




JORNADAS CAUCHO

B O G O T Á 2 0 2 5

**EVALUACIÓN COMPARATIVA DE
LOS CAUCHOS NITRÍLICOS DE
DIFERENTES FABRICANTES:
IMPLICACIONES PARA LA
INTERCAMBIABILIDAD**

André **Mautone**




Una de las fases más importantes en el desarrollo de un nuevo producto es la formulación. Una vez definida, la segunda etapa consiste en ajustar las condiciones del proceso según el comportamiento de dicho compuesto. Este comportamiento está muy relacionado con la estructura del polímero utilizado.

*André **Mautone**



JORNADAS CAUCHO
BOGOTÁ 2025




A muchas veces, por cuestiones comerciales más favorables, falta de materia prima en el mercado o seguridad de inventario, las empresas trabajan con diferentes fabricantes de NBR que, según ellos, al tener el mismo rango de viscosidad Mooney y contenido de acrilonitrilo , son, por tanto, consideradas intercambiables.

*André **Mautone**



JORNADAS CAUCHO
BOGOTÁ 2025

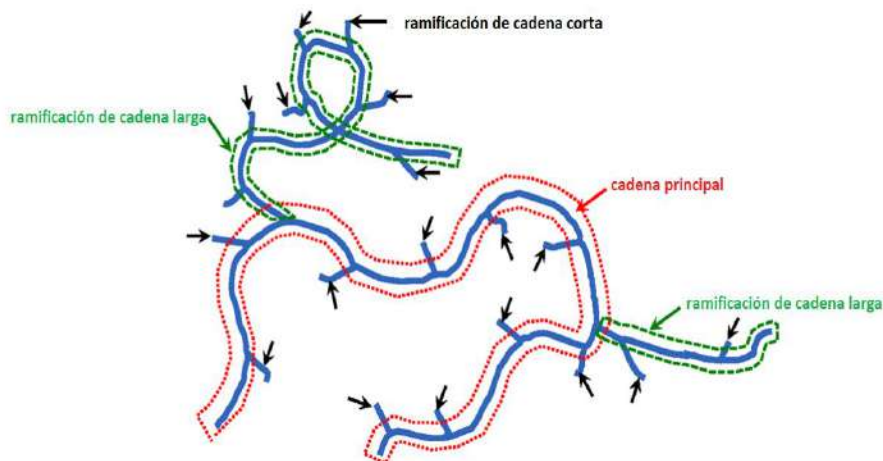


El objetivo de este estudio no es indicar si un NBR es mejor que otro ni explicar la razón de la diferencia entre ellos, sino mostrar que los NBR con el mismo rango de viscosidad y contenido de acrilonitrilo pueden presentar resultados diferentes al **NBR que se desarrolló en la formulación original** y que la intercambiabilidad puede requerir ajustes en el proceso o en la formulación originales.



ESTRUCTURA DEL POLÍMERO Y SUS PROPIEDADES RELACIONADAS

Sabemos que la estructura molecular de las NBR puede variar de un fabricante a otro y que esta estructura puede modificar las propiedades físico-químicas del polímero.



Tamaño y ramificaciones de las cadenas

- **Temperatura de transición vítrea**
- **Viscosidad y Reología**
- **Propiedades mecánicas**
- **Interacción Polímero-Carga**



ELASTÓMEROS EVALUADOS

Hemos recibido muestras de 7 diferentes tipos de NBR de fabricantes y distribuidores, que identificaremos de la A a la G.

NBR de contenido medio de ACN y viscosidad Mooney

Elastómero	*ACN, %	*MML 1+4 (100°C)	**Jabón Residual, %
A	32,1	49	4,7
B	33,7	51	2,2
C	33,2	43	2,2
D	33,0	46	3,7
E	31,5	46	0,1
F	32,1	49	2,6
G	31,3	51	3,5

* datos reportados por el fabricante

**datos medidos



JORNADAS CAUCHO
BOGOTÁ 2025

FORMULACIÓN DE EVALUACIÓN - MASTER

Hemos elegido una formulación con poco negro de humo y plastificante para que haya una interferencia mínima en las propiedades del polímero

INGREDIENTE	P.H.R
NBR	100.0
N-762	30.0
ZnO	5.0
FENOL ESTIRENADO	2.5
DOTP	5.0
TOTAL	142.5



SISTEMA DE CURADO

1-BASE AZUFRE	P.H.R	Convencional
AZUFRE	1.8	
CBS	1.5	
DPG	0.5	
ESTEARINA	1.0	

2-BASE DONADOR DE AZUFRE	P.H.R	Sistema E.V
TMTD	2.0	
DTDM	2.0	
CBS	1.5	
ESTEARINA	1.0	

3-PERÓXIDO ORGÁNICO	P.H.R	Base peróxido
DICUMILO,40%	3.0	



PROCESO DE MESCLADO

1ª ETAPA - MASTER

Realizada en molino abierto

2ª ETAPA – ADICIÓN DEL SISTEMA DE CURADO

Realizada después de 24h de reposo de la 1ª etapa

*Mientras que la mayoría de las NBR formaban rápidamente una banda en el cilindro y aceptaban bien el negro de humo ,las gomas A, E y G fueron más difíciles de mezclar. Con cada adición de negro de humo, la goma se desprendía del rolo y dificultaba la incorporación de la carga. El tiempo de mezcla fue un 15 % mayor.

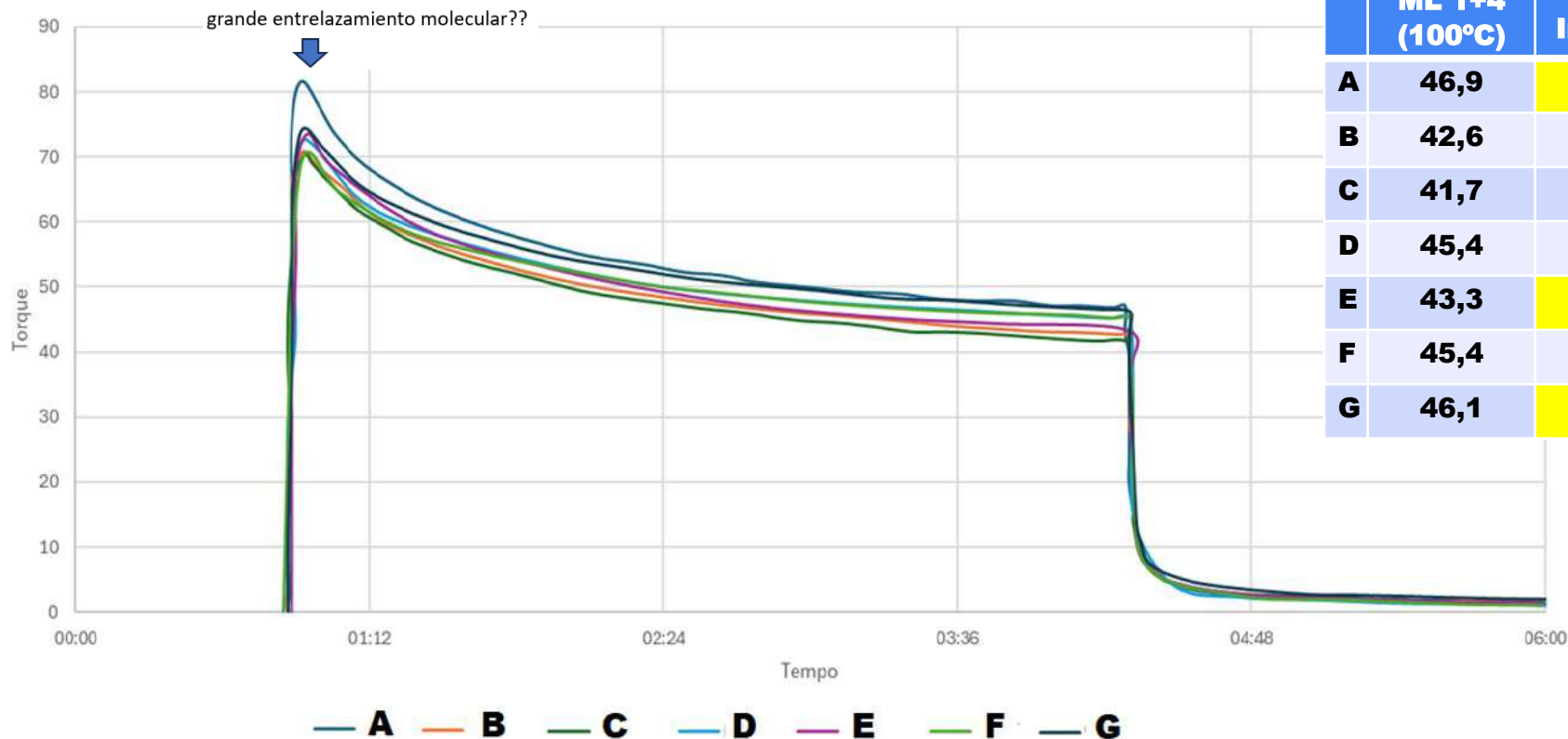


MÉTODOS DE ENSAYO ASTM

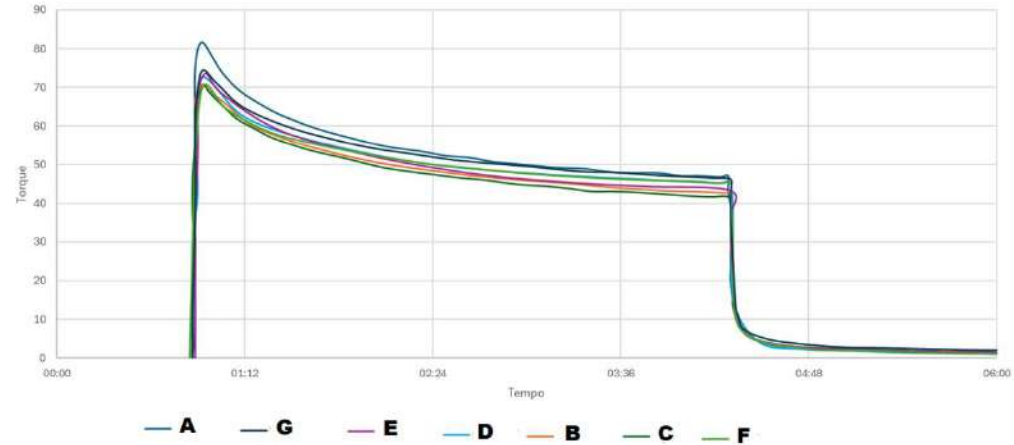
- Reometria (MDR) - D5289
- Viscosidad Mooney - D1646
- Deformación Permanente a Compresión – D395-método B
- Envejecimiento al Calor – D573
- Resistencia a Fluído – D471
- Efecto Payne – D6601



RELAJACIÓN DE TENSIONES MOONEY-POLIMERO



RELAJACIÓN DE TENSIONES MOONEY-POLÍMERO



	Rcoeff
A	-0,998
B	-0,995
C	-0,999
D	-0,997
E	-0,996
F	-0,997
G	-0,996

Un Rcoeff cerca de -1 muestra que la relación entre $\log(\text{tensión})$ y $\log(\text{tiempo})$ sigue casi la misma pendiente en todos los materiales. Las diferencias entre fabricantes serán mínimas en el perfil de relajación



RELAJACIÓN DE TENSIONES MOONEY-POLÍMERO

Más negativo → se relaja más rápido.

Un material con $\text{slop} = -0,581$ pierde tensión más rápido que uno con $\text{slop} = -0,516$.

Cuanto más negativo el slop , menos energía y tiempo de mezcla se necesitará. Por el contrario, un slop menos negativo puede requerir un poco más de tiempo de mezcla.



	<u>Rcoeff</u>	<u>Slop</u>
A	-0,998	-0,516
B	-0,995	-0,577
C	-0,999	-0,529
D	-0,997	-0,581
E	-0,996	-0,544
F	-0,997	-0,572
G	-0,996	-0,529

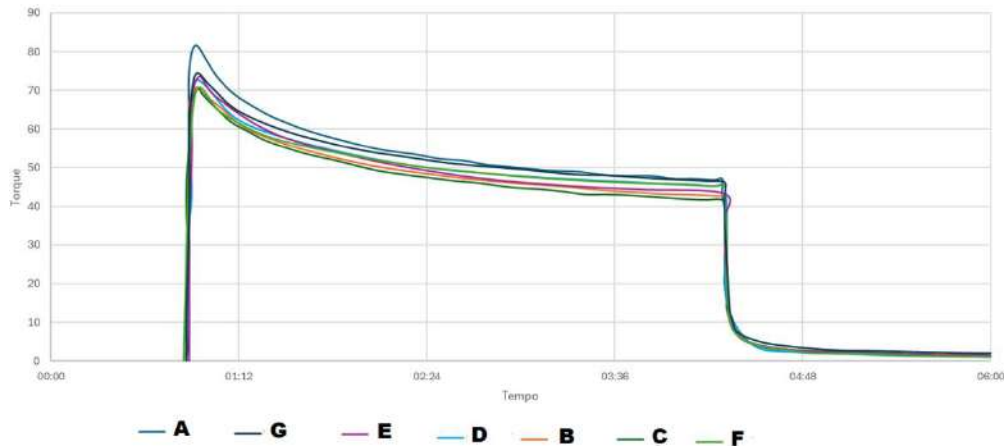
Todos esos factores afectan las condiciones de mezcla: la microestructura del NBR (contenido de acrilonitrilo, viscosidad Mooney, masa molar, distribución de cadenas) también influye mucho en el grado de dispersión.



RELAJACIÓN DE TENSIONES MOONEY-POLÍMERO



	<u>Rcoeff</u>	<u>Slop</u>	<u>X30</u>
A	-0,998	-0,516	92,8
B	-0,995	-0,577	92,7
C	-0,999	-0,529	92,6
D	-0,997	-0,581	93,8
E	-0,996	-0,544	92,4
F	-0,997	-0,572	93,6
G	-0,996	-0,529	92,2



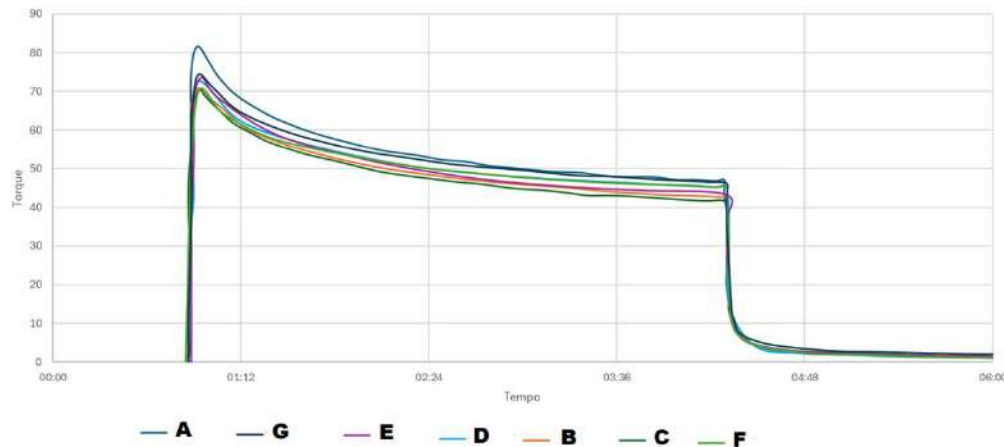
Porcentaje de reducción (decaimiento) de la viscosidad Mooney 30 s después de parar el disco. Cuanto mayor sea X30, mayor será la relajación rápida (mayor pérdida del componente elástico a corto plazo); cuanto menor, más componente elástico permanecerá después de 30 s. Las siete muestras son muy similares



RELAJACIÓN DE TENSIONES MOONEY-POLÍMERO



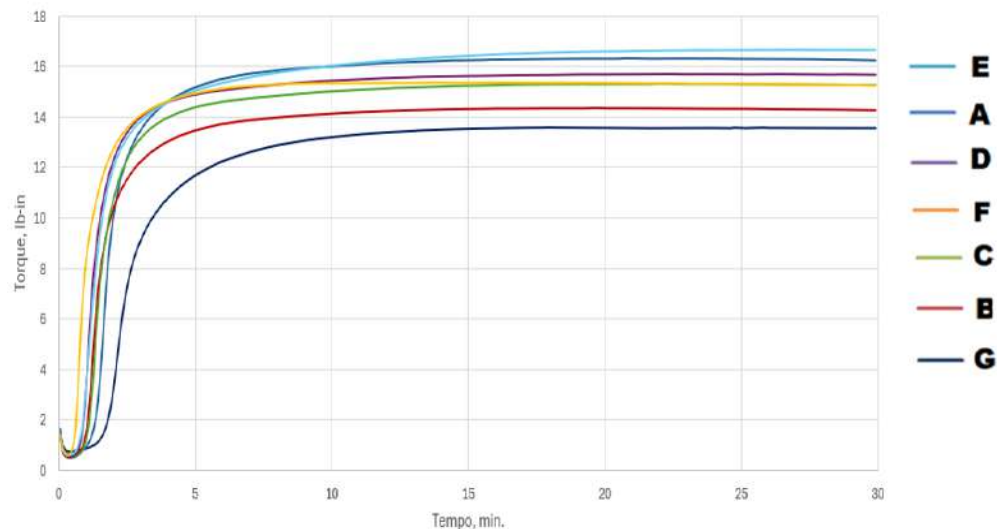
	<u>Rcoeff</u>	<u>Slop</u>	<u>X30</u>	<u>T80</u>
A	-0,998	-0,516	92,8	3,9
B	-0,995	-0,577	92,7	4,7
C	-0,999	-0,529	92,6	4,4
D	-0,997	-0,581	93,8	3,7
E	-0,996	-0,544	92,4	4,5
F	-0,997	-0,572	93,6	3,8
G	-0,996	-0,529	92,2	4,6



T80 = tiempo necesario para que la viscosidad Mooney descienda 80 % de su valor após la parada del disco. T80 corto → relajación más rápida (el material pierde tensiones más rápidamente). T80 largo → comportamiento más «lento» en la recuperación → permanece más componente elástico durante más tiempo.



CURVA REOMÉTRICA DEL COMPUESTO - MDR-160°,30min. AZUFRE

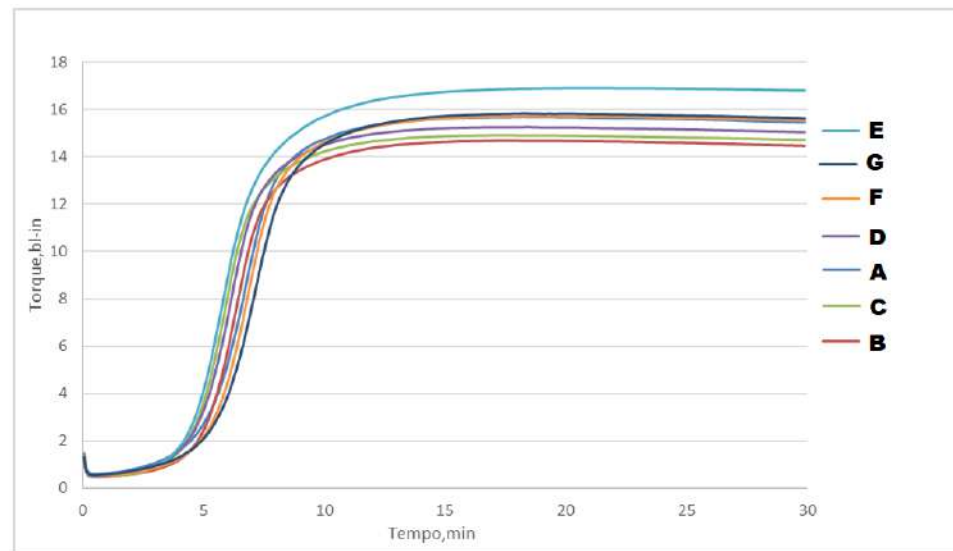


	ML (Lb.in.)	MH (Lb.in.)	TS2(min.)	T90 (min.)	MH-ML(Lb.in.)	*CRI
A	0,68	16,33	1,42	4,19	15,65	36,1
B	0,55	14,34	1,11	3,88	13,79	36,1
C	0,53	15,30	1,07	3,73	14,77	37,6
D	0,51	15,72	0,94	3,21	15,21	44,1
E	0,61	16,66	0,94	5,00	16,01	24,6
F	0,62	15,35	0,67	2,79	14,73	47,2
G	0,73	13,57	1,74	5,14	12,84	29,4

$$*CRI = \frac{100}{t_{90} - t_s}$$



CURVA REOMÉTRICA DEL COMPUESTO- MDR-160°,30min. DONADOR DE AZUFRE

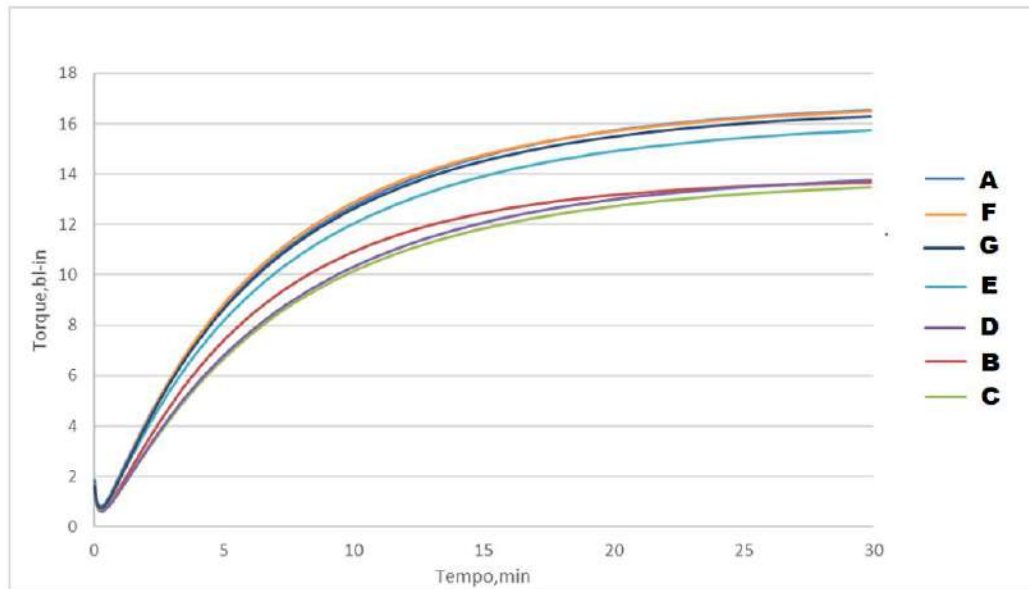


	ML (Lb.in.)	MH (Lb.in.)	TS2(min.)	T90 (min.)	MH-ML(Lb.in.)	CRI
A	0,60	15,69	4,92	8,97	15,09	24,7
B	0,48	14,68	5,01	8,70	14,20	27,1
C	0,46	14,92	4,57	8,42	14,46	26,0
D	0,46	15,27	4,64	8,53	14,81	25,7
E	0,54	16,89	4,47	9,20	16,35	21,1
F	0,53	15,70	5,22	9,30	15,17	24,5
G	0,55	15,85	5,34	9,67	15,30	23,1



CURVA REOMÉTRICA DEL COMPUESTO - MDR-160°,30min. PERÓXIDO

B, C y D presentaron una menor densidad de crosslink (MH-ML), pero mantuvieron el T90 y el CRI similares a los demás.



	ML (Lb.in.)	MH (Lb.in.)	TS2(min.)	T90 (min.)	MH-ML(Lb.in.)	CRI
A	0,83	16,53	1,39	15,92	15,70	6,9
B	0,67	13,66	1,66	14,62	12,99	7,7
C	0,66	13,46	1,83	16,63	12,80	6,8
D	0,64	13,74	1,78	16,62	13,10	6,7
E	0,74	15,74	1,45	16,37	15,00	6,7
F	0,71	16,48	1,37	15,58	15,77	7,0
G	0,75	16,31	1,40	15,94	15,56	6,9





¿POR QUÉ HAY DIFERENCIAS EN LAS CURVAS REOMÉTRICAS ENTRE LAS NBR?

ALGUNOS FACTORES QUE PUEDEN AFECTAR LA VULCANIZACIÓN

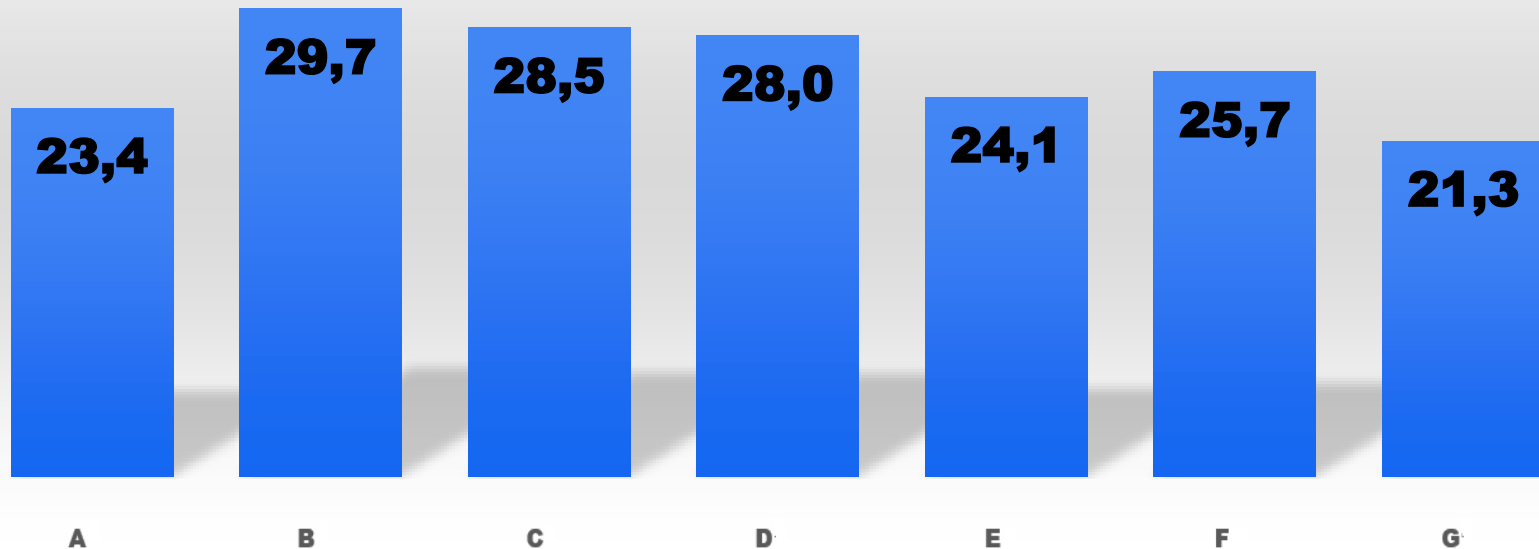


- Contenido de grupos insaturados/sitios reactivos
- Distribución del peso molecular (MWD) y peso molecular medio (M_w , M_n)
- Contenido de ramificaciones de cadena larga
- Gel/fragmento pre-reticulado o «crosslinking» residual en el polímero (contenido de gel)
- Residuos de peróxido, inhibidores, antioxidantes
- Contenido y tipo de hidrógenos abstraíbles
- Dispersión de negro de humo



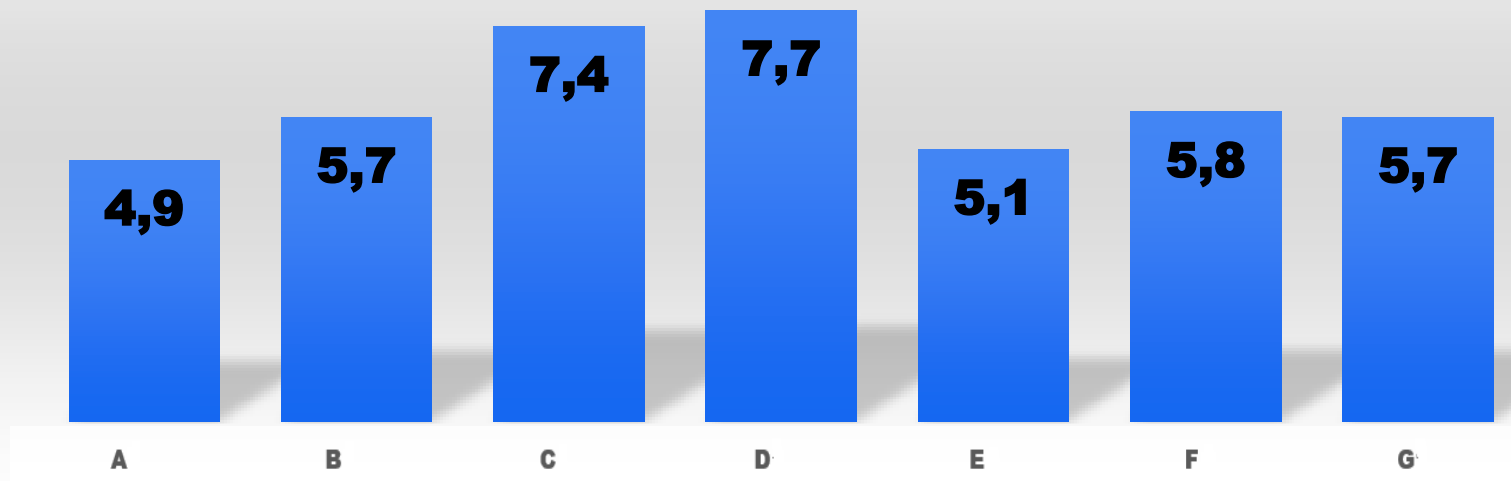
DEFORMACIONES PERMANENTES EN COMPRESIÓN , % 22h a 100°C

AZUFRE



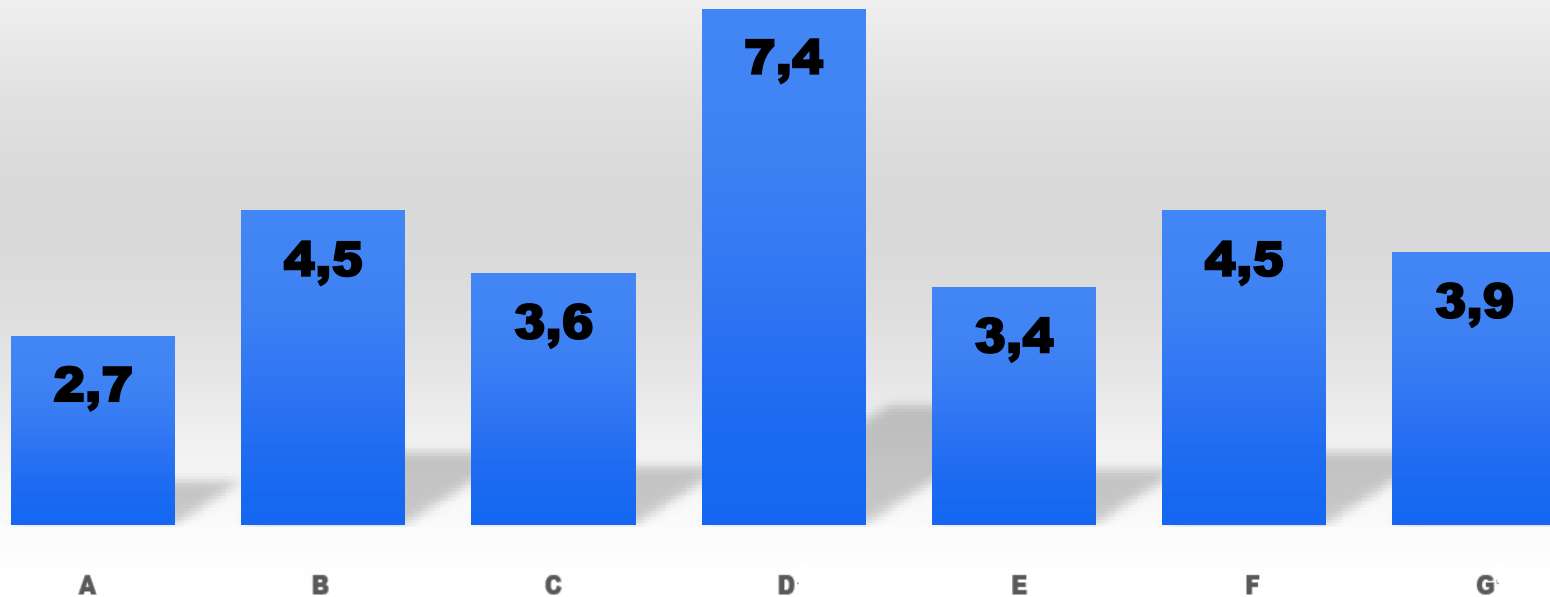
DEFORMACIONES PERMANENTES EN COMPRESIÓN , % 22h a 100°C

DONADOR DE AZUFRE

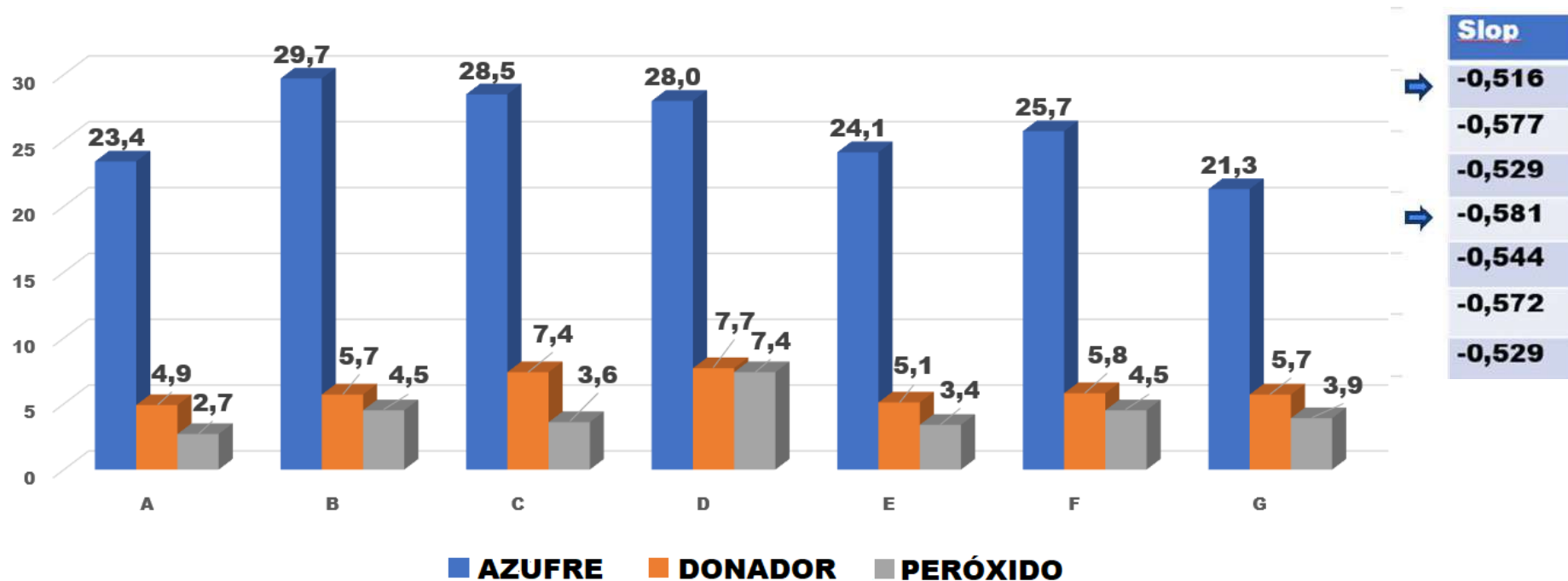


DEFORMACIONES PERMANENTES EN COMPRESIÓN , % 22h a 100°C

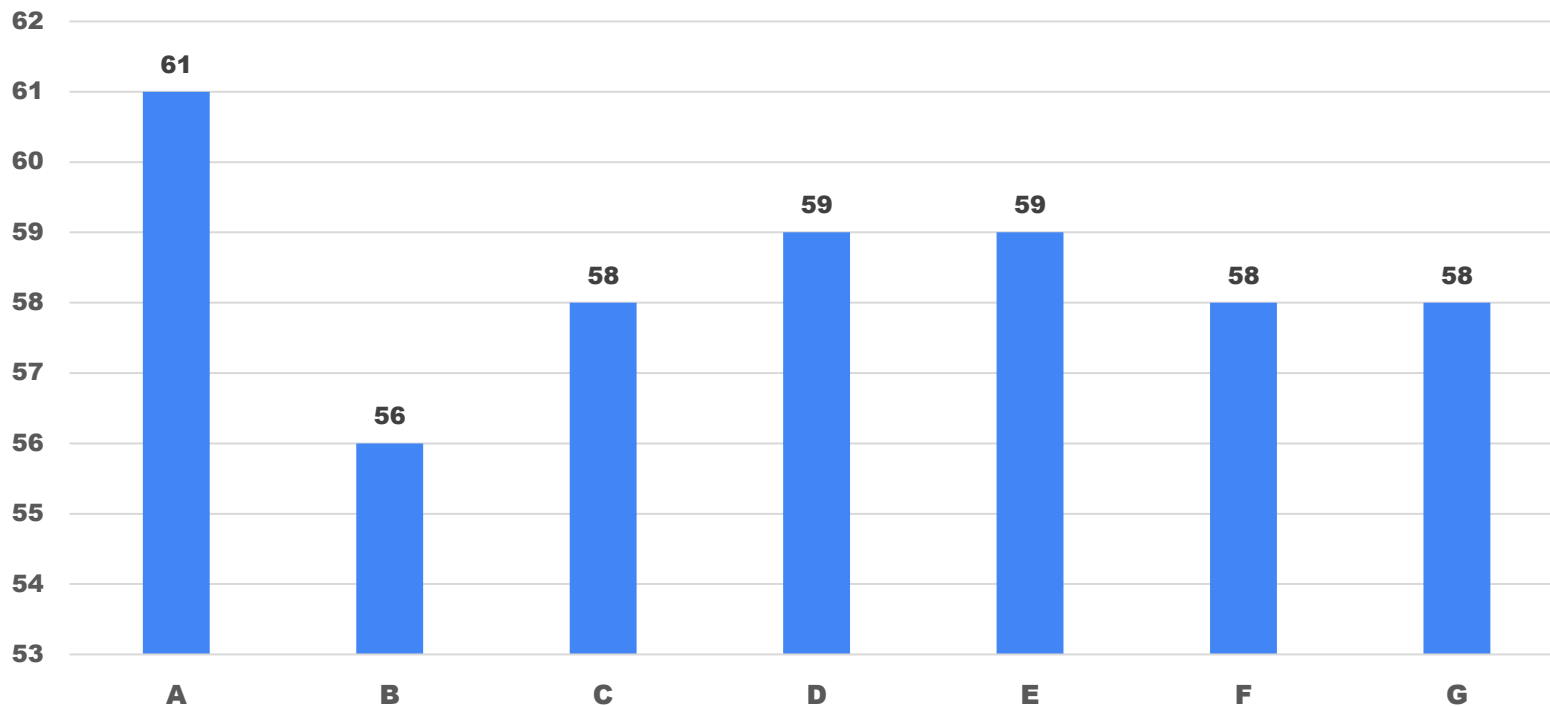
PERÓXIDO



DEFORMACIONES PERMANENTES EN COMPRESIÓN , % 22h a 100°C



DUREZA ORIGINAL, Shore A (AZUFRE)

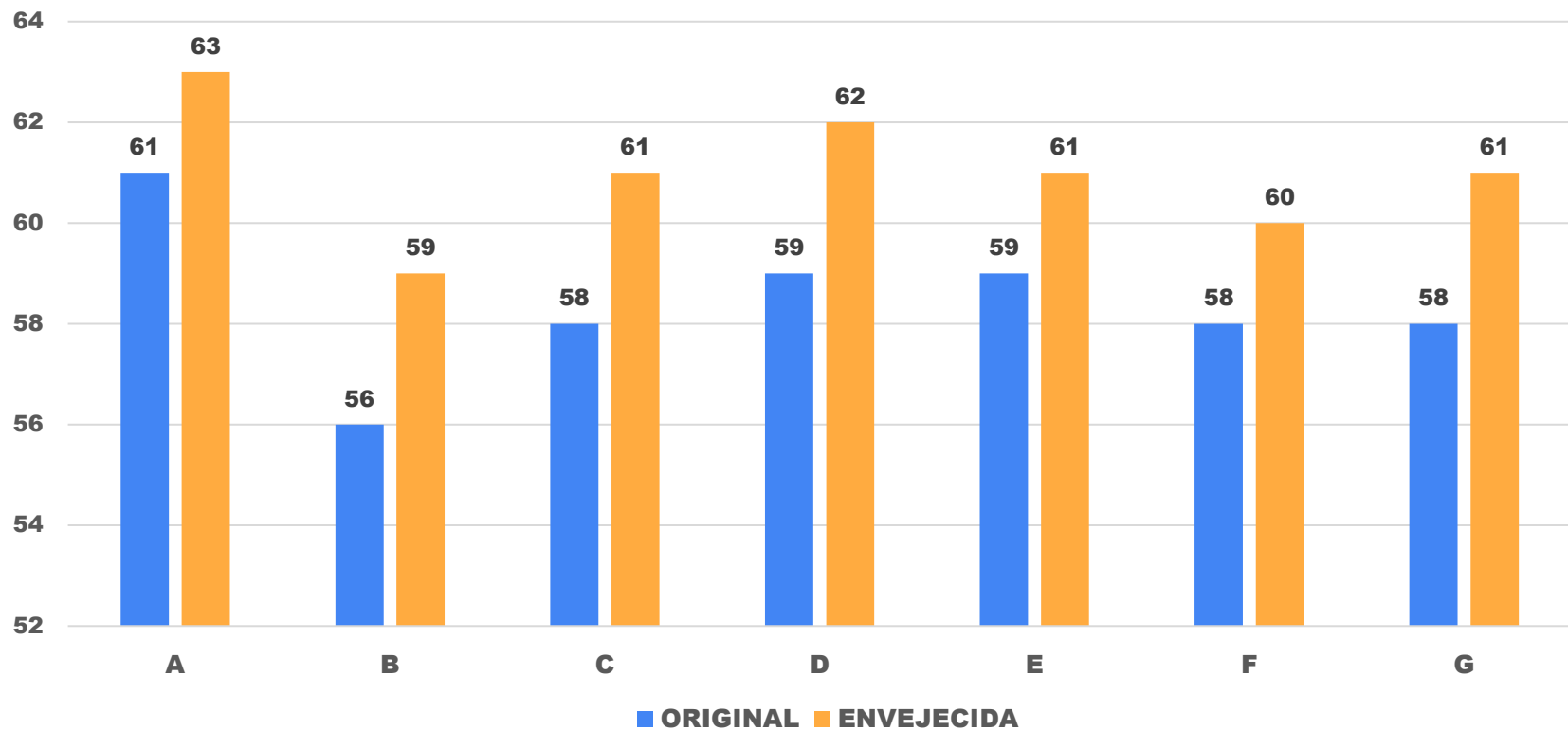


*valor médio 58 Shore A

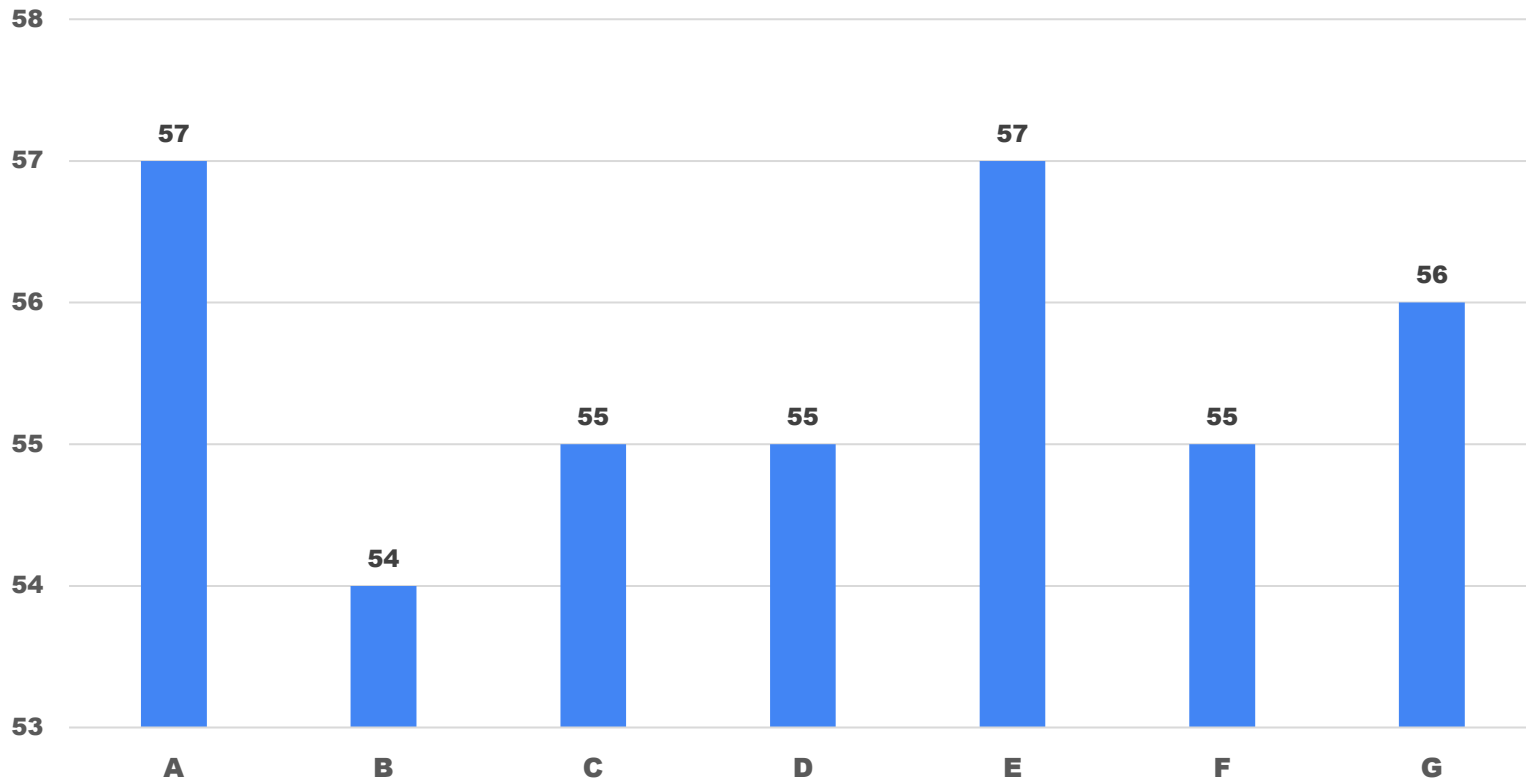


JORNADAS CAUCHO
BOGOTÁ 2025

DUREZA ORIGINAL (AZUFRE) X DESPUÉS, 70h-100°C



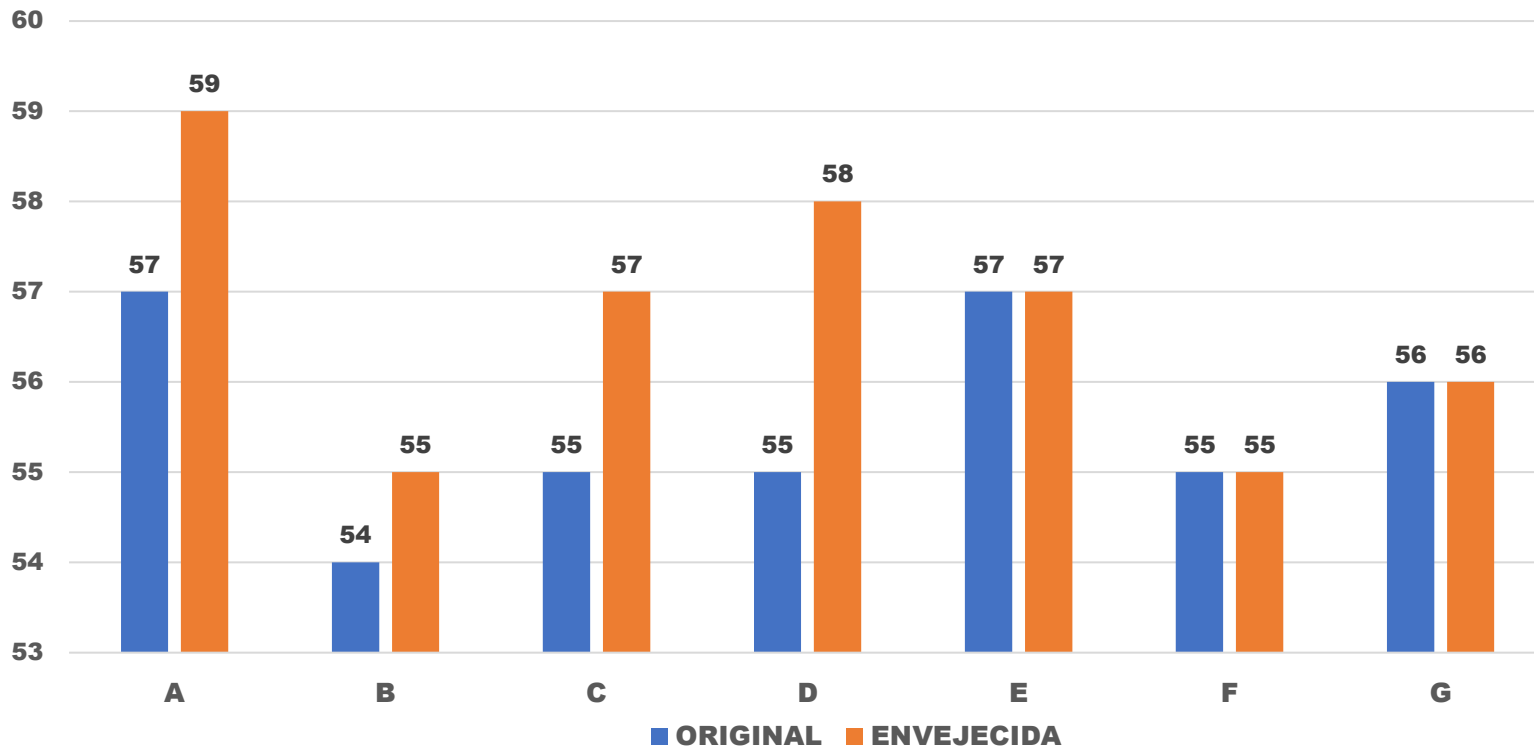
DUREZA ORIGINAL, Shore A (DONADOR)



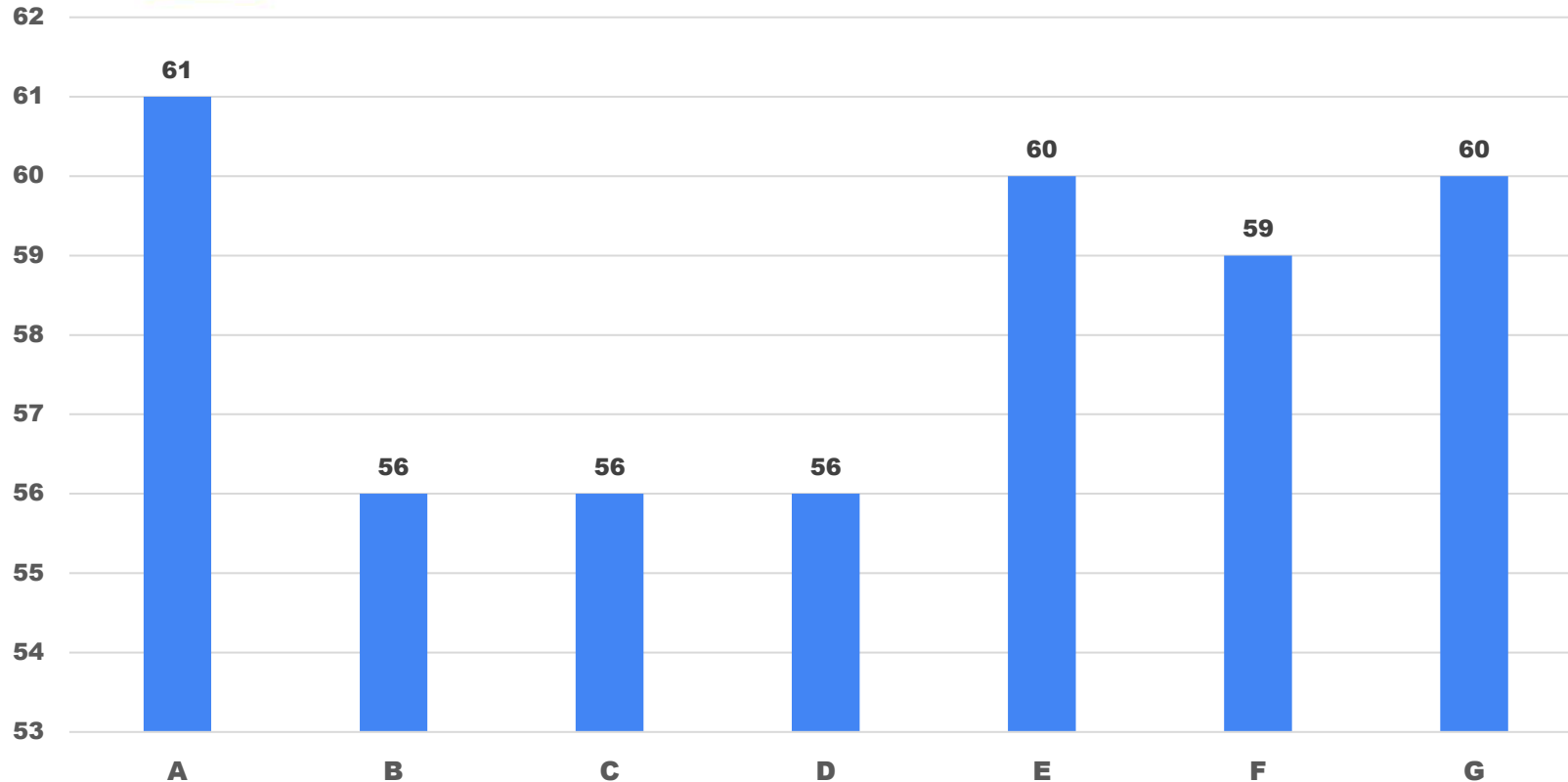
*valor médio 56 Shore A



DUREZA ORIGINAL (DONADOR) X DESPUÉS, 70h-100°C



DUREZA ORIGINAL, Shore A (PERÓXIDO)

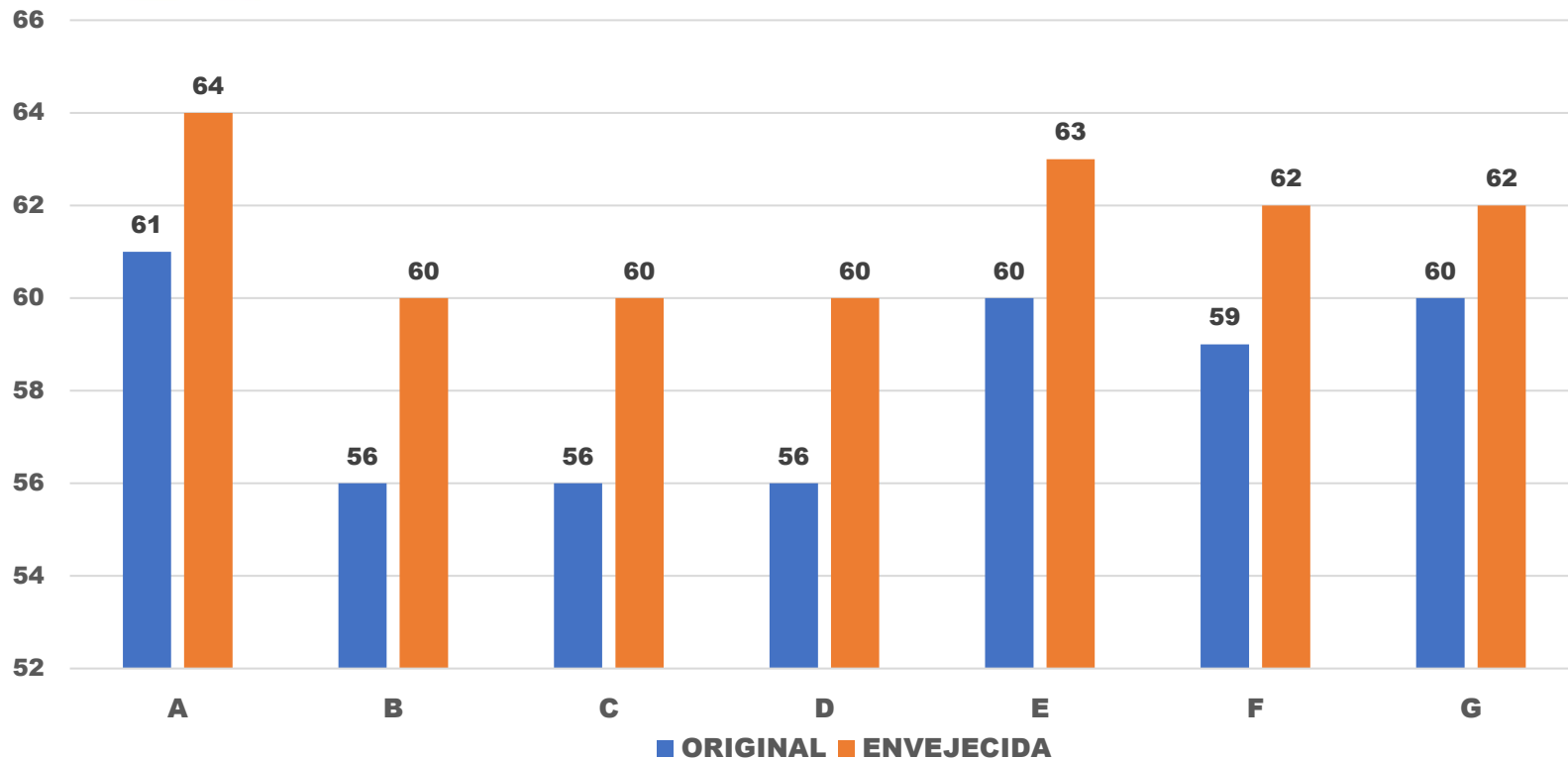


*valor médio 58 Shore A

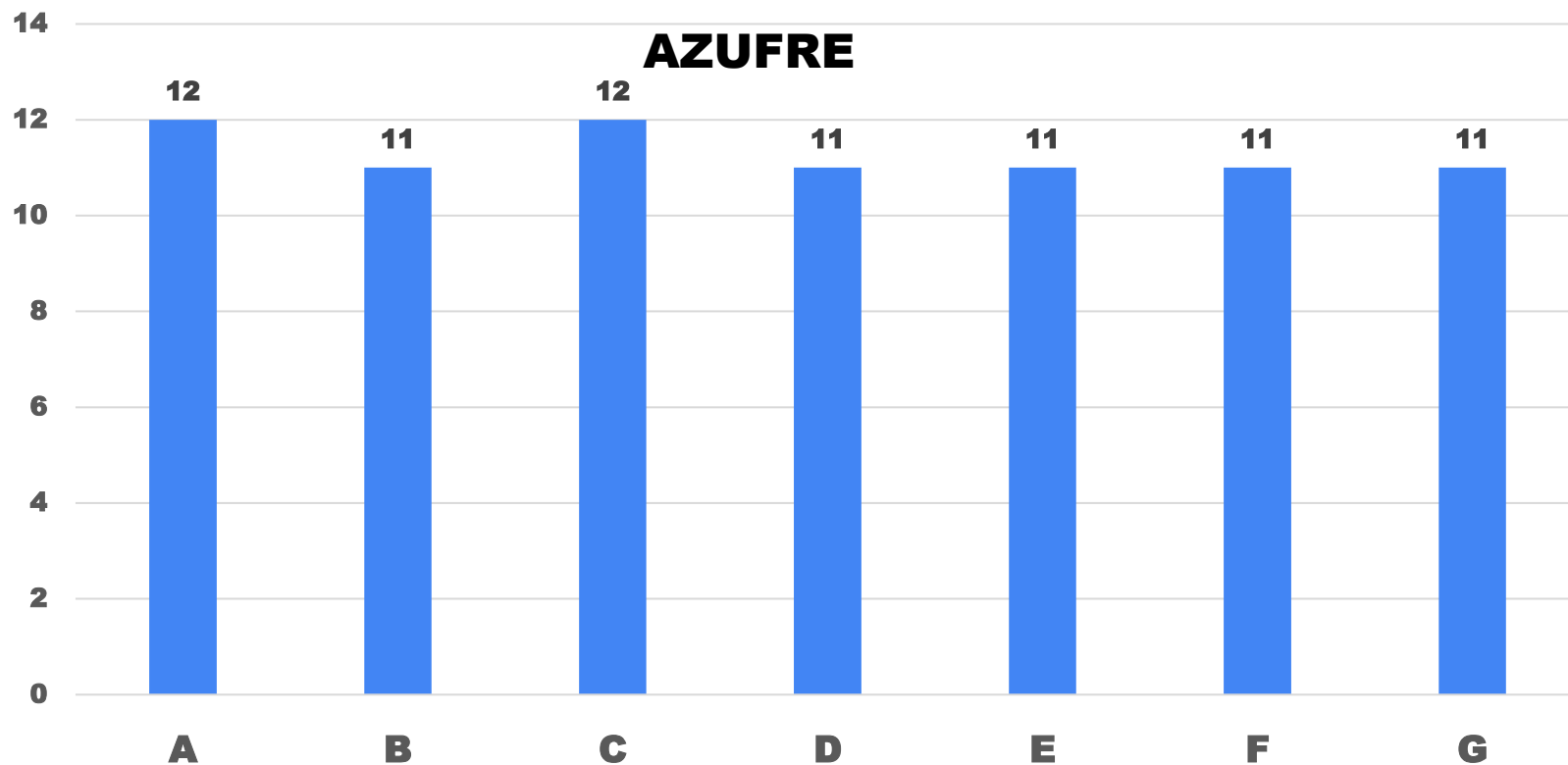


JORNADAS CAUCHO
BOGOTÁ 2025

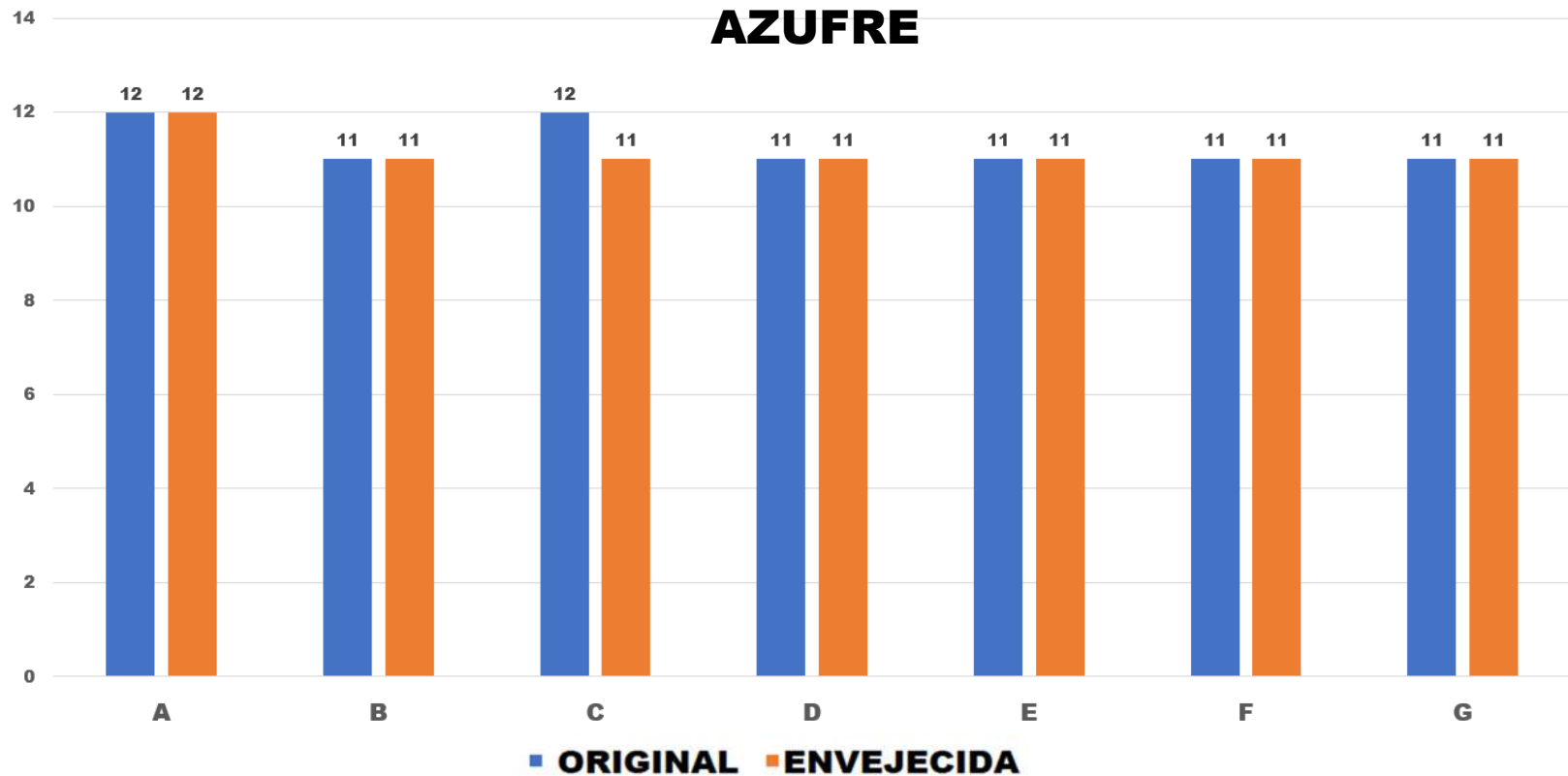
DUREZA ORIGINAL (PEROXIDO) X DESPUÉS, 70h-100°C



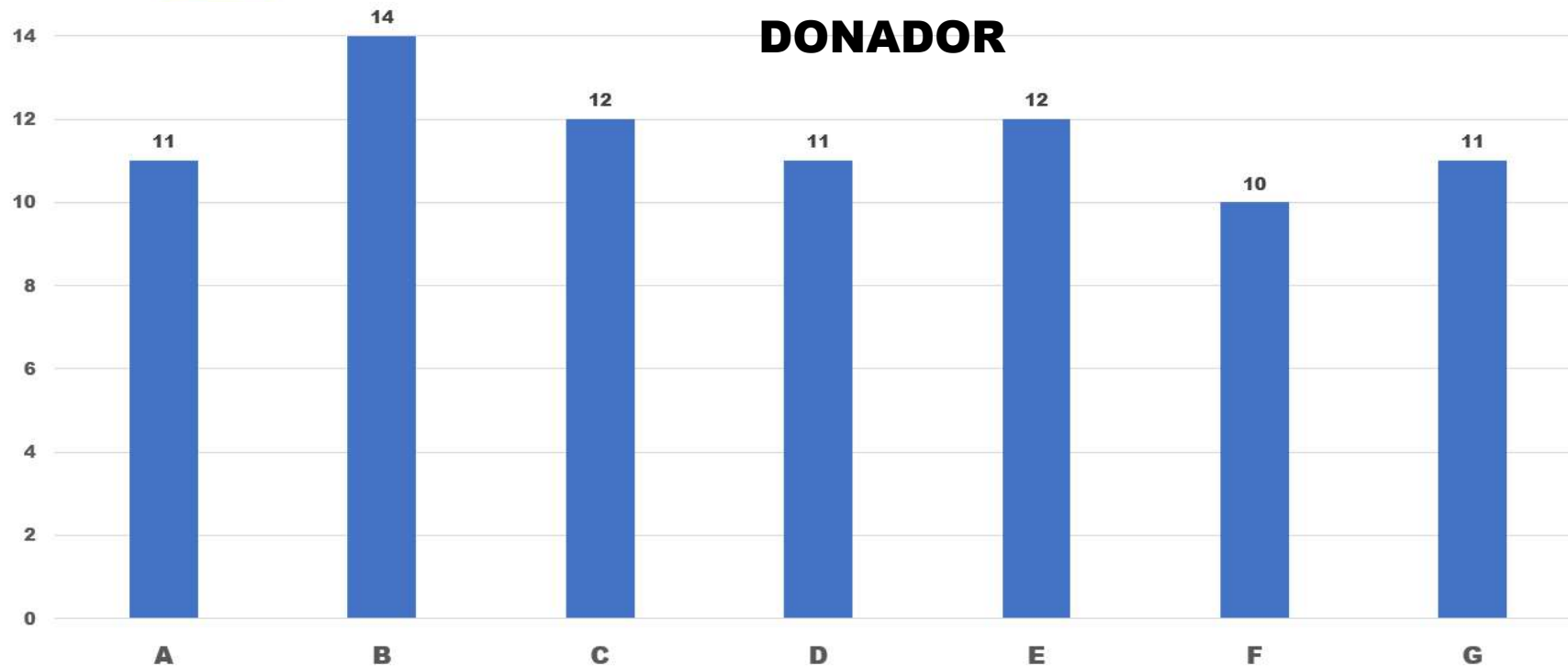
RESISTENCIA A LA ROTURA,MPa



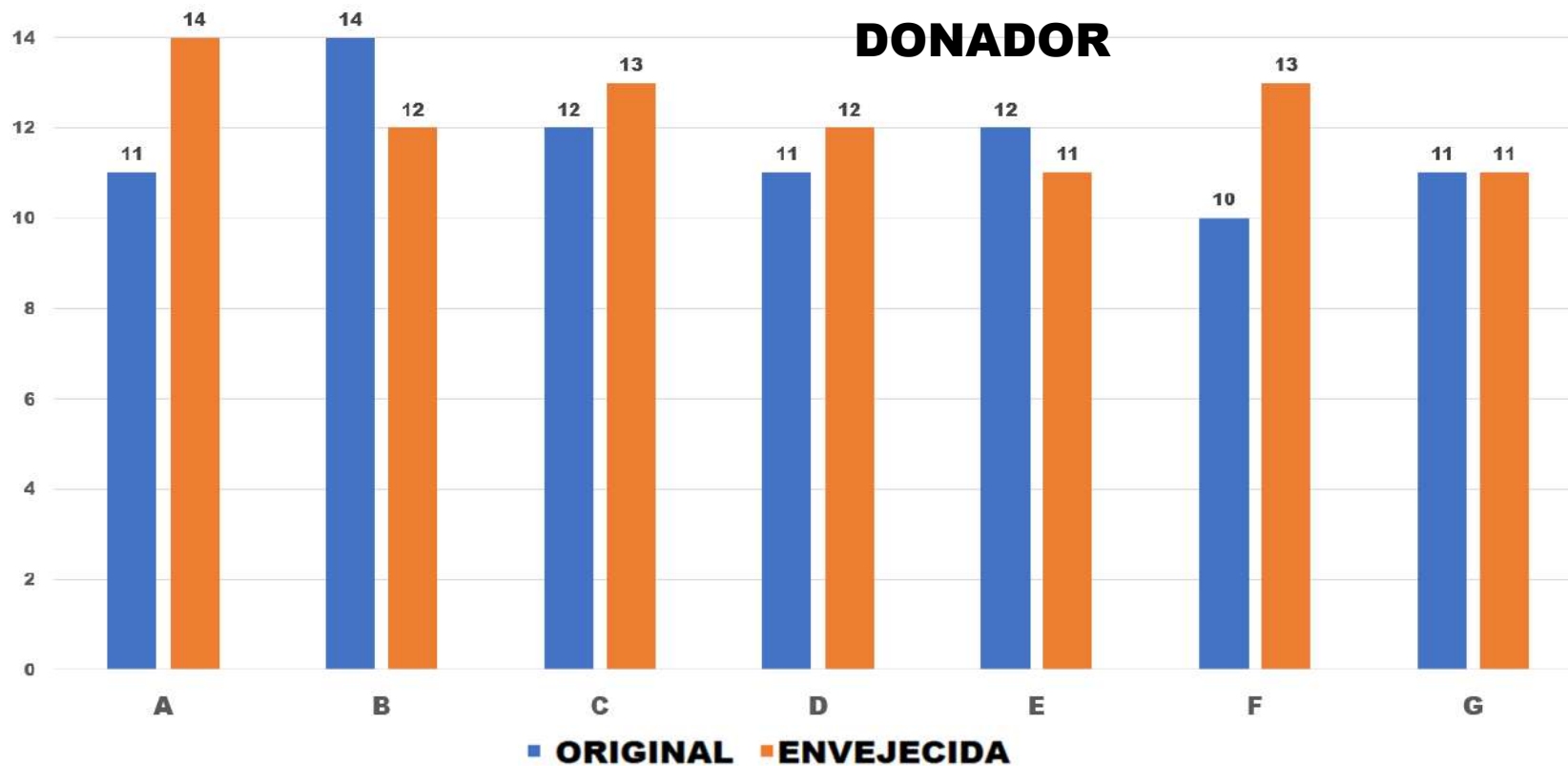
RESISTENCIA A LA ROTURA ORIGINAL x RESISTENCIA A LA ROTURA DESPUÉS, 70h-100°C (Mpa)



RESISTENCIA A LA ROTURA,MPa

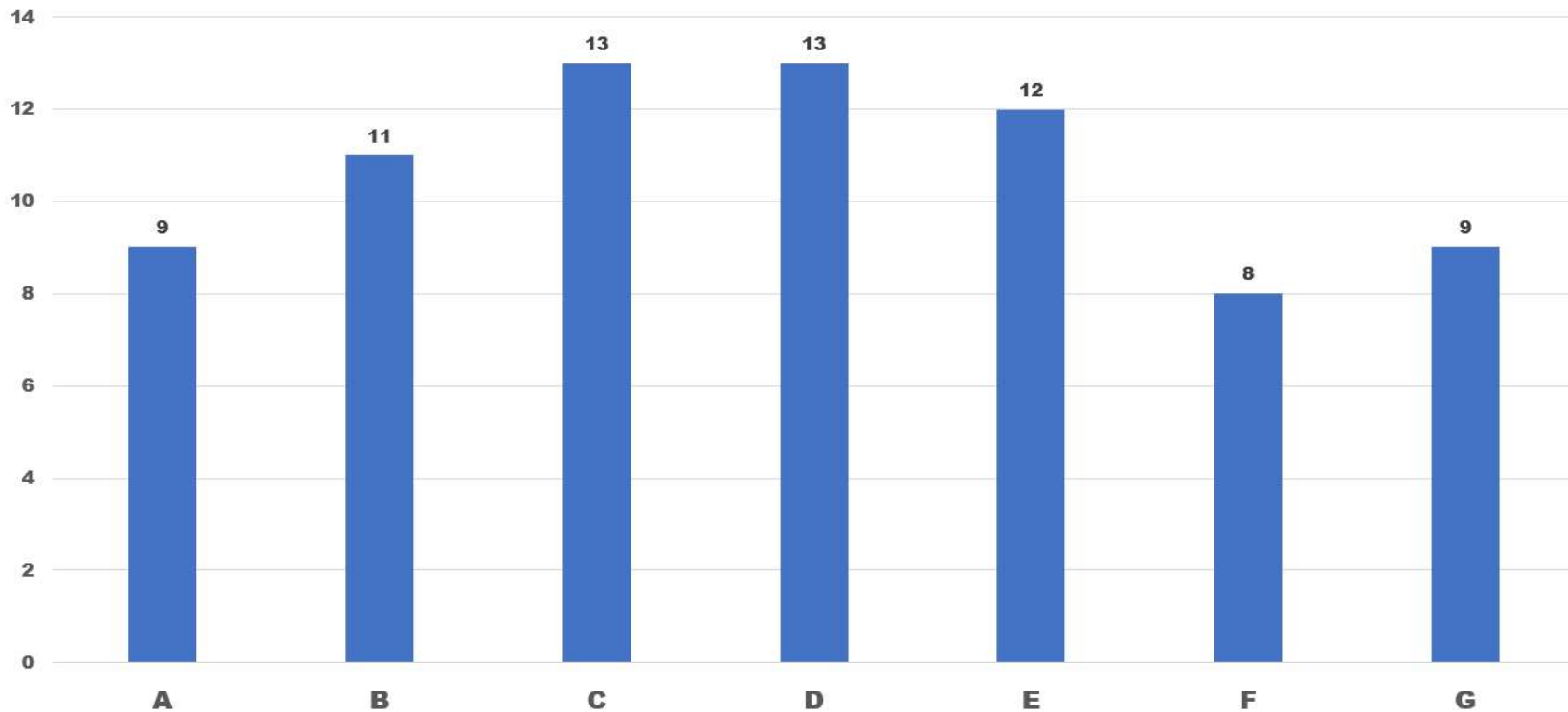


RESISTENCIA A LA ROTURA ORIGINAL x RESISTENCIA A LA ROTURA DESPUÉS, 70h-100°C (Mpa)



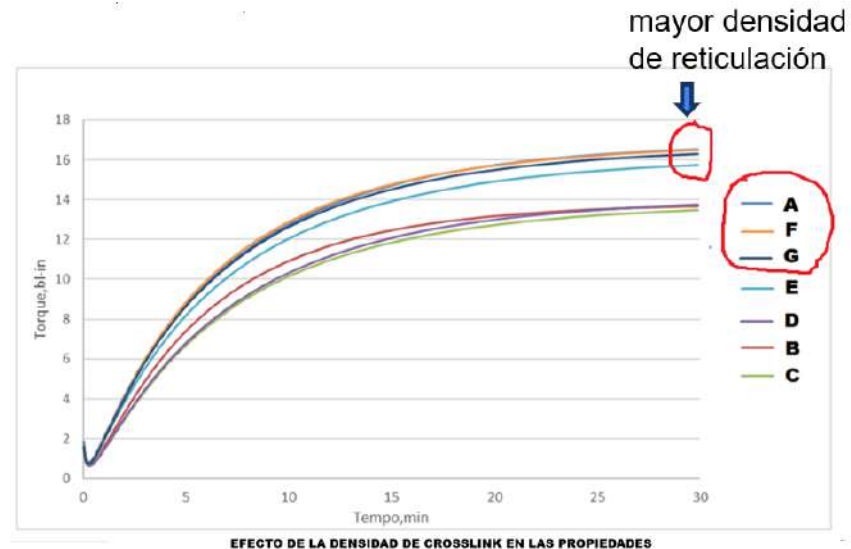
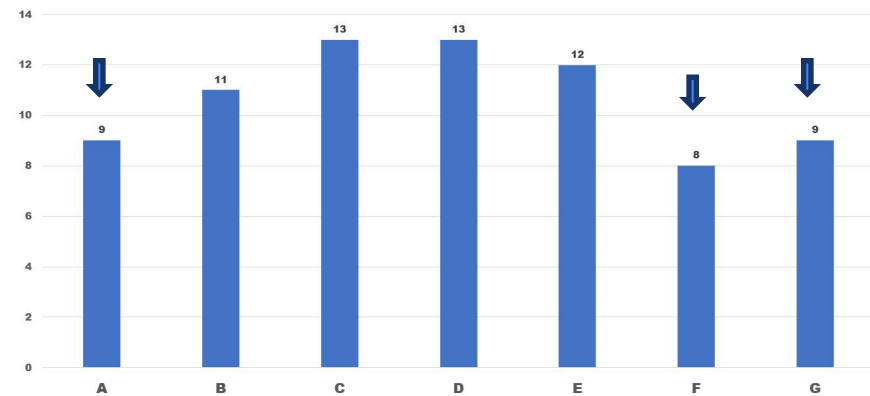
RESISTENCIA A LA ROTURA,MPa

PEROXIDO

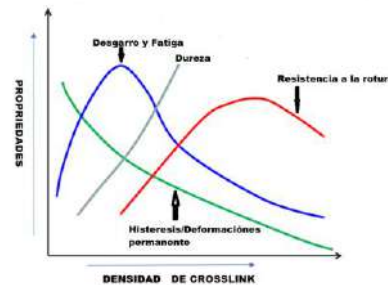


RESISTENCIA A LA ROTURA, MPa

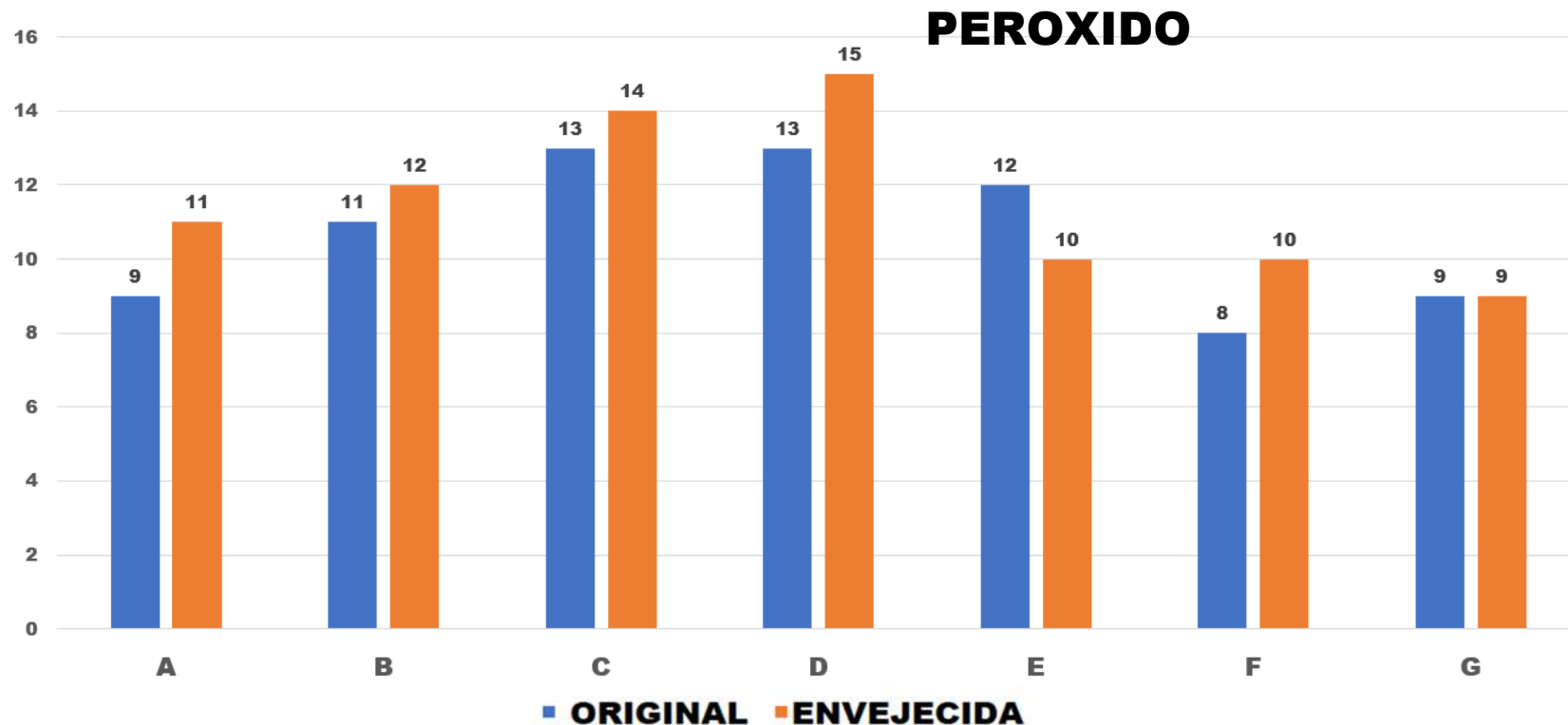
PEROXIDO



EFFECTO DE LA DENSIDAD DE CROSSLINK EN LAS PROPIEDADES

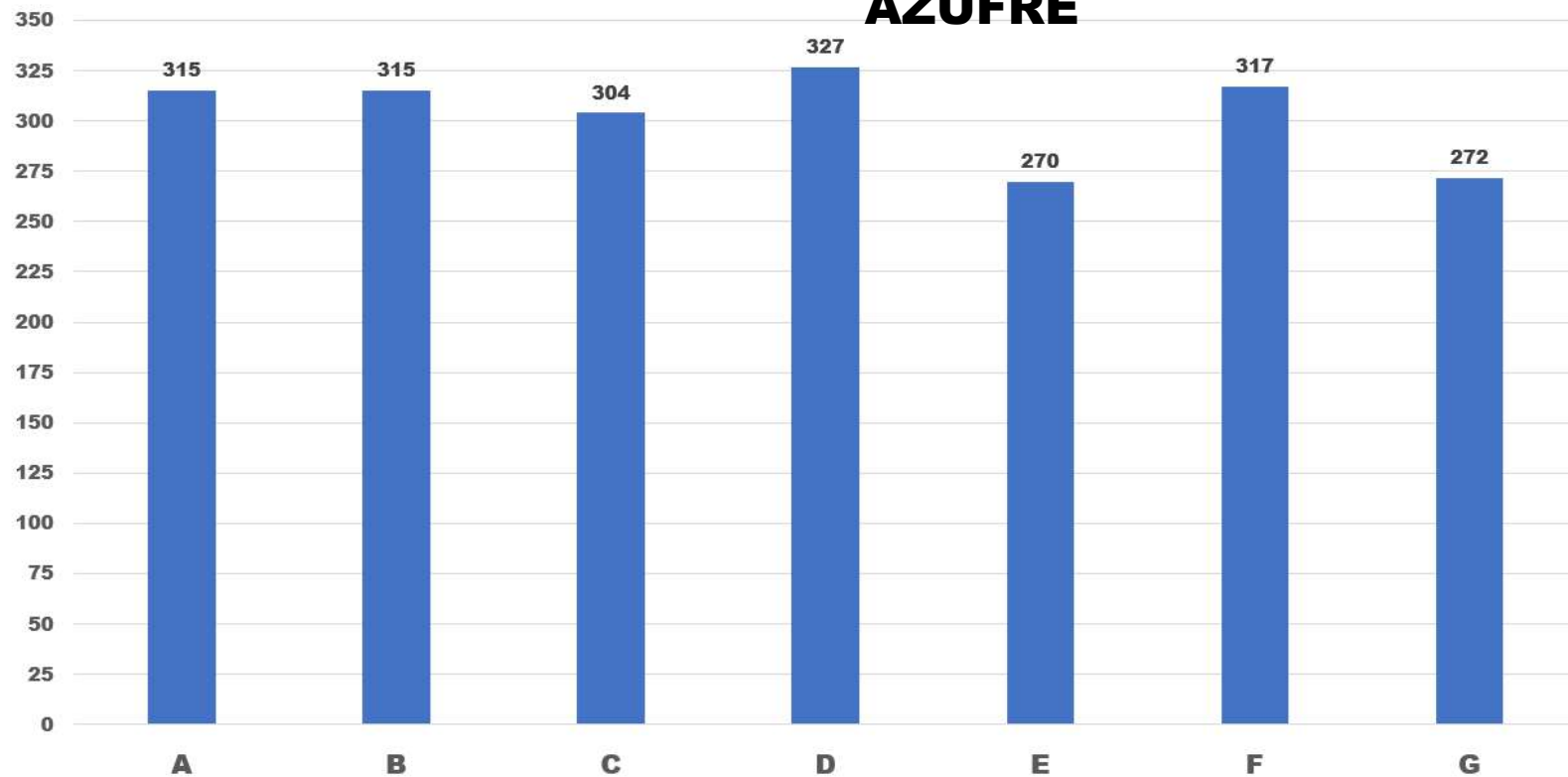


RESISTENCIA A LA ROTURA ORIGINAL x RESISTENCIA A LA ROTURA DESPUÉS, 70h-100°C (Mpa)



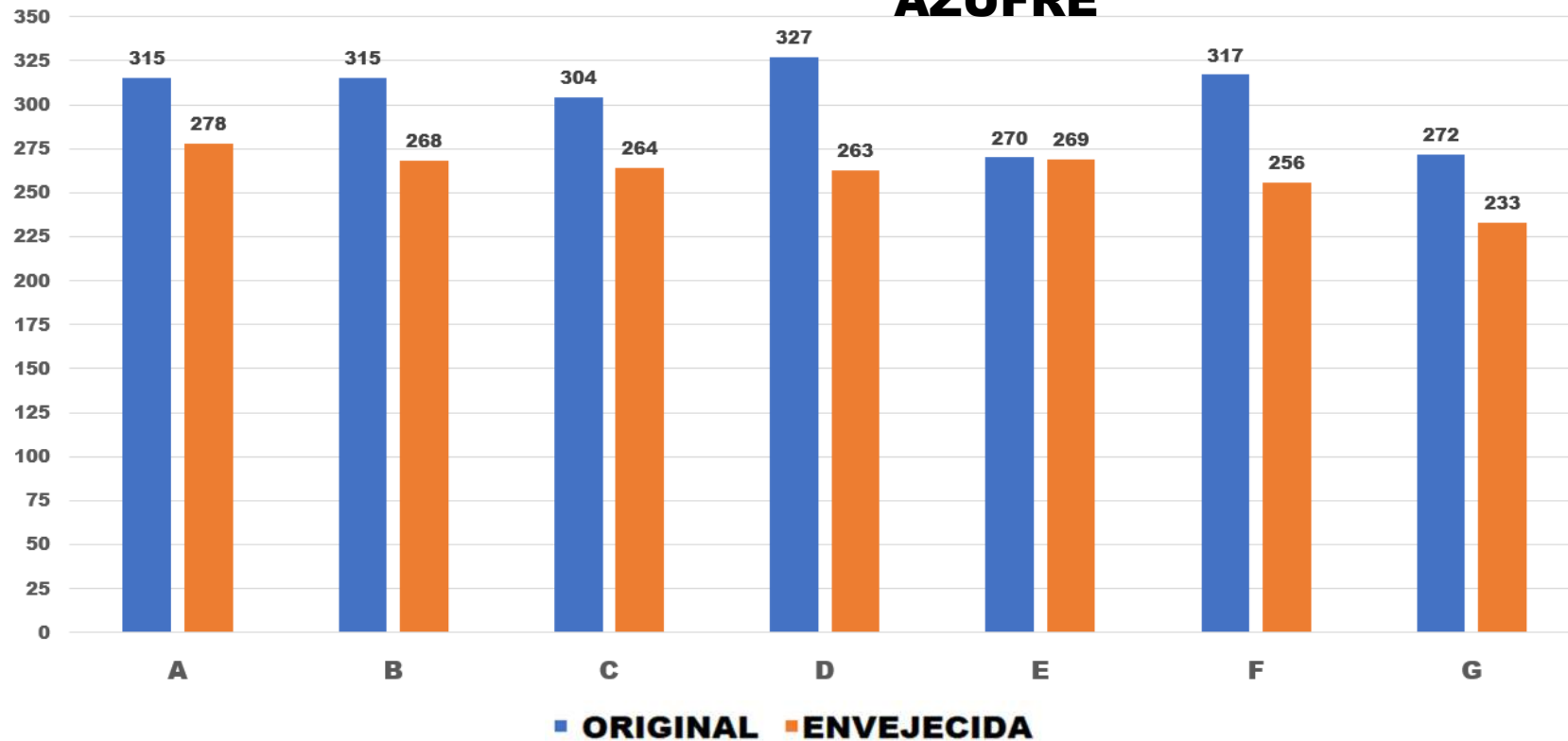
ELONGACIÓN,%

AZUFRE



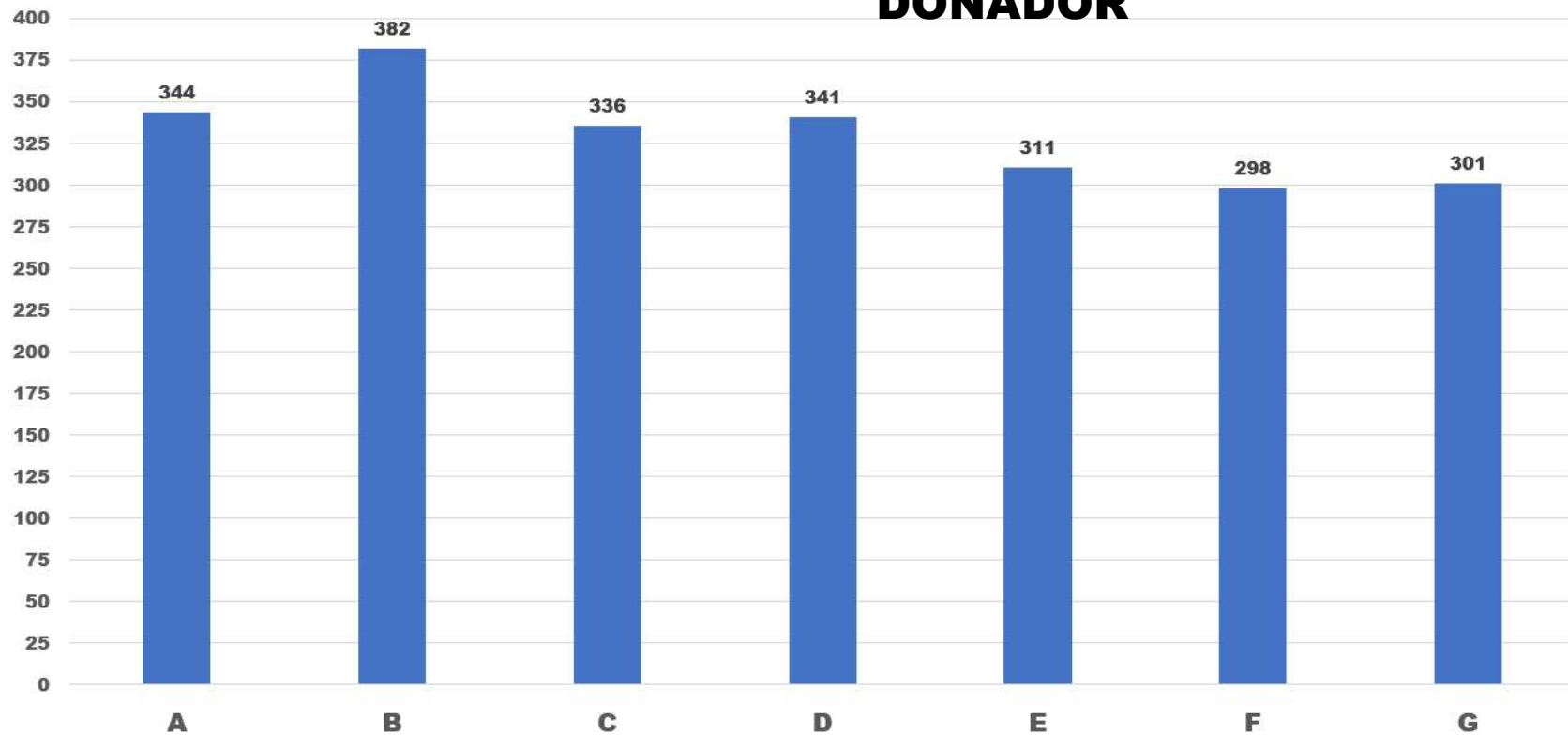
ELONGACIÓN % X ELONGACIÓN % DESPUÉS DE 70h,100°C

AZUFRE



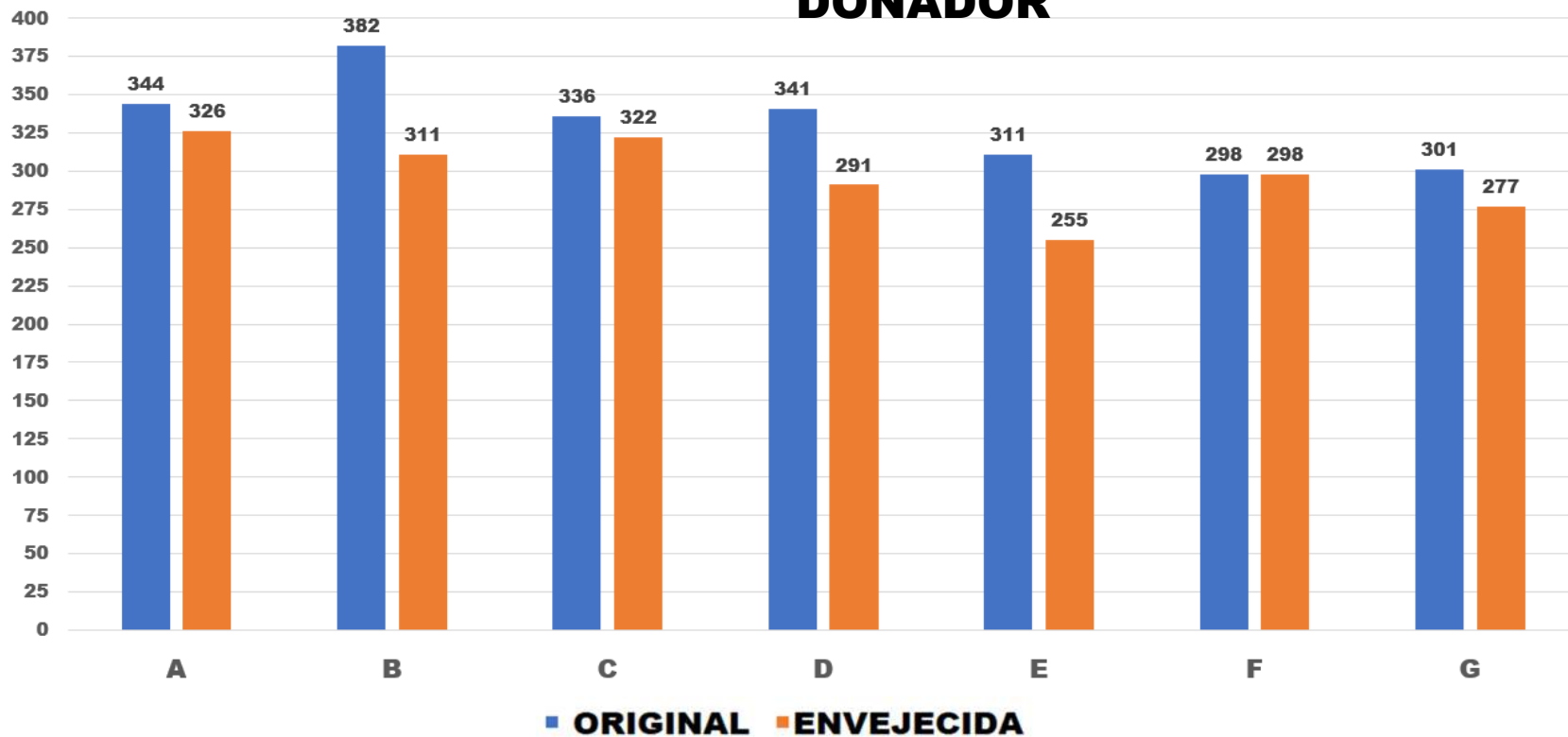
ELONGACIÓN,%

DONADOR



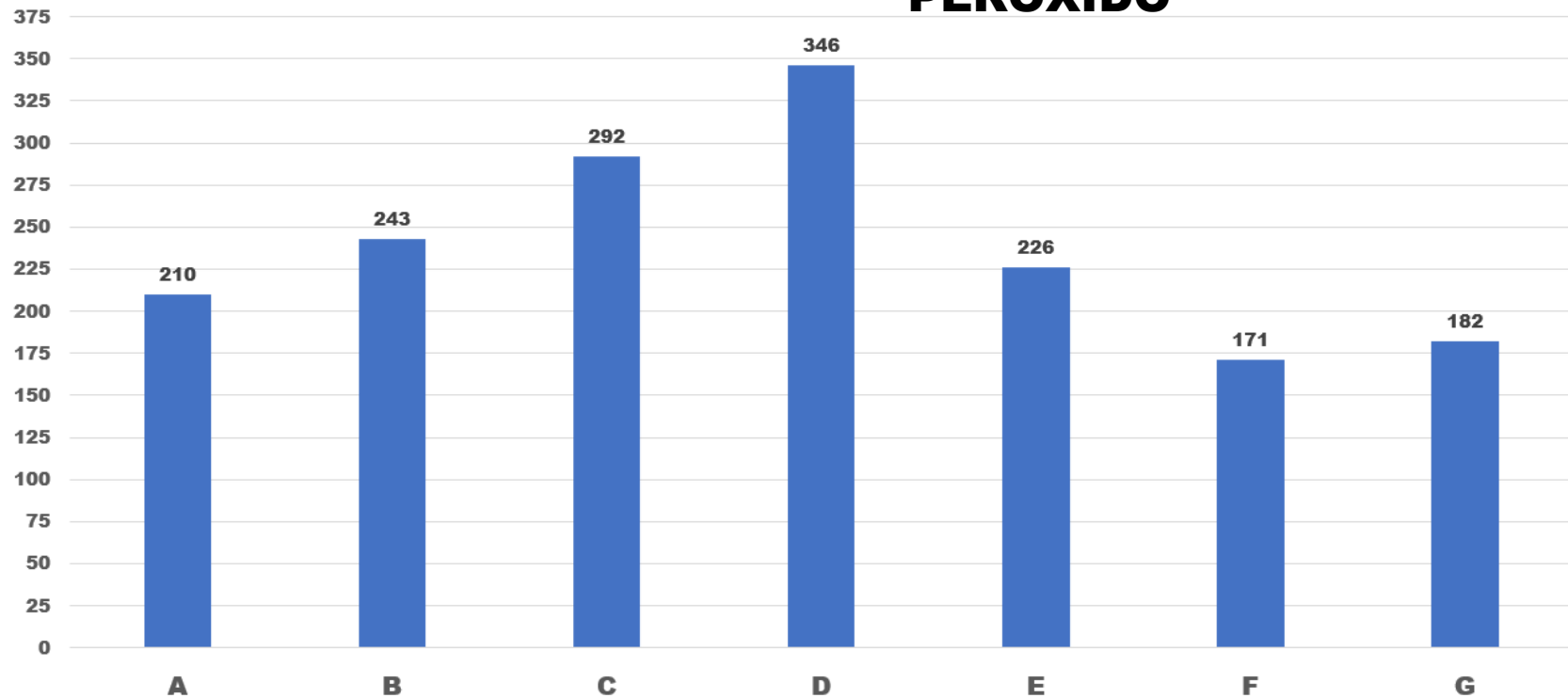
ELONGACIÓN % X ELONGACIÓN % DESPUÉS DE 70h,100°C

DONADOR



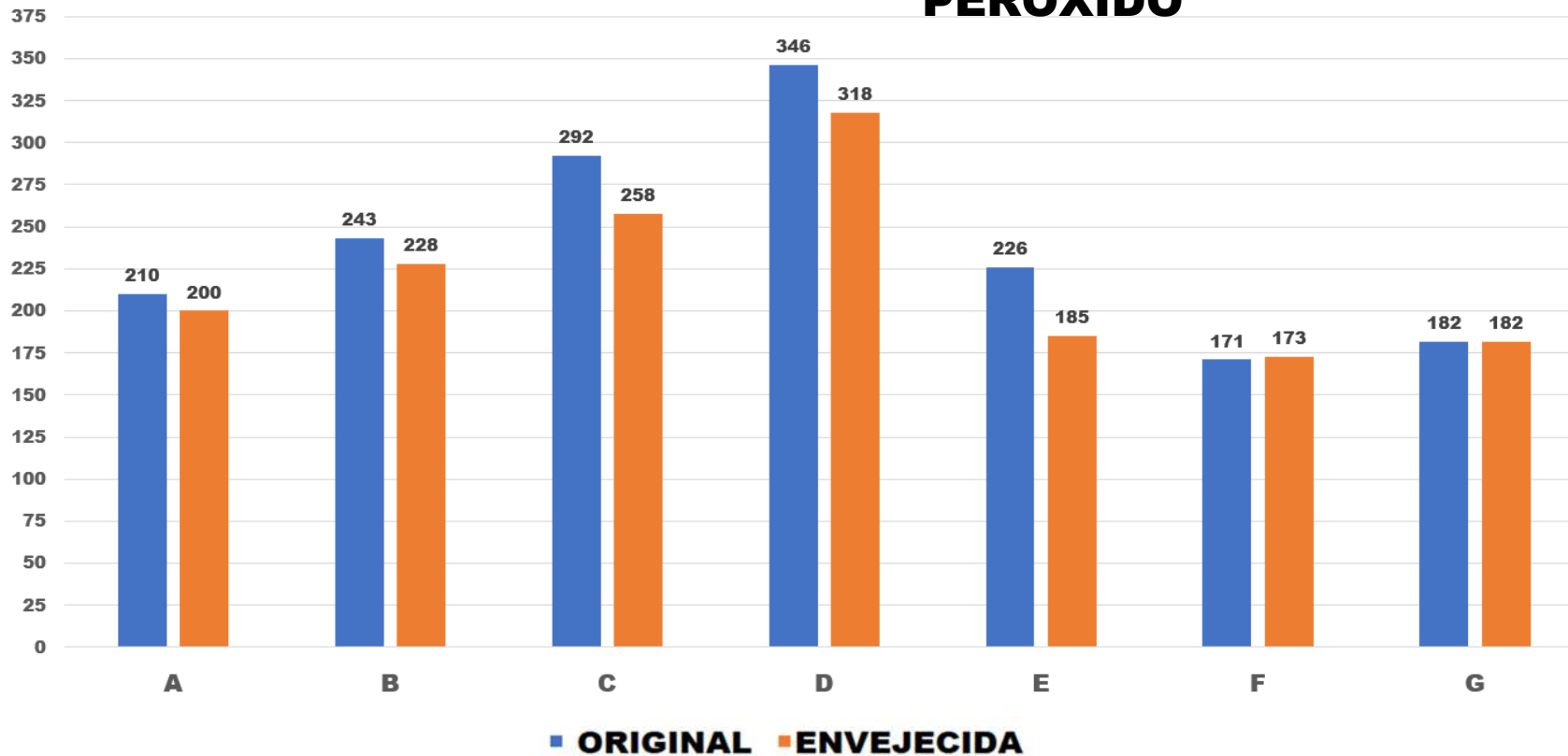
ELONGACIÓN,%

PERÓXIDO



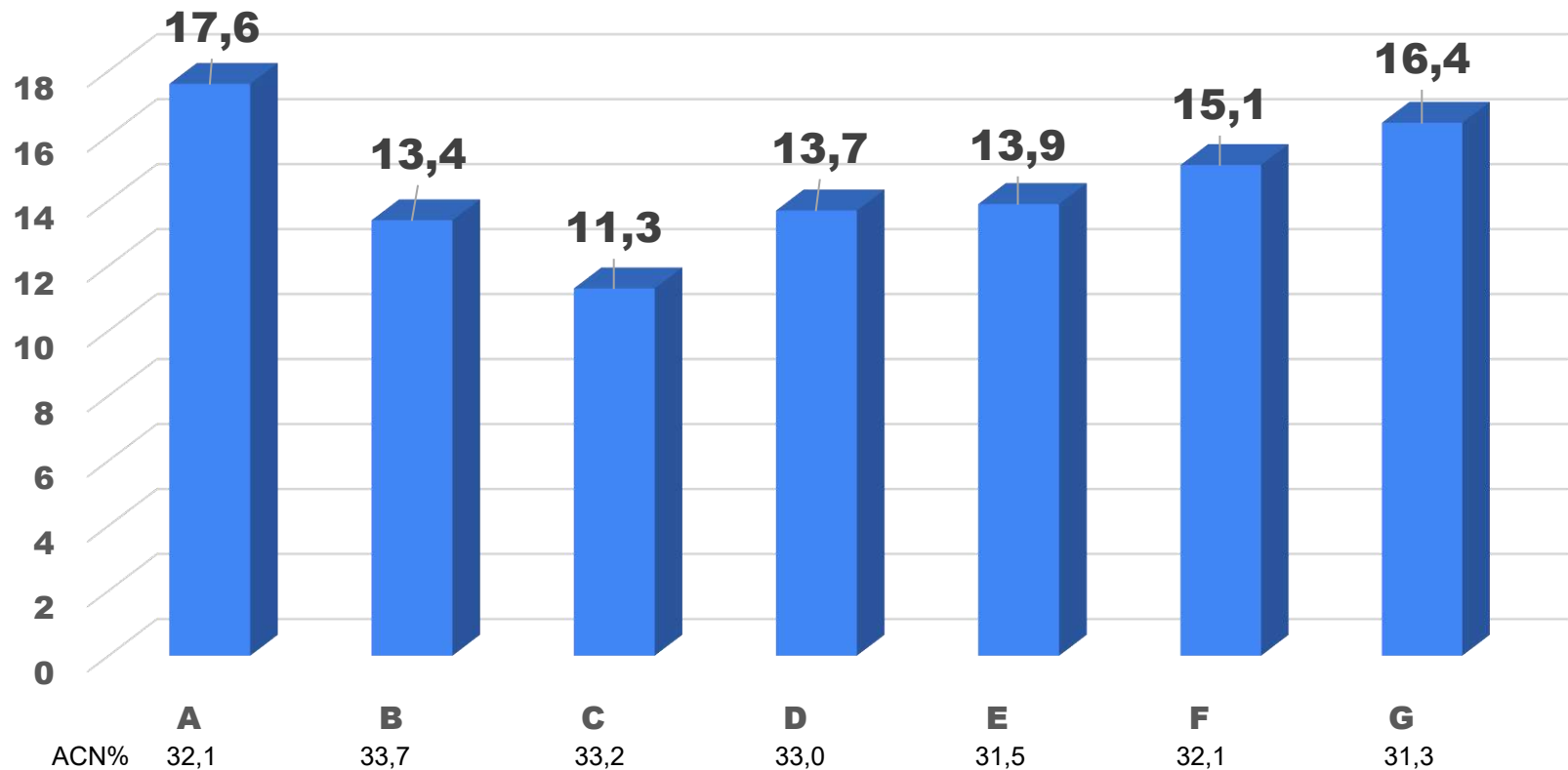
ELONGACIÓN % X ELONGACIÓN % DESPUÉS DE 70h,100°C

PEROXIDO



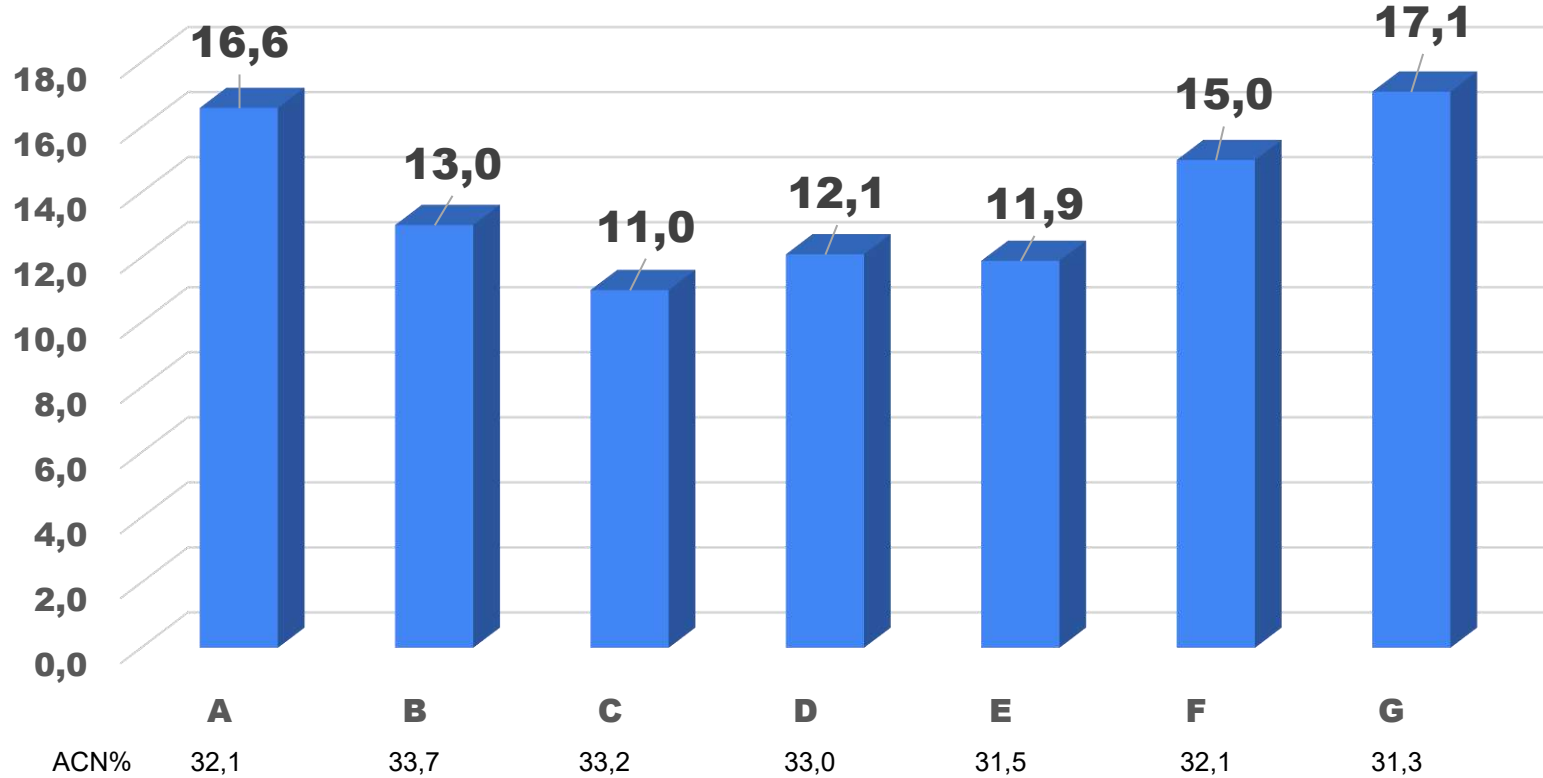
INMERSIÓN AL ACEITE IRM903 – 70h, 100°C

VOLUMEN % - AZUFRE



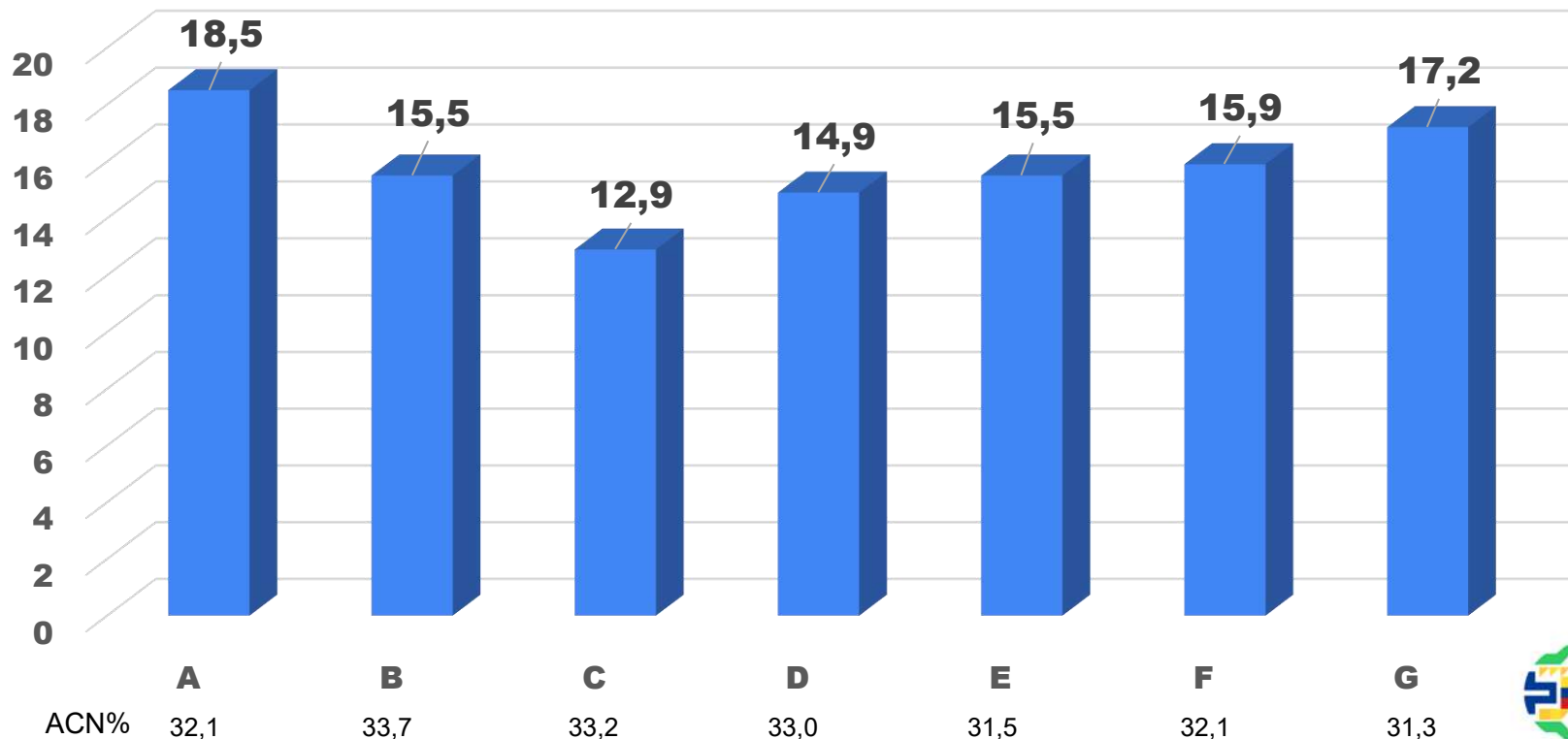
INMERSIÓN AL ACEITE IRM903 – 70h,100°C

VOLUMEN % - DONADOR



INMERSIÓN AL ACEITE IRM903 – 70h, 100°C

VOLUMEN % - PERÓXIDO



EFEITO PAYNE - ASTM D6601

La prueba se realizó en el RPA 2000 con el fin de evaluar el comportamiento reológico frente al barrido siguiendo el siguiente procedimiento:

Vulcanización de la muestra: Frecuencia: 0 Hz; Ángulo: 0°; Temperatura: 160 °C; Tiempo: t90 de la formulación.

1º barrido de deformación: Temperatura: 100 °C; Frecuencia: 1,0 Hz; y Deformación de 0,07, 0,35, 1, 2, 5, 10, 20, 40, 70, 100 %.

2.º barrido de deformación: Temperatura: 100 °C; Frecuencia: 1,0 Hz; y Deformación de 0,07, 0,35, 1, 2, 5, 10, 20, 40, 70, 100 %



LO QUE MIDE EL EFECTO PAYNE

- El ensayo (ASTM D6601) mide la variación del módulo de almacenamiento (G') en función de la amplitud de deformación (barrido de deformación).
- Compatibilidad carga-polímero e influencia de la red de azufre, donador o peróxido sobre la movilidad de la matriz
- La diferencia $\Delta G' = G'(\text{baja deformación}) - G'(\text{alta deformación})$ es el efecto Payne, indicador de la intensidad de las interacciones carga-carga , carga-polímero y sistema de reticulación.



QUAIS FATORES INFLUENCIAM NO EFEITO PAYNE NAS NBR'S?

A) Estructura molecular y reología intrínseca del NBR

➤ Contenido de acrilonitrilo (ACN)

Influye en la polaridad, la viscosidad y la afinidad con el negro de humo. Los NBR con mayor contenido de ACN son más polares y tienen una mayor interacción con el negro, lo que puede reducir el efecto Payne (mejor unión carga-polímero).

➤ Peso molecular medio y distribución molecular (M_w y MWD)

Afectan a la viscosidad Mooney, al comportamiento del flujo y a la capacidad de humedecer y envolver las partículas de negro de humo. Los NBR con una distribución amplia pueden facilitar o dificultar la dispersión, según el equilibrio entre las fracciones más viscosas y menos viscosas.

➤ Ramificaciones o presencia de gel

Aumentan la elasticidad y la viscosidad durante la mezcla, dificultando la ruptura de los aglomerados de negro, lo que tiende a aumentar el efecto Payne.



B)Facilidad o dificultad para dispersar el negro de humo

Aunque la formulación sea idéntica, el comportamiento reológico de cada NBR durante la mezcla (en Banbury o cilindro) influye directamente en:

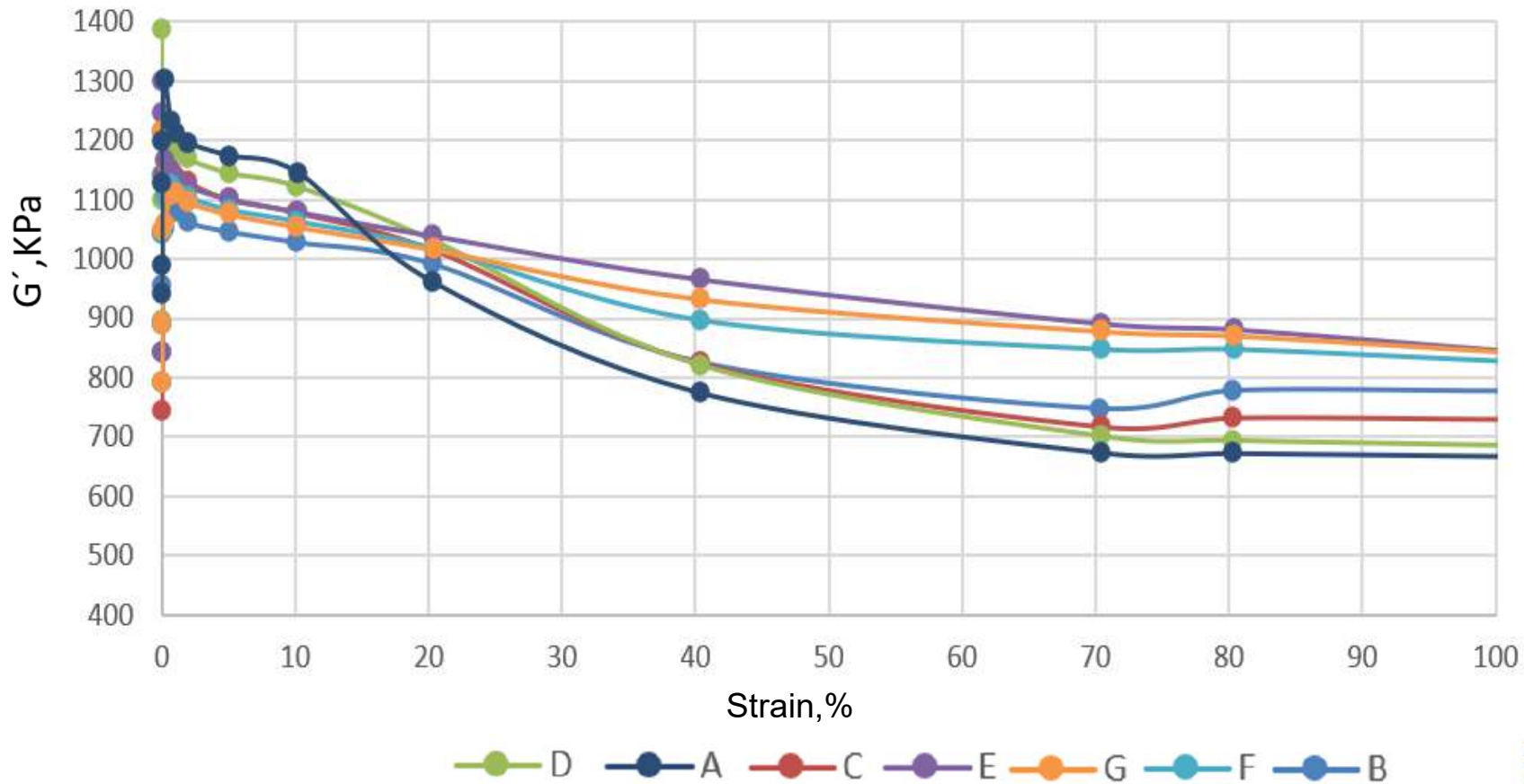
- La eficiencia de la ruptura de los aglomerados de negro,
- La calidad de la dispersión, y el grado de red de contacto entre las partículas después de la vulcanización

Una goma que dispersa el negro más fácilmente presentará un menor efecto Payne, ya que:

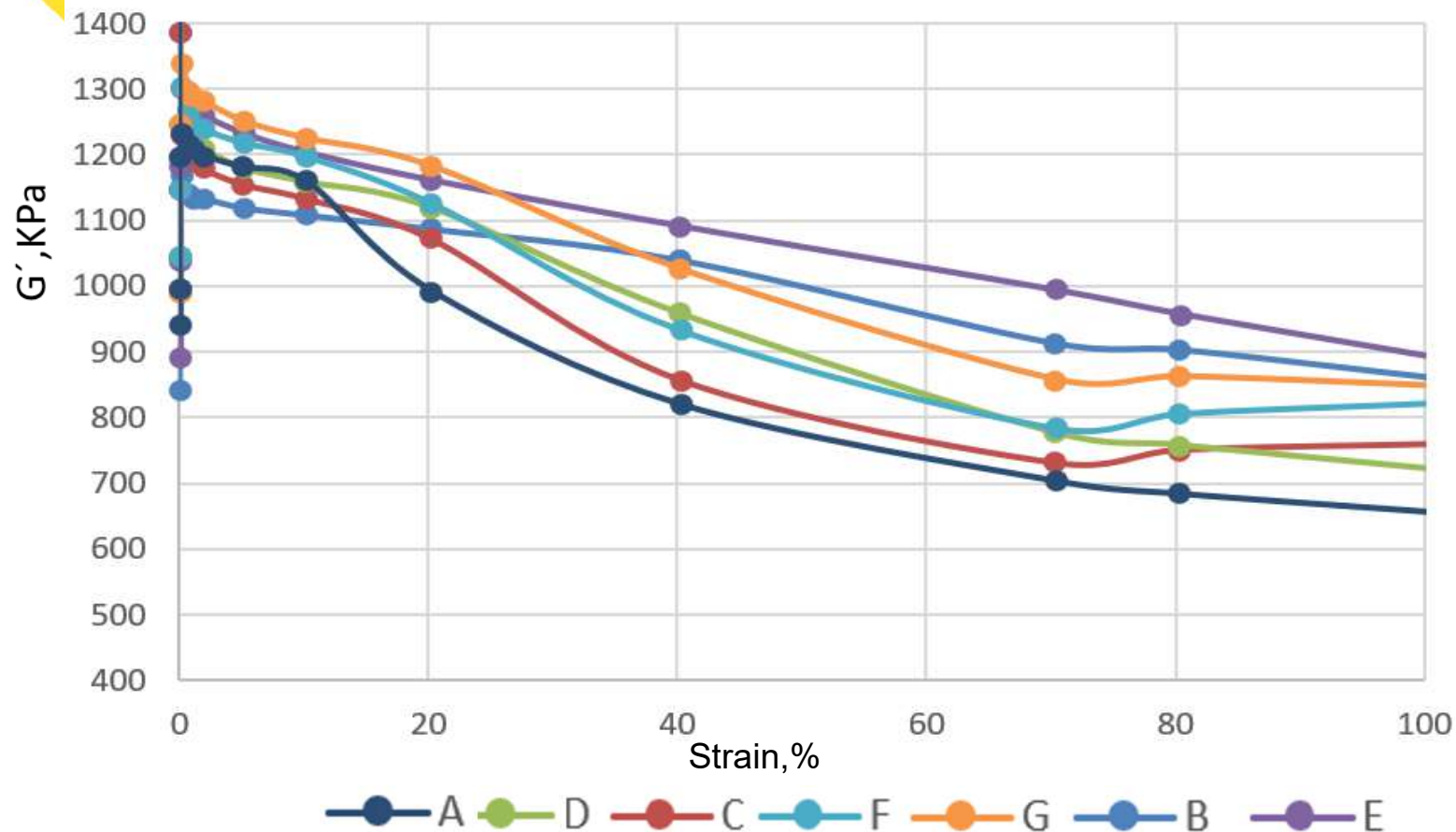
- Hay menos agregados de negro conectados (menor red carga-carga).
- La interacción carga-polímero es más eficaz.



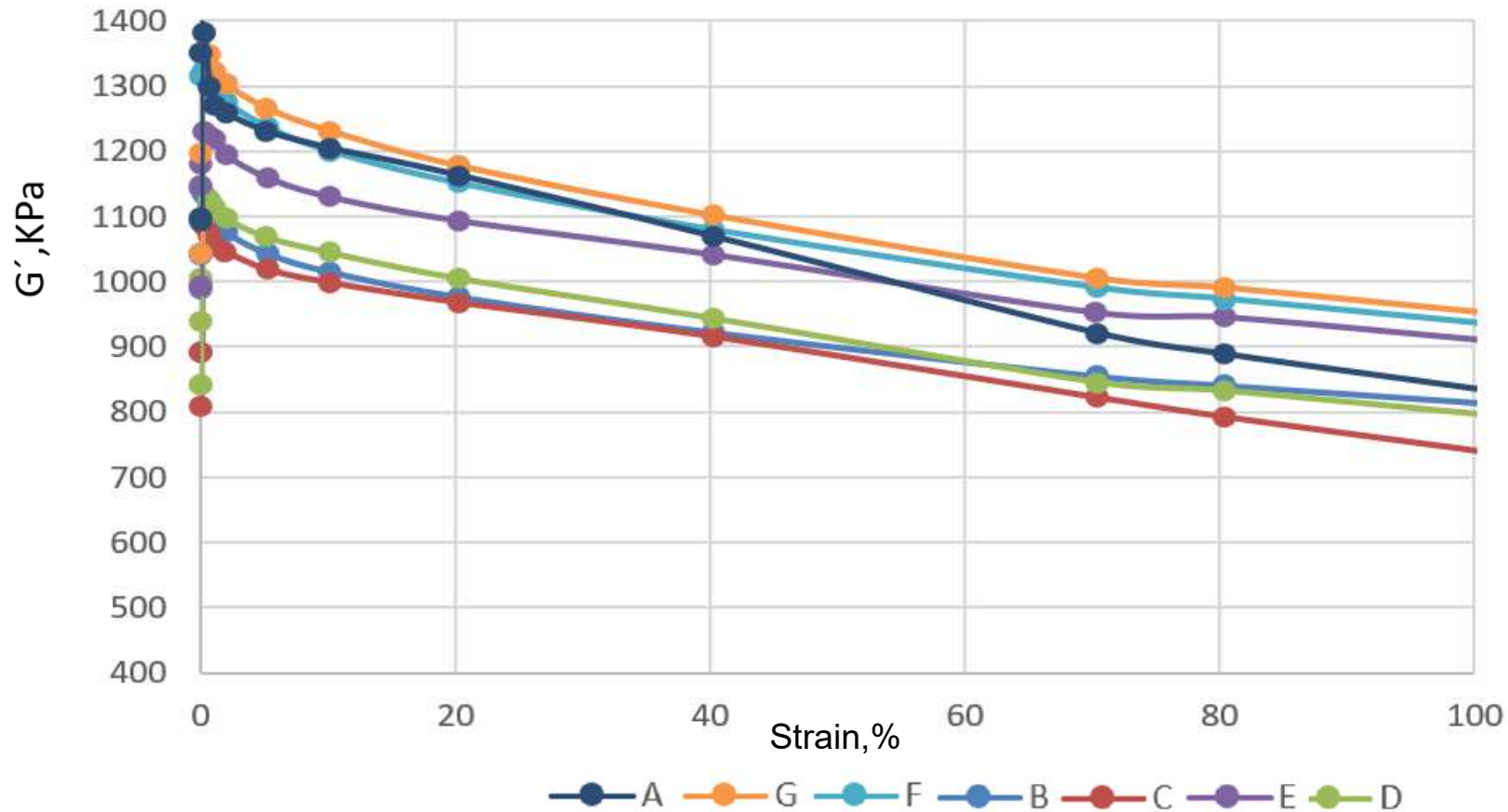
EFEITO PAYNE - ENXOFRE



EFEITO PAYNE - DOADOR



EFEITO PAYNE - PERÓXIDO



Basándose en los resultados obtenidos para esta fórmula y con los tres sistemas de vulcanización, las recomendaciones serían las siguientes:

	INTENSIDAD DEL EFECTO PAYNE	RECOMENDACIÓN
A,D,C	ALTO	FUERTE RED DE CARGA-CARGA, PUEDE COMPROMETER EL EFECTO DINÁMICO. ALTA DISIPACIÓN DE ENERGÍA
B,F	MODERADO	RAZONABLE PARA APLICACIONES DINÁMICAS
E,G	BAJO	BUENA INTERACCIÓN CARGA-POLÍMERO, MENOR HISTERESIS Y MÁS ADECUADO PARA APLICACIONES DINÁMICAS

Obs: Las mezclas realizadas en Banbury y corrigiendo los tiempos en función de las características de cada polímero pueden presentar resultados diferentes a los obtenidos en un molino abierto.



CONCLUSIONES

- Los NBR con el mismo rango de viscosidad Mooney y contenido de acrilonitrilo informado por los fabricantes presentan variaciones en sus propiedades cuando se prueban en una misma formulación
- Puede ser necesario ajustar los tiempos y ciclos de mezcla en mezcladoras cerradas cuando se cambie el tipo de NBR en comparación con el NBR utilizado al inicio del desarrollo
- Para mezclas en mezcladoras abiertas, es más crítico y requiere más habilidad por parte del operador principalmente en la etapa de adición de cargas de refuerzo
- Puede ser necesario ajustar los parámetros del proceso en función del T90, Ts2 y CRI o ajuste en la cantidad de acelerantes .
- Dependiendo de los requisitos de uso de la pieza, el cambio de NBR puede afectar su funcionalidad.

AGRADECIMIENTOS

La comisión organizadora de SLTC por su amable invitación



(especialmente para Mariana Melo por los análisis en RPA)



JORNADAS CAUCHO
BOGOTÁ 2025



JORNADAS CAUCHO
B O G O T Á 2 0 2 5

¿Preguntas?

Gracias / Thank you