

# Incidencia de los agentes agresivos de dos regiones típicas de Ciudad de La Habana sobre muestras de gomas experimentales

**Orlando Reinosa Espinosa, Ana Dania Cordero Bravo, Rafael Robaina Machado\* y Dayamí Massó Fiallo.**

Departamento de Investigación y Desarrollo, Dirección de Química, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 y Calle 158, Playa, Apartado Postal 6414, Ciudad de La Habana. \* Escuela Interarmas "Antonio Maceo", Cuba.

Recibido: 24 de noviembre de 2006. Aceptado: 20 de abril de 2007.

Palabras clave: gomas, envejecimiento, agentes atmosféricos, estabilidad, oxidación.  
Key words: rubbers, aging, atmospheric agents, stability, oxidation.

**RESUMEN.** Los artículos de goma, en dependencia de los ingredientes empleados en su fabricación, podrán cumplir con los requerimientos para los cuales fueron concebidos, en correspondencia con las medidas que se hayan tomado durante su concepción para que puedan soportar durante determinados períodos, la acción que sobre ellos ejercen los diferentes agentes agresivos, tanto de la atmósfera, como de las condiciones de explotación y conservación a que son sometidos y cuya acción conduce a la pérdida de sus propiedades útiles. Entre ellos, se pueden citar: las condiciones de explotación, almacenamiento y conservación de los artículos, las características del medio ambiente en las que son explotados, la existencia de concentraciones elevadas de los agentes más agresivos. Es de gran importancia, al momento de diseñar la composición de una goma para la producción de un artículo determinado, de acuerdo con los requerimientos que para ella se planteen, su adecuada protección antioxidante, antiozonante y microbiológica. Los productores de gomas y sus artículos están obligados a garantizarles esa protección si desean que sus artículos cumplan con los requerimientos de los usuarios, en los diferentes aspectos relacionados con su durabilidad, así como, para su conservación, que en ocasiones pudiese ser prolongada. Este trabajo se propuso determinar la agresividad de dos estaciones de ensayos atmosféricos ubicadas en Ciudad de La Habana mediante la exposición en ellas de tres diferentes formulaciones de goma experimentales especialmente diseñadas y elaboradas para estos fines. La evaluación del envejecimiento de las muestras de las gomas experimentales preparadas y expuestas bajo tensión en las diferentes estaciones de ensayos, se realizó según Norma Internacional, sobre la base de la detección de la aparición y seguimiento del desarrollo de las rajaduras que se desencadenan en esos materiales como consecuencia de los procesos que en ellas conducen al envejecimiento. Con este trabajo se ha logrado establecer la agresividad de dos estaciones de ensayo de Ciudad de La Habana, con respecto a tres formulaciones de muestras de gomas experimentales ensayadas. Los resultados demuestran la importancia, así como la necesidad de incorporar en las formulaciones correspondientes protectores de estos materiales a la acción de los agentes agresivos de la atmósfera. Como dato adicional, se demuestra que la simple incorporación de sustancias que migren hacia la superficie de estos materiales y formen películas, pueden cumplir el papel de barreras protectoras contra la acción que ejercen los agentes atmosféricos característicos de cada una de las dos zonas de la Ciudad de La Habana donde las muestras experimentales fueron evaluadas.

**ABSTRACT.** The rubber articles, depending on the ingredients used in their production, will be able to fulfill the requirements for which they were conceived, in correspondence with the measures that have been taken during their conception so that the same can bear, during certain periods of time, the action that more than enough the different aggressive factors exert on them either from the atmosphere; as well as from the conditions of exploitation and preservation which they are sub-

ject to and whose action leads to the loss of its useful properties. Among these factors it should be mentioned: the conditions of exploitation, of storage and preservation of the articles, the characteristics of the environment, where they are exploited, the existence of high values of the most aggressive factors. It is of great importance, at the moment of designing the composition of a rubber for the production of a certain article, according to the requirements stated about it, their appropriate protection antioxidant, antiozonizing and microbiological protection. Those rubber producers of these materials and their articles, at present, are forced to know all the previously stated, if they want their articles to fulfill the requirements of the users, in the different aspects related to their exploitation, as well as their preservation that could be prolonged in certain occasions. With this work it has been possible to establish the aggressiveness of two different regions from Havana City; with regards to samples of rehearsed experimental rubbers. The obtained results demonstrate the necessity to use protectors of these materials to the action of the aggressive factors of the atmosphere. As an additional fact, it is demonstrated that, a simple incorporation of substances that migrate toward the surface of these materials and form films, can fulfill the role of protective barriers, against the aggressive action exerted on the characteristic aggressive atmospheric factors from each of the two areas from Havana City where the experimental samples were evaluated.

## INTRODUCCIÓN

La pérdida de las propiedades útiles de los artículos técnicos de goma es el resultado del transcurso de un conjunto de procesos, tanto de naturaleza física como química, los cuales actualmente se encuentran bien estudiados y son reconocidos como envejecimiento.<sup>1</sup>

Estos procesos, que pueden ser provocados por la acción de diferentes agentes y condiciones, tanto del medio ambiente como los propiciados por las circunstancias bajo las cuales son explotados y conservados los materiales poliméricos y sus artículos, son indeseables, fundamentalmente, por las grandes pérdidas que ocasionan, principalmente económicas.<sup>2</sup>

Al estudio del transcurso de estos procesos y a la búsqueda de procedimientos que posibiliten evitar que tengan lugar de un modo importante en la mayoría de las ocasiones, le han sido dedicadas muchas investigaciones con el objetivo de esclarecer el complicado fenómeno que tiene lugar para poder actuar contra aquellos con eficiencia y eficacia.<sup>3</sup>

En Cuba, existen condiciones climatológicas muy favorables para el desarrollo de los procesos que conducen al envejecimiento de los materiales y artículos poliméricos, los cuales son tan marcadas que algunas de las magnitudes asociadas a los agentes más agresivos para estos materiales son extremadamente elevadas si se les compara con las correspondientes a otras regiones del planeta. Magnitudes elevadas de radiación solar, temperatura promedio anual, concentración de ozono y humedad relativa le confieren al territorio cubano características similares a las que se obtienen con el empleo de las cámaras de ensayos acelerados.<sup>4</sup>

Este trabajo se propuso determinar la agresividad de dos estaciones de ensayos atmosféricos ubicadas en Ciudad de La Habana mediante la exposición en ellas de tres diferentes formulaciones de goma experimentales especialmente diseñadas y elaboradas para estos fines.

## MATERIALES Y METODOS

Para la realización del trabajo, se concibieron y elaboraron tres diferentes tipos de goma, a partir de las formulaciones correspondientes, con la particularidad de que a ninguno de ellos, se le incorporaron sustancias protectoras contra el envejecimiento (sustancias naturales y sintéticas, con elevada capacidad de eliminación de radicales libres,

los cuales desempeñan el papel de iniciadores de los procesos de envejecimiento y comúnmente, se utilizan en calidad de antioxidantes y antiozonantes). Esto último permitió estudiar el transcurso de los procesos que conducen al envejecimiento de las gomas en períodos relativamente cortos, lo cual era necesario para la realización de estudios posteriores.

La composición de las tres diferentes formulaciones estudiadas fue previa y convenientemente calculada (Tablas 1, 2 y 3) según los requerimientos técnicos establecidos en la industria cubana para cada tipo de materiales.

Todos los ingredientes empleados en la elaboración de las tres formulaciones de goma experimentales fueron los que en el momento

de acometer la investigación la industria estaba empleando para la producción de los diferentes artículos de goma que en ella se producen.

La preparación de las mezclas correspondientes a las diferentes formulaciones se llevó a cabo según el esquema establecido para su elaboración a escala de laboratorio.<sup>5</sup>

La vulcanización de cada uno de los tipos de mezclas de goma preparadas, se realizó a la temperatura y durante los tiempos pertinentes en correspondencia con los indicadores viscoso-elásticos determinados anticipadamente, conocidos como condiciones óptimas para la vulcanización.<sup>6</sup>

Las muestras de goma se vulcanizaron en forma de láminas rectangulares de 15 cm X 15 cm y a partir

**Tabla 1.** Formulación de goma concebida para la elaboración de artículos destinados a trabajar en contacto con el agua (conductos flexibles, mangueras y artículos similares).

Ingredientes	Partes por cada 100 de caucho	Cantidades para 1 500 g de mezcla
Caucho SMR-10	75,00	649,50
Caucho estireno-butadieno (E-1712)	16,53	143,15
Caucho estireno butadieno (E-1502)	12,47	107,99
Óxido de zinc	5,00	43,30
Ácido esteárico	1,50	12,99
Cera parafínica	2,00	17,32
FEF N-550	52,00	450,32
Aceite ICP-68	5,00	43,30
Vulcacid-CZ	1,20	10,39
DPG	0,45	3,89
Azufre	2,00	17,30
<b>TOTAL</b>	<b>173,15</b>	<b>1 499,5</b>

**Tabla 2.** Formulación concebida para la elaboración de gomas destinadas a trabajar en contacto con hidrocarburos.

Ingredientes	Partes por cada 100 de caucho	Cantidades para 1 500 g de mezcla
(Caucho nitrilo) Perbunan 3445	100,00	874,00
Oxido de zinc	5,00	43,70
Ácido esteárico	2,00	17,48
Resina colofonia	4,00	34,96
DOP	5,00	43,70
Vulcalent G	0,50	4,37
FEF N-550	48,00	419,52
HBTS	1,8	15,73
Vulcacid-CZ	0,15	1,31
Azufre	3,00	26,22
<b>TOTAL</b>	<b>171,45</b>	<b>1 498,47</b>

de ellas, se prepararon las muestras de ensayos según las normas existentes para la determinación de las propiedades físico mecánicas em-

pleadas en las evaluaciones que se llevaron a cabo.<sup>7</sup>

**Tabla 3.** Formulación concebida para la elaboración de gomas para bandas de rodamiento de neumáticos para autos ligeros.

Ingredientes	Partes por cada 100 partes de caucho	Cantidades para 1 500 g de mezcla
Caucho estireno-butadieno E-1712	50,00	41 7,00
Caucho estireno butadieno E-1502	20,00	166,80
Sorprene-293	30,00	250,20
Óxido de zinc	3,00	25,00
Ácido esteárico	2,00	16,70
Negro de humo N-339	60,00	500,40
Aceite ICP-68	12,00	100,10
Vulcacit-CZ	1,10	9,20
TMTD	0,10	0,80
Vulcalent G	0,20	1,70
Azufre	1,50	12,50
<b>TOTAL</b>	<b>179,90</b>	<b>1 500,40</b>

**Tabla 4.** Principales características de las estaciones de ensayos atmosféricos, donde las muestras de gomas experimentales fueron ensayadas.

Variables atmosféricas	Valores	Estación	
		"CNIC"	"Flores"
Temperatura (°C)	Promedio	22,6	23,2
	Mínimo		17,0
	Máximo		30,0
Humedad relativa (%)	Promedio	80,7	83,0
	Mínimo		42,0
	Máximo		95,0
Salinidad [mg/(m <sup>2</sup> · d)]	Promedio	21,9	548,8
	Mínimo	5,6	36,0
	Máximo	77,6	2 926,6
Radiación solar (MJ/m <sup>2</sup> )	Promedio	16,6	16,6
	Mínimo	8,0	8,0
	Máximo	21,4	21,4
SO <sub>2</sub> [mg/(m <sup>2</sup> · d)]	Promedio	20,7	45,15
	Mínimo	16,9	6,1
	Máximo	25,0	161,1
Ozono (μg/m <sup>3</sup> ) <sup>1</sup>	Máximo	200,0	200,0

<sup>1</sup> Valor máximo determinado en Casa Blanca.<sup>4</sup>

Para la evaluación del envejecimiento atmosférico de las tres formulaciones de gomas preparadas, se cortaron muestras en forma de tiras de 1,5 cm X 15 cm, las cuales fueron montadas convenientemente en soportes de exposición y expuestas por periodos de 15 y 90 d a la acción de los agentes atmosféricos en cada una de las dos estaciones de ensayos naturales seleccionadas y con algunas características marcadamente diferenciadas entre sí (Tabla 4).

La evaluación del envejecimiento de las muestras de las gomas experimentales preparadas y expuestas bajo tensión en las diferentes estaciones de ensayos, se realizó según Norma Internacional,<sup>9</sup> basada en la detección de la aparición y seguimiento del desarrollo de las rajaduras que se producen en esos materiales como consecuencia de la ocurrencia de los procesos que conducen a su envejecimiento (Tabla 5).<sup>10,11</sup>

## RESULTADOS Y DISCUSION

Dos agentes considerados como los de mayor incidencia para el transcurso de las reacciones que conducen al envejecimiento de los materiales poliméricos, lo constituyen la radiación solar y la existencia de concentraciones de ozono relativamente elevadas en regiones del territorio nacional en determinadas épocas del año. Para las estaciones de ensayos naturales seleccionadas, las magnitudes de esos agentes resultan similares. Es indudable que en el área de la estación "Flores" por estar ubicada a escasos metros del mar, la concentración de iones cloruro resulta mucho más marcada que en la "CNIC", situada a varios kilómetros de la costa, con lo cual pudiera explicarse el comportamiento diferente de las gomas ensayadas, en esas estaciones de ensayos.<sup>8</sup>

Como un elemento de control de las posibles variaciones de los indicadores de calidad de cada una

**Tabla 5.** Valoración de las características de las rajaduras que se producen en las gomas como resultado de los procesos de envejecimiento según la norma internacional utilizada.<sup>9</sup>

Longitud (mm)	Denominación	Profundidad (mm)	Denominación	Cantidad total en la superficie de trabajo	Denominación
Hasta 1	1	Superficiales	A	1 a 9	a
Desde 1 hasta 2	2	Hasta 1 mm	B	10 a 24	b
Desde 2 hasta 5	3	Mayor de 1 mm	C	25 a 70	c
Desde 5 hasta rajadura total	4	Muestra rajada totalmente	D	> 70	d

de las gomas bajo estudio, en correspondencia con cada una de las formulaciones experimentadas elaboradas y las condiciones de exposición a los agentes agresivos atmosféricos en cada una de las estaciones empleadas, se determinaron las propiedades físico mecánicas fundamentales de cada una de las formulaciones antes de iniciar los ensayos (Tabla 6).

Al cabo de los 15 d de exposición, las gomas correspondientes a la formulación No. 1 en ambas estaciones, no presentaron síntomas visibles de envejecimiento (Tablas 7 y 8). Las gomas 2 y 3, se comportaron de modo similar en la estación "CNIC", aunque en la goma 3 en la estación "Flores", se pudieron apreciar los primeros síntomas de envejecimiento manifestados en forma de rajaduras perpendiculares a las tensiones que les fueron aplicadas durante la exposición.

Lo anterior se acentuó al final del período de ensayo (90 d) (Tablas 9 y 10), momento en que se apreció marcadamente la menor resistencia al envejecimiento de la formulación 3, así como la mayor agresividad de la estación "Flores" con respecto a la "CNIC" y a las gomas ensayadas.

A los 90 d de exposición, la formulación 1, continuó comportándose como la más resistente a los agentes agresivos de ambas estaciones de ensayo entre todas las ensayadas.

Para las tres formulaciones estudiadas, la estación "Flores" resultó la más agresiva, lo cual pudo apreciarse en las evaluaciones físicas y visuales realizadas.

Los resultados demuestran que las características que poseen las estaciones de ensayos naturales utilizadas en la presente investigación bajo las condiciones del clima tropi-

cal húmedo de Cuba, posibilitan perfectamente la realización de ensayos acelerados sin necesidad de recurrir al empleo de cámaras especiales de ensayos para evaluar diferentes aspectos relacionados con la calidad, resistencia y durabilidad de los materiales y artículos poliméricos.

## CONCLUSIONES

La metodología desarrollada en el presente estudio resulta válida para evaluar tanto el comportamiento de gomas experimentales especialmente elaboradas bajo la acción de los diferentes agentes atmosféricos agresivos, así como para caracterizar la agresividad de los ambientes atmosféricos de las áreas donde están ubicadas las estaciones de ensayos naturales empleadas.

Asimismo, las condiciones ambientales que caracterizan a la estación "Flores" resultan mucho más agresivas para los tipos de materiales ensayados que la "CNIC", lo cual se corresponde con las características atmosféricas que poseen ambas estaciones.

La formulación 1 resulta la más estable entre todas las evaluadas, en ambas estaciones de ensayos. Este comportamiento responde a la posible contribución que en esa formulación ejerce la cera parafínica empleada únicamente en ella por su acción antiozonante física.<sup>12-18</sup>

**Tabla 6.** Magnitudes de las propiedades físico mecánicas de las gomas elaboradas antes de iniciar los ensayos.

Formulación	Módulo 100 %	Módulo 300 %	Resistencia a la tracción	Elongación (%)
	(MPa)			
1	3,58	11,44	21,00	510,0
2	3,6	10,90	17,20	492,0
3	2,69	11,21	20,00	480,0

Se reportan los valores promedio de al menos cinco determinaciones de cada variable.

**Tabla 7.** Comportamiento de las gomas experimentales a los 15 d de exposición en la estación de ensayos atmosféricos "CNIC".

Muestras	Características de las rajaduras		
	Ancho	Profundidad	Cantidad en el área de trabajo
	(mm)		
1.1	0	0	0
1.2	0	0	0
1.3	0	0	0
1.4	0	0	0
1.5	0	0	0
2.1	3	C	d
2.2	3	C	d
2.3	3	C	d
2.4	3	C	d
2.5	3	C	d
3.1	3	C	d
3.2	3	C	d
3.3	3	C	d
3.4	3	C	d
3.5	3	C	d

**Tabla 8.** Comportamiento de las gomas experimentales a los 15 d de exposición en la estación de ensayos atmosféricos "Flores".

Muestras	Características de las rajaduras		
	Ancho	Profundidad	Cantidad en el área de trabajo
	(mm)		
1.1	0	0	0
1.2	0	0	0
1.3	0	0	0
1.4	0	0	0
1.5	0	0	0
2.1	3	C	d
2.2	3	C	d
2.3	3	C	d
2.4	3	C	d
2.5	3	C	d
3.1	3	D	d
3.2	3	D	d
3.3	3	D	d
3.4	3	D	d
3.5	3	D	d

**Tabla 9.** Comportamiento de las gomas experimentales a los 90 d de exposición en la estación de ensayos atmosféricos "CNIC".

Muestras	Características de las rajaduras		
	Ancho	Profundidad	Cantidad en el área de trabajo
	(mm)		
1.1	0	0	0
1.2	0	0	0
1.3	0	0	0
1.4	0	0	0
1.5	0	0	0
2.1	3	C	d
2.2	3	C	d
2.3	3	C	d
2.4	3	C	d
2.5	3	C	d
3.1	3	D	d
3.2	3	D	d
3.3	3	D	d
3.4	3	D	d
3.5	3	D	d

**Tabla 10.** Comportamiento de las gomas experimentales a los 90 d de exposición en la estación de ensayos atmosféricos "Flores".

Muestras	Características de las rajaduras		
	Ancho	Profundidad	Cantidad en el área de trabajo
	(mm)		
1.1	0	0	0
1.2	0	0	0
1.3	0	0	0
1.4	0	0	0
1.5	0	0	0
2.1	4	D	d
2.2	4	D	d
2.3	4	D	d
2.4	4	D	d
2.5	4	D	d
3.1	4	D	d
3.2	4	D	d
3.3	4	D	d
3.4	4	D	d
3.5	4	D	d

#### BIBLIOGRAFIA

- Tsepalov V.F. *Zhur. Fiz. Jim.*, **35**, 1086, 1961.
- Tsepalov B.F., Reinoso O., Markin V.S. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, **19**, 103 1988.
- Tsepalov V.F., Jaritonova A.A., Gladishev G.P. Emanuel N.M. *Kinetika y Kataliz*, **18**, 1395, 1977.
- Ramírez Almogueva J. Tesis presentada en opción del grado Científico de doctor en Ciencias Químicas, Instituto de Meteorología, Academia de Ciencias de Cuba, Ciudad de La Habana, 1990.
- Ricard J.L. Tesis presentada en opción del grado científico de Candidato a Doctor en Ciencias Técnicas, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Ciudad de La Habana, mayo, 1994.
- Bolívar Díaz S. Envejecimiento y estabilización de la goma para bandas de rodamiento de neumáticos de bicicletas de producción nacional. Tesis para optar por la categoría de Maestro en Ciencias. Ciudad de La Habana, diciembre, 1999
- GOST 270-75. Métodos de ensayos para la determinación de las propiedades físico mecánicas.
- Corvo F., Betancourt N., Díaz J.C., Lariot C., León Y., Pérez J., Rodríguez O., Bricuyet E., Catalá F., Castro M., González R., Echevarría C., Lorente M., Ladrón de Guevara M.E. Segunda variante de Mapa Regional Agresividad Corrosiva de la atmósfera de Cuba. Proceedings. Primer Taller Internacional de Corrosión, CONACYT-CINVESTAV, Mérida, Yucatán. México, 23-28 Marzo, 1992.
- GOST 9.066-76. Métodos de ensayos sobre la estabilidad al envejecimiento bajo la acción de factores climáticos naturales.
- Blackman E.I, McCall E.B. Relationships between the structure of NR vulcanizates and their thermal and oxidative ageing. *Rubber Chemistry and Technology*, **43**, 651-663, 1970.
- Zhizhenko G.D., Matskevich D.V Influence of atmospheric aging on durability of elastomeric compositions Proc. of the Natl. Academy of Sciences of Belarus, Ser. Phys. Eng. Sci, 3-7, No. 2, 1998.
- Pospisil J., Horak Z., Pilar J., Billingham N.C., Zweifel H., Nespurek S., Moisture traces atmospheric pollutants controlled by both oxidation and mechanical for changes in aging materials. *Polymer Degradation and Stability*, January, 2003.
- Martins A.F, Robert Schuster, Frank Bolles, Visconte L.L.Y., Nunes R.C.R. Ageing effect on dynamic and mechanical properties of NR/Cell II nanocomposites. *KGK. Kautschuk, Gummi, Kunststoffe, Heidelberg*, **57**, 446-451, 2004.
- Visconte L.L.Y., Martins A.F, Nunes R.C.R., Suarez J.C.M. Misturas NR/SBR: modos de preparação e propriedades. *Polímeros, São Paulo*, **11**, 76-81, 2001.
- Bo M.C., Lopes L., Visconte L.L.Y., Nunes R.C.R. Thermal degradation of natural rubber male condoms. In: Macro 2006 - 41st International Symposium on Macromolecules, 2006, Rio de Janeiro.
- Finkler M., Nunes R.C.R., Zattera A.J., Zeni M. Thermal properties of HDPE/waste textile fibers composites. In: Macro 2006, 41st International Symposium on Macromolecules, 2006, Rio de Janeiro.
- Martins A.F., Visconte L.L.Y., Nunes R.C.R. NR/Cel II nanocomposites: effect of ageing on mechanical and dynamic properties. In: IV International Symposium on Natural Polymers and Composites, 2002, Águas de São Pedro. Natural Polymers and Composites IV. São Carlos: EMBRAPA, 609-615, 2002.