] J. Rojas Villa, “Desarrollo en Empaquetaduras y Empaques S.A de una formulación elastomérica con compression set idóneo para ser usada en empaques para intercambiadores de calor”, Trabajo de grado profesional, Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, Antioquia, Colombia, 2023.
Estilo IEEE (2020)	



Centro de Documentación Ingeniería (CENDOI)

**Repositorio Institucional:** <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - [www.udea.edu.co](http://www.udea.edu.co)

**Rector:** John Jairo Arboleda Céspedes.

**Decano/Director:** Julio Cesar Saldarriaga Molina

**Jefe departamento:** Francisco Javier Herrera Builes

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

## **Dedicatoria**

Este trabajo está dedicado especialmente a mis padres, Nora Elena Villa y Julián Darío Rojas, quienes me han acompañado de forma incondicional en este proceso lleno de aprendizajes y desafíos. Les agradezco por alentarme en los momentos difíciles, por brindarme consejos sabios y por celebrar mis triunfos con tanta alegría. Son ustedes mi mayor inspiración y motivación, espero que se sientan orgullosos de lo que hemos logrado juntos.

## **Agradecimientos**

Deseo expresar mi profundo agradecimiento a todas las personas que me han brindado su apoyo incondicional a lo largo de este proceso.

A mi asesor, Diego Hernán Giraldo, quiero expresar mi más sincero agradecimiento por su dedicación, paciencia y valiosos consejos durante todo este trayecto. Su compromiso y disposición para responder a cada una de mis inquietudes fue de gran importancia. A mi asesor Oscar Darío Pulgarín, por su orientación y disposición para compartir sus conocimientos y experiencias conmigo. Finalmente, quiero expresar mis agradecimientos a Empaquetaduras y Empaques S.A. por permitirme llevar a cabo mi proyecto en su empresa. Agradezco su acogida y colaboración durante esta etapa.

## TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	10
ABSTRACT	11
1. INTRODUCCIÓN	12
2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	14
3. OBJETIVOS	17
3.1. Objetivo general	17
3.2. Objetivos específicos	17
4. MARCO TEÓRICO	18
4.1. Intercambiadores de placas	18
4.1.1. Principio de funcionamiento de un intercambiador de calor	18
4.1.2. Tipos de intercambiadores de placas	19
4.2. Definición de elastómero	20
4.3. Formulación y mezclado	21
4.3.1. Polímero base	22
4.3.2. Sistemas de vulcanización	23
4.3.2.1. El azufre	26
4.3.2.2. Activadores	27
4.3.2.3. Acelerantes	27
4.3.2.3.1. Aceleradores primarios:	27
4.3.2.3.2. Aceleradores secundarios	29
4.3.2.3.3. Peróxidos	30
4.3.3. Rellenos	32
4.3.3.1. Rellenos reforzantes	33
4.3.3.1.1. Negro de humo:	33
4.3.3.1.2. Sílice:	35
4.3.3.2. Rellenos no reforzantes	35
4.3.4. Antioxidantes	36
4.3.5. Antiozonantes	36
4.3.6. Ayudas de proceso	37
4.3.6.1. Aceites minerales	37
4.3.6.2. Plastificantes	38
4.3.6.3. Inhibidor de vulcanización	38
4.4. Diseño de formulación elastomérica con aplicación en el sellado de placas de intercambiadores de calor	39
4.5. Proceso de mezclado	41
4.6. Reometría	42
4.7. Moldeo por compresión	44
4.8. Compression set del EPDM	44
5. METODOLOGÍA	47
5.1. Revisión bibliográfica:	47
5.2. Desarrollo de una nueva formulación elastomérica para el sellado de placas de intercambiadores de calor: diseño y composición:	47
5.3. Evaluación de propiedades mecánicas y físicas: Compression set, reometría, densidad, abrasión y dureza	49
5.3. Caracterización propiedades mecánicas: Formulación acelerada con peróxido.	53

5.3.1.	Ensayo de reometría	53
5.3.2.	Ensayo de densidad	54
5.3.3.	Ensayo de abrasión	56
5.3.4.	Ensayo de dureza:	59
5.3.5.	Ensayo de tensión:	60
6.	RESULTADOS Y ANÁLISIS	61
6.1.	Evaluación del porcentaje de compression set en cada una de las formulaciones desarrolladas	61
6.2.	Resultados de ensayo de reometría del elastómero con menor compression set	64
6.3.	Resultados propiedades físicas y mecánicas.	66
7.	CONCLUSIONES	70
	RECOMENDACIONES	72
8.	REFERENCIAS	73
9.	ANEXOS	78

## Lista de tablas

<b>Tabla I.</b> Propiedades mecánicas del elastómero epdm usado actualmente en e&e s.a. como empaque de placas de intercambiadores de calor.....	14
<b>Tabla II.</b> Resistencia química a diferentes ambientes del elastómero epdm usado actualmente en e&e s.a. como empaque de placas de intercambiadores de calor.....	15
<b>Tabla III.</b> Sistema típico de vulcanización con azufre.....	25
<b>Tabla IV.</b> Clasificación de los sistemas de vulcanización .....	26
<b>Tabla V.</b> Clasificación de diferentes tipos de negro de humo en función del tamaño de partículas [8] [elaboración propia].....	34
<b>Tabla VI.</b> Proporciones de los acelerantes usados en las formulaciones diseñadas y en la formulación de E&E.....	47
<b>Tabla VII.</b> Dimensiones de probetas estándar bajo norma ASTM D-395/Método A [33].....	49
<b>Tabla VIII.</b> Formulación para la aplicación de sellado de placas de intercambiadores de calor, desarrollada en E&E [elaboración propia] .....	64
<b>Tabla IX.</b> Resultados de ensayo de reometría [elaboración propia]. .....	66
<b>Tabla X.</b> Comparación de propiedades físicas y mecánicas formulación nueva y antigua [elaboración propia]. .....	68

## Lista de figuras

<b>Figura 1.</b> Empaques para intercambiadores de calor de placas elaborados en EPDM en E&E. (a) Empaque E23920100, (b) Empaque E44270103, (c) Empaque E40760116, (d) Empaque E60280117 [2].	13
<b>Figura 2.</b> Prensa y molde usados en E&E S.A. para la vulcanización de los empaques para intercambiadores de calor [Elaboración propia]	15
<b>Figura 3.</b> Principio de funcionamiento de un intercambiador de calor de placas.	19
<b>Figura 4.</b> Etapas de fabricación de productos de caucho [Elaboración propia]	21
<b>Figura 5.</b> Estructura química del EPDM [10]	23
<b>Figura 6.</b> Estructura de red característica de un elastómero [8]	23
<b>Figura 7.</b> Vulcanización del caucho crudo en caucho reticulado (líneas: cadenas de polímeros, círculos sólidos: puntos de reticulación) [7].	24
<b>Figura 8.</b> Tipos de enlaces cruzados de azufre: (a) monosulfídico, disulfídico y polisulfídico; (b) azufre colgante; (c) enlaces intramoleculares [8].	25
<b>Figura 9.</b> Reacción básica de reticulación con peróxidos [Elaboración propia]	31
<b>Figura 10.</b> Grupos funcionales superficiales del negro de humo [8].	33
<b>Figura 11.</b> Representación gráfica del % Hinchamiento de diferentes elastómeros en respuesta a la inmersión en aceite [20]	41
<b>Figura 12.</b> Esquema de curva reométrica típica para la vulcanización de caucho [26].	43
<b>Figura 13.</b> Diagrama de moldeo por compresión [28].	44
<b>Figura 14.</b> Compression set (%) del caucho EPDM con diferentes niveles de carga de ZnO (phr) [10].	45
<b>Figura 15.</b> Variación de la densidad de reticulación y el porcentaje de compression set (%) en mezclas de PP y EPDM al aumentar el contenido de peróxido. [32].	46
<b>Figura 16.</b> Molino abierto ubicado en Empaquetaduras y Empaques S.A.	48
<b>Figura 17.</b> Molde y probetas empleadas en el ensayo de compression set [Elaboración propia]	50
<b>Figura 18.</b> Molde para evaluación del % de compression set [Elaboración propia].	51
<b>Figura 19.</b> Ubicación de las probetas sobre la placa inferior	51
<b>Figura 20.</b> Probetas elastoméricas bajo compresión [Elaboración propia]	52
<b>Figura 21.</b> Horno utilizado en Empaquetaduras y Empaques S.A. para la evaluación del porcentaje de compression set [Elaboración propia].	53
<b>Figura 22.</b> Reómetro de disco móvil Pioneer MDR ubicado en Universidad de Antioquia, Laboratorio de Procesamiento de Materiales Poliméricos.	54
<b>Figura 23.</b> Balanza de medición de densidades.	55
<b>Figura 24.</b> Fracción elastomérica sumergida en agua	56
<b>Figura 25.</b> Probetas cilíndricas utilizadas en el ensayo de abrasión [Elaboración propia]	57
<b>Figura 26.</b> Abrasímetro usando en Empaquetaduras y Empaques S.A. para evaluar resistencia a la abrasión [Elaboración propia].	58
<b>Figura 27.</b> Medición de dureza a elastómero con aplicación en el sellado de placas de intercambiadores de calor usando durómetro Shore A.	59
<b>Figura 28.</b> Máquina universal de doble columna ubicada en el Laboratorio de Materiales Poliméricos de la Universidad de Antioquia	60
<b>Figura 29.</b> Resultados ensayo de compression set para tres formulaciones con sistemas de aceleración diferentes [elaboración propia].	62
<b>Figura 30.</b> Curvas reométricas [Elaboración propia].	65

**Figura 31.** Curvas de esfuerzo vs deformación del elastómero con aplicación de sellado de placas de intercambiadores de calor [Elaboración propia].....69

## SIGLAS, ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

<b>CBS</b>	N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida
<b>CTP</b>	N-(ciclohexiltio)ftalimida
<b>CV</b>	Vulcanización convencional
<b>DCBS</b>	N,N'-diclohexil-2-benzotiazol sulfenamida
<b>DPTT</b>	Tetrasulfuro de dipentametileno-tiurano
<b>DTDM</b>	Disulfuro de morfolina
<b>E&amp;E</b>	Empaquetaduras & Empaques S.A.
<b>EPDM</b>	Etileno-propileno-dieno
<b>EV</b>	Vulcanización eficiente
<b>EYESA</b>	Empaquetaduras & Empaques S.A.
<b>FKM</b>	Fluoroelastómero
<b>MBS</b>	2-(4-Morfolinotio)-benzotiazol
<b>MBT</b>	2-Mercaptobenzotiazol
<b>MBTS</b>	2-2'-Ditiobis(benzotiazol)
<b>phr</b>	Partes por 100 de caucho
<b>PP</b>	Polipropileno
<b>SEV</b>	Vulcanización semieiciente
<b>TBBS</b>	N-terc-butil-2-benzotiazol sulfenamida
<b>TBzTD</b>	Disulfuro de tetrabenciltiuram
<b>TESPT</b>	Bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro
<b>TETD</b>	Tetraetiltiuram disulfuro
<b>TMTD</b>	Disulfuro de tetrametiltiuram
<b>TMTM</b>	Monosulfuro de tetrametiltiuram
<b>ZDBC</b>	Dibutil ditiocarbamato de zinc
<b>ZDEC</b>	Ditiocarbamato de dietilo de zinc
<b>ZDMC</b>	Dimetilditiocarbamato de zinc
<b>ZMBT</b>	Zinc-2-mercaptobenzotiazol

## RESUMEN

En el presente estudio se desarrolló una formulación elastomérica a base de EPDM con el propósito de mejorar la resistencia a la deformación permanente por compresión, así como otras propiedades como la resistencia a la tracción y a la abrasión. Se diseñaron tres formulaciones utilizando diferentes sistemas de aceleración: sin azufre, sistema eficiente (EV) y con peróxido. Se encontró que la inclusión de altas proporciones de peróxido de dicumilo en la formulación mejora significativamente el desempeño del elastómero en la aplicación de sellado de placas de intercambiadores de calor. En comparación con la formulación antigua utilizada en E&E, la nueva formulación presenta un menor porcentaje de compression set, reduciéndolo del 10% al 4.33%. Los ensayos de reometría revelaron un tiempo de scorch corto, indicando una rápida vulcanización gracias al uso del peróxido de dicumilo como acelerante. Además, se observó una mejora significativa en la resistencia a la tracción y a la abrasión en comparación con la formulación antigua. La resistencia a la tracción aumentó de 10 a 18.74 MPa, mientras que la resistencia a la abrasión disminuyó de 150 a 120 mm<sup>3</sup>. Estas mejoras en las propiedades mecánicas se atribuyen a una mayor densidad de reticulación lograda con el incremento de la dosis de peróxido de dicumilo, así como a la inclusión de diferentes cargas reforzantes, especialmente en el caso de la resistencia a la abrasión.

***Palabras clave* — compression set, EPDM, peróxido de dicumilo, negro de humo, tiempo de scorch, torque máximo, torque mínimo, abrasión.**

## ABSTRACT

In the present study, an elastomeric formulation based on EPDM was developed with the purpose of improving the resistance to permanent deformation by compression, as well as other properties such as tensile strength and abrasion resistance. Three formulations were designed using different acceleration systems: sulfur-free, efficient system (EV) and peroxide. The inclusion of high proportions of dicumyl peroxide in the formulation was found to significantly improve the performance of the elastomer in heat exchanger plate sealing application. Compared to the old formulation used in E&E, the new formulation has a lower percentage of compression set, reducing it from 10% to 4.33%. Rheometry tests revealed a short scorch time, indicating rapid vulcanization due to the use of dicumyl peroxide as an accelerant. In addition, a significant improvement in tensile strength and abrasion resistance was observed compared to the old formulation. Tensile strength increased from 10 to 18.74 MPa, while abrasion resistance decreased from 150 to 120 mm<sup>3</sup>. These improvements in mechanical properties are attributed to a higher crosslinking density achieved by increasing the dicumyl peroxide dosage, as well as to the inclusion of different reinforcing fillers, especially in the case of abrasion resistance.

***Keywords*** — **compression set, EPDM, dicumyl peroxide, carbon black, scorch time, maximum torque, minimum torque, abrasion.**

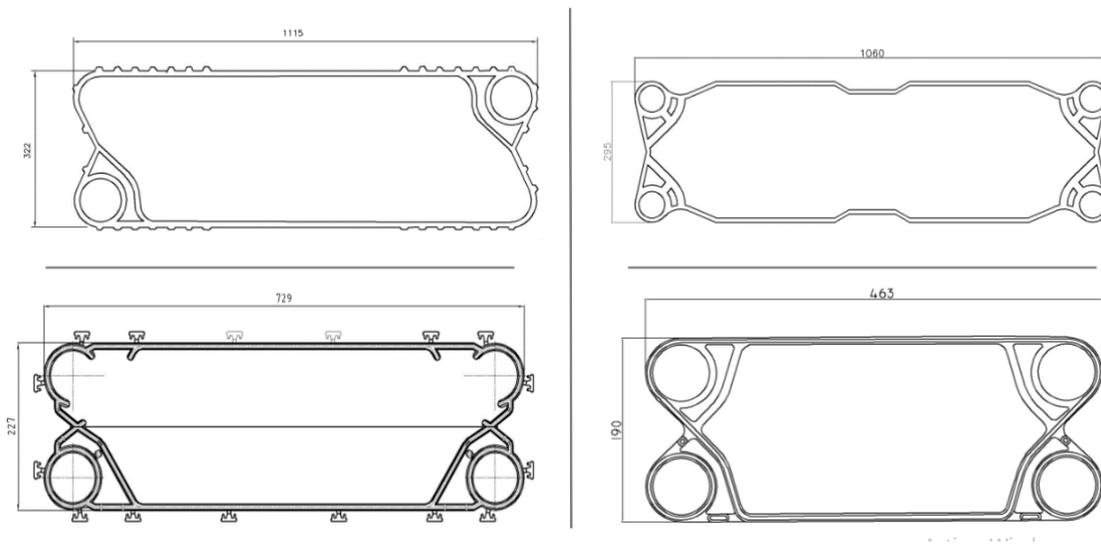
## 1. INTRODUCCIÓN

En todo el mundo, la mayoría de las fábricas enfrentan a diario la tarea de controlar las fugas de fluidos, las cuales pueden causar una serie de problemas como la pérdida de materia prima y producto terminado, daños en los equipos, entre otros. Para abordar este problema, diversos estudios han explorado el desarrollo de elementos que proporcionen un sellado óptimo, evitando el escape de fluidos, ya sean líquidos o gases [1]. Uno de los elementos clave en este conjunto son las empaquetaduras o empaques, los cuales se encargan de asegurar un ajuste adecuado entre dos superficies planas o cilíndricas, impidiendo la fuga de líquidos o gases hacia o desde las áreas unidas.

Empaquetaduras y Empaques SA (E&E), especialistas en sellado de fluidos, es una empresa colombiana fundado por el señor Jaime Molina Vélez en 1975 en la ciudad de Medellín; es líder en el desarrollo de proyectos de ingeniería con altos estándares de calidad, provee soluciones integrales que van desde el suministro de equipos, comercialización de insumos para mantenimiento industrial, producción de piezas especiales hasta elementos de protección personal. Actualmente, cuenta con seis sedes en las ciudades principales del país, sin embargo, la sucursal ubicada en Medellín es la única que cuenta con área de producción, una línea de negocio dedicada a la fabricación de empaques, mecanizado de piezas, y extrusión e inyección de plásticos y elastómeros. La empresa representa marcas tanto nacionales como internacionales, y cuenta con aproximadamente 550 empleados a nivel nacional. Por otra parte, la actividad comercial de E&E se centra en la atención a diferentes sectores, como el minero, textil, petroquímico, alimenticio, cementero, entre otros; por tanto, cuenta con un portafolio de más de 63 líneas y 15.000 referencias de productos que permiten dar solución integral a los problemas de la industria.

Los empaques usados para el sellado de placas de intercambiadores de calor son una de las piezas que fabrica la empresa E&E, y serán objeto de estudio del presente trabajo. La empresa E&E maneja alrededor de 77 referencias de empaques para intercambiadores de calor, cada una con dimensiones y materiales específicos, dentro de los cuales se tiene, nitrilo atóxico o hidrogenado, fluoroelastómero (FKM) y EPDM, siendo este último el más utilizado. Estos empaques deben trabajar bajo temperaturas, presiones y fluidos especificados en la ficha técnica; se recomienda que no se tengan variaciones de presión mayores a 10 bares (150 psi) por minuto, además se deben limitar los cambios de temperatura a menos de 10 °C (20 °F) por minuto dado que cambios bruscos

de temperatura pueden generar fugas debido a la rápida contracción de los empaques. El cambio de composición de los fluidos que se tuvieron en cuenta para el diseño puede dar lugar a la corrosión de las placas y al deterioro de los empaques, así estos estén expuestos a periodos cortos de tiempo [2]. Es importante mencionar que las fallas de los empaques pueden estar relacionadas con tiempos excesivos de almacenamiento, exposición excesiva al ozono, altas temperaturas de exposición, ataques químicos y daño físico resultado de un mal procedimiento de ensamble. En la **Figura 1**, se muestran algunas de las referencias que la empresa fabrica.



**Figura 1.** Empaques para intercambiadores de calor de placas elaborados en EPDM en E&E. (a) Empaque E23920100, (b) Empaque E44270103, (c) Empaque E40760116, (d) Empaque E60280117 [2].

## 2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En la actualidad los empaques usados en el sellado de placas de intercambiadores de calor fabricados en E&E emplean como base el elastómero etileno propileno dieno (EPDM); sin embargo, este material presenta aplastamiento o pérdida de espesor prematuro, dando lugar a desajuste en la máquina, tiempos prologados de mantenimiento y fugas del fluido refrigerante [3]. Por esta razón, la evaluación de las propiedades de este material es fundamental. El valor de compression set (relacionada con la pérdida de espesor al estar sometidos a compresión durante tiempos prolongados) suele ser una propiedad de interés cuando se trata de elastómeros, pues permite evaluar la deformación irreversible que se produce luego de pasar por una compresión durante un tiempo determinado, a una temperatura específica [4]. En la actualidad, las formulaciones a base de EPDM que produce la empresa no presentan compression set y flexibilidad adecuados para el sellado de placas de intercambiadores de calor. Es necesario mejorar estas propiedades, dado que se ha reportado que ambos valores son fundamentales para asegurar un sellamiento efectivo de fluidos [3].

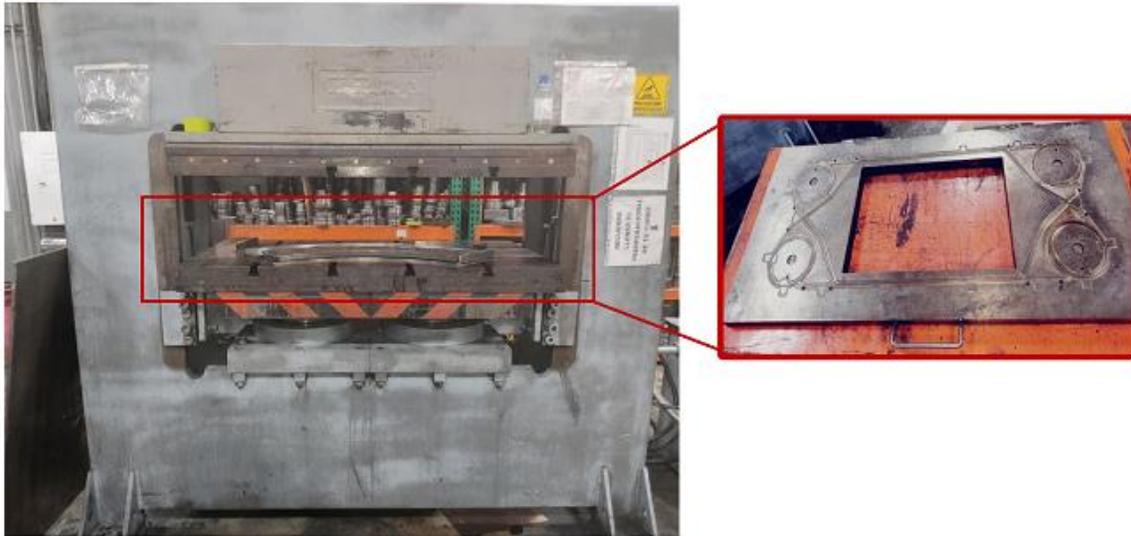
La formulación del elastómero EPDM usado actualmente por la empresa para los empaques para placas de intercambiadores de calor, presenta las propiedades mecánicas y químicas mostradas en las **Tabla I** y **TABLA II**. El proceso de vulcanización de estos empaques se realiza calentando el caucho con agentes vulcanizantes en un molde a presión, como el que se muestra en la **Figura 2**.

**Tabla I.** PROPIEDADES MECÁNICAS DEL ELASTÓMERO EPDM USADO ACTUALMENTE EN E&E S.A. COMO EMPAQUE DE PLACAS DE INTERCAMBIADORES DE CALOR.

<b>PROPIEDADES MECÁNICAS</b>					
<b>Densidad</b> [g/cm <sup>3</sup> ]	<b>Dureza</b> [Shore A]	<b>Resistencia a</b> <b>la tracción</b> [MPa]	<b>Compression Set</b> <b>70 °C durante 22 h</b> [%]	<b>Abrasión</b> [mm <sup>3</sup> ]	<b>Temperatura</b> <b>de trabajo</b> [°C]
1,1	78	≥10	10	≥150	40/110

**Tabla II.** RESISTENCIA QUÍMICA A DIFERENTES AMBIENTES DEL ELASTÓMERO EPDM USADO ACTUALMENTE EN E&E S.A. COMO EMPAQUE DE PLACAS DE INTERCAMBIADORES DE CALOR.

<b>Ozono</b>	Excelente
<b>Ácidos y bases diluidas</b>	Buena
<b>Ácidos y bases concentrados</b>	No recomendable
<b>Hidrocarburos</b>	No recomendable



**Figura 2.** Prensa y molde usados en E&E S.A. para la vulcanización de los empaques para intercambiadores de calor [Elaboración propia]

Los ingresos por ventas de empaques para placas de intercambiadores de calor son de gran importancia económica para la empresa. En el año 2019 se obtuvieron las mejores cifras en ventas y en los siguientes tres años esas cifras fueron disminuyendo de forma preocupante para la empresa, pues los ingresos en 2021, 2020 y 2022 fueron, respectivamente, el 20, 25 y 68% de lo alcanzado en 2019. La empresa desde su sistema de gestión busca una mejora continua, enfocada principalmente en garantizar que los empaques tengan unas propiedades óptimas para la aplicación que desempeñan, y que además logren satisfacer las expectativas de los clientes y demás partes interesadas.

De acuerdo con la información presentada, el propósito de este trabajo es mejorar el desempeño de los empaques para intercambiadores de calor, a partir de la disminución del porcentaje de compression set, puesto que dicha propiedad es fundamental para este tipo de aplicación. Con la búsqueda y desarrollo de una nueva formulación con los componentes y las proporciones adecuadas, se pretende mejorar el valor de compression set de los empaques

elastoméricos (**Tabla I**); la evaluación de las propiedades mecánicas y químicas de la formulación creada garantizará que el material sea adecuado para la aplicación desempeñada.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1. Objetivo general**

Desarrollar en E&E una formulación a base de EPDM con un compression set óptimo para su uso en el sellado de placas de intercambiadores de calor.

#### **3.2. Objetivos específicos**

- Elaborar un estado del arte que permita seleccionar componentes de los sistemas estabilizadores, de vulcanización y de relleno para de esa manera, desarrollar en la empresa una nueva formulación elastomérica idónea para el sellado de placas de intercambiadores de calor.
- Obtener un material elastomérico con mejor compression set, resistencia a la abrasión, y resistencia a la tracción que la formulación actualmente utilizada por la empresa.
- Elaborar una ficha técnica del nuevo material elastomérico desarrollado en el proyecto que describa sus propiedades mecánicas, comportamiento químico y recomendaciones para el correcto desempeño en aplicaciones de sellado de placas de intercambiadores de calor.

## 4. MARCO TEÓRICO

### 4.1. Intercambiadores de placas

La función principal de un intercambiador de calor es facilitar la transferencia de calor de un fluido a otro [5]. Estos dispositivos desempeñan un papel fundamental en diversas aplicaciones como sistemas de refrigeración, acondicionamiento de aire, generación de energía y procesamiento químico. Su versatilidad les permite adaptarse a una amplia gama de tamaños y tecnologías, lo que los convierte en herramientas indispensables para satisfacer las necesidades de la industria.

Los tipos de intercambiadores más comunes son los de placas, los cuales están desplazando a los intercambiadores tradicionales de carcasa-tubos y de tubos concéntricos, gracias a su versatilidad y funcionalidad. Estos intercambiadores se utilizan en una amplia variedad de campos de transferencia de calor y encuentran numerosas aplicaciones en la industria, entre las cuales se tiene [6]:

- **Industria alimenticia;** gracias a su facilidad de limpieza y el corto tiempo de residencia de los fluidos en su interior, son adecuados para cumplir con los requisitos de sanidad.
- **Industria minera;** permite el enfriamiento de soluciones de ácido sulfúrico.
- **Industria del acero;** usados para el enfriamiento de coladas continuas.
- **Industria petrolera;** para la condensación de hidrocarburos.
- **Industria azucarera;** evaporación de jugo de caña.

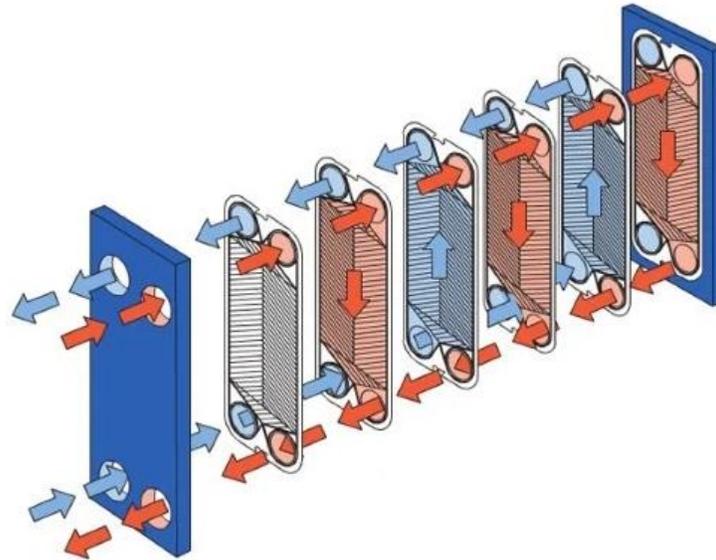
Un intercambiador de placas consiste en un gran número de placas de metal, unidas mediante presión en un bastidor y selladas por medio de una junta o empaque, de manera que en conjunto formen una serie de pasillos interconectados a través de los cuales se hacen circular los fluidos de interés.

#### *4.1.1. Principio de funcionamiento de un intercambiador de calor*

Los fluidos de diferente temperatura son introducidos a través de los orificios de conexión y circulan de forma alterna por los canales formados entre las placas en un intercambiador de placas. Un fluido recorre los canales impares, mientras que el otro fluido fluye a través de los

canales pares. Estos fluidos están separados por una placa delgada que evita su mezcla y facilita la transferencia de calor entre ellos [6].

La distribución adecuada de los fluidos en los canales correspondientes se logra mediante un sistema de juntas ubicado en los canales impares, impidiendo que el fluido destinado a los canales pares ingrese a los impares, y viceversa. Esta configuración asegura que cada fluido siga su ruta designada sin mezclarse [6]. En la **Figura 3** se ilustra la disposición y el funcionamiento de un intercambiador de placas.



**Figura 3.** Principio de funcionamiento de un intercambiador de calor de placas.

#### **4.1.2. Tipos de intercambiadores de placas**

Se tienen diferentes tipos de intercambiadores de placas que se clasifican de la siguiente forma:

- **Por la forma de unión de las placas:** Los intercambiadores de placas pueden unirse de distintas maneras. En la unión mediante juntas, las placas se unen aplicando presión y usando juntas o empaques que aseguran la estanqueidad entre ellas. En cambio, en la unión por soldadura, las placas se unen mediante soldaduras, eliminando la necesidad de juntas o empaques. Por último, la unión semisoldada implica una combinación de placas soldadas y placas unidas con juntas o empaques [6].

- **Por la dirección de los fluidos:** Los intercambiadores de placas pueden tener flujo paralelo o flujo cruzado [6].
- **Por el número de pasos:** Esta clasificación está relacionada con el número de veces que el fluido recorre el intercambiador. Puede haber intercambiadores de un solo paso, o intercambiadores de múltiples pasos, donde el fluido se divide y recorre las placas en varias etapas [6].

#### 4.2. Definición de elastómero

Un elastómero o caucho es un material polimérico que experimenta rápidas y grandes deformaciones reversibles en respuesta a una tensión. Estas características se consiguen gracias a moléculas poliméricas flexibles y reticuladas; solo las moléculas de polímero pueden sufrir grandes deformaciones elásticas, las cuales se deben principalmente al estiramiento del enlace químico, a la deformación del ángulo de enlace o a la deformación de la estructura cristalina. Un elastómero que no se encuentra bajo tensión, tendrá una estructura en espiral aleatoria. Al aumentar la tensión, las moléculas se desenrollan mediante rotaciones de los enlaces en la cadena principal, hasta conseguir una estructura lineal límite. Una deformación importante requiere de moléculas muy largas que permitan un desenrollamiento considerable [7],[8].

Una estructura en espiral aleatoria no tensada significa que el elastómero debe ser completamente amorfo (no cristalino), ya que una estructura cristalina con ordenamiento de largo alcance no podrá contribuir a las propiedades elastoméricas. Las grandes deformaciones reversibles en un elastómero se deben a que las fuerzas intermoleculares de restricción son mínimas, por tanto, los elastómeros tendrán mínimos enlaces de hidrógeno o grupos funcionales polares que contribuyan a las fuerzas intermoleculares. Además, el obstáculo estérico también debe ser mínimo, así, las probabilidades de que se tengan grupos colgantes voluminosos son bajas. Por esta razón, los elastómeros más comunes están formados por macromoléculas simples de hidrocarburos [8].

Los cauchos han logrado posicionarse como materiales esenciales en la vida cotidiana, gracias a sus múltiples aplicaciones. Según la norma ASTM 1566-03A, el caucho puede definirse como “un material capaz de recuperarse de grandes deformaciones de forma rápida y forzada, y que puede modificarse, o ya se ha modificado, hasta un estado en el que es esencialmente insoluble

(pero puede hincharse) en disolvente en ebullición, como el benceno, la metiletilcetona o el azeótropo etanol-tolueno” [8][9]. Los requisitos para que una sustancia sea considerada un caucho son:

- 1) El material debe tener un peso molecular elevado.
- 2) La temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) debe ser significativamente inferior a la temperatura ambiente.
- 3) Las fuerzas secundarias entre las moléculas deben ser bajas para obtener la flexibilidad requerida.
- 4) Los sitios de entrecruzamiento son esenciales para establecer una red elastomérica.
- 5) El esqueleto de la cadena principal debe estar libre de eslabones débiles que pueden inducir la rotura no deseada de la cadena (escisión de la cadena) [8], [9].

### 4.3. Formulación y mezclado

A pesar de que los elastómeros tienen moléculas de cadena larga, sus propiedades finales, en comparación con otros materiales, pueden ser inferiores. Por tanto, es necesario convertir el caucho como materia prima en un producto final completamente útil para múltiples aplicaciones [7]. El proceso de incorporación de ingredientes al caucho (natural o sintético) para equilibrar las propiedades químicas y físicas se denomina “compounding” o mezclado.

La selección, optimización y ajuste de la cantidad de ingredientes para el material elastomérico, determina las propiedades finales del mismo. Las etapas de fabricación de productos de caucho se presentan en la **Figura 4**.



**Figura 4.** Etapas de fabricación de productos de caucho [Elaboración propia]

Los elementos generales de los compuestos de caucho se clasifican en las siguientes categorías:

- **Polímero base:** puede ser de origen natural o puede ser sintético.
- **Sistema de vulcanización:** azufre, peróxido, resina, óxido metálico, entre otros.
- **Rellenos:** rellenos reforzantes y rellenos no reforzantes.
- **Sistemas estabilizadores:** antioxidantes y antiozonantes.
- **Ayudas de proceso:** plastificantes, aceites, adhesivos, agentes espumantes.

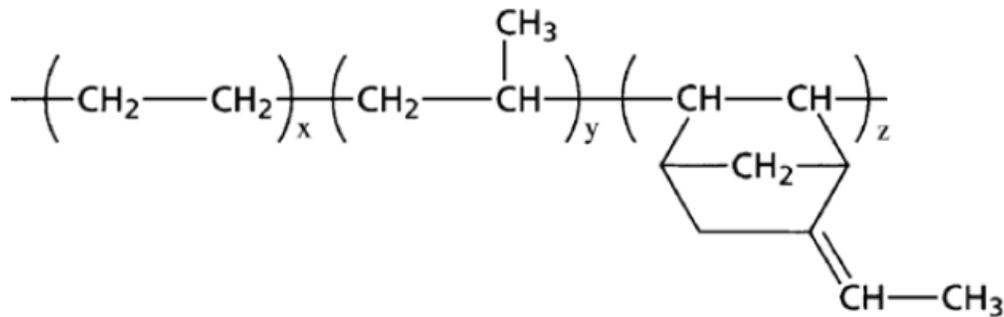
#### *4.3.1. Polímero base*

La elección y la cantidad de aditivos puede dar una variación considerable al producto final. Sin embargo, el principal componente de una mezcla de base elastomérica es el tipo de caucho utilizado, ya que las propiedades finales dependen principalmente de la selección del caucho o cauchos presentes en la mezcla. Los usos generales del caucho en aplicaciones de ingeniería se clasifican según su origen en: caucho natural y sintético. El caucho natural se compone de partículas sólidas suspendidas en un líquido blanco lechoso conocido como látex, el cual se encuentra en la corteza de ciertos árboles tropicales y subtropicales. Uno de los árboles más conocidos por su producción de látex es el *Hevea brasiliensis*. Por otro lado, el caucho sintético se produce mediante procesos químicos utilizando materias primas derivadas del petróleo y el gas natural. El caucho sintético puede adaptarse a diversas aplicaciones, por tanto, tiene gran importancia a nivel industrial [8].

En una formulación de mezcla elastomérica, es común expresar la cantidad de caucho usado en términos de partes por cien de caucho (phr). Se utiliza la medida de 100 phr para referirse al caucho en una mezcla en relación a sí mismo. Esta designación indica que la cantidad de caucho es considerada como la referencia principal y se utiliza como base para determinar las proporciones de los demás ingredientes en la formulación de la mezcla elastomérica.

El caucho de etileno propileno (EPDM), material de estudio del presente trabajo, se encuentra en la categoría de elastómero de origen sintético. Es un copolímero cuya cadena polimérica principal está compuesta por unidades de etileno. Cuando se añade un dieno no conjugado en la cadena principal del polímero, el resultado es la formación de un terpolímero conocido como etileno propileno dieno (EPDM), cuya estructura se presenta en la **Figura 5**.

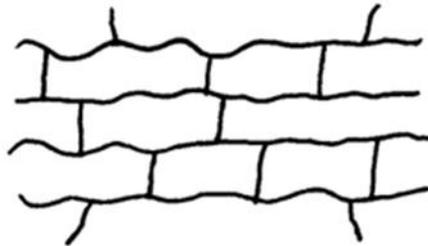
Debido a la ausencia de dobles enlaces en sus cadenas principales, el EPDM es altamente resistente al ozono. Los grados comerciales de cauchos EPDM contienen un máximo de 15 enlaces dobles por cada 1000 átomos de carbono, en comparación con los cauchos butílicos o los copolímeros de estireno-butadieno con 150-200 enlaces dobles por cada 1000 átomos de carbono en la cadena principal. Esto explica su excelente resistencia al ozono, al calor y otros riesgos de exposición atmosférica como la radiación ultravioleta y la humedad. Por otro lado, se destaca su resistencia a disolventes polares como alcohol, glicol, cetona y éster de fosfato, ácidos, álcalis, sales y grasas. Sin embargo, el EPDM no posee buena resistencia a los aceites y disolventes de hidrocarburos [10].



**Figura 5.** Estructura química del EPDM [10]

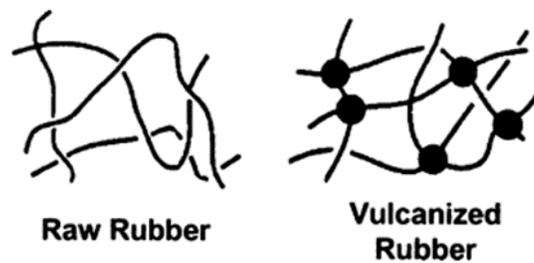
#### 4.3.2. *Sistemas de vulcanización*

La vulcanización o reticulación de un elastómero permite formar una estructura de red (**Figura 6**) necesaria para que la recuperación sea rápida y completa. La estructura de red evita que las cadenas de polímero se deslicen irreversiblemente unas sobre otras tras la deformación [7].



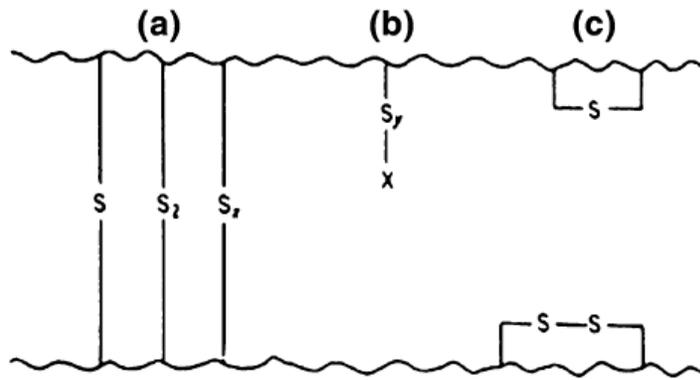
**Figura 6.** Estructura de red característica de un elastómero [8]

En el proceso de vulcanización se forman redes elásticas tridimensionales. En otras palabras, el material pasa de exhibir un comportamiento viscoplástico a uno de tipo viscoelástico. Dicho proceso se encuentra esquematizado en la **Figura 7**, en donde las cadenas poliméricas están representadas por líneas, y los enlaces cruzados por círculos negros. Los materiales capaces de formar enlaces cruzados entre las cadenas poliméricas se conocen como agentes vulcanizantes. Las propiedades de un vulcanizado dependen principalmente del número y del tipo de enlaces cruzados formados. Propiedades como el módulo elástico, la dureza, resistencia a la tracción y resistencia al desgarro aumentan a medida que la densidad de enlaces cruzados incrementa [11].



**Figura 7.** Vulcanización del caucho crudo en caucho reticulado (líneas: cadenas de polímeros, círculos sólidos: puntos de reticulación) [7]

En la **Figura 8**. Tipos de enlaces cruzados de azufre: (a) monosulfídico, disulfídico y polisulfídico; (b) azufre colgante; (c) enlaces intramoleculares se ilustran diferentes tipos de entrecruzamientos que se forman durante la vulcanización con azufre. Los enlaces cruzados polisulfídicos (**Figura 8.a**), que son un tipo de enlace químico presente en la vulcanización del caucho, ofrecen mejores propiedades de resistencia a la fatiga. Sin embargo, estos enlaces pueden afectar la resistencia a la deformación bajo compresión y al envejecimiento. Por otra parte, los enlaces cruzados monosulfídicos proporcionan mejores propiedades de envejecimiento y compresión, pero la resistencia a la fatiga es menor; al ser más cortos dan compuestos de menor resistencia mecánica (por ejemplo, menor resistencia a la tracción) [8].



**Figura 8.** Tipos de enlaces cruzados de azufre: (a) monosulfídico, disulfídico y polisulfídico; (b) azufre colgante; (c) enlaces intramoleculares [8].

En la **Tabla III** se presenta un sistema convencional de vulcanización utilizando azufre. Es importante destacar que la elección de los acelerantes es una tarea crucial, ya que tanto el tipo de acelerantes como su cantidad tienen un impacto significativo en el procesamiento y en las propiedades de la vulcanización.

**Tabla III.** SISTEMA TÍPICO DE VULCANIZACIÓN CON AZUFRE [11]

<b>Óxido de Zinc</b>	3.0 a 10 phr
<b>Ácido esteárico</b>	1.0 a 4 phr
<b>Acelerantes</b>	0.5 a 4 phr
<b>Azufre</b>	0.5 a 3 phr

A lo largo del tiempo, se han utilizado comúnmente tres tipos de sistemas de vulcanización con azufre, los cuales se clasifican como vulcanización convencional (CV), vulcanización eficiente (EV) y vulcanización semieiciente (SEV). En los sistemas EV se usa una baja cantidad de azufre y una cantidad elevada de acelerante en los vulcanizados, lo cual proporciona una resistencia excepcional al calor y a la reversión. Los sistemas CV utilizan una alta cantidad de azufre, lo que implica un nivel bajo de acelerante; estos sistemas ofrecen propiedades superiores de flexión y dinámicas, sin embargo, presentan una menor resistencia térmica y a la reversión. Por otra parte, los sistemas SEV tienen un nivel intermedio de acelerante y azufre, lo que permite mejorar propiedades mecánicas, térmicas, de reversión, de flexión y dinámicas de los compuestos vulcanizados [8]. Las proporciones de acelerante y azufre en los sistemas CV, EV y SEV se muestran en la **Tabla IV**.

**Tabla IV. CLASIFICACIÓN DE LOS SISTEMAS DE VULCANIZACIÓN [8]**

<b>Sistema de vulcanización</b>	<b>Convencional (CV)</b>	<b>Eficiente (EV)</b>	<b>Semi Eficiente (SEV)</b>
Dosis de azufre (phr)	2.0-3.5	0.4-0.8	1.0-1.7
Dosis de acelerante (phr)	0.4-1.2	2.0-5.0	1.2-2.4

#### **4.3.2.1. El azufre**

El proceso de vulcanización fue inventado por Charles Goodyear en 1839. Este proceso consiste en calentar el caucho con azufre; se utilizó por primera vez con éxito en Springfield, Massachusetts, en 1841. Al cabo de un año, Thomas Hancock usó el mismo proceso en Inglaterra. Sin embargo, el tiempo de vulcanización era demasiado largo (15 h), y las propiedades elásticas de los vulcanizados se veían afectadas. Desde este momento, numerosos grupos de investigación se han centrado en el campo de la química de la vulcanización para mejorar el proceso, reduciendo el tiempo de curado y mejorando las propiedades [16], [23].

El azufre es el agente de reticulación más antiguo y utilizado en la industria del caucho. Los vulcanizados de azufre proporcionan un equilibrio entre costo y rendimiento, mostrando una excelente resistencia, flexibilidad y durabilidad a un costo muy bajo [8]. Sin embargo, el proceso de vulcanización solo con azufre resulta ser lento e ineficiente. Requiere aproximadamente 6 horas a una temperatura de 140 °C para completarse, lo cual no es rentable desde un punto de vista económico. Además, los vulcanizados obtenidos son propensos a la degradación oxidativa y no presentan las propiedades mecánicas adecuadas para las aplicaciones prácticas del caucho. Estas limitaciones pueden superarse mediante la adición de acelerantes a las formulaciones de compuestos de caucho [8].

Para lograr la reticulación con azufre, los elastómeros deben contener insaturación química en forma de dobles enlaces C=C. Esta es la principal limitación del azufre como agente vulcanizante. Existen otros productos químicos utilizados para la reticulación de elastómeros, como el telurio, selenio, acelerantes de tiuram, polímeros de polisulfuro, óxidos metálicos, peróxidos orgánicos, entre otros [11]. Estos compuestos adicionales ayudan a mejorar la eficiencia del proceso de vulcanización.

#### **4.3.2.2. Activadores**

En el pasado, el óxido de zinc era la única carga reconocida como reforzante para proporcionar resistencia a la abrasión en el caucho. Sin embargo, debido a su alto costo, su uso se limita únicamente a su función principal como activador de la vulcanización [7]. Aunque el óxido de zinc se encuentra en pequeñas cantidades en las formulaciones, su dispersión resulta ser un desafío [11].

#### **4.3.2.3. Acelerantes**

Un acelerante es una sustancia química que se añade a compuestos de caucho con el fin de acelerar la reacción de vulcanización. Estas sustancias tienen la capacidad de reducir el tiempo necesario para la vulcanización, y a su vez, permiten que este proceso ocurra a temperaturas más bajas y con mayor eficiencia [7], [11]. El uso de acelerantes en concentraciones tan bajas como 0,5 phr permite disminuir el tiempo requerido para la vulcanización a un lapso de 1 a 3 minutos. Como consecuencia, la vulcanización del elastómero usando únicamente azufre, sin la presencia de acelerantes, ha perdido su importancia en términos comerciales. Se ha encontrado que las propiedades físicas del vulcanizado, así como su resistencia al envejecimiento, también mejoran de forma significativa con el uso de acelerantes o con la combinación de estos [12]. Existen diversos tipos de acelerantes que pueden clasificarse de varias formas: (a) inorgánicos u orgánicos, (b) ácidos o básicos, (c) por su tipo químico, o (d) por la velocidad de curado, lo que da lugar a términos como acelerantes lento, medio, semi-ultra y ultra. Además, funcionalmente se clasifican en acelerantes primarios y secundarios [11].

##### ***4.3.2.3.1. Acelerantes primarios:***

Por lo general, los acelerantes tiazoles y sulfenamidas desempeñan el papel de acelerantes primarios debido a sus características específicas, como la buena seguridad de procesamiento, una densidad óptima de enlaces cruzados, curado medianamente rápido y un buen módulo elástico en tensión. Los acelerantes primarios se añaden a los compuestos de caucho en dosis que generalmente van de 0,5 a 1,5 phr. Esta cantidad se utiliza comúnmente en la mayoría de las formulaciones de caucho.

- **Acelerantes de clase tiazol:** En la categoría de acelerantes de tipo tiazol, se encuentran disponibles comercialmente compuestos como 2-Mercaptobenzotiazol (MBT), 2-2'-Ditiobis(benzotiazol) (MBTS) y Zinc-2-mercaptobenzotiazol (ZMBT). Los tiazoles se consideran como acelerantes primarios de velocidad moderada, con un nivel de seguridad de procesamiento adecuado. Estos acelerantes se usan ampliamente en la industria del caucho para la fabricación de distintos productos, tales como, neumáticos, cámaras para bicicletas, calzado, correas, mangueras y otros productos moldeados y extruidos. La activación de estos acelerantes se logra mediante la combinación de óxido de zinc y ácido esteárico. El MBTS y el MBT se utilizan ampliamente, ya sea por separado en el caso del caucho natural, o en combinación con otro acelerante llamado "acelerante secundario" o "co-acelerante" en varios cauchos sintéticos [8], [11]. El MBTS se caracteriza por proporcionar una mayor acción retardada (mayor scorch), lo que se traduce en una mayor protección contra la prevulcanización de las mezclas elastoméricas.

La actividad de los acelerantes de tiazol en función de las características de curado se resumen de la siguiente manera:

- 1) **Scorch:** → Más tiempo (MBT < MBTS < ZMBT)
- 2) **Tasa de curado:** → Más rápido (ZMBT < MBTS < MBT)
- 3) **Densidad de reticulación:** → (ZMBT < MBT < MBTS)

- **Acelerantes de clase sulfenamida:** Los acelerantes de la clase sulfenamida incluyen N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS), N-terc-butil-2-benzotiazol sulfenamida (TBBS), 2-(4-Morfolinotio)-benzotiazol (MBS) y N,N'-diclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (DCBS). Estos acelerantes son el resultado de combinar el MBTS con una amina específica. Como consecuencia, se obtienen productos con una acción retardada significativamente mayor en comparación con los tiazoles. Esto los convierte en aditivos altamente aplicables en la fabricación de piezas complejas. Los vulcanizados obtenidos con acelerantes de sulfenamida, en comparación con los acelerantes de tiazoles, presentan unas propiedades de tensión-

deformación más elevadas, así como una mayor resiliencia y resistencia a la flexión-fatiga [8], [11].

La actividad de los acelerantes de sulfenamida en función de las características de curado se resumen de la siguiente manera:

- 1) **Scorch:** → Más tiempo (CBS < TBBS < MOR < DCBS)
- 2) **Tasa de curado:** → Más rápido (DCBS < MOR < CBS < TBBS)
- 3) **Densidad de reticulación:** → (DCBS < MOR < CBS < TBBS)

#### 4.3.2.3.2. *Acelerantes secundarios:*

Los acelerantes secundarios se caracterizan por incrementar la velocidad de vulcanización. Normalmente se usan junto con los acelerantes primarios para activarlos. Para proporcionar una vulcanización mucho más rápida se recomienda usar un acelerante primario en una concentración aproximada de 1 phr, junto con un secundario en una concentración de 0,1-0,5 phr.

Las guanidinas, los tiurams, los ditiocarbamatos, y los ditiofosfatos son algunos ejemplos de acelerantes secundarios.

- **Acelerantes de la clase Tiuramos o tiurams:** En esta categoría se tienen los acelerantes monosulfuro de tetrametiltiuram (TMTM), disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD), tetraetiltiuram disulfuro (TETD), disulfuro de tetrabenciltiuram (TBzTD) y tetrasulfuro de dipentametenotiurano (DPTT). Los tiurams se utilizan como acelerantes secundarios en una concentración de 0,05 a 0,4 phr en combinación con acelerantes de tiazol/sulfenamida para lograr una velocidad de curado más rápida y una mayor densidad de reticulación [8].

Los TMTD y disulfuro de morfolina (DTDM) son acelerantes muy comunes que pueden actuar como donantes de azufre. Estos acelerantes no solo aumentan la velocidad de curado, sino que también aumentan la formación de enlaces cruzados mono- y di-sulfídicos, los cuales son altamente resistentes a la reversión y más estables ante la degradación oxidativa [11]. Los donantes de azufre se utilizan para formar una estructura de red que pueda resistir la degradación causada por el calor. Se emplean principalmente cuando se desea limitar la cantidad de azufre en la formulación del elastómero. Estos acelerantes suelen utilizarse en sistemas EV y SEV [12].

La actividad de los acelerantes de tiurams en función de las características de curado se resumen de la siguiente manera:

- 1) **Scorch:** → Más tiempo (TMTD < TETD < TMTM)
- 2) **Tasa de curado:** → Más rápido (TMTM = TETD = TMTD)
- 3) **Densidad de reticulación:** → (TMTM = TETD = TMTD)

- **Acelerantes de la clase ditiocarbamatos:** En esta categoría se tienen el ZDMC (Dimetilditiocarbamato de zinc), ZDEC (Ditiocarbamato de dietilo de zinc), ZDBC (Dibutil ditiocarbamato de zinc), entre otros. Estos acelerantes tienen diversas aplicaciones en la industria del caucho. Son utilizados como acelerantes ultrarrápidos en compuestos a base de látex NR, y también se emplean como acelerantes primarios o secundarios en la mayoría de los compuestos elastoméricos curados con azufre. Estos acelerantes requieren la presencia de óxido de zinc y ácido esteárico para su activación, y proporcionan una vulcanización rápida y eficiente [11].

La actividad de los acelerantes de ditiocarbamatos en función de las características de curado se resumen de la siguiente manera:

- 1) **Scorch:** → Más tiempo (ZDMC < ZDEC < ZDBC)
- 2) **Tasa de curado:** → Más rápido (ZDBC = ZDEC = ZMDC)
- 3) **Densidad de reticulación:** → (ZDBC = ZDEC = ZDMC)

#### **4.3.2.3.3. Peróxidos:**

La vulcanización con peróxidos se debe principalmente a la presencia de radicales libres, que son átomos con un electrón libre o no apareado. Estos radicales son inestables y algunos pueden ser más reactivos que otros. Los peróxidos interactúan con los elastómeros de diferentes formas, puesto que pueden modificar sus propiedades reológicas, alterar su polaridad o grupos funcionales y mejorar el rendimiento a altas temperaturas (vulcanización) [8].

En la **Figura 9** se ilustra la reacción básica de reticulación con peróxido. Este proceso comienza con la formación de radicales libres a partir de escisión homolítica de la molécula de peróxido. Estos radicales libres luego interactúan con el polímero, extrayendo átomos de hidrógeno

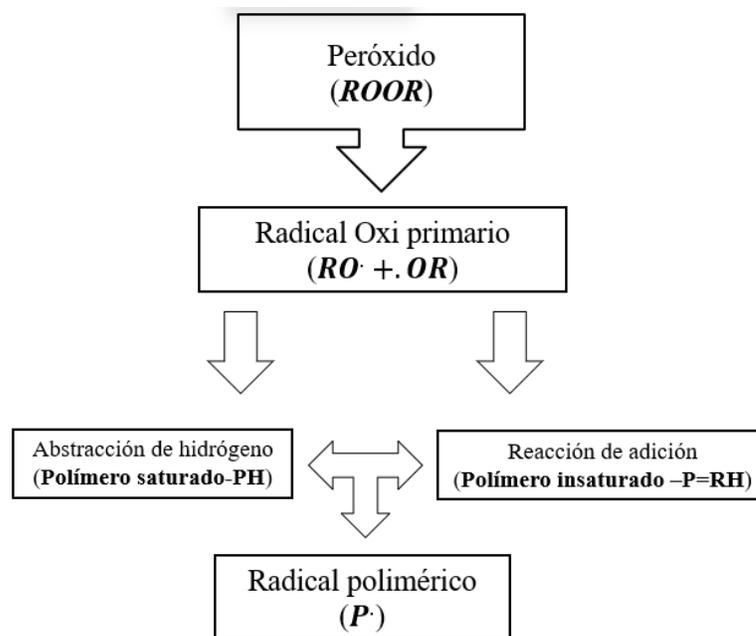
y generando radicales poliméricos. Finalmente, dos radicales poliméricos se combinan para formar un enlace cruzado covalente [13].

La vulcanización con peróxido ofrece ciertas ventajas, las cuales se describen a continuación:

- Capacidad para reticular caucho saturado e insaturado.
- Vulcanización rápida sin reversión.
- Mayor resistencia a altas temperaturas.
- Formulaciones más simples.
- No hay afloramiento ni manchado.
- Reducción del compression set, que es el objetivo principal del desarrollo de la formulación elastomérica con aplicación en intercambiadores de calor de placas.

Las desventajas de la vulcanización con peróxido son las siguientes:

- Algunos ingredientes de la formulación como, antioxidantes, plastificantes y resinas puede reaccionar con el peróxido.
- Valores de propiedades mecánicas más bajos, tales como, resistencia a la abrasión.
- Mayor costo del compuesto.
- Largos tiempo de cura a bajas temperaturas [8].



**Figura 9.** Reacción básica de reticulación con peróxidos [Elaboración propia]

La selección del tipo de peróxido es crucial para obtener las propiedades deseadas y garantizar la seguridad del proceso de vulcanización [13]. Al elegir un peróxido, es importante considerar sus características clave, como el contenido de oxígeno activo y la energía de activación necesaria para la formación de radicales libres [8]. Un peróxido con bajo contenido de oxígeno activo tendrá una menor capacidad para iniciar la reacción de reticulación.

La aceleración con peróxido es un factor para tener en cuenta al formular compuestos elastoméricos utilizados en el sellado de placas de intercambiadores de calor. Como se mencionó anteriormente, esta elección favorece la reducción del porcentaje de compression set, que es una propiedad altamente deseada en esta aplicación. La capacidad de resistir la deformación permanente y mantener la integridad del sellado frente a presiones y temperaturas es esencial, y la utilización de peróxidos como acelerantes juega un papel importante en lograr dicha característica.

### **4.3.3. Rellenos**

Los rellenos son materiales que tienen como función principal disminuir el costo de la formulación elastomérica. Sin embargo, dichos materiales modifican las propiedades ópticas, térmicas, magnéticas y eléctricas [8][14]. Adicionalmente, mejoran las características superficiales, las propiedades mecánicas, la durabilidad, la reología, la reactividad química, la biodegradabilidad, entre otros.

Según lo expuesto anteriormente, se puede definir una carga o relleno como un material sólido que tiene la capacidad de alterar las propiedades físicas y químicas de los elastómeros a través de interacciones en la superficie y debido a sus propias características físicas. El rendimiento del relleno está determinado por sus características innatas, tales como, estado físico, composición química, forma, tamaño y estructura interna de las partículas, relación de aspecto y densidad, índice de refracción y color, pH (naturaleza ácida o básica), propiedades térmicas, eléctricas, magnéticas, absorción de humedad y aceite [15].

En la industria del caucho, se utilizan distintos tipos de cargas, como fibras, whiskers, y partículas. Entre ellas, las cargas de partículas son las más comúnmente empleadas en la actualidad. Estas partículas de relleno se dividen en dos categorías: reforzantes y no reforzantes.

### 4.3.3.1. Rellenos reforzantes

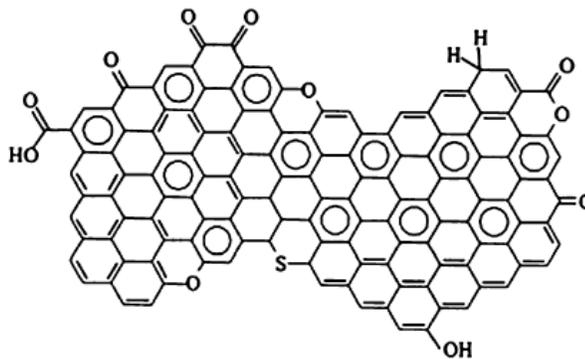
Las cargas o rellenos reforzantes en un elastómero se caracterizan por mejorar el rendimiento del elastómero. Se adicionan a la formulación para incrementar propiedades del material, como resistencia a la abrasión y a la tracción [16]. En la industria del caucho, las partículas más comúnmente utilizadas como rellenos reforzantes son los negros de humo y la sílice.

#### 4.3.3.1.1. Negro de humo:

El refuerzo con negro de humo se ha vuelto de gran importancia en la investigación científica debido al creciente uso de cauchos sintéticos en aplicaciones de alto rendimiento, como neumáticos de automóviles y camiones. La capacidad de refuerzo del negro de humo en una matriz polimérica está influenciada por el método de fabricación, que puede ser por combustión incompleta o descomposición térmica de hidrocarburos [8],[15]. Además, el tamaño de partícula de la carga es una de las características clave para lograr el refuerzo deseado. Por esta razón, los negros de humo se clasifican en diferentes categorías según su tamaño de grano, como se muestra en la

**Tabla V.**

En la **Figura 10** se ilustran algunos de los grupos funcionales más relevantes presentes en el negro de humo. En la superficie de este material se encuentran los grupos hidroxilo y ácidos, los cuales resultan de la oxidación de la superficie durante su proceso de producción. Asimismo, es posible observar la presencia de dobles enlaces en la superficie, los cuales pueden reaccionar con azufre y radicales, formando enlaces químicos con el elastómero. Por otra parte, el contenido y la reactividad del hidrógeno localizado en los bordes gráficos se asocian con la capacidad de refuerzo que tiene el negro de humo [8].



**Figura 10.** Grupos funcionales superficiales del negro de humo [8].

**Tabla V.** CLASIFICACIÓN DE DIFERENTES TIPOS DE NEGRO DE HUMO EN FUNCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULAS [8] [ELABORACIÓN PROPIA].

Nomenclatura ASTM	Símbolo	Tamaño de partícula (nm)	Significado		Propiedades
<i>Negro de hollín (Furnace black)</i>					
<b>N-440</b>	FF	40-45	Fine Furnace		
<b>N-601</b>	HMF	45-65	High Furnace	Modulus	Alto módulo, alta resistencia a la abrasión
<b>SRF</b>	SRF	60-85	Semi Furnace	Reinforcing	Buenas procesabilidad, excelentes propiedades dinámicas y resiliencia, baja histéresis,
<b>N-761</b>	SRF-LM		Semi Furnace	Reinforcing	Bajo módulo
<b>N-770</b>	SRF-HM		Semi Furnace	Reinforcing	Alto módulo
<b>N-472</b>	XCF		Extra Furnace	Conducting	
<b>N-220</b>	ISAF	18-24	Intemediate Abrasion	Super Furnace	Excelente resistencia a la tracción, a la abrasión y al desgarre. Conductividad eléctrica moderada.
<b>N-110</b>	SAF	14-20	Super Furnace	Abrasion	Máxima resistencia a la abrasión y buena resistencia a la tracción.
<b>N-219</b>	ISAF-LS	28	Low Intermediate Abrasion	Structure Super Furnace	Alta resistencia a la tracción, gran alargamiento.
<b>N-330</b>	HAF	24-28	High Furnace	Abrasion	Muy buena resistencia a la abrasión, al desgarre, baja histéresis y bajo hinchamiento en la extrusión.
<b>N-550</b>	FEF	30-50	Fast Furnace	Extrusion	Buena extrusión con bajo hinchamiento, alto módulo, resistencia a la abrasión mediana
<b>N-660</b>	GPF	50-55	General Furnace	Purpose	Alta resistencia al desgarre, buen reforzado con baja histéresis.
<i>Negro de humo termal (Thermal black)</i>					
<b>N-880</b>	FT	120-200	Fine Termal		
<b>N-990</b>	MT	250-500	Medium Termal		<b>Baja compression set</b> , baja histéresis, buena resiliencia.

#### **4.3.3.1.2. Sílice:**

La sílice precipitada es considerada como la carga no negra con mayor capacidad de refuerzo. A medida que ha transcurrido el tiempo, la sílice precipitada ha experimentado una transformación significativa en su uso. Inicialmente, se usaba en la fabricación de compuestos de caucho coloreados. Sin embargo, en la actualidad se ha reconocido su valor como un aditivo de gran importancia en la mejora del rendimiento de neumáticos. Este material permite mantener el equilibrio entre la acumulación de calor, la resistencia al desgaste y la resistencia al corte en el neumático [17].

Los grupos funcionales presentes en la sílice se encuentran distribuidos de forma aleatoria en toda su superficie, a diferencia de los grupos funcionales del negro de humo que se concentran principalmente en los bordes grafiticos. La superficie de la sílice está constituida principalmente por grupos silanol ácidos y diferentes grupos siloxano, los cuales tienen la capacidad de interactuar con los acelerantes básicos, resultando en una reducción de la densidad de reticulación y de la velocidad de curado [8]. Además, estos grupos pueden reaccionar con otros componentes químicos como el ácido esteárico, los polialcoholes y las aminas. La superficie de la sílice también puede absorber humedad gracias al carácter hidrofílico de la carga.

La compatibilidad entre la sílice y el caucho es generalmente baja, por lo tanto, se emplean agentes de acoplamiento de silano como el bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro (TESPT). Estos agentes ayudan a reducir las diferencias de polaridad entre los dos materiales y mejorar su interacción. El TESPT es ampliamente utilizado en compuestos de caucho que contienen sílice como carga reforzante.

#### **4.3.3.2. Rellenos no reforzantes**

Este tipo de rellenos, a diferencia de los reforzantes, como su nombre lo indica no tienen ningún efecto de mejora de propiedades mecánicas [14]. Generalmente, se utilizan para reducir el costo de la fórmula del producto elastomérico. Los rellenos como la arcilla, carbonato de calcio, caolín son algunas de las cargas no reforzantes más utilizadas en la industria del caucho. La arcilla es un relleno que se usa ampliamente en la industria del caucho. Se clasifica en arcilla blanda y arcilla dura según el tamaño de sus partículas. Es un relleno de bajo costo que puede emplearse en volúmenes grandes para obtener compuestos económicos. Las arcillas mejoran propiedades como

la resistencia a la abrasión y la dureza. Por otra parte, el carbonato de calcio es ampliamente utilizado en diversas industrias debido a su disponibilidad y bajo costo; se utiliza principalmente en formulaciones donde no se requieren propiedades muy exigentes [8].

#### ***4.3.4. Antioxidantes***

Los antioxidantes son compuestos que retardan el deterioro generado en el caucho durante el procesamiento, el almacenamiento y el servicio de la pieza causado por la oxidación de radicales libres. Factores como la temperatura, la humedad y la luz ultravioleta aceleran la oxidación del material. La cantidad de antioxidante a usar en la formulación depende del tipo caucho a proteger y de la vida útil que se espera, por lo general se agregan entre 0,5 a 4 phr [18].

Los antioxidantes se clasifican en dos grupos según su modo de reacción como: primarios (aminas y fenoles) y secundarios. Los antioxidantes primarios actúan como terminadores de cadena y los secundarios como descomponedores de hidroperóxidos; el rendimiento de cada antioxidante está relacionado con su reactividad química, la velocidad de migración a la superficie del caucho vulcanizado y su volatilidad [8].

Los antioxidantes primarios, tanto los amínicos como los fenólicos, finalizan y eliminan las especies radicales  $R^*$  y  $ROO^*$ , antes de que estas reaccionen a lo largo de toda la cadena. Esto, gracias a que dichos antioxidantes cuentan con átomos de hidrógeno altamente activos [8]. En general, los antioxidantes basados en aminas son más efectivos que los basados en fenoles. Sin embargo, estos últimos tienen la ventaja de que no manchan o decoloran, por lo que son muy utilizados en vulcanizados blancos y coloreados [8].

Los antioxidantes secundarios o agentes descomponedores de hidroperóxidos reducen la velocidad de iniciación de la cadena convirtiendo el hidroperóxido en productos no radicales. Existen dos clases principales de estos antioxidantes que son los ésteres orgánicos de fosfito y los sulfuros, siendo los primeros los más utilizados en la industria del caucho vulcanizado.

#### ***4.3.5. Antiozonantes***

Estas sustancias son antioxidantes que evitan la degradación superficial de las piezas de caucho cuando están expuestas al ozono presente en la atmósfera. La función principal de los

antiozonantes químicos es romper los enlaces dobles olefínicos para evitar su reacción con el ozono [18].

Otro método para prevenir la degradación del caucho es mediante la incorporación de ceras en la mezcla. Estas ceras migrarán a la superficie cuando se ponga en servicio, creando una capa que actúa como barrera física. La capacidad protectora de dicha capa depende de propiedades como el punto de fusión de la cera y la velocidad de migración. Si el punto de fusión de la cera se sobrepasa, se anulará su acción protectora [18].

Los agentes antiozonantes tienen un impacto en las propiedades mecánicas y la durabilidad del material, previniendo así la aparición de grietas y el envejecimiento en el producto final [19].

#### ***4.3.6. Ayudas de proceso***

Estos son elementos que se agregan en la mezcla para mejorar y facilitar ciertas etapas del procesamiento del caucho, disminuyendo el tiempo y el consumo de energía. Asimismo, muchos de estos son agregados para obtener propiedades específicas en la mezcla. Entre estos componentes se pueden encontrar agentes peptizantes, aceites minerales, agentes homogenizantes, inhibidores de vulcanización y plastificantes [8].

##### **4.3.6.1. Aceites minerales**

Este tipo de sustancia se usa como agente dispersante y lubricante para facilitar el procesamiento del compuesto durante el mezclado, la molienda y la extrusión. Estos aceites se clasifican según la estructura química predominante en aromáticos, nafténicos y parafínicos. Los aceites aromáticos son muy compatibles con el SBR porque las moléculas aromáticas y el grupo fenilo de la columna vertebral del SBR son polares. Los aceites parafínicos, que son los menos polares, son más compatibles con cauchos como el EPDM, el cual tiene una cadena principal no polar. Como guía general, se prefieren los aceites nafténicos en los compuestos EPDM, CR, SBR, BR e IIR [8]. Además de la compatibilidad, la estabilidad también desempeña un papel importante en el rendimiento del producto final. Los aceites más estables son los parafínicos por su capacidad para resistir el ataque oxidativo. La inestabilidad oxidativa del aceite está relacionada con la

presencia de estructuras polares, como las estructuras heterocíclicas de nitrógeno y azufre. Cuanto mayor sea la aromaticidad del aceite, peor será su resistencia a la oxidación [7].

#### 4.3.6.2. Plastificantes

El término plastificante se refiere a aquellos líquidos sintéticos o ingredientes añadidos con el propósito de reducir la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), así como ablandar y homogenizar la mezcla de caucho al disminuir la viscosidad de la mezcla. En la mayoría de los casos, se reduce la resistencia a la tracción, por lo cual aumentan propiedades como el alargamiento a la rotura. Los plastificantes más comúnmente utilizados son los aceites y ésteres, los cuales se eligen en función de su afinidad con la base elastomérica. Es importante que la polaridad del plastificante sea similar a la del elastómero para lograr una buena compatibilidad. Si la afinidad entre el plastificante y el elastómero es deficiente, puede haber fenómenos de exudación, lo cual tiene un impacto negativo en las propiedades mecánicas del producto final. Además, esta falta de compatibilidad puede disminuir la durabilidad y resistencia del caucho [8].

#### 4.3.6.3. Inhibidor de vulcanización

Los inhibidores son sustancias que reducen la velocidad de reticulación del polímero con el fin de lograr una reacción homogénea. Durante muchos años, se han utilizado diversos aditivos para aumentar la seguridad del tiempo de scorch sin afectar negativamente la velocidad de vulcanización. El N-(ciclohexiltio)ftalimida (CTP) es uno de los inhibidores más ampliamente utilizados debido a su alta compatibilidad con una gran variedad de polímeros, acelerantes y otros ingredientes presentes en las formulaciones de compuestos elastoméricos. No afecta las propiedades del vulcanizado ni provoca porosidad. En la mayoría de las aplicaciones, se recomienda agregar entre 0,1 y 0,3 phr de inhibidor, ya que esta cantidad es suficiente para proporcionar una notable protección contra la prevulcanización [8],[11]. Recientemente, se han introducido inhibidores de la prevulcanización basados en tiocetales como:

- **Bis-isopropiltio-acetoacetanilic:** Un retardante eficaz para el mercaptobenzotiazol (MBT), pero menos eficaz para la n ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida (CBS) y el dibenzotiazol disulfuro (MBTS).

- **N-isopropiltio-N ciclohexilbenzotiazil-2-sulfenamida (iso-PCBS):** Alternativa al CTP para el control de las reacciones de vulcanización azufre/sulfenamida. Su capacidad para reaccionar con las aminas liberadas por la disociación del acelerante durante la reacción de curado y el autocatalizador MBT (también liberado) confiere a la iso- PCBS una fuerte capacidad de retardo.

#### **4.4. Diseño de formulación elastomérica con aplicación en el sellado de placas de intercambiadores de calor**

El desarrollo de una formulación elastomérica implica considerar diversos aspectos con el propósito de alcanzar las propiedades definidas o previamente establecidas en la especificación de una pieza de caucho. Es esencial tener conocimiento de las condiciones de uso de cada compuesto para establecer criterios de formulación que conduzcan a resultados satisfactorios [20].

Algunos de los aspectos claves a considerar en una formulación elastomérica se describen a continuación:

- **Condiciones de servicio:** Evaluar las diversas solicitudes mecánicas del producto, como desgaste, fatiga, impacto, desgarre, dureza, resistencia a la compresión, entre otras. Es importante destacar que el diseño de la formulación se vuelve complejo cuando estas solicitudes se presentan en combinación, ya que, debido al comportamiento de los elastómeros, es difícil lograr que una sola formulación cumpla con todos los requisitos al mismo tiempo.
- **Medios de trabajo:** Evaluar los medios en los que trabajarán los compuestos, es decir, los factores causantes de degradación como el envejecimiento, deterioro por calor (reversión), y agentes químicos a los que estará expuesto.
- **Modificación de formulaciones:** La mejora de las formulaciones es un criterio para tener en cuenta. En este punto es necesario evaluar las necesidades económicas, las necesidades de proceso y las necesidades de servicio.

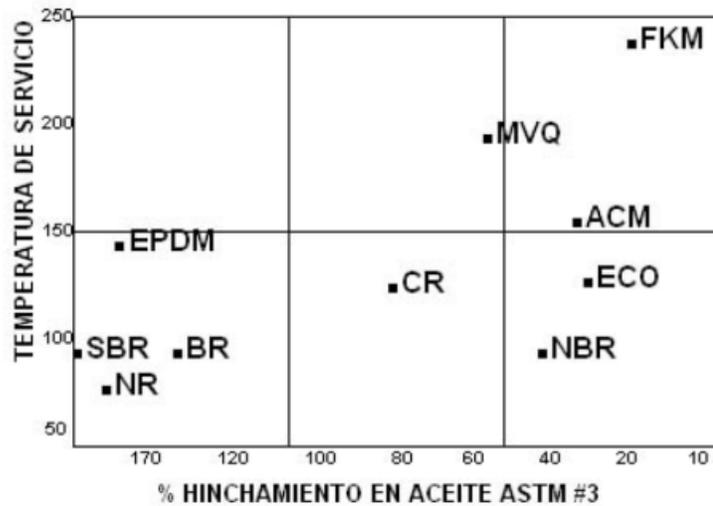
Formulación para propiedades específicas:

- **Dureza:** La dureza es la propiedad mecánica ensayada con mayor frecuencia. Esta propiedad depende principalmente de tipo y la cantidad de cargas, de la dosis de plastificantes y del sistema de vulcanización del compuesto.

- **Tracción:** La resistencia a la tracción depende de varios factores, como el tipo de elastómero utilizado y la temperatura de servicio. En general, a temperaturas moderadas, los elastómeros como el SBR (caucho estireno-butadieno), NR (caucho natural), CR (caucho cloropreno) y NR (caucho nitrilo) proporcionan mejores valores de resistencia a la tracción. Sin embargo, si la temperatura incrementa, algunos elastómeros pueden sufrir degradación, lo que afecta su resistencia a la tracción [21].

Además del tipo de elastómero, la dosis y el tipo de negro de humo utilizado en la formulación también tiene influencia en la resistencia a la tracción. El uso de negro de humo con partículas de tamaño más fino incrementa la resistencia a la tracción de los compuestos de caucho.

- **Resistencia al envejecimiento:** La resistencia a la intemperie y a otros agentes de envejecimiento como, el oxígeno, la luz, y el ozono, se ve influenciada en gran medida por la selección de la base elastomérica utilizada en el compuesto.
- **Resistencia a fluidos:** Cuando se sumerge un compuesto elastomérico a un solvente o aceite, pueden ocurrir dos fenómenos: el incremento de volumen o hinchamiento, y la pérdida de propiedades mecánicas. Estos efectos pueden tener grandes consecuencias, incluyendo la rotura catastrófica del material. El gráfico de la **Figura 11** presenta la resistencia de diferentes elastómeros frente a los aceites; esta representación gráfica puede servir como punto de partida en el diseño de la formulación [20].



**Figura 11.** Representación gráfica del % Hinchamiento de diferentes elastómeros en respuesta a la inmersión en aceite [20]

- **Resistencia a la abrasión:** La mejora de la resistencia a la abrasión se logra con la inclusión de cargas reforzantes de partículas muy finas, tales como, los negros de humo N220 y N330, y la sílica precipitada. Además, la selección adecuada de la base elastomérica también desempeña un papel crucial en la resistencia final a la abrasión del material [20].
- **Deformación permanente por compresión o compression set:** El tipo y la cantidad de cargas tiene poco o ningún efecto, por tanto, esta propiedad se puede optimizar a través del sistema de aceleración del compuesto, así como también de las condiciones de vulcanización (tiempo y temperatura), las cuales deben ser máximas para obtener un nivel de entrecruzamiento [20].

#### 4.5. Proceso de mezclado

Este proceso se desarrolló en 1830 por Thomas Hancock tras inventar el molinillo de goma, esta máquina consistía en dos rodillos que aumentaban y disminuían la temperatura; en la segunda década del siglo XX se introdujeron los mezcladores internos diseñados y desarrollados por Banbury, los cuales consistían en un molino cerrado de dos aspas girando en sentidos opuestos [22].

El proceso de mezclado es una etapa fundamental en la fabricación de productos de caucho, ya que permite la homogeneización de los diferentes componentes de la mezcla y la dispersión uniforme de aditivos y cargas antes del proceso de vulcanización. El mezclado como operación general puede considerarse como cuatro procesos básicos que ocurren simultáneamente:

- Incorporación y formación de masa coherente.
- Dispersión
- Homogeneización
- Plastificación

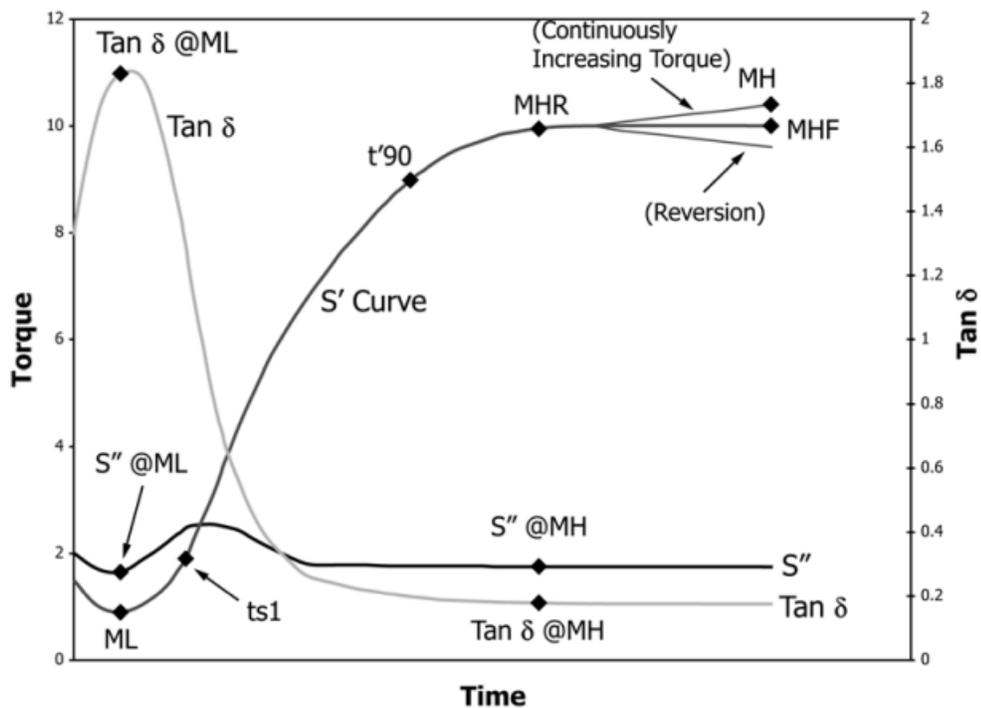
Para conseguir una buena dispersión de los componentes, debe reducirse la viscosidad del caucho. Esta reducción se realiza mediante el proceso de la masticación de goma, el cual trata de una operación puramente mecánica en la que se rompen la macroestructura presente en el caucho hasta obtener una masa coherente [23]. Las ventajas de la masticación son múltiples, puesto que disminuye la viscosidad del caucho, favorece una buena incorporación y dispersión de cargas y productos químicos, aumenta la plasticidad y adherencia del compuesto y la mejora el hinchamiento de la matriz. Tras este proceso se comienza con la incorporación de las distintas materias primas y se continua con el proceso hasta su homogenización [8].

#### 4.6. Reometría

El ensayo de reometría desempeña un papel fundamental en la caracterización del proceso de vulcanización. A partir de dicho ensayo se puede medir la respuesta del torque generado en un proceso a temperatura constante, obteniendo con ello el tiempo de Scorch, T90, torque máximo (MH), torque mínimo (ML), entre otros. Además, este ensayo permite hacer control de calidad tanto de las materias primas como de los productos finales, evaluar los cambios realizados durante el proceso y decidir condiciones óptimas de procesamiento [24]. De este ensayo se obtienen curvas reométricas del compuesto analizado, así como algunos resultados (TS2, T90, ML y MH), los cuales son proporcionadas por el software propio del equipo.

- **TS2 (tiempo de Scorch):** Se define como el tiempo transcurrido antes del inicio de la vulcanización bajo una temperatura específica. Representa el tiempo que se tiene disponible para el procesamiento [25].

- **T90:** Se define como el tiempo óptimo de vulcanización de la pieza; es el tiempo en el cual el equipo alcanza un 90 % del torque máximo.
- **ML:** Es el valor más bajo de la curva de torque expresado en N.m, se conoce como momento mínimo o “Moment Lowest”. Este torque se alcanza después de cierto tiempo desde el inicio del ensayo, su disminución está relacionada por variaciones en la viscosidad de la muestra frente a la temperatura, por tanto, ese torque es un indicativo de la viscosidad del material [24].
- **MH:** Es el valor más alto de la curva de torque como se muestra en la Figura pp; es conocido como momento máximo o “Moment Highest”. Este valor está relacionado con la rigidez del material vulcanizado y se alcanza cuando el material ha adquirido una estructura de reticulación durante el proceso de vulcanización. En este punto, el material exhibe una elasticidad asociada a dicha estructura de reticulación [24].



**Figura 12.** Esquema de curva reométrica típica para la vulcanización de caucho [26].

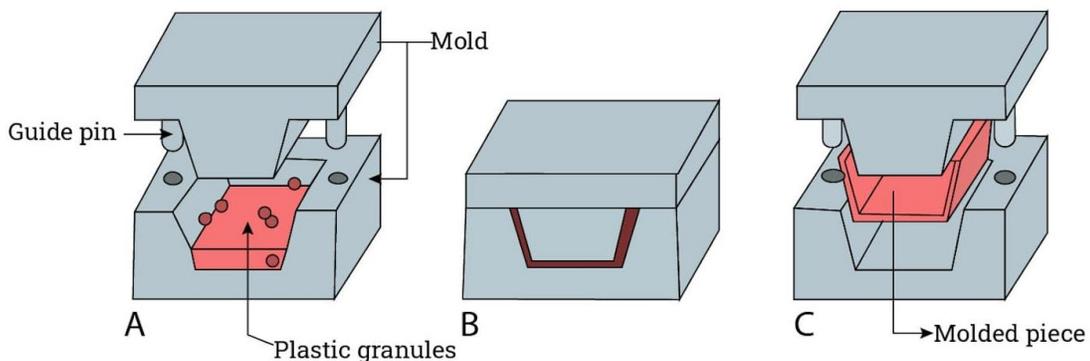
En la **Figura 12** se tiene la curva S'' que representa la disminución de la fase viscosa, así como la curva S', que muestra un incremento debido a los procesos de reticulación de la fase

elástica. La primera zona de la curva  $S'$  corresponde al tiempo de preparación de la muestra (TS2); a partir de esta zona inicia la vulcanización.

#### 4.7. Moldeo por compresión

El moldeo es un método de procesamiento de materiales termoestables y en algunos casos termoplásticos que desempeña un papel crucial en la fabricación, ya que da forma final al producto y concreta su vulcanización, en un molde de geometría y características definidas [27]. El moldeo por compresión se destaca como un método de fabricación comúnmente empleado para la producción de piezas con geometría simple. En este proceso, se coloca una muestra previamente pesada en un molde que posteriormente se cierra. A medida que ocurre la vulcanización, se aplica presión a la muestra con el fin de obtener la forma deseada [8]. El proceso se esquematiza en la **Figura 13**.

Las variables más importantes durante este proceso son: velocidad de cierre del molde, el grado de plasticidad del material, la calidad de la superficie del molde, el tiempo de vulcanización, la presión de cierre y la cantidad de masa cargada.



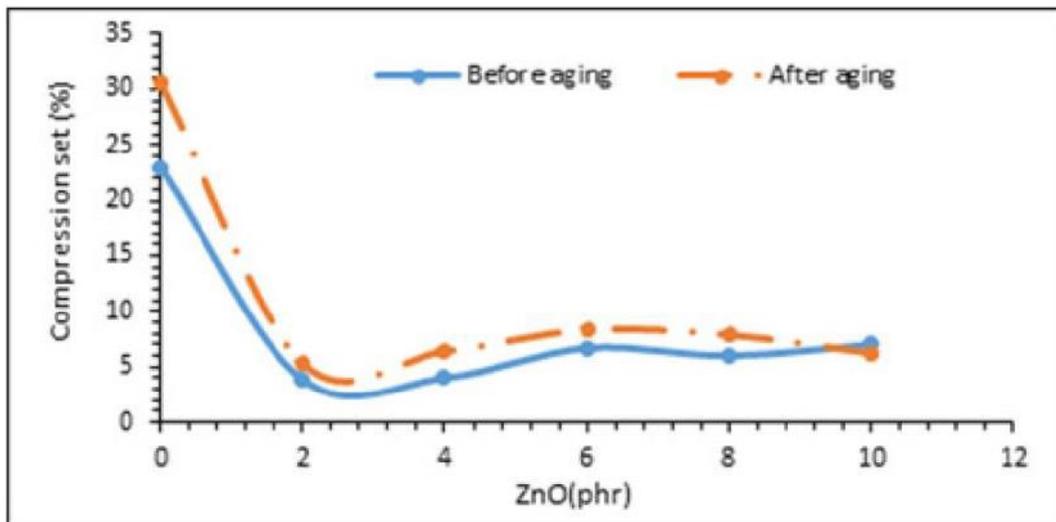
**Figura 13.** Diagrama de moldeo por compresión [28].

#### 4.8. Compression set del EPDM

La evaluación del porcentaje de compression set es importante, ya que simula la liberación espontánea de tensión del sello debido a fuerzas externas o variaciones de presión interna que pueden darse durante su aplicación. Su medición “determina la cantidad de la deformación aplicada durante el montaje que puede recuperarse en función de la temperatura y el tiempo” [29]. El valor

de compression set se presenta en porcentaje (%); cuando el valor de esta propiedad es de 0% quiere decir que el material no sufre ninguna deformación permanente al liberar el esfuerzo compresivo [30], pero los elastómeros exhiben deformación permanente por su naturaleza viscoelástica, por lo cual el valor siempre será superior a cero. Se ha reportado que el porcentaje de compression set suele aumentar con el aumento de la dureza, dando como resultado, la reducción de la capacidad de sellado y la disminución de la vida útil del sello [31].

Se ha investigado el efecto que tienen ciertos activadores como el óxido de zinc (ZnO) sobre las propiedades mecánicas y térmicas del elastómero del EPDM. El ZnO es un material orgánico usado ampliamente en la producción de compuestos de caucho natural e industrial; los mejores niveles de carga del ZnO en los compuestos de caucho están entre 2 y 5 phr. En la **Figura 14** se ilustra la influencia de la adición de (0,2,4,6,8,10) phr de ZnO sobre el porcentaje de compression set. Los resultados muestran que bajos niveles de carga proporcionan mejores resultados. El bajo desempeño del compuesto de caucho se puede atribuir a una formación insuficiente de enlaces cruzados, lo que conduce a la relajación del caucho durante el ensayo de resistencia al compression set, lo que significa que la elasticidad disminuye más rápidamente de lo que debería [10].



**Figura 14.** Compression set (%) del caucho EPDM con diferentes niveles de carga de ZnO (phr) [10].

Varios estudios han investigado el efecto de diferentes niveles de concentración de peróxido en las propiedades mecánicas y morfológicas de las mezclas de polipropileno (PP) y EPDM. Estos estudios han demostrado que a medida que se incrementa la cantidad de peróxido, se generan más radicales que entrecruzan la fase de EPDM, lo que conduce a una mayor densidad de red en el

material. Con un aumento en la densidad de entrecruzamiento, se genera una reducción en el porcentaje de compression set, como se muestra en la **Figura 15**.

Peroxide [%]	0	0.11	0.21	0.54	1.08	1.64
Cross-link density x 10 <sup>-4</sup> [mol/ml]	-	2.2	2.6	3.5	4.6	5.4
Compression set [%]	60	54	47	42	38	32

**Figura 15.** Variación de la densidad de reticulación y el porcentaje de compression set (%) en mezclas de PP y EPDM al aumentar el contenido de peróxido. [32].

## 5. METODOLOGÍA

### 5.1. Revisión bibliográfica:

En esta etapa, se llevó a cabo un estudio exhaustivo de los componentes o insumos utilizados en la formulación actualmente empleada en la empresa. Además, se realizó una investigación de los componentes comunes del sistema de vulcanización, ayudas de proceso y cargas reforzantes y no reforzantes que conforman una formulación elastomérica.

### 5.2. Desarrollo de una nueva formulación elastomérica para el sellado de placas de intercambiadores de calor: diseño y composición:

De acuerdo con el estudio realizado en la primera etapa, se diseñó una nueva formulación elastomérica utilizando EPDM como base. Se seleccionaron e incluyeron los componentes identificados en la etapa de investigación, siguiendo las proporciones recomendadas en las fichas técnicas de cada uno de ellos, así como las sugerencias e indicaciones proporcionadas por el personal especializado en el área. Como resultado, se plantearon tres formulaciones distintas: F<sub>1</sub>, F<sub>2</sub> y F<sub>3</sub>. En estas formulaciones se varía el sistema de aceleración utilizado, como se muestran en la **Tabla VI**.

**Tabla VI.** PROPORCIONES DE LOS ACELERANTES USADOS EN LAS FORMULACIONES DISEÑADAS Y EN LA FORMULACIÓN DE E&E.

Material (phr)	F1	F2	F3	F. E&E
N550	M	M	M	A
N990	B	B	B	N/A
Sílice	M	M	M	M
CBS	0	2	0	0
TMTD	2,8	5	0	0
Azufre	0	0,3	0	0
Peróxido de dicumilo	0	0	0,3	0,15

*Nota.* Las letras A, B, M representan cantidad alta, baja y media respectivamente.

Es importante destacar que las tres formulaciones desarrolladas, en comparación con la formulación antigua de E&E, presentan una modificación en los tipos de cargas reforzantes

utilizadas. En cada una de las formulaciones, se emplean dos tipos diferentes de negro de humo (N550 y N990) y sílice precipitada en proporciones equivalentes.

Las formulaciones diseñadas fueron transferidas a la planta de producción para que los operarios encargados realizaran la mezcla y molienda de los componentes en el orden establecido. Este proceso se desarrolló en diferentes etapas, comenzando con la introducción de la base elastomérica (EPDM) en el molino (**Figura 16**) para llevar a cabo el proceso de masticación. Esta etapa fue fundamental para asegurar que el caucho se encontrara en las mejores condiciones para mezclarse con otras sustancias, obteniendo así una mezcla homogénea.



**Figura 16** .Molino abierto ubicado en Empaquetaduras y Empaques S.A.

Una vez que la base elastomérica ha pasado por este proceso, se agregó gradualmente la cantidad indicada de sílice, procurando lograr una dispersión completa de esta carga en el elastómero. A continuación, se procedió a pesar los negros de humo y agregarlos junto con las ayudas de proceso, esto con el objetivo de garantizar una mejor homogenización con la base. Las ayudas de proceso se usan para facilitar la incorporación y homogenización de los diferentes

componentes. Además, pueden presentarse en diferentes formas como polvos, líquidos o emulsiones. Por lo tanto, se recomienda añadirlas junto con la carga reforzante (negro de humo).

Finalmente, el acelerante fue añadido junto con el resto de negro de humo. Una vez que todos los componentes fueron agregados, se continuó con el proceso de molienda durante 3 a 4 minutos, asegurando así que todos los elementos estuvieran completamente homogenizados e incorporados.

### **5.3. Evaluación de propiedades mecánicas y físicas: Compression set, reometría, densidad, abrasión y dureza**

Después de realizar el proceso de pesaje, mezcla y molienda a cargo del personal especializado, se procedió a realizar el ensayo de compression set a las diferentes formulaciones diseñadas, las cuales contienen los insumos seleccionados en proporciones variadas. Mediante este ensayo, se evaluó el porcentaje de compression set de cada formulación. Aquella formulación que presentó el porcentaje de compression set más bajo y, al mismo tiempo, el menor costo fue seleccionada como el lote final, el cual se sometió a evaluaciones mecánicas adicionales.

El método de prueba utilizado para medir el valor de compression set en elastómeros sigue la norma ASTM D-395/Método A (conjunto de compression bajo fuerza constante). Esta norma recomienda que el ensayo se realice utilizando probetas cilíndricas con dimensiones específicas según se indican en la **Tabla VII**. Para la preparación de las muestras a ensayar, se puede emplear el proceso de moldeo directo de un disco circular con las dimensiones requeridas según lo establecido en la norma.

**Tabla VII.** DIMENSIONES DE PROBETAS ESTÁNDAR BAJO NORMA ASTM D-395/MÉTODO A [33]

<b>Espesor (mm)</b>	$12.5 \pm 0.5$
<b>Diámetro (mm)</b>	$29.0 \pm 0.5$

En la **Figura 17** se pueden observar tanto el molde utilizado como las probetas de las diferentes formulaciones empleadas para evaluar el porcentaje de compression set en la empresa E&E.



**Figura 17.** Molde y probetas empleadas en el ensayo de compression set [Elaboración propia]

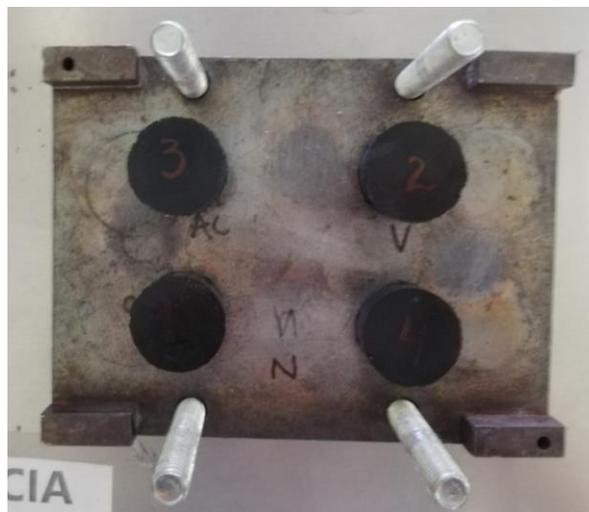
La **Figura 18** muestra el molde utilizado por Empaquetaduras y Empaques S.A. (E&E) para evaluar el compression set en muestras elastoméricas, el cual ha sido diseñado siguiendo las normas establecidas. El dispositivo de compresión consiste en un conjunto de placas planas que se colocan en paralelo, permitiendo así la compresión de las probetas entre ellas; también cuenta con espaciadores de acero que desempeñan una función importante en el proceso de evaluación del compression set según la norma ASTM D-395/Método A. Su objetivo principal es controlar el espesor de las probetas mientras están bajo compresión, asegurando así que se mantenga un porcentaje de compresión constante, aproximadamente del 25%. Al utilizar estos espaciadores, se garantiza que las probetas de caucho se sometan a una compresión uniforme y controlada.



**Figura 18.** Molde para evaluación del % de compression set [Elaboración propia].

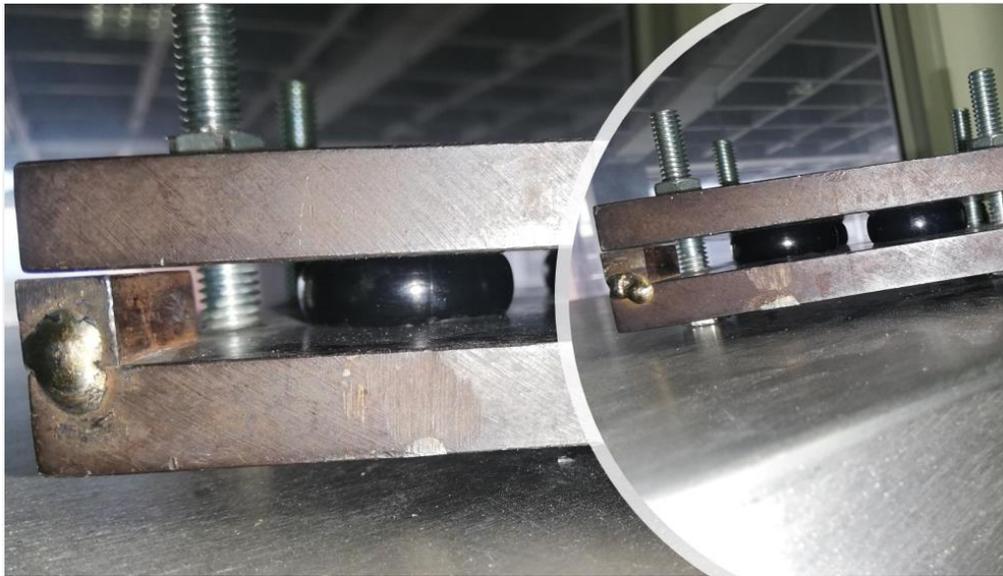
El procedimiento para determinar el porcentaje de compression set de las muestras elastoméricas se describe a continuación.

- 1) Se midió el espesor de las probetas elastoméricas utilizando un pie de rey como instrumento de medición (**Figura 17**).
- 2) Las probetas se colocaron entre las placas paralelas del dispositivo de compresión. Cada espécimen tenía una marcación específica correspondiente al número de réplica. De esta manera, se aseguró la correcta identificación y seguimiento de cada muestra durante el proceso de evaluación del compression set. A continuación, se ilustra la forma en que se ubicaron las probetas sobre la placa inferior.



**Figura 19.** Ubicación de las probetas sobre la placa inferior

- 3) Después de haber posicionado las probetas sobre la placa inferior del molde, se procedió a colocar la placa superior. Una vez ubicada en su posición correcta, se ejerció la fuerza de cierre necesaria para asegurar que las placas quedaran en contacto con los espaciadores. En la **Figura 20** se puede apreciar el efecto de "abarrilamiento" que experimentaron cada una de las probetas bajo fuerzas de compresión. Este fenómeno se caracteriza por un ensanchamiento en el centro de la probeta, formando una especie de barril.



**Figura 20.** Probetas elastoméricas bajo compresión [Elaboración propia]

- 4) Después de cerrar completamente el molde, se procedió a colocarlo en un horno a una temperatura de 70°C durante un periodo de 22 horas (**Figura 21**). Estos parámetros fueron seleccionados siguiendo las indicaciones de la norma ASTM D-395/Método A. Una vez transcurrido este tiempo, se retiró el molde del horno y se dejó reposar durante 30 minutos sobre una superficie de madera. Este paso adicional fue fundamental para permitir que los especímenes se enfriaran gradualmente y alcanzaran una temperatura ambiente antes de su evaluación y medición.



**Figura 21.** Horno utilizado en Empaquetaduras y Empaques S.A. para la evaluación del porcentaje de compression set [Elaboración propia].

5) Después de los 30 minutos de enfriamiento de las probetas, se procedió a tomar las mediciones de los espesores y diámetros finales utilizando un pie de rey. Estas medidas fueron registradas con precisión y se utilizaron posteriormente para calcular el porcentaje de compression set a partir de la ecuación 1, que es una expresión matemática específica para este propósito.

$$C_A = \left[ \frac{t_0 - t_1}{t_0} \right] \times 100 \quad (1)$$

Donde;  $C_A$ : *compression set*,  $t_0$ : *espesor original o inicial*,  $t_1$ : *espesor final*

### 5.3. Caracterización propiedades mecánicas: Formulación acelerada con peróxido.

#### 5.3.1. Ensayo de reometría

Para evaluar la formulación seleccionada en función de los resultados del porcentaje de compression set, se tomó una muestra representativa del lote sin vulcanizar fabricado en la planta de producción, y se llevó a cabo el ensayo de reometría utilizando un Reómetro de disco móvil Pioneer MDR (**Figura 22**), bajo la norma ASTM D D5289 [26]. Esta prueba se ejecutó a una temperatura de 170 °C durante 15 minutos; dichos parámetros se seleccionaron con el propósito de obtener resultados representativos y confiables para evaluar las propiedades de vulcanización del

elastómero. El análisis se centró en la evaluación del T90 (tiempo de vulcanización al 90%), el TS2-tiempo de scorch (medida del tiempo en el que se ha producido un pequeño aumento del par S'; indica el comienzo de la vulcanización), el torque mínimo (ML) y máximo (MH). Es importante destacar que se realizaron tres réplicas del ensayo para obtener mediciones más precisas y confiables.

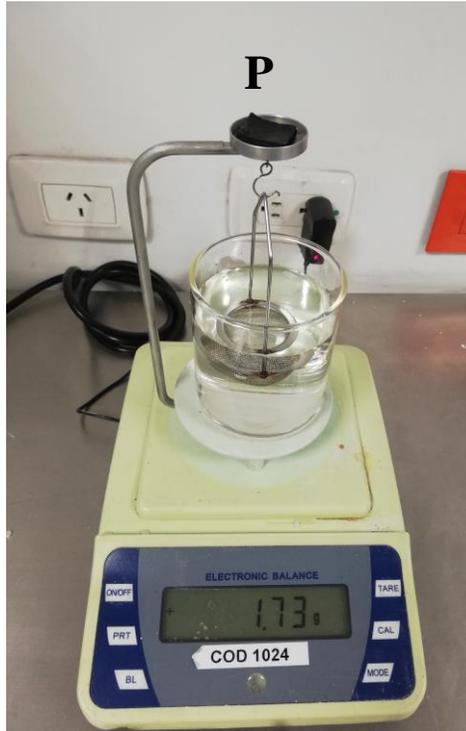


**Figura 22.** Reómetro de disco móvil Pioneer MDR ubicado en Universidad de Antioquia, Laboratorio de Procesamiento de Materiales Poliméricos.

### **5.3.2. Ensayo de densidad**

El peso específico o densidad de un sólido es una propiedad física importante que se utiliza para diversos fines, entre los cuales se tiene la identificación de un material específico, evaluación de la uniformidad entre diferentes especímenes del mismo material o la determinación de la densidad promedio de un objeto o producto a gran escala [34]. La densidad del elastómero desarrollado se determinó bajo la norma ASTM D792. El procedimiento se basa en la comparación

del peso de una probeta del elastómero tanto en el aire como sumergida en un líquido de densidad conocida, generalmente agua. Esta comparación se realiza utilizando una balanza especializada que permite medir el peso en ambos fluidos, proporcionando así los datos necesarios para calcular la densidad. El instrumento de medición de densidad se muestra en la **Figura 23**.

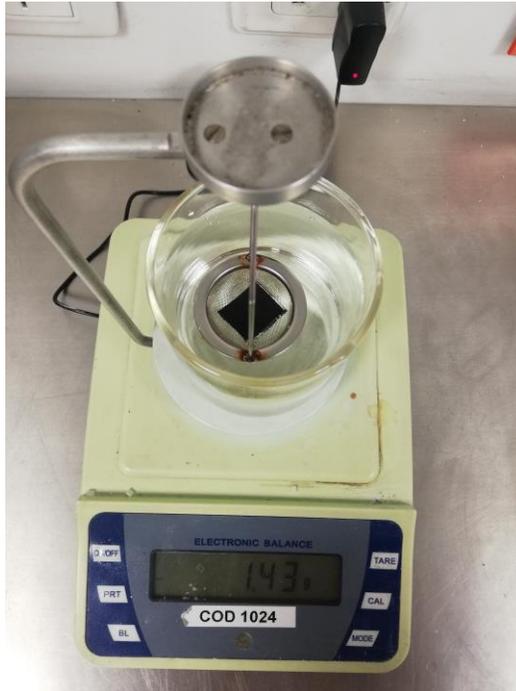


**Figura 23**, Balanza de medición de densidades.

El procedimiento para determinar la densidad del elastómero diseñado para trabajar como empaque en placas de intercambiador de calor se describe a continuación:

- Se preparó el montaje necesario para la medición de la densidad.
- **Selección y corte de muestra elastomérica:** Una pequeña porción del elastómero fue cortada y colocada cuidadosamente sobre la superficie marcada como "P" en el montaje preparado (**Figura 23**). Se aseguró que la porción del elastómero estuviera correctamente posicionada.
- **Registro del peso y tara de la balanza:** Se registró el valor del peso arrojado por la balanza al colocar la porción del elastómero sobre la superficie marcada. A continuación, se realizó la tara de la balanza para establecer el punto de referencia cero.

- **Inmersión de la fracción del elastómero en agua:** La porción del elastómero se depositó en el recipiente con forma de canasta sumergido en agua (**Figura 24**). Se aseguró que la porción estuviera completamente sumergida en el fluido.



**Figura 24.** Fracción elastomérica sumergida en agua

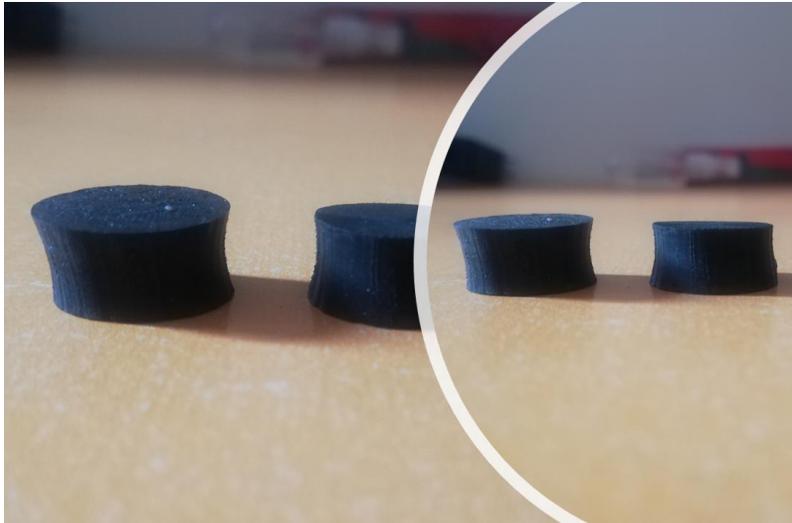
- **Registro del peso en agua y determinación de la densidad:** Se registró el valor del peso del elastómero sumergido en agua. A partir de los pesos registrados tanto en aire como en agua, se procedió a calcular la densidad usando la siguiente ecuación.

$$\rho_{muestra} = \frac{\text{Peso en aire (g)}}{\text{Peso en líquido (g)}} \times \rho_{muestra} \left(\frac{g}{cm^3}\right) \quad (2)$$

### 5.3.3. Ensayo de abrasión

Este ensayo se ejecutó bajo la norma ASTM D 5963. El propósito de este método de ensayo es medir la resistencia al desgaste abrasivo/friccional de cauchos termoestables vulcanizados y termoplásticos [35]. El procedimiento se describe a continuación;

- **Preparación de las probetas de ensayo:** Se fabricaron probetas cilíndricas con dimensiones establecidas por la norma ASTM D 5963, las cuales incluyen un diámetro de  $16 \pm 0.2$  mm y un espesor mínimo de 6 mm (**Figura 25**). Para una correcta identificación, cada probeta se marcó de manera única y se registró su peso individual utilizando la balanza que se ilustra en la **Figura 24**.



**Figura 25.** Probetas cilíndricas utilizadas en el ensayo de abrasión [Elaboración propia]

- **Posicionamiento de las probetas:** Las probetas se posicionaron en un soporte con una abertura cilíndrica cuyo diámetro se puede ajustar en el rango de 15.5 a 16.3 mm, como se muestra en la **Figura 26**. Se aplicó la fuerza suficiente para asegurar que las probetas quedaran correctamente posicionadas, evitando que se salieran del orificio o rebotaran sobre la superficie de la hoja abrasiva durante el ensayo.
- **Inicio del ensayo:** El abrasímetro se encendió y se seleccionó la dirección del recorrido de acuerdo con la posición inicial del soporte cilíndrico (izquierda o derecha). Una vez que el equipo fue encendido, la probeta comenzó a deslizarse sobre la superficie de una hoja abrasiva fijada a un tambor giratorio, recorriendo una distancia de 40 m. En algunos casos, el papel abrasivo utilizado en el ensayo puede ser sustituido por otro con una granulometría diferente, esto se realiza con el propósito de simular de forma más precisa el desgaste real al que el producto será expuesto.

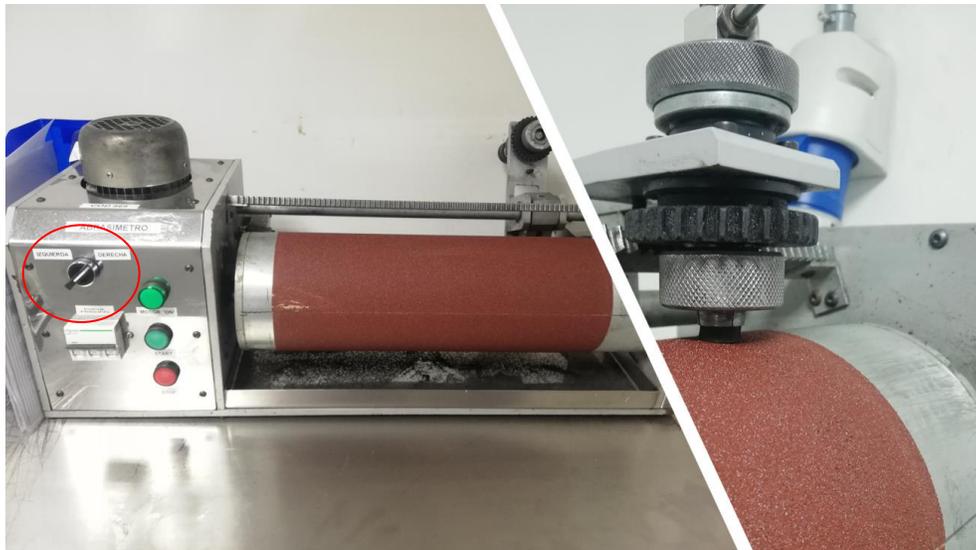
Durante el recorrido de la probeta, se recomienda limpiar periódicamente la superficie de la hoja abrasiva con una brocha, con el fin de evitar posibles errores en los resultados causados por la acumulación de residuos.

- **Medición posterior al ensayo:** Una vez finalizado el recorrido sobre el papel abrasivo, la probeta se retiró del soporte cilíndrico. Posteriormente, se procedió a pesar nuevamente la probeta utilizando el soporte P de la balanza, tal como se ilustra en la **Figura 23**. A continuación, la probeta se sumergió en agua utilizando el recipiente con forma de canasta, como se observa en la **Figura 24**, y se registró el peso correspondiente.
- **Expresión de los resultados:** La resistencia a la abrasión se expresa como pérdida de volumen en milímetros cúbicos o índice de resistencia a la abrasión en porcentaje. La pérdida de volumen se calcula según la ecuación 3, proporcionada por la norma ASTM D 5963.

$$A_A = \frac{\Delta m_t S_0}{d_t S} \quad (3)$$

Donde;

$A_A$  pérdida por abrasión en  $mm^3$ ;  $\Delta m_t$ : pérdida de masa de la probeta;  $d_t$ : densidad del caucho;  
 $S_0$ : "Abrasividad normal" = 200 mg;  $S$ : Abrasividad en mg



**Figura 26.** Abrasímetro usando en Empaquetaduras y Empaques S.A. para evaluar resistencia a la abrasión [Elaboración propia].

#### 5.3.4. *Ensayo de dureza:*

Este ensayo se realizó bajo la norma ASTM D2240. Es un método sencillo, rápido y económico utilizado en la industria del caucho como medida de control; consiste en evaluar la resistencia del caucho a deformarse cuando se ejerce una fuerza utilizando un indentador rígido. La dureza de indentación guarda una relación inversa con la penetración y está influenciada por el comportamiento viscoelástico y el módulo elástico del material [36]. El método de medición de dureza abarca doce tipos de dispositivos de medición conocidos como durómetros, los cuales son clasificados como: Tipo A, B, C, D, DO, E, M, OO, OOO, OOO-S y R. Las escalas de dureza Shore A y Shore D son dos de las escalas más comúnmente utilizadas en la medición de la dureza de materiales. La escala Shore A se emplea principalmente para materiales blandos, como el caucho, mientras que la escala Shore D se utiliza para materiales más duros, como plásticos y metales. La escala de dureza Shore A tiene un rango de medida que va desde 0 hasta 100, donde un valor más alto significa mayor dureza del material evaluado.

Para llevar a cabo la medición de la dureza, se colocó la probeta de ensayo con las dimensiones especificadas por la norma ASTM D 2240 sobre una superficie plana, dura y horizontal. A continuación, se posicionó el durómetro de manera vertical y se ejerció una presión suficiente para garantizar el contacto entre el durómetro y la probeta, asegurando así que la medición sea precisa. En la **Figura 27** se puede observar el proceso de medición con el durómetro Shore A.



**Figura 27.** Medición de dureza a elastómero con aplicación en el sellado de placas de intercambiadores de calor usando durómetro Shore A.

### 5.3.5. *Ensayo de tensión:*

Este ensayo se llevó a cabo siguiendo la norma ASTM D412, que es ampliamente usada para la evaluación de las propiedades de tracción del caucho vulcanizado y elastómeros termoplásticos [37]. En este ensayo, se sometió una probeta elastomérica a una fuerza de tracción gradualmente creciente hasta su ruptura. El propósito es determinar las propiedades mecánicas del material como su resistencia, elongación y módulo elástico. Estas propiedades son fundamentales para evaluar la calidad y el rendimiento de los elastómeros en diferentes aplicaciones de la industria del caucho, tales como, juntas, sellos, neumáticos y componentes de ingeniería.

Para la ejecución del ensayo se usó una máquina universal de doble columna Shimadzu con celda de carga de 5 toneladas (**Figura 28**). Este equipo se encuentra ubicado en el Laboratorio de Materiales Poliméricos de la Universidad de Antioquia. Durante el ensayo, se utilizó una velocidad de deformación constante de 200 mm/min y se realizaron tres réplicas para obtener resultados precisos.



**Figura 28.** Máquina universal de doble columna ubicada en el Laboratorio de Materiales Poliméricos de la Universidad de Antioquia

## 6. RESULTADOS Y ANÁLISIS

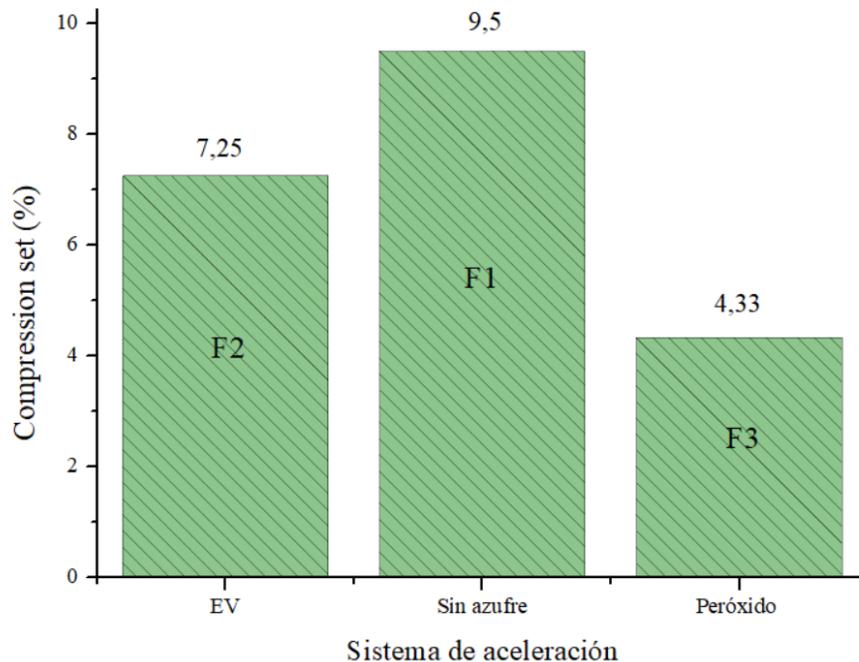
### 6.1. Evaluación del porcentaje de compression set en cada una de las formulaciones desarrolladas

Según la teoría, una forma de optimizar la resistencia a la deformación permanente por compresión es mediante el sistema de aceleración utilizado en la formulación del compuesto. Con base en esta premisa, se plantean tres formulaciones distintas, cada una de ellas acelerada de manera específica. El propósito es evaluar el impacto de los diferentes sistemas de aceleración en la propiedad de compression set y determinar cuál de ellos ofrece el mejor desempeño. La formulación  $F_1$  cuenta con un sistema de aceleración sin azufre (**Tabla VI**). La teoría indica que el acelerante TMTD brinda una buena resistencia a la deformación permanente por compresión en sistemas que no contienen azufre y que se curan mediante un proceso de vulcanización eficiente [38]. Con base en esta información, se desarrolló una formulación que hace uso de este tipo de sistema de aceleración. Por otra parte, la formulación  $F_2$  utiliza un sistema de aceleración EV. Este sistema de aceleración se diseña en base a estudios previos realizados por otros investigadores, los cuales indican que teóricamente puede proporcionar porcentajes de compression set relativamente bajos [39]. Tanto la formulación antigua de E&E como la formulación  $F_3$  son aceleradas con peróxido de dicumilo. Según la literatura especializada, al aumentar la cantidad de peróxido, se generan más radicales que entrecruzan el EPDM, lo que resulta en una mayor densidad de red. Este incremento en la densidad de entrecruzamiento conduce a una reducción en el porcentaje de compression set [40].

En la **Figura 29** se muestran los resultados obtenidos del ensayo de compression set realizado según la norma ASTM D-395/Método A. Se observa que las tres formulaciones propuestas presentan porcentajes de compression set inferiores en comparación con la formulación utilizada por E&E para la aplicación en intercambiadores de calor (**Tabla I**). La formulación  $F_2$ , que utiliza el sistema de aceleración EV, muestra una disminución importante en la deformación permanente. Esto se debe a que en este sistema se encuentran presentes una cantidad significativa de enlaces monosulfídicos (C-S-C), mientras que hay una ausencia o una cantidad mínima de enlaces cruzados polisulfídicos ( $CS_x$ -C). La formación de enlaces monosulfídicos entre las cadenas del elastómero reduce la movilidad y evita el deslizamiento de las cadenas cuando se encuentran

bajo carga, lo que a su vez disminuye la deformación permanente del caucho [39]. En contraste, la formulación F<sub>1</sub> que utiliza un sistema de aceleración sin azufre, muestra el valor más alto de compression set. Esto puede atribuirse a la ausencia de azufre, el cual desempeña un papel importante en la formación de enlaces cruzados durante el proceso de vulcanización. La falta de azufre reduce la capacidad de reticulación de los elastómeros, incrementando su susceptibilidad a la deformación permanente por compresión. Por otro lado, la formulación F<sub>3</sub> acelerada con peróxido, presenta el porcentaje más bajo de compression set en comparación con las otras formulaciones.

El proceso de entrecruzamiento de elastómeros utilizando peróxidos implica la generación de radicales libres, los cuales conducen a la formación de enlaces C-C entre las cadenas del elastómero. La principal ventaja de los enlaces C-C es su alta estabilidad térmica, lo que se traduce en una mayor resistencia al envejecimiento a altas temperaturas y una menor deformación permanente por compresión en condiciones de temperatura elevada [41]. Sin embargo, es crucial destacar que el empleo de elastómeros curados con peróxido presenta limitaciones, ya que la resistencia a la tracción y al desgarro, así como las propiedades elásticas y dinámicas, son inferiores en comparación con los vulcanizados convencionales utilizando azufre [8].



**Figura 29.** Resultados ensayo de compression set para tres formulaciones con sistemas de aceleración diferentes [elaboración propia].

De acuerdo con el análisis anterior, se concluye que la formulación idónea para la aplicación de sellado de placas de intercambiadores de calor es la formulación F<sub>3</sub>. Debido a su destacado rendimiento, se decide enfocar la evaluación de las propiedades mecánicas y de vulcanización exclusivamente en esta formulación, sin realizar mediciones en las otras dos formulaciones. En la **Tabla VIII** se detallan los componentes y las proporciones utilizadas. La base elastomérica seleccionada para la formulación es el EPDM, un tipo de elastómero que ofrece características deseables para la aplicación requerida. Además, se utiliza una combinación de dos cargas reforzantes diferentes: negros de humo N550 y N990, y sílica RS-50. Se selecciona el negro de humo 550 porque tiene una alta estructura [42], es decir, dispone de mayor área para el contacto con las moléculas del elastómero. Desde este punto de vista, la alta estructura permite obtener un mayor nivel de reforzado en el compuesto, confiriendo mejores propiedades de dureza, módulo, abrasión por frotamiento, entre otras. Por otra parte, el negro de humo N990 se distingue por su gran tamaño de partícula y su baja estructura [43]. Estas características proporcionan propiedades superiores en términos de resistencia a la tracción, desgarre y resistencia a la abrasión por desgarres localizados, entre otros. Además, se destaca por su capacidad de minimizar la deformación permanente por compresión. El uso combinando de estos dos negros de humo en la formulación proporciona un complemento de propiedades deseables. Mientras uno de ellos mejora las características de rigidez del compuesto, el otro contribuye a mejorar las propiedades relacionadas con la resistencia a la rotura.

Se usan dos ayudas de proceso, Wingstay L no manchante y Santogard PVI. Wingstay L no manchante suministra protección del compuesto elastomérico contra el ataque del oxígeno, la degradación y la decoloración durante su procesamiento y almacenamiento. Por otra parte, el Santogard PVI (N-(Ciclohexiltio)ftalimida) retrasa el inicio de la vulcanización permitiendo un mayor control en el procesamiento [44],[45].

**Tabla VIII.** FORMULACIÓN PARA LA APLICACIÓN DE SELLADO DE PLACAS DE INTERCAMBIADORES DE CALOR, DESARROLLADA EN E&E [ELABORACIÓN PROPIA]

<b>EPDM NEGRO PRENSAS DZA 65-70</b> <b>Aplicación: Intercambiador de calor</b>	
Código interno: 103021103	
Ingredientes	Partes (phr)
Base (EPDM)	100
Cargas reforzantes	73
Ayudas de proceso	15
Acelerante	3



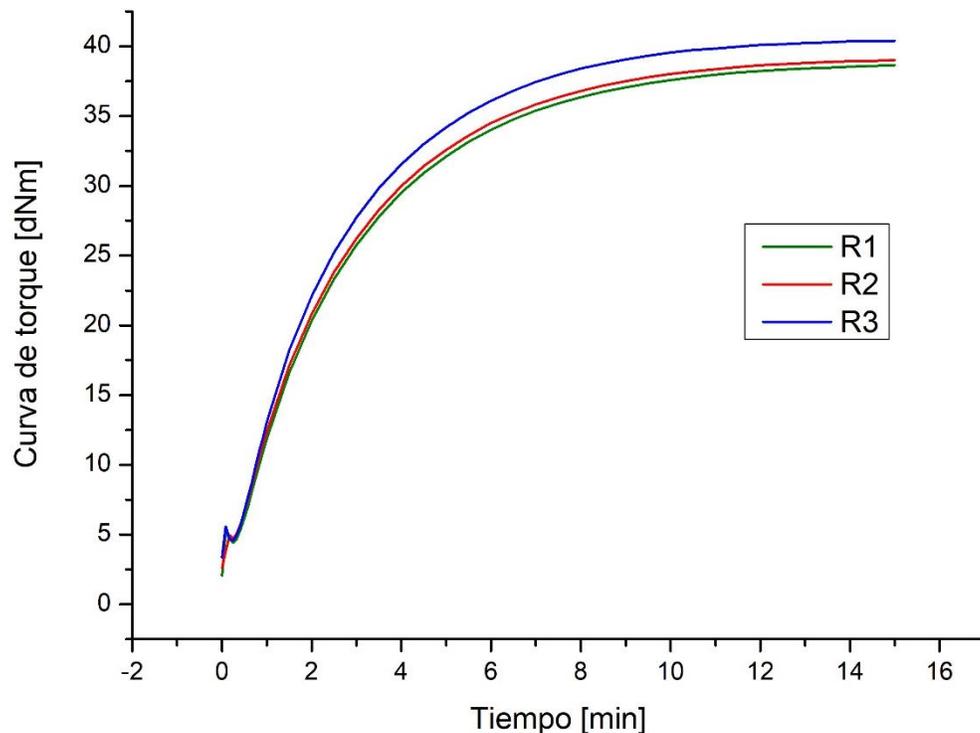
## 6.2. Resultados de ensayo de reometría del elastómero con menor compression set

Los resultados de reometría obtenidos y presentados en la **TABLA IX** proporcionan información relevante sobre las propiedades del elastómero evaluado. Se observa que las diferencias entre cada muestra del elastómero no son significativas, lo cual se infiere a partir del cálculo del valor S (desviación estándar) para los datos generados por el reómetro. Dentro de estos resultados, se destacan el tiempo de curado óptimo ( $T_{c90}$ ), el tiempo de scorch ( $T_{s2}$ ) y la diferencia entre el torque máximo y mínimo ( $\Delta M$ ) como los parámetros más importantes para caracterizar el proceso de vulcanización. El tiempo de scorch obtenido en las pruebas es relativamente bajo, lo cual se debe a la presencia de peróxido de dicumilo en la formulación. Este compuesto genera radicales cumiloxi primarios, los cuales se disocian fácilmente en radicales metilo secundarios. Estos radicales reaccionan rápidamente con los grupos funcionales del elastómero formando enlaces cruzados C-C. Como resultado de esta reacción rápida, se observan tiempos de scorch cortos. Por otro lado, la vulcanización con azufre implica la formación de complejos de transición entre los activadores y los acelerantes, los cuales reaccionan con el azufre para generar un agente sulfurante activo. Posteriormente, este agente sulfurante reacciona con el elastómero para crear enlaces cruzados. Debido a la naturaleza más compleja de este proceso, se obtienen tiempos de scorch más largos en comparación con la vulcanización con peróxido [41], [46].

La temperatura de curado influye en el tiempo de scorch de los vulcanizados con peróxido. A medida que la temperatura incrementa, la descomposición del peróxido de dicumilo se acelera,

lo que resulta en una rápida reacción de los radicales del peróxido con las cadenas del elastómero. La elección de una temperatura de 170 °C para el ensayo se considera relativamente alta. Esto puede explicar el tiempo de scorch tan corto observado en los resultados.

Las curvas reométricas mostradas en la **Figura 30** respaldan la explicación anterior, ya que se puede observar que la zona correspondiente al tiempo de scorch es notablemente más pequeña en comparación con las curvas de elastómeros vulcanizados con azufre. El control del tiempo de scorch es considerado una de las principales desventajas de la vulcanización con peróxido. Para contrarrestar este efecto, se utiliza el inhibidor de vulcanización Santogard PVI como ayuda de proceso.



**Figura 30.** Curvas reométricas [Elaboración propia].

Por otra parte, la diferencia entre el torque máximo (MH) y el mínimo (ML) es equivalente a los enlaces cruzados formados en la matriz de caucho. Cuanto mayor es la diferencia entre dichos torques, mayor es la densidad de reticulación de los vulcanizados. En este trabajo, solo se evaluaron las propiedades reométricas de la formulación F3, la cual presentó el menor porcentaje de compression set. Aunque no se disponga de una comparación directa con otras formulaciones, la

diferencia entre los torques máximos y mínimos ( $\Delta M$ ) obtenidos (Tabla IX) se puede utilizar como un punto de análisis interno para evaluar posibles cambios en formulaciones futuras.

**TABLA IX.** Resultados de ensayo de reometría [elaboración propia].

Probetas	Resultados ensayo de reometría a 170°C							
	ML (dNm)	MH (dNm)	$\Delta M$ (dNm)	T <sub>10</sub> (min)	T <sub>50</sub> (min)	T <sub>C90</sub> (min)	T <sub>C100</sub> (min)	T <sub>S2</sub> (min)
1	4,42	38,66	34,24	0,66	2,19	6,88	14,98	0,63
2	4,7	39,02	34,32	0,64	2,16	6,79	14,96	0,51
3	4,55	40,42	35,87	0,63	2,06	6,52	14,74	0,50
<b>Promedio (<math>\bar{x}</math>)</b>	4,56	39,37	34,81	0,64	2,14	6,73	14,89	0,55
<b>Desviación estándar (S)</b>	0,14	0,93		0,02	0,07	0,19	0,13	0,07

### 6.3. Resultados propiedades físicas y mecánicas.

En la **Tabla X** se presentan los resultados de las propiedades físicas y mecánicas evaluadas en la pasta elastomérica con aplicación en el sellado de placas de intercambiadores de calor. Se evidencia que tanto los valores de resistencia a la tracción como de pérdida por abrasión evaluados para la pasta desarrollada mejoraron respecto a los valores reportados en la ficha técnica del elastómero que usaba E&E para esta misma aplicación. La resistencia a la tracción mejoró en un 87,4 %, de 10 a 18,74 MPa, mientras que la pérdida por abrasión mejoró en un 20%, de 150 a 120 mm<sup>3</sup>. Por otra parte, el porcentaje de compression set que es la propiedad de interés disminuye de forma considerable. Esto se sustenta en la **Tabla X**, donde se observa que el porcentaje de compression set para la muestra antigua es del 10%, mientras que para la nueva formulación elastomérica es del 4,3%. Esta reducción significativa del 57% en el porcentaje de compression set se puede atribuir a dos factores clave. En primer lugar, se incrementó la dosis de peróxido de dicumilo en la nueva formulación, lo cual contribuye a una mayor reticulación y, por lo tanto, una menor deformación permanente. En segundo lugar, se introdujo el negro de humo N990 como carga reforzante en la nueva formulación, lo que proporciona una mayor resistencia al compression set y una mejora en las propiedades mecánicas en general.

Las propiedades mecánicas y elásticas de los materiales elastoméricos están influenciadas por varios factores, incluyendo el tipo de elastómero, la estructura de reticulación y la densidad de reticulación. Diversos estudios han investigado las relaciones entre estas propiedades físicas y la densidad de reticulación del material. Se ha observado que la dureza, la resistencia a la tracción y el módulo tienden a aumentar de manera lineal con la densidad de reticulación, mientras que el alargamiento a la rotura y el porcentaje de compression set disminuyen a medida que incrementa la densidad de enlaces cruzados [47]. En relación al porcentaje de compression set, los resultados encontrados en este estudio indican una disminución en su valor, lo que sugiere un incremento en la densidad de reticulación. Esto respalda lo analizado anteriormente. Además, se tiene un aumento significativo en la resistencia a la tracción de la nueva formulación en comparación con la formulación anterior. Este resultado sugiere que efectivamente se ha logrado un incremento en la densidad de enlaces cruzados al añadir una mayor cantidad de peróxido de dicumilo. Sin embargo, es importante mencionar que las demás propiedades mecánicas y elásticas no siguen necesariamente el comportamiento predicho por la teoría establecida. Esto puede deberse a la complejidad de las interacciones entre los componentes de la formulación, así como a otros factores como, las condiciones de vulcanización específicas y al procesamiento.

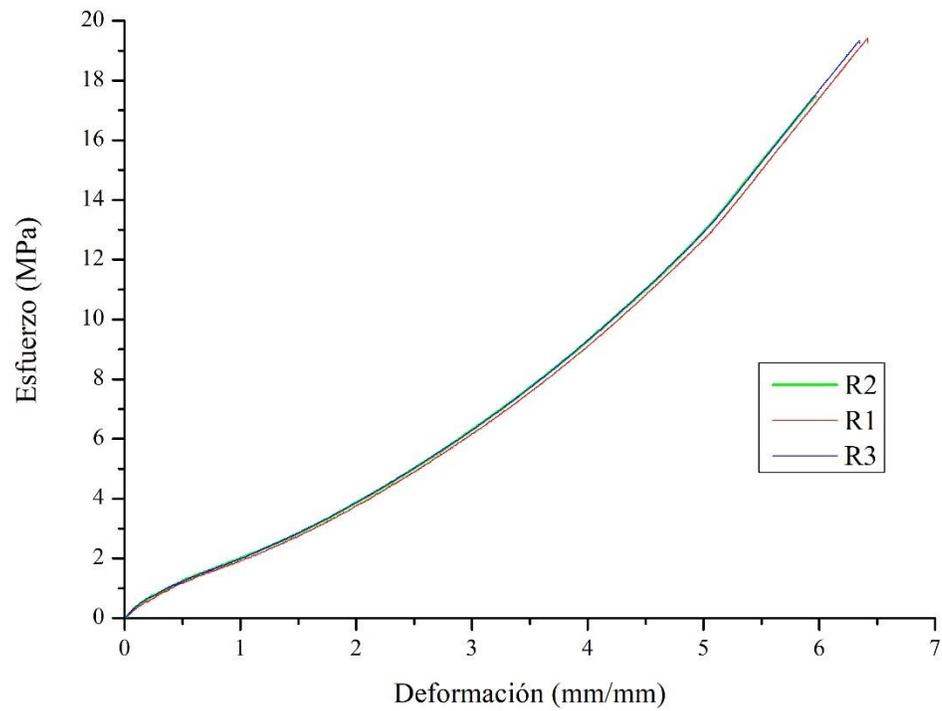
Según lo reportado en la literatura, la deformación permanente por compresión guarda una relación lineal con la dureza [31]. La dureza de la formulación antigua respecto a la formulación nueva, disminuyó de 75 a 67,67 Shore A. Así mismo, los porcentajes de deformación permanente disminuyeron de 10 a 4.3%. Estos resultados experimentales sustentan lo predicho en la literatura científica.

La disminución de la pérdida por abrasión o volumen observada en la nueva formulación se atribuye a la distribución granulométrica obtenida mediante la combinación de diferentes tamaños de partícula presentes en los tres tipos de cargas reforzantes seleccionadas (sílice y negros de humo N550 y N990). Esta distribución granulométrica favorece el factor de empaquetamiento de las partículas, lo que a su vez mejora la resistencia a la abrasión del material.

**Tabla X.** COMPARACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS Y MECÁNICAS FORMULACIÓN NUEVA Y ANTIGUA [ELABORACIÓN PROPIA].

N° Réplica	Densidad [g/cm <sup>3</sup> ]	Dureza [Shore A]	Resistencia a la tracción [MPa]	Alargamiento a la rotura [%]	Pérdida por abrasión [mm <sup>3</sup> ]	Compression set [%]
<b>1</b>	1,08	70	19,41	541,55	100,00	4,01
<b>2</b>	1,07	66	17,48	496,49	160,00	4,38
<b>3</b>	1,09	67	19,33	534,62	100,00	4,42
<b>Promedio</b>	1,08	67,67	18,74	524,22	120,00	4,3
<b>Blanco 103021103</b>	1,1	75	10	≥380	≥150	10

En general, se puede afirmar que a pesar de que la formulación elastomérica fue diseñada con el objetivo de mejorar una propiedad específica como lo es la compression set, se logra obtener mejoras en propiedades como la resistencia a la tracción y a la abrasión. Esto es particularmente destacable, ya que en el caso de los cauchos, mejorar una propiedad a menudo implica sacrificar otras. En la **Figura 31** se muestra el gráfico de esfuerzo vs deformación obtenido del ensayo de tracción. Se evidencia que las curvas de las tres réplicas evaluadas presentan un comportamiento similar, lo que indica que las variaciones entre las muestras son insignificantes y que la distribución de los componentes en la formulación es uniforme.



**Figura 31.** Curvas de esfuerzo vs deformación del elastómero con aplicación de sellado de placas de intercambiadores de calor [Elaboración propia].

## 7. CONCLUSIONES

- La optimización de la deformación permanente por compresión se logró mediante la modificación del sistema de aceleración en las tres formulaciones diseñadas. Cada formulación empleó un sistema de aceleración específico: aceleración sin azufre, sistema de aceleración eficiente EV y aceleración con peróxido. Estos sistemas demostraron reducir significativamente el porcentaje de compression set, con valores de 9.5%, 7.25% y 4.33%, respectivamente. Si bien todas las formulaciones mostraron resultados favorables en términos de compression set para su aplicación específica, se seleccionó la formulación F<sub>3</sub> como la de mejor desempeño.
- La disminución significativa del porcentaje de compression set observada en la formulación F<sub>3</sub> se debe a dos factores clave. En primer lugar, el incremento en la dosis de peróxido de dicumilo, de 1.5 a 3 phr, ha contribuido a aumentar la densidad de reticulación en el elastómero, lo que a su vez reduce la tendencia del material a deformarse permanentemente bajo compresión. En segundo lugar, la formación de enlaces C-C durante el proceso de vulcanización con peróxido confiere una mayor estabilidad térmica al elastómero, lo que ayuda a prevenir la deformación permanente por compresión en condiciones de temperatura elevada.
- La temperatura de curado y la vulcanización con peróxido desempeñan un papel fundamental en la reducción del tiempo de scorch. Al utilizar peróxido como agente de vulcanización, se logra una reacción rápida y eficiente entre los radicales del peróxido y el elastómero, lo que resulta en una formación acelerada de enlaces cruzados C-C. Este proceso se ve potenciado por el aumento de la temperatura, que promueve la descomposición del peróxido y la generación de radicales de manera más activa.
- La formulación F<sub>3</sub> mostró mejoras significativas en la resistencia a la tracción y pérdida por abrasión, con aumentos del 47% y 20%, respectivamente. Estas mejoras se atribuyen al efecto de refuerzo logrado mediante la inclusión de los negros de humo N550 y N990. El negro de humo N550, debido a su baja estructura, proporciona una mayor resistencia a la abrasión por frotamiento. Por otro lado, el negro de humo N990 confiere una mayor resistencia general a la abrasión. La combinación de estos dos tipos de negro de humo en

la formulación F<sub>3</sub> permite obtener un equilibrio óptimo entre la resistencia a la abrasión y otras propiedades mecánicas del elastómero.

- La reducción en el porcentaje de compression set y el aumento en la resistencia a la tracción (de 10 a 19 MPa) se pueden atribuir a una mayor densidad de entrecruzamiento, lograda mediante el uso de una dosis más alta de peróxido de dicumilo.
- Como resultado del trabajo se actualizó la ficha técnica (Anexo A) del elastómero usado por E&E para la aplicación de sellado de placas de intercambiadores de calor. En esta se registran los valores de las propiedades mecánicas evaluadas.

## **RECOMENDACIONES**

Para futuras caracterizaciones, controles de calidad de la materia prima y seguimiento a los procesos del elastómero con aplicación en el sellado de placas de intercambiadores de calor (código interno E&E: 103021103), se sugiere realizar los ensayos de reometría bajo los siguientes parámetros: temperatura de curado de 170 °C durante 15 min. .

## 8. REFERENCIAS

- [1] F. Pérez, "Seminario de sellado de fluidos", tesis de grado, INTEC, Ecuador, 2001. [En línea]. Disponible: <http://www.dspace.espol.edu.ec/handle/123456789/17106>
- [2] Empaquetaduras y Empaques S.A.S, "Catálogo de intercambiadores de calor", Medellín, S.F.
- [3] K. Suzuki, "Performance Evaluation of Improved EPDM Material under High-temperature Environments", Valqua, 2018. [En línea]. Disponible: <https://www.valqua.co.jp/wp-content/uploads/pdf/technical/34e/vtn034e-05.pdf>
- [4] L. W. McKeen, "1 - Introduction to Creep, Polymers, Plastics and Elastomers", en The Effect of Creep and Other Time Related Factors on Plastics and Elastomers (Third Edition). Plastics. Design Library, 2015, p. 41.
- [5] O. Jaramillo, "Intercambiadores de calor", Universidad Nacional Autónoma de México, noviembre de 2017.
- [6] W. Dávila Moya y F. R. Obando Rosero, "Diseño y construcción de un intercambiador de calor de placas", Escuela Politécnica Nacional. Escuela de Ingeniería, marzo de 2006.
- [7] J. E. Mark y J. Lal, Elastomers and Rubber Elasticity. Washington, D.C.: ACS Symposium Series; American Chemical Society, 1982.
- [8] P. Visakh, S. Thomas, A. K. Chandra y A. Mathew, Advances in Elastomers. New York: Springer, 2020.
- [9] ASTM International, "Standard Terminology Relating to Rubber" ASTM D1566-21a, United States, S.F. International Business Machine [IBM]. (2020). *SPSS (Versión 27.0)* [software]. IBM.
- [10] C. Chandrasekaran, "12 Rubbers Mostly Used in Process Equipment Lining", en Anticorrosive Rubber Lining. Elsevier Inc, 2017. Rioja, G. (2008).
- [11]Nocil, "Vulcanization & Accelerators" [En línea]. Disponible en: <https://www.nocil.com/Downloadfile/DTechnicalNote-Vulcanization-Dec10.pdf>.

- [12] A. M. A.-L. Baeza and M. De, "Investigación de mezclas de caucho, con bajo contenido en cloro, para bandas transportadoras con características ignífugas," *Upm.es*. [Online]. Available: [https://oa.upm.es/35525/1/ANA\\_MARIA\\_AL\\_LAL\\_BAEZA.pdf](https://oa.upm.es/35525/1/ANA_MARIA_AL_LAL_BAEZA.pdf).
- [13] J. Kruželák, K. Hložeková, A. Kvasničáková, K. Tomanová, and I. Hudec, "Application of sulfur and peroxide curing systems for cross-linking of rubber composites filled with calcium lignosulfonate," *Polymers (Basel)*, vol. 14, no. 9, p. 1921, 2022.
- [14] Sasmaz, Semih, "Filler Materials in Rubber Industry", 2015. Disponible: [https://www.researchgate.net/publication/284723534\\_Filler\\_Materials\\_in\\_Rubber\\_Industry](https://www.researchgate.net/publication/284723534_Filler_Materials_in_Rubber_Industry)
- [15] S. Kohjiya, A. Kato y Y. Ikeda, "Filler and Rubber Reinforcement", en *Reinforcement of Rubber*. Springer Link, 2020, p. 13–45, doi: 10.1007/978-981-15-3789-9\_2.
- [16] B. Rodgers y W. Waddell, "Chapter 9 - The Science of Rubber Compounding", en *The Science and Technology of Rubber*. 4a ed. Academic Press, 2013, pp. 417–461.
- [17] W. Dierkes y A. Blume, "Silica Reinforcement", en *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*. Springer Link, 2014, p. 1–14.
- [18] D. F. Penagos Rubiano, "propuesta de mejora para el proceso de fabricación de empaques de caucho natural en industrias jolferb", Trabajo de grado, Fundación Universidad De América, Bogotá, 2017.
- [19] L. M. Castro Gil, "evaluación del porcentaje de incorporación del subproducto de caucho crudo (filler) en el proceso de fabricación de la bota de caucho en la empresa Croydon Colombia S.A.", Trabajo de grado, Fundación Universidad de América, 2019.
- [20] E. Friedenthal y L. Rehak, "Formulando por propiedades, módulo N°19", *Tecnología del caucho*, 2013.
- [21] J. L. White, *Rubber Processing*. Hanser Publishers, 1995.
- [22] W. Urrego Yepes, "Efecto del sistema de vulcanización en la cinética de reacción y en las propiedades físico-químicas de un caucho natural Colombiano", *Universidad EAFIT*, Medellín, Colombia

- [23] García, J. M. G., “Los orígenes de la industria del caucho en el País Vasco,” pp 1923-1950, 1998. Vasconia. Cuadernos de Historia-Geografía.
- [24] D. H. Giraldo Vásquez, “Procesamiento de materiales poliméricos”, Departamento de Ingeniería de Materiales”, Universidad de Antioquia, 2022.
- [25] A. Sullivan y R. Wise, "Processing and Vulcanization Tests", en *Rubber Technology*. p. 105–133.
- [26] ASTM International, “Standard Test Method for Rubber Property-Vulcanization Using Rotorless Cure Meters”, ASTM D5289-17, United States, S.F.
- [27] Dixit, D., Pal, R., Kapoor, G., & Stabenau, M. “Lightweight composite materials processing. Lightweight Ballistic Composites: Military and Law-Enforcement Applications: Second Edition”, pp. 157–216, 2016, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100406-7.00006-4>
- [28] Compression Molding: Process, Types of Molds, Features and Benefits". OEM Manufacturing Companies | IQS Directory, Disponible: <https://www.iqsdirectory.com/articles/rubber-molding/compression-molding.html>
- [29] M. Jaunich, W. Stark y D. Wolff, "Comparison of low temperature properties of different elastomer materials investigated by a new method for compression set measurement", *Polymer Testing*, vol. 31, n.º 8, pp. 987–992, diciembre de 2012. Accedido el 30 de enero de 2023. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2012.07.016>
- [30] J. Alegría de los Santos, R. C. Villafuerte y F. Morales, "Evaluación de propiedades mecánicas de materiales a usarse como sellos en Celdas de Combustible tipo PEM", Instituto tecnológico de Tuxtla Gutiérrez, diciembre de 2012.
- [31] L. Shen, L. Xia, T. Han, H. Wu y S. Guo, "Improvement of hardness and compression set properties of EPDM seals with alternating multilayered structure for PEM fuel cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, n.º 48, pp. 23164–23172, diciembre de 2016. Accedido el 30 de enero de 2023. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.11.006>
- [32] R. Rajarajan, "Determination of optimum cure state of elastomers", Master’s thesis, Institute for Materials Science, 2017.

- [33] ASTM International , "*Standard Test Methods for Rubber Property—Compression Set*", ASTM D-395, United States, S.F.
- [34] ASTM International, "*Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement*", ASTM D 792, United States, S.F.
- [35] ASTM International, "*Standard Test Method for Rubber Property—Abrasion Resistance (Rotary Drum Abrader)*", ASTM D5963, United States, S.F.
- [36] ASTM International, *Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness*, ASTM D 2240, United States, S.F., 2001.
- [37] ASTM International , "*Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Rubbers and Thermoplastic Elastomers-Tension*", ASTM D 412, United States, S.F., 2016.
- [38] Suministros de especialidades, S.A. de C.V." acelerente willing TMTD", Ficha técnica: MEXICO BTMTD, 5 de julio de 2021.
- [39] S. O. Movahed, A. Ansarifar y F. Mirzaie, "Effect of various efficient vulcanization cure systems on the compression set of a nitrile rubber filled with different fillers", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, n.º 8, pp. n/a, octubre de 2014. Accedido el 11 de julio de 2023. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1002/app.41512>
- [40] S. Patermann y V. Altstädt, "PP/EPDM-blends by dynamic vulcanization: Influence of increasing peroxide concentration on mechanical, morphological and rheological characteristics", *AIP Conf. Proc.*, febrero de 2015.
- [41] J. Kruželák, A. Kvasničáková y I. Hudec, "Peroxide curing systems applied for cross-linking of rubber compounds based on SBR", *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, vol. 3, n.º 3, p. 120–128, julio de 2020. Accedido el 11 de julio de 2023. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.05.001>
- [42] Suministros de especialidades, S.A. de C.V." Negro de humo continex N550", Ficha técnica: MEXICO, 24 de julio de 2014.
- [43] Suministros de especialidades, S.A. de C.V." Negro de humo N990 thermax", Ficha técnica: MEXICO, 17 de noviembre de 2010.

[44] Synthomer." Wingstay L Flakes antioxidant ", SDN BHD, 16 de abril de 2021.

[45] Flexsys, "Ficha técnica: Santogard PVI", 2005

[46] J. Kruželák, K. Hložeková, A. Kvasničáková, K. Tomanová y I. Hudec, "Application of Sulfur and Peroxide Curing Systems for Cross-Linking of Rubber Composites Filled with Calcium Lignosulfonate", *Polymers*, vol. 14, n.º 9, pp. 1921, mayo de 2022. Accedido el 11 de julio de 2023. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.3390/polym14091921>

[47] L. M. Polgar, R. R. J. Cerpentier, G. H. Vermeij, F. Picchioni y M. v. Duin, "Influence of the chemical structure of cross-linking agents on properties of thermally reversible networks", *Pure Appl. Chemistry*, vol. 88, n.º 12, p. 1103–1116, diciembre de 2016. Accedido el 11 de julio de 2023. [En línea]. Disponible: <https://doi.org/10.1515/pac-2016-0804>

## 9. ANEXOS

Anexo A. Ficha técnica actualizada, elastómero 103021103



EMPAQUETADURAS Y EMPAQUES S.A.

<http://www.empaquetadurasyempaques.com/>

MEDELLIN – ANTIOQUIA

CALLE 12 #52A - 53

TEL: 350 50 00

### FICHA TÉCNICA ELASTOMERO

Los datos técnicos son una guía general y no necesariamente representan resultados que puedan obtenerse en otros laboratorios.

PROPIEDAD		UNIDAD	NORMA	VALOR
Peso específico		g/cm <sup>3</sup>	ASTM D 792	1.08
Dureza		Shore A	ASTM D 2240	68±2
Resistencia a la tracción		MPa	ASTM D 412	19
Alargamiento		%	ASTM D 412	524
Desgarro		N/mm	ASTM D 624	≥5
Compression Set		%	ASTM D 395	4.3
Abrasión		mm <sup>3</sup>	ASTM D 5963	120
Temperatura de trabajo		°C		-40 / 120
Color				Negro
Resistencia Química	Ozono	Excelente		
	Ácidos y Bases Diluidas	Excelente		
	Ácidos y Bases concentrados	Buena		
	Hidrocarburos	No recomendada		

**Nota:** Formulación a base de **Etileno Propileno Dieno (EPDM)**, se puede fabricar decolor negro y en un rango de dureza desde 45 a 90 Shore A.

Las propiedades mencionadas anteriormente, varían dependiendo la dureza y formulación con que se fabrique.

#### Aplicaciones generales

- Piezas moldeadas por compresión