

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

TRATAMIENTOS PARA MEJORAR LA INTERACCIÓN EN FORMULACIONES DE EPDM /SÍLICE

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Monteverde D., Tomás E.
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, Mayo 2009

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

TRATAMIENTOS PARA MEJORAR LA INTERACCIÓN EN FORMULACIONES DE EPDM /SÍLICE

TUTORES ACADÉMICOS:

TUTORA (UCV): Prof. Carmen Albano.

TUTORA (USB): Prof. Miren Ichazo.

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por el Br. Monteverde D., Tomás E.
Para optar al Título de
Ingeniero Químico

Caracas, Mayo 2009.

Caracas, Mayo 2009

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 Tomás E. Monteverde D., titulado:

**“TRATAMIENTOS PARA MEJORAR LA INTERACCIÓN EN
FORMULACIONES DE EPDM /SÍLICE”**

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. José Papa

Jurado

Prof.(a) Rosaestela Perera

Jurado

Prof.(a) Carmen Albano

Tutor Académico

Prof.(a) Miren Ichazo

Tutor Académico

Monteverde D., Tomás E.

TRATAMIENTOS PARA MEJORAR LA INTERACCIÓN EN FORMULACIONES DE EPDM/SÍLICE

**Tutores: Prof.(a) Carmen Albano. Prof.(a) Miren Ichazo. Tesis. Caracas, U.C.V.
Facultad de Ingeniería. Escuela de Química. Año 2009, 112p.**

Palabras Claves: Elastómeros, EPDM, vulcanización, carga, sílice, agente de acoplamiento, compatibilizantes, funcionalización, silano, polietilenglicol, propiedades físicas.

Resumen: En la industria del caucho existe una amplia gama de investigaciones que estudian su comportamiento al ser cargados con diferentes materiales sintéticos, por lo tanto, es necesario mejorar la interacción existente entre ambos por medio de diferentes tratamientos. El objetivo principal en la presente investigación es la caracterización de compuestos de caucho EPDM, reforzados con dos tipos de sílice de diferentes áreas superficiales (Si-150 y Si-250) suministrados por la industria Glassven C.A., utilizando tres tipos de tratamientos para mejorar la interacción elastómero-carga. Para cumplir este objetivo se hizo en primer lugar un análisis reométrico de las distintas formulaciones, así como los estudios físicos y mecánicos para cada una. Los resultados revelaron que el tamaño de partícula tiene una influencia importante en el aumento de la interacción elastómero-carga, ya que mientras más superficie de contacto tenía la carga (mayor área superficial), mayor era el incremento en las propiedades del compuesto. También a bajas cantidades de silano (5 ppc), el sistema EPDM/Si-250 fue el que presentó los mejores resultados en propiedades tensiles entre los tres tratamientos utilizados, obteniéndose un incremento del 50% para los módulos al 100 y 300 % y del 40 % para el esfuerzo en el punto de ruptura, pero se obtuvo una disminución del porcentaje de elongación del -21%. Para altas cantidades de silano (10 ppc), las propiedades tensiles del sistema EPDM/Si-250 disminuían, sin embargo tanto la resistencia al desgarre como la dureza aumentaron, presentando un incremento del 15 % y 14 % respectivamente. Al utilizar EPDM funcionalizado como compatibilizante en ambos sistemas de EPDM/Sílice, éste no influyó prácticamente en el mejoramiento de las propiedades del vulcanizado final. Por otro lado, en el tratamiento con polietilenglicol (PEG) existe una proporción óptima de agente acoplante (5 ppc), que mejora ligeramente las propiedades para ambos sistemas de EPDM/Sílice, pero añadiéndolo en altas cantidades a la mezcla (10 ppc), el exceso de éste produce un efecto plastificante en el curado, que degrada y desmejora las propiedades del compuesto para ambos sistemas estudiados.

ÍNDICE GENERAL

Contenido	Pág
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I: CONSIDERACIONES GENERALES DEL ESTUDIO.....	3
1.1 Planteamiento del problema.....	3
1.2 Objetivos.....	4
1.2.1 Objetivo General.....	4
1.2.2 Objetivos Específicos.....	4
CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO.....	5
2.1 Generalidades de los Elastómeros.....	5
2.1.1 Principales características de los Elastómeros.....	6
2.1.2 Formulación de Elastómeros.....	6
2.2 Cauchos EPDM.....	8
2.2.1 Características generales de los cauchos EPDM.....	9
2.2.2 Propiedades principales de los cauchos EPDM.....	9
2.2.3 Procesamiento y sistemas de curado por azufre para el EPDM.....	10
2.2.4 Propiedades principales del EPDM vulcanizado.....	11
2.3 Generalidades de las Cargas y sus efectos sobre Elastómeros.....	12
2.3.1 Tipos de tratamientos para mejorar la interacción Elastómero – Carga.....	13
2.3.1.1 Utilización de polímeros funcionalizados.....	13
2.3.1.2 Tratamiento con agentes acoplantes tipo silanos.....	14
2.3.1.3 Tratamiento con Polietilenglicol (PEG).....	16
2.4 Vulcanización.....	16
2.4.1 Aspectos generales de la vulcanización.....	16

2.4.2 Sistemas de Vulcanización.....	17
2.4.3 Vulcanización por azufre.....	18
2.5 Técnicas de Vulcanización.....	20
2.5.1 Características del curado.....	20
2.5.2 Definición de parámetros reológicos para materiales vulcanizados.....	21
2.6 Caracterización de los vulcanizados finales.....	23
2.6.1 Ensayo de Tracción.....	23
2.6.2 Ensayo de Desgarre.....	26
2.6.3 Ensayo de Dureza.....	27
2.6.4 Ensayo de Abrasión.....	29
2.6.5 Ensayo de Resistencia a los fluidos.....	29
2.6.6 Densidad de Entrecruzamiento.....	30
2.6.7 Ensayo de Envejecimiento Acelerado.....	31
CAPÍTULO III: ANTECEDENTES.....	32
CAPÍTULO IV: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	36
4.1 Materiales y Equipos.....	36
4.2 Preparación de las mezclas.....	41
4.3 Procedimiento Experimental.....	42
4.3.1 Sistema de curado.....	42
4.3.2 Tipos de carga.....	42
4.3.3 Funcionalización del EPDM.....	43
4.3.4 Tratamientos de las cargas.....	45
4.3.4.1 Silanos.....	45
4.3.4.2 Polietilenglicol (PEG).....	46
4.4 Curvas de curado y proceso de vulcanización.....	46
4.5 Determinación de propiedades físicas.....	48

4.5.1 Ensayo de Tracción.....	48
4.5.2 Ensayo de Desgarre.....	48
4.5.3 Ensayo de Dureza.....	49
4.5.4 Ensayo de Abrasión.....	49
4.5.6 Ensayo de Resistencia a los fluidos.....	51
4.5.7 Grado de entrecruzamiento.....	51
4.5.8 Ensayo de Envejecimiento Acelerado.....	53
CAPÍTULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	54
Parte I: Formulaciones Base.....	54
5.1.1 Mezclado.....	54
5.1.2 Análisis Reométrico.....	56
5.1.3 Propiedades Físicas.....	60
5.1.3.1 Propiedades Tensiles.....	60
5.1.3.2 Resistencia al desgarre y Dureza.....	61
5.1.3.3 Pruebas de Abrasión.....	62
5.1.3.4 Hinchamiento.....	63
5.1.3.5 Densidad de entrecruzamiento.....	64
5.1.3.6 Envejecimiento acelerado por calor.....	64
Parte II: Tratamiento con EPDM Funcionalizado.....	67
5.2.1 Mezclado.....	67
5.2.2 Análisis Reométrico.....	70
5.2.3 Propiedades Físicas.....	73
5.2.3.1 Propiedades Tensiles.....	73
5.2.3.2 Resistencia al desgarre y Dureza.....	74
5.2.3.3 Pruebas de abrasión.....	75
5.2.3.4 Hinchamiento y densidad de entrecruzamiento.....	76

5.2.3.5 Envejecimiento acelerado por calor.....	77
Parte III: Tratamiento a la carga - Silanos.....	78
5.3.1 Mezclado.....	78
5.3.2 Análisis Reométrico.....	81
5.3.3 Propiedades Físicas.....	83
5.3.3.1 Propiedades Tensiles.....	83
5.3.3.2 Resistencia al desgarre y Dureza.....	85
5.3.3.3 Pruebas de abrasión.....	86
5.3.3.4 Hinchamiento y Densidad de entrecruzamiento.....	86
5.3.3.5 Envejecimiento acelerado por calor.....	87
Parte IV: Tratamiento a la carga – Polietilenglicol (PEG).....	89
5.4.1 Mezclado.....	89
5.4.2 Análisis Reométrico.....	91
5.4.3 Propiedades Físicas.....	94
5.4.3.1 Propiedades Tensiles.....	94
5.4.3.2 Resistencia al desgarre y Dureza.....	96
5.4.3.3 Pruebas de abrasión.....	97
5.4.3.4 Hinchamiento y Densidad de entrecruzamiento.....	98
5.4.3.5 Envejecimiento acelerado por calor.....	99
CAPÍTULO VI: CONCLUSIONES.....	101
CAPÍTULO VII: RECOMENDACIONES.....	103
CAPÍTULO VIII: BIBLIOGRAFÍA.....	104

ÍNDICE DE TABLAS

Contenido	Pág
Tabla N° 2.1: Formulaci3n t3pica para la vulcanizaci3n con azufre para EPDM...	19
Tabla N° 2.2: Dimensiones de las probetas de tracci3n tipo halterio.....	24
Tabla N° 4.1: Especificaciones del EPDM.....	36
Tabla N° 4.2: Especificaciones de la s3lice Rubbersil RS-150 g.....	37
Tabla N° 4.3: Especificaciones de la s3lice Rubbersil RS-250 g.....	37
Tabla N° 4.4: Especificaciones negro de humo N660.....	38
Tabla N° 4.5: Compuestos de Formulaciones.....	38
Tabla N° 4.6: Especificaciones del agente acoplante tipo silano.....	39
Tabla N° 4.7: Especificaciones polietilenglicol 600.....	39
Tabla N° 4.8: Lista de equipos.....	40
Tabla N° 4.9: Materiales y cantidades empleados en la formulaci3n del EPDM...	42
Tabla N°4.10: Materiales y cantidades empleados en la funcionalizaci3n del EPDM...	43
Tabla N° 5.1: Propiedades Tensiles en las formulaciones base.....	60
Tabla N° 5.2: Resistencia al desgarre y dureza para las formulaciones base.....	61
Tabla N° 5.3: P3rdida volum3trica por abrasi3n para las distintas formulaciones base.....	62
Tabla N° 5.4: Hinchamiento en una soluci3n heptano-tolueno 1:1 para las distintas formulaciones base.....	63
Tabla N° 5.5: Densidad de entrecruzamiento para las distintas formulaciones base.....	64

Tabla N° 5.6: Propiedades envejecidas para las distintas formulaciones base.....	65
Tabla N° 5.7: Propiedades Tensiles en las formulaciones cargadas con sílice 150 y 250 con diferentes proporciones de EPDM funcionalizado.....	73
Tabla N° 5.8: Resistencia al desgarre y dureza para las formulaciones cargadas de sílice 150 y 250 con diferentes proporciones de EPDM funcionalizado.....	74
Tabla N° 5.9: Pérdida volumétrica por abrasión para las formulaciones cargadas de sílice 150 y 250, agregando diferentes proporciones de EPDM funcionalizado.....	75
Tabla N° 5.10: Hinchamiento en una solución heptano-tolueno 1:1 y densidad de entrecruzamiento para las distintas formulaciones con EPDM funcionalizado	76
Tabla N° 5.11: Propiedades envejecidas para las distintas formulaciones con EPDM funcionalizado.....	77
Tabla N° 5.12: Propiedades Reométricas para las formulaciones cargadas de sílice 150 y 250 con silano como agente acoplante en proporciones de 5ppc y 10ppc respectivamente.....	81
Tabla N° 5.13: Resistencia al desgarre y dureza para las formulaciones cargadas de sílice 150 y 250 con silano como agente acoplante en proporciones de 5ppc y 10ppc respectivamente.....	85
Tabla N° 5.14: Pérdida volumétrica por abrasión para las formulaciones cargadas de sílice 150 y 250 con silano como agente acoplante en proporciones de 5ppc y 10ppc respectivamente.....	86
Tabla N° 5.15: Hinchamiento en una solución heptano-tolueno 1:1 y densidad de entrecruzamiento para las distintas formulaciones con silano como agente acoplante.....	87

Tabla N° 5.16: Propiedades envejecidas para las distintas formulaciones con silano como agente acoplante.....	88
Tabla N° 5.17: Propiedades Reométricas para las formulaciones cargadas de sílice 150 y 250 con PEG como agente acoplante en proporciones de 5ppc y 10ppc respectivamente.....	91
Tabla N° 5.18: Resistencia al desgarre y dureza para las formulaciones cargadas de sílice 150 y 250 con PEG como agente acoplante en proporciones de 5ppc y 10ppc respectivamente.....	96
Tabla N° 19: Pérdida volumétrica por abrasión para las formulaciones cargadas de sílice 150 y 250 con PEG como agente acoplante en proporciones de 5ppc y 10ppc respectivamente.....	97
Tabla N° 5.20: Hinchamiento en una solución heptano-tolueno 1:1 y densidad de entrecruzamiento para las distintas formulaciones con PEG como agente acoplante.....	98
Tabla N° 5.21: Propiedades envejecidas para las distintas formulaciones con PEG como agente acoplante.....	99

ÍNDICE DE FIGURAS

Contenido	Pág
Figura N°2.1: Monómeros que conforman el EPDM.....	8
Figura N° 2.2: Dienos industriales.....	8
Figura N° 2.3: Estructura molecular del silano Si-69 y silano Si-264.....	15
Figura N° 2.4: Estructura molecular del polietilénglicol (PEG).....	16
Figura N° 2.5: Poliisopreno vulcanizado.....	17
Figura N° 2.6: Gráfica Torque Vs Tiempo.....	21
Figura N° 2.7: Probetas halterio.....	24
Figura N° 2.8: Curva demostrativa de esfuerzo versus deformación.....	25
Figura N° 2.9: Probetas tipo pantalón.....	26
Figura N° 2.10: Probetas tipo media luna.....	26
Figura N° 2.11: Probetas tipo angular.....	26
Figura N° 2.12: Durómetro Shore A.....	28
Figura N° 2.13: Durómetro Shore D.....	28
Figura N° 2.14: Abrasímetro de cilindro con tela abrasiva.....	29
Figura N° 4.1: Mezclador interno Banbury.....	41
Figura N° 4.2: Molino de rodillos.....	41
Figura N° 4.3: Mezclador interno tipo RHEOMIX marca HAAKE.....	44

Figura N° 4.4: Vulcámetro EKTRON TEK, modelo EKT-2.00SP.....	47
Figura N° 4.5: Prensa Hidráulica.....	47
Figura N° 4.6: Máquina de Ensayos Universales, marca Lloyd Instrument modelo EZ20.....	48
Figura N° 4.7: Durómetro Shore A, marca Otto-Walpert-Werke GMBH.....	49
Figura N° 5.1: Variación de la temperatura para las formulaciones base en la 1ra etapa de mezclado.....	54
Figura N° 5.2: Variación de la temperatura para las formulaciones base en la 2da etapa de mezclado.....	55
Figura N° 5.3: Variación de la potencia para las formulaciones base en la 1ra etapa de mezclado.....	56
Figura N° 5.4: Propiedades Reométricas de las formulaciones base.....	57
Figura N° 5.5: Tiempos de curado de las formulaciones base.....	58
Figura N° 5.6: Curvas de curado para las formulaciones base.....	59
Figura N° 5.7: Variación de la temperatura para las formulaciones cargadas con sílice 150 con EPDM funcionalizado en la 1ra etapa de mezclado.....	67
Figura N° 5.8: Variación de la temperatura para las formulaciones cargadas con sílice 250 con EPDM funcionalizado en la 1ra etapa de mezclado.....	68
Figura N° 5.9: Variación de la potencia para las formulaciones cargadas con sílice 150 con EPDM funcionalizado en la 1ra etapa de mezclado.....	68
Figura N° 5.10: Variación de la potencia para las formulaciones cargadas con sílice 250 con EPDM funcionalizado en la 1ra etapa de mezclado.....	69

Figura N° 5.11: Propiedades Reométricas para las formulaciones cargadas con sílice 150 y EPDM funcionalizado.....	70
Figura N° 5.12: Propiedades Reométricas para las formulaciones cargadas con sílice 250 y EPDM funcionalizado.....	70
Figura N° 5.13: Tiempos de curado para las formulaciones cargadas con sílice 150 y EPDM funcionalizado.....	71
Figura N° 5.14: Tiempos de curado para las formulaciones cargadas con sílice 250 y EPDM funcionalizado.....	72
Figura N° 5.15: Variación del amperaje para las formulaciones cargadas de sílice 150 con silano como agente acoplante en la 1ra etapa de mezclado.....	78
Figura N° 5.16: Variación de la temperatura para las formulaciones cargadas de sílice 150 con silano como agente acoplante en la 1ra etapa de mezclado.....	79
Figura N° 5.17: Variación del amperaje para las formulaciones cargadas de sílice 250 con silano como agente acoplante en la 1ra etapa de mezclado.....	80
Figura N° 5.18: Variación de la temperatura para las formulaciones cargadas de sílice 250 con silano como agente acoplante en la 1ra etapa de mezclado.....	80
Figura N° 5.19: Curvas de curado para las formulaciones cargadas de sílice 150 con silano como agente acoplante en proporciones de 5ppc y 10ppc respectivamente.....	82
Figura N° 5.20: Curvas de curado para las formulaciones cargadas de sílice 250 con silano como agente acoplante en proporciones de 5ppc y 10ppc respectivamente.....	83
Figura N° 5.21: Resistencia a la tracción en el punto de ruptura para las formulaciones cargadas de sílice 150 y 250 con silano como agente acoplante en proporciones de 5ppc y 10ppc respectivamente.....	84

Figura N° 5.22: Porcentaje de elongación para las formulaciones cargadas de sílice 150 y 250 con silano como agente acoplante en proporciones de 5ppc y 10ppc respectivamente.....	85
Figura N° 5.23: Variación de la temperatura para las formulaciones cargadas de sílice 150 con polietilenglicol como agente acoplante en la 1ra etapa de mezclado.....	89
Figura N° 5.24: Variación de la potencia para las formulaciones cargadas de sílice 150 con polietilenglicol como agente acoplante en la 1ra etapa de mezclado.....	90
Figura N° 5.25: Variación de la potencia para las formulaciones cargadas de sílice 250 con polietilenglicol como agente acoplante en la 1ra etapa de mezclado.....	90
Figura N° 5.26: Variación de la temperatura para las formulaciones cargadas de sílice 250 con polietilenglicol como agente acoplante en la 1ra etapa de mezclado.....	91
Figura N° 5.27: Curvas de curado para las formulaciones cargadas de sílice 150 con polietilenglicol como agente acoplante en proporciones de 5ppc y 10ppc respectivamente.....	92
Figura N° 5.28: Curvas de curado para las formulaciones cargadas de sílice 250 con polietilenglicol como agente acoplante en proporciones de 5ppc y 10ppc respectivamente.....	93
Figura N° 5.29: Resistencia a la tracción para las formulaciones cargadas de sílice 150 y 250 con polietilenglicol como agente acoplante en proporciones de 5ppc y 10ppc respectivamente.....	94

Figura N° 5.30: Porcentaje de elongación para las formulaciones cargadas de sílice 150 y 250 con polietilenglicol como agente acoplante en proporciones de 5ppc y 10ppc respectivamente..... 95

INTRODUCCIÓN

En la literatura se encuentra reportada una amplia gama de investigaciones referentes al comportamiento de los elastómeros cargados con diferentes materiales, debido a que se ha comprobado que estas cargas afectan de manera positiva, tanto técnicamente como económicamente, el artículo final, ya que mejoran las propiedades reométricas, físicas y mecánicas de los vulcanizados.

A su vez, muchas investigaciones han buscado la manera de mejorar la interacción elastómero-carga, debido a la misma naturaleza del caucho, ya que ésta no tiene mucha afinidad con las cargas sintéticas que actualmente se están utilizando para la sustitución del negro de humo, que es el material de carga por excelencia en la industria del caucho. Por lo tanto, surge la necesidad de investigar nuevos tratamientos que desarrollen sistemas más afines y más compatibles entre las cargas y el caucho.

En el presente trabajo especial de grado se compararán y evaluarán tres tratamientos diferentes que mejoren la interacción en el sistema caucho – carga, usando dos tipos de sílice de diferentes áreas superficiales, en una formulación de caucho EPDM, ya que este elastómero es ampliamente usado por su resistencia a cambios bruscos de temperatura, al ataque por ozono, al vapor de agua, y en general, a todos los compuestos químicos no hidrocarbonados.

El primer tratamiento se basa en utilizar EPDM funcionalizado como compatibilizante, ya que éste posee una mayor polaridad, lo cual lo hace más afín a la sílice, lo que puede producir un mejoramiento tanto en el mezclado como en las propiedades reométricas, físicas y mecánicas del compuesto. El segundo tratamiento será tratar la sílice con un agente acoplante tipo silano, ya que éste se compone de dos grupos funcionales activos en

sus extremos, que ayudarían a promover una mejor dispersión de la carga en el mezclado, lo que puede traer como consecuencia un incremento en la interacción elastómero-carga. Por último, se utilizará polietilenglicol (PEG) como agente compatibilizante debido a que su estructura bifuncional lo hace más compatible tanto al EPDM como a la sílice, lo que probablemente produzca una mejoría en las propiedades de los vulcanizados finales.

CAPÍTULO I

CONSIDERACIONES GENERALES

DEL ESTUDIO

En este capítulo se desarrollan los aspectos relacionados con la definición del problema, y los objetivos a alcanzar con el fin de solucionar el problema planteado.

I.1.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El elastómero de etileno-propileno-dieno (EPDM), debido a su resistencia a la intemperie y al ozono, es usado por la industria automotriz en juntas de puertas y ventanillas, en gomas de limpiaparabrisas y en empaaduras. Por otra parte, debido a la combinación de propiedades tales como muy baja conductividad eléctrica y resistencia al ozono, se utiliza para aislamiento de cables de alta tensión (Brydson, 1988).

Con respecto a las cargas, éstas han sido ampliamente empleadas desde el descubrimiento de la vulcanización del caucho para el reforzamiento de los compuestos, mejorando su resistencia tensil, rigidez, resistencia al desgarre y resistencia a la abrasión. Las cargas inorgánicas y orgánicas son utilizadas en muchas de las aplicaciones industriales de los elastómeros. Un aspecto que es de gran importancia y que afecta altamente el comportamiento tensil y reológico, son las diferencias existentes en las propiedades superficiales entre la carga y el elastómero, debido a características de hidrofiliidad e hidrofobicidad. Por lo tanto, es necesario mejorar la interacción existente entre ambos por medio de diferentes tratamientos. Sin estos tratamientos, las cargas generan en el sistema interfases inestables y el esfuerzo aplicado no es eficientemente transferido de la matriz a la carga, por lo que el efecto reforzante de la carga sería pobre (Kumar, 1978).

I.2.- OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GENERAL

Caracterización de compuestos de caucho EPDM reforzados con diferentes tratamientos de compatibilización.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Estudio de la influencia del área superficial de la sílice (dos diferentes tamaños de partícula) sobre las propiedades físicas, reométricas, mecánicas y de envejecimiento del sistema del EPDM/Sílice.
2. Funcionalización del EPDM con anhídrido maleico en el estado fundido.
3. Estudio de diferentes tratamientos de compatibilización (usos de silano, polietilenglicol, polímeros funcionalizados) sobre las propiedades físicas, reométricas, mecánicas y de envejecimiento del sistema del EPDM/Sílice.

CAPÍTULO II

MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presenta la información teórica requerida para desarrollar este Trabajo Especial de Grado, se especifican las generalidades de los elastómeros y las cargas, así como los métodos para el tratado de las mismas.

2.1.- GENERALIDADES DE LOS ELASTÓMEROS.

Los elastómeros son aquellos polímeros que muestran un comportamiento elástico, es decir, se deforman al someterlos a una fuerza pero recuperan su forma inicial al suprimirla, o según la norma de la American Society for Testing and Materials (ASTM D1566) un elastómero es “un material macromolecular que regresa rápidamente a sus dimensiones y forma iniciales, después de ser sustancialmente deformado por un esfuerzo bajo y ser liberado de él”.

Otro aspecto adicional en el concepto de un elastómero es que las largas cadenas lineales de sus moléculas deben estar unidas transversalmente por medio de algunos enlaces intermoleculares durante su elaboración para formar una red tridimensional insoluble.

Entre los elastómeros más importantes en la industria del caucho se tienen el copolímero estireno-butadieno (SBS), el caucho natural (NR), el caucho butílico (IIR), caucho nitrilo (NBR), cauchos de silicona, cauchos de poliuretanos y los terpolímeros de etileno-propileno-dieno (EPMD).

2.1.1 PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LOS ELASTÓMEROS

Las características principales para que un material se considere un elastómero se pueden resumir en dos aspectos importantes:

Aspecto Molecular:

- Largas cadenas enrolladas sobre si mismas que se entrelazan unas con las otras y conducen a un material que presenta características elásticas a bajas deformaciones.
- Temperatura de transición vítrea (Tg) es mucho menor a la temperatura ambiente.

Aspecto Mecánico:

- Elástico, en otras palabras, tener la posibilidad de regresar a su geometría inicial una vez que ha cesado la sollicitación, devolviendo la energía suministrada al medio. Este comportamiento es muy diferente al líquido muy viscoso que conserva su forma después de la sollicitación sin restitución de energía.
- Altamente deformable, es decir, debe soportar grandes deformaciones sin romperse o poder alcanzar grandes elongaciones a la rotura.
- Blando.

2.1.2 FORMULACIÓN DE ELASTÓMEROS

Para cada producto específico derivado del caucho existe una formulación, que es una combinación de varios aditivos a proporciones adecuadas, para así obtener las propiedades finales deseadas.

A continuación se describe detalladamente cada componente de la formulación:

- **Aditivos:** Sustancias químicas que se añaden a los plásticos en general. Engloban sustancias tales como antioxidantes, agentes antiestáticos, colorantes, agentes de curado, agentes de copulación, estabilizantes térmicos, lubricantes y plastificantes.

El aditivo debe ser eficiente, estable y no sangrar o eflorar durante el procesamiento, no debe contaminar, ni interferir con la función de otros aditivos y no debe afectar adversamente las propiedades del vulcanizado, finalmente debe ser económico y no tóxico.

- **Agente Vulcanizante:** Es el compuesto encargado de que ocurra el entrecruzamiento de las cadenas de polímeros, en la mayoría de las aplicaciones técnicas en las que el elastómero posee dobles enlaces en su estructura, el agente vulcanizante empleado es el azufre, lo que se conoce como vulcanización por azufre. (Royo, 1984)
- **Acelerantes:** Son compuestos que añadidos en pequeñas cantidades, aceleran notablemente la reacción entre el polímero y el azufre, y permiten reducir consecuentemente el tiempo de vulcanización necesario, así como también ayudan a reducir la cantidad de azufre, lo que implica que se evitan eflorescencias de azufre no reaccionado, y además provee más resistencia al envejecimiento de los vulcanizados. (Royo, 1984)
- **Activadores:** Sustancias que se utilizan en conjunto con los acelerantes para que estos puedan ejercer por completo su función (forman con éstos una sal de Zinc que es la sustancia intermediaria en el proceso), y así obtener mayores beneficios, como el incremento de la velocidad de vulcanización y mejoría de las propiedades finales del producto. Los activadores más usados son el Óxido de Zinc y el Ácido Esteárico (su función es hacer soluble el Óxido de Zinc en el elastómero). (Morton, 1993)
- **Retardantes:** Compuestos que al emplearse tienen como finalidad reducir la precocidad del sistema sin alterar la velocidad de vulcanización. Un compuesto que se comercializa con este fin es el N-ciclohexiltioftalimida.
- **Cargas:** Materiales relativamente inertes que se añaden a un elastómero para modificar su resistencia mecánica, dureza, mejorar las propiedades y otras características del compuesto. También sirve para reducir el costo de la formulación.

2.2.- CAUCHOS EPDM

Comprenden los copolímeros de etileno, $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$, y propileno, $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$, cuya abreviatura internacional es EPM. Los copolímeros EPM al ser su cadena totalmente saturada, carecen de centros reactivos que permiten la vulcanización por azufre, por lo que es necesario el empleo de peróxidos para su reticulación. Este sistema de curado trae muchas limitaciones, como la imposibilidad de covulcanizar el EPM con otros cauchos más insaturados y por lo tanto más reactivos. Un avance muy importante en este tipo de cauchos fue la introducción de los terpolímeros EPDM, en los que se incluye en su estructura un tercer monómero diénico, que combina el mantenimiento del carácter saturado de la cadena principal, con la existencia de dobles enlaces, que permiten la vulcanización por azufre. De los numerosos dienos ensayados sólo tres han llegado a tener importancia industrial, los cuales son: el Hexadieno 1, 4 (HD), el Diciclopentadieno (DCPD) y el etilidén-norborneno (ENB). En las figuras N° 2.1 y N° 2.2 se puede observar la estructura molecular del caucho EPDM y de los dienos antes mencionados. (Royo, 1984)



Figura N°2.1: Monómeros que conforman el EPDM.

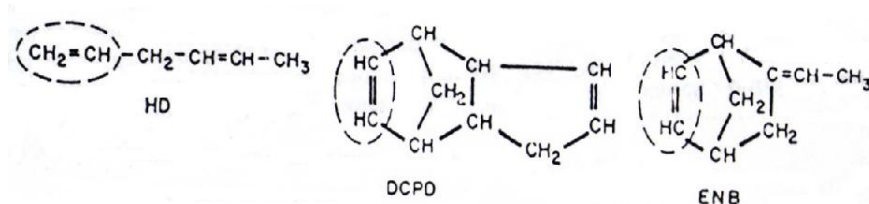


Figura N° 2.2: Dienos industriales (Royo, 1984)

2.2.1- CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LOS CAUCHOS EPDM. (Royo, 1984)

Los factores que más influyen en las características de los cauchos EPDM son:

- Relación etileno/propileno, los EPDM con menor cantidad de etileno presentan una mejor procesabilidad en el molino de rodillos. Los de mayor contenido de etileno suelen requerir, por lo contrario, el empleo de mezcladores internos para la preparación de las mezclas, pero ofrecen en cambio una serie de ventajas, tales como mayor tenacidad en crudo, propiedades mecánicas superiores en mezclas con poca carga reforzante, un carácter termoplástico más acusado, que facilita las operaciones de extrusión, una mayor capacidad de dilución o extensión con proporciones elevadas de carga y plastificantes.
- En cuanto al peso molecular y su distribución, se puede decir que a mayor peso molecular se corresponden mejores propiedades mecánicas de los vulcanizados y mayor capacidad de extensión con cargas, pero mayor será su dificultad para su elaboración. Análogamente, un caucho con una distribución estrecha de pesos moleculares da como resultado vulcanizados con mejores propiedades mecánicas, pero también de más difícil obtención.
- Y finalmente, el tipo de dieno en el caucho EPDM, es una característica importante ya que da una idea de la velocidad de vulcanización del mismo. Por ejemplo se sabe que la velocidad de vulcanización es mínima cuando se usa el dieno DCPD, y es máxima con el ENB. Por lo tanto, es imprescindible seleccionar un tipo de EPDM que cumpla tanto con el compromiso técnico como el económico.

2.2.2- PROPIEDADES PRINCIPALES DE CAUCHOS EPDM. (Brydson, 1988)

Los cauchos de etileno – propileno están constituidos por cadenas hidrocarbonadas, por lo tanto son resistentes a solventes polares, pero son atacados por hidrocarburos. Al ser sus

cadena saturadas, son inertes químicamente y tienen buena resistencia al oxígeno, ozono, ácidos y álcalis. Sin embargo pueden ser atacados por radicales peróxidos y pueden ser halogenados.

La relación molar entre los monómeros influye sobre la temperatura de transición vítrea (T_g) y sobre el grado de cristalinidad. La temperatura de transición vítrea (T_g) alcanza su menor valor cuando el contenido de propileno es aproximadamente 40%, los cauchos con T_g más baja tienden a ser más elásticos a temperatura ambiente. La cantidad de etileno y su distribución en la cadena (en bloque o al azar) determinan el grado de cristalinidad, a mayor grado de etileno mayor será la cristalinidad, contrario a esto, la proporción de propileno más allá de una relación equimolar con el etileno, no conduce a un incremento de la cristalinidad debido a que los sistemas catalíticos usados no permiten una configuración regular de bloques de propileno en cadena del elastómero.

Diferentes sistemas de curado proporcionan resistencias a la tracción diferentes para el mismo grado de entrecruzamiento, esto es debido a dos factores importantes, primero, la influencia del sistema de curado en relación escisión/entrecruzamiento, ya que una alta relación implica una alta proporción de extremos de cadena ineficientes, lo que altera el balance extenibilidad/módulo. Y segundo la resistencia relativa de las uniones en el entrecruzamiento.

2.2.3- PROCESAMIENTO Y SISTEMAS DE CURADO POR AZUFRE PARA EL EPDM

Así como muchos otros cauchos sintéticos, los elastómeros de etileno – propileno no sufren rompimiento de cadena por masticación. En el caso del mezclado, es difícil de formar bandas en el molino de rodillos a alta viscosidad del material. Lo que se recomienda es usar el procedimiento de mezclado up-side-down (primero se añaden los plastificantes y las cargas y luego el elastómero) en el mezclador interno (Banbury), con el cual se logra una buena dispersión y un mezclado rápido. (*Brydson, 1988*)

En el caso de los cauchos EPDM, la presencia de insaturaciones evita la necesidad de curar con peróxidos, por lo que el sistema empleado es azufre - acelerantes. En la vulcanización de este tipo de cauchos por azufre, tiene una importancia decisiva el tipo y proporción de dieno. A igualdad de insaturación, los que llevan del tipo DCPD son los de vulcanizado más lento, en cambio los que llevan HD son intermedios y los de ENB son los más rápidos. En consecuencia, y dado que los EPDM presentan poca tendencia a la reversión, se suelen emplear proporciones relativamente elevadas de acelerantes muy activos, con proporciones medias (de 0,5 a 2,0 pcc) de azufre. (Royo, 1984)

2.2.4 PROPIEDADES PRINCIPALES DEL EPDM VULCANIZADO (Brydson, 1988 y Royo, 1984)

Las propiedades más importantes que caracterizan el EPDM vulcanizado son las siguientes:

- Presenta la más baja densidad (0,86 g/cm³) de todos los cauchos empleados industrialmente y naturalmente tiene una importante y favorable repercusión en el costo final del artículo final.
- Excelente resistencia al envejecimiento, incluso a la intemperie o temperaturas elevadas, al ozono y a la oxidación, al vapor de agua, a los álcalis y ácidos, incluso oxidantes, y en general a todos los compuestos químicos no hidrocarbonados.
- Como caucho no polar, traen la desventaja que son hinchados considerablemente por gasolinas, grasas, aceites y disolventes hidrocarbonados.
- Excelentes características como aislante eléctrico.

- Exhiben generalmente buenas propiedades mecánicas cuando son reforzados con negro de humo.
- Alta capacidad de extensión con cargas y aceites, lo que implica que pueden aceptar altas cantidades de negro de humo y aceite sin que las propiedades decaigan.
- Baja resistencia tensil (baja estereoregularidad).
- Poca tendencia a la reversión.
- Sus propiedades a bajas temperaturas lo hacen adecuados para muchas aplicaciones.
- Son altamente resilientes y presentan una curva de rebote similar al caucho natural.

2.3 GENERALIDADES DE LAS CARGAS Y SUS EFECTOS SOBRE ELASTÓMEROS

Las cargas son materiales inertes que se añaden al caucho para modificar y mejorar sus propiedades de resistencia y comportamiento de trabajo. Se suelen añadir en proporciones variables, pero siempre en cantidades superiores a los otros ingredientes (aditivos) de la mezcla a vulcanizar ya que esto ayuda a reducir los costos del producto final, es decir, tienen una importancia tanto técnica como económica.

Dependiendo de su función, las cargas se clasifican en reforzantes y diluyentes. (Royo, 1984)

- **Cargas reforzantes:** Se emplean por razones preferentemente técnicas, para aumentar la resistencia mecánica del vulcanizado, en especial su resistencia a la abrasión y al desgarre, y en muchas ocasiones también la resistencia a la tracción. Entre las cargas reforzantes tenemos que las más importantes son: el negro al carbono y las sílices precipitadas.
- **Cargas diluyentes:** Se usan generalmente por razones económicas, para disminuir los costos del material, a expensas de una disminución de las características mecánicas, lo que puede estar perfectamente justificado para mejorar la competitividad del artículo.

La carga reforzante más importante en la industria del caucho después del negro de carbono, es la sílice precipitada, obtenida por la acidificación de disoluciones acuosas de silicato sódico. Cabe destacar que por su naturaleza química es una carga inorgánica, y su importancia radica en la función de sustituir el negro de carbono por productos inorgánicos, ya que éste es un producto petroquímico y como tal resulta afectado en mayor grado por los precios del petróleo. El uso de la sílice ha logrado en cierta medida la sustitución del negro de carbono, pero su poder reforzante es menor, aunque se logran valores altos de resistencia al desgarre. Por otra parte si se adicionan en tamaños de partículas pequeños (grandes áreas superficiales) proporcionan una mayor resistencia a la tracción, mayor resistencia a la abrasión y mayor viscosidad de Mooney.

2.3.1 TIPOS DE TRATAMIENTOS PARA MEJORAR LA INTERACCIÓN ELASTÓMERO – CARGA

Debido a la falta de afinidad entre las cargas inorgánicas antes mencionadas y la naturaleza del caucho, se han creados varios tratamientos para mejorar la interacción del sistema elastómero – carga. A continuación se mencionan los tres tipos de tratamientos a ser realizados en este trabajo especial de grado:

2.3.1.1 Utilización de polímeros funcionalizados

La naturaleza no-polar del caucho EPDM, lo hace prácticamente incompatible con otros elastómeros, así como también con los aditivos y las cargas para su procesamiento. La introducción de grupos funcionales polares en las cadenas del caucho EPDM permite lograr una mayor compatibilidad de éste con cargas como la sílice y así lograr una mayor interacción, para obtener una dispersión homogénea de aditivos y de las mismas cargas inorgánicas como son sílices, carbonato de calcio, talco o mica y fibras de vidrio, todos ellos empleados industrialmente como materiales de refuerzo.

El EPDM funcionalizado es utilizado como compatibilizante en mezclas de éste con otros elastómeros polares así como también con aditivos, cargas y materiales de refuerzo para promover interacciones específicas entre los componentes de la mezcla.

La introducción de grupos polares en las cadenas del EPDM se realiza mediante reacciones que involucran el uso de monómeros que contienen grupos funcionales polares en sus estructuras, por ejemplo grupos éster, ácido carboxílico, anhídrido, etc. Para lograr este objetivo el procedimiento más usado actualmente, es mediante reacciones de injerto de un monómero polar en sus cadenas, para ello se utiliza un peróxido orgánico como iniciador radical. Las reacciones de injerto (funcionalización) se realizan al generar sitios activos (radicales) en las cadenas del EPDM, en los cuales se injerta el monómero deseado. Este método es ampliamente utilizado debido a que no sólo es una forma simple de funcionalizar a gran escala, sino que también se obtienen niveles de injertos suficientemente altos sin los inconvenientes de la copolimerización directa. Mediante este tipo de reacción, el monómero injertado queda unido por un enlace covalente a la cadena principal como una cadena lateral.

Uno de los monómeros que ha sido ampliamente utilizado para funcionalizar el EPDM mediante reacciones de injerto es el anhídrido maleico, y estas reacciones de injerto pueden ser llevadas a cabo en solución, en estado sólido y en estado fundido.

2.3.1.2 Tratamiento con agentes acoplantes tipo silanos

Entre las cargas, las sílicas sintéticas ofrecen ventajas significativas al refuerzo del caucho. Las superficies de estas cargas poseen grupos siloxanos y silanoles. Los grupos silanoles son ácidos e interactúan con los aceleradores básicos, lo que causa efectos negativos en el proceso de vulcanización, tales como tiempos de curado muy altos que retardan el índice de curado, generando como consecuencia la pérdida de densidad de entrecruzamiento en elastómeros vulcanizados con azufre. Por otra parte, debido a que la superficie de la sílica es altamente polar e hidrofílica, hay una tendencia fuerte a fijar la humedad por adsorción, que afecta negativamente en el proceso de curado (Sae-oui y colaboradores, 2003) y por lo tanto en las características de los cauchos vulcanizados.

Por otra parte los agentes de acoplamiento tipo silanos son compuestos bifuncionales utilizados para mejorar el refuerzo en sistemas carga-caucho, con cargas sintéticas como la sílica. Este tipo de agente acoplante posee dos grupos funcionalmente activos en sus extremos, ya que posee grupos alcohóxico y grupos organo-funcional. El primer grupo es compatible con la superficie de la sílice y el segundo con el elastómero, todo ello contribuye a aumentar la interacción caucho-carga, por lo tanto estos materiales son útiles para tratar la superficie de la sílica. Recientemente se han desarrollado muchos tipos de silano y se ha estudiado su efecto en el mejoramiento del refuerzo varios tipos de cauchos. En la figura N°2.3 se presenta la estructura de dos de los agentes acoplantes tipo silanos más usados comercialmente en la actualidad en el área de elastómeros.

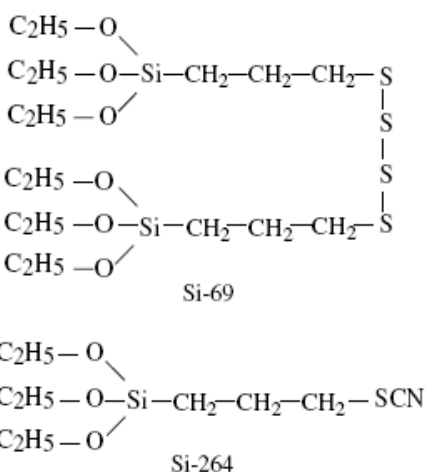


Figura N° 2.3: Estructura molecular del silano Si-69 y silano Si-264. (Sae-oui y colaboradores, 2003)

El tratamiento de la superficie de la sílica con agentes acoplantes tipo silano, se puede realizar de dos maneras diferentes. En primer lugar, la sílica y el silano son mezclados juntos en una etapa preliminar, a una temperatura y tiempo de reacción óptima. Como segunda opción, la mezcla se realiza in situ; durante la preparación de la formulación del caucho, el silano se agrega junto o después de la carga.

2.3.1.3 Tratamiento con Polietilenglicol (PEG):

El polietilenglicol (PEG), es un poliéter ampliamente empleado en la industria. Su nombre generalmente aparece asociado a un número que hace referencia a la masa molecular del polímero u oligómero; por ejemplo, un PEG con n=80 poseerá una masa molecular media de unos 3500 u (unidad de masa atómica, equivale a la duodécima (1/12) parte de la masa de un átomo de carbono-12), por lo que se llamará PEG 3500. Su estructura química puede representarse como HO-(CH₂-CH₂-O)_n-H.

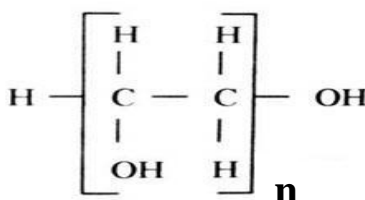


Figura N° 2.4: Estructura molecular del Polietilenglicol (PEG)

En la figura N°2.4 se muestra la estructura de la molécula de Polietilenglicol (PEG), en donde se observa que debido al grupo hidroxilo en la extremidad de la molécula, éste actúa como un agente bifuncional ya que posee una parte polar y una no polar, las cuales son útiles para tratar la superficie de la sílica, y pueden incrementar la interacción caucho-carga.

2.4 VULCANIZACIÓN

2.4.1 ASPECTOS GENERALES DE LA VULCANIZACIÓN

Vulcanización, es el proceso en el cual las cadenas moleculares del polímero se entrelazan para reducir el deslizamiento de las mismas y con ello estabilizar la estructura morfológica. (Morton, 1993)

En la figura N°2.5 muestra como los enlaces de azufre impiden el deslizamiento de las cadenas de la estructura del elastómero poliisopreno después de la vulcanización, lo cual confiere más resistencia y elasticidad.

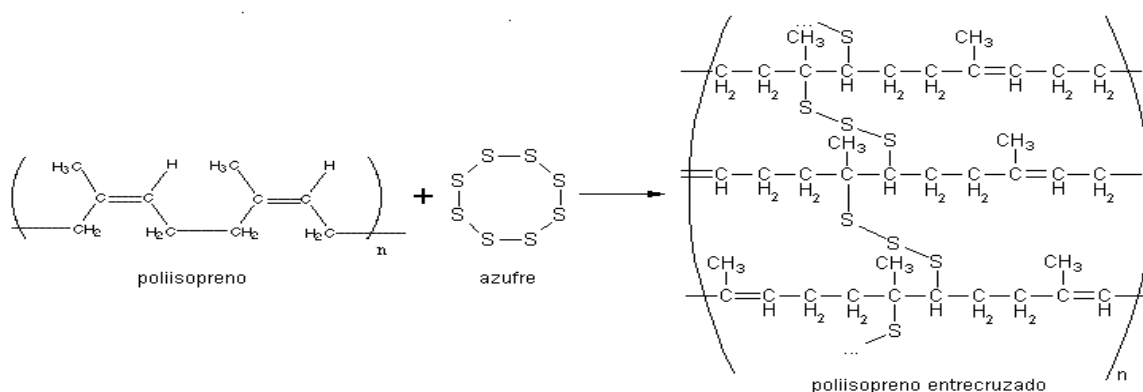


Figura N° 2.5: Poliisopreno vulcanizado

El alcance de los cambios en la vulcanización, son gobernados por la elección de los componentes de la formulación durante el proceso, y también por las condiciones a las cuales se lleve a cabo el proceso de vulcanizado. En resumen, los cambios sufridos por el caucho en el proceso de vulcanización, son los siguientes:

- El caucho deja de ser pegajoso y pierde su viscosidad, se hace insoluble y más resistente al deterioro normal causado por calor, luz y procesos de envejecimiento. (Morton, 1981)
- Debido al agente vulcanizante ocurren reacciones en las cuales las largas cadenas del polímero se entrecruzan para formar una nueva estructura molecular tridimensional, la cual se transforma de un material blando a un producto fuerte y elástico.

2.4.2 SISTEMAS DE VULCANIZACIÓN

Existen diferentes sistemas de vulcanización, que requieren técnicas y equipos diferentes, y la selección del sistema adecuado dependerá del compuesto a vulcanizar. A continuación se presentará una lista de la diversidad de sistemas de vulcanización que se pueden utilizar:

- *Vulcanización por azufre.*
- *Vulcanización por donantes de azufre.*
- *Vulcanización por peróxidos metálicos.*
- *Vulcanización con peróxidos.*
- *Sistema por resinas fenólicas.*
- *Sistemas nitrosos y uretanos.*

En este trabajo especial de grado se utilizará el sistema de *vulcanización por azufre*, que ha sido el sistema por excelencia a nivel industrial y además ha sido el más ampliamente estudiado.

2.4.3 VULCANIZACIÓN POR AZUFRE

El azufre puede ser un agente de vulcanización adecuado, si se logra una dispersión correcta del mismo en el seno de caucho, pero él de por sí no es un buen agente vulcanizante, ya que el proceso resulta lento e ineficiente, razón por la cual se adiciona de último en la preparación de la mezcla de elastómero y aditivos. (Por ello es necesario el uso de otros compuestos en la formulación del caucho, como acelerantes y activadores, que incrementan la eficiencia del proceso para un mayor provecho del azufre).

Los sistemas de vulcanización por azufre se clasifican en:

- **Sistemas Eficientes:**

- ✓ Entrecruzamiento con enlaces monosulfuros.
- ✓ Mayor cantidad de acelerante que de azufre.

- **Sistemas Ineficientes:**

- ✓ Entrecruzamiento con enlaces di, polisulfuro.
- ✓ Mayor cantidad de azufre que de acelerante.

Los sistemas de vulcanización modernos con azufre, son los más utilizados para la tecnología de producción de caucho, y son la principal propuesta para el vulcanizado de cauchos tales como: Caucho Natural (NR), caucho sintético de poliisopreno, caucho polibutadieno, caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de nitrilo (NBR), caucho butílico (IIR), caucho butihalogenado, caucho etileno-propileno-dieno (EPDM). (Brydson,1988)

Existen formulaciones típicas para la vulcanización por azufre para los diferentes tipos de caucho. En este trabajo especial de grado se trabajará exclusivamente con el tipo de caucho EPDM. En la Tabla N°2.1 se presenta la formulación recomendada para este tipo de caucho en particular.

Tabla N° 2.1: Formulación típica para la vulcanización con azufre para EPDM (Brydson, 1988)

COMPONENTE (pcc)	EPDM
S (azufre)	1,5
ZnO (óxido de zinc)	5
Ac. Esteárico	1
MBT (2-mercaptobenzotiazol)	1,5
TMTD (Tetrametiltiuram disulfuro)	0,5

2.5 TÉCNICAS DE VULCANIZACIÓN

Existen numerosas técnicas de vulcanización entre las cuales la más utilizada en los trabajos de investigación es el moldeo por compresión. Esta técnica es una de las de mayor uso en la industria del caucho. Consiste en colocar el material en moldes que son introducidos en una prensa donde se someten a presión y a temperatura, en ciclos especificados. Por lo general este proceso se lleva a cabo entre 150 y 170 °C, dependiendo del elastómero a utilizar. Para la vulcanización por moldeo por compresión, los pasos a seguir son los siguientes:

- 1- Se precalientan las platinas de la prensa a la temperatura óptima de vulcanización.
- 2- Se colocan las preformas del elastómero en las cavidades de cada molde, se cierra el molde y se carga la prensa.
- 3- Se acciona la prensa para su cierre, presionando hasta llegar a la presión óptima para la vulcanización.
- 4- Se desaira o desfoga el sistema una o varias veces subiendo y bajando los platos de la prensa.
- 5- Una vez transcurrido el tiempo de vulcanización o de curado, las piezas vulcanizadas se sacan manualmente de cada molde.

2.5.1 CARACTERÍSTICAS DEL CURADO

Para procesar las mezclas de caucho y estudiar las características del curado, se hacen pruebas para determinar la viscosidad y el tiempo de curado para que ocurra el entrecruzamiento. Para analizar estas propiedades se utiliza un Reómetro de disco oscilante (Vulcámetro).

Reómetro de disco oscilante (Vulcámetro): Instrumento usado para seguir los grados de vulcanización, mide la plasticidad y posee la ventaja que la muestra de estudio se mantiene a alta presión a lo largo de toda la prueba. Mide el torque requerido para hacer oscilar el rotor, el cual está incrustado en la muestra de estudio que se encuentra confinada en la cavidad bajo presión y a la temperatura de vulcanización. Mientras ocurre la vulcanización se va generando una gráfica que relaciona el torque necesario para la rotación del rotor en función del tiempo. (Morton, 1981). En la figura N° 2.5 se muestra un ejemplo de una curva de curado.

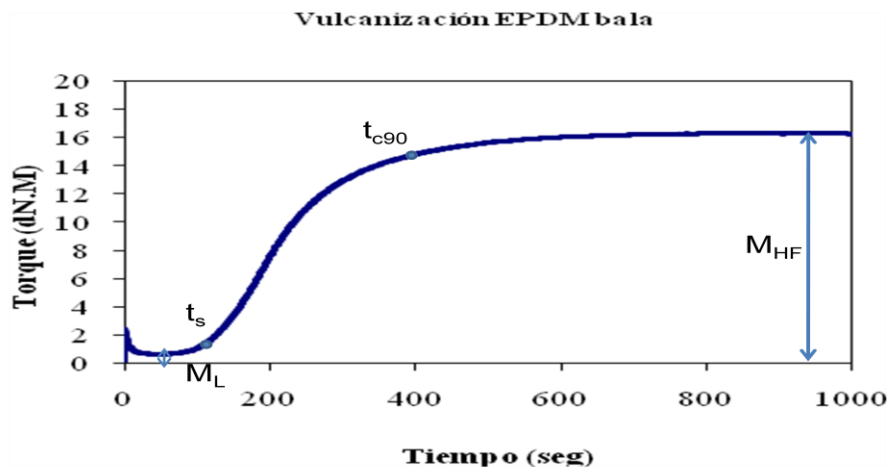


Figura N° 2.6: Gráfica Torque Vs Tiempo

Donde:

M_L : Torque mínimo (dN· m)

M_{HF} : Torque de equilibrio (dN· m)

t_s : Tiempo de inducción (tiempo Scorch) (seg)

t_{c90} : Tiempo de curado (seg)

2.5.2 DEFINICIÓN DE PARÁMETROS REOLÓGICOS PARA MATERIALES VULCANIZADOS (*Morton, 1981*)

- **Tiempo de curado:** Es el tiempo requerido durante el proceso de vulcanización para que el compuesto de caucho alcance el estado de curado deseado. Usualmente se toma como el tiempo necesario para que el torque alcance un 90% del valor máximo.
- **Velocidad de curado:** Es la velocidad a la cual el entrecruzamiento y el desarrollo de la rigidez (módulo) ocurren después del punto scorch. Cuando el compuesto se calienta presenta este punto y las propiedades del compuesto cambian, transformándose de un plástico blando a un material elástico y resistente. Durante la etapa de curado se forma el entrecruzamiento el cual conecta a las largas cadenas del polímero entre sí. Mientras mayor sea el entrecruzamiento, las cadenas del polímero se conectan más firmemente y la rigidez se incrementa. La velocidad de curado es un parámetro muy importante en la vulcanización ya que determina el tiempo de curado.
- **Estado o índice de curado:** Es un término que indica el desarrollo de una propiedad del caucho durante el proceso de curado. Cuando el entrecruzamiento en la vulcanización avanza, el módulo o la rigidez del compuesto aumenta a varios “estados de curado”. Técnicamente el estado de curado más importante es el denominado “óptimo”. No todas las propiedades impartidas por la vulcanización ocurren al mismo nivel de curado; el estado para optimizar una propiedad puede no ser el mejor para otras propiedades.
- **Tiempo scorch:** En la tecnología de caucho se conoce como scorch a una vulcanización prematura en la cual el material es parcialmente vulcanizado debido a la exposición del material a una alta temperatura por mucho tiempo, antes que el producto logre su forma final y esté listo para la vulcanización.

- **Torque máximo:** Medida de la rigidez elástica de la muestra en la temperatura específica de vulcanización, medida en un plazo determinado de tiempo.
- **Torque mínimo:** Medida de la rigidez elástica de la muestra sin curar en la temperatura específica de vulcanización, medida en el punto más bajo de la curva de curado.
- **Sobrecurado:** Cuando el tiempo de curado ha sido mayor al óptimo se dice que hubo un sobrecurado. El material continúa endureciendo, el módulo se incrementa y la tensión y la elongación caen.
- **Reversión:** Cuando el tiempo de curado ha sido mayor al óptimo se dice que hubo un sobrecurado. El material comienza a degradarse y el módulo y la resistencia tensil decrecen.

2.6 CARACTERIZACIÓN DE LOS VULCANIZADOS FINALES

La caracterización de los materiales vulcanizados se refleja a través de pruebas y ensayos que se describen a continuación.

2.6.1 Ensayo de Tracción

Las características de los materiales sometidos a pruebas de tracción son muy empleadas en las especificaciones de artículos de goma y como control de producción, ya que para una formulación dada o para formulaciones similares, o bien en combinación con otras características, constituyen un excelente índice de calidad. Este ensayo junto con el de dureza, son los que con mayor frecuencia se incluyen en las evaluaciones de la calidad de un elastómero.

Esta prueba consiste en estirar a velocidad constante una probeta hasta su rotura, anotando o registrando gráficamente la fuerza ejercida y los alargamientos resultantes durante el ensayo.

Las probetas pueden ser de dos formas: anulares o halterios. Las probetas anulares normales son aros de sección cuadrada (o eventualmente rectangular) de 44,6 mm de diámetro interior y 52,6 mm de diámetro exterior. Por otra parte las probetas más empleadas son las de forma halterio, que dan una distribución más uniforme de los esfuerzos en la zona central rectilínea, sin embargo como durante el ensayo se suele producir algún deslizamiento en las mordazas, el alargamiento sufrido por la probeta no puede ser deducido de la separación entre mordazas, lo que obliga trazar sobre la parte recta de la probeta unas marcas de referencia y a seguir la distancia entre ambas a lo largo del ensayo, bien manualmente o automáticamente con los extensómetros ópticos o mecánicos.

La forma de las probetas halterio se presentan en la figura N° 2.6. En la tabla N° 2.2 se muestra las dimensiones de los tres tipos admitidos según la norma UNE 53510.

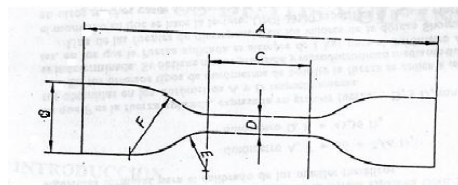


Figura N° 2.7: Probetas halterio

Tabla N° 2.2: Dimensiones de las probetas de tracción tipo halterio. (Royo, 1984)

Dimensiones	Tipo 1 mm	Tipo 2 mm	Tipo 3 mm
A Longitud total	115	75	35
B Anchura de los extremos	25 ± 1	12,5 ± 1	6,0 ± 0,5
C Longitud de la parte recta estrecha	33 ± 2	25 ± 1	12 ± 0,5
D Anchura de la parte recta estrecha*	6 + 0.4/-0	4,0 ± 0,1	2,0 ± 0,1
E Radio menor	14 ± 1	8,0 ± 0,5	3,0 ± 0,1
F Radio mayor	25 ± 0,2	12,5 ± 1,0	**3,0 ± 0,1

Espesor	2,0 ± 0,2	2,0 ± 0,2	1,0 ± 0,1
---------	-----------	-----------	-----------

* La variación dentro de cualquier troquel no excederá de 0,05 mm.

** Centro del círculo sobre la línea central de la probeta en forma de halterio

Actualmente se recomienda efectuar el ensayo en dinamómetros sin inercia, tales como los electrónicos, y no en los de tipo péndulo, ya que los efectos de inercia y de fricción originan valores inferiores a los reales. (Royo, 1984)

De la curva de esfuerzo Vs deformación, se pueden obtener los siguientes parámetros:

- Los Esfuerzos al 100%, 300% y 500% de extensión.
- La Resistencia máxima a la tracción, que es el esfuerzo en el punto de ruptura.
- El alargamiento en el punto de ruptura, expresado en % respecto a la longitud original del elastómero a estirar.
- El área que se halla bajo la curva, ya sea el punto de ruptura o a un esfuerzo o límite de deformación especificados, da una medida de tenacidad; la cual es útil en estudios comparativos.

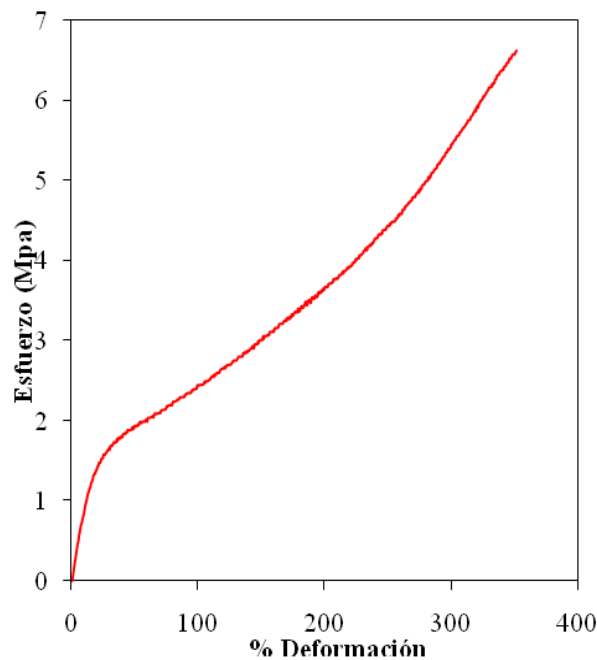


Figura N° 2.8: Curva demostrativa de esfuerzo versus deformación

2.6.2 Ensayo de Desgarre

El ensayo de desgarro mide la resistencia de un artículo de elastómero a que se produzca o propague una laceración bajo los esfuerzos que ha de soportar en servicio o en el propio proceso de fabricación. (Royo, 1984)

La norma ASTM D624, establece un método para realizar este ensayo, en el cual se mide la resistencia al desgarro utilizando 3 tipos de probetas distintas, las cuales son:

- Tipo pantalón.

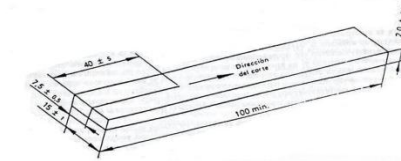


Figura N° 2.9: Probetas tipo pantalón

- Media luna.

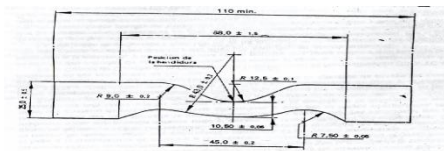


Figura N° 2.10: Probetas tipo media luna

- Tipo angular.

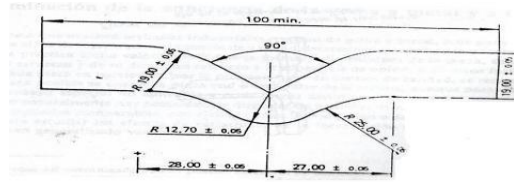


Figura N° 2.11: Probetas tipo angular

En esta norma, se hace mención a la energía de desgarre (T), que es la energía necesaria para producir (o crear) una unidad de superficie. Esta energía es una propiedad del material.

La fórmula en las probetas tipo pantalón sería la siguiente: $T \approx \frac{2F}{t}$, y en las probetas tipo angular: $T \approx \frac{F}{t}$; donde F es la fuerza y t es el espesor.

2.6.3 Ensayo de Dureza

La dureza es la resistencia que opone un material a ser penetrado por un indentor de dimensiones específicas y bajo una carga dada. Se expresa en términos del aparato con la cual se mida: Shore A, Shore D. Ella es inversamente proporcional a la penetración y depende del módulo elástico y del comportamiento viscoelástico del material.

La dureza se determina de forma sencilla y con equipos de bajo costo. Es un ensayo no destructivo, que frecuentemente se puede realizar sobre el artículo terminado. Aunque se exprese en unidades empíricas, está relacionado con una característica fundamental del material, su módulo de elasticidad o módulo de Young. (Royo, 1984)

A continuación se enumeran los métodos más utilizados para la medición de este ensayo:

- Shore A: Se basa en la medición de la penetración de la punta troncocónica, en contra de la reacción de resorte metálico calibrado. La fórmula para calibrar el muelle metálico del durómetro para este método es la siguiente:

$$\text{Durómetro Shore A} \quad F = 56 + 7,66D_a \quad (\text{Ec. 1})$$

Donde:

F: Fuerza aplicada, expresada en gramos fuerza.

D_a : Valor de la lectura obtenida en el durómetro A.

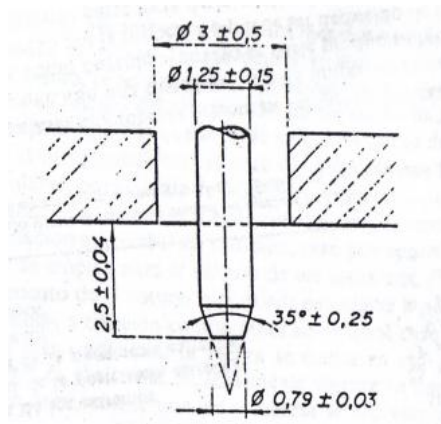


Figura N° 2.12: Durómetro Shore A

- Shore D: Se utiliza generalmente cuando se obtienen lecturas en el durómetro Shore A por encima de 90. Este durómetro D posee una punta cónica y un resorte más rígido. La fórmula para calibrar el muelle metálico del durómetro para este método es la siguiente:

$$\text{Durómetro Shore D} \quad F = 45,36D_d \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde:

F: Fuerza aplicada, expresada en gramos fuerza.

D_d : Valor de la lectura obtenida en el durómetro D.

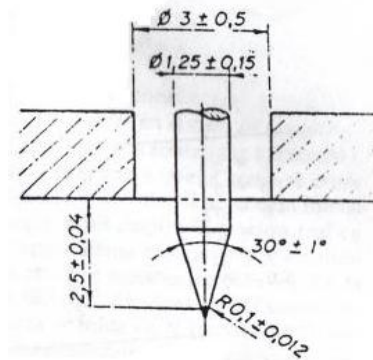


Figura N° 2.13: Durómetro Shore D

2.6.4 Ensayo de Abrasión

El ensayo a la abrasión o desgaste, es la pérdida de material producida por fricción contra otra superficie. Este proceso implica una compleja combinación de otros muchos fenómenos, tales como desgarro, tracción, fatiga, degradación, etc, cada uno con respuestas distintas frente a la variación de las condiciones de sollicitación mecánica. (Royo, 1984)

Últimamente, ante la imperiosa necesidad de disponer de un método con fines de especificación, clasificación y control de calidad, la norma ISO/TC 45 ha optado por adoptar el abrasímetro descrito en la norma alemana DIN 53516, que figura también en la norma española UNE 53527. Basado en esto, una probeta cilíndrica de 16 mm de diámetro se desplaza longitudinalmente sobre un cilindro dotado de un movimiento de rotación y cubierto con una tela de esmeril, de tal manera que ésta efectúe un recorrido de 40 m sin ocupar nunca la misma posición anterior. Durante el ensayo la probeta está sometida a una fuerza de 10 N, que la comprime contra la pared de esmeril. En la figura N° 2.13 se ve con detalle el abrasímetro descrito.

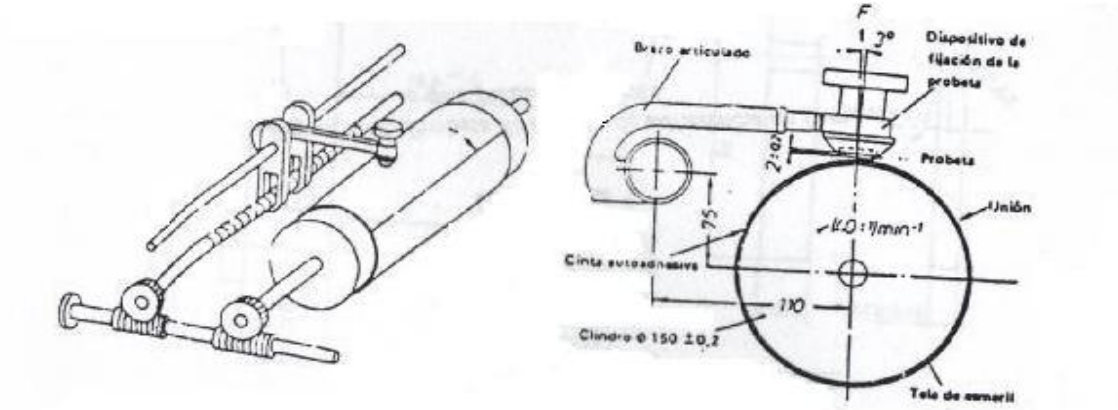


Figura N° 2.14: Abrasímetro de cilindro con tela abrasiva

2.6.5 Ensayo de Resistencia a los fluidos

El objetivo de este ensayo es exponer al elastómero a la influencia de fluidos bajo condiciones definidas de tiempo y temperaturas, recomendadas por la norma ASTM D471. El deterioro resultante se reporta como cambio en el volumen o masa y en las propiedades físicas (Resistencia a la tracción, elongación a la ruptura y dureza). El ataque por los líquidos avanza rápido al principio y luego alcanza, bien sea un máximo o disminuye la velocidad y se alcanza el equilibrio. El tiempo requerido para alcanzar el equilibrio o el máximo hinchamiento es proporcional al espesor de la muestra al cuadrado y a la viscosidad del líquido. Debe tenerse cuidado en que los resultados hayan alcanzado el equilibrio.

2.6.6 Densidad de Entrecruzamiento

Una mayor densidad de entrecruzamiento significa la formación de un mayor número de enlaces C-C entre cadenas adyacentes, los cuales constituyen la estructura reticular. La densidad de entrecruzamiento estará determinada por los componentes de la formulación y principalmente por el sistema escogido para la vulcanización.

Existen diferencias importantes en las características físicas entre los cauchos vulcanizados con carga y los que no las poseen. Por ejemplo, en presencia de cargas, el hinchamiento en solventes disminuye. En base a esto, se tiene que a mayor densidad de entrecruzamiento, menor es el efecto del solvente, ya que las cadenas entrecruzadas impiden la penetración del mismo. La ecuación de Flory-Renher relaciona la densidad de entrecruzamiento con el hinchamiento del caucho, como se muestra en las ecuaciones 3 y 4.

$$M_c = -\frac{\rho_r V_0 (V_r^{1/3} - V_r/2)}{\ln(1 - V_r) + V_r + \mu V_r^2} \quad (\text{Ec. 3})$$

$$\nu = \frac{1}{2M_c} \quad (\text{Ec. 4})$$

Donde V_0 es el volumen molecular del solvente, V_r es la fracción en volumen de caucho hinchado, ν es la densidad de entrecruzamiento, y μ es el parámetro de interacción entre el caucho y el solvente, que para el caso del caucho EPDM – Heptano/Tolueno está por el orden de 0,6.

2.6.7 Ensayo de Envejecimiento Acelerado

El objetivo principal de este tipo de ensayo es exponer el material de estudio a condiciones extremas, someténdola a altas temperaturas por tiempos prolongados, para observar si surgen cambios en las propiedades, y determinar su comportamiento a condiciones normales de trabajo y así comprobar si el material es el adecuado para determinadas aplicaciones.

La norma ASTM D573 describe el procedimiento a seguir. Adicionalmente, en la norma ASTM D2000 se establecen las condiciones de ensayo para los diferentes elastómeros, según el sistema de clasificación estandarizado para cauchos utilizados en aplicaciones de automoción. Las temperaturas de los ensayos pueden variar, pero 70 °C es la más usada en

cauchos con propósitos generales. Los intervalos de tiempo utilizados con mayor frecuencia son 20 y 70 horas.

Es necesario tener presente que cuanto más extremas sean las condiciones de envejecimiento acelerado en relación con las condiciones reales de servicio, peor será la correlación entre el resultado de los ensayos y el comportamiento previsible en servicio. El que una calidad de goma falle en pocos días en un ensayo realizado, por ejemplo a 125 °C, no indica estrictamente que no pueda durar muchos años en un servicio a temperatura ambiente. (*Royo, 1984*)

CAPÍTULO III

ANTECEDENTES

Este Trabajo Especial de Grado se apoya en publicaciones orientadas hacia el estudio del comportamiento en la interacción del sistema caucho – carga, con diferentes tipos de agentes acoplantes y los tratamientos más adecuados para el uso de éstos. A continuación se presenta una breve descripción de algunos trabajos especializados en este campo.

Raney y Pagano (1971), estudiaron el efecto de un agente acoplante en vulcanizados de EPDM reforzados con sílica. El mezclado lo realizaron en un molino de rodillo con agua de enfriamiento, y el agente acoplante (silano) fue agregado en el molino directamente después de la carga (sílica). Usaron varios tipos de silanos como agente acoplante en un sistema de curado con peróxidos, donde el silano A – 174 (gamma-Metacrilosipropiltrimetoxisilano) fue el que arrojó mejores resultados, aumentando las propiedades mecánicas del EPDM, ya que creó un mejor enlace caucho-carga. Por otro lado, cuando curaron con azufre, el que mejoró en mayor grado las propiedades del EPDM fue el Silano A-1100 (gamma-Aminopropiltrimetoxisilano). Llegaron a la conclusión que aumentando los niveles de peróxido en el curado, los silanos tienden a reforzar la interacción caucho-carga, y aumentan todas las propiedades físico-químicas del EPDM.

Pal y De (1983, 1984), usaron agentes acoplantes tipo silano tales como Vinil tri (2-metoxietoxi), silano (A-172) y bis (trimetoxisilil propil) tetrasulfuro (Si-69) para mejorar la interacción EPDM-Sílica. Observaron que con el uso de tales agentes acoplantes se reduce la viscosidad Mooney de la mezcla y se incrementa el tiempo scorch, en cambio el tiempo de curado permanece constante. Además, los vulcanizados con Si-69 mostraron una mayor densidad de entrecruzamiento que el vulcanizado de EPDM control con mayor proporción de enlaces polisulfídicos. Por otra parte, los vulcanizados con silano dieron como resultado un mejoramiento en las propiedades físicas del caucho. Análisis SEM de superficies fracturadas mostraron la reducción de hidrofiliidad de la sílice y un

subsecuente incremento en la compatibilidad de la misma con cauchos hidrocarbonados hidrofóbicos.

Evans y colaboradores (1988), investigaron el uso de polibutadienos carboxilados como agentes acoplantes para elastómeros reforzados con cargas minerales. Trabajaron con polímeros insaturados de bajo peso molecular, tales como EPDM y SBR, con cargas como carbonato de calcio, talco, arcilla y alúmina trihidratada (ATH). El mezclado se realizó en un mezclador Brabender donde se le adicionaban los polibutadienos carboxilados (en concentraciones de 2 y 4% respecto a la carga), después del EPDM y antes de ser añadida la carga. Estudiaron el efecto de la adición de estos agentes acoplantes en propiedades tensiles, resistencia al desgarre, hinchamiento en agua y compresión remanente y llegaron a la conclusión que para estas cargas minerales, estos polibutadienos carboxilados incrementaban y reforzaban en la mayoría de los compuestos estudiados, ya que modificaban la superficie de la carga y reducían problemas asociados a la interacción entre la carga y el caucho.

Kim y White (2002), estudiaron las modificaciones obtenidas en la superficie de las cargas al utilizar agentes acoplantes tipo silano. Para esto, utilizaron cargas tipo sílice y tres diferentes tipos de Silanos: hexadeciltrimetoxisilano (SN116), Propiltrimetoxisilano (SN203) y bis (trimetoxisilil propil) tetrasulfuro (Si-69), con caucho EPDM. Los agentes acoplantes fueron mezclados mediante aspersion con la sílice en un mezclador de procesamiento de alimentos Osterizer Galaxy por un período de 30 min a 1000 rpm. Después, estas sílicas modificadas se calentaron a una temperatura de 150 °C por más de 30 minutos, para iniciar el mezclado con el caucho y los demás aditivos, el cual se realizó en un Brabender PL2000 plasticoder. Los investigadores utilizaron microscopía electrónica de barrido (SEM) para caracterizar el tamaño de los aglomerados de las partículas de carga en la matriz polimérica y un reómetro rotacional con motor bicónico para medir la viscosidad. Llegaron a la conclusión que los compuestos con la sílica tratada con los 3 tipos de silanos presentaban aglomerados de menor tamaño y menor viscosidad que aquellos con la sílica sin tratar, por lo que el silano actúa como un agente dispersante y ayudante de procesamiento en los compuestos EPDM/Sílica.

Hasse y colaboradores (2002), estudiaron el efecto de diferentes agentes de acoplamiento tipo vinil silano (trimetoxi vinil silano (Si-225) y un oligómero de metoxi vinil silano (D-6498), en el reforzamiento de diversos cauchos EPDM con sílices de diferente tamaño de partícula, utilizando un peróxido como agente de curado. En este trabajo se concluye que tanto el Si-225 como el D-6498, son los que mejor incrementan la interacción EPDM-Sílice en un curado con peróxido, señalando que utilizar sólo 2 phr de concentración de estos silanos, es una medida suficiente para alcanzar altos niveles de acoplamiento, y que las variables como la concentración de la carga afectan al módulo y la elongación a la ruptura, mientras que propiedades tales como la viscosidad, diferencia entre los torques máximo y mínimo, la dureza, abrasión, deformación remanente por compresión e histéresis dependen tanto del área superficial de la sílica como de la concentración de la carga añadida. Sílicas de mayor área superficial incrementan fuertemente el reforzamiento pero deterioran la deformación remanente a la compresión.

Sae-oui y colaboradores (2003, 2004, 2005), estudiaron el comportamiento de dos tipos de silano (Si-69, Si-264) como agentes acoplantes en formulaciones de NR cargado con sílica, con el objetivo de comparar la acción reforzante de cargas tipo sílice utilizando tres tipos de sistemas de curado: Vulcanización convencional (CV), Vulcanización semi-eficiente (Semi-EV) y Vulcanización Eficiente (EV). Estudiaron propiedades reométricas, tensiles, desgarré, abrasión e hinchamiento. Los resultados revelaron que la adición de este tipo de agente acoplante no sólo mejora el procesamiento del compuesto, ya que disminuye la viscosidad Mooney de los productos, sino que también incrementa las propiedades mecánicas de los vulcanizados finales.

Tian y colaboradores (2005), estudiaron el efecto de modificar la superficie de cargas de silicatos fibrilares (FS) en las propiedades mecánicas de compuestos FS/caucho. Prepararon formulaciones con diferentes tipos de caucho (SBR, EPDM, NBR y CNBR) con 5 tipos de silanos (KH560, Si69, A151, KH550 y KH570), que fueron utilizadas en varias concentraciones como agentes de acoplamiento. Ellos encontraron, mediante análisis de Espectrometría de Infrarojo (IR) y Resonancia Magnética Nuclear (NMR), que los grupos alcóxidos del final de cadena de los silanos reaccionaban con los grupos oxhidrilos en la

superficie de las cargas de FS para formar enlaces Si-O-Si, mientras que los grupos funcionales orgánicos del otro final de cadena de los silanos podían entrecruzarse o reaccionar con las macromoléculas. Concluyeron que los silanos como agentes acoplantes sirven perfectamente para mejorar la dispersión de la carga y reforzar la interacción carga-caucho. La modificación de FS con el silano Si-69 ocasionó un extraordinario reforzamiento de las propiedades mecánicas de SBR, EPDM, NBR y CNBR.

Sirqueira y Soares (2003), investigaron el efecto de dos tipos de EPDM funcionalizados como compatibilizante sobre las propiedades reométricas y mecánicas, en mezclas de NR/EPDM. Utilizaron azufre como agente de curado y utilizaron diferentes concentraciones (0; 0,4 y 0,8 ppc) del acelerante (MBTS). Los resultados mostraron que ambos tipos de EPDM funcionalizados aceleraban el proceso de curado, ya que se obtenían mayores valores en el índice de la velocidad de curado y bajos valores de energía de activación para dicho proceso. Observaron que usando estos tipos de compatibilizantes se aumentaba la densidad de entrecruzamiento del compuesto y se incrementaba la resistencia tensil, especialmente al utilizar un EPDM modificado con mercaptano (EPDMSH), ya que se promovía la reacción de este grupo con la matriz cauchosa. La mejor resistencia al envejecimiento fue observada en las mezclas que contenían el EPDM modificado con tioacetato (EPDMTA).

Carretero-González y colaboradores (2008), investigaron la influencia de un polietilenglicol (PEG) en formulaciones de caucho natural cargado con mormorillonita (MMT). El mezclado de todos los aditivos para cada formulación se hizo en un mezclador interno Haake Rheomix en una sola etapa. Determinaron, mediante análisis de difracción de rayos x (XRD), la dispersión de la carga a nivel nanométrico. Sometieron las formulaciones a pruebas mecánicas y de hinchamiento y determinaron que agregando bajas proporciones de polietilenglicol se incrementan las propiedades del compuesto, ya que éste actúa como un agente dispersante de la carga, favoreciendo el aumento del entrecruzamiento e incrementando la interacción caucho/carga.

CAPÍTULO IV

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo presenta de manera detallada la metodología general para alcanzar cada uno de los objetivos específicos. Para ello es necesario primero describir los materiales, equipos utilizados, así como la parte experimental y luego se detalla el plan de trabajo desarrollado en este Trabajo Especial de Grado.

4.1 MATERIALES Y EQUIPOS

Los materiales empleados se encuentran actualmente en las instalaciones del Laboratorio “E” de la Universidad Simón Bolívar (USB). A continuación se presentan un listado de estos materiales:

- ✓ El elastómero empleado fue EPDM (Etileno-Propileno-Dieno), suministrado por la Empresa Primo Contacto C.A. Las características de este elastómero se presenta a continuación en la tabla 4.1.

Tabla N° 4.1: Especificaciones del EPDM (Fuente: Primo Contacto C.A.)

Nombre Comercial	Nordel IP NDR 4640	
Viscosidad Mooney	40	
Dieno presente	Etileno norboneno (ENB)	
Composición Masica (%)	Etileno	55
	Propileno	40
	ENB	5
Contenido de ceniza (%)	<0,1	
Materia Volátil (%)	<0,4	
Gravedad Especifica	0,86	
Presentación	Bala	

- ✓ La sílice utilizada como carga para este elastómero fue suministrada por GLASSVEN C.A. Para este trabajo se estudió el efecto de 2 tipos de sílice precipitada de áreas superficiales diferentes. Las especificaciones de las mismas se presentan en las tablas 4.2 y 4.3.

Tabla N° 4.2: Especificaciones de la sílice Rubbersil RS-150 g. (Fuente GLASSVEN C.A.)

RUBBERSIL RS-150 G			
<i>Características</i>	<i>Resultados</i>	<i>Especificaciones</i>	<i>Método de Análisis</i>
SiO ₂ (Base Anhidra) %	98	98,0 min	MI-05-033
pH (5g/100ml H ₂ O)	6,95	6,50-7,30	MI-05-025
Densidad (g/l)	304	260-320	MI-05-026
Área de Superficie BET, m ² /g	156	140-160	MI-05-031
Residuo < 50 mesh (RO-TAP), %	98,23	85 min	MI-05-028 (B)

Tabla N° 4.3: Especificaciones de la sílice Rubbersil RS-250 g. (Fuente GLASSVEN C.A.)

RUBBERSIL RS-250 G			
<i>Características</i>	<i>Resultados</i>	<i>Especificaciones</i>	<i>Método de Análisis</i>
SiO ₂ (Base Anhidra) %	98	98,0 min	MI-05-033
pH (5g/100ml H ₂ O)	6,6	6,0-6,8	MI-05-025
Densidad (g/l)	297	260-320	MI-05-027
Área de Superficie BET, m ² /g	197	190-210	MI-05-031
Residuo < 50 mesh (RO-TAP), %	97,4	85 min	MI-05-028

- ✓ El negro de humo utilizado fue del tipo GPF (General Purpose Furnace) dosificado por la norma ASTM – 1765 como N660. Sus características más importantes se encuentran reportados en la tabla 4.4.

Tabla N° 4.4: Especificaciones negro de humo N660.

ÍNDICE DE ADSORCIÓN DE IODO (g I ₂ /Kg)*	ÍNDICE DE ADSORCIÓN DE DIBUTIL (cm ³ /100g)*	DIÁMETRO PROMEDIO DE PARTÍCULA (nm)*	ÁREA SUPERFICIAL MEDIDA POR ADSORCIÓN DE N ₂ (m ² /g)**
35	90	70	39,3

*Royo, página 17

**Morton, página 71

- ✓ Los aditivos que se utilizaron en las formulaciones se presentan en la tabla 4.5.

Tabla N° 4.5: Compuestos de Formulaciones.

COMPUESTO	FUNCIÓN
Azufre (S)	Agente vulcanizante (para las formulaciones con azufre)
	Co-agente de vulcanización (para las formulaciones con peróxido)
Peróxido de Dicumilo	Agente vulcanizante (para las formulaciones con peróxido)
Ácido Esteárico	Activador
Oxido de Zinc (ZnO)	Activador
Tetrametiltiuram Disulfuro (TMTD)	Acelerador Primario
2-mercaptobenzotiazol (MBT)	Acelerador Secundario

- ✓ Las propiedades del agente de acoplamiento tipo silano utilizado se especifican en la tabla 4.6.

Tabla N° 4.6: Especificaciones del agente acoplante tipo silano.

Nombre del Agente Acoplante	STRUKTOL SCA 98 PL
Composición Química	50%-Bis-(3-trietoxisilipropil) tetrasulfuro 50% agente de dispersión
Presentación	Pellets cerosos de color amarillo claro
Punto de ignición (°C)	>100
Contenido de azufre (%)	10,5 - 11,5
Gravedad específica (g/cm ³)	1,006
Estabilidad de almacenamiento	9 meses a temperatura ambiente sellado en contenedor original
Características de refuerzo	Mejora la capacidad de refuerzo de cargas con grupos silanol, mejora resistencia a la abrasión, mayor módulo, mejora resistencia a rodamiento.
Dosis recomendada (%sobre la carga)	3 a 13

- ✓ En la tabla 4.7, se muestra las propiedades del polietilénglicol utilizado como agente de acoplamiento.

Tabla N° 4.7: Especificaciones del Polietilénglicol 600.

Aspecto	Líquido viscoso
Color	Incoloro
Punto de fusión	17-22 °C
Punto de inflamación	252 °C
Densidad (20/4)	1,12
Solubilidad	Miscible en agua

- ✓ Los equipos que se usaron para el desarrollo del trabajo especial de grado se encuentran instalados actualmente en el Laboratorio “E” de la Universidad Simón Bolívar y en la Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Metalúrgica, y se enumeran en la tabla 4.8.

Tabla N° 4.8: Lista de equipos.

EQUIPO	ESPECIFICACIÓN	FUNCIÓN
Balanza	ACCULAB	Medición de masa
Molino de rodillos	Farrel	Mezclado
Mezclador interno tipo Banbury	Farrel	Mezclador
Vulcámetro	EKTRON TEK EKT-2.00SP	Curva de curado
Prensa Hidráulica	Carver	Vulcanización
Máquina de ensayos universales	Lloyd Instrument EZ20	Ensayos de tracción y desgarre
Durómetro Shore A	Otto-Walpert-Werke GBMH	Ensayos de Dureza
Equipo de la USB	Elaborado en la USB	Deformación Remanente
Abrasímetro	Zwick (7900)	Ensayos de Abrasión
Estufa de convección forzada	HERAEUS	Envejecimiento
Mezclador Zigma	Warner & Dfleiderer	Mezclado de la sílice con el agente acoplante
Horno de vacío	Fisher Scientific Isotemp Vacuum Oven 285A	Secado de sílice
Microscopio electrónico de barrido	HITACHI S-2400	Análisis morfológico

4.2 PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS

Para la preparación de las mezclas se usó un mezclador interno tipo Banbury, y el mezclado se realizó en dos etapas diferentes. En la primera etapa se introdujo en el Banbury el elastómero junto al óxido de zinc, el ácido esteárico y la carga, y se dejaron mezclando durante el tiempo estipulado en la norma ASTM D3568 (2:30 min) usando un cronómetro, a una velocidad de los rotores de 77 rpm y registrando el cambio de amperaje y/o potencia, cuidando que la temperatura no excediera los 150 °C. Una vez culminado el tiempo de mezclado, se descargó el caucho del Banbury e inmediatamente se pasó por el rodillo para formar una primera banda, la cual se dejó enfriar por 30 minutos. Posteriormente, una vez fría la banda, se procedió a comenzar la segunda etapa del mezclado, donde ahora se añadieron al Banbury la banda nueva más el azufre y los acelerantes, y se repitió el registro de las mediciones de la primera etapa. Se tomó como precaución que la temperatura de las formulaciones con azufre no excedieran los 110 °C, para evitar un proceso de prevulcanización. Por último, culminado el tiempo de la segunda etapa de mezclado (2:30 min), se descargó el caucho del Banbury e inmediatamente se pasó por el rodillo para formar la banda final, la cual fue sometida posteriormente al proceso de curado. En las figuras N° 4.1 y N° 4.2 se muestran el mezclador interno Banbury y el Molino de rodillos, respectivamente.



Figura N° 4.1: Mezclador interno Banbury



Figura N° 4.2: Molino de rodillos

En la tabla 4.9 se presentan las proporciones de los ingredientes para las formulaciones del EPDM:

Tabla N° 4.9: Materiales y cantidades empleados en la formulación del EPDM.

Material	Cantidad [ppc]
EPDM	100
Oxido de Zinc	5,0
Ácido Esteárico	1,0
TMTD	1,5
Azufre	1,5
MBTS	1,0

4.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.3.1. SISTEMAS DE CURADO

El sistema de curado elegido fue el de azufre, ya que resultó ser el sistema más eficiente según investigaciones previamente realizadas (Carta 2006). Se elaboró una formulación sin carga, para tomarla en cuenta como punto de referencia en futuras comparaciones. Además, se realizaron formulaciones con los dos tipos de sílice diferentes (*RS-150 g* y *RS-250 g*) con sus respectivos tratamientos y una aparte cargada con negro de humo, pero en ninguna se modificó el sistema de curado.

4.3.2. TIPOS DE CARGA

Para este estudio se evaluarán dos tipos de sílices: *RS-150 g* y *RS-250 g*, para estudiar el efecto reforzante sobre el caucho (EPDM). Para esto se elaboró una formulación para cada tipo de carga (exceptuando la formulación con negro de humo), fijando su contenido en 30 ppc tomando como referencia la investigación de Carta (2006). A las sílices utilizadas se le aplicaron tres tratamientos diferentes para mejorar la interacción en el sistema caucho-carga.

4.3.3 FUNCIONALIZACIÓN DEL EPDM

La funcionalización del EPDM se realizó con la finalidad de aumentar la compatibilidad química (polaridad) de este caucho con los dos tipos diferentes de sílice con los que se trabajó, para así obtener una mejor interacción en el sistema caucho-carga. Para la funcionalización, se utilizaron los materiales y las cantidades presentadas en la tabla 4.10.

Tabla N°4.10: Materiales y cantidades empleados en la funcionalización del EPDM.

Material	Cantidad [%]
EPDM	100
Anhídrido Maleico	1
Peróxido de Dicumilo	0,5

El proceso realizado para la funcionalización del EPDM, es el siguiente:

- De manera inicial, se precalentó un mezclador interno tipo RHEOMIX marca HAAKE a una temperatura de 180 °C. Cuando la temperatura del equipo se estabilizó, se procedió a la adición del elastómero puro y se inició su mezclado a una velocidad de 60 rpm durante un lapso de tiempo de tres minutos, con el fin de favorecer la fusión del material.
- Pasado este tiempo, se introdujo el anhídrido maleico junto al peróxido de dicumilo y se elevó la velocidad de mezclado a 80 rpm. Se mantuvo el proceso de mezclado durante un minuto y medio adicional.
- En total el mezclado de los materiales tuvo una duración aproximada de 5 minutos, tomando el tiempo de alimentación y descarga. El producto obtenido (EPDM-f-AM) presentó un color amarillento. En la figura 4.3 se ve el mezclador interno tipo RHEOMIX marca HAAKE que se utilizó.

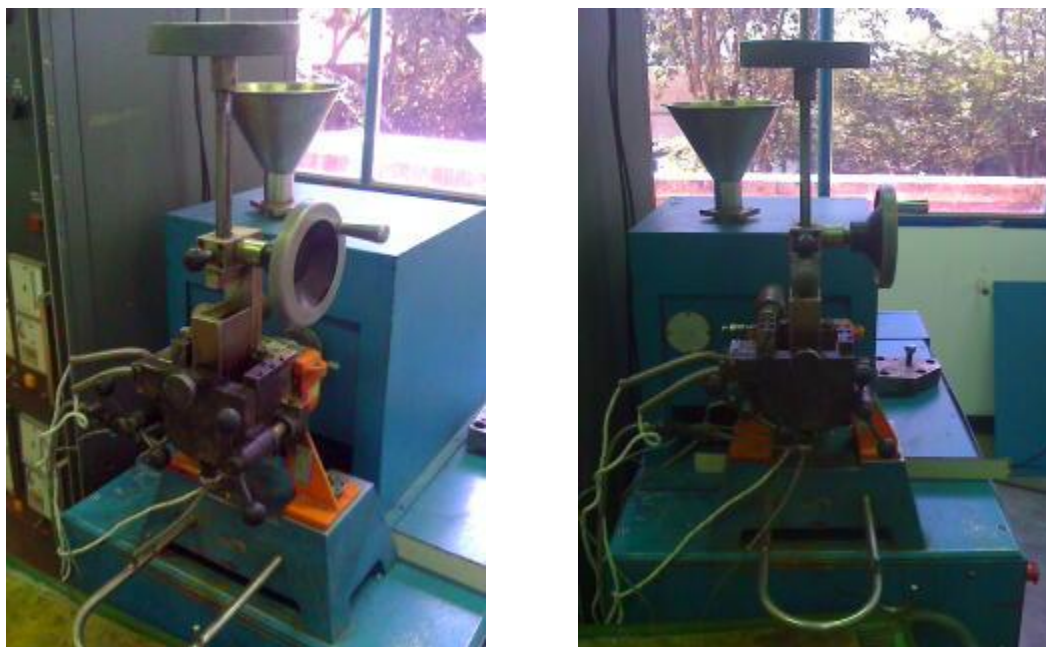


Figura N° 4.3: Mezclador interno tipo RHEOMIX marca HAAKE

Por último, se realizaron pruebas de FT-IR, a la muestra de EPDM funcionalizado (EPDM-f-AM) con la finalidad de determinar el porcentaje de funcionalización del producto final. Para la realización de esta prueba se hizo un pre-lavado de la muestra, siguiendo la metodología que se describe a continuación:

1. El proceso de lavado se llevó a cabo mediante disolución de 10 gramos de los productos funcionalizados en 150 mililitros de o-diclorobenceno a 120 °C bajo agitación, por espacio de aproximadamente hora y media.
2. Luego se disminuyó la temperatura y se agregaron 250 mililitros de acetona con la finalidad de precipitar los productos funcionalizados. Esta mezcla se mantuvo bajo agitación por aproximadamente 15 minutos, con el fin de extraer el monómero residual y los restos de iniciador.
3. Para finalizar, se filtró al vacío mientras se agregaban 250 mililitros de acetona adicionales para terminar de lavar adecuadamente el polímero.

4. El producto así lavado fue secado en un horno de vacío por 16 horas a 60 °C. se verificó la ausencia de geles en la completa disolución del material en el o-diclorobenceno.

4.3.4. TRATAMIENTOS DE LAS CARGAS

Para una mejor interacción en el sistema caucho – carga, las cargas se sometieron a los siguientes tipos de tratamiento:

4.3.4.1 Silanos: Se trató la superficie de las cargas con un agente acoplante tipo silano. Se ha probado que el uso de estos agentes acoplantes incrementa la interacción entre el polímero y la carga para mezclas de EPDM – sílice (Kim y White (2001)). Para el acoplamiento, se utilizaron los materiales y las cantidades presentadas en el siguiente procedimiento experimental:

- 1- Se preparó una solución 1:9 de silano-agua, a una proporción de la masa del silano del 5% y 10% en peso de la sílice en la formulación.
- 2- Se colocó la sílice a tratar en un mezclador de aspas tipo Zigma.
- 3- Se fue rociando con el aspersor la solución silano-agua sobre la sílice cada 20 segundos hasta agotar la solución, cambiando cada minuto el sentido de rotación de las aspas.
- 4- Luego se dejó mezclando la sílice con la solución aproximadamente por 30 minutos adicionales.
- 5- Una vez transcurrido el tiempo, se dejó secar la sílice por 4 horas a una temperatura de 70 °C y a presión de vacío.

- 6- Finalmente, acabado el tiempo de secado, la carga estuvo lista para el proceso de mezclado y el proceso experimental para cada formulación.

4.3.4.2 Polietilenglicol (PEG): Gracias a la composición (tanto la parte polar como no polar) de la molécula de Polietilenglicol, ésta se utilizó como agente de acoplamiento para tratar de aumentar la interacción en el sistema elastómero – carga. Los materiales y las cantidades utilizadas, así como el procedimiento experimental se presenta a continuación:

- 1- Se preparó una solución 1:9 de PEG-agua, a una proporción de la masa del PEG del 5% y 10% en peso de la sílice en la formulación.
- 2- Se colocó la sílice a tratar en un mezclador de aspas tipo Zigma.
- 3- Se fue rociando con el aspersor la solución PEG-agua sobre la sílice cada 20 segundos hasta agotar la solución, cambiando cada minuto el sentido de rotación de las aspas.
- 4- Luego se dejó mezclando la sílice con la solución aproximadamente por 30 minutos adicionales.
- 5- Una vez transcurrido el tiempo se dejó secar la sílice por 4 horas a una temperatura de 70 °C y a presión de vacío.
- 6- Finalmente, acabado el tiempo de secado, la carga estuvo lista para el proceso de mezclado y el proceso experimental para cada formulación.

4.4 CURVAS DE CURADO Y PROCESO DE VULCANIZACIÓN

Para obtener las curvas de curado se utilizó una muestra de la banda de cada formulación. Esta muestra se estudió en el equipo Vulcámetro EKTRON TEK, modelo EKT-2.00SP (Figura 4.4), a 170 °C y 0,5° de oscilación, según la norma ASTM D5289. Para cada

muestra este ensayo se repitió al menos 3 veces, para verificar si existían discrepancias entre los resultados obtenidos. Se midieron parámetros como el torque mínimo, torque máximo, tiempo Scorch (tiempo de inducción, t_s), tiempo de curado (t_{90}) e índice de curado, torque viscoso (S'') y la tangente de pérdida ($\tan \delta$).



Figura N° 4.4: Vulcámetro EKTRON TEK, modelo EKT-2.00SP

En el procesamiento y vulcanización, la técnica a utilizada fue el moldeo por compresión. Para ello se usó una prensa hidráulica, que cumple con las normas ASTM D3182. Inicialmente se precalentó el equipo a 170 °C para la vulcanización. Se procedió a cortar trozos de la banda, en forma de las placas cuadradas de la prensa, las cuales se sometieron al proceso de vulcanizado, durante el tiempo de curado (t_{90}), determinado en la curva de curado. En el transcurso del procedimiento se realizó una desgasificación a la mitad del tiempo total de curado, para liberar los gases generados que pueden producir burbujas en el material vulcanizado. La prensa hidráulica utilizada se muestra en la figura 4.5.



Figura N° 4.5: Prensa Hidráulica

4.5 DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS

4.5.1 ENSAYO DE TRACCIÓN

De acuerdo a la norma ASTM D412, se usó la máquina de Ensayos Universales, marca Lloyd Instrument modelo EZ20, para la prueba de tracción. Para este tipo de ensayo se usaron probetas tipo “C”. Los resultados de la comparación de los esfuerzos de la ruptura del material cargado y tratado, con respecto al del material puro, reflejaron la capacidad reforzante que puede llegar a tener la carga y el tratamiento. En la figura 4.6 se puede observar la máquina de Ensayos Universales, marca Lloyd Instrument modelo EZ20.



Figura N° 4.6: Máquina de Ensayos Universales, marca Lloyd Instrument modelo EZ20

4.5.2 ENSAYO DE DESGARRE

De acuerdo a la norma ASTM D624 se usó para la prueba de desgarre una máquina de Ensayos Universales, marca Lloyd Instrument modelo EZ20. Para este tipo de ensayo se usaron probetas tipo “angular”. Los resultados de la comparación de los esfuerzos de la ruptura del material cargado y tratado, con respecto al del material puro, reflejaron la capacidad reforzante que pude tener la carga, así como el tipo de tratamiento realizado.

4.5.3 ENSAYO DE DUREZA

Siguiendo la norma ASTM D2240, el equipo que se utilizó en este ensayo fue un durómetro Shore A, marca Otto-Walpert-Werke GMBH. Las dimensiones de las muestras fueron de 4cm x 2 cm x 6mm. Las superficies de estas probetas fueron preparadas totalmente planas y se presentaron paralelas al área de la prensa, lo cual permitió que la muestra entrara en contacto con el indentor; así mismo se evitó hacer mediciones en áreas donde la probeta presentara alguna irregularidad. En la figura 4.7 se muestra el durómetro Shore A, marca Otto-Walpert-Werke GMBH.



Figura N° 4.7: Durómetro Shore A, marca Otto-Walpert-Werke GMBH

4.5.4 ENSAYO DE ABRASIÓN

Para la realización de este ensayo fue necesario hacer unos cálculos previos, los cuales se describen a continuación:

- 1- Se determinó la gravedad específica siguiendo la norma ASTM D 792, donde se utilizó la siguiente expresión:

$$\text{Gravedad Específica} = \frac{a}{(a + w - b)} \quad \text{Ec. 5}$$

Donde:

a: masa aparente de la especie, sin el sujetador y sin estar sumergida en el agua.

w: masa aparente del sujetador en el agua.

b: masa aparente de la especie y del sujetador, totalmente sumergidas en agua.

- 2- Una vez obtenidos los valores de gravedad específica, se calculó la densidad del material, a través de la siguiente ecuación:

$$\text{Densidad} = g \times \rho \quad \text{Ec. 6}$$

Donde:

g: gravedad específica.

ρ : densidad del agua a la temperatura de ensayo.

A continuación, se realizó el ensayo y se pesó la masa final de la probeta al finalizar. Por último, se calculó el volumen abradido para cada formulación de la siguiente manera:

Para el cálculo del volumen abradido se utilizó la fórmula sugerida por la norma DIN 53516:

$$V_a = \frac{(P_o - P_f) \times 200}{\rho \times GA} \quad \text{Ec. 7}$$

Donde:

V_a: volumen abradido.

P_o: masa inicial de la probeta.

P_f: masa de la probeta al finalizar el ensayo.

ρ : densidad del material.

GA: grado de abrasión, en este caso corresponde a 168.

4.5.5 ENSAYO DE RESISTENCIA A LOS FLUIDOS

Siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM D 474, se sumergieron las probetas en una solución 1:1 de heptano – tolueno. Para cada formulación se elaboraron probetas de 20 mm x 20 mm x 3 mm, a las cuales se les midió la masa inicial y se sumergieron por completo en la solución, en recipientes diferentes según la formulación, los cuales se taparon y se dejaron en reposo por 72 horas a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo, se extrajeron las probetas, se secaron superficialmente y se les midió la masa inmediatamente, para luego realizar los cálculos correspondientes.

4.5.6 GRADO DE ENTRECruzAMIENTO

Posteriormente al ensayo de resistencia a los fluidos, se dejó reposando las probetas por otras 72 horas adicionales, para asegurar la evaporación de todo el solvente, para finalmente pesar las probetas nuevamente y realizar los cálculos que se describen a continuación.

Para la determinación de esta propiedad se utilizó la ecuación de Flory-Renher:

$$M_c = -\frac{\rho_r V_0 (V_r^{1/3} - V_r/2)}{\ln(1 - V_r) + V_r + \mu V_r^2} \quad (\text{Ec. 8})$$

$$v = \frac{1}{2M_c} \quad (\text{Ec. 9})$$

Donde:

M_c : peso molecular promedio entre entrecruzamientos

V_0 : volumen molecular del solvente ($106,2 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$ para tolueno)

V_r : fracción en volumen de caucho hinchado

v : densidad de entrecruzamiento [mol/Kg]

μ : parámetro de interacción entre el caucho y el solvente

La fracción volumétrica del caucho se obtuvo mediante la siguiente expresión:

$$V_r = \frac{(m_1/\rho_r) - V_f}{(m_1/\rho_r) - V_f + (m_2 - m_3)/\rho_s} \quad (\text{Ec. 10})$$

Donde:

m_1 : masa inicial de la muestra [g]

m_2 : masa de la muestra hinchada [g]

m_3 : masa de la muestra después de la evaporación del solvente [g]

ρ_r : densidad del caucho (930 Kg/m³)

ρ_s : densidad del solvente (866,9 Kg/m³ para el tolueno)

V_f : volumen de la carga.

Debido a que no se conoce el volumen de la carga, se necesitó hacer una modificación en la ecuación anterior, mediante la conversión de m_1 de acuerdo a las ppc totales de cada formulación (suma de las ppc de todos los componentes de la formulación), tomando en cuenta 100 ppc de caucho en todos los casos.

$$\begin{aligned} \text{ppc totales de formulación} &\rightarrow m_1 \\ 100 \text{ ppc caucho} &\leftarrow m_1^* \end{aligned}$$

A partir de lo anterior, en la ecuación de V_r el término $(m_1/\rho_r) - V_f$ es sustituido por el término m_1^*/ρ_r , obteniéndose la siguiente expresión:

$$V_r = \frac{(m_1^*/\rho_r)}{(m_1^*/\rho_r) + (m_2 - m_3)/\rho_s} \quad (\text{Ec. 11})$$

4.5.7 ENSAYO DE ENVEJECIMIENTO ACELERADO

Se siguió el procedimiento sugerido en las normas ASTM D573 y ASTM 2000. El equipo utilizado fue un horno de convección forzada marca HERAEUS a una temperatura de 70 °C por 70 horas. Este ensayo se realiza para extrapolar el comportamiento del caucho en condiciones extremas en un período corto de tiempo, determinando cambios que sufren sus propiedades y compararlos al comportamiento en condiciones normales de trabajo.

CAPÍTULO V

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El propósito principal de la adición de cargas reforzantes a los compuestos poliméricos es mejorar las propiedades iniciales de la matriz, por esto se realizaron varios tipos de tratamiento para tratar de incrementar la interacción entre la carga y el polímero. El mejoramiento depende de la propiedad a evaluar, ya sea alcanzando un incremento o una disminución en la misma.

PARTE I: FORMULACIONES BASE

5.1.1 MEZCLADO

La data de temperatura y amperaje que arroja el mezclador interno tipo Banbury durante el proceso de preparación del caucho (1era y 2da etapa de mezclado), es indispensable para saber el comportamiento del mezclado, ya que estas variables guardan una relación directa con el torque que es aplicado a los componentes de cada formulación.

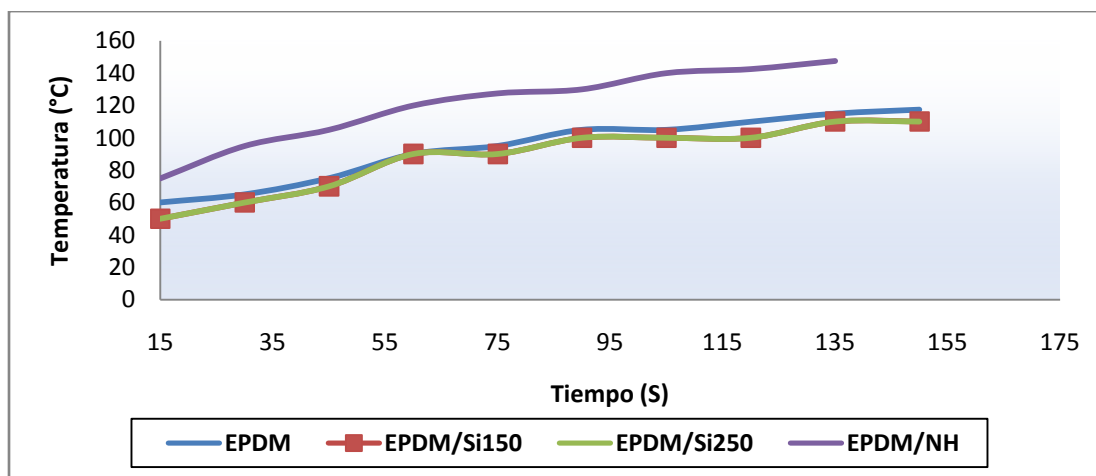


Figura N° 5.1: Variación de la temperatura en las formulaciones base en la 1ra etapa de mezclado

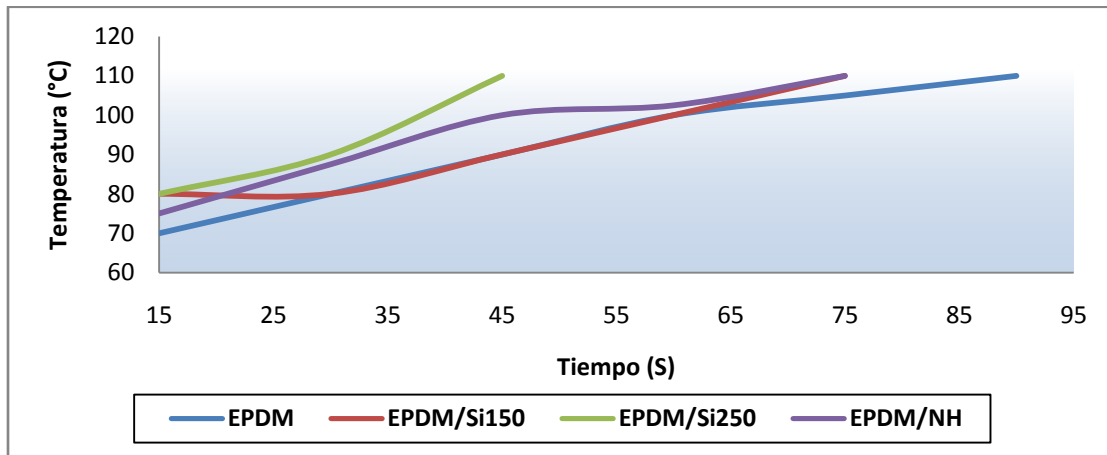


Figura N° 5.2: Variación de la temperatura en las formulaciones base en la 2da etapa de mezclado

Tanto en la figura 5.1 como en la figura 5.2, se observa la variación de la temperatura en ambas etapas del mezclado para las formulaciones base, regidos por la norma ASTM D3568 de mezclado de caucho con sustancias, la cual indica que el tiempo de mezclado debe ser de 2:30 min (150 s) para cada etapa, tomando en cuenta que la temperatura no exceda los 150 °C para la primera etapa y 110°C para la segunda.

Se puede observar en ambas figuras que a lo largo del proceso de mezclado la temperatura tiende a aumentar, debido a que al ir incorporando las cargas hay un incremento de la viscosidad, produciéndose una mayor fricción entre los componentes de cada formulación. Se puede apreciar que para la primera etapa del mezclado (figura N°5.1), esta tendencia no presenta una importancia muy significativa para el caso de la adición de la sílice, debido a que en ella no se agrega el agente vulcanizante, ni acelerantes. En cambio, para la segunda etapa (figura 5.2) si se evidencia que para las formulaciones con sílice existe un aumento en la temperatura, mayor que para la formulación sin carga, lo que origina que el proceso de mezclado sea mucho más intenso y acelerado. Cabe destacar que para todas las formulaciones nunca se sobrepasó la temperatura máxima permitida en la norma, cuidando con más énfasis la temperatura límite para la segunda etapa (110°C), para evitar un proceso de pre-vulcanización en el mezclador. En el momento de alcanzar dicha temperatura se detenía el mezclado, por lo que el tiempo del mismo era inferior a 2:30 min que es el recomendado por la norma.

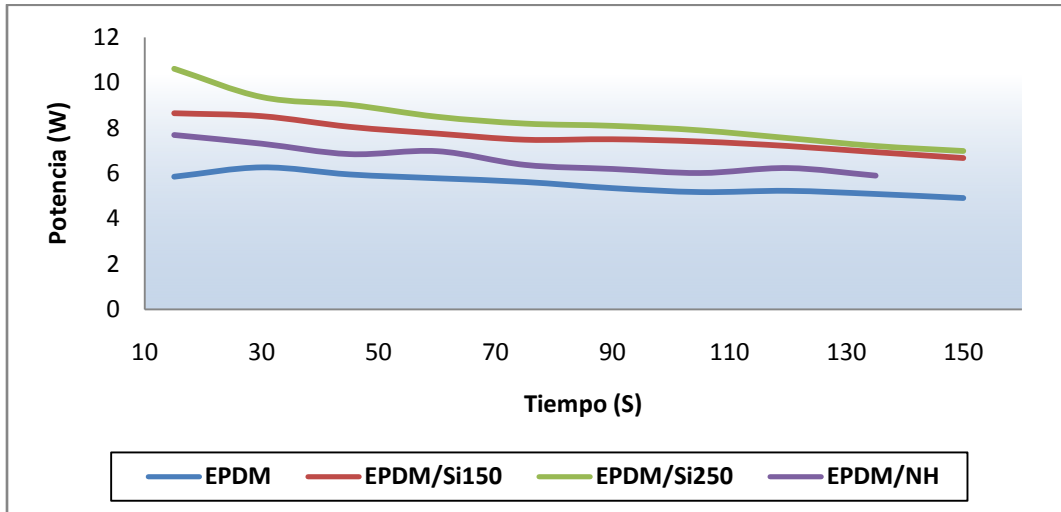


Figura N° 5.3: Variación de la potencia en las formulaciones base en la 1ra etapa de mezclado

Con respecto a la potencia consumida, como se puede apreciar en la figura 5.3, la adición de cargas incrementa ligeramente el amperaje al comienzo del mezclado. Esta variable tiende a ir disminuyendo con el tiempo, debido a que las cargas al principio del proceso incrementan la viscosidad de cada formulación, haciendo que se dificulte el mezclado y haya una mayor demanda de torque, lo cual se refleja en un incremento de la potencia. Por otra parte, a medida que los componentes de las formulaciones se van integrando en la mezcla, disminuye el torque y en consecuencia la potencia consumida por el mezclador. Se puede observar que la sílice 250 fue la que obtuvo una mayor demanda de potencia en el mezclador.

5.1.2 ANÁLISIS REOMÉTRICO

Para las formulaciones base se realizó el análisis reométrico a 170 °C, con el fin de estudiar el comportamiento en el proceso de vulcanización, para evaluar las propiedades de curado de cada una.

En la figura N° 5.4 se muestra la influencia de las cargas sobre el torque del EPDM. Se tiene que los valores del torque mínimo aumentan para las formulaciones con carga de

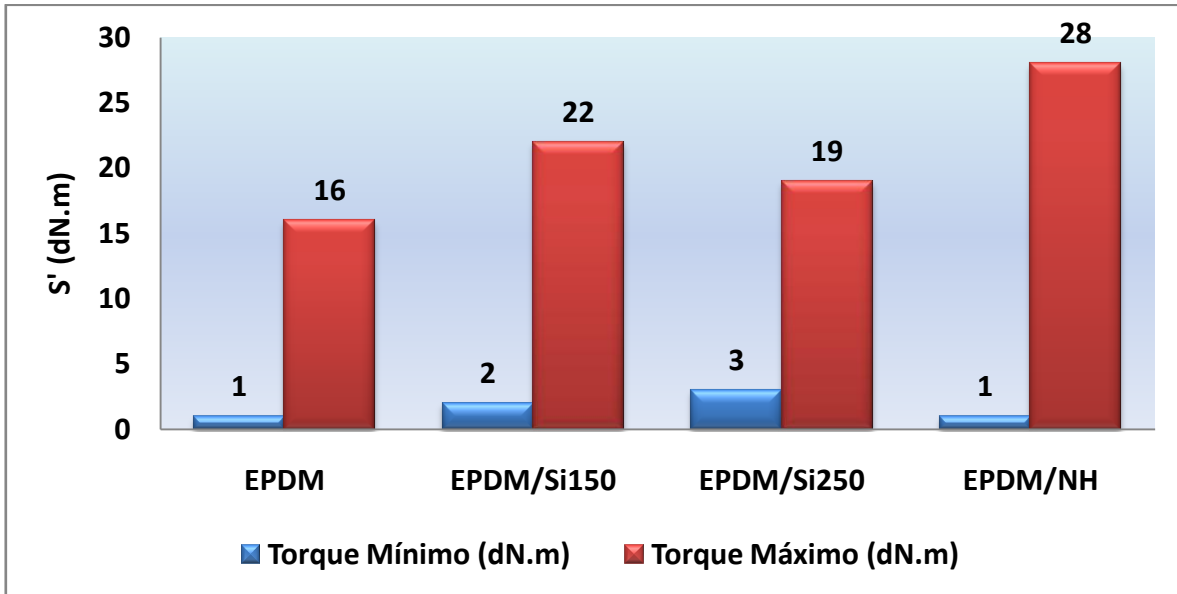


Figura N° 5.4: Torque mínimo y máximo de las formulaciones base

sílice y no cambio para la formulación con negro de humo, esto se debe a que la sílice incrementa la viscosidad de la mezcla y crea una resistencia a la deformación aumentando la rigidez y dificultando su procesamiento. En cambio, para todas las formulaciones con carga, el valor del torque máximo aumenta, lo cual está relacionado con el alcance final del producto vulcanizado, es decir, que a medida que este valor se incrementa, deberá haber mayor reforzamiento al EPDM por la sílice o negro de humo.

En la figura 5.5 se aprecia que el tiempo de inducción o scorch (t_s) disminuye en las formulaciones con carga con respecto a la formulación de EPDM sin carga, lo cual se debe a que tanto la sílice como el NH promueve el curado por las altas temperaturas que se alcanzan durante el mezclado. Sin embargo, a medida que transcurre el proceso de curado la velocidad va disminuyendo, obteniéndose mayores valores de t_{c90} (tiempo de curado), principalmente para la sílice 250. Estos resultados concuerdan perfectamente con los resultados de Carta (2007), quien explica que al adicionar carga se induce la precocidad del proceso de curado.

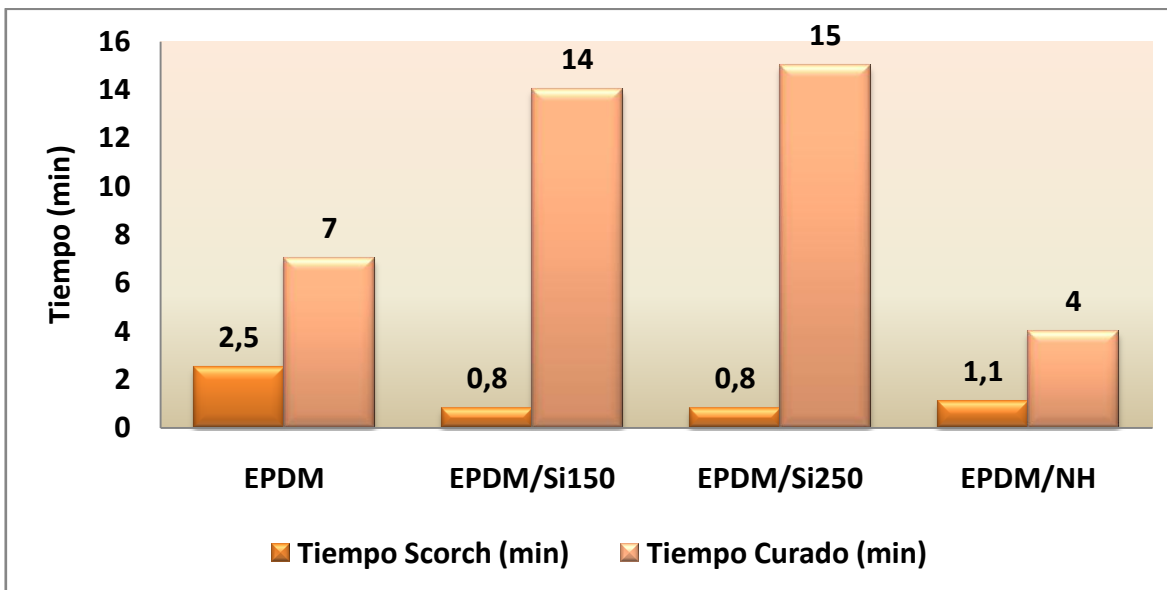


Figura N° 5.5: Tiempos scorch y de curado de las formulaciones base

Los tiempos de curado como muestra la figura 5.5, aumentan para las formulaciones con sílice, siendo mayor para la sílice de 250. Esto se puede atribuir a que la sílice de 250, al tener mayor área superficial, presenta mayor cantidad de grupos polares. Estos grupos polares están formados por grupos silanol (Si-OH), los cuales tienen una gran influencia en la energía de la superficie de la misma, lo que produce que algunos acelerantes y activadores tales como complejos de Zn, queden atrapados en la superficie de la sílice por estos grupos, retardando de esta manera la reacción de vulcanización. En estudios similares (Sae-oui y colaboradores en el año 2005) se observó el mismo comportamiento.

Por otra parte, para la formulación cargada con negro de humo, disminuyó el tiempo de curado con respecto al EPDM puro debido a su naturaleza química (derivado de hidrocarburos) que trae como consecuencia que este tipo de carga sea más afín con el EPDM y por lo tanto promueva la interacción caucho-carga, que aceleran el curado del elastómero. (Morton, 1981)

El comportamiento de las curvas de curado para las formulaciones cargadas, se ilustra en la figura 5.6.

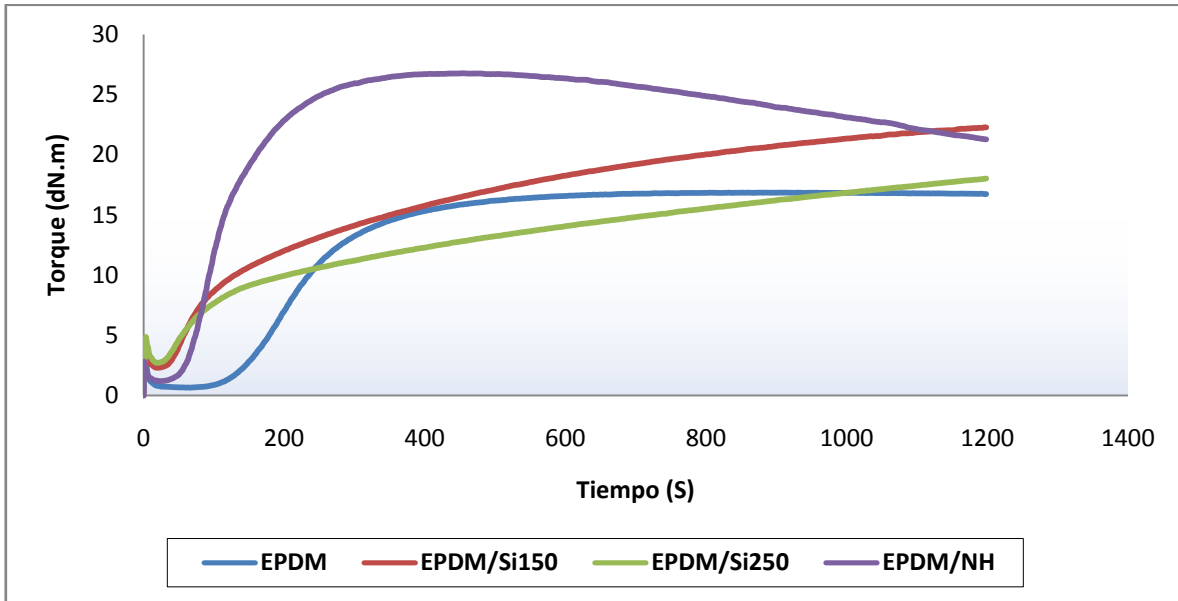


Figura N° 5.6: Curvas de curado de las formulaciones base

Como se puede apreciar en la Figura 5.6 en todas las formulaciones cargadas, el torque mínimo es mayor en comparación al de la curva sin carga, debido a que la sílice por ser un elemento sólido y más duro que el polímero, crea un aumento en la viscosidad del sistema. A medida que el proceso de curado avanza se observa un incremento de la velocidad de curado. Por otra parte, el valor más alto del torque se tiene para la formulación con negro de humo, posiblemente debido a una mala dispersión de la carga y por lo tanto una menor interacción con el elastómero, lo cual puede explicarse en el rápido aumento de la temperatura al momento del mezclado, lo cual obligó a detener el proceso antes del tiempo estipulado en la norma. Además, se observó un aumento progresivo del torque para las formulaciones con sílice, las cuales no se estabilizaron en el tiempo, por dos razones principales, la primera es que la naturaleza ácida de la sílice actúa negativamente sobre el efecto de los acelerantes. Según Morton (1993) cualquier material que aumente el pH del compuesto aumentándole su basicidad, incrementa el índice de curado y en consecuencia estabilizaría el torque más rápido obteniéndose tiempos de curado menores. En cambio, la acidez de la carga retarda el proceso de vulcanización. La segunda razón, es porque los 20 minutos durante los cuales se dejó la mezcla vulcanizando, no fue tiempo suficiente como para que el torque se estabilizara para este tipo de carga.

5.1.3 PROPIEDADES FÍSICAS:

Con el objetivo de evaluar el comportamiento del EPDM reforzado con sílice de tamaño 150 y 250, se presenta a continuación los resultados de los ensayos físicos y mecánicos realizados a las formulaciones base.

5.1.3.1 Propiedades Tensiles

Los resultados obtenidos en las pruebas de tracción para las formulaciones base se muestran en la tabla 5.1.

Tabla N° 5.1: Propiedades Tensiles de las formulaciones base

FORMULACIÓN	MÓDULO 100%	MÓDULO 300%	RUPTURA	
	<i>Esfuerzo (MPa)</i>	<i>Esfuerzo (MPa)</i>	<i>Esfuerzo (MPa)</i>	<i>Elongación (%)</i>
EPDM	1,00 ± 0,03	---	1,00 ± 0,09	106 ± 2
EPDM/Si150	2,00 ± 0,05	5,00 ± 0,10	9,00 ± 0,60	455 ± 28
EPDM/Si250	2,00 ± 0,06	4,00 ± 0,10	10,00 ± 0,40	686 ± 51
EPDM/NH	3,00 ± 0,20	---	7,00 ± 0,60	206 ± 8

Se observa que para las diferentes formulaciones con carga, aumentan tanto el esfuerzo como la elongación a la ruptura en comparación a la formulación con sólo EPDM, siendo la formulación de sílice 250 la que se muestra los valores más altos. El incremento en los módulos al 100%, 300% y el esfuerzo y deformación en el punto de ruptura se debe a que al agregar cargas al caucho, se originan restricciones del movimiento de las moléculas lo que conlleva al aumento de la rigidez del caucho (Ismail, 1996). Otra razón es que la resistencia tensil depende de la rigidez que la carga le proporciona, del grado de entrecruzamiento y de la interacción de la misma con el polímero, donde esta interacción depende de la naturaleza química de la carga con dicho polímero y del área superficial. Es por ello que la formulación de sílice 250 presenta un incremento del 900% en el esfuerzo a la ruptura y un 547% en la elongación máxima en comparación a la formulación sin carga, debido a que presenta una mayor área de contacto y por lo tanto puede presentar una mejor dispersión, lo que incrementó la interacción con el polímero. Por otra parte la formulación cargada con negro de humo presentó valores inferiores

con respecto a las formulaciones cargadas con sílice para este tipo de ensayo, lo cual no debería ocurrir, ya que la naturaleza química de esta carga con el EPDM, promueve una mejor interacción caucho-carga y por lo tanto se produce un mejor entrecruzamiento (como se verá más adelante en la tabla 5.5). Una razón posible para los resultados observados en las propiedades tensiles para la formulación cargada con negro de humo podría ser a que éste posee un área superficial menor ($39,3 \text{ m}^2/\text{g}$, ver tabla N°4.4 en la Metodología Experimental) en comparación a las áreas superficiales de los dos tipos de sílice utilizadas ($156 \text{ m}^2/\text{g}$ para Si 150 y $197 \text{ m}^2/\text{g}$ para Si 250, ver tabla 4.2 y 4.3 en la Metodología Experimental), lo que traería como consecuencia un menor grado de interacción polímero-carga.

5.1.3.2 Resistencia al desgarre y Dureza

El ensayo de desgarre tiene como objetivo medir la resistencia a la propagación y/o producción de una laceración. Por otra parte, la dureza es una propiedad que mide la resistencia que opone un material a ser penetrado por un identor. En la tabla N° 5.2 se muestran los resultados de ambos ensayos.

Tabla N° 5.2: Resistencia al desgarre y dureza de las formulaciones base

Formulación	EPDM	EPDM/Si150	EPDM/Si250	EPDM/NH
RD (N/mm)	10 ± 1	46 ± 3	52 ± 2	33 ± 2
Dureza (Shore A)	56 ± 1	61 ± 1	63 ± 1	66 ± 1

Como puede observarse, la resistencia al desgarre (RD) se ve ampliamente favorecida debido al reforzamiento con cargas al EPDM. Esto se debe al impedimento impuesto por la presencia de la carga en la trayectoria del rasgado, haciendo más difícil la propagación de la laceración. Además, esta propiedad se incrementa con el aumento del área de contacto entre la carga y el polímero, por esta razón la formulación que obtuvo la mayor resistencia al desgarre fue la que contenía sílice 250.

Por otra parte, la dureza es una propiedad que es principalmente influenciada por el contenido de la carga, por lo tanto (Tabla N°5.2) no se observan cambios significativos en esta propiedad

para el EPDM cargado con diferentes tamaños de sílice, ya que se conserva la misma proporción de carga (30ppc) para ambas formulaciones. Por otra parte, para la formulación cargada con negro de humo, a pesar de mantenerse en la misma proporción con respecto a las formulaciones con sílice, arroja el mayor índice de dureza, debido a que fue la formulación con mayor densidad de entrecruzamiento (Tabla 5.5). Estos resultados confirman los obtenidos por Carta (2007), quien observó el aumento de la dureza para diferentes contenidos de sílice en caucho EPDM.

5.1.3.3 Pruebas de abrasión

Esta propiedad fue evaluada a través de la pérdida de volumen de las muestras durante el ensayo. La tabla 5.3 muestra el volumen abradido obtenido para las formulaciones estudiadas. Cabe destacar que el proceso de abrasión implica una compleja combinación de varios fenómenos, tales como desgarre, tracción, fatiga, degradación, etc., cada uno con respuestas distintas frente a la variación de las condiciones de sollicitación mecánica.

Tabla N° 5.3: Pérdida volumétrica por abrasión en las distintas formulaciones base

Formulación	Volumen Abradido (cm ³)
EPDM	0,40 ± 0,01
EPDM/Si150	0,13 ± 0,02
EPDM/Si250	0,13 ± 0,02
EPDM/NH	0,20 ± 0,01

Los resultados para las formulaciones cargadas muestran claramente una disminución del volumen abradido con respecto al EPDM sin carga, ya que un material blando es más susceptible de sufrir pérdida por abrasión por efecto del roce, debido a que los enlaces en la superficie se pueden romper con gran facilidad (más aún si el grado de entrecruzamiento es insuficiente). Por otra parte, al adicionar sílice o negro de humo al EPDM, éstas le confieren una mayor rigidez, otorgando una mayor resistencia por parte del material al desgarre superficial.

5.1.3.4 Hinchamiento

Transcurrido el tiempo reglamentario se midió el hinchamiento de los compuestos, calculando el porcentaje en masa que aumentaron. Trabajos como el de Carta (2007) demuestran que al agregar sílice, la fracción volumétrica del EPDM disminuye, por lo tanto, para un mismo volumen del material, la cantidad de caucho que se va hinchar es menor que para el caucho propio sin carga y en consecuencia se obtienen menores valores de hinchamiento. Los resultados de este ensayo se muestran en la tabla 5.4.

Tabla N° 5.4: Hinchamiento en una solución heptano-tolueno 1:1 de las distintas formulaciones base

Formulación	Hinchamiento (%)
EPDM	190
EPDM/Si150	235
EPDM/Si250	309
EPDM/NH	124

A diferencia de lo esperado, los resultados muestran un aumento en la cantidad de solvente absorbido por las probetas cargadas con sílice. Posiblemente este resultado puede deberse a que estas formulaciones tuvieron un curado insuficiente (figura 5.6). Por esta, razón ocurre un menor entrecruzamiento en el compuesto y por ello el solvente penetra más fácilmente los intersticios del caucho debido a su afinidad natural con el mismo. Por otro, lado se tiene que la formulación cargada con negro de humo arroja el resultado esperado, siendo éste el que menor sufre hinchamiento, debido a que esta formulación presenta el curado más eficiente como se mostró en la figura 5.6, gracias a su afinidad química con el EPDM, produciendo un incremento en la interacción caucho-carga.

5.1.3.5 Densidad de entrecruzamiento

La densidad de entrecruzamiento explica el comportamiento de resultados de ensayos anteriores, como por ejemplo el hinchamiento en solventes. Las formulaciones con sílice presentan los menores valores de entrecruzamiento, esto se puede explicar gracias a trabajos como el de Pal y colaboradores (1983) que obtuvieron resultados parecidos y demostraron que debido a la incompatibilidad existente entre la superficie hidrofílica de la sílice y el carácter hidrofóbico del EPDM, se crea una separación en la interfase caucho-carga. Al contrario, la formulación cargada con negro de humo (NH), mejoró el entrecruzamiento en un 26%, en comparación con la formulación sin carga, debido a la compatibilidad química que existe entre el EPDM y el NH.

Tabla N° 5.5: Densidad de entrecruzamiento de las distintas formulaciones base

Formulación	Densidad de entrecruzamiento (mol/g)x10 ⁴
EPDM	3,448
EPDM/Si150	1,294
EPDM/Si250	0,786
EPDM/NH	4,191

5.1.3.6 Envejecimiento acelerado por calor

Este ensayo se realiza con el propósito de simular, en la medida de lo posible, el comportamiento del caucho en condiciones extremas a las cuales pueda estar expuesto a lo largo de su vida útil, propiciando posibles mecanismos de degradación, lo cual se traduce en cambios en sus propiedades mecánicas y físicas. Referente al ensayo, los cambios pueden ser negativos o positivos. Los negativos representan una pérdida en el valor de la propiedad evaluada, mientras que los positivos se relacionan con un aumento en el valor inicial de la propiedad, luego del envejecimiento. Las propiedades mediante las cuales se evaluó el efecto del envejecimiento en las formulaciones fueron: tracción y dureza.

La norma ASTM D2000, indica que para compuestos de EPDM, los cambios máximos permisibles debidos al envejecimiento a 100°C por 70 horas, de acuerdo al método estipulado por la norma ASTM D573 serán:

- $\pm 30\%$ para la resistencia tensil (valores de esfuerzos, principalmente de σ_R).
- - 50% máximo la elongación a la ruptura.
- ± 15 puntos en la dureza.

Cabe destacar que todos los resultados en este tipo de ensayos sólo van a ser tomados para ser analizados comparativamente, ya que al momento del envejecimiento, las probetas fueron expuestas a una temperatura de 70 °C, incumpliendo con las normas establecidas en la ASTM D2000, donde la temperatura estipulada para este tipo de caucho es 100 °C.

Los resultados para las formulaciones base son mostrados en la tabla N° 5.6.

Tabla N° 5.6: Propiedades de probetas envejecidas de las distintas formulaciones base

FORMULACIÓN	$\Delta\sigma_{100}$ (%)	$\Delta\sigma_{300}$ (%)	$\Delta\sigma_R$ (%)	$\Delta\epsilon_R$ (%)	$\Delta Shore A (\pm 1)$
EPDM	-100	0	100	-16	1
EPDM/Si150	0	0	11	7	4
EPDM/Si250	0	25	-30	-47	4
EPDM/NH	33	0	0	-27	5

Se puede apreciar que para la formulación de EPDM y EPDM cargada con sílice 150, el cambio a la resistencia a la tracción es positivo (además, el cambio obtenido para la formulación de sólo EPDM se sale del rango especificado por la norma). Este cambio puede indicar que el tiempo de curado seleccionado para cada formulación fue insuficiente, debido a que se esperaba una disminución de los valores de estos esfuerzos por efecto del rompimiento de enlaces a causa de la degradación del material, por lo que al exponer las probetas a la temperatura de envejecimiento estas pudieron sufrir un incremento en el curado del material, lo que se traduce en una mayor rigidez, produciéndose un aumento en el esfuerzo a la ruptura para estas formulaciones. Por otro lado, el cambio negativo de la

formulación con sílice 250 se debe posiblemente a que sí hubo una degradación a causa de la temperatura (70 °C), produciéndose rompimientos en los enlaces del material, trayendo como consecuencia una disminución en la propiedad tensil de esta formulación. Cabe destacar que para la formulación con negro de humo el envejecimiento no afectó esta propiedad.

El porcentaje de elongación disminuye para todas las formulaciones al ser sometidas al envejecimiento (excepto la cargada con sílice 150). Esto se debe al aumento de la rigidez, ya que al decir que un compuesto se vuelve más rígido, se entiende que esto trae como consecuencia la disminución de la flexibilidad del mismo. Esto significa que con el envejecimiento estas formulaciones van perdiendo su carácter elástico.

Por último, los resultados obtenidos para la dureza muestran un aumento de la misma en todos los casos, lo cual también se corresponde con el aumento de la rigidez que se apreció al evaluar los cambios en las propiedades tensiles (aumento de la densidad de entrecruzamiento).

PARTE II: FUNCIONALIZACIÓN DEL EPDM

El primer tratamiento estudiado para mejorar la interacción en el sistema EPDM/Sílice fue usar un EPDM funcionalizado con anhídrido maleico como compatibilizante, ya que éste posee grupos polares más afines con las sílices utilizadas y además posee su propia naturaleza química de EPDM (no polar), que lo hace compatible con el polímero usado en las formulaciones. A continuación se presentan los resultados y sus respectivos análisis para este tipo de tratamiento.

5.2.1 MEZCLADO

El comportamiento de la temperatura en la primera etapa de mezclado para el EPDM cargado con Sílice 150, utilizando EPDM funcionalizado como compatibilizante en tres proporciones diferentes, se muestra en la figura 5.7.

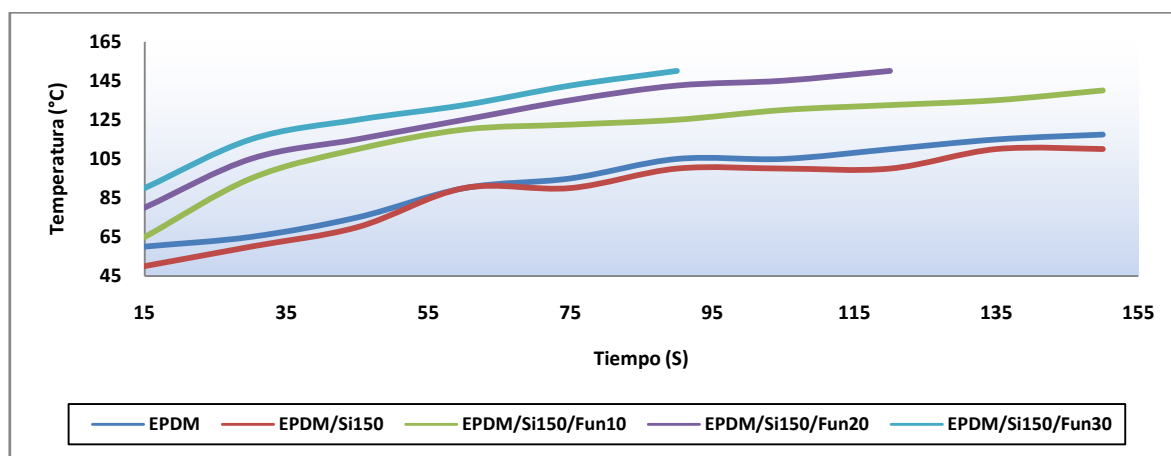


Figura N° 5.7: Variación de la temperatura en las formulaciones cargadas con sílice 150 con EPDM funcionalizado en la 1ra etapa de mezclado

Para las formulaciones con EPDM funcionalizado se observa que las temperaturas en la primera etapa de mezclado son superiores a las observadas en las formulaciones base. Posiblemente, este aumento de la temperatura en estas formulaciones con compatibilizante se debe a que puede haber algún exceso de peróxido de dicumilo en el EPDM funcionalizado que reaccione en el mezclado, liberándose calor y traduciéndose como un aumento de la temperatura en el mezclador. Prácticamente el mismo comportamiento se

puede evidenciar en las formulaciones cargadas con sílice 250, como se aprecia en la figura 5.8. El único cambio que se puede destacar, es el incremento de la temperatura cuando hay proporciones de 10 ppc de EPDM funcionalizado, entre la formulación cargada con sílice 150 y sílice 250.

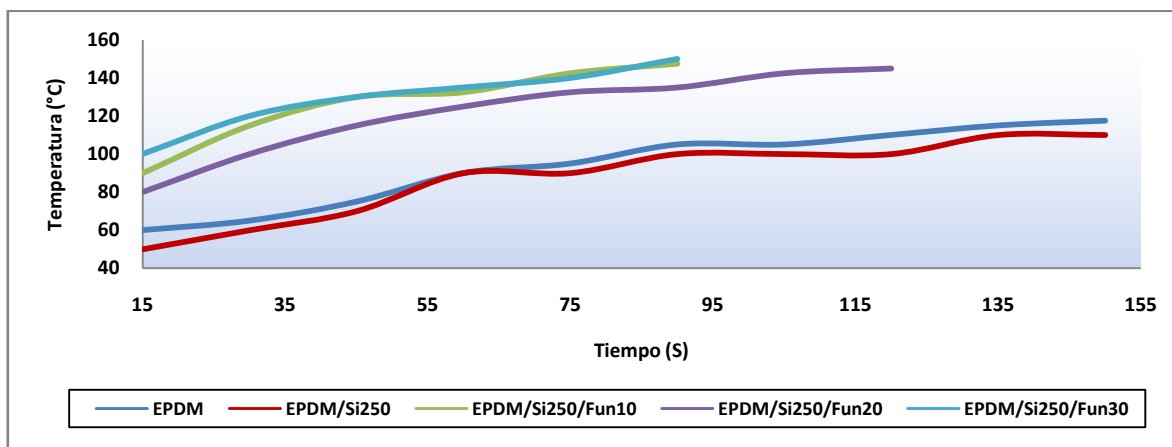


Figura N° 5.8: Variación de la temperatura en las formulaciones cargadas con sílice 250 con EPDM funcionalizado en la 1ra etapa de mezclado

Con respecto a la potencia en el proceso de mezclado, se aprecia que adicionando compatibilizante en las formulaciones cargadas con sílice 150, ésta aumenta para las proporciones de 20 ppc y 30 ppc, con respecto a las formulaciones sin compatibilizante (Figura N° 5.9).

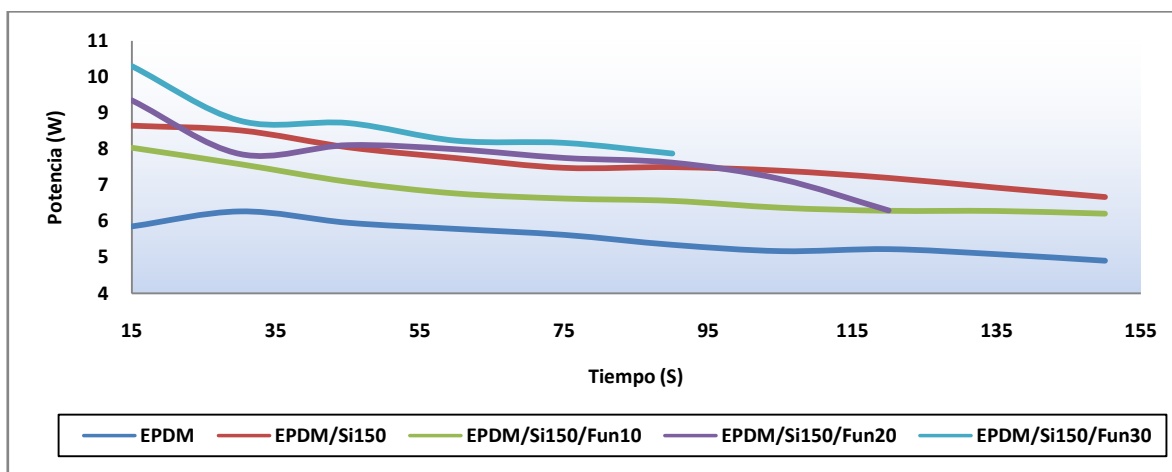


Figura N° 5.9: Variación de la potencia en las formulaciones cargadas con sílice 150 con EPDM funcionalizado en la 1ra etapa de mezclado

Por otra parte, para las formulaciones cargadas con sílice 250 (Figura 5.10), hubo una disminución de la potencia para todas las proporciones de compatibilizante, en comparación a la formulación cargada solamente con este tipo de sílice. Una razón posible para este fenómeno puede ser que el compatibilizante interactuó de una mejor manera con la sílice de mayor área superficial, produciéndose una mejor incorporación de los componentes en la formulación, lo cual trajo como consecuencia una disminución en la viscosidad del compuesto, que se interpreta como una disminución de la potencia en el mezclador

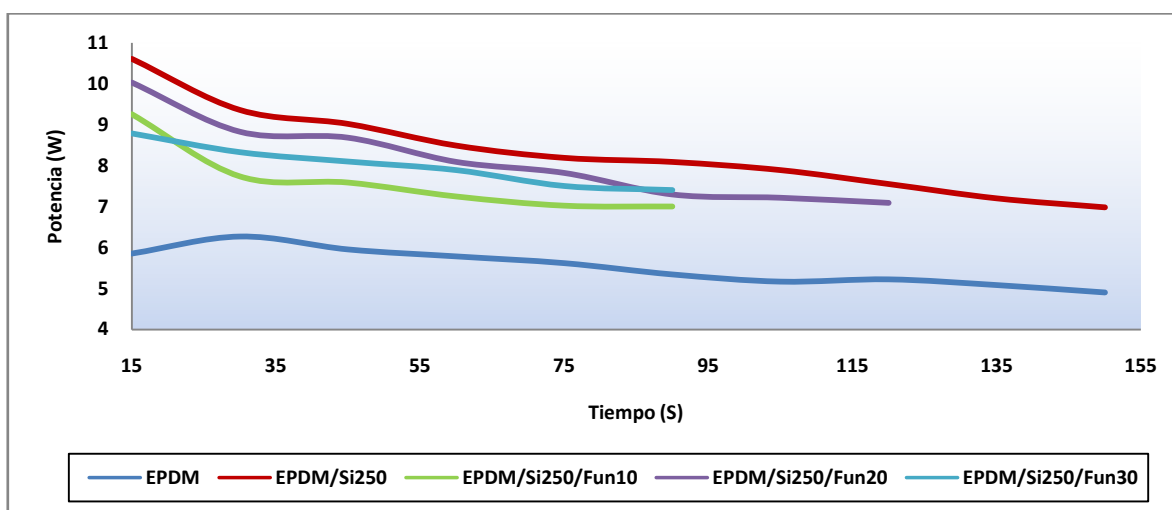


Figura N° 5.10: Variación de la potencia en las formulaciones cargadas con sílice 250 con EPDM funcionalizado en la 1ra etapa de mezclado

5.2.2 ANÁLISIS REOMÉTRICO

En las figura 5.11 y 5.12, se muestra el comportamiento del torque mínimo y máximo para las formulaciones con EPDM funcionalizado como compatibilizante en los sistemas EPDM/Sílice 150 y EPDM/Sílice 250, respectivamente.

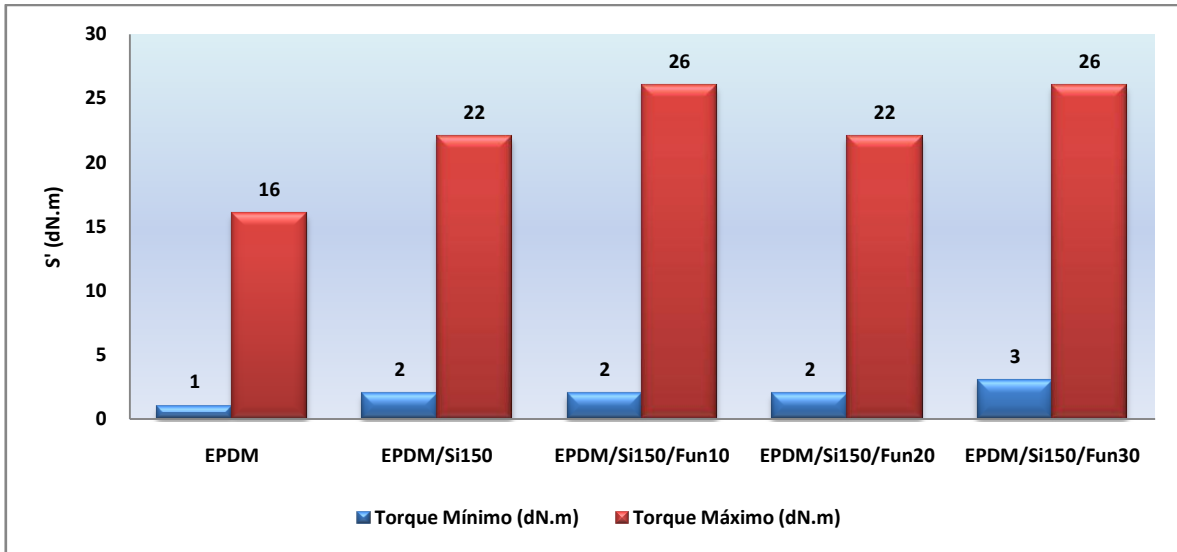


Figura N° 5.11: Torques mínimo y máximo de las formulaciones cargadas con sílice 150 y EPDM funcionalizado

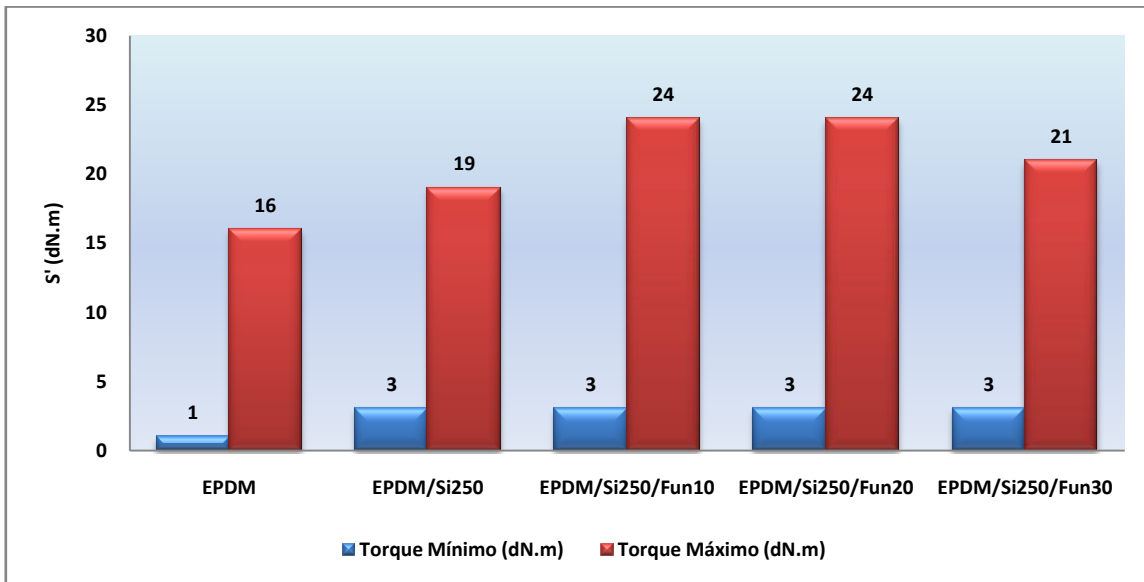


Figura N° 5.12: Torques mínimo y máximo de las formulaciones cargadas con sílice 250 y EPDM funcionalizado

En presencia de EPDM funcionalizado como compatibilizante se puede observar cómo el torque mínimo se mantiene prácticamente constante y el torque máximo sufre un incremento, lo cual se cumple así para todas las formulaciones. Probablemente este incremento se debe a que en presencia del compatibilizante se produjo un aumento en el entrecruzamiento del compuesto, lo cual se verificará al analizar los resultados presentados en la tabla 5.10 (Sección 2.3.4: Hinchamiento y Densidad de entrecruzamiento, pág.79)

El comportamiento del tiempo de inducción y el tiempo de curado en presencia de EPDM funcionalizado para el sistema cargado con sílice 150 se muestra en la figura 5.13.

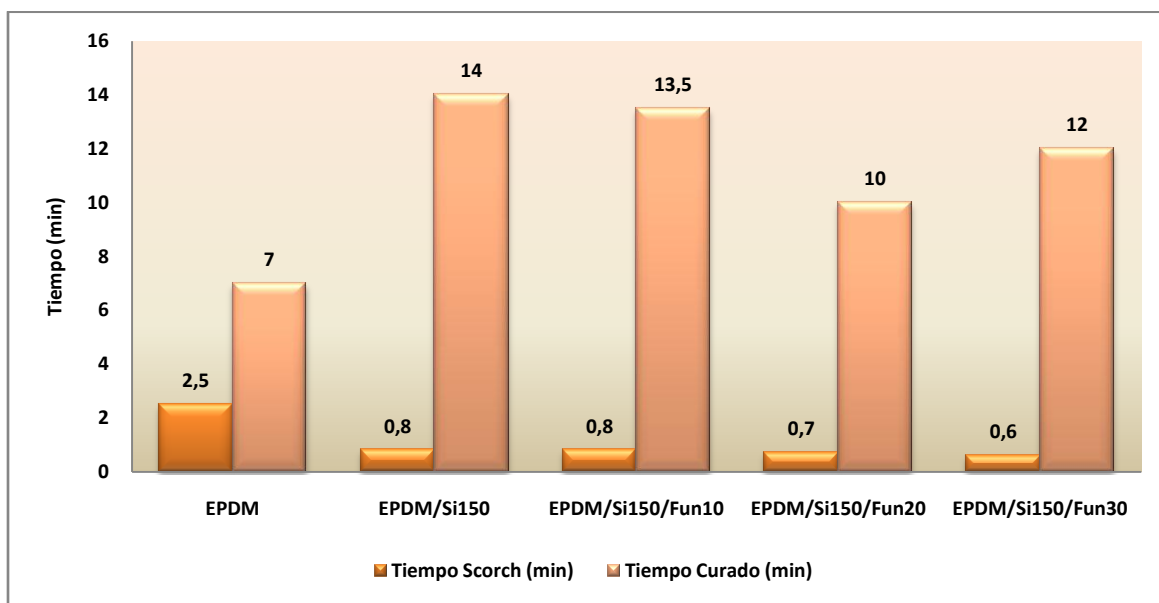


Figura N° 5.13: Tiempos scorch y de curado para las formulaciones cargadas con sílice 150 y EPDM funcionalizado

Se puede apreciar una reducción del tiempo de inducción a medida que se incrementa las proporciones del compatibilizante. Se observó que para el tiempo de curado, existe una proporción óptima de compatibilizante (20 ppc) donde se obtiene el menor valor para esta propiedad, a diferencia de una tendencia a disminuir como ocurrió con el tiempo de inducción. Resultados muy similares fueron obtenidos por Sirqueira y colaboradores (2003), quienes estudiaron el comportamiento en las propiedades reométricas en un sistema de Caucho Natural/EPDM en presencia de EPDM funcionalizado, en el cual le atribuyeron

la disminución de los tiempos tanto de inducción como de curado al compatibilizante usado, explicando que el EPDM funcionalizado tiene un efecto acelerante en el proceso de curado, y además a la doble función interfacial del polímero funcionalizado. Éste mismo efecto del EPDM funcionalizado sobre el curado del compuesto, también se puede apreciar para la sílice 250 en la figura 5.14.

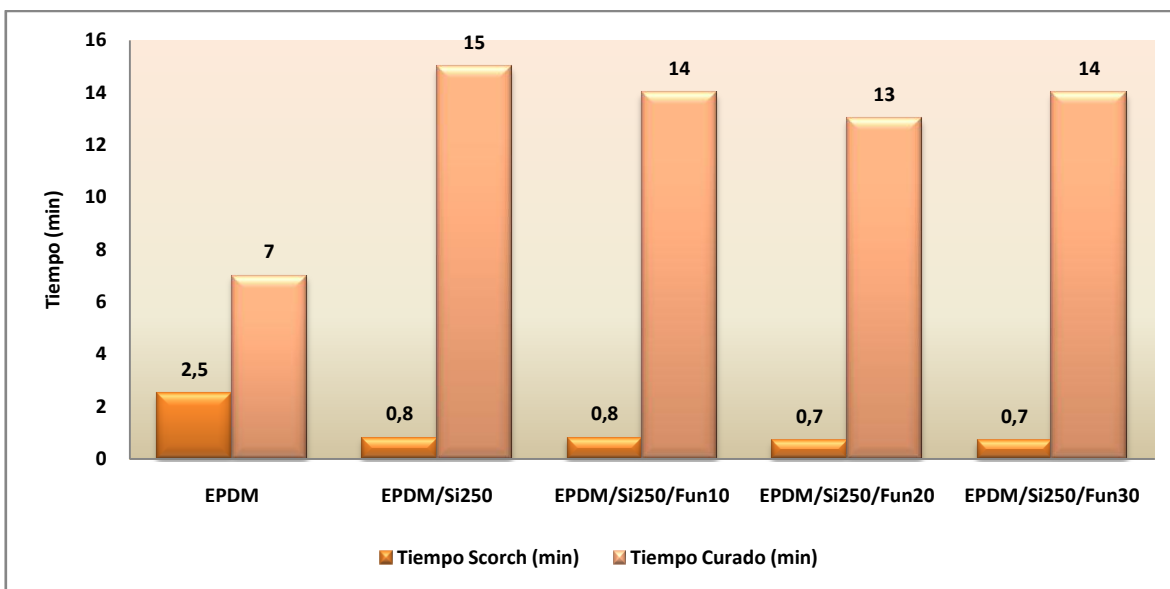


Figura N° 5.14: Tiempos scorch y de curado para las formulaciones cargadas con sílice 250 y EPDM funcionalizado

5.2.3 PROPIEDADES FÍSICAS

A continuación se presentan los resultados de los ensayos físicos y mecánicos realizados a las formulaciones cargadas con sílice 150 y 250, agregando diferentes proporciones de EPDM funcionalizado.

5.2.3.1 Propiedades Tensiles

Los resultados obtenidos en las pruebas de tracción para las formulaciones cargadas con sílice 150 y 250 con diferentes proporciones de EPDM funcionalizado se muestran en la tabla 5.7.

Tabla N° 5.7: Propiedades Tensiles en las formulaciones cargadas con sílice 150 y 250 con diferentes proporciones de EPDM funcionalizado

EPDM FUN (ppc)	EPDM	EPDM/Si150				EPDM/Si250			
	0	0	10	20	30	0	10	20	30
σ_{100} (MPa)	1 ± 0,03	2 ± 0,05	2 ± 0,10	2 ± 0,05	2 ± 0,07	2 ± 0,06	3 ± 0,19	3 ± 0,15	2 ± 0,03
σ_{300} (MPa)	-	5 ± 0,1	6 ± 0,5	-	6 ± 0,3	4 ± 0,1	7 ± 0,4	6 ± 0,4	5 ± 0,1
σ_R (MPa)	1 ± 0,09	9 ± 0,6	7 ± 0,7	6 ± 0,6	9 ± 0,8	10 ± 0,4	10 ± 0,7	10 ± 0,6	12 ± 0,2
ϵ_R (%)	106 ± 2	455 ± 28	266 ± 14	400 ± 31	391 ± 23	686 ± 51	391 ± 23	422 ± 10	546 ± 14

El EPDM funcionalizado produce diferentes efectos en la resistencia a la tracción para ambos sistemas de EPDM/Sílice. Se aprecia que para proporciones altas de compatibilizante (30 ppc) en formulaciones de sílice 250, esta resistencia se incrementa, mientras que para las formulaciones con sílice 150, la resistencia a la tracción en el punto de ruptura disminuye con el compatibilizante, exceptuando para proporciones de 30 ppc

que se mantiene constante. Una posible razón para este comportamiento puede ser debido a que la sílice 250, por tener mayor área superficial, interactúa de mejor manera con el compatibilizante, haciendo que éste cumpla mejor su función de incrementar la interacción en el sistema EPDM/Sílice. Por otra parte, el porcentaje de elongación disminuye para los dos tipos de sistemas. Posiblemente, esto se debe al aumento de la rigidez en los compuestos cuando se agrega el polímero funcionalizado, debido al incremento de la densidad de entrecruzamiento (Ver sección 2.3.4: Hinchamiento y Densidad de entrecruzamiento, pág. 79, tabla 5.10). Sirqueira y colaboradores (2003) llegaron a resultados similares, atribuyéndole el incremento de la densidad de entrecruzamiento a la doble acción interfacial del polímero funcionalizado, ya que en este caso tiene una parte polar afín a las sílices y una parte no polar afín al EPDM utilizado en las formulaciones, produciéndose una mejor interacción en el momento del mezclado, promoviendo el entrecruzamiento del compuesto.

5.2.3.2 Resistencia al desgarre y Dureza

La tabla N° 5.8 muestra los resultados de los ensayos de desgarre y dureza para las formulaciones con EPDM funcionalizado como compatibilizante en el sistema EPDM/Sílice. Se observa que para proporciones altas de funcionalizado (30 ppc) para el sistema con la sílice 150, aumenta la resistencia al desgarre significativamente. Por otro lado, para las formulaciones con la sílice 250, al parecer disminuye o prácticamente queda igual su valor con respecto a la formulación sin compatibilizante, lo que se puede decir que el EPDM funcionalizado para este sistema no afecta significativamente esta propiedad.

Tabla N° 5.8: Resistencia al desgarre y dureza para las formulaciones cargadas de sílice 150 y 250 con diferentes proporciones de EPDM funcionalizado

	EPDM	EPDM/Si150				EPDM/Si250			
EPDM FUN (ppc)	0	0	10	20	30	0	10	20	30
RD (N/mm)	10 ± 1	46 ± 3	40 ± 2	43 ± 2	51 ± 2	52 ± 2	50 ± 3	51 ± 3	51 ± 2
Dureza (Shore A)	56 ± 1	61 ± 1	67 ± 1	63 ± 1	63 ± 1	63 ± 1	67 ± 1	67 ± 1	64 ± 1

La dureza para ambos sistemas de EPDM/Sílice, tiende a incrementarse en proporciones bajas de EPDM funcionalizado, al contrario a las propiedades tensiles y resistencia al desgarre, algo que no era de esperarse teóricamente.

5.2.3.3 Pruebas de abrasión

La tabla N° 5.9 muestra los resultados de las pruebas de abrasión a que fueron sometidas las formulaciones para ambos sistemas de EPDM/Sílice con EPDM funcionalizado como compatibilizante.

Tabla N° 5.9: Pérdida volumétrica por abrasión para las formulaciones cargadas de sílice 150 y 250, agregando diferentes proporciones de EPDM funcionalizado

	EPDM	EPDM/Si150				EPDM/Si250			
EPDM FUN (ppc)	0	0	10	20	30	0	10	20	30
V.P.A. (cm ³)	0,40 ± 0,01	0,13 ± 0,02	0,16 ± 0,02	0,13 ± 0,01	0,14 ± 0,01	0,13 ± 0,02	0,12 ± 0,01	0,17 ± 0,01	0,11 ± 0,01

En las formulaciones cargadas con sílice 150, se observa que para proporciones de 10 ppc y 30 ppc de EPDM funcionalizado, se pierde volumen por abrasión, lo cual puede ser un resultado negativo ya que el objetivo de este tipo de ensayos es observar que menos volumen se pierda en la prueba. Para el sistema EPDM/Si250, ocurre todo lo contrario al sistema cargado con sílice 150, ya que se aprecia que para proporciones de 10 ppc y 30 ppc de EPDM funcionalizado, se tiene el menor volumen abradido.

5.2.3.4 Hinchamiento y Densidad de entrecruzamiento

Los resultados de hinchamiento para los sistemas EPDM/Sílice, con EPDM funcionalizado como compatibilizante se muestran en la tabla 5.10.

Tabla N° 5.10: Hinchamiento en una solución heptano-tolueno 1:1 y densidad de entrecruzamiento para las distintas formulaciones con EPDM funcionalizado

EPDM FUN (ppc)	EPDM/Si150				EPDM/Si250			
	0	10	20	30	0	10	20	30
Hinchamiento (%) (m/m)	235	280	185	204	309	200	221	279
Densidad de entrecruzamiento (mol/g)x10 ⁴	1,294 ± 0,002	0,950 ± 0,001	2,007 ± 0,002	1,677 ± 0,001	0,786 ± 0,002	1,804 ± 0,001	1,500 ± 0,002	0,928 ± 0,001

Para las formulaciones con los dos tipos de sílice, los resultados de hinchamiento concuerdan perfectamente con los resultados obtenidos para la densidad de entrecruzamiento. Se puede evidenciar el efecto de doble acción interfacial que tiene el compatibilizante que promueve el entrecruzamiento y que trae como consecuencia que el porcentaje de hinchamiento disminuye a medida que aumenta el entrecruzamiento del compuesto para cada formulación. Es decir, se puede observar que para la formulación EPDM/Si150 con 20 ppc de compatibilizante, se tiene el menor valor de hinchamiento (185%) ya que su densidad de entrecruzamiento ($2,007 \pm 0,002$ (mol/g)x10⁴) es la mayor en comparación a todas las demás formulaciones de ese mismo sistema. El mismo comportamiento ocurre en el sistema con sílice 250: la formulación con mayor densidad de entrecruzamiento ($1,804 \pm 0,001$ (mol/g)x10⁴, que sería la que contiene 10 ppc de EPDM funcionalizado), tiene el menor porcentaje de hinchamiento (200%). Debido a esto se puede decir que para proporciones de EPDM funcionalizado bajas en sistemas con sílice 250 y moderadas para sistemas con sílice 150, se obtiene la mayor densidad entrecruzamiento para los sistemas EPDM/Sílice estudiados.

5.2.3.6 Envejecimiento acelerado por calor

La tabla 5.11 muestra los resultados de las pruebas de envejecimiento para los sistemas de EPDM/Sílice, con EPDM funcionalizado como compatibilizante:

Tabla N° 5.11: Propiedades de probetas envejecidas para las distintas formulaciones con EPDM funcionalizado

EPDM FUN (ppc)	EPDM/Si150				EPDM/Si250			
	0	10	20	30	0	10	20	30
$\Delta\sigma_{100}$ (%)	0	50	50	0	0	0	0	0
$\Delta\sigma_{300}$ (%)	0	-100	0	0	25	0	17	20
$\Delta\sigma_R$ (%)	11	-14	0	-22	-30	-20	-30	-8
$\Delta\epsilon_R$ (%)	7	-34	-3	-19	-47	-19	-24	-17
$\Delta Shore A (\pm 1)$	4	3	4	4	4	4	4	3

Se puede evidenciar que al someter estos sistemas a altas temperaturas, se produce un efecto negativo en las propiedades tensiles, principalmente en el punto de ruptura. Una razón posible para esto puede ser que el material sufre una degradación, producto de las altas temperaturas a que fueron sometidas las probetas en el ensayo, al contrario a lo que pasa con las formulaciones base que sufren un sobrecurado, que trae como consecuencia un incremento del entrecruzamiento del compuesto, produciendo un efecto positivo sobre las propiedades tensiles. Por otro lado, debido a la misma degradación, el porcentaje de elongación sufre cambios negativos para ambos sistemas, lo cual era de esperarse. También se observan cambios positivos con respecto a la dureza para ambos sistemas, lo que puede indicar que hubo un incremento en la rigidez del material.

PARTE III: TRATAMIENTO A LA CARGA - SILANOS

Con el objetivo de buscar un mejoramiento en la interacción del sistema EPDM/Sílice, se adicionó silano como agente acoplante en dos proporciones diferentes. A continuación se presentan los resultados y análisis para este tipo de tratamiento.

5.3.1 MEZCLADO

La figura 5.15, muestra la variación de la potencia en la primera etapa de mezclado para un sistema EPDM-Sílice, utilizando un silano como agente de acoplamiento en dos proporciones diferentes.

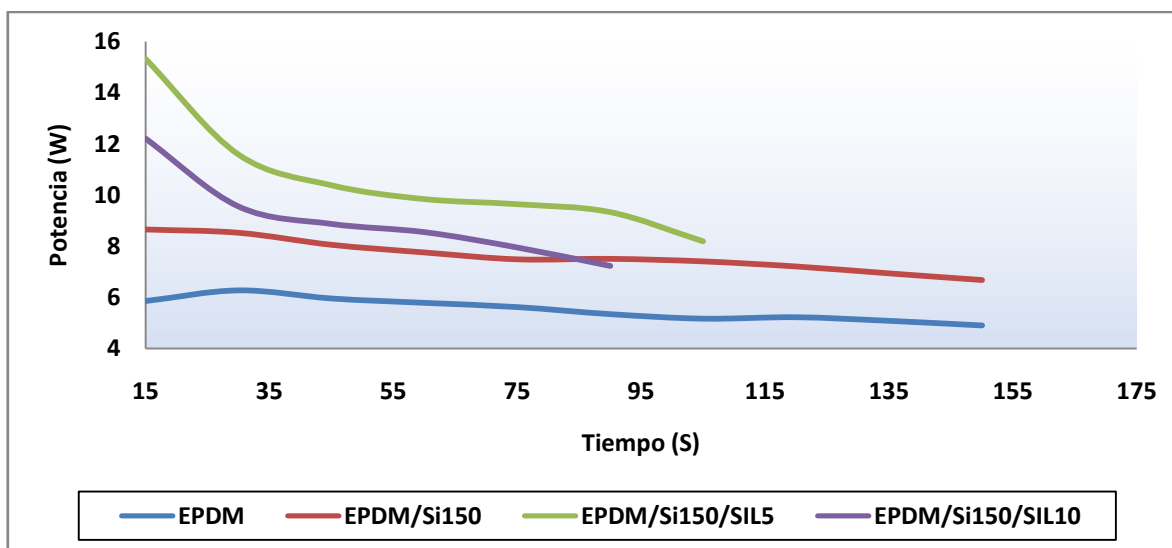


Figura N° 5.15: Variación del amperaje para las formulaciones cargadas de sílice 150 con silano como agente acoplante en la 1ra etapa de mezclado

Al agregar el silano en formulaciones cargadas con sílice 150, tanto en proporciones de 5ppc como 10ppc, se observa una disminución de la potencia a través del tiempo en el mezclador (esto se refleja en el comportamiento del torque en el mezclado, como ya se ha dicho anteriormente). Esto se debe a que en los sistemas de EPDM-Sílice con silanos como agentes acoplantes, los grupos alcohóxicos del silano reaccionan con los grupos silanol de la superficie de la sílice y esto trae como consecuencia una reducción significativa de la interacción carga-carga, lo que conlleva a una desaglomeración de la sílice, como lo

indicaron Sae-oui y colaboradores (2004, 2005) en sus investigaciones. Por otra parte, el grupo organo-funcional del agente acoplante, cuya característica principal es que posee baja polaridad, lo hace más afín al EPDM, incrementando y mejorando la interacción caucho-carga, por lo que se concluye que al adicionar silanos como agentes de acoplamiento, éstos promueven un mejor mezclado, ya que ocurre una mejor dispersión de la carga, lo que trae como consecuencia una disminución de la viscosidad, que se refleja en la disminución de la potencia. También, en el proceso de mezclado, la temperatura se incrementa para las formulaciones con silano (Figura 5.16). Esto conlleva a una disminución de la viscosidad en el tiempo, lo que implica menor potencia consumida en el mezclador.

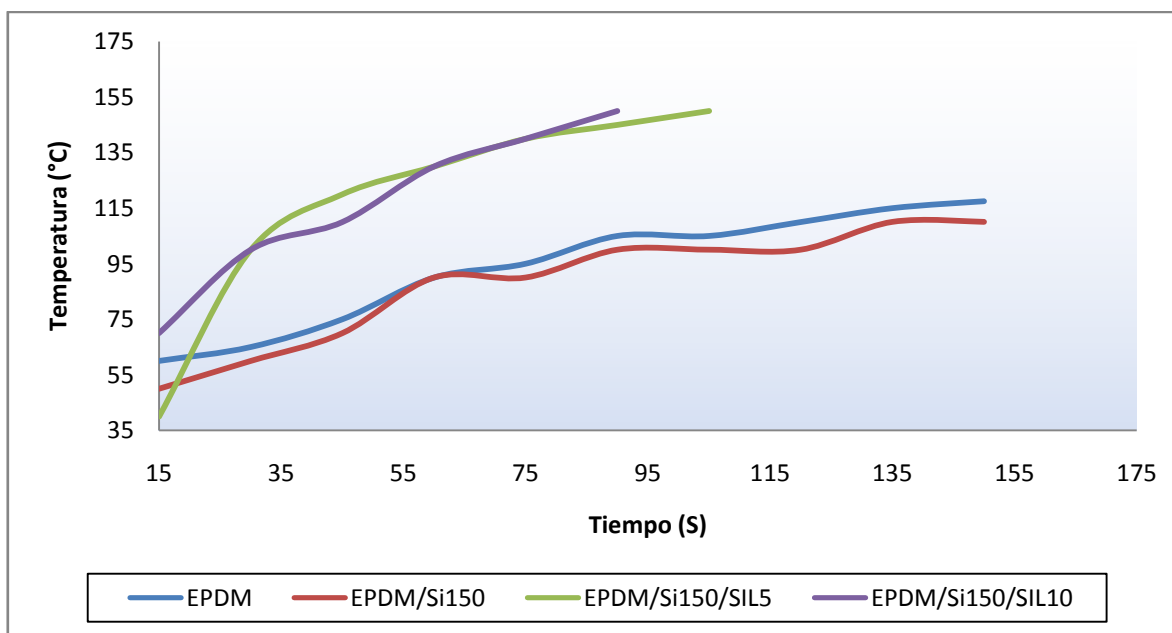


Figura N° 5.16: Variación de la temperatura para las formulaciones cargadas de sílice 150 con silano como agente acoplante en la 1ra etapa de mezclado

Este efecto del silano sobre la potencia en el sistema EPDM/Sílice también se puede apreciar cuando la carga es sílice 250, como se observa en las figuras 5.17 y 5.18.

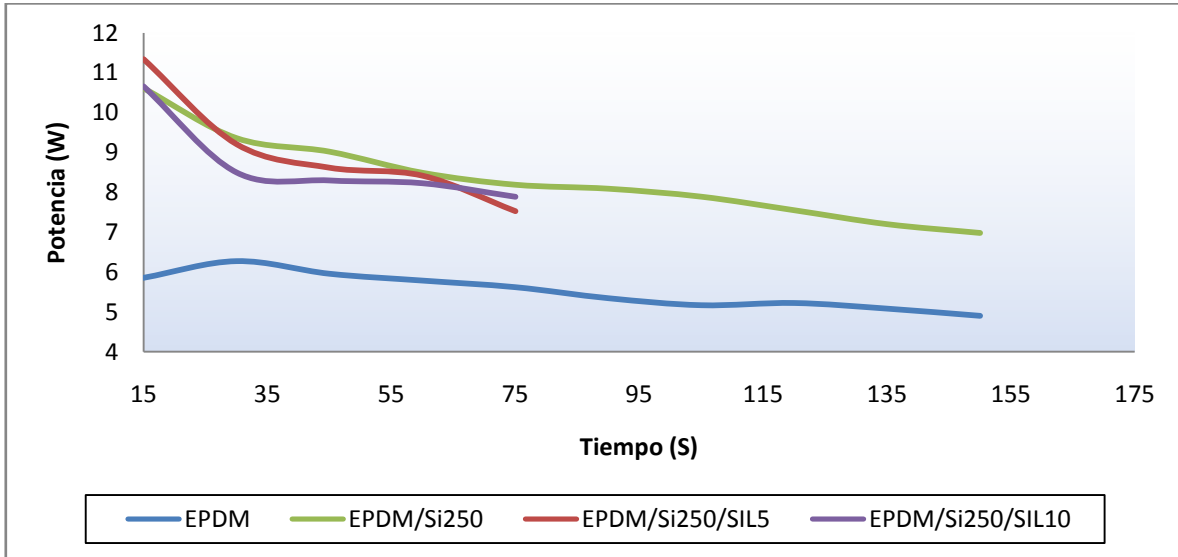


Figura N° 5.17: Variación del amperaje para las formulaciones cargadas de sílice 250 con silano como agente acoplante en la 1ra etapa de mezclado

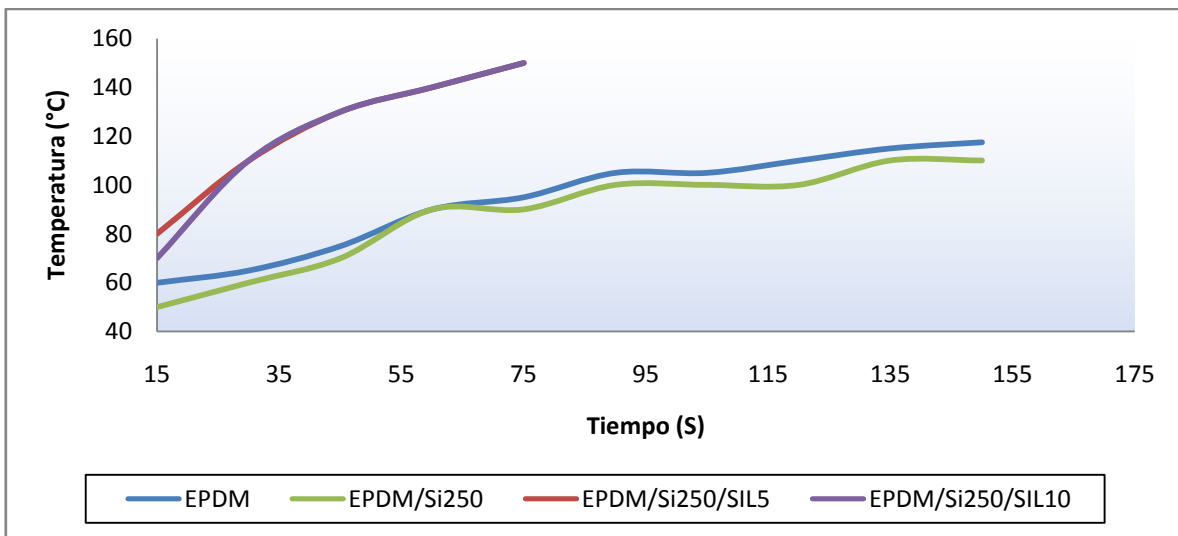


Figura N° 5.18: Variación de la temperatura para las formulaciones cargadas de sílice 250 con silano como agente acoplante en la 1ra etapa de mezclado

5.3.2 ANÁLISIS REOMÉTRICO

En la tabla 5.12 se presentan los resultados del efecto del silano (SIL) como agente acoplante en las propiedades reométricas del EPDM cargado con 30 ppc de sílice de diferentes tamaños de partícula.

Tabla N° 5.12: Propiedades Reométricas para las formulaciones cargadas de sílice 150 y 250 con silano como agente acoplante en proporciones de 5 ppc y 10 ppc respectivamente.

	EPDM	EPDM/Si150			EPDM/Si250		
SIL (ppc)	0	0	5	10	0	5	10
S' min (dN.m)	0,6	2,5	3,3	4,1	2,7	4,2	4,7
S' máx (dN.m)	16,1	22,3	23,1	25,1	17,7	23,0	23,6
ts (min)	2,5	0,9	0,6	0,6	0,9	0,5	0,5
tc ₉₀ (min)	7	14	11	13	15	12	13

Como se observa, el uso del silano origina una leve disminución en el tiempo scorch y el tiempo de curado en relación a las formulaciones sin agente acoplante. Esto se debe a que sin el uso del silano, una parte del activador (generalmente complejos de Zinc) queda atrapado por los grupos reactivos silanol de la superficie de la sílice y por lo tanto el proceso de vulcanización es más lento, es decir, que en presencia de este tipo de agente acoplante la superficie de la sílice es menos reactiva químicamente con el activador, trayendo como consecuencia que el activador cumpla su función reduciendo el tiempo scorch y promoviendo un incremento en la velocidad de curado.

Por otro lado, se observa un aumento tanto del torque mínimo como el máximo a medida que se adiciona mayor contenido de agente acoplante. El torque máximo es una propiedad relacionada al grado de entrecruzamiento, por lo tanto un aumento del mismo podría ser debido a un aumento del grado de entrecruzamiento en el compuesto una vez curado. Este incremento (Ver tabla N° 5.15, en la sección 3.3.4: Densidad de entrecruzamiento, pág. 90) en presencia del silano surge principalmente por la reducción del acelerador adsorbida

sobre la superficie de la sílice como ya se había explicado anteriormente. En cambio, un incremento del torque mínimo no era de esperarse, debido al efecto desaglomerante originado por este tipo de agente acoplante en las partículas de la sílice, tal como lo señalan Sae-oui y colaboradores (2004, 2005) en su trabajo. Sin embargo, este efecto no se logró probablemente debido a los bajos tiempos en el proceso de mezclado, consecuencia del aumento de la temperatura que se obtuvieron en el Banbury (Figuras 5.16 y 5.18).

Si se comparan los resultados reométricos, con los obtenidos por Sae-oui y colaboradores (2003,2004 y 2005), quienes estudiaron el silano como agente acoplante en sistemas EPDM/Sílice, éstos concuerdan completamente en casi todas las propiedades (exceptuando en el torque mínimo), lo cual indican que el silano aumenta la velocidad de curado, reduce el tiempo scorch, y promueve un incremento de la densidad de entrecruzamiento, la cual se ve reflejada en el aumento del torque en el proceso de vulcanización. En la figura N° 5.19, se muestra lo indicado para las formulaciones cargadas con sílice 150 a diferentes proporciones de silano, obtenidas en el presente trabajo. La misma tendencia presentan las formulaciones cargadas con sílice 250 (Figura 5.20)

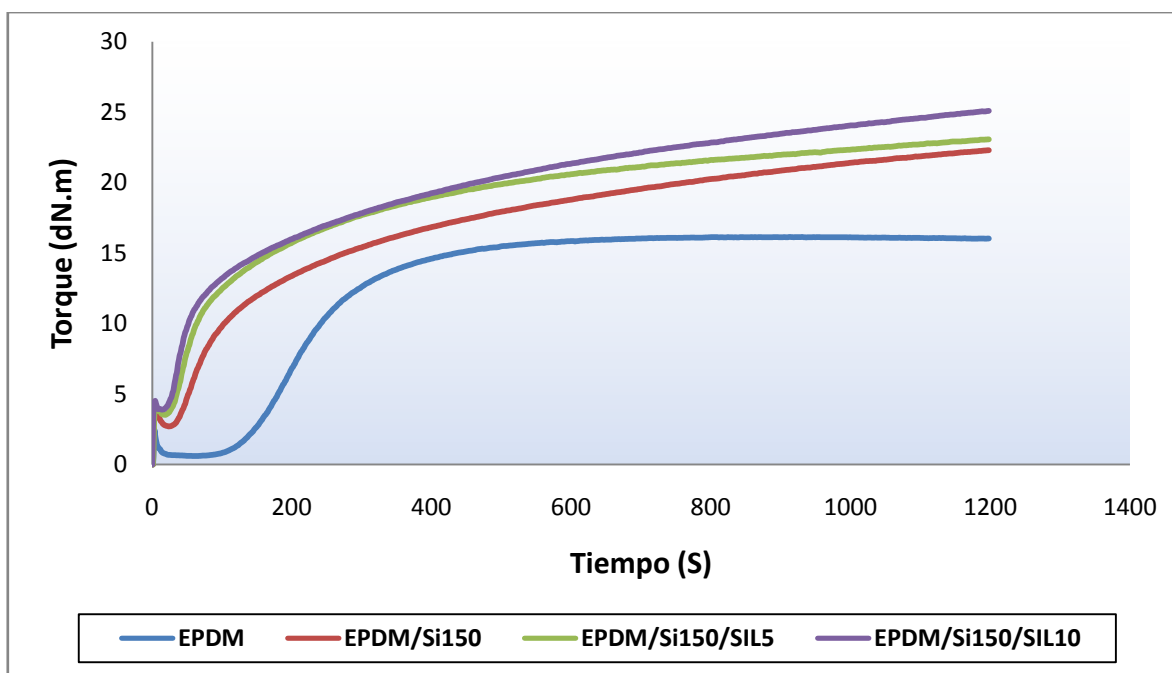


Figura N° 5.19: Curvas de curado para las formulaciones cargadas de sílice 150 con silano como agente acoplante en proporciones de 5ppc y 10ppc, respectivamente

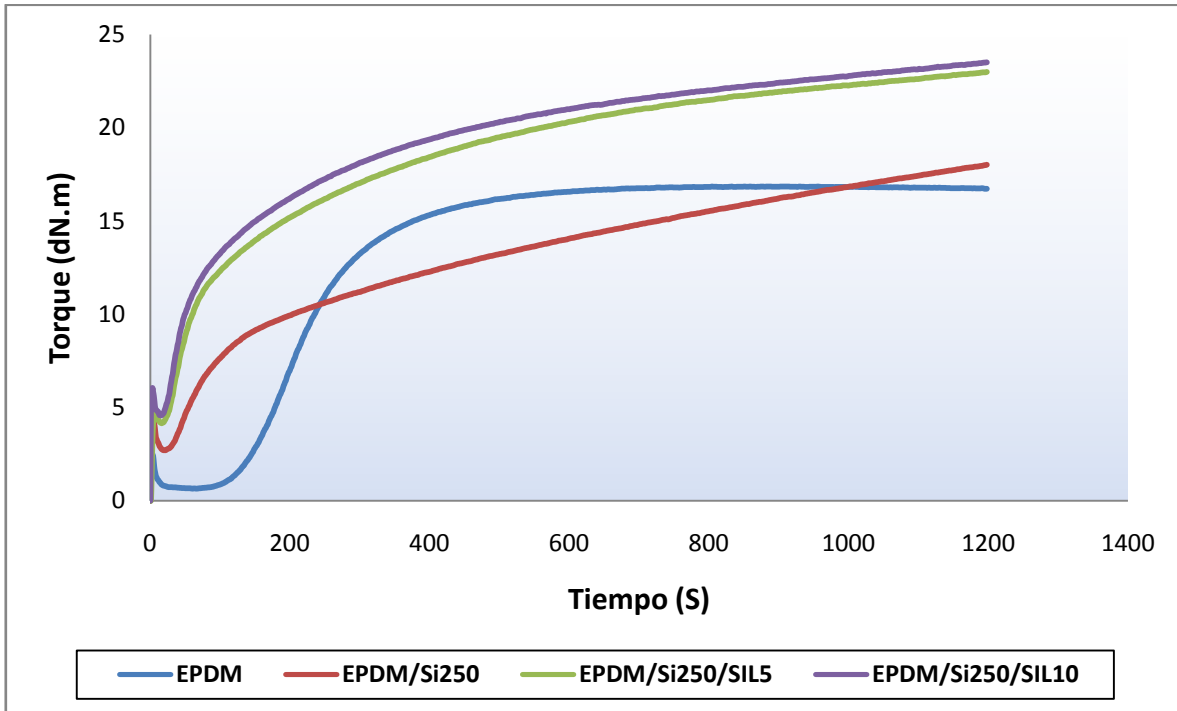


Figura N° 5.20: Curvas de curado para las formulaciones cargadas de sílice 250 con silano como agente acoplante en proporciones de 5ppc y 10ppc, respectivamente

5.3.3 PROPIEDADES FÍSICAS

Con el objetivo de evaluar el reforzamiento del sistema EPDM/Sílice en presencia de silanos como agente de acoplamiento, en la presente sección se analizan los resultados de los ensayos físicos y mecánicos realizados para estas formulaciones.

5.3.3.1 Propiedades Tensiles

Los resultados obtenidos en las pruebas de tracción para las formulaciones con silano se muestran en la figura N° 5.21. Se observa un aumento significativo de la resistencia a la tracción en el punto de ruptura para ambas formulaciones cargadas con sílice, adicionando silano en diferentes proporciones, en comparación a las formulaciones con sólo los dos tipos de sílice sin agente compatibilizante. Este incremento se puede atribuir a una combinación de efectos, ya que la adición del silano como agente acoplante mejora notablemente la dispersión

de la carga y esto se debe a la habilidad de este tipo de agente de reducir la interacción carga-carga

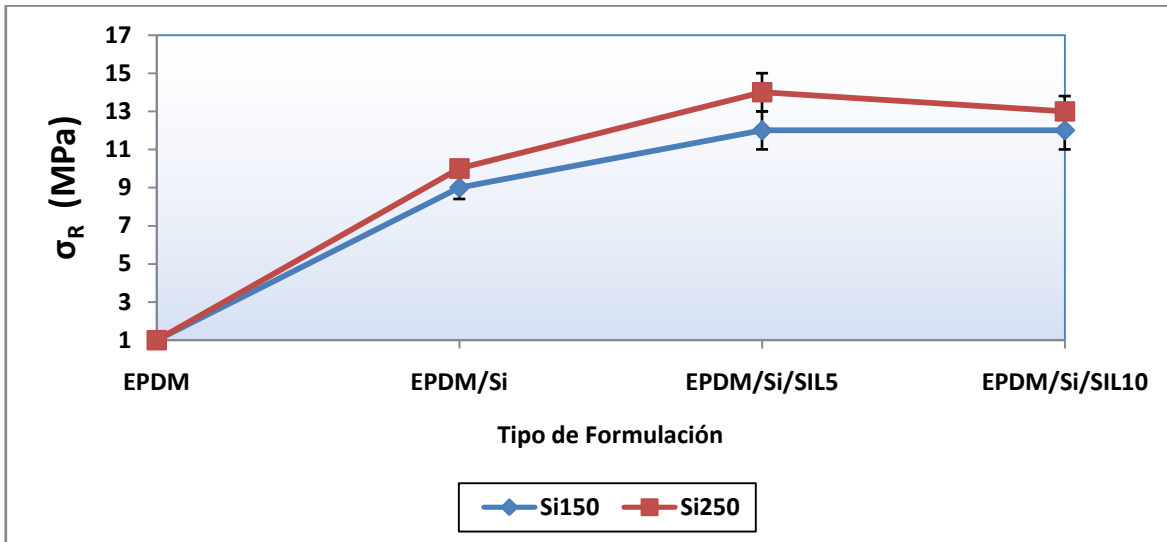


Figura N° 5.21: Resistencia a la tracción en el punto de ruptura para las formulaciones cargadas de sílice 150 y 250 con silano como agente acoplante en proporciones de 5ppc y 10ppc, respectivamente

Otro comportamiento importante es que a 5 ppc en la formulación cargada con la sílice 250, la resistencia a la tracción alcanza su máximo nivel y después tiende a decrecer. Una explicación posible es el efecto plastificante producido por el exceso de silano en las formulaciones de altos contenidos de agente acoplante, como llegó a concluir Sae-oui y colaboradores (2004) en sus investigaciones con silanos.

Al aumentar el contenido de agente acoplante, se produce un incremento de la densidad de entrecruzamiento. Como ya se explicó, el silano reduce la adsorción de los complejos de Zinc (acelerantes) en la superficie de la sílice, promoviendo una mejor interacción EPDM-Sílice, lo que conlleva a mayores esfuerzos y menores porcentajes de elongación en el punto de ruptura (Figura 5.22).

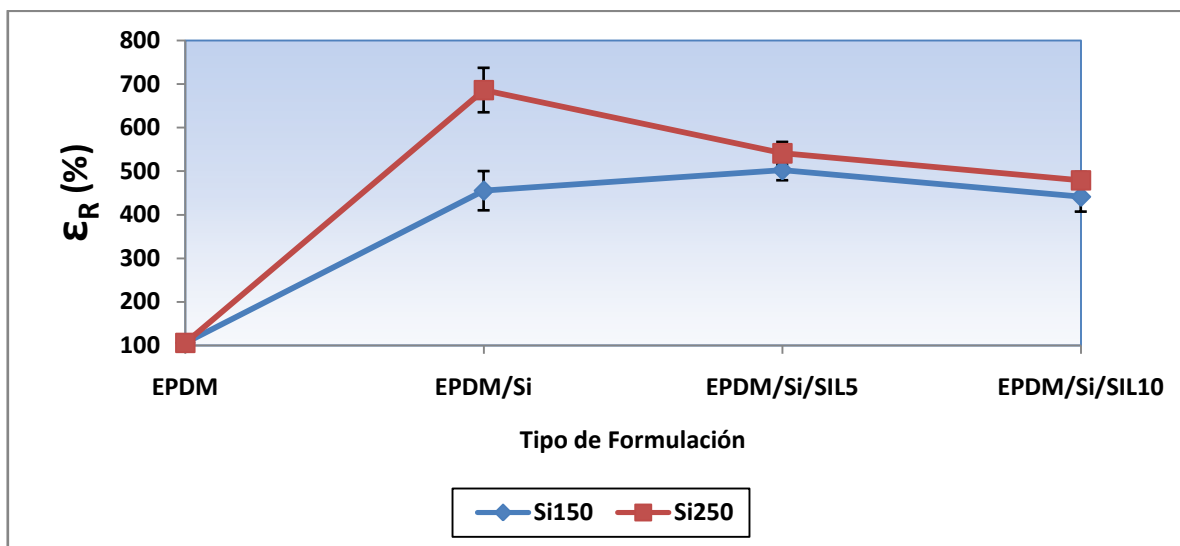


Figura N° 5.22: Porcentaje de elongación para las formulaciones cargadas de sílice 150 y 250 con silano como agente acoplante en proporciones de 5ppc y 10ppc, respectivamente

5.3.3.2 Resistencia al desgarre y Dureza

Los valores de la resistencia al desgarre y dureza reproducen una clara tendencia, ya que tienden a ir incrementándose a medida que se va aumentando la concentración del silano, como se aprecia en la tabla 5.13. Esto concuerda con lo esperado teóricamente y comprueba que al aumentar las proporciones del agente acoplante (silano) en formulaciones con cargas de sílice, éstas promueven un mayor grado de entrecruzamiento, produciéndose compuestos más rígidos que dificultan la propagación de la grieta en el ensayo de desgarre y aumentan la dureza. Se resalta que el aumento más significativo para la resistencia al desgarre y dureza, fue la formulación de EPDM/Si250 con una proporción de silano de 10 ppc.

Tabla N° 5.13: Resistencia al desgarre y dureza para las formulaciones cargadas de sílice 150 y 250 con silano como agente acoplante en proporciones de 5 ppc y 10 ppc, respectivamente

SIL (ppc)	EPDM/Si150			EPDM/Si250		
	0	5	10	0	5	10
RD (N/mm)	46 ± 3	53 ± 3	54 ± 2	52 ± 2	57 ± 2	60 ± 3
Dureza (Shore A)	61 ± 1	69 ± 1	72 ± 1	63 ± 1	69 ± 1	72 ± 1

5.3.3.3 Pruebas de abrasión

Como ya se sabe, la resistencia a la abrasión está relacionada con la dureza y el grado de interacción entre el caucho y la carga, es decir, que a mayores concentraciones de silano se esperaría promover un incremento de la interacción EPDM-Sílice y por lo tanto aumentaría la resistencia a la abrasión. Contradictoriamente a lo esperado teóricamente, el comportamiento de los resultados indica que a medida que se aumenta la concentración de silano se pierde más volumen por abrasión. Por esto se puede decir que el silano prácticamente no afecta de manera positiva a esta propiedad como se puede apreciar en la tabla N° 5.14.

Tabla N° 5.14: Pérdida volumétrica por abrasión para las formulaciones cargadas de sílice 150 y 250 con silano como agente acoplante en proporciones de 5 ppc y 10 ppc, respectivamente

SIL (ppc)	EPDM/Si150			EPDM/Si250		
	0	5	10	0	5	10
V.P.A. (cm ³)	0,13 ± 0,02	0,16 ± 0,01	0,18 ± 0,02	0,13 ± 0,02	0,13 ± 0,01	0,14 ± 0,01

5.3.3.4 Hinchamiento y Densidad de entrecruzamiento

La tabla 5.15 muestra cómo a medida que se va aumentando las proporciones de silano en el compuesto EPDM/Sílice el porcentaje de hinchamiento disminuye, lo cual se debe al incremento en la densidad de entrecruzamiento con el contenido de silano. Esto podría indicar que este tipo de agente acoplante promueve una mejor acción del activador en el mezclado.

Tabla N° 5.15: Hinchamiento en una solución heptano-tolueno 1:1 y densidad de entrecruzamiento para las distintas formulaciones con silano como agente acoplante

SIL (ppc)	EPDM/Si150			EPDM/Si250		
	0	5	10	0	5	10
Hinchamiento (%) (m/m)	235	209	188	309	231	205
Densidad de entrecruzamiento (mol/g)x10 ⁴	1,294 ± 0,002	1,556 ± 0,002	1,864 ± 0,001	0,786 ± 0,002	1,281 ± 0,001	1,559 ± 0,001

5.3.3.5 Envejecimiento acelerado por calor

Se puede observar en la tabla N° 5.16, el comportamiento para diferentes propiedades después del envejecimiento, al agregar silano a las formulaciones cargadas con ambos tipos de sílice. Para la formulación cargada con sílice 150 al agregar bajas proporciones del silano (5ppc), el cambio en las propiedades tensiles fue positivo, es decir, aumentaron tanto su $\sigma_{100\%}$, $\sigma_{300\%}$ y σ_R , en comparación al que tenían antes de ser sometidos al envejecimiento. Esto posiblemente se debe a que al ser sometidas las probetas a las altas temperaturas, el material sufre un efecto de sobrecurado que aumentó la densidad de entrecruzamiento, lo que posiblemente produjo un aumento de la rigidez del compuesto, lo cual también trae como consecuencia el cambio negativo que se puede apreciar sobre el porcentaje de elongación. Este aumento de la rigidez también explica el cambio positivo en la dureza del material.

Tabla N° 5.16: Propiedades envejecidas de probetas para las distintas formulaciones con silano como agente acoplante

SIL (ppc)	EPDM/Si150			EPDM/Si250		
	0	5	10	0	5	10
$\Delta\sigma_{100}$ (%)	0	50	0	0	0	33
$\Delta\sigma_{300}$ (%)	0	17	29	25	17	29
$\Delta\sigma_R$ (%)	11	8	0	-30	0	8
$\Delta\epsilon_R$ (%)	7	-12	-12	-47	-12	-11
$\Delta Shore A (\pm 1)$	4	3	4	4	5	4

Por otro lado, para la formulación con sílice 250, al agregar proporciones de silano mayores (10ppc), el comportamiento es totalmente similar a la cargada con sílice 150. Se producen cambios positivos en todas las propiedades tensiles y dureza, y sólo sufre un cambio negativo en el porcentaje de elongación, producto del aumento de la rigidez del material, lo cual concuerda con lo explicado anteriormente.

PARTE IV: TRATAMIENTO A LA CARGA – POLIETILÉNGLICOL (PEG)

Otro tratamiento que se realizó a la carga para mejorar la interacción EPDM-Sílice, fue el uso de polietilenglicol (PEG) como agente acoplante en dos proporciones diferentes. A continuación se presentan los resultados y el análisis de los mismos.

5.4.1 MEZCLADO

En la figura 5.23 se presenta la variación de la temperatura en la primera etapa de mezclado para un sistema EPDM-Sílice, utilizando polietilenglicol como agente de acoplamiento en dos proporciones diferentes.

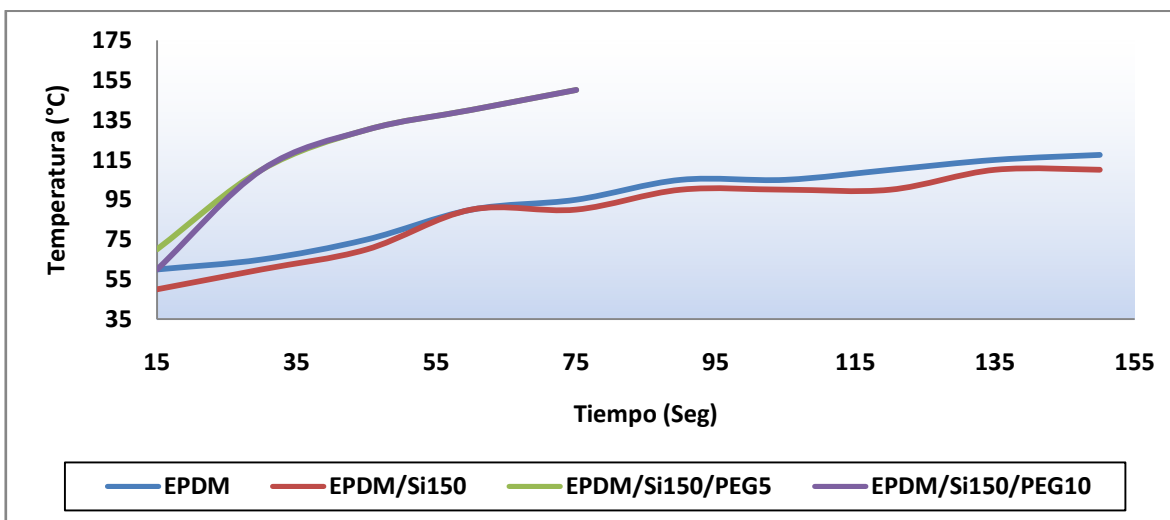


Figura N° 5.23: Variación de la temperatura para las formulaciones cargadas de sílice 150 con polietilenglicol como agente acoplante en la 1ra etapa de mezclado

Se observa que existe un rápido aumento de la temperatura para las formulaciones cargadas con sílice 150 agregando polietilenglicol (en ambas proporciones), a diferencia de las formulaciones base. Por otro lado, al comienzo del proceso de mezclado existe un mayor consumo de potencia en el mezclador para las formulaciones con polietilenglicol, como se aprecia en la figura N° 5.24, posiblemente debido a que al adicionar polietilenglicol a la mezcla se produce un aumento en la viscosidad del material, lo que trae como consecuencia un aumento del torque y por lo tanto, el mezclador consume más potencia. Finalmente, a

medida que transcurre el proceso, la potencia tiende a disminuir, lo cual concuerda perfectamente con el aumento de la temperatura (Figura 5.23), ya que a mayor temperatura menor será la viscosidad del compuesto. Este hecho trajo como consecuencia un menor tiempo de mezclado para estas formulaciones.

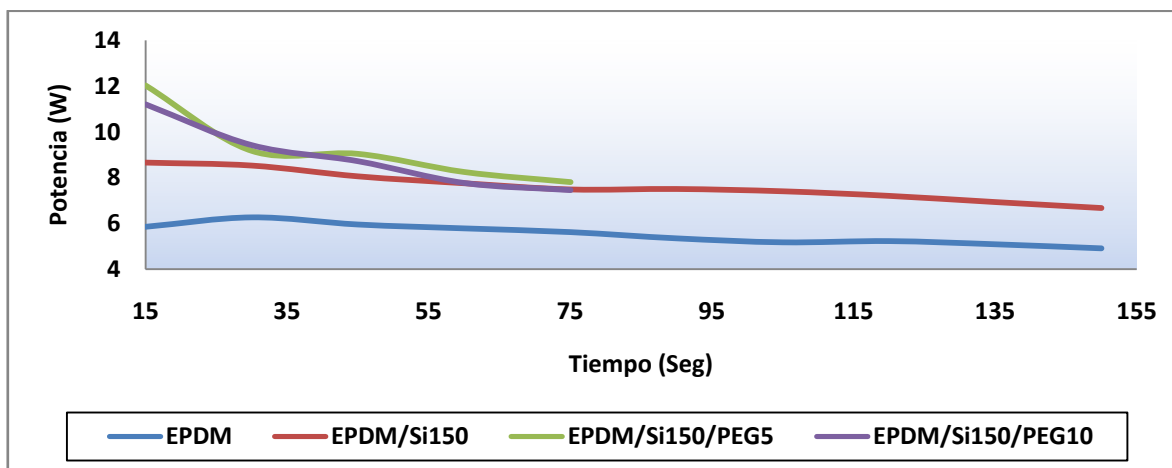


Figura N° 5.24: Variación de la potencia para las formulaciones cargadas de sílice 150 con polietilenglicol como agente acoplante en la 1ra etapa de mezclado

Un comportamiento similar muestran las formulaciones cargadas con sílice 250 cuando se le adiciona polietilenglicol, tanto para la temperatura como para la potencia. (Figuras 5.25 y 5.26).

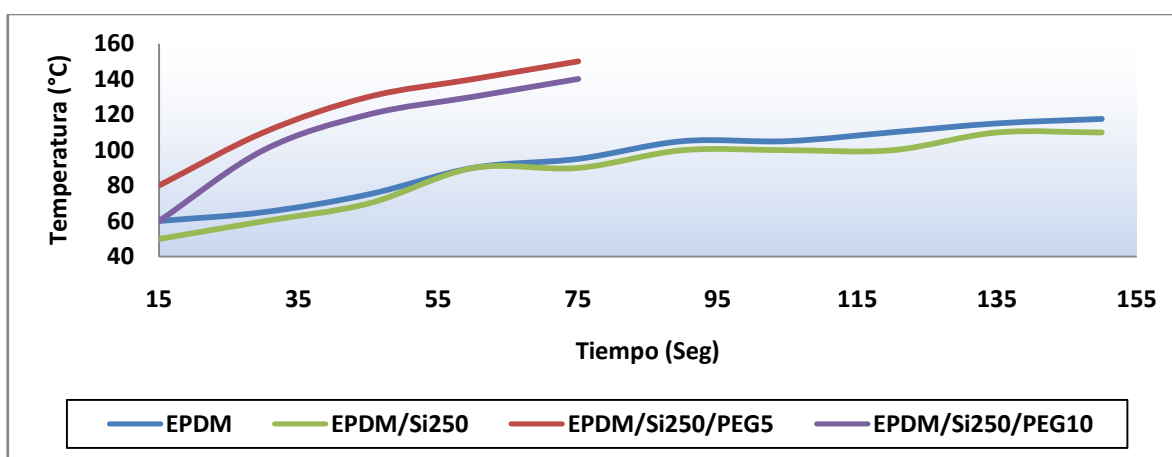


Figura N° 5.25: Variación de la potencia para las formulaciones cargadas de sílice 250 con polietilenglicol como agente acoplante en la 1ra etapa de mezclado

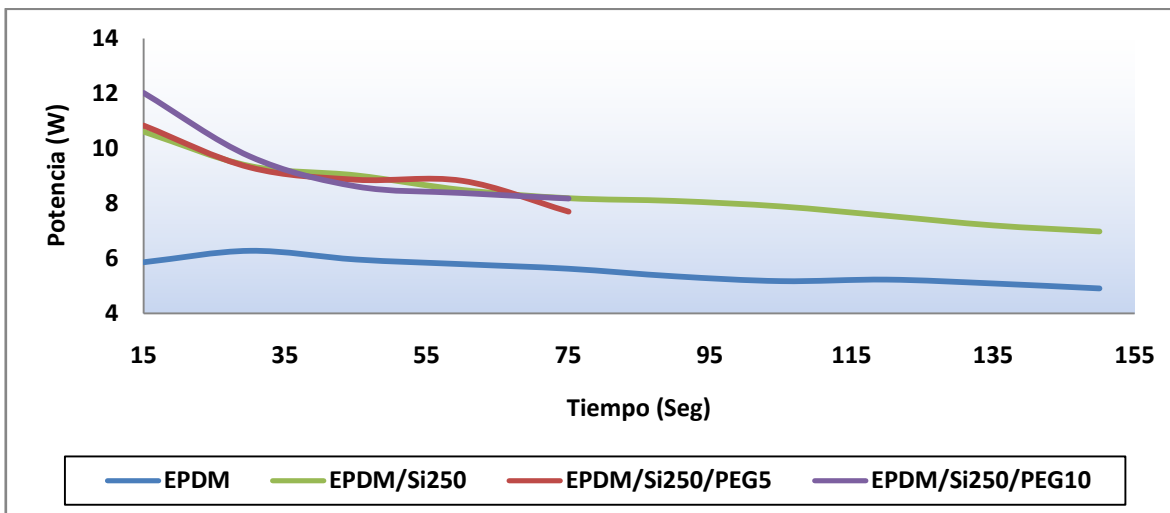


Figura N° 5.26: Variación de la temperatura para las formulaciones cargadas de sílice 250 con polietilenglicol como agente acoplante en la 1ra etapa de mezclado

5.4.2 ANÁLISIS REOMÉTRICO

En la tabla 5.17 se presentan los resultados del efecto del polietilenglicol como agente acoplante en las propiedades reométricas del EPDM cargado con 30 ppc de sílice de diferentes tamaños de partícula.

Tabla N° 5.17: Propiedades Reométricas para las formulaciones cargadas de sílice 150 y 250 con PEG como agente acoplante en proporciones de 5 ppc y 10 ppc, respectivamente

	EPDM	EPDM/Si150			EPDM/Si250		
PEG (ppc)	0	0	5	10	0	5	10
S' min (dN.m)	0,6	2,5	3	2	2,7	4	2
S' máx (dN.m)	16,1	22,3	26	16	17,7	27	18
ts (min)	2,5	0,9	0,7	0,8	0,9	0,6	0,7
tc ₉₀ (min)	7	14	8	2	15	8	3

Al adicionar polietilenglicol, se ven afectadas notablemente algunas de las propiedades reométricas del compuesto en comparación a las que tenía sin la presencia de este tipo de agente acoplante, como se observa en la tabla N° 5.17. Para las formulaciones con

proporciones de 5 ppc de polietilenglicol, existe una reducción significativa en el tiempo de curado. Esta tendencia se cumple para ambos tipos de sílice utilizadas. Este comportamiento posiblemente se debe a que el polietilenglicol toma parte en la reacción de vulcanización aumentando la eficiencia del proceso de curado. Carretero-González y colaboradores (2008) llegaron a resultados similares, al estudiar el efecto del polietilenglicol en el curado del caucho natural cargado con mormorillonita, indicando que este tipo de agente acoplante favorece la dispersión de la carga en el caucho, lo que produce una mejor eficiencia en el proceso de vulcanización. Por otra parte, el torque máximo aumenta, lo cual podría indicar un aumento del grado de entrecruzamiento en el compuesto, lo que concuerda con el aumento de la eficiencia en el proceso de vulcanización. En la figura N° 5.27, se observa el comportamiento de las curvas de curado para la sílice 150. El torque mínimo, contrario a lo esperado, también aumenta debido a la menor dispersión obtenida en la etapa de mezclado, dado al menor tiempo del mismo.

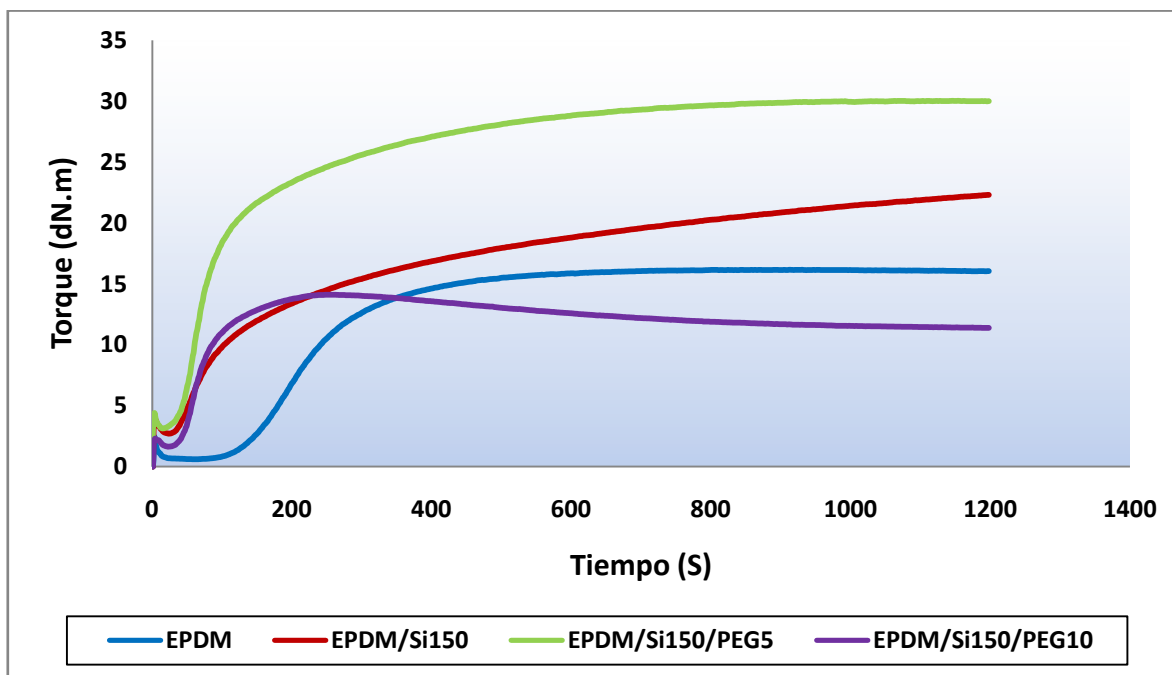


Figura N° 5.27: Curvas de curado para las formulaciones cargadas de sílice 150 con polietilenglicol como agente acoplante en proporciones de 5ppc y 10ppc, respectivamente

Finalmente, para las formulaciones con altas proporciones de polietilenglicol (10 ppc), se observa una degradación de las propiedades reométricas para los compuestos cargados con

los dos tipos de sílice, como se aprecia en las figuras N° 5.27 y N° 5.28, posiblemente debido a que el exceso de polietilenglicol compite en la reacción de vulcanización, produciendo un efecto plastificante, dificultando el curado y evitando el entrecruzamiento del compuesto. En la tabla 5.17, se observa cómo disminuyen tanto el torque mínimo como el máximo para ambos tipos de sílice, lo que indica una reducción en el entrecruzamiento del compuesto, y por otra parte, el efecto plastificante del polietilenglicol produce el aumento del tiempo de inducción y una disminución en el tiempo de curado, desfavoreciendo el proceso de vulcanización y promoviendo la degradación del producto final. Estos resultados se corroboran con la investigación de Carretero-González y colaboradores (2008), que explica que existe un punto óptimo en la proporción agregada del polietilenglicol, y que al pasar este punto la densidad de entrecruzamiento tiende a ir disminuyendo a medida que se agrega el agente acoplante.

El efecto del polietilenglicol sobre las propiedades reométricas del compuesto se reproduce también de manera similar para la formulación cargada con sílice 250, como se puede observar en las curvas de curado que se muestran en la figura 5.28.

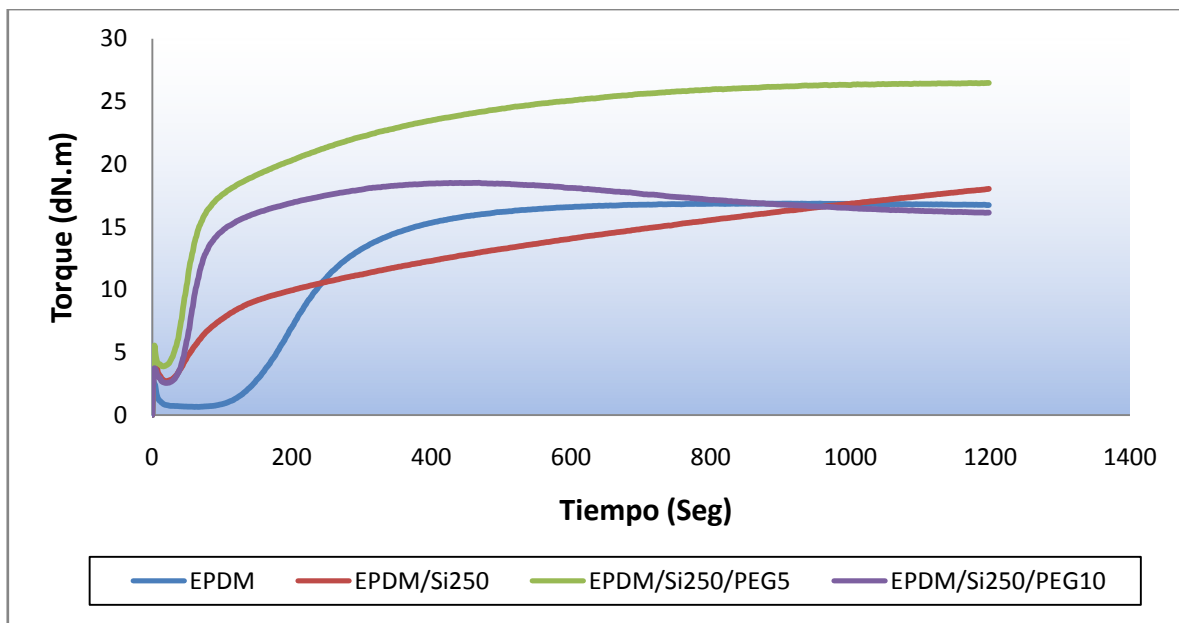


Figura N° 5.28: Curvas de curado para las formulaciones cargadas de sílice 250 con polietilenglicol como agente acoplante en proporciones de 5ppc y 10ppc, respectivamente

5.4.3 PROPIEDADES FÍSICAS

Con la finalidad de evaluar el reforzamiento del sistema EPDM-Sílice en presencia de polietilenglicol como agente de acoplamiento, a continuación se presentan los resultados de los ensayos físicos y mecánicos realizados para estas formulaciones.

5.4.3.1 Propiedades Tensiles

Los resultados obtenidos en las pruebas de tracción para las formulaciones cargadas de sílice 150 y 250 con polietilenglicol como agente acoplante en proporciones de 5 ppc y 10 ppc se muestran en las figuras 5.29 y 5.30.

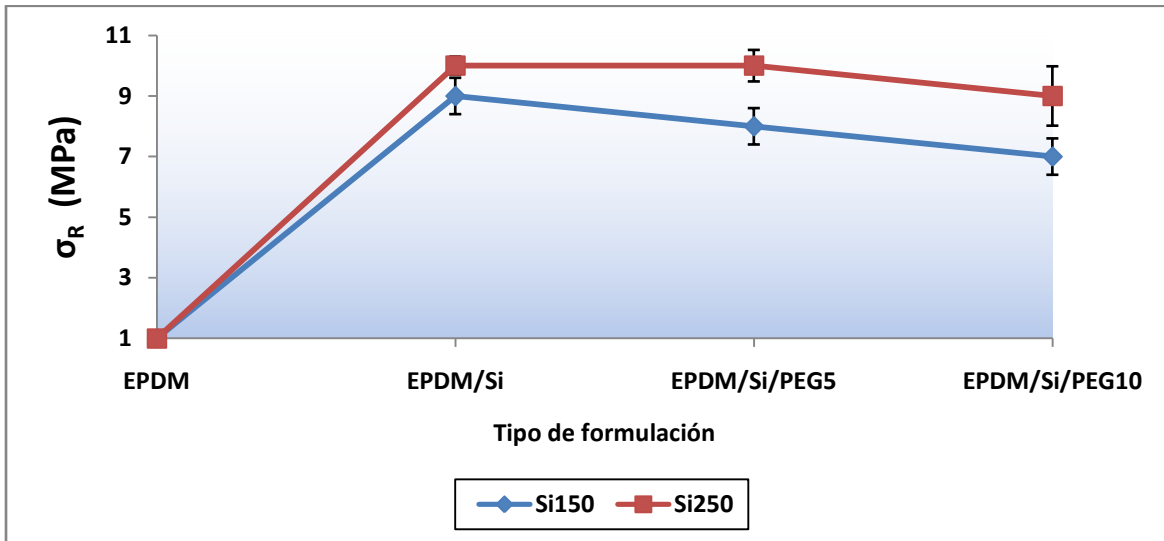


Figura N° 5.29: Resistencia a la tracción para las formulaciones cargadas de sílice 150 y 250 con polietilenglicol como agente acoplante en proporciones de 5ppc y 10ppc, respectivamente

La resistencia a la tracción tiende a disminuir ligeramente con la adición del polietilenglicol en el compuesto EPDM/Sílice como se observa en la figura 5.29. A medida que se aumenta las proporciones del agente acoplante, baja la resistencia a la tracción en el punto de ruptura. Una posible razón para este comportamiento puede ser el efecto plastificante que crea el polietilenglicol en exceso (que no reacciona) en el proceso de vulcanización, como se dijo anteriormente, provocando una disminución en la eficiencia del curado, la cual reduce el entrecruzamiento del compuesto, haciendo que disminuyan sus propiedades tensiles. Este efecto plastificante también se evidencia en el porcentaje de elongación en el punto de ruptura

(Figura 5.30). Para proporciones bajas de polietilenglicol (5 ppc), se puede apreciar claramente la disminución de esta propiedad, debido a que para esta proporción el polietilenglicol cumple con su función como agente acoplante, dispersando la carga, induciendo el curado y aumentando el entrecruzamiento del compuesto. En cambio, a proporciones mayores de agente acoplante (10ppc), se produce un leve aumento de la elongación, debido a que la rigidez del material disminuyó como consecuencia de una menor densidad de entrecruzamiento, y debido al efecto plastificante que produce el exceso de polietilenglicol en el compuesto. Es importante destacar que aunque el polietilenglicol tiene efectos sobre las propiedades tensiles, no se observa ningún cambio positivo en comparación con las formulaciones sin agente acoplante para ninguno de los dos tipos de sílice diferentes.

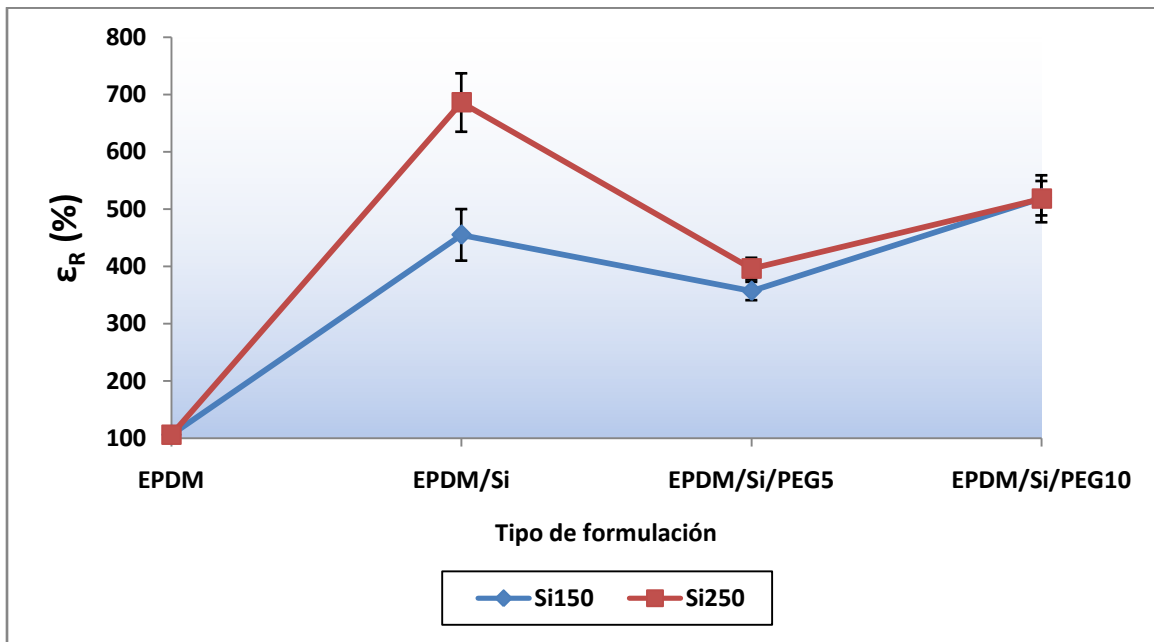


Figura N° 5.30: Porcentaje de elongación para las formulaciones cargadas de sílice 150 y 250 con polietilenglicol como agente acoplante en proporciones de 5ppc y 10ppc, respectivamente

5.4.3.2 Resistencia al desgarre y Dureza

En la tabla 5.18 se observan los resultados de los ensayos de desgarre y dureza para las formulaciones con polietilenglicol. El comportamiento de los resultados de la resistencia al desgarre muestran que a medida que se agrega polietilenglicol, van disminuyendo los valores de la resistencia al rasgado. En consecuencia se puede decir que el agregar este tipo de agente acoplante al compuesto, éste no afecta positivamente esta propiedad.

Tabla N° 5.18: Resistencia al desgarre y dureza para las formulaciones cargadas de sílice 150 y 250 con PEG como agente acoplante en proporciones de 5 ppc y 10 ppc, respectivamente

PEG (ppc)	EPDM/Si150			EPDM/Si250		
	0	5	10	0	5	10
RD (N/mm)	46 ± 3	40 ± 2	34 ± 1	52 ± 2	51 ± 2	44 ± 2
Dureza (Shore A)	61 ± 1	66 ± 1	59 ± 1	63 ± 1	70 ± 1	63 ± 1

Los resultados de dureza en las formulaciones con polietilenglicol representan prácticamente el mismo comportamiento antes explicado para las propiedades tensiles, ya que se puede observar que para ambos tipos de sílice en proporciones de 5ppc, se tiene los mayores valores para esta propiedad, debido al incremento de la rigidez posiblemente causada por del aumento de la densidad de entrecruzamiento en el compuesto, como ya se explicó anteriormente. Al contrario, para proporciones de 10 ppc, se observa la disminución de la dureza a causa del efecto plastificante que produce el polietilenglicol en exceso que queda en el material.

5.4.3.3 Pruebas de abrasión

El volumen perdido por abrasión para las formulaciones cargadas de sílice 150 y 250 con PEG como agente acoplante en proporciones de 5 ppc y 10 ppc respectivamente, se puede apreciar a continuación en la tabla 5.19.

Tabla N° 5.19: Pérdida volumétrica por abrasión para las formulaciones cargadas de sílice 150 y 250 con PEG como agente acoplante en proporciones de 5 ppc y 10 ppc, respectivamente

PEG (ppc)	EPDM/Si150			EPDM/Si250		
	0	5	10	0	5	10
V.P.A. (cm ³)	0,13 ± 0,02	0,19 ± 0,02	0,18 ± 0,02	0,13 ± 0,02	0,19 ± 0,02	0,17 ± 0,01

El comportamiento de los resultados nos indica que a proporciones bajas de polietilenglicol (5 ppc) se pierde más volumen por abrasión. Por lo contrario a proporciones altas de PEG (10 ppc), disminuye el volumen abradido del material, pero sigue sin presentar una mejoría con respecto a las formulaciones sin agente acoplante. Por esto se puede decir que al agregar polietilenglicol prácticamente no afectó esta propiedad.

Estos resultados se comportan de una manera contradictoria a lo esperado teóricamente, debido a que la resistencia a la abrasión está relacionada con la dureza y el grado de interacción entre el caucho y la carga, como ya se ha explicado anteriormente. Por esta razón a concentraciones bajas de polietilenglicol (proporción óptima 5 ppc) se debería promover la interacción EPDM/Sílice, debido a que éste actúa como un agente dispersor de la carga, lo cual ayuda al proceso de curado, creando un incremento en el entrecruzamiento y por lo tanto al aumento de la resistencia a la abrasión.

5.4.3.4 Hinchamiento y Densidad de entrecruzamiento

En la tabla 5.20 se observa un valor superior del porcentaje de hinchamiento para la formulación cargada con sílice 150 añadiendo 10 ppc de polietilenglicol, en comparación a la formulación sin agente acoplante, con lo que se comprueba la relación existente entre el hinchamiento y la densidad de entrecruzamiento, ya que mientras más entrecruzado esté el compuesto menos solvente hinchará el material. Paralelamente, también se observa como aumenta el entrecruzamiento para las formulaciones cargadas con sílice 250 en ambas proporciones de polietilenglicol, en comparación a la formulación sin PEG.

Tabla N° 5.20: Hinchamiento en una solución heptano-tolueno 1:1 y densidad de entrecruzamiento para las distintas formulaciones con PEG como agente acoplante

PEG (ppc)	EPDM/Si150			EPDM/Si250		
	0	5	10	0	5	10
Hinchamiento (%) (m/m)	235	192	255	309	196	229
Densidad de entrecruzamiento (mol/g)x10 ⁴	1,294 ± 0,002	1,836 ± 0,002	1,056 ± 0,001	0,786 ± 0,002	1,766 ± 0,002	1,284 ± 0,001

Por otra parte, para proporciones de polietilenglicol de 5 ppc en ambos tipos de sílice, existe menos hinchamiento y se observan los valores más altos de entrecruzamiento, lo cual concuerda con lo explicado anteriormente en las propiedades reométricas donde existe una proporción óptima del polietilenglicol, el cual actuó como un agente dispersante de la carga y no hubo un exceso que compitiera con la reacción de vulcanización, creando un efecto plastificante, evitando el entrecruzamiento del compuesto. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Carretero-González y colaboradores (2008), que estudiaron el efecto del polietilenglicol como agente acoplante para un sistema de caucho natural cargado con mormorillonita para mejorar la interacción caucho-carga, donde observaron que al pasar un

punto de proporción óptima en la adición de polietilenglicol en la mezcla, la densidad de entrecruzamiento del compuesto empezaba a disminuir.

5.4.3.5 Envejecimiento acelerado por calor

En la tabla 5.21 se puede observar que el comportamiento en el envejecimiento al agregar polietilenglicol a las formulaciones cargadas con los dos tipos de sílice, es muy similar. Al agregar bajas proporciones de polietilenglicol (5 ppc), tanto en la formulación cargada con sílice 150 como con sílice 250, el cambio en las propiedades tensiles fue positivo, es decir aumentaron tanto su $\sigma_{100\%}$, $\sigma_{300\%}$ y σ_R en comparación al que tenían antes de ser sometidos al envejecimiento. Una posible causa se puede atribuir a que las probetas al ser sometidas a altas temperaturas en el horno, se siguieron curando como se explicó anteriormente para los silanos, lo que produjo un incremento en la densidad de entrecruzamiento, y por lo tanto en la rigidez del compuesto. Este aumento en la rigidez del material también puede explicar el cambio positivo en la dureza del material, y el efecto negativo sobre el porcentaje de elongación en el punto de ruptura.

Tabla N° 5.21: Propiedades probetas envejecidas para las distintas formulaciones con PEG como agente acoplante

PEG (ppc)	EPDM/Si150			EPDM/Si250		
	0	5	10	0	5	10
$\Delta\sigma_{100} (%)$	0	50	0	0	0	0
$\Delta\sigma_{300} (%)$	0	33	33	25	50	50
$\Delta\sigma_R (%)$	11	13	0	-30	10	0
$\Delta\epsilon_R (%)$	7	-9	-18	-47	-15	-19
$\Delta Shore A (\pm 1)$	4	6	4	4	5	5

Por otra parte, para las formulaciones con mayores proporciones de polietilenglicol (10 ppc), aunque el cambio fue positivo tanto para las propiedades tensiles como para la dureza, se puede observar menores valores en el cambio de las propiedades, en comparación a las

formulaciones con 5 ppc de PEG, lo cual concuerda con lo explicado anteriormente, que al pasar las proporciones óptimas del polietilenglicol, tanto el entrecruzamiento como las propiedades del compuesto tienden a disminuir.

CAPÍTULO VI

CONCLUSIONES

De la evaluación de las distintas formulaciones realizadas durante esta investigación, se concluye lo siguiente:

1. Se comprobó que el tamaño de partícula tiene una influencia importante sobre las propiedades físicas, reométricas, mecánicas y pruebas de envejecimiento sobre el sistema EPDM/Sílice. Mientras más superficie de contacto tenga la carga (mayor área superficial), mayor será la interacción caucho-carga, incrementándose las propiedades del compuesto. Por esta razón, se concluye que la Si-250 en general, fue la que proporcionó el mayor reforzamiento al EPDM.
2. El uso de EPDM funcionalizado como compatibilizante en ambos sistemas de EPDM/Sílice, no influyó prácticamente en las propiedades del compuesto.
3. El tratamiento a la carga usando silano como agente acoplante fue el que arrojó mejores resultados sobre las propiedades físicas, reométricas, mecánicas y de envejecimiento para ambos tipos de sistema EPDM/Sílice estudiados. Sin embargo, cabe destacar que en las formulaciones con sílice Si-250 este tipo de tratamiento a la carga fue el más eficiente.
4. Con la incorporación de bajas proporciones de silano (5 ppc), las propiedades tensiles del sistema EPDM/Si-250 fue la que presentó los mejores resultados, obteniéndose un incremento del 50% para los módulos al 100 y 300 % y del 40 % para el esfuerzo en el punto de ruptura. Por otro lado, se obtuvo una disminución del porcentaje de elongación del 21%.

5. Con la incorporación de altas proporciones de silano (10 ppc), las propiedades tensiles del sistema EPDM/Si-250 disminuyen. Sin embargo, tanto la resistencia al desgarre como la dureza aumentan, presentando un incremento del 15 % y 14%, respectivamente.

6. En el tratamiento a la carga usando polietilenglicol, existe una proporción óptima de agente acoplante (5 ppc), que mejora ligeramente las propiedades tensiles para ambos sistemas de EPDM/Sílice.

7. Con altas cantidades de polietilenglicol en la mezcla (10 ppc), el exceso de éste produce un efecto plastificante que afecta el curado, degrada y desmejora las propiedades del compuesto para ambos sistemas de EPDM/Sílice.

CAPÍTULO VII

RECOMENDACIONES

- Mejorar el sistema de enfriamiento del mezclador para que en las formulaciones con altas cantidades de carga y compatibilizantes la temperatura se mantenga en el rango estipulado por la norma, exista un mejor procesamiento y no se detenga el proceso de mezclado.
- Realizar el análisis morfológico de las muestras.
- Realizar el análisis de las propiedades dinámicas para los tres tipos de tratamientos, para futuras comparaciones.
- Probar EPDM funcionalizado comercial como compatibilizante, para comparaciones con el tratamiento del funcionalizado hecho en el laboratorio.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BRYDSON J. (1988). “Rubbery materials and their compounds”. Editorial Elsevier, Londres.

CARRETERO-GONZÁLEZ, J.; Valentín, J.; Arroyo, M; Saalwächter, K.; Lopez-Manchado, M. (2008). “Natural rubber/clay nanocomposites: Influence of poly(ethylene glycol) on the silicate dispersion and local chain order of rubber network”. *European Polymer Journal*, 44, 3493-3500.

EVANS, M.; Rother, R. y Ryan, T. (1988). “Carboxylated polybutadienes as coupling agents for mineral filled elastomers”. *Plastic and Rubber Processing and Applications*, 09, 215-220.

HASSE, A.; Lugishland, H. y Köln. (2002). “Reinforcement of silica-filled EPM compounds using vinylsilanes”. *Raw Materials and Applications*, 55, 294-299.

HOFMANN, W. (1967). “Vulcanization and vulcanizing agents”. Mc Laren & Sons, Londres.

ICHAZO, M.N.; Perera, R. y Hernández, M. (2004). “Guía de estudio de elastómeros”. Código de la asignatura MC 2516. Carrera Ingeniería de Materiales Mención Polímeros. Universidad Simón Bolívar, Caracas.

KIM, K.J. y White, J. (2002). “Silica surface modification using different aliphatic chain length silane coupling agents and their effects on silica agglomerate size and processability”. *Composite Interfaces*, 09, 541-556.

LITVINOV, V. y Steeman, P. (1999). “EPDM–Carbon Black Interactions and the Reinforcement Mechanisms, As Studied by Low Resolution H NMR”. *Macromolecules*, 32 (25), 8476 – 8490.

MORTON, J. (1993). “Procesamiento de Plásticos”, Editorial Limusa S.A. Grupo Noriega Editores, México.

MORTON, M. (1981) “Rubber Technology”. Van Nostrand Reinhold Company, New York.

PAL, P. y De, S. (1983). “Studies of polymer-filler interaction, network structure, physical properties, and fracture of silica- and clay filled EPDM rubber in the presence of a silane coupling agent”. *Rubber Chemistry and Technology*, 56, 737-773.

PAL, P. y De, S. (1984). “Studies on peroxide vulcanization of sílica-filled EPDM rubber in presence of vinyl silane coupling agent”. *Polymer*, 25, 855-862.

RANNEY, M. y Pagano, C. (1971). “Silane coupling agent effects in ethylene propylene diene terpolymers”. *Rubber Chemistry and Technology*, 1080-1092.

RICHARDSON, T. (2000). “Plásticos Industriales: Teoría y Aplicaciones”. Editorial Pearson Education, Ciudad de México.

ROYO, J. (1984). “Manual de Tecnología del Caucho”. Consorcio Nacional de Industriales del Caucho, Barcelona.

SAE-OUI, P.; Hatthapanit, K. y Thepsuwan, U. (2004). “Effect of curing system on reinforcing efficiency of silane coupling agent”. *Polymer Testing*, 23, 397–403.

SAE-OUI, P.; Sirisinha, C.; Hatthapanit, K. y Thepsuwan, U. (2005). “Comparison of reinforcing efficiency between Si-69 and Si-264 in an efficient vulcanization system”. *Polymer Testing*, 24, 439–446.

SAE-OUI, P.; Sirisinha, C.; Hatthapanit, K. y Thepsuwan, U. (2006). “Roles of silane coupling agents on properties of silica-filled polychloroprene”. *European Polymer Journal*, 42, 479 –486.

SIRQUEIRA, A. y Soares, B. (2003). “The effect of mercapto- and thioacetate-modified EPDM on the curing parameters and mechanical properties of natural rubber/EPDM blends”. *European Polymer Journal*, 39, 2283 – 2290.

SU, J.; Chen, S.; Zhang, J. y Xu, Z. (2008). “Comparison of cure, mechanical, electric properties of EPDM filled with Sm_2O_3 treated by different coupling agents”. *Polymer Testing*, 28, 235-242.

TIAN, M.; Liang, W.; Rao, G.; Zhang, L. y Guo, C. (2005). “Surface modification of fibrillar silicate and its reinforcing mechanism on FS/rubber composites”. *Composites Science and Technology*, 65, 1129–1138.