

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

**EVALUACIÓN DE FORMULACIONES DE CAUCHO NATURAL
CON CARGAS ORGÁNICAS E INORGÁNICAS**

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al Título
de Ingeniero Químico
Por el Br. Cartaya R., Rafael A.

Caracas, Junio 2004

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN DE FORMULACIONES DE CAUCHO NATURAL CON CARGAS ORGÁNICAS E INORGÁNICAS

TUTORES ACADÉMICOS: Prof. Carmen Albano.
Prof. Miren Ichazo.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al Título
de Ingeniero Químico
Por el Br. Cartaya R., Rafael A.

Caracas, Junio 2004

Caracas, 16 de Junio del 2004

Los abajo firmantes, miembros del Jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química, para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por el Bachiller Rafael Cartaya, titulado:

“Evaluación de formulaciones de caucho natural con cargas orgánicas e inorgánicas”

Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.

Prof. Marianela Hernández
Jurado

Prof. Jeanette González
Jurado

Prof. Carmen Albano
Tutor Académico

Prof. Miren Ichazo
Tutor Académico

Cartaya R. Rafael A.

EVALUACIÓN DE FORMULACIONES DE CAUCHO NATURAL CON CARGAS ORGÁNICAS E INORGÁNICA

**Tutores académicos: Prof. Carmen Albano y Prof. Miren Ichazo. Tesis. Caracas,
U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. Año 2004, p.**

Palabras Claves: Resistencia a la Tracción, Módulo, Elongación máxima, Resistencia al desgarre, Dureza, Deformación remanente, Agente de acoplamiento.

Resumen El presente trabajo se realiza con el fin de evaluar formulaciones de caucho natural (NR) cargado con aserrín, sílice, negro de humo y carbonato de calcio, para lograr determinar que tan bueno es el aserrín como carga para el caucho natural (NR). Para hacer esta evaluación se estudió la influencia del contenido de aserrín y del tamaño de partícula del mismo, en las propiedades reométricas y mecánicas del caucho natural, y se comparó con la influencia que producen las demás cargas. También se estudió el proceso de envejecimiento acelerado en las mezclas cargadas con aserrín y el efecto que produce el agente de acoplamiento Silano, en la mezcla óptima de caucho natural/aserrín. Además se analizó la interacción elastómero-carga de las diferentes formulaciones.

Para obtener los resultados necesarios para hacer el análisis de las propiedades de las mezclas envejecidas y no envejecidas, primero se realizó un proceso de mezclado en dos etapas: la primera se realizó en un mezclador interno y la segunda en un molino de rodillos. Después del mezclado se realizaron las curvas reométricas, y luego se procedió a vulcanizar las bandas de las distintas formulaciones mediante la técnica de moldeado por compresión. Después de la vulcanización se prepararon las probetas de los diferentes ensayos (dureza, deformación remanente, resistencia al desgarre, tracción), para así proceder a determinar las propiedades mecánicas respectivas. Además se estudió la interacción elastómero-carga mediante la ecuación de Lorenz y Parks.

De los resultados obtenidos se encuentra que, en general el aserrín no mejora significativamente las propiedades del caucho natural, así que se puede decir que este es una excelente carga de relleno, y por su bajo costo es ideal para producir artículos de caucho con un costo de producción bajo.

En cuanto a las propiedades mecánicas obtenidas, se encontró que el módulo al 300 %, la resistencia al desgarre y la dureza aumentan con la adición de la carga orgánica. El aserrín de menor tamaño de partícula (50 mesh) imparte una mejor resistencia a la tracción, módulo al 300 %, elongación, dureza y deformación remanente que el aserrín de mayor tamaño de partícula (40 mesh). La mezcla óptima de caucho natural/aserrín fue la de caucho natural cargado con aserrín de 50 mesh con un porcentaje de carga de 30 ppc, y por otra parte se demostró que, el agente de acoplamiento tipo silano afecta el comportamiento reométrico de esta mezcla, pero no afecta sus propiedades mecánicas.

Respecto a las propiedades reométricas, se encontró que el torque máximo, el torque mínimo y el tiempo de curado aumentan con el aumento en la proporción de la carga orgánica.

También se determinó que el proceso de envejecimiento acelerado produjo un aumento en la rigidez del caucho aparentemente debido a un incremento en el grado de entrecruzamiento.

DEDICATORIA

A MI DIOS QUE NUNCA ME ABANDONA

A MIS PADRES

AGRADECIMIENTOS

Doy gracias a Dios, autor de este mundo, por ponerme los obstáculos que he tenido en mi vida; porque estoy seguro de que eso lo ha hecho para enseñarme a ser un luchador, y que un ganador no es aquel que siempre obtiene la victoria en el primer intento, sino aquel que aprende de sus errores, se fortalece y se mantiene en la lucha de la vida.

Doy gracias también a mi Padre, Rafael por enseñarme valores y con sus sabios consejos haberme guiado a través de los caminos de la vida, y a mi Madre, Alejandra por haberme enseñado con su ejemplo a superarme en la vida.

A mis hermanas, Alejandra y Andrea, y a mi abuela “Mamama”, Mercedes por ser parte de mi núcleo familiar que me sirve de apoyo para afrontar la vida. A mi tío Ignacio con quien viví gran parte de mi vida hasta que este se independizó, por ser un gran ejemplo de superación, y por darme mano dura y amistad cuando fue necesario.

A mis otros abuelos, y a mis primos y tíos por parte de mi padre y de mi madre por brindarme siempre un gran afecto, apoyo y comprensión.

A mi **gran amigo**, Simón quien es casi como un hermano para mí, por brindarme una amistad incondicional cuando más lo necesité durante la adolescencia.

A mi **gran amiga**, Marbelis por obsequiarme su amistad brindándome un gran afecto y motivación que me ayudó para culminar esta investigación.

A mis tutoras, las profesoras Carmen Albano y Miren Ichazo por su paciencia, su dedicación y su valiosa ayuda, que también me ayudó realizar esta investigación.

Al personal del Laboratorio E de Materiales de la Universidad Simón Bolívar, en las personas de la profesora Marianella Hernández, el señor Próspero, el técnico Favio y en especial a el Ingeniero Héctor Rojas por brindarme un gran apoyo y transmitirme valiosos conocimientos que me fueron necesarios para aprender mas sobre tecnología del caucho.

A mis amigos de los primeros semestres de la carrera, Veroes, Gabriel, Juan Miguel y Hugo por enseñarme que la verdadera amistad es una realidad.

A todas aquellas personas que hicieron posible el desarrollo de este trabajo especial de grado: Mil Gracias.

NOMENCLATURA

NR: Caucho natural.

NR0000: Mezcla de caucho natural sin carga.

NR5030: Mezcla de caucho natural cargado con aserrín de un tamaño de partícula de 50 mesh a una proporción de 30 ppc.

NR5015: Mezcla de caucho natural cargado con aserrín de un tamaño de partícula de 50 mesh a una proporción de 15 ppc.

NR4030: Mezcla de caucho natural cargado con aserrín de un tamaño de partícula de 40 mesh a una proporción de 30 ppc.

NR4015: Mezcla de caucho natural cargado con aserrín de un tamaño de partícula de 40 mesh a una proporción de 15 ppc.

NRNH: Mezcla de caucho natural cargado con negro de humo.

NRSílice: Mezcla de caucho natural cargado con sílice.

NRCarbonato: Mezcla de caucho natural cargado con carbonato de calcio.

ÍNDICE GENERAL

1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. OBJETIVOS.....	2
3. MARCO TEÓRICO.....	3
3.1 GENERALIDADES DEL CAUCHO NATURAL.....	3
3.1.1 Propiedades.....	4
3.1.2 Clasificación del caucho natural.....	5
3.2. VULCANIZACIÓN.....	6
3.2.1 Técnicas de vulcanización.....	10
3.2.1.1 Moldeo por compresión.....	10
3.3 CARGAS.....	11
3.3.1 Tipos de carga.....	11
3.3.1.1 Cargas inorgánicas.....	11
3.3.1.1.1 Efecto sobre los compuestos.....	11
3.3.1.1.2 Cargas inorgánicas mas usadas.....	11
3.3.1.2 Cargas orgánicas.....	15
3.4 PRUEBAS Y ENSAYOS.....	15
4. ANTECEDENTES.....	22
5. METODOLOGÍA.....	26
5.1 MATERIALES.....	26
5.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	27
5.2.1 Influencia del aserrín en el caucho natural.....	27
5.2.1.1 Preparación del aserrín y proceso de mezclado.....	27
5.2.1.2 Obtención de las curvas reométricas y proceso de vulcanización.....	28
5.2.1.3 Ensayos mecánicos.....	29
5.2.1.4 Proceso de envejecimiento.....	29
5.2.2 Influencia de las cargas inorgánicas y del agente de acoplamiento.....	30
5.2.2.1 Tratamiento del aserrín de 50 mesh con Silano (A-172).....	31
5.2.3 Interacción elastómero-carga.....	31
6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	33
6.1 EFECTO DE LA ADICIÓN DE LAS CARGAS EN LAS PROPIEDADES REOMÉTRICAS DE LAS MEZCLAS.....	33
6.2 EFECTO DE LA ADICIÓN DE LAS CARGAS EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS MEZCLAS.....	41
6.3 EFECTO DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS MEZCLAS CON ASERRÍN.....	48
6.4 EFECTO DEL AGENTE DE ACOPLAMIENTO EN LAS PROPIEDADES REOMÉTRICAS DE LA MEZCLA ÓPTIMA NO ENVEJECIDA.....	51
6.5 EFECTO DEL AGENTE DE ACOPLAMIENTO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA MEZCLA ÓPTIMA NO ENVEJECIDA.....	51
6.6 INTERACCIÓN ELASTÓMERO-CARGA.....	52
7. CONCLUSIONES.....	54
8. RECOMENDACIONES.....	55
9. BIBLIOGRAFÍA.....	56
10. APÉNDICE A.....	58
11. APÉNDICE B.....	63
12. APÉNDICE C.....	64

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla N° 1. Propiedades físicas promedio del caucho natural ⁽¹⁾	4
Tabla N° 2. Aceleradores más usados en la vulcanización de cauchos ⁽²⁾	9
Tabla N° 3. Clasificaciones principales del negro de humo ⁽²⁾	13
Tabla N° 4. Especificaciones del SMR 20 ⁽²¹⁾	26
Tabla N° 5. Formulaciones 1, 2, 3, 4 y 5	27
Tabla N° 6. Formulaciones de cargas inorgánicas.	30
Tabla N° 7. Tamaño de los agregados secundarios que presenta el negro de humo utilizado.....	33
Tabla N° 8. Rango del tamaño de partícula de la Sílice utilizada.....	34
Tabla N° 9. Rango del tamaño de partícula del CaCO ₃ utilizado.....	34
Tabla N° 10. Resultados reométricos.....	36
Tabla N° 11. Módulo al 300 % de las probetas no envejecidas.....	41
Tabla N° 12. Resistencia a la tracción de las probetas no envejecidas.	42
Tabla N° 13. Elongación máxima de las probetas no envejecidas.	44
Tabla N° 14. Resistencia al desgarre de las probetas no envejecidas.....	45
Tabla N° 15. Dureza de las probetas no envejecidas.....	46
Tabla N° 16. Deformación remanente de las probetas no envejecidas.....	48
Tabla N° 17. Variaciones de las propiedades mecánicas debido al envejecimiento acelerado.	48
Tabla N° 18. Efecto del agente de acoplamiento en las propiedades mecánicas de la mezcla óptima.	52
Tabla N° 19. Valores de la relación Qc/Qs de la ecuación de Lorenz y Parks.	52
Tabla N° 20. Módulo al 300 % y resistencia a la tracción producidas por el envejecimiento acelerado.	63
Tabla N° 21. Elongación máxima y resistencia al desgarre producidas por el envejecimiento acelerado.	63
Tabla N° 22. Dureza producida por el envejecimiento acelerado.....	63
Tabla N° 23. Ciclo de mezclado de la banda A de la mezcla NR0000.	64
Tabla N° 24. Ciclo de mezclado de la banda B de la mezcla NR0000.	65
Tabla N° 25. Ciclo de mezclado de la banda B de la mezcla NR5030.	66
Tabla N° 26. Ciclo de mezclado de la banda B de la mezcla NR0000.	68
Tabla N° 27. Ciclo de mezclado de la banda A de la mezcla NR5015.	69
Tabla N° 28. Ciclo de mezclado de la banda B de la mezcla NR5015.	71
Tabla N° 29. Ciclo de mezclado de la banda A de la mezcla NR4030.	72
Tabla N° 30. Ciclo de mezclado de la banda B de la mezcla NR4030.	73
Tabla N° 31. Ciclo de mezclado de la banda A de la mezcla NR4015.	74
Tabla N° 32. Ciclo de mezclado de la banda B de la mezcla NR4015.	76
Tabla N° 33. Ciclo de mezclado de la mezcla NRNH.....	78
Tabla N° 34. Ciclo de mezclado de la mezcla NRCarbonato.	79
Tabla N° 35. Ciclo de mezclado de la mezcla NRSílice.....	81
Tabla N° 36. Ciclo de mezclado de la mezcla NR5030c.	83
Tabla N° 37. Ciclo de mezclado en el Molino de rodillos.	84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura N° 1. Estructura molecular del polímero y del monómero del isopreno.	3
Figura N° 2. Curva de curado.	16
Figura N° 3. Comparación de las curvas reométricas de las mezclas con aserrín de 50 mesh.	36
Figura N° 4. Comparación de las curvas reométricas de las mezclas con aserrín de 40 mesh.	37
Figura N° 5. Comparación de las curvas reométricas de las mezclas con aserrín de 30 ppc.	38
Figura N° 6. Comparación de las curvas reométricas de las mezclas con aserrín de 15 ppc.	39
Figura N° 7. Comparación de las curvas reométricas de las mezclas cargadas con cargas inorgánicas y de la mezcla de caucho natural sin carga.	40
Figura N° 8. Curva reométrica de la mezcla NR0000.	58
Figura N° 9. Curva reométrica de la mezcla NR4015.	58
Figura N° 10. Curva reométrica de la mezcla NR4030.	59
Figura N° 11. Curva reométrica de la mezcla NR5015.	59
Figura N° 12. Curva reométrica de la mezcla NR5030.	60
Figura N° 13. Curva reométrica de la mezcla NRSílice.	60
Figura N° 14. Curva reométrica de la mezcla NRCarbonato.	61
Figura N° 15. Curva reométrica de la mezcla NRNH.	61
Figura N° 16. Curva reométrica de la mezcla NR5030c.	62

1. INTRODUCCIÓN

El caucho natural fue utilizado durante mucho tiempo para casi todos los usos de los elastómeros, y en la actualidad es todavía uno de los polímeros que más se usa en muchas áreas, y ha recuperado terreno en algunas aplicaciones manteniendo así un rol principal, ya que es uno de los cauchos de mayor producción a nivel mundial.

La razón por la cual el caucho natural es muy usado es porque posee excelentes propiedades como: alta elasticidad, alta resistencia mecánica, alta tenacidad, alta resiliencia y baja histéresis.

En las dos últimas décadas las necesidades por encontrar materiales poliméricos con nuevas aplicaciones, mayor grado de utilidad y especificación, con mínimos costos de desarrollo y tecnologías de procesamiento más productivas, han impulsado el mezclado físico de polímeros hasta convertirlo, en la actualidad, en uno de los principales sectores de la investigación académica e industrial sobre este tipo de materiales. En especial, el desarrollo de compuestos reforzados con cargas orgánicas e inorgánicas se ha convertido en objeto de estudio por parte de muchos investigadores. Así mismo, la posibilidad de elaborar artículos de buena calidad utilizando tanto polímeros y/o elastómeros reciclados como cargas orgánicas de desecho representa una ventaja desde el punto de vista tanto económico como ambiental.

El objetivo principal del presente trabajo es la evaluación de formulaciones de caucho natural (NR) cargado con aserrín, sílice, negro de humo y carbonato de calcio. Para hacer esta evaluación se estudiará la influencia del contenido de aserrín y del tamaño del mismo, en las propiedades reométricas y mecánicas del caucho natural, y se comparará con la influencia que producen las demás cargas.

2. OBJETIVOS

Objetivo general:

- 1) Caracterización de formulaciones de caucho natural (NR) con cargas orgánicas e inorgánicas.

Objetivos específicos:

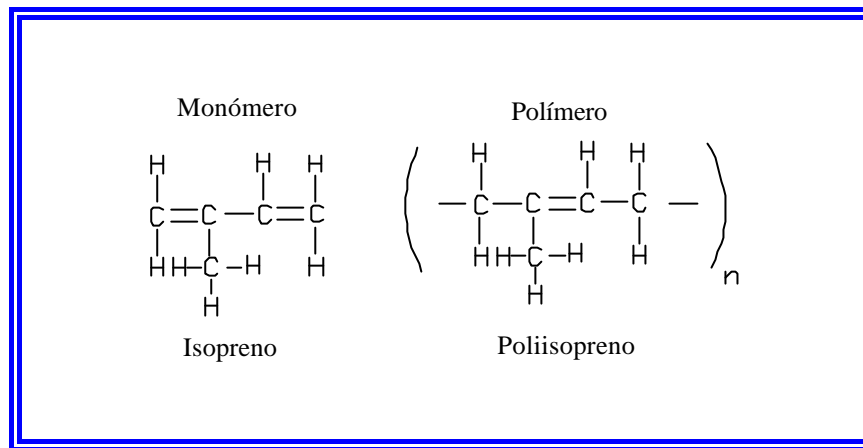
- 1) Estudio de la influencia del contenido de aserrín y del tamaño de partícula del mismo, en las propiedades reométricas y mecánicas del caucho natural.
- 2) Estudio de la influencia del tipo de carga (aserrín, sílice, negro de humo y carbonato de calcio), a una composición fija, en las propiedades reométricas y mecánicas del caucho natural.
- 3) Estudio de la influencia del proceso de envejecimiento sobre las propiedades reométricas y mecánicas de las diferentes mezclas NR/aserrín.
- 4) Análisis de la influencia de agentes de acoplamiento sobre las propiedades reométricas y mecánicas de la mezcla óptima NR/aserrín.
- 5) Análisis de la interacción elastómero-carga.

3. MARCO TEÓRICO

3.1 GENERALIDADES DEL CAUCHO NATURAL

El caucho natural es un polímero elástico. Este tipo de polímero se puede definir como un material macromolecular que luego de ser deformado por un esfuerzo considerable regresa rápidamente a su forma y dimensión inicial, luego de cesar dicho esfuerzo. El caucho natural desde el punto de vista químico corresponde a la molécula de poliisopreno (nC_5H_8) y el monómero que lo conforma es el isopreno (C_5H_8). En la figura N° 1 se presentan las estructuras moleculares del polímero y del monómero ⁽¹⁾.

Figura N° 1. Estructura molecular del polímero y del monómero del isopreno.



Este elastómero tiene excelentes propiedades de resiliencia y baja histéresis lo cual lo hace útil donde es importante la baja absorción de energía. Este puede ser extraído de mas de 200 diferentes especies de plantas, pero la extracción mas rentable es la que se obtiene del árbol *Hevea brasiliensis* ⁽¹⁾. El caucho natural se extrae del *Hevea brasiliensis* como látex natural, el cual es una dispersión coloidal de partículas de polímero en agua, o sea, un coloide de un sólido en agua, en donde las partículas de la fase dispersa son macromoléculas. El látex de caucho natural se utiliza directamente en algunos procesos, como el de inmersión, el cual se usa mayormente y consiste en sumergir un molde con determinada forma en el látex, para que así se precipite una capa de polímero sólido sobre éste; un ejemplo es la producción de guantes de caucho ⁽²⁾.

3.1.1 Propiedades

El caucho natural es soluble en hidrocarburos alifáticos y en otros solventes que contengan un parámetro de solubilidad similar al de este elastómero, y tiene una temperatura de transición vítrea “Tg” de -73°C . Debido a su estructura regular, el caucho natural es capaz de cristalizar. Así, la temperatura de fusión cristalina “Tm” es de 25°C , y la velocidad de cristalización alcanza su máximo a -25°C . Además, la cristalización en el caucho natural puede ser inducida por deformación (extensión). Esto permite que el caucho natural exhiba gran resistencia en pruebas de tensión-elongación.

El caucho natural reaccionará con las sustancias químicas que son reactivas hacia los dobles enlaces carbono-carbono. Además, la presencia del grupo metilo en el poliisopreno aumenta la actividad del doble enlace (al compararla con el polibutadieno), lo cual provoca que el caucho natural generalmente sea más reactivo que otros cauchos, como el SBR y el polibutadieno, hacia una gran variedad de sustancias químicas, incluyendo las que forman los sistemas de vulcanización.

Se debe notar que también pueden ocurrir importantes reacciones químicas en los átomos de carbono adyacentes a los dobles enlaces, ya que en éstos, los átomos de hidrógeno son más fáciles de separar que en los átomos de carbono que se encuentran unidos por los dobles enlaces⁽³⁾.

Las propiedades físicas del caucho natural pueden variar ligeramente debido al grado de cristalinidad y a la composición de los constituyentes del látex. Cuando el caucho natural es mantenido a temperaturas por debajo de 10°C , la cristalización ocurre provocando un cambio de gravedad específica de 0,92 a 0,95⁽¹⁾. En la tabla N° 1, la cual se presenta a continuación, se pueden ver las propiedades físicas promedio del caucho natural.

Tabla N° 1. Propiedades físicas promedio del caucho natural⁽¹⁾.

Gravedad específica	0,92
Coefficiente de expansión cúbica	$0,00062/^{\circ}\text{C}$
Densidad de energía adhesiva	63,7 cal/c.c.
Calor de combustión	10700 cal/g
Conductividad termal	$0,00032 \text{ cal/sec/cm}^2/^{\circ}\text{C}$
Factor de poder (1000 ciclos)	0,15-0,2
Resistividad de volumen	10^{15} ohms/c.c.
Potencia dieléctrica	1000 volts/mil

3.1.2 Clasificación del caucho natural

A continuación se presentan los dos tipos de clasificación del caucho natural⁽³⁾ :

a) Clasificación visual del caucho natural:

1) Hoja ahumada (Ribbed Smoked Sheet, RSS):

El látex que se obtiene del árbol se diluye en agua hasta obtener una composición que esté entre 12 y 15 % de contenido de látex; después la solución se vacía en tanques de aluminio de aproximadamente 100 litros de capacidad; luego se agrega ácido acético o fórmico diluido para coagular el látex. Al mismo tiempo se insertan verticalmente unas particiones o separaciones de aluminio en los tanques de coagulación, de esta manera se producen hojas o láminas de coágulo. Posteriormente, estas hojas se hacen pasar a través de una serie de cuatro a seis molinos de rodillos, con agua suficiente para lavado, y ajustados para disminuir de manera progresiva el espesor en las hojas de caucho. El último par de rodillos imprime en las hojas un patrón de ranuras en forma de costillas. Finalmente estas hojas se secan “ahumándolas” a una temperatura que se encuentre entre 45 y 60°C durante cuatro días, en unos túneles o naves hechas para este propósito.

2) Crepé pálido:

Para esta preparación se agrega primero bisulfito de sodio al látex con el fin de prevenir el oscurecimiento del caucho debido a las enzimas presentes, en especial polifenol oxidasa. Luego el caucho se coagula con ácido acético diluido, en tanques similares a los utilizados para producir hoja ahumada, pero con particiones más espaciadas de modo que se obtengan láminas de coágulo con mayor espesor. Estas últimas se pasan luego a través de una serie de tres molinos con rodillos ranurados, provistos con agua suficiente para lavado. Por último este producto se seca con aire para producir el crepé pálido.

3) Crepé blanco:

Para producir el crepé blanco, primero se remueve el B-caroteno por coagulación fraccionada (coagulación en dos pasos) del látex, o en su lugar se agrega 0,05% de blanqueador xilyl mercaptano al látex. Después se agrega también bisulfito de sodio al látex, y se sigue con el proceso como cuando se produjo el crepé pálido.

4) Crepé café y otros crepés:

Estos son crepés de calidad inferior que se derivan de materiales coagulados prematuramente (por ejemplo, materiales coagulados en recipientes de almacenaje de látex o en las tinas de recolección de látex), de material sucio recuperado del suelo o de material que no pasa los estándares de calidad para hoja ahumada o para crepé blanco o pálido.

b) Clasificación técnica del caucho natural:

El producto natural evaluado meramente por una inspección visual es un material con características de vulcanización muy variables. A este respecto, se encontró que, cuando se vulcaniza con azufre, la velocidad de vulcanización dependía grandemente del pH (es decir del grado de acidez) al que ocurría la coagulación. Por esto surgió la necesidad de controlar esta variable, y así surgió el SMR (caucho estándar de Malasia, Standard Malaysian Rubber) el cual tiene propiedades específicas constantes en lo que se refiere a características de vulcanización. Los SMR se pueden producir usando dos procesos los cuales se presentan a continuación:

1) Proceso mecano-químico:

En este proceso se utiliza 0,5 ppc de aceite de ricino, y el caucho coagulado es desmenuzado al hacerlo pasar por un molino de rodillos. El aceite de ricino parece no ocasionar efecto adverso significativo en las propiedades del caucho; sin embargo, puede disminuirse la cantidad de aceite de ricino si se agrega estearato de Zinc. Luego el material desmenuzado se seca durante tres horas a 105°C en túneles o naves con aire caliente; el producto ya seco se enfría y se comprime en pacas de 33 Kg de aproximadamente 70×35×17,5cm. Por último, las pacas se envuelven en películas de polietileno.

2) Proceso Mecánico:

En este proceso el caucho coagulado, pero todavía mojado, se granula mecánicamente utilizando cortadores rotatorios o molinos de martillo, entre otros. Luego el material desmenuzado es tratado de la misma manera que en el proceso anterior.

3.2. VULCANIZACIÓN

Los primeros usos del caucho natural, recuperado en crudo del látex o aplicado directamente, como en la impermeabilización contra agua, revelaron algunas limitaciones, como el hecho de que se volvían tiesos y frágiles a bajas temperaturas, y blandos y pegajosos cuando estaban calientes. La invención de la *vulcanización* convirtió al caucho natural en un producto elástico fuerte venciendo estos problemas rápidamente, y permitió muchos nuevos usos ⁽²⁾. El caucho natural cuando se vulcaniza se hace insoluble a algunos solventes, y resistente al deterioro normalmente causado por el calor, la luz y el proceso de envejecimiento ⁽¹⁾.

Para que la vulcanización de cualquier formulación de caucho natural se lleve a cabo adecuadamente, ésta debe tener siempre los siguientes componentes: óxido de Zinc, ácido esteárico, y agentes de vulcanización que generalmente son azufre y acelerantes. Las funciones que desempeñan cada uno de los componentes mencionados anteriormente durante la vulcanización son las siguientes ⁽²⁾:

- La función del azufre indispensable para que se realice la vulcanización es la de formar los enlaces entre las cadenas poliméricas.

- La función del acelerador es formar un complejo con el azufre y el óxido de zinc, y sus efectos son los siguientes:

1. Reducción en la cantidad de azufre, lo que significa que se usa con mayor rendimiento. Sin el acelerador se forman puentes con varios átomos de azufre entre las cadenas poliméricas. Con dicho compuesto, esos puentes de azufre son más cortos, lo que produce mejores propiedades y mejor resistencia a la temperatura.

2. Se disminuye el tiempo de curado.

3. Aumenta la vida limitada en almacenamiento del compuesto antes del curado.

- El óxido de zinc es un activador, el cual forma un intermediario con el azufre y el acelerante, lo cual acelera la reacción.

- La función del ácido esteárico es también de activador de la reacción.

Además de estos componentes, a la mezcla también se le puede agregar agentes de acoplamiento, los cuales mejoran las propiedades de tensión, como por ejemplo el silano. Los agentes de acoplamiento pueden formar bandas de acoplamiento tanto con la carga como con el elastómero ⁽⁴⁾, lo cual afecta las propiedades mecánicas y reométricas del compuesto de caucho.

Durante la vulcanización, el azufre se combina con el caucho de diferentes maneras. Por lo tanto, al formar entrecruzamientos, el azufre puede presentarse en forma de enlaces monosulfuro, disulfuro o polisulfuro, aunque también puede estar presente como sulfuros pendientes o como monosulfuros o disulfuros cíclicos, que no contribuyen en nada en la formación de la "red" vulcanizada. La relación (enlaces mono y di-sulfuro)/(enlaces polisulfuro) tiene un efecto importante sobre las propiedades del vulcanizado. Entre mayor sean los enlaces mono y di-sulfuro en relación con los enlaces polisulfuro, mayores serán la resistencia a la reversión durante la vulcanización y la resistencia del vulcanizado al envejecimiento. Al mismo tiempo, estos vulcanizados tienen generalmente menor resistencia a la tracción, menor resistencia a la fatiga y menor resiliencia ⁽³⁾.

Un avance importante en la técnica de vulcanización con azufre fue la creación de la *vulcanización eficiente*. Estas formulaciones tienen bajo contenido de azufre, o inclusive carecen de todo el azufre elemental, y se basan en aceleradores donadores de azufre como tiuramas y tiocarbamatos que proveen el azufre por medio de complejos intermedios ⁽²⁾. Este sistema tiene una proporción mayor de enlaces de mono y disulfuros, en comparación con el sistema convencional el cual emplea una mayor cantidad de azufre y tiende a producir mayor concentración de enlaces polisulfuro al igual que, el sistema que no emplea ningún tipo de acelerante ⁽³⁾.

A parte de la vulcanización sin acelerante, la vulcanización convencional y la vulcanización eficiente; existe otro tipo en la cual el entrecruzamiento no se produce debido a la acción del azufre y/o de aceleradores, sino debido a la acción de peróxidos orgánicos.

Sin embargo, las formas más adecuadas de vulcanizar el caucho natural son la vulcanización convencional y la vulcanización eficiente, ya que, la vulcanización con peróxidos orgánicos es descontrolada, y la vulcanización en la cual se emplea únicamente azufre es ineficiente debido a que se producen muchos enlaces polisulfuros, los cuales no contribuyen a mejorar las propiedades del vulcanizado.

Uno de los principales avances en el mejoramiento de la vulcanización fue el desarrollo de una variedad enorme de nuevos aceleradores, que se usan en combinaciones que actúan sinérgicamente. Los más importantes de los nuevos aceleradores son los ultraaceleradores, que se usan junto con otro acelerador como el mercaptobenzotiazol para curar más rápido y mejor. Otra clase importante de aceleradores está comprendida por aquellos que tienen acción retardada, los cuales no son efectivos sino hasta que se alcanza una temperatura de barrera, después de la cual son rápidos y eficientes, y además permiten un tratamiento seguro antes de la vulcanización, y después un curado rápido ⁽²⁾. En la tabla N° 2 se presentan algunos de los aceleradores más usados en la vulcanización de cauchos.

Los aceleradores varían enormemente en sus efectos, pero en un caso típico se requiere aproximadamente de 20 minutos a una temperatura que oscila los 140°C para la vulcanización de un compuesto de caucho. Es común, además, que por cada 10°C de incremento en la temperatura, se requiere de la mitad del tiempo para su vulcanización: por ejemplo, si a 140°C se requiere de 20 minutos a 150°C se requerirá de 10 minutos, y a 160°C se requerirá de 5 minutos, etcétera ⁽³⁾.

El proceso de vulcanización ocurre en tres etapas: 1) Un período de inducción, 2) una etapa de curado o entrecruzamiento, y 3) una etapa de reversión o sobrecurado.

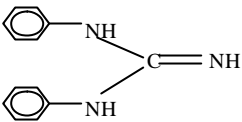
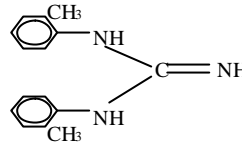
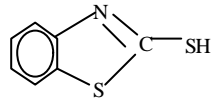
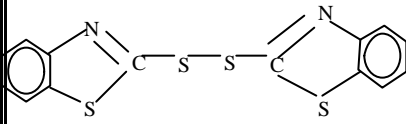
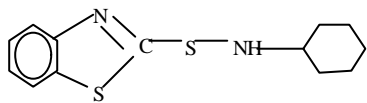
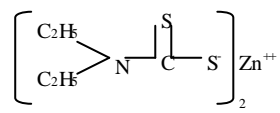
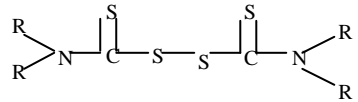
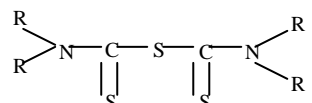
El período de inducción representa el tiempo a la temperatura de vulcanización durante el cual el entrecruzamiento no moderado ocurre. Es de importancia práctica ya que su duración determina la seguridad del compuesto contra el “scorching” durante las varias etapas de procesamiento. Después de que transcurre el período de inducción, comienza la etapa de entrecruzamiento, la cual se lleva a cabo a una velocidad que depende de la temperatura y de la composición del compuesto de caucho. Cuando el entrecruzamiento se lleva a cabo con un calentamiento continuo se produce un sobrecurado el cual puede producirle una rigidez o ablandamiento adicional al compuesto ⁽¹⁾. El grado de entrecruzamiento es el número de enlaces de azufre que se forman en la matriz polimérica y su evolución durante la vulcanización se puede medir realizando un ensayo reométrico.

Uno de los problemas que es siempre del interés del formulador es la reversión, la cual ocurre después de que la vulcanización alcanza un estado óptimo, que se evalúa mediante una prueba apropiada. La reversión se caracteriza porque la propiedad determinada empieza a decaer, y no se comprende todavía totalmente los procesos químicos complejos de la vulcanización con azufre, pero la reversión debe resultar de que, como muchos procesos químicos, trata de alcanzar un equilibrio en la dirección deseada ⁽²⁾.

Cabe destacar que el espesor del compuesto de caucho que se va a vulcanizar influye en el tiempo requerido para alcanzar la temperatura de vulcanización. Este efecto se puede ver midiendo dicho tiempo a varias profundidades en el compuesto de caucho

mediante la inmersión de termocuplas, y así se puede establecer que a mayor profundidad el tiempo requerido para alcanzar la temperatura de vulcanización es mayor ⁽¹⁾.

Tabla N° 2. Aceleradores más usados en la vulcanización de cauchos ⁽²⁾.

Nombre	Fórmula	Iniciales	Características
Difenilguanidina		DPG	Medio rápido
Di- <i>o</i> -tolilguanidina		DOTG	Medio, dispersa mejor que difenilguanidina
Mercaptobenzotiazol		MBT	Se usa mucho, rápido, se chamusca
Disulfuro de dibenzotiazilo		MBTS	Se chamusca menos que el mercaptobenzotiazol, se prefiere en el caucho butadienestirénico
Sulfenamida de N-ciclohexilbenzotiazilo		CBS	De acción retardada, rápido
Dietilditiocarbamato de zinc		ZDC	Ultraacelerador
Tiuramdisulfuros		Si R=metil o tetrametil se llama TMT o TMTD	Ultraaceleradores
		Si R=etil o tetraetil se llama TET o TETD	Donadores de azufre en curados sin azufre
Monosulfuros		TMTM TETM	

3.2.1 Técnicas de vulcanización

En la mayoría de los casos, la vulcanización requiere calor y presión. La temperatura, por lo común, está alrededor de 150 °C para hacer que la reacción de vulcanización se lleve a cabo a la rapidez correcta y a un término satisfactorio. Es necesario aplicar presión para contener los materiales volátiles que se desprenden durante la reacción; sin ella, el producto que se obtiene es poroso y se gasifica. La única excepción es la de los recubrimientos delgados para superficies, en donde los volátiles pueden escapar ⁽²⁾. Existen muchas técnicas de vulcanización entre las cuales están: moldeo por compresión, vulcanización continua, vulcanización por radiación de alta energía y vulcanización por microondas. En la presente investigación se empleará el método de moldeo por compresión.

3.2.1.1 Moldeo por compresión

Entre las características que tiene el caucho natural, se halla el problema de sustancias volátiles que pueden causar dificultades de moldeo. A menudo se forman subproductos volátiles por la condensación química que hay en el molde y por lo común se produce agua, además las cargas son muchas veces bastante higroscópicas y contienen apreciables cantidades de agua. La presencia de sustancias volátiles es una de las razones por la cual se emplea el moldeo por compresión. Los fundamentos del moldeo por compresión pueden describirse de la siguiente forma ⁽²⁾:

- 1) El molde se sujeta entre las platinas calientes de una prensa hidráulica.
- 2) Se coloca una cantidad preparada de compuesto en el molde; esto generalmente se hace a mano y el molde se coloca en la prensa.
- 3) La prensa se cierra con presión suficiente para evitar o minimizar la fuga de material en la división del molde.
- 4) Luego el compuesto se reblandece y fluye para amoldarse al recipiente; entonces se produce el curado químico conforme la temperatura interna del molde se vuelve bastante alta.
- 5) Luego la prensa se abre y se saca la pieza moldeada. Por lo común, se quita el molde de la prensa y se abre en una superficie plana, preferiblemente de madera para extraer la pieza moldeada. El molde se carga con un lote nuevo antes de volver a colocarlo en la prensa para comenzar el siguiente ciclo.

3.3 CARGAS

Las cargas en el caucho son sólidos finamente divididos que se añaden al mismo durante la mezcla. Se dividen en reforzantes y no reforzantes, dependiendo de si intensifican las propiedades del caucho o simplemente actúan como plastificantes ⁽²⁾.

3.3.1 Tipos de carga

Las cargas se dividen en dos grupos: cargas orgánicas e inorgánicas y sus funciones son mejorar las propiedades del caucho o abaratar costos de producción.

3.3.1.1 Cargas inorgánicas

Las cargas inorgánicas ejercen un gran efecto en las propiedades del caucho, el cual depende de las características de las mismas. Este efecto se presenta a continuación ⁽¹⁾.

3.3.1.1.1 Efecto sobre los compuestos

- a) Tamaños de partículas pequeños (grandes áreas superficiales) imparten: una mayor resistencia a la tracción, mayor histéresis, mayor resistencia a la abrasión, mayor conductividad eléctrica (para el negro de humo) y mayor viscosidad Mooney.
- b) Mayor actividad superficial (adsorción física) imparte: mayores módulos en extensiones por encima de 300%, mayor resistencia a la abrasión, mayores propiedades adsorbentes y mayor histéresis.
- c) Mayor estructura permanente y anisometría imparte: mayores módulos en extensiones bajas y medias (hasta un 300%), mayor viscosidad Mooney, mayor histéresis y tiempos de incorporación más largos. En el negro de humo esta característica imparte una mejor dispersión y más baja resistividad eléctrica.
- d) Porosidad imparte: una mayor viscosidad y resistividad eléctrica para el negro de humo.

3.3.1.1.2 Cargas inorgánicas mas usadas

Negro de humo:

a) Características básicas :

Este material se conoció durante muchos años como un pigmento negro de tintas y pinturas. Alrededor de 1915, S.C. Mote descubrió la resistencia que tenían a la abrasión las llantas en que se utilizaba negro de humo.

Todos los procesos de producción de negro de humo utilizan el mismo principio. El carbón elemental se deposita de la fase de vapor a temperaturas muy altas como resultado de la descomposición térmica de hidrocarburos. El proceso produce un humo del cual se depositan partículas fuliginosas. Las características son:

1. Partículas agregadas de dimensiones coloidales y gran área superficial.
2. Los átomos se acomodan en una formación "cuasigrafítica", o sea, sistemas con anillos aromáticos pero menos ordenados, menores y con más defectos que las estructuras grafíticas clásicas.
3. Los agregados primarios se fusionan a partir de estas partículas y varían desde los agregados arracimados, como las uvas, hasta las formas más ramificadas, voluminosas y filamentosas. Hay dos propiedades importantes para caracterizar diferentes clasificaciones, estas son:

- a) Estructura: está determinada por los intersticios de las partículas del negro de humo.
- b) Área superficial: está determinada por el tamaño, la forma y la porosidad de la partícula.

La estructura se determina mediante la prueba de absorción de dibutilflalato y el área superficial se determina mediante una prueba de adsorción de yodo ⁽²⁾.

El negro de humo presenta una gran interacción con el elastómero, y al mezclarse con éste es capaz de formar una gran cantidad de lo que se llama "Bound rubber". "Bound Rubber" es el caucho insoluble en solventes debido a la interacción que presenta con la carga que se le agrega ⁽¹⁾.

b) Clasificación:

Antes se clasificaban los negros de humo de acuerdo con varios criterios de comportamiento. Se les designaba por un código de letras el cual se usa todavía, aunque es inconsistente y confuso. Algunas de estas clasificaciones se refieren a la resistencia a la abrasión que producen en el compuesto de caucho, algunas al refuerzo, algunas a las propiedades de vulcanización, algunas otras al tratamiento, otras al tamaño de partícula y existen otras más, además de subdivisiones como de horno y propósito general (GPF).

Actualmente gana terreno una nomenclatura más sistemática; es la de las categorías ASTM "N" y "S" de las cuales la 100 es la más fina y 900 la más gruesa, tienen subclases dentro de los cientos. 'N' significa velocidad normal de curado y "S" es un curado lento. El ochenta por ciento del negro de humo en uso se encuentra en tres grados principales: de horno y abrasión alta (N300), de horno y propósito general (N600) y de horno y extrusión rápida (N500) ⁽²⁾. En la tabla N° 3 se muestran las clasificaciones principales.

Tabla N° 3. Clasificaciones principales del negro de humo ⁽²⁾.

Tipo	SÍMBOLO	ASTM	Tamaño medio (µm)	Area superficial (mg/g)	pH
REFUERZO					
Horno de superabrasión	SAF	N110	14-20	120-140	9-10
Horno de superabrasión intermedia	ISAF	N219 N220 N231 N242 S315 N326	18-24	110-120	8,5-9
Horno de alta abrasión	HAF	N327 N330	24-28	75-95	8-9
Canal de tratamiento difícil	HPC		22-25	100-105	3,7-4
Canal de tratamiento medio	MPC		25-29	90-105	3,8-4
Canal de tratamiento fácil	EPC		29-33	80-90	3,8-5
REFUERZO MEDIO					
Horno de extrusión rápida	FEF	N550	30-50	45-70	9-10
Horno fino	FF	N440	40-45	55-70	9-10
Horno de propósito general	GPF	N600	50	45	9-10
Horno de módulo alto	HMF	N601	45-65	30-60	9,5-10
Horno de semirrefuerzo	SRF	N761 N762 N770 N774	60-85	25-45	9,5-10
Negro de Humo	LB		100-150	13-25	4
CONDUCTOR					
Horno superconductor	SCF	N294	16-20	120	0,5
OTROS					
De horno conductor	CF	N293 N296	24	110	9
Canal conductor	CC		17-23	100-150	3,5-4
Acetileno	-		40-45	40-70	7-9
Térmico fino	FT	N880	120-200	15-35	8,5-9
Térmico medio	MT	N990	250-500	5-10	7-9

Carbonato de calcio:

Los carbonatos de calcio pueden dividirse, en general, en dos categorías: los derivados directamente del mineral (piedra caliza pulverizada), y los derivados sintéticamente de una reacción química, como el carbonato de calcio precipitado. Los primeros tienen un tamaño de partícula igual o mayor a 10 μm , no imparten prácticamente ningún reforzamiento, y son muy baratos. Los segundos tienen un tamaño de partícula que está alrededor de 0,05 μm , imparten un cierto grado de reforzamiento, y son relativamente más caros.

Usualmente se da un tratamiento superficial al carbonato de calcio precipitado (con ácido esteárico por lo general) para facilitar su dispersión en el caucho. Luego de este tratamiento, las partículas de carbonato de calcio quedan recubiertas con una capa de ácido esteárico.

Por lo general, al aumentar la concentración de carbonato de calcio precipitado se logra un aumento en el módulo y en la dureza, y una disminución en la tensión, la elongación y la resistencia al desgarre ⁽³⁾.

Sílice:

El óxido de silicio o sílice de mayor interés en la industria del caucho es aquel que tiene un tamaño de partícula similar al del negro de humo y es capaz de impartir un alto grado de reforzamiento, tal como la sílice precipitada ⁽³⁾.

La sílice precipitada hidratada que contiene 10 a 14% de agua y con un tamaño de partículas entre 10 a 40 nm, es reforzante; y la sílice fumante o pirogénica, con más de 2% de agua y un tamaño de partícula muy fino, es una carga reforzante en gran medida y genera productos ligeramente coloreados con propiedades reforzadas, pero es cara y causa dificultades de tratamiento; y sus compuestos al combinarse con los cauchos son sensibles al calor y, por eso, tienden a vulcanizarse prematuramente ⁽²⁾.

Los compuestos formulados con sílice precipitada tienen, por lo general, una velocidad de vulcanización muy lenta, sin embargo, la velocidad de vulcanización aumenta si se utiliza una combinación mas poderosa de acelerador y activador; por ejemplo, MBTS/DTOG/TEA en concentraciones de 0,8/1,5/2,0 ppc. El efecto de la concentración de sílice precipitada es muy similar al que se logra con el negro de humo, y por lo general al aumentar la concentración de sílice se logra un incremento en la tensión, el módulo, la dureza, la resistencia a la abrasión y la viscosidad de Mooney, y una disminución de la elongación ⁽³⁾.

3.3.1.2 Cargas orgánicas

Harina de madera :

La madera está hecha de fibra de celulosa en una matriz amorfa de hemicelulosa y lignina. La celulosa, el principal constituyente de la madera, contiene numerosos grupos (OH) que son muy hidrofílicos ⁽⁵⁾. Compuestos de caucho natural cargados con harina de madera de palma de aceite (OPWF), con la presencia de algunos agentes de unión presentan un incremento en el tiempo de curado, t_{90} (tiempo de curado en el punto en que el torque es el 90 % del torque máximo), torque máximo, la resistencia a la tracción, el módulo de tensión, y la dureza, pero presentan una disminución en la elongación en la ruptura. Al realizar una prueba de hinchamiento, se puede ver que la presencia de varios agentes de unión produce una adhesión más fuerte en la interfase caucho-OPWF ⁽⁶⁾.

Ceniza de cáscara de arroz blanco:

Existen mezclas de caucho natural/polipropileno cargadas con ceniza de cáscara del arroz blanco (WRHA), en las que se emplean un compatibilizante y un agente de acoplamiento silano, que presentan excelentes propiedades mecánicas. La incorporación de WRHA en mezclas polipropileno/caucho natural mejora el módulo de tensión pero disminuye la resistencia a la tracción y la elongación en la ruptura; la absorción de agua aumenta con el incremento del porcentaje de carga del WRHA ⁽⁴⁾.

3.4 PRUEBAS Y ENSAYOS

Al desarrollar formulaciones nuevas, es necesario determinar sus propiedades mediante pruebas y ensayos determinados, para así compararlas con otras formulaciones que hayan sido estudiadas anteriormente con la finalidad de establecer sus posibles usos.

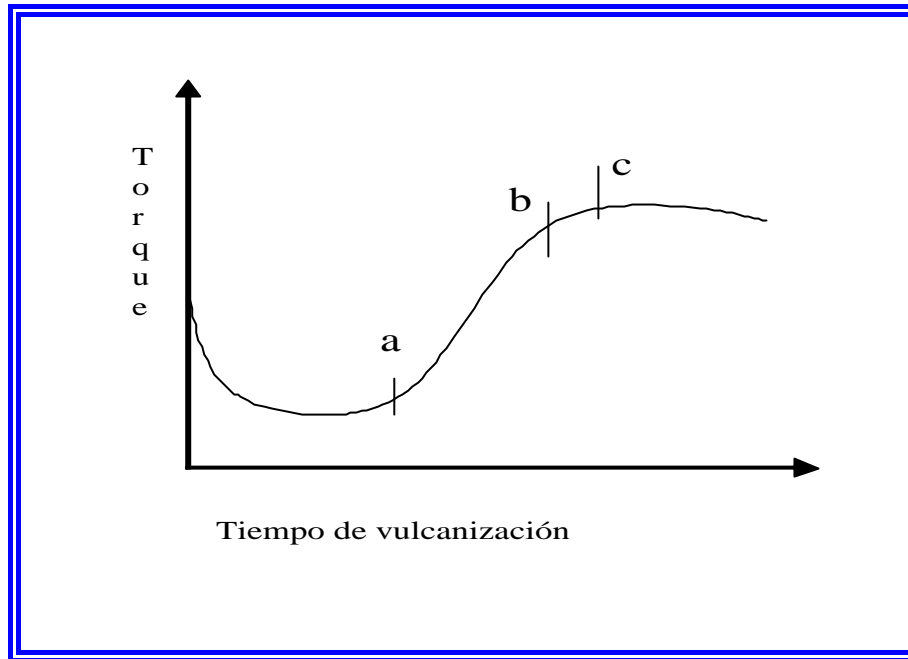
Además, las pruebas y ensayos le proporcionan información al fabricante de artículos de caucho que le pueden servir para controlar la calidad de las materias primas que recibe; para controlar su propia producción en sus distintas etapas, para detectar cualquier anomalía con la mayor antelación posible y evitar así el gasto de materiales y mano de obra en artículos finales defectuosos; y para asegurarse que sus artículos pasarán el control de recepción del cliente ⁽⁷⁾. Entre estas pruebas y ensayos están las siguientes:

Reometría de disco oscilatorio:

En este método una muestra de caucho formulado se coloca en una pequeña cavidad circular, a temperatura elevada y bajo presión, rodeando completamente un disco oscilatorio. La oscilación del disco produce una deformación (deformación de corte) en la muestra; la fuerza requerida para producir la oscilación de este disco es proporcional a la rigidez de la muestra, la cual aumenta al incrementarse el grado de vulcanización. El instrumento más comúnmente utilizado para medir el grado de vulcanización o el avance de la reacción de vulcanización, es el reómetro de disco oscilatorio. Este hace mediciones

continuas del torque a medida que sucede la reacción. En la figura N° 2 se representa una curva típica de la variación del torque respecto al tiempo de vulcanización.

Figura N° 2. Curva de curado.



Inicialmente se tiene un compuesto no vulcanizado con torque bajo. Este compuesto se mantiene así (no vulcanizado prácticamente) hasta que se alcanza el punto “a”. Este período desde el tiempo cero hasta “a”, es el tiempo de inducción (“tiempo scorch”) requerido para que se inicie la vulcanización. Pasado el período de inducción, se inicia la reacción de vulcanización, que se detecta con un incremento constante del torque hasta un punto alrededor de “b”. Este punto “b” se localiza donde el torque es 90-95% del máximo y se designa comúnmente como el punto de vulcanización óptimo. El punto “c” se localiza donde el torque alcanza su valor máximo.

Al realizar esta prueba siempre se deben determinar todos estos puntos además del torque mínimo y del índice de curado, el cual es una medida de la velocidad de vulcanización.

Pasado el punto “c”, el torque puede permanecer constante o disminuir más o menos rápidamente. Esto último se debe a que a partir del punto “b”, ocurren prácticamente dos reacciones simultáneas competitivas. La primera, donde se forman los enlaces químicos de vulcanización y, la segunda, donde se rompen esos enlaces químicos previamente formados⁽³⁾.

Determinación de la dureza:

La dureza es la característica de una goma que se indica con mayor frecuencia y las razones de esta amplia aceptación son:

- Es una propiedad que se puede determinar de forma sencilla y rápida, con un equipo poco costoso.
- Es un ensayo no destructivo, que muy frecuentemente se puede realizar directamente sobre el artículo terminado.

El método actual para determinar la dureza está basado en la medida de la profundidad de penetración en la muestra de una varilla terminada en una punta con forma de cono truncado, cuando sobre ella actúa un peso determinado.

La dureza del caucho es una indicación de su rigidez frente a esfuerzos moderados, como los que frecuentemente ha de soportar en servicio ⁽⁷⁾.

Ensayo de tracción:

Las características en tracción son, junto con la dureza, las que con mayor frecuencia se incluyen en las especificaciones o en la evaluación de la calidad de un caucho. Se ha argumentado mucho en contra de esta práctica, aduciendo que los artículos de goma rara vez trabajan a tracción y casi nunca a esfuerzos y deformaciones próximos a los de ruptura. Posiblemente su amplia difusión se debe a que es un excelente indicador de la calidad. Para una formulación dada, cualquier anomalía en las dosificaciones, en la preparación de la mezcla (por ejemplo, una dispersión insuficiente) o en el grado de vulcanización, se acusará en los resultados del ensayo de tracción. Sin embargo, hay que tener precaución al comparar vulcanizados de muy distinta naturaleza, ya que no siempre una mayor resistencia a la tracción implica una superioridad de calidad. Por ejemplo, con el caucho natural se puede conseguir vulcanizados con una resistencia a la tracción inalcanzable con SBR, aunque en la práctica éstos pueden presentar un comportamiento en servicio real comparable.

Este ensayo consiste en estirar a velocidad constante una probeta de ensayo, hasta su ruptura, anotando o registrando gráficamente la fuerza ejercida sobre la probeta durante el ensayo y los alargamientos resultantes. Las probetas pueden ser de dos formas: anulares o halterios.

A diferencia de muchos materiales empleados en ingeniería en los que la relación esfuerzo/deformación está representada por una línea recta (Ley de Hooke), cuya pendiente es el llamado “módulo de elasticidad o módulo de Young”, en el caucho dicha relación adopta la forma de una curva. Consecuentemente en el caso de la goma no son suficientes las coordenadas del punto final, esfuerzo y alargamiento en el momento de la ruptura, para describir las fases intermedias del proceso, por lo que en tecnología de caucho es muy frecuente medir además los esfuerzos necesarios para producir alargamientos intermedios, por ejemplo, 100 por ciento, 300 por ciento, 500 por ciento, etc., que con mucha frecuencia

se llaman “módulos al X por ciento”, aunque se recomienda no emplear la palabra “módulo”, que puede inducir a confusión con el módulo de elasticidad, constante característica de otros materiales frecuentemente empleada en cálculos de ingeniería. La segunda consecuencia importante del no seguimiento de la ley de Hooke es que en rigor no se puede medir el módulo de Young, ya que, si no hay recta esfuerzo/deformación, difícilmente se puede medir su pendiente.

En la práctica lo que se mide en las máquinas de tracción es la fuerza aplicada, que se transforma en el correspondiente esfuerzo dividiéndola por la sección de la probeta (en caso de las probetas anulares, por el doble de la sección, ya que son dos las ramas de la probeta sometidas a tracción).

Otra observación es que al realizar ensayos de tracción hay que cuidar que las probetas no sufran ningún estiramiento antes del ensayo, ya que las gomas, en especial las que contienen cargas reforzantes, presentan la particularidad de que su rigidez disminuye al haber sido deformadas (efecto Mullins); si se hace el ensayo en una máquina con registro gráfico y se interrumpe el ensayo a un alargamiento inferior al de ruptura, se suprime por completo la fuerza deformante y seguidamente se repite el ensayo, se apreciará claramente que, en la curva de esta segunda tracción, las fuerzas son inferiores a las de la primera curva, hasta que se alcanza el alargamiento a que se había sometido en la primera tracción⁽⁷⁾.

En este ensayo se determinan las propiedades de resistencia a la tracción (esfuerzo en el momento de la ruptura), módulo a cierto porcentaje de alargamiento y elongación máxima (alargamiento en el momento de la ruptura).

Deformación remanente, fluencia y relajación de esfuerzos:

Estas son tres tipos de características íntimamente relacionadas entre sí, ya que reflejan el efecto de un esfuerzo o de una deformación aplicada durante un tiempo prolongado. En dicho efecto intervienen factores físicos y químicos. Por una parte, debido a la viscoelasticidad del caucho, la reacción de una pieza de goma frente a un esfuerzo o una deformación impuestos cambia en función del tiempo. Si se aplica un esfuerzo constante, además de la deformación instantánea resultante inicialmente, tiene lugar una deformación adicional más lenta (fluencia). Si por el contrario el valor de la deformación impuesta es la que se mantiene constante, el esfuerzo necesario para producir dicha deformación irá disminuyendo paulatinamente (relajación de esfuerzos). Al suprimir la fuerza deformante la pieza de goma experimentará una recuperación instantánea pero incompleta, quedará una deformación residual (deformación remanente), que a veces se reduce algo con el tiempo aunque sin llegar a desaparecer por completo; dada la variabilidad de esta recuperación con el tiempo, se prefiere el calificativo de remanente en vez de permanente.

Cuando el tiempo en que el caucho permanece deformado es suficientemente largo, o cuando la deformación tiene lugar a temperaturas elevadas, a los procesos puramente físicos se suman los procesos químicos, tales como envejecimiento, roturas de cadenas o de enlaces, creación de enlaces nuevos entre cadenas, etc., cuyos efectos modifican significativamente el resultado final.

Entre los ensayos diseñados para la evaluación de estas características, el más difundido es el de deformación remanente por compresión (en la terminología inglesa “compression set”), probablemente por la relativa simplicidad de realización y del equipo necesario.

Con mucha frecuencia se incluye un ensayo de deformación remanente por compresión, generalmente a temperatura elevada, en casi todas las especificaciones de artículos de goma. Aunque es innegable que es un buen indicador de las características elásticas y de su grado de entrecruzamiento (la deformación remanente aumenta considerablemente con una vulcanización insuficiente), hay que tener precaución al establecer las condiciones de ensayo y los límites de la especificación, y por consiguiente en la interpretación de los resultados. Para obtener estos resultados en un plazo razonablemente breve se suelen especificar temperaturas de ensayo superiores a la ambiente, pero entonces se corre el riesgo de que se valora no simplemente su elasticidad, sino una combinación de ésta y de resistencia al calor, con el resultado de que los cauchos más resistentes al calor pueden mostrar una superioridad en el ensayo que a veces no se corresponde con el comportamiento en servicio real a temperatura ambiente ⁽⁷⁾.

Determinación de la resistencia al desgarre:

La resistencia al desgarre pretende medir la resistencia de un artículo de caucho a que se produzca o propague una laceración bajo los esfuerzos que ha de soportar en servicio o en el propio proceso de fabricación. Ello es de gran importancia práctica, pero desgraciadamente la correlación entre el comportamiento real y los ensayos de laboratorio dista mucho de ser perfecta.

Fundamentalmente en todos los casos se trata de un ensayo de tracción, en el que, a diferencia del ensayo de tracción ya descrito y en el que se procura conseguir una distribución de esfuerzos lo más homogénea posible, se pretende producir una concentración de esfuerzos en una zona reducida de la probeta, al objeto de iniciar el desgarre o de provocar la propagación de una laceración preexistente. Para realizar este ensayo se puede utilizar el método que establece la norma ASTM 624 en el cual se mide la resistencia al desgarre utilizando 5 probetas distintas las cuales son: tipo pantalón, tipo ángulo recto, tipo media luna, tipo camino estrecho (en inglés es “constrained path”) y tipo media luna picada (en inglés “nicked crecent”) ⁽⁷⁾.

Ensayos de envejecimiento acelerado:

Las características originales del caucho pueden sufrir una alteración más o menos profunda a lo largo del tiempo de servicio de un artículo de caucho, alteración que en su conjunto se conoce por envejecimiento y que puede resultar acelerada por unas condiciones de servicio adversas, tales como temperatura elevada, exposición a la intemperie, ambiente oxidante o agresivo, etc.. Por consiguiente, es necesario contar con métodos de ensayo que permitan juzgar si la calidad de una goma es idónea para el servicio a que se destina. Naturalmente ha de disponerse de este juicio en un plazo razonablemente breve, de algunos días o como máximo de algunas pocas semanas, para lo cual han de extremarse tales

condiciones adversas, pero se debe tener presente en todo momento que cuanto más se hagan extremas dichas condiciones en relación con las condiciones de servicio, peor será la correlación entre el resultado de los ensayos y el comportamiento previsible en servicio real. El que una calidad de caucho falle en pocos días en un ensayo realizado, por ejemplo, a 125°C, no es en modo alguno indicativo de que no pueda durar muchos años en un servicio a temperatura ambiente, en el que incluso puede dar un rendimiento más satisfactorio que otro caucho que hubiese podido pasar el ensayo acelerado.

Otra circunstancia a considerar es el volumen del artículo cuya duración se pretende evaluar. En el caso de la degradación por el oxígeno del aire, la magnitud del ataque depende de la difusión del oxígeno en el caucho, que disminuye exponencialmente con el espesor. Por eso, en los ensayos de envejecimiento acelerado, salvo casos excepcionales, está excluido expresamente el empleo de artículos completos y se emplean probetas de poco espesor, para que la degradación sea lo más homogénea posible.

El método más comúnmente empleado para acelerar la degradación de un caucho es mantenerla durante cierto tiempo en aire a temperatura superior a la temperatura ambiente.

Otro factor que activa la degradación del caucho es su exposición a la intemperie. Esta activación se atribuye al efecto de las radiaciones ultravioleta y al efecto del ozono. Puesto que el negro de humo es un excelente absorbedor de las radiaciones ultravioletas, éstas sólo son dañinas para vulcanizados de color claro, en los que pueden producir alteración de color y un fino agrietamiento superficial no orientado. Más importante y general es la acción del ozono, si bien está limitada al caso de que los vulcanizados expuestos están sometidos a una deformación por tracción (téngase presente que en una deformación por compresión, las superficies laterales pueden estar sometidas a tracción), en los que puede producir un agrietamiento con las grietas orientadas perpendicularmente a la dirección de la deformación. Puesto que el ozono se descompone muy rápidamente en contacto con la mayoría de los materiales, su concentración en ambientes interiores es muy inferior a la existente a la intemperie, salvo que en aquellos haya una fuente generadora de ozono, por ejemplo, chispas eléctricas, lámparas de luz ultravioleta, etc. ⁽⁷⁾.

Determinación de la interacción elastómero-carga:

La interacción elastómero-carga de las mezclas se puede determinar por el método de Hinchamiento en un solvente aplicando la ecuación de Lorenz y Parks. Esta ecuación es la siguiente:

$$\frac{Q_c}{Q_s} = a \cdot e^{-z} + b \quad \text{ec. (1)}$$

Donde Q se define como gramos de solvente por gramos de polímero y se calcula según la siguiente ecuación:

$$Q = \frac{\text{Pesohinchado} - \text{Pesoseco}}{\text{Pesooriginal} * 100 / (\text{pesofórmula})} \quad \text{ec. (2)}$$

Los subíndices *c* y *s* corresponden al compuesto con carga y sin carga, respectivamente, *z* es la relación en peso de carga-caucho en el vulcanizado, mientras que *a* y *b* son constantes ⁽⁶⁾.

Peso hinchado, peso seco y peso original, son los pesos de la probeta a diferentes momentos del ensayo que son: cuando ésta se saca del solvente, un tiempo determinado después de sacarla del solvente y antes de sumergirla en el solvente, respectivamente.

La relación Q_c/Q_s representa una medida de la interacción elastómero-carga, y la tendencia que ésta supone es que a menor sea la relación, mayor será la interacción.

4. ANTECEDENTES

Los investigadores del caucho durante años han estudiado los efectos de diversos tipos de cargas sobre el caucho natural buscando mejorar las propiedades físicas y mecánicas de éste. Entre estas cargas están el negro de humo, caucho pulverizado proveniente de neumáticos reciclados, sílice, polvo de aluminio, carbonato de calcio, polvo de cenizas, harina de madera, cenizas de cáscara de arroz blanco, etc..

Naskar et al. ⁽⁸⁾ estudiaron el efecto del caucho pulverizado a distintos tamaños de partícula proveniente de neumáticos reciclados sobre el caucho natural y concluyeron que la incorporación de esta carga producía una disminución de las propiedades físicas del vulcanizado como la resistencia a la tensión, alargamiento en la rotura y la resistencia al desgarre, y apreciaron que el efecto era mas pronunciado en los casos en que el tamaño de las partículas de la carga era mas grande, sin embargo, cuando las muestras eran envejecidas a 100°C por 36 h, las propiedades del caucho disminuían en mayor proporción respecto a las propiedades de su estado anterior al envejecimiento cuando el tamaño de las partículas era mas pequeño. Esto último se lo atribuían a que las partículas mas pequeñas tenían una mayor proporción de metales (Cu, Fe, Ni, Mn, Cr), los cuales incrementaban la degradación del caucho durante el envejecimiento.

Vinod et al ⁽⁹⁾ estudiaron el efecto del polvo de aluminio en las propiedades de compuestos de caucho natural que contenían negro de humo (horno de alta abrasión (HAF)), negro de humo (horno de propósito general (GPF)), acetileno, arcilla china y sílice precipitada; y se dieron cuenta que el reemplazo gradual de estas cargas por el polvo de aluminio mostró un gran incremento en la conductividad térmica del caucho la cual disminuyó el tiempo de vulcanización y produjo un curado uniforme a través del material, especialmente para artículos gruesos. También determinaron que las propiedades mecánicas como resistencia a la tensión, resistencia al desgarre, resiliencia de rebote, calor de formación, dureza, etc. son relativamente mejores para los compuestos cargados con polvo de aluminio; y los vulcanizados con polvo de aluminio incorporado también mostraron buena resistencia contra el envejecimiento térmico y la degradación oxidativa.

Wang et al ⁽¹⁰⁾ estudiaron los efectos de las cargas de carbono-sílice de fase binaria (CSDPF) en compuestos de caucho natural usados como superficie de rodamiento de llantas de camiones, y concluyeron que esta carga provee al compuesto de caucho un desempeño superior. Estos investigadores se dieron cuenta de que en el típico compuesto de superficie de rodamiento de llantas de camiones, debido a su alta interacción polímero-carga y mas baja interacción carga-carga, el CSDPF muestra una resistencia a la abrasión comparable con los compuestos con negro de humo, y que comparado a la sílice, el CSDPF tiene una significativa ventaja en la resistencia a la abrasión y resistencia al desgarre.

Hamed y Park ⁽¹¹⁾ estudiaron el mecanismo de reforzamiento del negro de humo en vulcanizados de SBR y NR, para lo cual prepararon vulcanizados de estos cauchos con y sin negro de humo, de los cuales sacaron una cantidad determinada de especímenes. A cierta cantidad de estos especímenes les hicieron un corte filoso para comparar sus resistencias en tensión uniaxial, con las de los especímenes a los que no se les hizo el corte. Estos investigadores establecieron que las resistencias a la tensión normal (sin corte) del

NR sin carga, del NR con carga y del SBR con carga fueron similares, mientras que con pre-cortes tan pequeños como 0,1 mm, las resistencias a la tensión de éstos vulcanizados fueron muy diferentes.

Luego Hamed y Zhao ⁽¹²⁾ estudiaron el comportamiento a la tensión después del envejecimiento de vulcanizados de SBR y NR con y sin carga de negro de humo y apreciaron de que los especímenes de caucho sin carga exhibieron un período de envejecimiento inicial en el cual la rigidez no presentó variación, mientras que la resistencia a la tensión y la resistencia a la rotura se redujeron significativamente. También se dieron cuenta que en contraste con lo anterior, los vulcanizados cargados con negro de humo se endurecieron durante el envejecimiento temprano, y que para tiempos de envejecimiento intermedios, los especímenes de NR se suavizaron, mientras que los de SBR se endurecieron, pero para, un envejecimiento prolongado, todos los compuestos se vuelven duros e inextensibles.

Cataldo ⁽¹³⁾ estudió ciertas propiedades de compuestos de caucho natural epoxidizado (ENR) cargados con sílice (VN3 y Ultrasil) con y sin un agente de acoplamiento silano (SI). Para esto se usaron dos tipos de sílice (VN3 y Ultrasil 7000) y dos tipos de caucho natural epoxidizado (ENR-25 y ENR-50) los cuales tienen 25 y 50 % molar de unidades epoxídicas a lo largo de la cadena respectivamente. Este investigador estableció que mediante el uso de ENR cargado con sílice sin un agente de acoplamiento tipo silano no se logran propiedades mecánicas que igualen a las obtenidas con caucho natural cargado con sílice con agente de acoplamiento.

Hamed y Rattanasom ⁽¹⁴⁾ estudiaron el efecto de la densidad de entrecruzamiento sobre el crecimiento de cortes en vulcanizados de caucho natural cargados con negro de humo. Estos investigadores determinaron la resistencia a la tracción de piezas experimentales de caucho natural cargado y no cargado con negro de humo, con y sin pre-cortes filosos; y entre otras cosas, establecieron que, los vulcanizados cargados sin pre-corte filoso y con distintas densidades de entrecruzamiento tienen resistencias a la tracción similares, pero los que tienen un pre-corte filoso y distintas densidades de entrecruzamiento tienen resistencias a la tracción tan diferentes que en algunos casos varían entre sí en más del doble.

Ismail et al ⁽¹⁵⁾ compararon las características de curado, el comportamiento de hinchamiento y las propiedades mecánicas de compuestos de caucho natural cargados con carbonato de calcio, negro de humo y polvo de caucho reciclado; y también estudiaron el efecto del porcentaje de dichas cargas sobre estas propiedades. Estos investigadores obtuvieron que el tiempo "scorch", t_2 , y el tiempo de curado en el punto en que el torque es el 90 % del torque máximo, t_{90} (esto es en el ensayo de reología), disminuyen con el incremento del porcentaje de carga. También determinaron que para porcentajes de carga similares, el polvo de caucho reciclado mostró los menores valores de t_2 y t_{90} seguido del negro de humo y el carbonato de calcio. En cuanto a las otras propiedades, estos investigadores obtuvieron que, la resistencia a la tracción, el módulo de tensión, y la dureza de los compuestos cargados con negro de humo se incrementan a medida que incrementa el porcentaje de carga, mientras que la elongación a la rotura, la resiliencia, y las propiedades de hinchamiento de estos compuestos muestran un comportamiento opuesto. Para lo

compuestos de caucho natural cargados con polvo de caucho reciclado y carbonato de calcio, la resistencia a la tracción tiene un valor tope en un porcentaje de carga de 10 ppc y luego comienza a disminuir a medida que aumenta el porcentaje de carga, y las otras propiedades tales como módulo de tensión, dureza, elongación en la rotura, resiliencia y porcentaje de hinchamiento mostraron poca variación (incremento o disminución) a medida que incrementa el porcentaje de carga.

Hundiwale et. al. ⁽¹⁶⁾ estudiaron las propiedades mecánicas del caucho natural cargado con polvo de cenizas (“flyash”) y las compararon con las del caucho natural cargado con carbonato de calcio. Estos investigadores variaron el porcentaje de estas cargas; y las propiedades mecánicas que midieron fueron resistencia a la tracción, módulo a varias elongaciones, dureza y densidad. Al obtener los resultados lograron establecer que los compuestos cargados con polvo de ceniza tienen mejores propiedades mecánicas en comparación con los compuestos cargados con carbonato de calcio en la mayoría de los porcentajes de carga empleados. También observaron que las propiedades de resistencia a la tracción y módulo para ambas cargas aumentaban a medida que se incrementaba el porcentaje de carga hasta alcanzar un valor máximo después del cual, comenzaban a disminuir.

Ismail et. al. ⁽⁸⁾ investigaron el efecto de varios agentes de unión en compuestos de caucho natural cargados con harina de madera de palma de aceite (OPWF) y lograron establecer que la presencia de agentes de unión incrementan el tiempo de curado, t_{90} , torque máximo (excepto el foenol formaldehído (PF), y resorsinol formaldehído (RF) acompañado con Sílice (Sil)), la resistencia a la tracción, el módulo de tensión (excepto PF, y RF acompañado con Sil), y la dureza (excepto PF), pero disminuyen la elongación en la ruptura de los compuestos. Al obtener los resultados de la prueba de hinchamiento, estos investigadores lograron determinar que la presencia de varios agentes de unión provocan una adhesión mas fuerte en la interfase caucho-OPWF y al analizar todos los resultados, lograron concluir que, el sistema de unión mas adecuado para compuestos de caucho natural cargados con OPWF es el RF/Sil/Hexa (Hexametileno tetramina).

Ismail y Mega ⁽⁴⁾ estudiaron los efectos de un compatibilizante y un agente de acoplamiento silano en las propiedades mecánicas de mezclas de caucho natural/polipropileno cargado con ceniza de cáscara del arroz blanco (WRHA). El compatibilizante que estos investigadores emplearon fue el poly(propileno-etileno ácido acrílico) (PPEAA) y el agente de acoplamiento fue el 3-aminopropil-trietoxi silano (3-APE). Estos investigadores lograron determinar que, la incorporación de WRHA en las mezclas polipropileno/caucho natural mejoró el módulo de tensión pero disminuyó la resistencia a la tracción y la elongación en la rotura; que la incorporación de 3-APE y PPEAA produce compuestos con mejor resistencia a la tracción y módulo de tensión; y que la absorción de agua aumenta con el incremento del porcentaje de carga del WRHA, pero la presencia del 3-APE y del PEA afecta la resistencia al agua de los compuestos.

Ismail et. al. ⁽¹⁷⁾ estudiaron las características de curado y las propiedades mecánicas de compuestos de caucho reforzados con fibra corta de palma aceitera y lograron establecer lo siguiente: el tiempo de curado y el tiempo “scorch” no dependen de la adición de la carga; el torque máximo y el torque mínimo se incrementan con la adición de la carga y con

la presencia de agentes compatibilizantes; la presencia de agentes de unión prolonga el tiempo de curado y mejora las propiedades mecánicas del compuesto; y por otra parte con la adición de la carga los módulos al 100 % y al 300 % aumentan, la elongación a la rotura disminuye, la dureza aumenta, y la resistencia a la tracción disminuye.

Ismail ⁽¹⁸⁾ estudió el potencial de la madera del árbol del caucho como carga en compuestos de caucho natural epoxidizado y logró establecer lo siguiente: el tiempo de curado y el tiempo “scorch” aumentan con el incremento de la carga, el torque máximo y el módulo aumentan con el incremento de la carga, a diferencia de la resistencia a la tracción y de la resistencia al desgarre las cuales disminuyen con el incremento de la carga.

Ismail et. al. ⁽¹⁹⁾ estudiaron el efecto de la ceniza de la cáscara de arroz (WRHA) como carga en el caucho natural epoxidizado. En esta investigación también estudiaron el efecto del agente de acoplamiento silano sobre la influencia de la carga como reforzante del caucho. Estos investigadores llegaron a establecer lo siguiente: la adición de WRHA mejora la resistencia a la tracción y la resistencia al desgarre; la adición de WRHA aumenta el torque y la dureza pero disminuye el tiempo de curado y el tiempo “scorch”; la carga óptima de WRHA es 20 ppc; y la presencia del agente de acoplamiento silano incrementa la efectividad del WRHA como carga del caucho natural epoxidizado.

Ismael et. al. (1997) ⁽²⁰⁾ estudiaron el efecto del contenido y del tamaño de partícula de la harina de madera de la palma de aceite en compuestos de caucho natural epoxidizado y llegaron a establecer que el tiempo “scorch” y el tiempo de curado disminuyen con la adición de la carga para todos los tamaños de partícula, a diferencia del torque, el cual presenta un aumento, siendo mayor en los compuestos con tamaño de partículas mas pequeños. Estos investigadores también establecieron que la adición de la carga produce una disminución de la resistencia a la tracción y de la elongación máxima, pero produce un aumento en el módulo, la resistencia al desgarre y la dureza.

A partir de los trabajos expuestos, surge la inquietud de evaluar el efecto del aserrín y de cargas inorgánicas como, el negro de humo, la sílice y el carbonato de calcio en las propiedades mecánicas y reométricas del caucho natural.

5. METODOLOGÍA

5.1 MATERIALES

Los materiales que se emplearon para realizar el procedimiento experimental necesario para alcanzar los objetivos planteados de la presente investigación fueron:

- Azufre.
- Óxido de Zinc (ZnO).
- Ácido esteárico.
- Acelerante (Sulfenamida de N-ciclohexilbenzotiazilo (CBS)).
- Aserrín puy y algarrobo suministrado por el aserradero Begoña Gutierrez C.A..
- Sílice (Ultrasil VN3) suministrado por Degussa.
- Negro de humo (GPF) suministrado por Negroven.
- Carbonato de calcio (CaCO₃) suministrado por Nomevenca.
- Tolueno suministrado por Baker analyzed.
- Silano(Vinil-tris-(2metoxi)-silane, código A-172) suministrado por Osi Speciolites Inc..
- Caucho Natural del tipo SMR 20, cuyas especificaciones se presentan en la Tabla N° 4.

Tabla N° 4. Especificaciones del SMR 20 ⁽²¹⁾.

Especificación	Valor
Contenido de polvo, %	0,20
Contenido de ceniza, %	1,0
Contenido de cobre, p.p.m.	8
Contenido de manganeso, p.p.m.	10
Contenido de nitrógeno, %	0,7
Materia volátil, %	1,0

5.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

5.2.1 Influencia del aserrín en el caucho natural

Para obtener los resultados necesarios para realizar la evaluación del efecto de distintos porcentaje de carga y tamaños de partícula de la carga orgánica empleada (aserrín) en el caucho natural, se realizó la siguiente metodología experimental.

5.2.1.1 Preparación del aserrín y proceso de mezclado

Primero se tamizó el aserrín hasta obtener cantidades suficientes en los tamaños de partícula de 40 mesh (425 μm) y 50 mesh (300 μm). Luego éste se secó en un horno de vacío marca Fisher scientific, modelo Isotemp Vacuum Oven 285A a una temperatura de 60° C por 72 h

Con este aserrín seco se realizaron cinco formulaciones todas ellas con un sistema de vulcanización convencional, y en las cuales se varió el contenido y el tamaño de partícula de la carga empleada. La primera (NR0000) fue de caucho natural con los componentes básicos que son ácido esteárico, óxido de zinc, azufre y el acelerante (CBS); la segunda (NR5015) y la tercera (NR5030) fueron de caucho natural con los componentes básicos y aserrín con un tamaño de partícula de 50 mesh y unas proporciones de 15 y 30 ppc, respectivamente; la cuarta (NR4014) y la quinta (NR4030) fueron de caucho natural con los componentes básicos y aserrín con un tamaño de partícula de 40 mesh y unas proporciones de 15 y 30 ppc, respectivamente. Las proporciones de los ingredientes de cada formulación se presentan en la tabla N° 5.

Tabla N° 5. Formulaciones 1, 2, 3, 4 y 5.

Componente	NR0000 (ppc)	NR5015 (ppc)	NR5030 (ppc)	NR4015 (ppc)	NR4030 (ppc)
Caucho natural	100	100	100	100	100
Aserrín de 50 mesh	-	15	30	-	-
Aserrín de 40 mesh	-	-	-	15	30
Azufre	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
CBS	1	1	1	1	1
ZnO	5	5	5	5	5
Ac. Est.	2	2	2	2	2

El mezclado del caucho natural con los diferentes ingredientes de las cinco formulaciones se realizó en dos pasos y se obtuvieron dos bandas (banda A y banda B) por cada una de éstas:

En la primera se agregaron, en el mezclador interno tipo Banbury marca Farrel a una velocidad de los rotores de 77 RPM, el caucho con el ácido esteárico, el óxido de zinc y el aserrín con el tamaño de partícula y porcentaje correspondiente. En esta etapa el procedimiento de mezclado se basó en el control de tiempo, temperatura y potencia, y se empleó el procedimiento de la norma ASTM D3182.

La segunda etapa se realizó en un molino de rodillos marca Farrel, y en ésta se mezcló el producto obtenido en la etapa anterior con los agentes de vulcanización (azufre y acelerante), siguiendo con el procedimiento de la norma ASTM D3184. La velocidad del rodillo delantero del molino de rodillos fue de 10 RPM y la del rodillo posterior fue de 15 RPM.

En el apéndice C se muestran los ciclos de mezclado de los dos pasos para cada formulación.

5.2.1.2 Obtención de las curvas reométricas y proceso de vulcanización

Después del mezclado se realizaron las curvas reométricas de vulcanización de las distintas formulaciones según el procedimiento que establece la norma ASTM D2084. Los parámetros a evaluar para hacer el análisis reológico son: torque mínimo, torque máximo, tiempo scorch y tiempo de curado. Para realizar estas curvas se empleó un reómetro de disco oscilante, marca Zwick a una temperatura de 160°C y con una oscilación del disco de 1 grado.

Luego de determinar las curvas reométricas de vulcanización de las distintas formulaciones se procedió a vulcanizar las bandas de las distintas formulaciones mediante la técnica de moldeo por compresión, según lo establece la norma ASTM 3182, utilizando tanto el tiempo de curado determinado mediante las curvas reométricas, como la temperatura de vulcanización (160°C) usada en el reómetro de disco oscilante para determinar dichas curvas. En este paso se obtuvieron 8 láminas con un espesor de 2mm y 2 láminas con un espesor de 6mm por cada formulación en una prensa hidráulica marca Fred S. Carver inc, modelo C. La presión empleada fue de 6000 psi. Para obtener las láminas de 2 mm de espesor se realizó una (1) desgasificación cada minuto dos (2) veces durante el proceso de moldeo desde que este se inició, y para las láminas de 6 mm se procedió igual pero se desgasificó 3 veces.

5.2.1.3 Ensayos mecánicos

Posteriormente a la vulcanización se prepararon las probetas troquelando las láminas para realizar los diferentes ensayos (dureza, deformación remanente, resistencia al desgarre, módulo al 300%). Las probetas utilizadas para el ensayo de tracción fueron del tipo C modificada, las probetas para el ensayo de desgarre fueron del tipo pantalón con unas dimensiones de 12 cm de largo×1,5 cm de ancho, y la probeta para realizar el ensayo de deformación remanente tenía 14mm de diámetro×6mm de espesor.

A las probetas no envejecidas se le determinaron las propiedades mecánicas (dureza, deformación remanente, resistencia al desgarre, módulo al 300%). Los ensayos se realizaron de la siguiente manera:

- Los ensayos de tracción se realizaron siguiendo la norma ASTM D638, en una máquina de Ensayos Universales, marca Instron, modelo 1125. La medición de los valores de esfuerzo a la ruptura de materiales cargados y su comparación con el material puro dan un reflejo de la capacidad reforzante que puede tener una carga en particular.
- Los ensayos de desgarre se realizaron siguiendo la norma ASTM 624, también en la máquina de Ensayos Universales, marca Instron, modelo 1125 usada en los ensayos de tracción.
- La dureza fue medida en un durómetro Shore A, marca W Lestor Amster, siguiendo la norma ASTM D 2240.
- Los ensayos de deformación remanente, fueron realizados siguiendo la norma ASTM D 395, método B (a deformación constante) en un equipo elaborado en la USB. Esta propiedad mide la habilidad de un elastómero de retener sus propiedades elásticas después de la acción prolongada de esfuerzos de compresión. Aditivos tales como cargas tienden a desmejorar esta propiedad.

5.2.1.4 Proceso de envejecimiento

Parte de las probetas troqueladas fueron envejecidas. El estudio del envejecimiento acelerado por calor consistió en exponer muestras del elastómero vulcanizado a la acción deteriorante del aire en un horno de convección forzada marca Heraeus a una temperatura de 70°C por un período de tiempo preestablecido que fue de 70 h después del cual se midieron las propiedades mecánicas (módulo, resistencia a la tracción, resistencia al desgarre, elongación a la ruptura y dureza) siguiendo la misma técnica que se hizo para las probetas no envejecidas. Este estudio se realizó siguiendo las normas ASTM D 573 y ASTM 2000.

En base a los resultados obtenidos se escogió la mezcla óptima caucho natural/aserrín, fue cual es la NR5030.

5.2.2 Influencia de las cargas inorgánicas y del agente de acoplamiento

Por último, se evaluó la influencia de diversas cargas inorgánicas (sílice, negro de humo, carbonato de calcio) a una concentración fija (porcentaje de carga óptimo obtenido anteriormente (30 ppc)) y la influencia del agente de acoplamiento silano (A-172) sobre las propiedades reométricas y mecánicas de la mezcla óptima caucho natural/aserrín. Para esto primero se realizó un proceso de tamizado de las cargas inorgánicas para determinar sus tamaños de partícula. Luego se realizó un procedimiento de mezclado en el cual se obtuvieron las mezclas NRNH (Cargada con negro de humo), NRSílice (Cargada con sílice), NRCarbonato (cargada con carbonato de calcio) y NR5030c (Cargada con aserrín de 50 mesh tratado con el agente acoplamiento silano). La sílice y el carbonato de calcio fueron secados en el horno de vacío a una temperatura de 100°C y 80°C, respectivamente, durante 2 h antes del proceso de mezclado, el cual fue similar al realizado para las mezclas con aserrín. Las cargas inorgánicas se agregaron en dos partes en el mezclado en el Banbury.

Luego del mezclado se determinaron las curvas reométricas de cada formulación; después se realizó el moldeo por compresión; posteriormente se realizó el troquelado de las láminas obtenidas en el moldeo por compresión para obtener las probetas correspondientes a los ensayos de dureza, deformación remanente, resistencia al desgarre y tracción; y por último, se determinaron las propiedades mecánicas de la mezcla vulcanizada mediante los ensayos correspondientes. En todos estos pasos se emplearon las normas y procedimientos correspondientes mencionados en las etapas anteriores. Los porcentajes de los ingredientes de cada formulación se presentan en la tabla N° 6.

Tabla N° 6. Formulaciones de cargas inorgánicas.

Componente	NRNH (ppc)	NRSílice (ppc)	NRCarbonato (ppc)	NR5030c (ppc)
Caucho natural	100	100	100	100
Negro de humo	30	-	-	
Sílice	-	30	-	
C _a CO ₃	-	-	30	
Aserrín de 50 mesh	-	-	-	30
Azufre	2,5	2,5	2,5	2,5
CBS	1	1	1	1
ZnO	5	5	5	5
Ac. Est.	2	2	2	2

5.2.2.1 Tratamiento del aserrín de 50 mesh con Silano (A-172)

La cantidad de silano que se le agregó al aserrín fue el equivalente al 1 % de la cantidad de aserrín empleada en la formulación (30 ppc que equivalen a 225 g respecto a las 100 ppc del caucho natural). Este 1 % corresponde a 2,25 g de Silano. Para tratar el aserrín con el silano, este último fue disuelto en una solución acuosa al 10 % en peso y luego fue agregado lentamente al aserrín en un mezclador Sigma marca Werner & Pfleiderer. Una vez agregada la solución acuosa de silano, se mantuvo mezclándose el aserrín con dicha solución durante 30 min. para garantizar un mezclado homogéneo. Por último el aserrín tratado fue secado en el horno de vacío a una temperatura de 105 °C por 4 h antes de realizar el proceso de mezclado.

5.2.3 Interacción elastómero-carga

La interacción elastómero-carga de las mezclas también fue determinada. Esto se hizo por el método de Hinchamiento en tolueno aplicando la ecuación de Lorenz y Parks. Esta ecuación es la siguiente:

$$\frac{Q_c}{Q_s} = a \cdot e^{-z} + b \quad \text{ec. (1)}$$

Donde Q se define como gramos de solvente por gramos de polímero y se calcula según la siguiente ecuación:

$$Q = \frac{\text{Pesohinchado} - \text{Pesoseco}}{\text{Pesooriginal} * 100 / (\text{pesofórmula})} \quad \text{ec. (2)}$$

Los subíndices c y s corresponden al compuesto con carga y sin carga, respectivamente, z es la relación en peso de carga-caucho en el vulcanizado, mientras que a y b son constantes.

La relación Q_c/Q_s representa una medida de la interacción elastómero-carga, y la tendencia que ésta supone es que a menor sea la relación, mayor será la interacción.

El procedimiento que se realizó para el hinchamiento fue el siguiente:

- Se prepararon tres probetas por cada formulación con las siguientes dimensiones: 30×7×2 mm, y se pesaron en una balanza analítica marca Mettler modelo AE 260 Delta Range, que tiene una precisión de ± 0,0001 g. Este peso, es el “peso original”.
- Las probetas se sumergieron completamente, agrupadas según su formulación, en tolueno. Para esto las probetas fueron suspendidas de un alambre de metal ubicado en la parte superior de los beakers que contenían el tolueno, lo que permitía

que se mantuvieran vertical y totalmente sumergidas en el tolueno. El tiempo que las probetas se mantuvieron sumergidas en tolueno fue de 72 h.

- A las 72 h las probetas fueron extraídas, se secaron superficialmente y se pesaron inmediatamente. Este peso, es el “peso hinchado”.

- Por último las probetas se pesaron nuevamente a las 98 h a temperatura ambiente, para así obtener el “peso seco”.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se presenta el análisis de los resultados obtenidos mediante los distintos ensayos realizados, necesarios para cumplir con los objetivos planteados. Para ello se evaluará el efecto de cargas inorgánicas a una composición de 30 ppc, y el efecto del aserrín a unos tamaños de partícula de 40 y 50 mesh a unas proporciones de 15 y 30 ppc en compuestos de caucho natural. También se evaluará el efecto del proceso de envejecimiento en las mezclas cargadas con aserrín, y el efecto del agente de acoplamiento Silano (A-172) en la mezcla óptima de aserrín. Por último se evaluará la interacción elastómero-carga.

6.1 EFECTO DE LA ADICIÓN DE LAS CARGAS EN LAS PROPIEDADES REOMÉTRICAS DE LAS MEZCLAS

Para realizar el análisis de la influencia de las cargas en todas las propiedades del caucho es necesario conocer el tamaño de partícula de éstas, y al hacer los procesos de tamizados se obtuvieron los siguientes resultados (tablas N° 7, N° 8 y N° 9):

Tabla N° 7. Tamaño de los agregados secundarios que presenta el negro de humo utilizado.

Tamaño (µm)	Peso (g) (Peso total= 150 g)	Porcentaje (%)
> 2000	0,4	0,3
2000	73,4	48,9
850	26,0	17,3
710	15,2	10,1
600	12,5	8,3
500	8,0	5,3
425	5,5	3,7
325	2,4	1,6
300	5,5	3,7

Tabla N° 8. Rango del tamaño de partícula de la Sílice utilizada.

Tamaño (µm)	Peso (g) (Peso total= 100 g)	Porcentaje (%)
> 150	12,8	12,8
150	2,0	2,0
125	2,9	2,9
106	3,7	3,7
90	4,1	4,1
75	4,8	4,8
63	8,3	8,3
53	14,8	14,8
45	19,2	19,2
38	26,4	26,4

Tabla N° 9. Rango del tamaño de partícula del CaCO₃ utilizado.

Tamaño (µm)	Peso (g) (Peso total=150g)	Porcentaje (%)
> 150	5,8	3,9
150	22,9	15,3
125	39,3	26,2
106	61,3	40,9
90	5,9	3,9
75	2,9	1,9
63	2,9	1,9
53	9,2	6,1

Al hacer el análisis de los resultados de los procesos de tamizado de cada carga se determinó lo siguiente:

- El Negro de humo utilizado presenta, en una mayor proporción, un tamaño de los agregados secundarios que se encuentra en un rango de 850 µm y 2000 µm. El negro de humo utilizado es del tipo GPF y debe tener un tamaño de partícula de 50 µm.
- La Sílice utilizada presenta, en una mayor proporción, un tamaño de partícula que se encuentra en un rango de 38µm y 63 µm.

- El CaCO_3 utilizado presenta, en una mayor proporción, un tamaño de partícula que se encuentra en un rango de 106 μm y 150 μm .

Cuando se hizo el tamizado del aserrín para obtener los tamaños de partícula requeridos (40 y 50 mesh), se estableció lo siguiente: el tamaño de partícula del aserrín de 40 mesh (425 μm) es el que se encuentra entre el tamiz 40 mesh (425 μm) y el de 50 mesh (300 μm) y el tamaño de partícula de 50 mesh (300 μm) es el que se encuentra entre el tamiz de 50 mesh (300 μm) y el de 60 mesh (250 μm).

Al comparar los resultados reométricos reportados en la tabla N° 10, respecto a la proporción de la carga de las mezclas de aserrín, se observó lo siguiente:

a) El torque máximo y el torque mínimo aumentan con la adición de la carga y a medida que aumenta la proporción de ésta para ambos tamaños de partícula, lo cual se debe a que la viscosidad del caucho aumenta con la adición de una carga dura. Esta tendencia también fue observada por Ismail et. al. ^(17,20) en sus investigaciones y por Pasantha et. al. ⁽²²⁾ en un estudio del reforzamiento del caucho estireno-butadieno con fibra corta de sisal.

b) El tiempo de curado aumenta con el incremento en la proporción de la carga para ambos tamaños de partícula, y disminuye con la adición de la carga tanto en las mezclas de 50 mesh como en las de 40 mesh, la excepción es la mezcla NR5030 la cual presenta un tiempo de curado mayor al del NR0000. El hecho de que disminuya el tiempo de curado respecto a la NR0000 en las tres primeras formulaciones mencionadas se puede deber a que el aserrín tiene grupos OH los cuales generan un ambiente básico que favorece la reacción de vulcanización. Ismael et. al. ⁽²⁰⁾ observaron la misma tendencia de las mezclas de 40 mesh y de las mezclas de 50 mesh con la excepción de la NR5030. La tendencia de las NR5030 fue observada también por Hernández et. al. ⁽²³⁾ en un estudio con el caucho natural SGR-10 cargado con un aserrín comercial de tamaño de partícula de 125-150 μm .

c) En cuanto al tiempo “scorch” se observa que éste es ligeramente mayor en todas las mezclas con aserrín en comparación con el NR0000 a excepción de la NR4030; y este tiempo presenta un aumento con la proporción de la carga en las mezclas de 50 mesh, pero en las mezclas de 40 mesh presenta una tendencia inversa casi despreciable. En las figuras N° 3 y N° 4 se presentan la comparación de las curvas reométricas de las mezclas cargadas con aserrín respecto al porcentaje de carga. La tendencia de todas las mezclas cargadas con aserrín a excepción de la NR4030 fue observada también por Hernández et. al. ⁽²³⁾ en el mismo estudio mencionado anteriormente.

Tabla N° 10. Resultados reométricos.

Formulación	Torque máximo (dN.m)	Torque mínimo (dN.m)	Tiempo de curado 90% (min)	Tiempo scorch (min)
NR0000	6,33	1,55	5,25	3,58
NR4015	10,20	3,75	4,83	3,67
NR4030	13,40	4,10	5,17	3,50
NR5015	9,30	2,70	5,17	4,00
NR5030	11,10	3,80	7,17	5,00
NR5030c	12,50	3,75	6,33	4,33
NRsílice	8,00	5,10	7,50	5,83
NRcarbonato	6,50	2,50	5,50	4,33
NRNH	11,50	3,50	4,17	2,67

Figura N° 3. Comparación de las curvas reométricas de las mezclas con aserrín de 50 mesh.

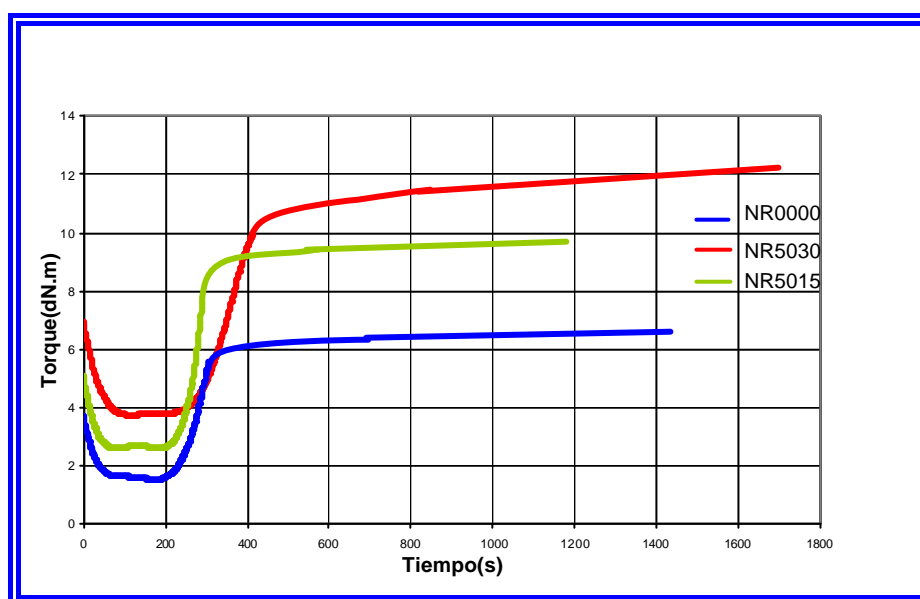
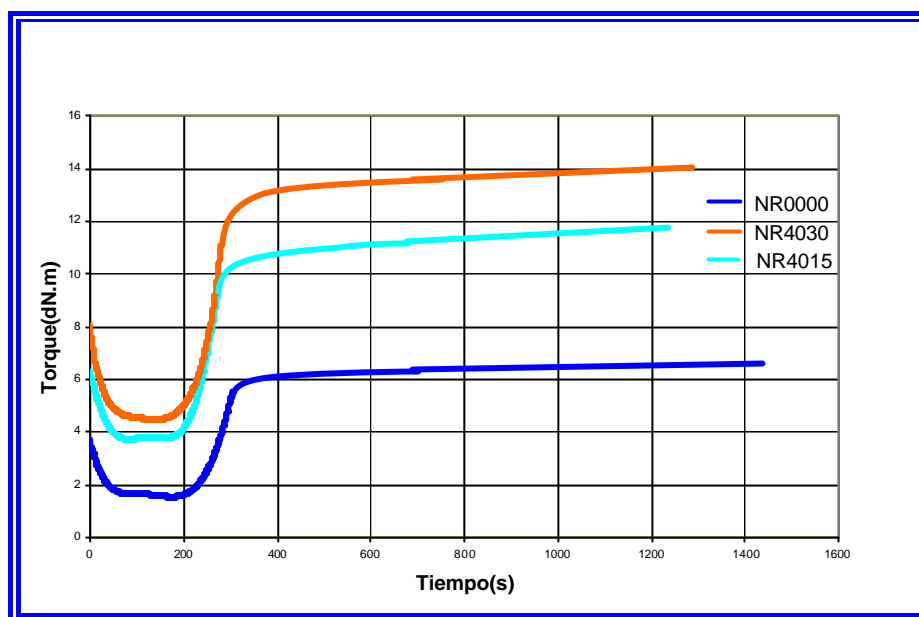


Figura N° 4. Comparación de las curvas reométricas de las mezclas con aserrín de 40 mesh



Al comparar los resultados reométricos reportados en la tabla N° 10 respecto al tamaño de partícula de las mezclas de aserrín se observó lo siguiente:

a) Tanto el torque máximo como el torque mínimo aumentan a medida que aumenta el tamaño de partícula en ambos porcentajes de carga.

b) Las mezclas cargadas con el mayor tamaño de partícula (40 mesh) presentan un menor tiempo de curado que las mezclas con un menor tamaño de partícula (50 mesh) en ambos porcentajes de carga. Estos resultados también fueron obtenidos por Ismail et. al. ⁽²⁰⁾. Ellos atribuyen este comportamiento a la menor área superficial que tienen las cargas de mayor tamaño de partícula.

c) El tiempo “scorch” es menor en las mezclas cargadas con aserrín de 40 mesh que las cargadas de 50 mesh. Estos resultados también fueron obtenidos por Ismail et. al. ⁽²⁰⁾ atribuyéndoselo a la misma causa señalada en b.

Debido a que las partículas de aserrín son aciculares, las partículas son tan alargadas en el aserrín de 40 mesh en comparación con las del aserrín de 50 mesh que se genera una mayor fricción entre el disco del vulcámetro y el caucho produciendo que las mezclas con éste aserrín registren un mayor torque, que no concuerda con los resultados de las propiedades mecánicas. El torque es una medida de viscosidad y ésta se ve afectada para el caso de cargas aciculares por la longitud de las mismas, ya que fibras más largas imparten mayor restricción en la deformación.

Las tendencias **b** y **c** se pueden deber a un mayor contenido de humedad en el aserrín de 40 mesh producto de que no se haya secado completamente. La humedad afecta la reacción de vulcanización, ya que el agua contiene grupos OH y genera un ambiente básico, y como ya se dijo antes, esto afecta a dicha reacción. En las figuras N° 5 y N° 6 se presentan la comparación de las curvas reométricas de las mezclas cargadas con aserrín respecto al tamaño de partícula.

Figura N° 5. Comparación de las curvas reométricas de las mezclas con aserrín de 30 ppc.

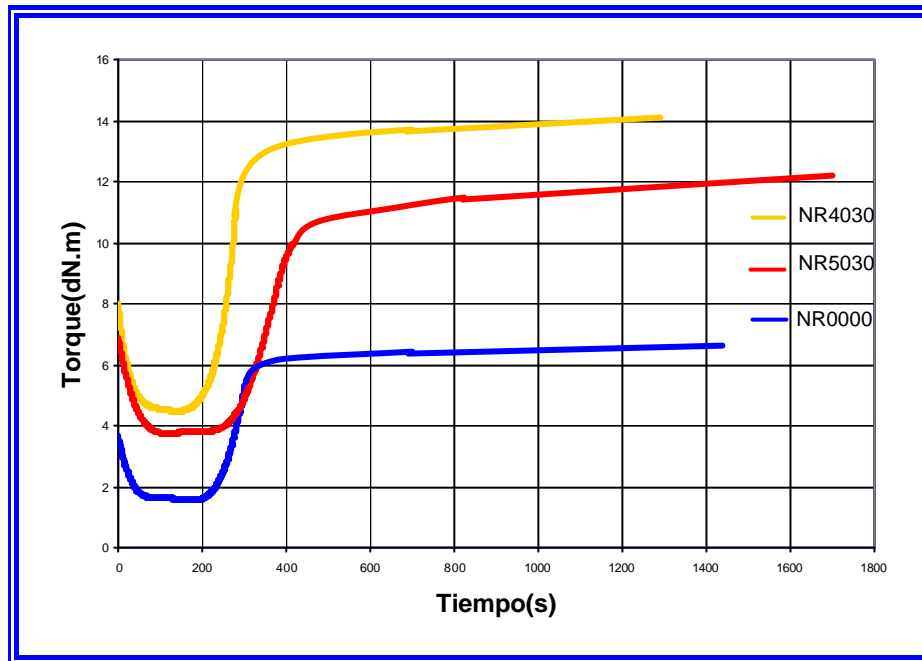
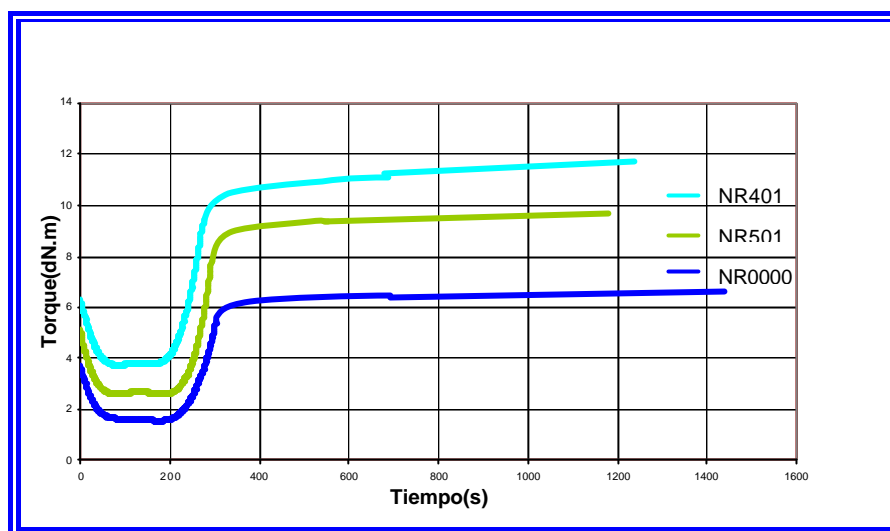


Figura N° 6. Comparación de las curvas reométricas de las mezclas con aserrín de 15 ppc.



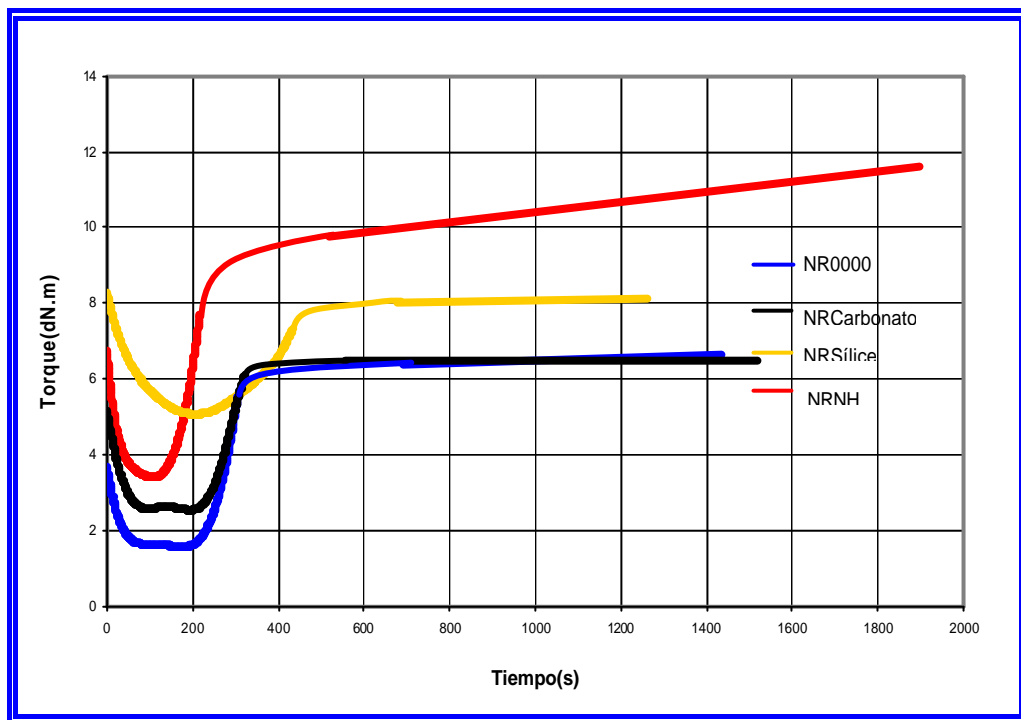
En general se puede decir que el aserrín no varía en gran medida los parámetros reométricos que son necesarios y útiles para controlar, diseñar y optimizar un proceso de producción de compuestos de caucho; y como el desarrollo y operación del proceso de producción depende del compuesto de caucho que se desea producir, y este depende de los parámetros reométricos (“tiempo scorch” y tiempo de curado) no se puede decir que formulación es la mejor en cuanto a propiedades reométricas.

En cuanto a las mezclas con cargas inorgánicas, se puede observar de la figura N° 7 que se presenta a continuación de este párrafo y de las figuras N° 13-15 ubicadas en el apéndice A las cuales muestran las curvas reométricas de las mezclas cargadas con sílice, carbonato de calcio y negro de humo respectivamente, que la NRSílice tiene un alto torque mínimo, pero tiene un bajo torque máximo, lo cual no es lo esperado, ya que, la sílice es altamente reforzante ^(2,3) debido a que presenta un tamaño de partícula pequeño. Esto se puede deber a la presencia de una gran cantidad de humedad en la sílice, la cual puede estar disminuyendo la viscosidad de la mezcla. La presencia de humedad en la sílice se debe a que ésta es muy higroscópica (adsorbe mucha agua) y posiblemente no se secó completamente en el proceso de secado 2 h antes del mezclado. Sin embargo, también se puede deber a una mala dispersión de la sílice en el caucho natural durante el proceso de mezclado o a que la carga no tenga la actividad propia de su especie debido al gran período de almacenamiento que tenía en el laboratorio. También se observa que ésta mezcla presenta un tiempo de curado y tiempo “scorch” grande, lo cual implica que tiene una velocidad de vulcanización bastante lenta, lo cual se debe a que la superficie de la sílice es ácida y retarda la vulcanización.

En cuanto a la mezcla NRCarbonato, se observa que presenta un torque mínimo mayor al de la mezcla NR0000, pero un torque máximo similar, lo cual no es lo esperado, ya que aunque no es un carga reforzante debería de tener por definición un torque máximo mas alto debidoda que la adición de una carga dura produce un aumento en esta propiedad.

La mezcla NRNH presenta un torque máximo alto en comparación con las demás cargas inorgánicas, sin embargo no es tan alto, tal como se esperaba debido a que el tipo de negro de humo empleado (GPF) tiene menor estructura y mayor tamaño de partícula que los negros de humo considerados como altamente reforzantes como por ejemplo el N220 y el N330. LANRNH además presenta un sobrecurado en donde el torque aumenta a medida que transcurre el tiempo de vulcanización, y también presenta un tiempo “scorch” bajo, lo cual implica una rápida velocidad de vulcanización, la cual es debida a que el negro de humo es una sustancia básica y presenta una gran interacción con el caucho natural que genera una alta cantidad de “bound rubber”⁽¹⁾.

Figura N° 7. Comparación de las curvas reométricas de las mezclas cargadas con cargas inorgánicas y de la mezcla de caucho natural sin carga.



6.2 EFECTO DE LA ADICIÓN DE LAS CARGAS EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS MEZCLAS

Módulo y Resistencia a la tracción:

Cuando se comparan mezclas cargadas con aserrín de diferente tamaño de partícula y con la misma proporción de carga, se observa que las mezclas con menor tamaño de partícula (50 mesh) presentan un mayor módulo al 300 % y resistencia a la tracción, que las que contienen aserrín de mayor tamaño de partícula (40 mesh). Esto ocurre para las dos proporciones de carga empleados y se puede apreciar en las tablas N° 11 y N° 12.

Tabla N° 11. Módulo al 300 % de las probetas no envejecidas.

Formulación	Módulo (MPa)	Desviación Estándar
NR0000	2,18	0,07
NR4015	2,17	0,04
NR4030	2,44	0,15
NR5015	2,29	0,14
NR5030	3,06	0,06
NR5030c	2,84	0,06
NRNH	6,70	0,26
NRSílice	1,71	0,32
NRCarbonato	2,26	0,02

Al comparar mezclas de aserrín con diferente proporción de carga e igual tamaño de partícula, se observa que el módulo (Tabla N° 11) aumenta a medida que aumenta dicha proporción tanto en las mezclas de 50 mesh como en las de 40 mesh. Esto se debe a que la adición de la carga endurece el caucho.

En cuanto a la resistencia a la tracción (Tabla N° 12), se observa que en las mezclas de 40 mesh la resistencia a la tracción disminuye ligeramente a medida que aumenta la proporción de carga, pero para las mezclas de 50 mesh ocurre lo contrario, sin embargo la alta desviación estandar que presenta esta propiedad en las mezclas NR0000 y NR5015 no permite asegurar este comportamiento. Esta tendencia que presentan las mezclas de 40 mesh fue reportada también por Ismail et. al. ⁽¹⁷⁾ en su investigación, muy similar a ésta, en la que utilizan fibra de palma aceitera con un tamaño de partícula distinto, y también por el mismo Ismail ⁽¹⁹⁾ en su investigación en la cual trabajó con caucho natural epoxidizado cargado con madera del árbol de caucho.

Tabla N° 12. Resistencia a la tracción de las probetas no envejecidas.

Formulación	Resistencia a la Tacción (MPa)	Desviación Estándar
NR0000	9,63	1,48
NR4015	6,87	0,27
NR4030	5,84	0,43
NR5015	8,23	1,17
NR5030	9,86	0,44
NR5030c	9,58	1,14
NRNH	16,88	2,07
NRSílice	3,81	0,51
NRCarbonato	7,37	0,88

La resistencia a la tracción es el esfuerzo que ejerce el caucho en el momento en que se produce la rotura durante el proceso de deformación y por lo tanto esta fuerza va a depender de la elongación máxima que alcanza la probeta. Esta elongación máxima depende de la elasticidad del caucho, la cual a su vez depende de varios factores como la naturaleza de los enlaces de azufre que forman los entrecruzamientos, pero principalmente depende de la rigidez que le proporciona la carga y aún en mayor medida, depende del grado de entrecruzamiento del caucho y de la interacción de la carga con el polímero. Esta interacción depende del área superficial de la carga y por supuesto de la naturaleza química de ésta. El área superficial depende de tres parámetros: tamaño, forma y porosidad.

Un menor tamaño de partícula implica mayor área superficial y esto para las cargas en general aumenta el módulo y la resistencia a la tracción del caucho. Esto explica la tendencia que se observa al comparar mezclas de distintos tamaños de partículas e igual porcentaje de carga en ambas propiedades.

La tendencia que presentan las mezclas de 40 mesh respecto a la resistencia a la tracción, se debe a que el aumento en la proporción de la carga endureció el caucho de tal forma, que disminuyó en gran medida la elongación máxima provocando justamente que ésta propiedad presente una tendencia a disminuir. Además, esta tendencia también puede deberse a una mayor interacción elastómero-carga en la mezcla con un porcentaje de 15 ppc en comparación con la de la mezcla que contienen un porcentaje de 30 ppc. Este análisis se corrobora mas adelante en la sección 6.6 que trata sobre el análisis de la interacción elastómero-carga.

La tendencia que presentan las mezclas de 50 mesh respecto a la resistencia a la tracción se debe a que la adición de la carga en este tamaño de partícula aumenta la interacción elastómero-carga, como se verá mas adelante en la sección 6.6.

Con respecto a la influencia del tipo de carga, se observa que la mezcla con la mayor resistencia a la tracción y mayor módulo es, como se esperaba, la que contiene negro de humo. Esto se debe a que el negro de humo posee una gran interacción con la matriz polimérica a pesar de que el tipo de negro de humo utilizado (GPF) tiene menor estructura y mayor tamaño de partícula que los negros de humo considerados como altamente reforzantes como por ejemplo el N220 y el N330.

Respecto al carbonato de calcio, se observó que éste le imparte un mayor módulo al caucho natural, pero disminuye la resistencia a la tracción. El aumento en el módulo se debe a que la adición de una carga dura como lo es el carbonato de calcio aumenta ésta propiedad, y la disminución en la resistencia a la tracción se puede deber a que la proporción de carga utilizada disminuyó en gran medida la elasticidad y la elongación máxima, lo cual produce una disminución en ésta propiedad. También se observó que todas las mezclas cargadas con aserrín de 50 mesh presentan un mejor módulo y mejor resistencia a la tracción que las mezclas cargadas con carbonato de calcio; y las mezclas cargadas con aserrín de 40 mesh a 15 ppc presentan un mayor módulo que ésta. Por esto se puede decir que en general el carbonato de calcio es menos reforzante que el aserrín.

En cuanto a las mezclas cargadas con sílice, éstas presentan las peores propiedades de todas las mezclas, lo cual se contradice con la teoría, ya que esta carga debería ser altamente reforzante^(2,3). Esto puede ser debido a lo explicado en el análisis del efecto de la adición de las cargas en las propiedades reométricas del caucho.

En estas propiedades la mezcla cargada con aserrín que presentó un mejor resultado es la NR5030, ya que ésta presenta un mejor módulo y resistencia a la tracción en comparación con todas las demás mezclas cargadas con aserrín y que casi todas las mezclas cargadas con cargas inorgánicas menos la NRNH.

Elongación máxima:

Al comparar la elongación máxima de las mezclas de 40 mesh con distintas proporciones de carga se observó que esta propiedad disminuye ligeramente con el aumento en dicha proporción. Esto se debe a que la adición de la carga y el aumento en su proporción endurece el caucho, restándole en cierta medida (dependiendo del porcentaje de adición) su capacidad elástica. Esta tendencia también fue obtenida por Ismail et. al.^(17,18). Al hacer la misma comparación para las mezclas de 50 mesh y tomando en cuenta las desviaciones estándares se observó que la adición de la carga no produce variación de la elongación máxima. Esto se puede apreciar en la tabla N° 13.

Tabla N° 13. Elongación máxima de las probetas no envejecidas.

Formulación	Elongación máxima (%)	Desviación Estándar
NR0000	641	51
NR4015	588	4
NR4030	551	18
NR5015	645	30
NR5030	676	33
NR5030c	666	56
NRNH	569	54
NRSílice	501	41
NRCarbonato	566	21

Cuando se comparan las mezclas de igual proporción de carga y distinto tamaño de partícula, se observó que las mezclas de 50 mesh tienen una mayor elongación máxima que las mezclas de 40 mesh, para ambas proporciones de carga. Esto se debe a que el aserrín de 50 mesh presenta una mayor área superficial que el aserrín de 40 mesh, lo cual implica una mayor interacción con el elastómero.

Al hacer el análisis de la influencia de las cargas inorgánicas, se observó que, la mezcla cargada con carbonato de calcio presenta una menor elongación máxima que todas las mezclas cargadas con aserrín de 50 mesh, y si se toma en cuenta la desviación estandar, se puede decir que la mezclas de 40 mesh tienen una elongación máxima similar al de la mezcla con carbonato de calcio.

Como se esperaba la formulación con negro de humo no presentó una considerable elongación máxima y en cuanto a las mezclas cargadas con sílice, éstas presentan las peores propiedades de todas las mezclas, lo cual se contradice con la teoría, ya que ésta carga debería ser altamente reforzante ^(2,3), debido a que presenta un pequeño tamaño de partícula. Este mal comportamiento de la sílice, se puede deber a la presencia de mucha agua, a una mala dispersión o a que la carga no tenga la actividad propia de su especie debido al gran período de almacenamiento que tenía en el laboratorio, como se explicó en el análisis del efecto de la adición de las cargas en las propiedades reométricas del caucho.

En esta propiedad la mezcla cargada con aserrín que presentó un mejor resultado es la NR5030, ya que supera a todas las demás e incluso supera a todas las mezclas con cargas inorgánicas.

Resistencia al desgarre:

Al comparar los resultados de la resistencia al desgarre se observó que las mezclas de 40 mesh presentan un aumento apreciable de ésta propiedad con la adición de la carga y

el aumento en la proporción de ésta, pero en las mezclas de 50 mesh ésta propiedad presenta un ligero aumento con la adición de la carga y se mantiene constante con el aumento en la proporción de la carga. Estos resultados pueden ser debidos a una buena dispersión de la carga en el elastómero. Esta tendencia a aumentar que presentan las mezclas de 40 mesh debido al aumento en la proporción de la carga, también fue obtenida por Ismail et. al. ⁽¹⁷⁾ cuando compararon sus mezclas cargadas con 15 ppc y 30 ppc de carga orgánica.

Cuando se comparan mezclas de igual proporción de carga y distinto tamaño de partícula, se observa que las mezclas de menor tamaño de partícula (50 mesh) presentan una menor resistencia al desgarre que las mezclas de mayor tamaño de partícula (40 mesh), para ambas proporciones de carga. Esto posiblemente se puede deber a que como las partículas no son esféricas, las fibras de aserrín más largas (40 mesh) pueden estar generando una mayor resistencia a la propagación de la grieta durante el ensayo. Estos resultados se pueden apreciar en la tabla N° 14.

Tabla N° 14. Resistencia al desgarre de las probetas no envejecidas.

Formulación	Resistencia al Desgarre (N/mm)	Desviación Estándar
NR0000	4,9	0,5
NR4015	7,8	0,4
NR4030	9,2	0,8
NR5015	6,6	0,6
NR5030	6,6	0,3
NR5030c	6,2	0,4
NRNH	6,1	0,6
NRsílice	2,1	0,2
NRcarbonato	6,2	0,5

Al comparar las mezclas con cargas orgánicas con las que contienen cargas inorgánicas se observa que las primeras presentan una mayor resistencia al desgarre que las segundas, sin embargo, si se toma en cuenta las desviaciones estándares se puede decir que las resistencias al desgarre de las mezclas de 50 mesh son similares a las de las mezclas NRNH y NRcarbonato; y al igual que en la propiedad anterior la mezcla con sílice presentó el peor resultado, lo cual no es lo esperado, ya que como se ha explicado anteriormente esta carga presenta un tamaño de partícula pequeño, lo cual debería proporcionar un mayor grado de reforzamiento. Este mal comportamiento de la sílice, se puede deber a la presencia de mucha agua, a una mala dispersión o a que la carga no tenga la actividad propia de su especie debido al gran período de almacenamiento que tenía en el laboratorio, como se explicó en el análisis del efecto de la adición de las cargas en las propiedades reométricas del caucho.

En esta propiedad la mezcla cargada con aserrín que presentó un mejor resultado es la NR4030, ya que supera a todas las demás e incluso supera a todas las mezclas con cargas inorgánicas, sin embargo, la mezcla NR5030 está ubicada en una tercera y buena posición, y también supera a todas las mezclas con cargas inorgánicas.

Dureza:

Al comparar la dureza en mezclas de distinta proporción de carga e igual tamaño de partícula se observó que esta aumenta ligeramente con la adición de la carga y aún más con el aumento en la proporción de ésta, como se esperaba. Esto se debe al efecto ya mencionado que produce la adición de la carga en la rigidez (“dureza”) del caucho. Este resultado también fue obtenido por Ismail et. al. ^(17,18).

Tabla N° 15. Dureza de las probetas no envejecidas.

Formulación	Dureza	Desviación Estándar
NR0000	44	0
NR4015	52	0
NR4030	57	1
NR5015	48	1
NR5030	61	1
NR5030c	55	1
NRNH	54	1
NRSílice	32	1
NRCarbonato	49	0

Al comparar las mezclas cargadas con aserrín con las que contienen cargas inorgánicas se observó que el NR5030 supera en gran medida a todas estas, incluso a la NRNH y a la NRCarbonato, y como siempre la NRSílice presentó el peor valor, lo cual no es lo esperado, ya que ésta carga es altamente reforzante^(2,3). El comportamiento de la mezcla con sílice se puede deber a la presencia de mucho agua, a una mala dispersión, o a que la carga no tenga la actividad propia de su especie debido al gran período de almacenamiento que tenía en el laboratorio. La presencia de mucha agua puede estar disminuyendo la viscosidad de la mezcla, lo cual disminuye la dureza de la misma, y una mala dispersión produce que la mezcla no sea homogénea, lo cual puede también disminuir ésta propiedad.

Deformación Remanente:

Cuando se compara la deformación remanente (Tabla N° 16) en las mezclas de 50 mesh con distintas proporciones de carga se observó que esta propiedad no presentó variación con la adición y el aumento en la proporción de la carga. Esto puede ser producido debido a que la exposición a 70°C por un largo período de tiempo, generó una formación de más enlaces bisulfuros y monosulfuros y un mayor grado de entrecruzamiento en la mezcla con mayor proporción de carga (30ppc), de tal manera que contrarrestó el efecto que produce la adición de la carga y el aumento la proporción de la misma en las propiedades elásticas del caucho. Estos resultados son excepcionales, ya que implican que las mezclas NR5030 y la NR5015 poseen una gran capacidad elástica.

Al comparar las mezclas de igual proporción de carga y distinto tamaño de partícula, se observa que la deformación remanente aumenta a medida que aumenta el tamaño de partícula, lo cual puede ser debido a un mayor grado de entrecruzamiento en las mezclas de 50 mesh, producido por una mayor interacción elastómero-carga.

Las mezclas cargadas con aserrín que presentaron una mejor deformación remanente fueron las cargadas de aserrín de 50 mesh (NR5030 y NR5015), las cuales superaron a todas las mezclas con cargas inorgánicas, menos a la NRNH. Si se observan los resultados de esta propiedad se puede ver que la mezcla cargada con negro de humo presenta una ligera diferencia con las mezclas NR5030, NR5015 y NR0000 y es la mejor de todas las mezclas con cargas inorgánicas. Luego le siguen las mezclas NRCarbonato, NR4030, y NR4015, las cuales no presentan prácticamente variación alguna entre sí y en el último lugar se encuentra la NRSílice la cual presenta el peor resultado de todos, posiblemente debido a una de las mismas causas que afectaron las propiedades anteriores, que son la presencia de agua, una mala dispersión o que la carga no tenga la actividad propia de su especie debido al gran período de almacenamiento que tenía en el laboratorio.

Tabla N° 16. Deformación remanente de las probetas no envejecidas.

Formulación	Deformación Remanente (%)	Desviación Estándar
NR0000	21	3
NR4015	29	3
NR4030	32	3
NR5015	22	3
NR5030	22	1
NR5030c	19	2
NRSílice	48	3
NRNH	18	1
NRCarbonato	27	2

6.3 EFECTO DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS MEZCLAS CON ASERRÍN

Las variaciones de las propiedades mecánicas de las mezclas envejecidas respecto a las de las mezclas no envejecidas se muestran en la tabla N° 17.

Tabla N° 17. Variaciones de las propiedades mecánicas debido al envejecimiento acelerado.

Formulación	Módulo al 300 % (%)	Resistencia a la tracción (%)	Elongación máxima (%)	Resistencia al desgarre (%)	Dureza
NR0000	+20	-16	-19	+6	+3
NR4015	+30	+22	-5	-30	+5
NR4030	+26	+6	-13	-31	+6
NR5015	+14	-25	-21	-15	+6
NR5030	0	-32	-22	-7	+3

De las variaciones que presentan la dureza, la resistencia a la tracción y la elongación máxima y de los resultados de deformación remanente (tabla N° 16) de las mezclas cargadas con aserrín de 40 y 50 mesh, se logra determinar que el caucho natural cargado con aserrín de las maderas puy y algarrobo está dentro de los requerimientos que la norma ASTM D2000 especifica para un material AA de grado dos (2).

Módulo:

Al observar las variaciones del módulo reportadas en la tabla N° 17, se observa que, el envejecimiento produjo un aumento de esta propiedad en todas las mezclas menos en la NR5030, la cual, no presentó variación. Ésta tendencia que presentaron todas las mezclas menos en la NR5030 también fue obtenida por Ismail et. al. ⁽¹⁷⁾ en un período de envejecimiento de 48 h.

Este aumento se debe a que el proceso de envejecimiento puede estar generando un rompimiento de los enlaces polisulfúricos y posteriormente genera más enlaces monosulfúricos y un mayor grado de entrecruzamiento endureciendo aún más el caucho. Esto corrobora la tendencia de las curvas de curado de todas las mezclas las cuales presentan un sobrecurado en el cual el torque aumenta a medida que transcurre el tiempo. Este aumento del torque debido a una mayor exposición al calor, trae como consecuencia justamente un aumento en el módulo. Aunque, el sobrecurado en el caucho natural no tiende a ser un comportamiento usual, ya que este tipo de material debido a su estructura química tiende a sufrir reversión por efecto del calor.

La mezcla que presentó una menor variación en ésta propiedad es la NR5030, y la mezcla que presentó la mayor variación es la NR4015.

Resistencia a la tracción:

Al analizar las variaciones de resistencia a la tracción, reportadas en la tabla N° 17, se observó que esta propiedad disminuyó en las mezclas cargadas con aserrín de 50 mesh y en la mezcla sin carga. La tendencia que presentan las mezclas cargadas con aserrín de 50 mesh también fue observada por Ismail et. al. ⁽¹⁷⁾ en mezclas con un porcentaje de carga de 15 y 30 ppc y para un período de envejecimiento de 168 h. Esta disminución se debe probablemente a que el proceso de envejecimiento, como se explicó anteriormente, genera un rompimiento de los enlaces polisulfúricos y un aumento de los enlaces monosulfúricos, para así producir un mayor grado de entrecruzamiento endureciendo aún más el caucho, lo cual provoca una pérdida de la elasticidad. La resistencia a la tracción varía respecto al grado de entrecruzamiento en forma de una parábola invertida, es decir, a medida que avanza el grado de entrecruzamiento ésta aumenta hasta alcanzar un máximo para luego disminuir. La tendencia que presentan éstas mezclas, se debe a que el grado de entrecruzamiento aumentó de tal forma debido al envejecimiento, que la resistencia a la tracción seguramente se ubica en la zona de disminución después del punto máximo.

Las mezclas cargadas con aserrín de 40 mesh presentaron un aumento en la resistencia a la tracción, ya que como se acaba de explicar la resistencia a la tracción varía respecto al grado de entrecruzamiento en forma de una parábola invertida, es decir, a medida que avanza el grado de entrecruzamiento ésta aumenta hasta alcanzar un máximo para luego disminuir, y lo más probable es que el grado de entrecruzamiento aumentó de tal forma debido al envejecimiento, que la resistencia a la tracción seguramente se ubica en la zona de aumento en un punto más arriba al de las mezclas no envejecidas correspondientes. Esta tendencia que presentan las mezclas de 40 mesh también fue obtenida por Ismail et. al. ⁽¹⁷⁾ para un período de envejecimiento de 48 h.

La mezcla que presentó una menor variación en ésta propiedad es la NR4030, y la mezcla que presentó la mayor variación es la NR5030.

Elongación máxima:

Respecto a la elongación máxima (tabla N° 17), se logra observar que todas las mezclas envejecidas presentan una disminución de esta propiedad respecto a las correspondientes mezclas no envejecidas debido a que las variaciones son negativas. Esta tendencia también fue obtenida por Ismail et. al. ⁽¹⁷⁾ para unos períodos de envejecimiento de 48 y 168 h. Esto se debe al efecto explicado anteriormente, que produce el envejecimiento en la dureza del caucho debido a un aumento en el grado de entrecruzamiento, el cual le resta elasticidad al caucho.

La mezcla que presenta una menor variación en ésta propiedad es la NR4015, y la que presenta una mayor variación es la NR5030.

Resistencia al desgarre:

En cuanto a la resistencia al desgarre (tabla N° 17), se logra observar que las mezclas de aserrín envejecidas presentan una disminución de esta propiedad debido a que las variaciones son negativas, pero la mezcla NR0000 presenta una tendencia inversa. La variación de esta propiedad se debe a uno de los efectos ya mencionado que produce el proceso de envejecimiento como lo es el incremento del grado de entrecruzamiento, pero también posiblemente puede ser debida a una reversión.

La resistencia al desgarre varía respecto al grado de entrecruzamiento en forma de una parábola invertida, es decir, a medida que avanza el grado de entrecruzamiento ésta aumenta hasta alcanzar un máximo para luego disminuir. La tendencia que presentan todas las mezclas a excepción de la NR0000, se debe a que el grado de entrecruzamiento aumentó de tal forma debido al envejecimiento, que la resistencia al desgarre seguramente se ubica en la zona de disminución después del punto máximo; y la tendencia que presenta la mezcla NR0000 se debe a que la resistencia al desgarre se ubica en la zona de aumento justo antes del máximo. La tendencia de la NR0000 también fue obtenida por Ismail et. al. ⁽¹⁷⁾ para unos períodos de envejecimiento de 48 y 168 h.

La mezcla con la menor variación en ésta propiedad es la NR0000, y la que tiene mayor variación es la NR4030.

Dureza:

Al analizar los resultados de dureza (tabla N° 17), se logra observar que ésta propiedad presenta un incremento debido al envejecimiento, esto se puede deber a que el proceso de envejecimiento produce un endurecimiento en las mezclas debido al aumento en el grado de entrecruzamiento, o tal vez hay una falta de curado durante el moldeo.

Las mezclas con las menores variaciones en ésta propiedad son la NR5030 y la NR0000, y las que tienen mayor variación son la NR4030 y la NR5015.

6.4 EFECTO DEL AGENTE DE ACOPLAMIENTO EN LAS PROPIEDADES REOMÉTRICAS DE LA MEZCLA ÓPTIMA NO ENVEJECIDA

Al realizar el análisis del efecto de la adición de las cargas y del efecto del proceso de envejecimiento en las distintas propiedades se logró concluir que la mezcla óptima caucho natural/aserrín es la NR5030. Por esto se decidió hacer el estudio del efecto del agente de acoplamiento tipo silano en las propiedades geométricas y mecánicas de esta mezcla.

Al comparar los resultados reométricos (Tabla N° 10) de la mezcla NR5030 con los de la NR5030c, se logró observar que el agente de acoplamiento afecta de la siguiente manera: produce un aumento en el torque máximo, no produce una notable variación en el torque mínimo, y disminuye el tiempo de curado y el tiempo scorch.

Estos resultados dieron como se esperaba, ya que el silano juega un papel importante en el proceso de vulcanización mediante la formación de bandas de acoplamiento tanto con la carga como con la matriz polimérica. Todos estos resultados también fueron obtenidos por Ismail et. al. ⁽¹⁹⁾ en cuya investigación utilizaron caucho natural cargado con ceniza de cáscara de arroz y empleó silano como agente de acoplamiento.

6.5 EFECTO DEL AGENTE DE ACOPLAMIENTO EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA MEZCLA ÓPTIMA NO ENVEJECIDA

Al comparar los valores del módulo, la resistencia a la tracción, la elongación máxima, la resistencia al desgarre, la dureza y la deformación remanente (Tablas N° 18) de la mezcla NR5030 con los de la mezcla NR5030c se observó que los valores de módulo y dureza son ligeramente menores en la NR5030c que en la NR5030 y para las otras propiedades si se toma en cuenta la desviación estándar se observa que no hay variación y por lo cual se puede decir que el agente de acoplamiento tipo silano no fue efectivo, es decir no incrementó en forma apreciable la interacción elastómero-carga.

Tabla N° 18. Efecto del agente de acoplamiento en las propiedades mecánicas de la mezcla óptima.

Propiedad	NR5030	Desviación Estándar	NR5030c	Desviación Estándar
Módulo al 300 % (MPa)	3,06	0,06	2,84	0,06
Resistencia a la tracción (MPa)	9,86	0,44	9,58	1,14
Elongación máxima (%)	676	33	666	56
Resistencia al desgarre (N/mm)	6,6	0,3	6,2	0,4
Dureza	61	1	55	1
Deformación remanente (%)	22	1	28	15

6.6 INTERACCIÓN ELASTÓMERO-CARGA.

Al comparar los resultados reportados en la tabla N° 22, se observa que de todas las mezclas cargadas con aserrín, la que presenta una mayor interacción elastómero-carga es la NR5030, lo cual explica los mejores resultados en las propiedades mecánicas observadas para la mezcla NR5030. También se puede observar que en las mezclas cargadas con aserrín de 50 mesh la proporción de la carga mejora la interacción elastómero-carga, a diferencia de las mezclas de 40 mesh, las cuales presentan una tendencia inversa. Esta tendencia que presentan las mezclas cargadas con aserrín de 40 mesh también fue observada por Ismail ⁽¹⁸⁾ para tamaños de partícula entre 150-500 μm . En cuanto al agente de acoplamiento, éste aparentemente no mejora esta interacción.

Tabla N° 19. Valores de la relación Q_c/Q_s de la ecuación de Lorenz y Parks.

Formulación	Q_c/Q_s
NR0000	1,00
NR4015	1,07
NR4030	1,20
NR5015	1,04
NR5030	1,02
NR5030c	1,14
NRSílice	2,91
NRCarbonato	1,00
NRNH	0,78

Al comparar mezclas de aserrín de igual proporción de carga pero distinto tamaño de partícula, se observa que las mezclas cargadas con aserrín de menor tamaño de partícula (50 mesh) presentan una mayor interacción elastómero-carga que las mezclas cargadas con

aserrín de mayor tamaño de partícula (40 mesh). Esto se puede atribuir a que el aserrín de 50 mesh tiene una mayor área superficial que el de 40 mesh, y como ya se ha mencionado anteriormente, una mayor área superficial implica una mayor interacción elastómero-carga.

Al analizar los resultados de las mezclas con cargas inorgánicas se observó que la NRNH es la mezcla con la mejor interacción de todas, tal como se esperaba, ya que según la teoría, el negro de humo posee una alta interacción con el caucho natural ⁽¹⁾. A la NRNH le sigue la NRCarbonato, en la cual el carbonato de calcio está actuando como una carga inerte. La NRSílice es la peor de todas, posiblemente debido a una mala dispersión de la sílice en el caucho o a la presencia de agua en ésta carga.

Los valores de error por propagación determinados para Q_c y Q_s fueron muy bajos (menores que 0,001), y por esto se decidió reportar los resultados con dos decimales de apreciación.

7. CONCLUSIONES

1._ Tamaños de partícula más grandes disminuyen el tiempo de curado y el tiempo “scorch”; e imparte un mayor torque máximo y mínimo al caucho natural. El tiempo de curado, el torque máximo y el torque mínimo aumentan con el aumento en la proporción de la carga orgánica.

2._ Un menor tamaño de partícula de la carga orgánica le imparte al caucho natural un mayor módulo, mayor resistencia a la tracción, una menor resistencia al desgarre y una menor deformación remanente. La adición de la carga produce un aumento en el módulo, la resistencia al desgarre y la dureza.

3._ La mezcla óptima de aserrín es la de caucho natural cargado con aserrín de 50 mesh a 30 ppc, debido a que presenta excelentes propiedades mecánicas y una mejor interacción elastómero-carga.

4._ El negro de humo es la carga que presenta una mejor interacción elastómero-carga y mejores propiedades mecánicas.

5._ El agente de acoplamiento afecta las propiedades reométricas de la mezcla óptima, pero no afecta las propiedades mecánicas.

6._ El proceso de envejecimiento produce un aumento en el módulo y la dureza, y una disminución en la elongación máxima.

7._ En general el aserrín no mejora significativamente las propiedades del caucho, así que se puede decir que este es una excelente carga de relleno, y por su bajo costo es ideal para producir artículos de caucho con un costo de producción bajo.

8. RECOMENDACIONES

Se recomienda emplear otras concentraciones de aserrín para así poder generar curvas de las tendencias de las propiedades respecto a la adición de la carga.

Se recomienda también hacer un estudio del efecto de diversos agentes de acoplamiento en la mezcla óptima caucho natural/aserrín para lograr encontrar alguno que mejore las propiedades de dicha mezcla.

Se recomienda también hacer un análisis a la sílice, para conocer la razón de porqué su efectividad no es la esperada.

9. BIBLIOGRAFÍA

- 1._ Morton, M., "Rubber technology", Van Nonstrand Reinold Company Regional, New York, 2^{da} edición, 1981.
- 2._ Morton-Jones, "Procesamiento de plásticos", Editorial Limusa, México D.F., 2000.
- 3._ Ramos del Valle, Luís y Sánchez, Saúl, "Vulcanización y Formulación de Hules", Editorial Limusa, México D. F., 1999.
- 4._ Ismail H. y Mega L., "The effects of a compatibilizer and silane coupling agent on the mechanical properties of white rice husk ash filled polypropylene/natural rubber blend", POLYMER-PLASTIC TECHNOLOGY AND ENGINEERING, 40, N° 4, 463-478, 2001.
- 5._ Marcovich N. E., Reboredo M. M., Aranguren M.I., "Dependence of the mechanical properties of Wood flour-polymer composites on the moisture content", Journal of Applied Polymer Science, 68, 2069-2076, 1998.
- 6._ Ismail H, Jaffri R y Rozman H, "Oil palm wood flour filled natural rubber composites: the effects of various bonding agents", International Journal Polymeric Materials, 49, N° 3, 311-322, 2001.
- 7._ Royo, Joaquín, "Manual de tecnología del caucho", Consorcio Nacional de Industria del caucho, Barcelona (España).
- 8._ Naskar, Amit et. al., "Characterization of ground tire and its effect on natural rubber compound", Rubber Chemistry and Technology, 73, N° 5, 902-911, 2000.
- 9._ Vinod, V.S. et. al., "Effect of Aluminum powder on filled natural rubber composites", Rubber Chemistry and Technology, 74, N° 2, 236-248, 2001.
- 10._ Wang, Meng-Jiao, Zhang, Ping y Mamad, Khaled, "Carbon-Silica dual phase filler, a new generation reinforcing agent for rubber: Part IX. Application to truck tire tread compound", Rubber Chemistry and Technology, 74, N° 1, 124-137, 2001.
- 11._ Hamed, G. R. y Park, B. H., "The mechanism of carbon black reinforcement of SBR and NR vulcanizates", Rubber Chemistry and Technology, 72, N° 5, 946-959, 1999.
- 12._ Hamed, G. R. y Zhao, J., "Tensile behavior after oxidative aging of gum and black-filled vulcanizates of SBR and NR", Rubber Chemistry and Technology, 72, N° 4, 721-730, 1999.

13._ Cataldo, Franco, "Preparation of silica-based rubber compounds without the use of silane coupling agent through the use of epoxidized natural rubber", *Macromolecular Materials and Engineering*, 287, N° 5, 348-352, 2002.

14._ Hamed, G. R. y Rattanason, N., "Effect of crosslink density on cut growth in black-filled natural rubber vulcanizates", *Rubber Chemistry and Technology*, 75, N° 5, 935-941, 2002.

15._ Ismail H., Nordin R. y Noor A., "The comparison properties of recycle rubber powder, carbon black, and calcium carbonate filled natural rubber compounds", *POLYMER-PLASTIC TECHNOLOGY AND ENGINEERING*, 41, N° 5, 847-862, 2002.

16._ Hundiwale, D. G. et. al., "Mechanical properties of natural rubber filled with flyash", *Journal of Applied Polymer Science*, 85, N° 5, 995-1001, 2002.

17._ Ismail H., Rosnah N. y Rozman H. D., "Curing Characteristics and mechanical properties of short oil palm fibre reinforced rubber composites", *Polymer*, 38, N° 16, 4059-4064, 1997.

18._ Ismail H., "The potential of rubberwood as a filler in epoxidized natural rubber compounds", *Journal of elastomers and plastics*, 33, N° 1, 34-47, 2001.

19._ Ismail H. et. al., "The effect of rice husk ash as a filler for epoxidized natural rubber compounds", *International Journal Polymeric Material*, 36, N° 1, 39-51, 1997.

20._ Ismail H. et. al., "Oil Palm wood flour reinforced epoxidized natural rubber composites: the effect of filler content and size", *European Polymer Journal*, 33, N° 10-12, 1627-1632, 1997.

21._ Brydson, "Rubbery Materials and their compounds", Editorial Elsevier. Londres, 1988.

22._ R. Pasantha Kumar, M. L. Geethakumari y Sabu Thomas, "Short sisal fiber reinforced styrene-butadiene rubber composites", *Journal of applied polymer science*, 58, 597-612, 1995.

23._ M. Hernandez, M. Ichazo, J. Gonzalez, C. Albano, "Influence of type of filler on natural rubber properties", *ANTEC*, 1-5, 2004.

10. APÉNDICE A

A continuación se presentan las curvas reométricas de todas las mezclas necesarias para obtener los tiempos de curado y las demás propiedades reométricas.

Figura N° 8. Curva reométrica de la mezcla NR0000.

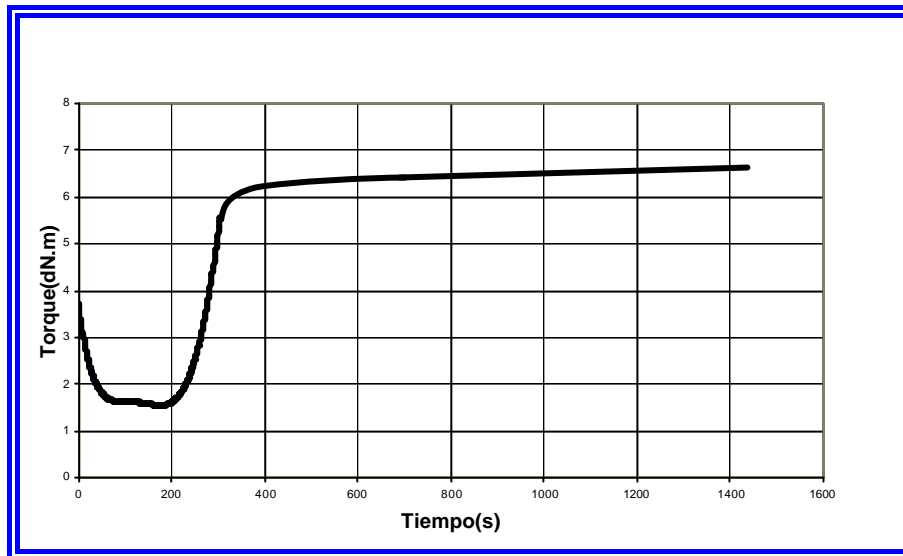


Figura N° 9. Curva reométrica de la mezcla NR4015.

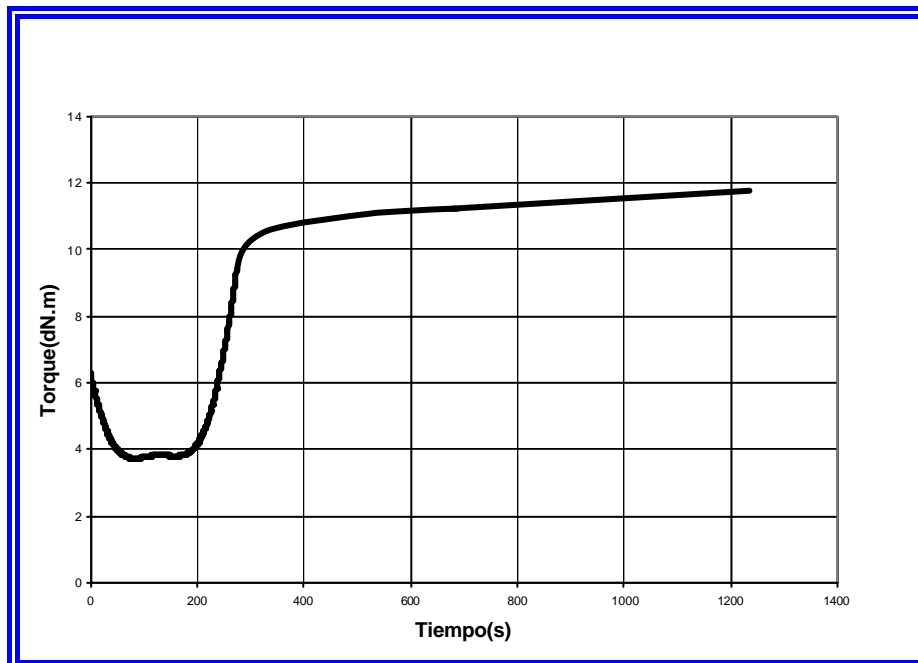


Figura N° 10. Curva reométrica de la mezcla NR4030.

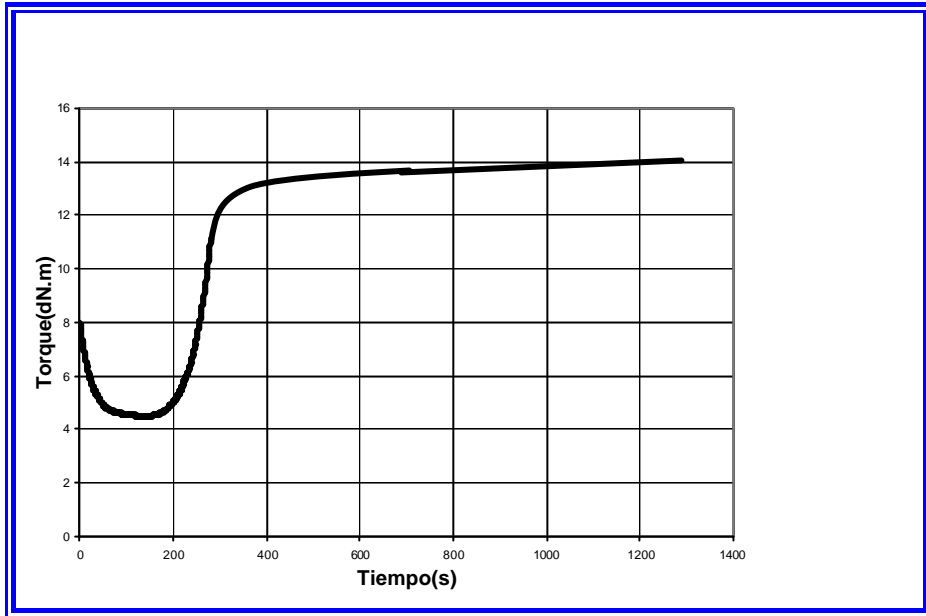


Figura N° 11. Curva reométrica de la mezcla NR5015.

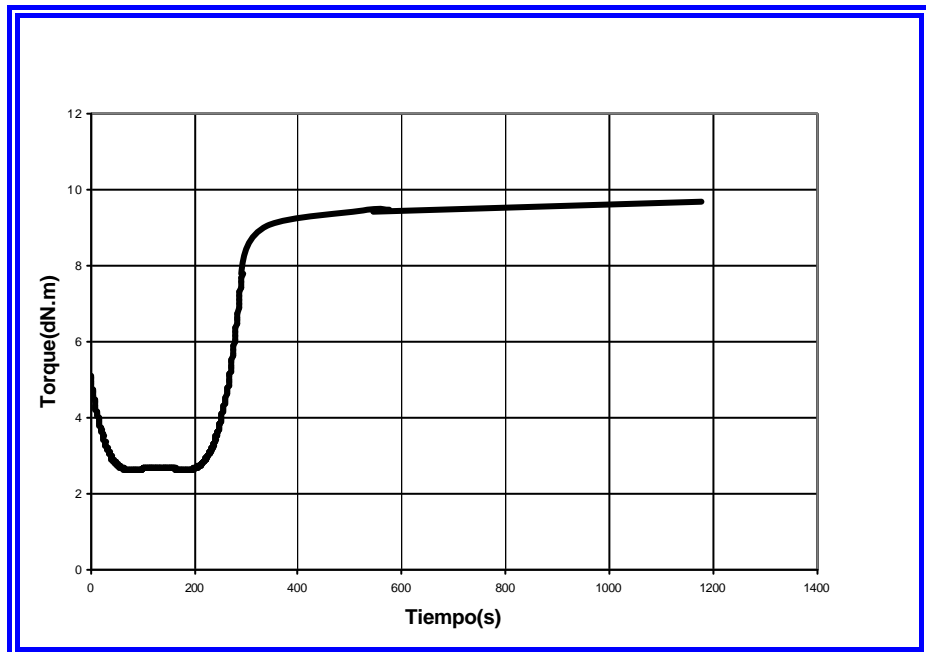


Figura N° 12. Curva reométrica de la mezcla NR5030.

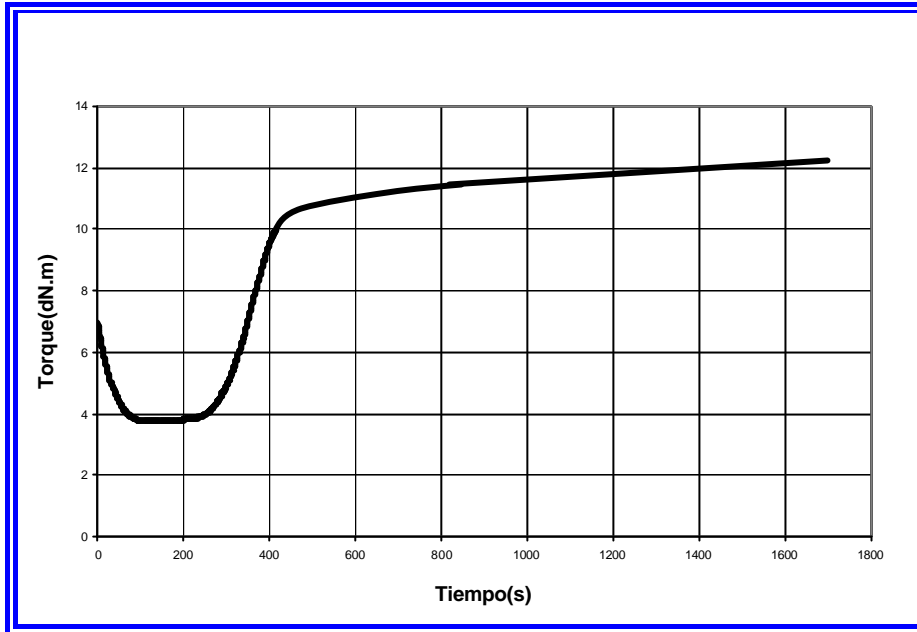


Figura N° 13. Curva reométrica de la mezcla NRSílice.

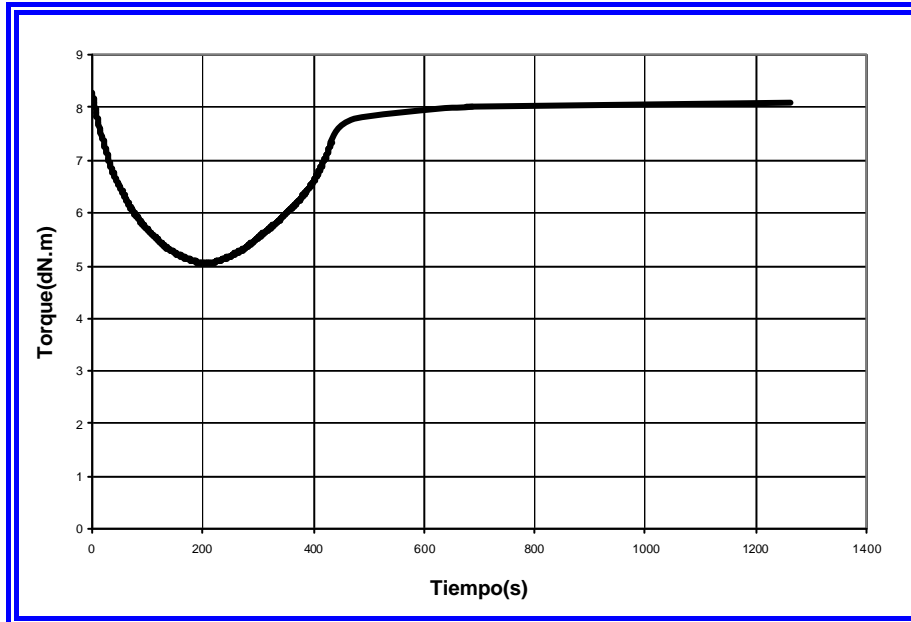


Figura N° 14. Curva reométrica de la mezcla NRCarbonato.

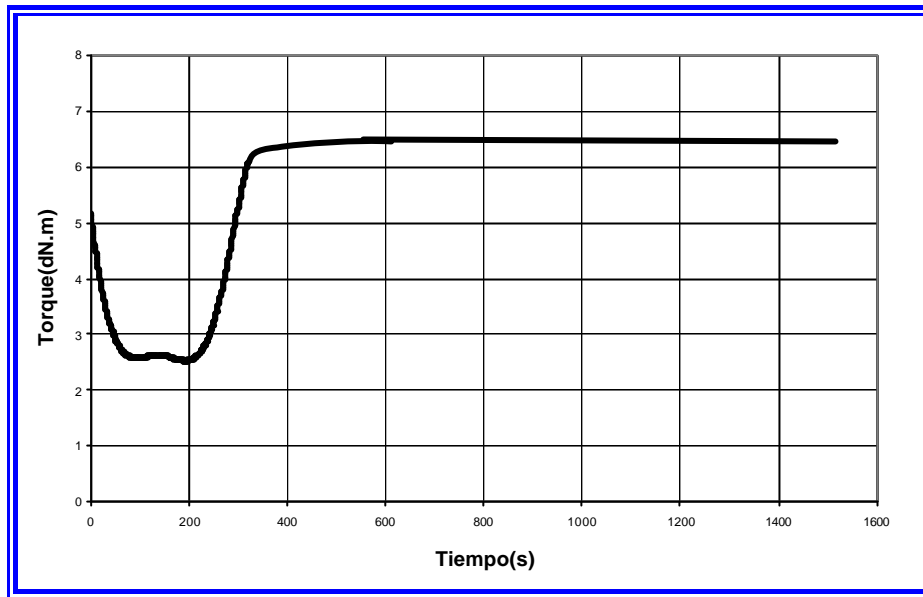


Figura N° 15. Curva reométrica de la mezcla NRNH.

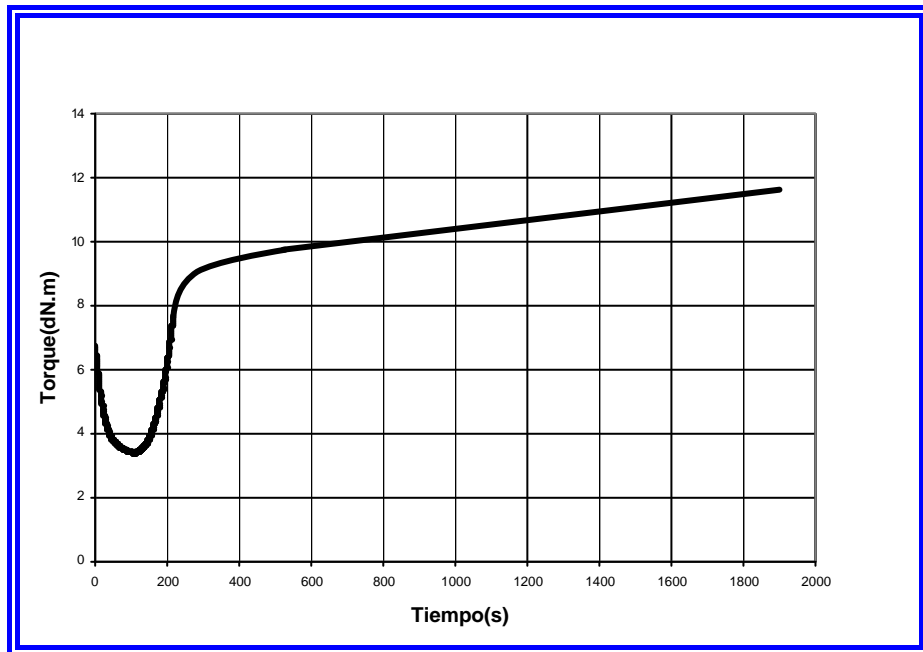
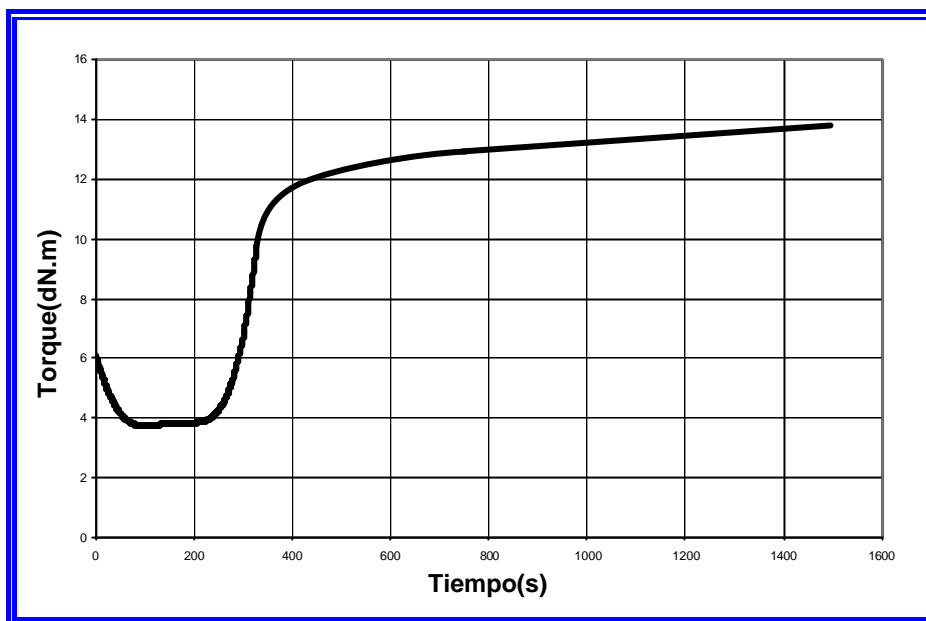


Figura N° 16. Curva reométrica de la mezcla NR5030c.



11. APÉNDICE B

A continuación se presentan los resultados de las propiedades mecánicas de las mezclas cargadas con aserrín después de ser sometidas a un proceso de envejecimiento acelerado. Estos resultados fueron útiles para determinar la variación en cada propiedad que presentaron éstas mezclas debido al envejecimiento acelerado.

Tabla N° 20. Módulo al 300 % y resistencia a la tracción producidas por el envejecimiento acelerado.

Formulación	Módulo (MPa)	Desviación Estándar	Resistencia a la tracción (MPa)	Desviación Estándar
NR0000	2,61	0,20	8,07	1,02
NR4015	2,82	0,09	8,36	0,54
NR4030	3,07	0,13	6,22	0,77
NR5015	2,61	0,13	6,17	1,14
NR5030	3,05	0,08	6,68	0,54

Tabla N° 21. Elongación máxima y resistencia al desgarre producidas por el envejecimiento acelerado.

Formulación	Elongación Máxima (%)	Desviación Estándar	Resistencia al desgarre (N/mm)	Desviación Estándar
NR0000	519	28	5,20	0,27
NR4015	558	23	5,46	0,30
NR4030	482	24	6,30	0,27
NR5015	512	36	5,60	0,95
NR5030	525	18	6,14	0,07

Tabla N° 22. Dureza producida por el envejecimiento acelerado.

Formulación	Dureza	Desviación Estándar
NR0000	47	0
NR4015	57	0
NR4030	63	1
NR5015	54	0
NR5030	64	0

12. APÉNDICE C

A continuación se presentan los ciclos de mezclado en el “banbury”, los cuales son de suma importancia, para llevar un control del orden y el momento en que se agregaron los ingredientes de las mezclas, y así garantizar que la dispersión de dichos ingredientes sea idónea y similar, en las bandas que se hicieron por cada formulación.

Tabla N° 23. Ciclo de mezclado de la banda A de la mezcla NR0000.

NR0000-191103			
Tiempo	Temperatura	Amperaje	Observaciones
0	60	20	
15	70	18	
30	75	16	
45	80	14	
60	90	14	Se abrió el paso del agua de enfriamiento
75	90	14	
90	90	14	
105	90	12	
120	90	12	
135	90	12	
150	90	12	
0	100	12	ZnO
15	100	12	
30	100	12	
45	100	12	
0	100	6	Ac. Est
15	90	10	
30	90	10	
45	90	10	
60	95	10	
75	100	10	
90	100	10	
105	100	10	
120	100	10	

Tabla N° 24. Ciclo de mezclado de la banda B de la mezcla NR0000.

NR0000-050104			
Tiempo	Temperatura	Amperaje	Observaciones
0	40	24	
15	60	16	
30	70	16	
45	80	14	
60	80	14	
75	80	14	
90	90	12	Se abrió el paso del agua de enfriamiento
105	90	12	
120	90	12	
135	90	12	
0	90	12	ZnO
15	90	12	
30	90	12	
45	100	12	
60	100	12	
75	100	12	
90	100	12	
0	100	4	Ac. Est.
15	90	10	
30	90	10	
45	90	10	
60	90	10	

Tabla N° 25. Ciclo de mezclado de la banda B de la mezcla NR5030.

NR5030-191103			
Tiempo	Temperatura	Amperaje	Observaciones
0	50	24	
15	70	18	
30	80	16	
45	85	15	
60	90	14	Se abrió el paso del agua de enfriamiento
75	90	14	
90	100	13	
105	100	12	
120	100	12	
135	100	12	
150	100	12	
0	100	12	ZnO
15	100	12	
30	100	12	
45	100	12	
0	80	26	Aserrín
15	95	18	
30	100	16	
45	100	14	
60	100	15	
75	100	14	
90	100	14	
105	100	14	
120	110	14	
135	105	14	
150	110	14	
165	110	14	
180	105	14	
195	110	14	
210	110	14	
225	110	14	
240	110	14	

Continuación de la tabla N° 25.

Tiempo	Temperatura	Amperaje	Observaciones
0	90	16	Ac. Est.
15	80	16	
30	90	14	
45	100	14	
60	100	14	
75	100	14	
90	100	14	

Tabla N° 26. Ciclo de mezclado de la banda B de la mezcla NR0000.

NR5030-181203			
Tiempo	Temperatura	Amperaje	Observaciones
0	40	10	
15	50	12	
30	50	18	
45	70	18	
60	70	16	
75	70	14	
90	70	14	
105	90	12	Se abrió el paso del agua de enfriamiento
120	90	12	
135	90	12	
150	90	12	
0	100	12	ZnO
15	90	12	
30	100	12	
45	100	12	
60	100	12	
75	100	12	
0	70	22	Aserrín
15	90	16	
30	100	14	
45	100	14	
60	100	14	
75	100	14	
0	100	10	Ac. Est.
15	90	14	
30	100	14	
45	100	12	
60	100	12	
75	100	12	
1	100	14	
16	100	14	
31	100	14	
46	100	14	

Tabla N° 27. Ciclo de mezclado de la banda A de la mezcla NR5015.

NR5015-171203			
Tiempo	Temperatura	Amperaje	Observaciones
0	40	10	
15	40	10	
30	50	16	
45	60	16	
60	70	14	
75	70	14	
90	70	14	
105	70	12	
120	80	12	
135	80	12	
150	80	12	
165	80	12	
0	90	12	ZnO y se abrió el paso del agua de enfriamiento
15	90	12	
30	100	12	
45	100	12	
60	100	12	
75	100	12	
0	90	14	Aserrín
15	100	12	
30	100	12	
45	90	12	
60	90	12	
75	100	12	
90	100	12	
105	100	12	
120	100	12	
0	100	6	Ac. Est.

Continuación de la tabla N° 27.

Tiempo	Temperatura	Amperaje	Observaciones
15	90	10	
30	90	12	
45	90	12	
60	90	12	
75	100	12	
90	100	12	
105	100	12	
120	100	12	

Tabla N° 28. Ciclo de mezclado de la banda B de la mezcla NR5015.

NR5015-181203			
Tiempo	Temperatura	Amperaje	Observaciones
0	40	10	
15	40	8	
30	50	16	
45	60	18	
60	70	16	
75	70	14	
90	80	14	
105	80	12	
120	80	12	
0	90	12	Se abrió el paso del agua de enfriamiento
15	90	12	
30	90	12	
45	90	12	
0	90	12	ZnO
15	90	12	
30	90	12	
45	90	12	
0	90	14	Aserrín
15	90	14	
30	100	12	
45	100	12	
60	100	12	
75	100	12	
0	90	6	Ac. Est.
15	90	12	
30	90	12	
45	90	12	
60	90	12	

Tabla N° 29. Ciclo de mezclado de la banda A de la mezcla NR4030.

NR4030-191203			
Tiempo	Temperatura	Amperaje	Observaciones
0	30	10	
15	40	4	
30	40	6	
45	40	6	
60	50	18	
75	60	18	
90	70	16	
105	80	14	
120	80	14	
135	80	12	
150	80	12	
165	80	12	
180	80	12	
0	90	12	ZnO y se abrió el paso del agua de enfriamiento
15	100	12	
30	100	12	
45	100	12	
60	100	12	
0	80	22	Aserrín
15	90	16	
30	100	14	
45	100	14	
60	100	14	
75	100	14	
0	100	12	Ac. Est.
15	90	14	
30	90	14	
45	100	14	
60	100	14	
75	100	14	
90	100	14	

Tabla N° 30. Ciclo de mezclado de la banda B de la mezcla NR4030.

NR4030-191203			
Tiempo	Temperatura	Amperaje	Observaciones
0	40	8	
15	40	4	
30	40	6	
45	50	4	
60	50	6	
75	50	6	
90	60	10	
105	60	10	
120	70	14	
135	80	14	
150	80	14	
165	80	14	
180	80	12	
195	90	12	Se abrió el paso del agua de enfriamiento
210	90	12	
225	90	12	
240	100	10	
255	100	10	
270	100	10	
285	100	10	
0	100	12	ZnO
15	100	12	
30	100	12	
45	100	12	
60	80	22	Aserrín
75	90	16	
90	100	16	
105	100	14	
120	100	14	
135	100	14	
150	100	14	
0	100	10	Ac. Est.
15	100	14	
30	100	14	
45	100	14	
60	100	14	

Tabla N° 31. Ciclo de mezclado de la banda A de la mezcla NR4015.

NR4015-181203			
Tiempo	Temperatura	Amperaje	Observaciones
0	40	8	
15	50	4	
30	50	4	
45	50	4	
60	50	6	
75	50	6	
90	70	10	
105	70	12	
120	70	14	
135	70	14	
150	80	14	
165	80	12	
180	80	12	
195	80	12	
210	80	12	
0	90	12	ZnO y se abrió el paso del agua de enfriamiento
15	90	12	
30	100	12	
45	100	12	
60	100	12	
75	110	10	
90	110	10	
105	110	10	
120	110	10	
0	90	12	Aserrín
15	100	12	
30	100	12	
45	100	12	
60	100	12	
0	90	6	Ac. Est.
15	90	12	
30	90	12	
45	90	12	
60	100	12	
75	100	12	

Continuación de la tabla N° 31.

Tiempo	Temperatura	Amperaje	Observaciones
90	100	10	
105	100	10	
120	100	10	
135	100	10	

Tabla N° 32. Ciclo de mezclado de la banda B de la mezcla NR4015.

NR4015-181203			
Tiempo	Temperatura	Amperaje	Observaciones
0	40	6	
15	40	4	
30	40	4	
45	50	6	
60	50	14	
75	60	16	
90	70	16	
105	70	14	
120	80	14	
135	90	14	Se abrió el paso del agua de enfriamiento
150	90	12	
165	90	12	
180	90	12	
195	100	12	
210	100	10	
225	100	10	
240	100	10	
255	100	10	
0	100	10	ZnO
15	100	12	
30	100	10	
45	100	10	
60	100	10	
75	100	10	
0	80	14	Aserrín
15	90	12	
30	90	12	
45	100	12	

Continuación de la tabla N° 32.

Tiempo	Temperatura	Amperaje	Observaciones
60	100	12	
75	100	12	
90	100	12	
0	100	6	Ac. Est.
15	90	10	
30	90	10	
45	90	10	
60	100	10	
75	100	10	
90	100	10	
105	100	10	

Tabla N° 33. Ciclo de mezclado de la mezcla NRNH.

NRNH-121203			
Tiempo	Temperatura	Amperaje	Observaciones
0	50	22	
15	70	18	
30	70	16	
45	80	16	
60	80	14	
75	90	14	Se abrió el paso del agua de enfriamiento
90	90	12	
105	90	12	
120	90	12	
135	90	12	
0	90	12	ZnO
15	90	12	
30	90	12	
45	90	12	
0	90	10	1/2NH
15	100	16	
30	100	14	
45	110	14	
60	110	14	
75	110	14	
90	110	14	
0	100	16	1/2NH
15	100	18	
30	110	16	
45	110	16	
60	120	16	
75	120	16	
90	120	16	
105	120	16	
0	110	10	Ac. Est.
15	110	14	
30	115	14	
45	120	14	
60	120	14	
75	120	14	
90	120	14	

Tabla N° 34. Ciclo de mezclado de la mezcla NRCarbonato .

NRCarbonato-050104			
Tiempo	Temperatura	Amperaje	Observaciones
0	40	18	
15	50	20	
30	70	18	
45	70	18	
60	70	14	
75	80	14	
90	80	14	
105	80	12	
120	90	12	Se abrió el paso del agua de enfriamiento
135	90	12	
150	90	12	
165	90	12	
0	100	12	ZnO
15	90	12	
30	100	12	
45	100	12	
0	100	12	
15	100	12	
0	80	12	½ Carbonato
15	90	12	
30	90	12	
45	100	12	
60	100	12	
75	100	12	
90	100	12	
0	90	14	½ Carbonato
15	90	14	
30	100	14	
45	100	14	
60	110	12	
75	110	12	
90	110	12	
105	110	12	
0	100	6	Ac. Est.
15	100	12	

Continuación de la tabla N° 34.

Tiempo	Temperatura	Amperaje	Observaciones
30	100	12	
45	100	12	
60	100	12	

Tabla N° 35. Ciclo de mezclado de la mezcla NRSílice.

NRSílice-050104			
Tiempo	Temperatura	Amperaje	Observaciones
0	50	18	
15	60	18	
30	70	16	
45	70	14	
60	80	14	
75	90	14	Se abrió el paso del agua de enfriamiento
90	90	12	
105	90	12	
120	90	12	
135	90	12	
0	90	12	ZnO
15	90	12	
30	100	12	
45	100	12	
60	100	12	
75	100	12	
0	90	14	1/2 Sílice
15	100	18	
30	100	16	
45	110	16	
60	110	16	
75	110	16	
90	110	16	
0	100	22	1/2 Sílice
15	120	22	
30	120	20	
45	120	20	
60	120	20	
75	120	20	

Continuación de la tabla N° 35.

Tiempo	Temperatura	Amperaje	Observaciones
0	110	14	Ac. Est.
15	110	18	
30	120	18	
45	120	16	
60	120	16	
75	130	18	
90	130	16	
105	130	16	
120	130	16	
135	130	16	

Tabla N° 36. Ciclo de mezclado de la mezcla NR5030c.

NR5030c-080104			
Tiempo	Temperatura	Amperaje	Observaciones
0	40	18	
15	60	20	
30	70	16	
45	70	16	
60	70	14	
75	80	14	
90	80	12	
105	90	12	Se abrió el paso del agua de enfriamiento
120	90	12	
135	90	12	
150	90	12	
0	90	12	ZnO
15	90	12	
30	90	12	
45	90	12	
0	80	22	Aserrín
15	90	18	
30	100	18	
45	110	16	
60	110	16	
75	110	16	
90	110	16	
0	110	10	Ac. Est.
15	110	14	
30	110	14	
45	110	14	
60	110	14	

A continuación se presenta el ciclo de mezclado realizado en el molino de rodillo para todas las mezclas, el cual es necesario para garantizar que la dispersión de los agentes vulcanizantes (azufre y acelerante) en cada mezcla sea idónea.

Tabla N° 37. Ciclo de mezclado en el Molino de rodillos.

Etapa	Tiempo de duración (min)	Tiempo acumulado (min)
Establecer una apertura de rodillos de 1,9 mm, y esperar a que se forme la banda.	2	2
Agregar el acelerante y luego hacer 3 cortes a la banda de $\frac{3}{4}$ de la longitud total de esta	2	4
Agregar el azufre y luego hacer 1 corte a la banda de $\frac{3}{4}$ de la longitud total de esta	3	7
Cortar la banda, sacarla del molino y enrollarla en si misma. Establecer una apertura de rodillos de 0,8 mm y pasar la banda enrollada por el molino 6 veces.	2	9