

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

MODIFICACION DE LAS PROPIEDADES DE POLIPROPILENO CON CAUCHO NATURAL

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al Título
de Ingeniero Químico.
Por el Br. Romero P, Desireé R.

Caracas, Mayo 2002

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

MODIFICACION DE LAS PROPIEDADES DE POLIPROPILENO CON CAUCHO NATURAL

TUTORES ACADÉMICOS:

Prof. Carmen Albano (UCV)

Prof. Marianella Hernández (USB)

Presentado ante la ilustre Universidad Central de
Venezuela para optar al título de Ingeniero
Químico. Por el Br. Romero P., Desireé R.

Caracas, Mayo 2002

Caracas, 15 de mayo de 2002.

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 Br. Desireé R. Romero P., titulado:

**“MODIFICACION DE LAS PROPIEDADES DE
POLIPROPILENO CON CAUCHO NATURAL”**

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 Desireé Romero, lo declaran aprobado.

Prof. José Luis Feliú
(Jurado)

Prof. Mirem Ichazo
(Jurado)

Prof. Carmen
Albano
(Tutor Académico)

Prof. Marianella Hernández
(Tutor Académico)

Romero P., Desireé R.

MODIFICACION DE LAS PROPIEDADES DE POLIPROPILENO CON CAUCHO NATURAL.

Tutores Académicos: Ing. Carmen Albano, Ing. Marianella Hernández.
Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química.

Año 2002, 96 p.

Palabras Claves: Polipropileno, caucho natural, vulcanización estática, vulcanización dinámica

Resumen: El presente trabajo tiene como objetivo el estudio de las propiedades reológicas, mecánicas y térmicas de las mezclas de polipropileno con caucho natural en un rango de composición entre 10-30% de NR, vulcanizado estática y dinámicamente por medio de la adición de azufre como agente de curado.

La metodología experimental consistió en premezclar NR con PP a una composición de 60/40, con la finalidad de incorporar el caucho en la extrusora de doble tornillo. Al mismo tiempo, se vulcanizó el caucho en una prensa manual a diferentes tiempos de curado, con el propósito de culminar el proceso de vulcanizado mediante el mezclado simultáneo del PP en una extrusora de doble tornillo. Una vez obtenidas todas las mezclas, se procedió a emplear el mecanismo de inyección y troquelado para obtener las probetas necesarias para el análisis del comportamiento mecánico de las mismas.

De los resultados obtenidos, se observó que la incorporación de caucho en la matriz polimérica produce en las mezclas un incremento en la viscosidad, en la energía de activación y en el esfuerzo a la ruptura, en cambio disminuye el grado de cristalinidad, el módulo de Young y el esfuerzo a la fluencia. Las mezclas no vulcanizadas en la mayoría de los casos presentan propiedades semejantes a las del polipropileno puro. Las mezclas vulcanizadas estáticamente a distintos tiempos de curado no presentan diferencia entre sus propiedades y las vulcanizadas dinámicamente mejoran las propiedades de las mezclas sin aditivos, más aún cuando se incrementa el contenido en caucho.

Dedicatoria

A todas a aquellas personas, que de una forma u otra siempre estuvieron a mi lado apoyándome y dándome fuerzas para superar metas que son difíciles de alcanzar. Especialmente a mis padres, esos seres que me dieron la vida y que por su formación, esfuerzo y constancia me permitieron superar etapas que a veces son difíciles de lograr.

AGRADECIMIENTOS

A Dios por estar siempre a mi lado, por ser el guía de mis caminos, por darme su mano en aquellos momentos difíciles de mi carrera.

A mis Padres y hermanas, por estar a mi lado apoyándome, en especial en aquellos momentos difíciles de mi carrera siempre tenían una palabra de aliento para que lo superara.

A *Miguel Angel*, por ser mi apoyo durante estos seis años de mi vida. Por vivir conmigo los buenos y malos momentos que se atraviesan en el camino. Por ser el compañero de tesis que no tuve.

A *Lisette*, por ser mi hermana, amiga y compañera. Porque siempre cuento contigo para todas las cosas.

A *Meyling* y *Yeny*, por estar a mi lado apoyándome en la cosas buenas y malas.

A *José Antonio*, por acompañarme siempre a la Simón Bolívar y por cuidar de que mi tesis fuera por buen camino.

A mis compañeros de estudio (*Bárbara, Armando, Gonzalo, Geilhy, Tahnee, Gustavo, Mari, Yoli*), porque nuestro compañerismo nos dio la oportunidad de estar donde estamos.

A *José Daniel*, por ser la persona que siempre está a mi lado dándome fuerzas para lograr las cosas.

A mis tutoras (*Carmen, Marianella, Jeanette y Miren*), ya que todas permitieron que este estudio llegara hasta su final. Porque siempre tuvieron un tiempito para atenderme y aclarar todas las dificultades que trajo la elaboración de este estudio. Todas son excelentes profesoras y saben dar la mano a sus estudiantes cuando más las necesitan.

Al personal del Laboratorio E de la USB, por permitir que éste estudio se llevara a cabo. A *Héctor* por darme todos los conocimientos necesarios para entender tantas cosas que sólo un Ingeniero de Polímeros podía saber. A *Hugo*, porque siempre estuvo pendiente de que las cosas salieran bien. A *Próspero* por ayudarme y apoyarme en todo momento, especialmente en la época en que ninguna prueba daba resultados satisfactorios. A *Fabio* por ayudarme en cualquier cosa aunque no estuvieran a su alcance.

A *Edgar Cañizales* por regalarme tanto nitrógeno líquido para que pudiera moler el caucho y por permitirme entrar al Laboratorio B para fracturar las probetas.

Al Ing. *Pablo Joskowicz* y al Sr. *Antonio Tenorio*, personal de Intevp, gracias a ustedes se pudo llevar a cabo los ensayos mecánicos.

A *Noemí, Jesús y Deliani*, por ser tan amigos y compartir conmigo todas las experiencias adquiridas en sus estudios.

A *Eustorgio*, por ser mi compañero de laboratorio.

SUMARIO

El presente trabajo tiene como objetivo el estudio de las propiedades reológicas, mecánicas y térmicas de las mezclas de polipropileno con caucho natural en un rango entre 10-30% de NR, vulcanizado estática y dinámicamente por medio del uso de agentes acelerantes y azufre como agente de curado.

Se procedió a premezclar el caucho natural con el polipropileno a una composición de 60/40 en un mezclador interno, con la finalidad de disminuir la pegajosidad característica de este material y con esto obtener un menor tamaño de partículas, permitiendo que las mezclas presenten mejores propiedades. Con respecto a la vulcanización estática, una vez obtenida la banda formulada con los aditivos necesarios para la vulcanización, se llevó a una prensa donde se emplearon distintos tiempos de curado con el fin de vulcanizar parcialmente el caucho y luego completar el entrecruzamiento por medio de la vulcanización

dinámica. El premezclado y el caucho vulcanizado estáticamente fueron combinados con polipropileno por medio de la acción rotativa de los tornillos de una extrusora.

Una vez obtenidas las mezclas se procedió a analizar las propiedades reológicas, observando, por medio del índice de fluidez (MFI), que al aumentar el contenido de caucho se produjo un incremento en la viscosidad de las mezclas a bajas velocidades de deformación. El comportamiento de las mezclas sin vulcanizar fue semejante al del polipropileno; sin embargo, la variación entre ellas se comenzaba a notar con la presencia de la vulcanización y era favorecida con el aumento del contenido en caucho. En relación a la reometría capilar, se observó que para todas las mezclas, a medida que aumentaba la velocidad de deformación se producía una notable disminución en la viscosidad, es decir, las mezclas presentaron un comportamiento pseudoplástico. Se observó, al igual que en el MFI, que no existen diferencias entre las mezclas vulcanizadas a diferentes tiempos de curado; sin embargo, la mezcla vulcanizada estáticamente a un tiempo de 30% del torque máximo es la que tuvo menor viscosidad en todo el rango de velocidad de deformación estudiado.

Con respecto a las propiedades térmicas, se observó que las mezclas con mayor contenido en caucho presentaban un menor grado de cristalinidad y una mayor energía de activación, permitiendo una mejor estabilidad térmica. Las temperaturas de fusión y cristalización de las mezclas sin aditivos son prácticamente iguales; presentando mayor velocidad de cristalización que las mezclas vulcanizadas. Adicionalmente, las mezclas vulcanizadas estáticamente a diferentes tiempos de curado, no presentan diferencias en las temperaturas de cristalización.

En relación a las propiedades mecánicas, se determinó que el módulo de Young y el esfuerzo a la fluencia disminuyen a medida que se incrementa el contenido en caucho de las mezclas, permitiendo que éstas tengan un comportamiento más elastomérico que termoplástico. Todo lo contrario ocurre con el esfuerzo a la ruptura, ya que éste se favorece con la adición de caucho en las mezclas. La vulcanización dinámica produce un aumento en el módulo de Young en relación a las mezclas sin vulcanizar.

Por último, se hizo un estudio del grado de entrecruzamiento empleando para ello decalina como solvente, encontrando que las mezclas no vulcanizadas fueron extraídas completamente. El porcentaje en gel de las mezclas vulcanizadas dinámicamente aumenta a medida que se incrementa el contenido en caucho y permanece invariable en las mezclas vulcanizadas estáticamente, siendo mayor que las mezclas vulcanizadas dinámicamente.

INDICE GENERAL

	Pág.
INDICE DE TABLAS	iv
INDICE DE FIGURAS	v
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	2
CAPITULO I. MARCO TEORICO	3
1. POLIPROPILENO	3
2. ELASTÓMEROS	4
2.1. CAUCHO NATURAL	4
2.1.1. CARACTERÍSTICAS DEL CAUCHO NATURAL	6
2.1.2. FORMULACION DEL CAUCHO NATURAL	7
2.1.3. PREPARACIÓN DEL CAUCHO NATURAL	9
2.1.4. VULCANIZACION	12
3. MEZCLAS DE POLIMEROS	15
4. EXTRUSION DE MEZCLAS	16
5. CARACTERIZACION	16
5.1. ANÁLISIS TERMOGRAVIMETRICO	17
5.2. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO	17
5.3. EXTRACCIÓN SOXHLET	18
5.4. ENSAYOS MECANICOS	18
5.4.1. ENSAYOS DE TRACCIÓN	18
5.5. REOMETRIA CAPILAR	20
5.6. INDICE DE FLUIDEZ	23
CAPITULO II. ANTECEDENTES	24
CAPITULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	31

1. MATERIALES	31
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	33
2.1. PREPARACION DE LAS MEZCLAS PATRON	35
2.2. PREPARACION DE LAS MEZCLAS VULCANIZADAS DINÁMICAMENTE	37
2.3. PREPARACION DE LAS MEZCLAS VULCANIZADAS ESTATICAMENTE	38
2.4. PREPARACION DE LAS MEZCLAS VULCANIZADAS ESTATICA Y DINAMICA	40
2.5. PREPARACION DE LAS PROBETAS Y ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES DE LAS MEZCLAS	41
CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSION DE LOS RESULTADOS	46
1. OPTIMIZACIÓN DEL MEZCLADO DE PP/NR	46
2. PROPIEDADES REOLOGICAS	47
2.1. INDICE DE FLUIDEZ	47
2.1.1. INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN CAUCHO DE LAS MEZCLAS PP/NR	47
2.1.2. INFLUENCIA DE LA COMBINACION DE LA VULCANIZACIÓN ESTATICA CON LA VULCANIZACIÓN DINAMICA EN EL INDICE DE FLUIDEZ DE LA MEZCLA PP/NR, A UNA COMPOSICION DE 70/30	48
2.1.3. INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN CAUCHO Y DE LA VULCANIZACIÓN DINÁMICA EN EL ÍNDICE DE FLUIDEZ DE LAS MEZCLAS PP/NR	49
2.1.4. INFLUENCIA DEL TIPO DE VULCANIZACIÓN EN EL ÍNDICE DE FLUIDEZ DE LA MEZCLA PP/NR A UNA COMPOSICIÓN DE 70/30	51
2.2. REOMETRIA CAPILAR	52
2.2.1. INFLUENCIA DEL CONTENIDO EN CAUCHO Y DE LA VELOCIDAD DE DEFORMACIÓN (γ) EN LA VISCOSIDAD DE LAS MEZCLAS PP/NR	52
2.2.2. INFLUENCIA DE LA VULCANIZACIÓN ESTÁTICA EN LA VISCOSIDAD DE LAS MEZCLAS PP/NR	53
2.2.3. INFLUENCIA DE LA VULCANIZACIÓN DINÁMICA EN LA VISCOSIDAD DE LAS MEZCLAS PP/NR	55
2.2.4. INFLUENCIA DEL TIPO DE VULCANIZACIÓN EN LA VISCOSIDAD DE LA MEZCLA PP/NR A UNA COMPOSICIÓN DE 70/30	57

2.2.5. LEY DE POTENCIA	58
3. PROPIEDADES TERMICAS	60
3.1. ANALISIS TERMICO, DSC	60
3.1.1. MEZCLAS CON CAUCHO NATURAL SIN ADITIVOS	60
3.1.2. MEZCLAS CON CAUCHO NATURAL VULCANIZADO ESTATICAMENTE	64
3.1.3. MEZCLAS CON CAUCHO NATURAL VULCANIZADO DINAMICAMENTE	66
3.2. ANALISIS TERMOGRAVIMETRICO, TGA	69
4. PROPIEDADES MECANICAS	73
4.1. EFECTO DEL PORCENTAJE EN CAUCHO	74
4.2. INFLUENCIA DE LA VULCANIZACION DINAMICA	75
5. EXTRACCIÓN SOXHLET	76
CONCLUSIONES	78
RECOMENDACIONES	80
BIBLIOGRAFÍA	81
APENDICES	
APENDICE A. DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE DE FLUIDEZ	89
APENDICE B. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS	90
APENDICE C. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES TÉRMICAS	93
APENDICE D. DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS	94

INDICE DE TABLAS

	Pág.
1. Clasificación del acelerante	8
2. Especificaciones técnicas del polipropileno J-600	31
3. Especificaciones técnicas del caucho natural	32
4. Formulación del caucho natural	32
5. Mezcla patrón y vulcanizada dinámica	33
6. Mezclas PP/NR vulcanizadas estáticamente y completando el tiempo de curado por medio de la vulcanización dinámica	34
7. Condiciones de operación en el proceso de inyección.	41

8. Valores del índice de flujo (n) y del índice de consistencia (k) correspondientes a la Ley de Potencia	58
9. Parámetros térmicos de cristalización de las mezclas no vulcanizadas	62
10. Parámetros térmicos de fusión de las mezclas no vulcanizadas	63
11. Parámetros térmicos de cristalización de las mezclas PP/NR a una composición de 70/30, vulcanizadas estáticamente y sin vulcanizar	64
12. Parámetros térmicos de fusión de las mezclas PP/NR a una composición de 70/30 vulcanizadas estáticamente y sin vulcanizar	66
13. Parámetros térmicos de cristalización de las mezclas vulcanizadas dinámicamente	67
14. Parámetros térmicos de fusión de las mezclas vulcanizadas dinámicamente	68
15. Temperatura inicial de descomposición térmica de las mezclas de PP/NR estudiadas	71
16. Energía de activación y orden de reacción obtenidos mediante el método termogravimétrico	72
17. Parámetros obtenidos en los ensayos de tracción de las mezclas sin aditivos	74
18. Parámetros obtenidos en los ensayos de tracción de las mezclas vulcanizadas dinámicamente	75
19. Parámetros obtenidos del método de extracción soxhlet	76
A1. Valores del índice de fluidez de las mezclas analizadas a distintos pesos	86
B1. Valores de v_p y δ_p de las mezclas analizadas, empleando para ello un capilar l/d 30/1	87
D1. Parámetros del análisis de las propiedades mecánicas de las probetas ensayadas	91

INDICE DE FIGURAS

	Pág.
1. Representación esquemática de una cadena de polipropileno	3
2. Representación de la capas del árbol Hevea	5
3. Incisión del árbol para extraer látex	6

4. Representación esquemática de una cadena de caucho natural	6
5. Enlace del azufre con la cadena de caucho natural	8
6. Mezclador de rodillos	10
7. Mezclador interno Banbury	10
8. Representación esquemática del Banbury	11
9. Representación esquemática del molino de rodillos	12
10. Etapas del proceso de vulcanización	12
11. Representación de una curva de curado	13
12. Tipos de curvas de curado	14
13. Equipo de ensayos universales	18
14. Forma de una probeta de tracción tipo halterio	19
15. Moldeo por inyección	20
16. Representación esquemática de un reómetro capilar	21
17. Representación de una curva de viscosidad aparente vs velocidad de deformación	22
18. Representación de los tiempos de curado estáticamente	34
19. Representación de un mezclador interno Rheomix	35
20. Representación de un molino	35
21. Panel de control de la extrusora	36
22. Representación de una extrusora	36
23. Representación de una peletizadora	37
24. Representación de un mezclador Banbury	38
25. Representación de un molino de dos rodillos	39

26. Representación de un vulcámetro	39
27. Representación de una prensa manual	40
28. Representación de una máquina de moldeo por inyección	42
29. Representación de una máquina de ensayos universales	42
30. Representación de un reómetro capilar	43
31. Representación de un plastómetro de extrusión	43
32. Representación de un equipo de calorimetría diferencial de barrido	44
33. Representación de un equipo de análisis termogravimétrico	44
34. Influencia del contenido en caucho en el MFI de las mezclas PP/NR no vulcanizadas	48
35. Influencia de la vulcanización estática en el MFI de la mezcla PP/NR de composición 70/30	49
36. Influencia del contenido en caucho y de la vulcanización dinámica en el MFI de las mezclas PP/NR	50
37. Influencia del tipo de vulcanización en el MFI de la mezcla PP/NR a una composición de 70/30	51
38. Influencia del contenido en caucho y de la velocidad de deformación en la viscosidad de las mezclas PP/NR	52
39. Influencia de la vulcanización estática en la viscosidad de la mezcla de PP/NR a una composición 70/30	54
40. Influencia de la vulcanización dinámica en la viscosidad de las mezclas de PP/NR	55
41. Representación esquemática de los posibles cambios en morfología que experimentan las mezclas de PP/NR cuando son sometidas a corte	56
42. Influencia del tipo de vulcanización en la viscosidad de la mezcla PP/NR a una composición de 70/30	57

43. Endotermas de DSC representativas de la cristalización del PP en las mezclas PP-NR sin aditivos	60
44. Parámetros de la cristalización exotérmica	61
45. Exotermas de DSC representativas de la fusión del PP en las mezclas PP-NR sin aditivos	63
46. Endotermas de DSC representativas de la cristalización del PP en las mezclas PP-NR vulcanizadas estáticamente a una composición 70/30	64
47. Exotermas de DSC representativas de la fusión del PP en las mezclas PP-NR vulcanizadas estáticamente a una composición 70/30	65
48. Endotermas de DSC representativa de la cristalización del PP en las mezclas PP-NR vulcanizadas dinámicamente	66
49. Exotermas de DSC representativas de la fusión del PP en las mezclas PP-NR vulcanizadas dinámicamente	68
50. Curvas termogravimétricas de las mezclas PP/NR no vulcanizadas	69
51. Curvas termogravimétricas de las mezclas PP/NR vulcanizadas dinámicamente	70
52. Curvas termogravimétricas de las mezclas PP/NR vulcanizadas estática y dinámicamente	70
D1. Curvas esfuerzo-deformación de las mezclas sin vulcanizar	94
D2. Curvas esfuerzo-deformación de las mezclas vulcanizadas dinámicamente	94
D3. Curvas esfuerzo-deformación de las mezclas vulcanizadas combinando la vulcanización estática con la dinámica	95

INTRODUCCIÓN.

A nivel mundial existe una gran variedad de materiales poliméricos, los cuales son empleados en diversas áreas importantes, tales como la medicina, la industria química, automotriz, eléctrica, etc., lo cual ha originado que tanto el campo de la investigación como el de desarrollo de procesos y productos, sean sumamente extenso y de mucha actividad.

En los últimos años, estudios realizados en estos campos han tratado de combinar los diversos polímeros con el fin de mejorar sus propiedades naturales y permitir el reciclaje de los polímeros elastoméricos. Uno de estos casos es el polipropileno (PP), el cual es uno de los polímeros más versátiles a nivel de procesamiento y aplicaciones finales, pudiendo ser mejoradas sus excelentes propiedades mediante la combinación con otros polímeros, permitiendo extender sus aplicaciones hacia otros niveles, como es el caso de la industria eléctrica, automotriz y electrónica. Los bajos costos y la fácil procesabilidad de estas mezclas han impulsado el desarrollo creciente de esta área de investigación.

Con el fin de hacer más eficiente y útil el desarrollo de estos nuevos materiales, se ha realizado este trabajo de investigación, en el cual se analiza el comportamiento mecánico, térmico y reológico, de una mezcla de polipropileno con caucho natural vulcanizado estática y dinámicamente, a composiciones de 10, 20 y 30% de caucho natural.

OBJETIVOS.

Para el desarrollo del presente trabajo, se plantearon los siguientes objetivos.

Objetivo general.

- Estudiar el efecto de la adición de caucho natural (NR) vulcanizado estática (VE) y dinámicamente (VD), al polipropileno (PP) a través del análisis de las propiedades mecánicas, reológicas y térmicas de las mezclas obtenidas.

Objetivos específicos.

- Estudiar la influencia de la adición de caucho natural al polipropileno a concentraciones de 10, 20 y 30% de caucho natural, en las propiedades mecánicas, reológicas y térmicas de la mezcla PP/NR.
- Estudiar la influencia de la vulcanización dinámica del caucho natural durante el proceso de mezclado con polipropileno a composiciones de 10, 20 y 30% de caucho natural, en las propiedades mecánicas, térmicas y reológicas de la mezcla.
- Estudiar la influencia de la vulcanización estática del caucho natural en las propiedades mecánicas, reológicas y térmicas de la mezcla PP/NR, a una composición de 30% de caucho natural.
- Estudiar la influencia de la combinación de la vulcanización estática y dinámica del caucho natural, en las propiedades mecánicas, reológicas y térmicas de la mezcla PP/NR, a una composición de 30% de caucho natural.
- Determinar el grado de entrecruzamiento del NR, para conocer la eficiencia de los procesos de vulcanización utilizados en la presente investigación.

CAPÍTULO I.

MARCO TEÓRICO.

1. Polipropileno.

El polipropileno (PP) es un polímero termoplástico que se obtiene a partir del gas propileno, y su estructura química se puede observar en la figura N° 1:

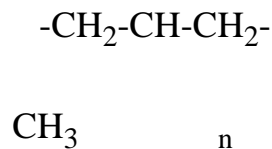


Figura N° 1. Representación esquemática de una cadena de polipropileno [Morton, 1977].

Este polímero se puede sintetizar de tres formas: la isotáctica (cristalina), la sindotáctica (cristalina) y la atáctica (amorfa). En la isotáctica los grupos laterales de la cadena polimérica quedan del mismo lado del polímero; en cambio, si los grupos laterales se alternan de un lado hacia otro, reciben el nombre de sindotáctico y, por último, el atáctico donde los grupos laterales se encuentran ubicados al azar. El polipropileno más comercial es el que presenta un índice isotáctico entre un 95-98% [Saunders, 1973].

El polipropileno en comparación con otros plásticos, presenta buenas propiedades como lo es una baja densidad (0,905 g/cm³), la cual es la más baja de todos los plásticos comerciales. Su alta cristalinidad le proporciona una elevada resistencia a la tracción, rigidez y dureza. El alto punto de fusión (168-171 C) permite que las piezas bien moldeadas sean esterilizables y el polímero conserve una alta resistencia a la tracción a temperaturas elevadas. Posee excelentes propiedades eléctricas, baja deformación por fluencia, y una superficie lustrosa muy resistente al ataque de los ácidos, álcalis, disolventes, etc. Esta combinación de propiedades permite usar este producto en el campo de la industria automotriz empleando piezas moldeadas por inyección, en la fabricación de alfombras y en otras aplicaciones [Billmeyer, 1975].

2. Elastómeros.

Los elastómeros, también conocidos como cauchos, son sustancias que, al igual que los termoestables, poseen cadenas moleculares entrecruzadas. Sin embargo, la materia prima de este tipo de polímero generalmente tiene pesos moleculares más elevados que las materias primas que forman los termoestables. La propiedad que los caracteriza es su elevada elasticidad, es decir, la capacidad de experimentar deformaciones considerables bajo esfuerzos relativamente débiles y de recuperar rápidamente la forma y

dimensiones originales cuando cesa de actuar la fuerza deformante, restituyendo la energía almacenada durante la deformación.

En el caucho es fácil apreciar su característica de elasticidad; sin embargo, si éste es sometido a un esfuerzo prolongado o a una temperatura moderadamente elevada, se produce un deslizamiento de las cadenas moleculares con respecto a las vecinas, de lo que resulta la deformación plástica, es decir, no recupera su forma original. Por esta razón, es necesario conseguir una elasticidad elevada mediante la unión de las cadenas moleculares, formando un retículo. En ello consiste el proceso de vulcanización, el cual tiene la finalidad de transformar un material relativamente plástico, en un material altamente elástico; por medio de la adición de agentes de curado (azufre, peróxido) y con la aplicación de altas temperaturas [Royo, 1990].

2.1. Caucho Natural.

El caucho natural es un compuesto que se encuentra en el árbol de Hevea en forma de una suspensión coloidal acuosa, de aspecto lechoso, denominada látex, el cual contiene alrededor de 30% de caucho. El látex circula por una red de canales lactíferos (Figura N° 2), de los que se extrae practicando una incisión en la corteza que secciona dichos canales y provoca la secreción del látex durante unas horas (Figura N° 3), hasta que por una coagulación espontánea se obtura la incisión, que ha de ser renovada para volver a repetir el proceso. La operación suele practicarse en días alternos. El látex que fluye de la incisión se recoge en unas tazas adecuadamente dispuestas; la incisión se suele realizar a primeras horas de la mañana y al término de la jornada se recoge el látex acumulado en la taza [Wake, 1983].

Aunque el rendimiento varía con la época del año y con la variedad del árbol Hevea, un promedio aproximado podría ser de unos 50g de látex por incisión, es decir, unos 15g de caucho seco [Royo, 1990].

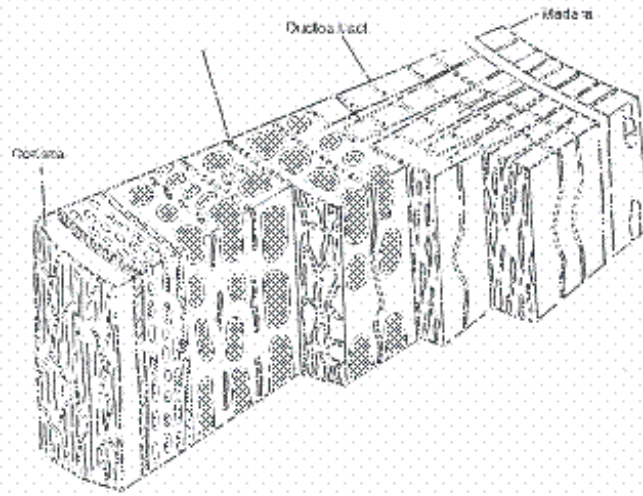


Figura N° 2. Representación de la capas del árbol Hevea [Morton, 1977].



Figura N° 3. Incisión del árbol para extraer el latex [Morton, 1977].

2.1.1. Características del caucho natural.

La estructura química del caucho natural es descrita en la figura N° 4 [Morton-Jones, 1993].

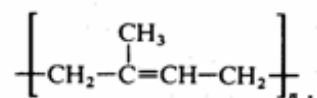


Figura N°4. Representación esquemática de la cadena de caucho natural.

El peso molecular que presenta este componente es de 10^6 g/mol y sus propiedades físicas pueden variar ligeramente, dependiendo de los constituyentes no cauchosos presentes y del grado de cristalinidad. Cuando el caucho natural es mantenido a 10 C, ocurre cristalización, resultando un cambio en la densidad de 0,92 g/cm³ a 0,95 g/cm³. [Morton, 1977].

La característica a la que el caucho natural debe gran parte de sus excelentes propiedades y que a su vez es consecuencia de su regularidad estructural, es su tendencia a la cristalización por estiramiento. Cuando el caucho es estirado, adquiere un carácter cristalino; estas zonas cristalinas actúan reforzando considerablemente el material, y a ello se atribuye la buena tenacidad de las mezclas crudas y la elevada resistencia mecánica de las mezclas sin carga.

Al mismo tiempo, la cristalización puede darse sin deformación, a temperaturas moderadamente bajas; a ella se debe el endurecimiento del caucho en balas almacenadas largo tiempo a bajas temperaturas. La velocidad de cristalización espontánea es máxima en ambientes a -26 C, disminuyendo rápidamente a temperaturas superiores o inferiores.

Por otra parte, existen ciertas limitaciones en las propiedades del caucho natural como es su sensibilidad a la oxidación y al ataque por ozono. Asimismo, como todos los cauchos no polares, se hincha apreciablemente en contacto con disolventes hidrocarbonados y, cuando esto ocurre, su resistencia mecánica se reduce considerablemente y aumenta su susceptibilidad a la degradación [Royo, 1990].

2.1.2. Formulación del caucho natural.

El caucho natural tiene una gran reactividad química que hace posible su vulcanización por medio de la adición de azufre, peróxidos u otros agentes vulcanizantes especiales.

En el caso del azufre, éste puede sufrir una diversidad de reacciones, como la que se presenta en la figura

Figura N° 5. Enlace del azufre con la cadena de caucho natural

Donde x depende del número de átomos de azufre, es decir, mono, di o polisulfídico.

Sin embargo, para lograr una mejor interacción en la reacción entre el caucho natural y el agente de vulcanización se procede a la adición de uno o más acelerantes. La finalidad de estos materiales radica en que mejoran la función del agente vulcanizante, con el fin de aumentar la eficiencia del sistema de vulcanización y, por ende, se mejoran las propiedades físicas, las características de envejecimiento y la apariencia. Su clasificación puede variar dependiendo de la velocidad de vulcanización que éste produce en el caucho natural. En la tabla N° 1 se presentan los diferentes tipos de acelerantes más usados [Morton, 1977].

Tabla N° 1. Clasificación del acelerante [Morton, 1977].

Tipos de acelerantes	Ejemplos
Lentos	Difenilguanidina
Medios	Mercaptobenzotiazol Disulfuro de benzotiácido
Rápidos	Disulfuro de tetrametil tiuram Disulfuro de tetraetil tiuram
Ultrarrápidos	Dietil ditiocarbamato de zinc Dibutil ditiocarbamato de zinc

Cabe destacar que una consecuencia de la alta reactividad química del agente vulcanizante, es que el caucho se hace sensible a la oxidación y al ataque por ozono, por lo que es imprescindible su protección por medio de agentes antidegradantes.

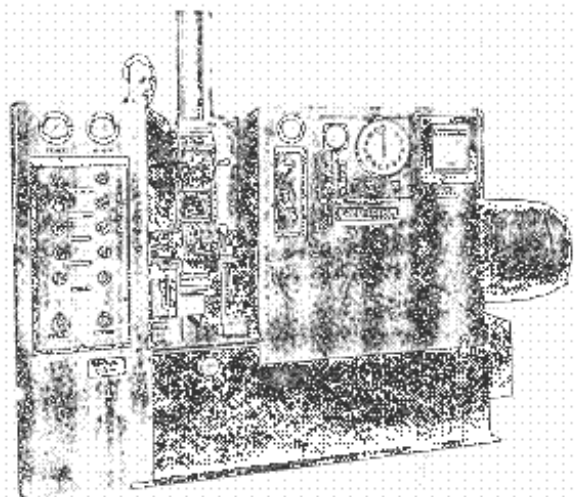
Con relación a las cargas, el caucho natural, como los demás elastómeros que cristalizan por estiramiento, tiene una buena resistencia mecánica en ausencia de cargas, aunque frecuentemente se emplean éstas por razones técnicas y/o económicas. Las cargas reforzantes aumentan sólo ligeramente la de por sí elevada resistencia a la tracción de los artículos de caucho natural y mejoran sensiblemente su resistencia a los tipos de abrasión más frecuentemente encontrados [Norzalia et al, 1994].

Otros dos ingredientes que juegan un papel importante en la formulación del caucho natural son los conocidos como activadores; los que normalmente se emplean son el óxido de zinc y el ácido esteárico. Estos compuestos reaccionan juntos, y con los aceleradores forman un compuesto de zinc sulfurado, que a su vez es el intermediario para añadir azufre al elastómero y crear los entrecruzamientos de azufre.

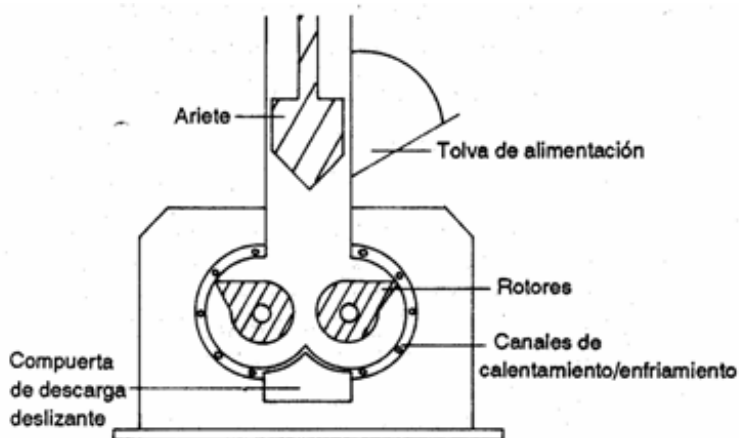
Un avance importante en la técnica de vulcanización con azufre es la creación de la vulcanización eficiente. Estas formulaciones tienen bajo contenido de azufre, o inclusive carecen de todo el azufre elemental, se basan en donadores de azufre como tiuranos y tiocarbamatos que proveen el azufre por medio de complejos intermedios [Morton-Jones, 1993].

2.1.3. Preparación del caucho natural.

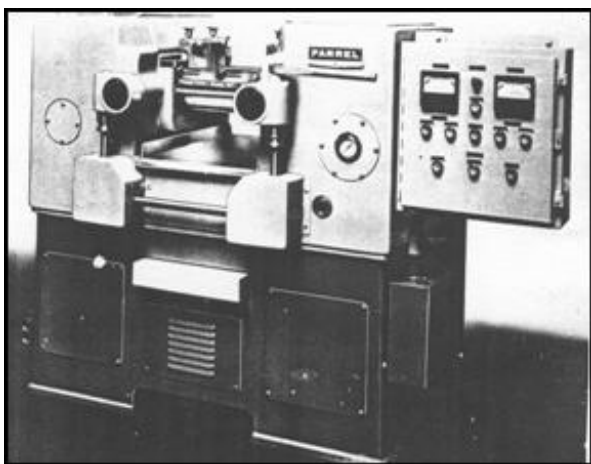
La primera operación en la preparación de cualquier mezcla a base de caucho natural es una masticación, con el fin de reducir su elevada viscosidad inicial que hace imposible la incorporación de los demás ingredientes.



Una vez masticado el caucho, se procede a mezclarlo con los activadores (óxido de zinc y ácido esteárico), empleando para ello un equipo de mezclado interno como es el Banbury (Figura N° 6). Este aparato consta de dos rotores que giran en sentidos opuestos dentro de una cámara; cada uno tiene dos o cuatro aspas que permiten la mezcla de los componentes (Figura N° 7); lo más importante de este equipo es que la uniformidad de la mezcla se logra por una acción de remolino que se debe a la diferencia de rapidez de los rotores [Royo, 1990].

Figura N° 6. Mezclador interno Banbury [Morton, 1977].**Figura N° 7.** Representación esquemática del Banbury [Morton, 1977].

Para completar el proceso de mezclado, se toma la masa descargada del Banbury y se lleva al molino de rodillos, el cual consta de dos rodillos dispuestos horizontalmente uno junto a otro, formando una separación vertical entre ellos (Figura N° 8) [Royo, 1990].

**Figura N° 8.** Mezclador de rodillos [Morton, 1977].

El caucho es colocado en dicha separación vertical y se hace pasar varias veces hasta que se caliente y se forme una banda alrededor de los mismos. Una vez obtenida la banda se procede a ajustar la separación vertical, provocando la formación de un banco de polímero en la parte alta de ésta (Figura N° 9). Tan pronto se logra esta condición, se añade el acelerante.

Cabe destacar la importancia del orden de adición de los aditivos, ya que estos permiten preparar el caucho para su vulcanización por medio del agente de curado. Este último es añadido al caucho en el molino de rodillos debido a que este equipo permite manejar materiales a elevadas temperaturas.

Para colaborar con el proceso se realiza un corte en la banda desde la orilla hasta 2/3 partes de la misma, de modo de obtener un faldón que se puede doblar hacia el otro lado. Esto permite un rápido intercambio del material del banco, de la banda y mejora la distribución lateral del lote. Si se dobla y corta muchas veces, desde ambos lados, se logra una buena distribución y dispersión. Por último se procede a añadir el agente vulcanizante y se repite el mecanismo de corte para obtener una mezcla uniforme [Royo, 1990].

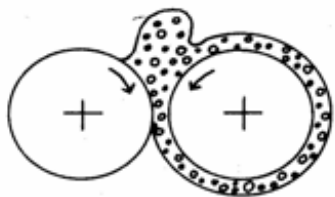


Figura N° 9. Representación esquemática del molino de rodillos [Morton-Jones, 1993].

2.1.4. Vulcanización.

La vulcanización es un proceso que se realiza a altas temperaturas, en el que se produce una red tridimensional de enlaces entrecruzados con el fin de reducir el deslizamiento de las cadenas poliméricas, y con ello estabilizar la estructura morfológica [Morton-Jones, 1993].

Después que el caucho ha sido formulado por la adición de apropiados agentes de curado, procesado y formado, éste es entonces vulcanizado. Este proceso ocurre en tres etapas: (1) un período de inducción ó

scorch; (2) un estado de curado ó de entrecruzamiento; y (3) un estado de reversión ó sobrecurado.

La localización de estos tres estados en el ciclo de vulcanización se muestra en la figura N°10:

Figura N° 10. Etapas del proceso de vulcanización [Morton-Jones, 1993]

Durante el tiempo de inducción ocurre la vulcanización prematura, en la cual el material se encuentra parcialmente vulcanizado antes de que obtenga su forma final. Este tiempo es el resultado de la temperatura utilizada durante el proceso y del tiempo en el que el componente se encuentra expuesto a esa elevada temperatura.

Una vez superado el tiempo de inducción, se da inicio a la etapa de curado, en la cual el caucho se encuentra vulcanizado, para ello es necesario determinar el tiempo de vulcanización o de curado. Sin embargo, si este tiempo es alcanzado y se continúa con el proceso de calentamiento, se va a observar un sobrecurado o reversión del caucho en el que se endurece o ablanda; esta propiedad final no es recomendable que ocurra, ya que se van a observar grandes cambios en las características finales del

compuesto.

Una forma de determinar el tiempo de vulcanización, de manera de evitar la reversión es obteniendo una curva de curado (Figura N° 11), la cual se obtiene a través de un equipo llamado vulcámetro o reómetro de torsión. En ella se pueden ubicar diferentes parámetros, entre los cuales están: la resistencia o el torque mínimo, el torque máximo, el tiempo scorch, el tiempo de 90% de curado.

Figura N° 11. Representación de una curva de curado [Morton, 1977].

El reómetro de torsión es un aparato en el que se coloca una pequeña muestra de la mezcla dentro de una cámara donde se aloja un rotor estriado de forma cónica, a una temperatura fija. Este rotor tiene un movimiento oscilatorio, de modo que ejerce un trabajo mecánico sobre la muestra. Por medio de dicho

trabajo y con la influencia de la temperatura, la muestra se va vulcanizando a medida que el tiempo transcurre.

Por otra parte, la velocidad de vulcanización es un factor que depende de varios compuestos, como son: acelerante, activador, tipo de polímero, cantidad del pigmento y materiales necesarios para obtener una composición dada. Sin embargo, la elección de la vulcanización óptima no está normalizada, pudiéndose emplear distintos criterios para su elección. Por lo general, los métodos empleados tienen como base el uso de uno o más de los siguientes criterios: a) la vulcanización que produce el máximo de resistencia a la tracción o poco inferior al máximo cuando éste no está bien definido (Figura N° 12a); b) la vulcanización en que se detiene o disminuye el rápido crecimiento del módulo, conocido como reversión (Figura N° 12b); c) la vulcanización que desarrolla el máximo módulo (Figura N° 12c).

Figura N° 12. Tipos de curvas de curado [Morton, 1977].

Experimentalmente, la vulcanización puede ser realizada de dos formas: estática o dinámica, ambas producen el mismo efecto sobre el caucho. La principal diferencia entre ellas se debe a que la vulcanización estática utiliza un mezclador interno banbury y el mezclador de rodillos para formular el caucho, una prensa hidráulica para vulcanizarlo y por último se mezcla con el polímero en una extrusora. En cambio, la vulcanización dinámica es utilizada para realizar el proceso de vulcanización del caucho durante el mezclado con el polímero termoplástico. Este proceso permite que las mezclas cuyo contenido presente

algún tipo de elastómero, puedan ser procesadas con los métodos tradicionales empleados para los polímeros termoplásticos.

3. Mezclas de Polímeros.

Existen dos factores importantes para la elaboración de una mezcla de polímeros de los cuales depende la obtención de un producto con excelentes propiedades. Uno de estos factores es la selección de una fórmula adecuada, y el otro es realizar en forma correcta las diferentes etapas para la transformación de la mezcla [Royo, 1990].

Cuando están presentes dos a más compuestos en una mezcla, se habla de un material homogéneo o heterogéneo, este factor depende de la miscibilidad de los componentes presentes. Una mezcla homogénea se caracteriza porque los componentes tienen la habilidad termodinámica de mezclarse a nivel molecular. En cambio, una mezcla heterogénea se reconoce por la mala distribución de las fases mezcladas, obteniéndose zonas en las que predomina uno u otro de los componentes [Angulo, 1994].

La relación entre las fases de una mezcla de polipropileno (PP) con caucho natural (NR), puede determinar la naturaleza de las propiedades físicas de la mezcla, ya que una buena interacción puede dar como resultado una distribución homogénea de la fase dura de polipropileno en la fase suave de caucho natural, permitiendo obtener excelentes resultados en las propiedades físicas.

4. Extrusión de mezclas.

Una forma de obtener mezclas de polímeros es mediante el proceso de extrusión, en el que el polímero es impulsado de modo continuo por medio de la acción rotativa de uno o dos tornillos que permiten el paso del material por zonas de presión y temperaturas elevadas, en las que se funde y se compacta.

El equipo de extrusión está conformado por varias secciones, cada una con un propósito específico. La sección de alimentación toma el polímero proveniente de una tolva y lo impulsa a la parte principal del extrusor. En la sección de compresión, el material alimentado se compacta, funde y toma la forma de una corriente continua de material fundido. La sección de dosificación contribuye a uniformar la velocidad del flujo, necesaria para que las dimensiones del producto acabado sean uniformes, y crea presión suficiente en el polímero fundido para forzarlo a pasar a través del resto del extrusor y salir por el troquel [Billmeyer, 1975].

Existe dos tipos de extrusoras, las monotornillo y las de doble tornillo, cada una funciona bajo la misma estructura del equipo. Sin embargo, la extrusora de doble tornillo tiene la ventaja que mejora las características de la mezcla resultante, ya que los tornillos giran uno junto al otro, permitiendo trabajar más la mezcla.

5. Caracterización de mezclas.

Para lograr la caracterización de una mezcla es necesario aplicar una serie de técnicas. En el presente trabajo se aplicaron el análisis termogravimétrico (TGA), la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la extracción Soxhlet; así como la evaluación de las propiedades mecánicas y reológicas a partir de los ensayos tensiles, índice de fluidez y reometría capilar, respectivamente.

5.1. Análisis termogravimétrico.

Por medio de este análisis se puede evaluar el cambio en la masa de una muestra medida cuando aumenta la temperatura en una atmósfera de gas definida, y se aplica principalmente para conocer la temperatura de descomposición y la estabilidad térmica. Para ello se utiliza un horno programable y una balanza sensible que sigue el cambio de peso de la muestra en función de la temperatura [Billmeyer, 1975].

5.2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).

Esta técnica mide la diferencia de energía requerida para mantener la muestra polimérica y la de referencia (cápsula vacía), a la misma temperatura, cuando ambas están sometidas a un programa de temperatura controlada.

El equipo consta de un circuito de temperaturas medias que mide y controla las temperaturas en los recipientes de la muestra y de referencia, para ajustarse a un programa determinado de tiempo-temperatura. Esta temperatura se representa sobre uno de los ejes de un registrador x-y. Al mismo tiempo, un circuito de diferencias de temperaturas compara las temperaturas de los recipientes de la muestra y de la referencia, suministrando energía para calentar la resistencia situada en cada recipiente hasta que las temperaturas se

mantengan iguales. Cuando la muestra experimente una transición térmica, la potencia de las dos resistencias se ajusta para mantener las temperaturas, y entonces se registra sobre el segundo eje del registrador una señal proporcional a la diferencia de potencia. El área situada bajo la curva resultante es una medida directa del calor de transición. [Billmeyer, 1975].

5.3. Extracción Soxhlet.

El método de extracción Soxhlet determina la fracción másica que es insoluble en el solvente, la cual se calcula tomando la relación de la masa de la muestra escurrida y seca después de la extracción con respecto a la masa al inicio del experimento.

5.4. Ensayos mecánicos.

Existe una gran variedad de ensayos mecánicos, los cuales son aplicados con la finalidad de estudiar las características de una muestra. Sin embargo, en el presente trabajo se utilizará solamente el ensayo de tracción, el cual es descrito a continuación.

5.4.1. Ensayos de tracción.

Este es uno de los ensayos más utilizados a nivel industrial. Para una formulación dada, cualquier anomalía en las dosificaciones, en la preparación de la mezcla o en el grado de vulcanización, se reflejará en los resultados de este ensayo.

El ensayo consiste en estirar a velocidad constante una probeta hasta lograr su rotura, registrando gráficamente la fuerza ejercida sobre la probeta y los alargamientos resultantes [Royo, 1990]. El equipo utilizado se puede apreciar en la figura N°13.



Figura N°13. Equipo de ensayos universales [Stevens, 1975]

Las probetas de ensayo pueden ser de dos formas: anulares o halterios. Sin embargo, estas últimas son las más utilizadas (Figura N° 14), ya que dan una distribución más uniforme de los esfuerzos en la zona central rectilínea. Además, permiten analizar las diferentes características que se originan con los cambios en la orientación del flujo de alimentación del molde, en el que se obtiene el artículo inyectado [Morton, 1977].

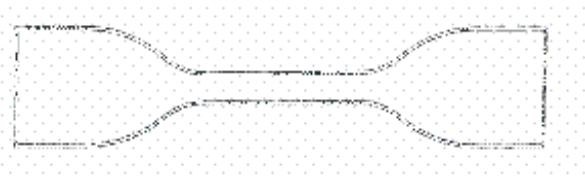


Figura N° 14. Forma de una probeta de tracción tipo halterio [Morton, 1977]

Para ello es importante conocer el mecanismo de *moldeo por inyección* (Figura N° 15), el cual consiste en inyectar un polímero fundido en un molde cerrado y frío, donde se solidifica para dar el producto. Finalmente la pieza moldeada es extraída al abrir el molde [Morton, 1977].

Por lo general el molde consta de varias cavidades conectadas por canales. Cada cavidad sirve como matriz para un solo artículo. Los gránulos de moldeo fluyen desde una tolva hasta el extremo posterior de un cilindro, donde comienza el calentamiento. El material es conducido por un efecto de cizalla por un tornillo sin fin, muy parecido a los utilizados en el proceso de extrusión, pero generalmente más corto y con menor complejidad, hasta una zona denominada tobera, en donde el material ya fundido es empujado por la cabeza del cilindro que, con un movimiento axial, actúa como elemento impulsor a través de diversos canales hasta la cavidad de un molde frío. Una vez que el artículo se ha enfriado y solidificado, el molde, constituido generalmente por dos partes, se abre y se retira el producto terminado.

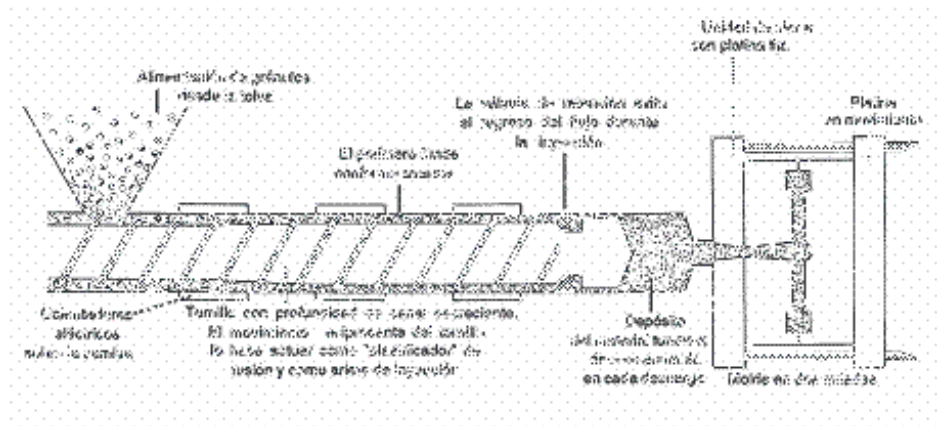


Figura N°15. Moldeo por inyección [Morton, 1977]

5.5. Reometría Capilar.

La reología es definida como la ciencia que estudia el flujo y la deformación de los materiales. En muchos casos, su análisis comprende la medida de la viscosidad en los fluidos, la cual depende principalmente de la temperatura y de la presión hidrostática. Sin embargo, la reología de los polímeros es más compleja, ya que los fluidos poliméricos muestran un comportamiento no ideal.

La reología es extremadamente importante en el área de los polímeros, ya que permite observar las propiedades elásticas, tensiles y viscosas del fluido. Sin embargo, todas estas propiedades van a depender del esfuerzo de corte, del peso molecular y de la estructura del material, de la concentración de varios aditivos y de la temperatura. [Nielsen, 1974]

Una gran variedad de instrumentos han sido utilizados para medir la viscosidad y las propiedades reológicas de los líquidos y los polímeros. El más común es el reómetro capilar (Figura N° 16), el cual está conformado por un reservorio caliente donde se deposita la mezcla, éste es ajustado en el fondo por medio

de un soporte que contiene el capilar. La mezcla es forzada por medio de un pistón a pasar a través del capilar a una temperatura constante [Brydson, 1977].

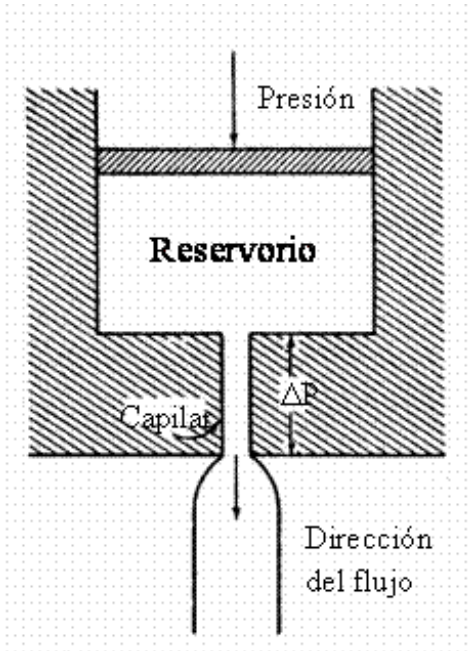


Figura N° 16. Representación esquemática de un reómetro capilar [Williams, (1979)]

La caracterización del material se realiza determinando la curva de fluidez del mismo, y para ello, en los reómetros capilares se miden las caídas de presión (ΔP) generadas a diferentes velocidades del pistón y se obtienen parámetros como la velocidad de deformación, la viscosidad aparente y la elasticidad en corte del material.

Las ecuaciones importantes empleadas para el análisis de los resultados obtenidos del reómetro capilar son [Nielsen, (1974)]:

$$\eta = \frac{\pi R^4 \Delta P}{8 L Q} \quad (1)$$

$$Q = \frac{V}{t} \quad (2)$$

$$\tau_w = \frac{R \Delta P}{2 L} \quad (3)$$

$$\dot{\gamma} = \frac{4 Q}{\pi R^3} \quad (4)$$

En estas ecuaciones η (Pa*s) es la viscosidad, R (mm) es el radio del capilar y L (mm) es su longitud, Q (mm³/s) es el flujo volumétrico a través del capilar a una presión ΔP (Pa) dentro del mismo, V (mm³) es el volumen total de fluido extruído en un tiempo t (s), τ_w (Pa) es el esfuerzo de corte y $\dot{\gamma}$ (1/s) es la velocidad de deformación.

La conducta reológica de las mezclas puede ser evaluada a partir de la relación específica entre el esfuerzo aplicado y la deformación resultante, lo cual define la curva reológica del material que es función única del mismo y puede ser expresada en términos empíricos o en términos de una ecuación reológica. Si la representación gráfica de $\text{Log}(\tau_w)$ vs $\text{Log}(\dot{\gamma})$, o curva reológica, es una línea recta se dice que el material obedece a la Ley de Potencia, la cual viene expresada por:

$$\tau_w = K \dot{\gamma}^n \quad (5)$$

Donde K es la constante de proporcionalidad o índice de consistencia y n es el índice de fluidez o exponente de la Ley de Potencia. El comportamiento reológico de las mezclas puede ser analizado por el cambio de la viscosidad en función de la velocidad de deformación (Figura N° 17): cuando $n = 1$ la conducta del fluido es Newtoniana, si $n < 1$ el comportamiento se define como pseudoplástico (la viscosidad es inversamente proporcional a la velocidad de deformación); si $n > 1$ la conducta del fluido es dilatante (la viscosidad es directamente proporcional a la velocidad de deformación) [Brydson, 1977].

Figura N° 17. Representación de una curva de viscosidad aparente vs velocidad de deformación [Brydson, 1977]

5.6. Índice de fluidez.

El índice de fluidez se puede definir como una medida gravimétrica del tipo de flujo que presenta una muestra extruída, es decir, cuando el material pasa a través de un capilar cuyo diámetro y longitud son conocidos. Como concepto teórico, el índice de fluidez se define como la cantidad de material (en gramos) que pasa a través de un capilar de diámetro y longitud conocida en un tiempo de diez minutos.

En la medición del índice de fluidez, se utiliza un equipo llamado plastómetro, el cual consiste en un cilindro hueco controlado por un termostato; en la parte inferior del cilindro se encuentra el capilar. El material es introducido en forma de gránulos, ejerciendo una presión con un pistón y una masa colocada sobre éste, la cual varía dependiendo del material [Brydson, (1977a)].

Las principales objeciones que se asocian a las mediciones del índice de fluidez son:

- Se llevan a cabo a velocidades de deformación muy por debajo de aquellas que usualmente se encuentran en el moldeo por inyección y la extrusión.
- La baja relación L/D del capilar, hace que los datos obtenidos estén sujetos a una corrección del error final.

CAPITULO II.

ANTECEDENTES.

En las últimas décadas, numerosos científicos han basado sus investigaciones en mezclas de elastómeros con materiales poliméricos, ya que con ello es posible obtener propiedades que superan a la de los polímeros termoplásticos solos. Al mismo tiempo, es posible conseguir que la procesabilidad de este tipo de mezcla se realice de una manera más fácil, permitiendo la reducción de los costos de producción.

Kuriakose et al. (1985) estudiaron el índice de fluidez de una mezcla de polipropileno con caucho natural, la cual se realizó mediante el proceso conocido como entrecruzamiento dinámico, en el que adicionan un agente de curado durante la operación de mezclado con el fin de mejorar las propiedades finales. De los resultados obtenidos observaron que para una mezcla PP/NR, la viscosidad aumentaba con el incremento en la proporción de caucho. Al mismo tiempo, explicaron que en el proceso de vulcanización dinámica, la fase elastomérica incrementa la viscosidad de la mezcla, cuya extensión depende del grado de entrecruzamiento de la fase de caucho.

Choudhary et al. (1991) estudiaron la morfología y el comportamiento mecánico de las mezclas de etileno-propileno-dieno (EPDM) con polipropileno. De los resultados obtenidos, encontraron que un 10% de

EPDM en el polipropileno producía un incremento en el tamaño de las esferulitas. También detectaron que el calor de fusión y el porcentaje de cristalinidad de las mezclas decrecían con el incremento del contenido de EPDM. Los valores de la viscosidad los obtuvieron por medio de un reómetro capilar, y demostraron que se producía un aumento con la adición de EPDM.

Por otra parte, *Abdullah et al. (1992)* investigaron la adición de caucho natural líquido (LNR) como agente compatibilizante en el mezclado del caucho natural con polipropileno a varias composiciones. Explicaron que la compatibilidad de las fases de caucho natural y polipropileno es un factor importante para determinar la naturaleza de las propiedades físicas de la mezcla; es decir, una buena interacción entre las fases puede dar como resultado una distribución homogénea de la fase de polipropileno en la fase del caucho natural, obteniendo con ello excelentes propiedades físicas. De los resultados que obtuvieron en el estudio, encontraron que la habilidad del caucho natural líquido para incrementar la distribución de las fases, está probablemente influenciada por la naturaleza física de la mezcla. Sin embargo, un alto contenido de polipropileno les dio como resultado una mezcla más rígida, mientras que un incremento en el contenido de caucho produce una mayor elasticidad.

Cai e Isayev (1993) realizaron un estudio reológico y morfológico del caucho nitrilo vulcanizado dinámicamente con copoliéster (CPET). Para ello emplearon una extrusora de doble tornillo, la cual permitió vulcanizar el caucho mientras era mezclado con el otro componente (CPET). Por medio del análisis morfológico pudieron observar que la mezcla presentaba dos fases, ocurriendo un incremento en el tamaño de la fase cauchosa con el aumento del contenido de caucho en las mezclas. De igual forma la viscosidad obtenida fue mayor para aquellas mezclas que presentaron un alto contenido de caucho nitrilo.

Norzalia et al. (1994) analizaron las propiedades de la mezcla polipropileno con caucho natural, obteniendo dos tipos de mezclas, una con caucho natural epoxidado (ENR) y la otra caucho natural con viscosidad constante (SMR-CV). Demostraron que el caucho junto con el polipropileno forman un sistema de dos fases: una semicristalina de la matriz de polipropileno y una fase cauchosa dispersa. Las mezclas obtenidas fueron analizadas mediante calorimetría diferencial de barrido en un rango de temperatura entre 30 C y 200 C. De los datos que obtuvieron se puede observar que el ENR y el SMR-CV presentaban un prominente pico de cristalización endotérmico. Además, con la incorporación del polipropileno en la fase cauchosa, observaron que los picos de fusión y de cristalización de la mezcla de polímero no difieren significativamente de los correspondientes al polipropileno puro. Al mismo tiempo, en los estudios de las

propiedades físicas y mecánicas de los dos tipos de mezclas, concluyeron que al aumentar el contenido de caucho el módulo de tensión decrece, mientras que la elongación y el torque aumentan.

Un estudio de la extrusión reactiva en la mezcla polipropileno- caucho natural fue realizado por *Keun et al.* (1995). En este trabajo, el polipropileno fue modificado con un 15% de caucho, con lo que obtuvieron una efectiva resistencia al impacto cuando una pequeña partícula de caucho fue homogéneamente distribuida en la matriz del polipropileno. Sin embargo, debido a la diferencia entre las estructuras químicas de estos compuestos y la unión interfacial en su mezcla física, emplearon aditivos químicos tales como el peróxido y un coagente (TMPTA). De los estudios que realizaron se encuentra el análisis morfológico, en el cual el caucho disperso en la matriz del polipropileno produce una reducción del tamaño de las partículas de caucho y origina el efecto de compatibilización de los interpolímeros, los cuales son formados inmediatamente durante el proceso de extrusión, provocando que la viscosidad en la matriz del polipropileno se incremente debido al entrecruzamiento. Al mismo tiempo, llevaron a cabo un análisis de calorimetría diferencial de barrido, dentro del cual la temperatura de fusión del polipropileno prácticamente no cambia con el contenido de peróxido; todo lo contrario ocurre con la temperatura de cristalización, la cual aumenta significativamente con la presencia de peróxido.

Para el mismo año, los científicos *Snoopy et al.* (1995) realizaron un estudio morfológico y mecánico en mezclas de polipropileno y caucho nitrilo, tomando en cuenta el efecto de la composición de las mezclas. Con respecto al análisis morfológico encontraron que las mezclas presentaban un sistema de dos fases en la que la fase cauchosa estaba dispersa en la matriz continua de polipropileno, este caso lo observaron en aquellas mezclas con un contenido en caucho menor al 50%, ya que en la mezcla con un 70% de caucho nitrilo obtuvieron un sistema continuo. Por otra parte, la obtención de excelentes propiedades mecánicas de las mezclas dependía de la cantidad de caucho presente, ya que el módulo de Young, la fuerza tensil y la dureza disminuyen con el incremento del contenido en caucho.

Madhumita et al. (1997) estudiaron la vulcanización dinámica de las mezclas de polipropileno con estireno butadieno estireno (SBS) en un rango de composición entre 10 y 40% de SBS. El polipropileno isotáctico presentaba excelentes propiedades a excepción de la fuerza de impacto, la cual era mejorada por medio de la incorporación de un elastómero. A través del análisis morfológico, pudieron detectar que a bajas concentraciones la mezcla presenta dos fases, con partículas esféricas de SBS dispersas en la matriz continua de polipropileno. Cuando realizaron la vulcanización dinámica de las mezclas PP/SBS, observaron un aumento en el porcentaje de elongación, en la fuerza tensil y de impacto con respecto a las mezclas no vulcanizadas. En relación a las propiedades reológicas, analizaron el efecto de la composición y de la velocidad de deformación en la viscosidad y elasticidad de la mezcla, detectaron que al combinar PP con SBS obtuvieron un incremento en la viscosidad y una disminución en la dispersión de lo extruído. Al

mismo tiempo, el mecanismo de vulcanización dinámica en las mezclas les permitió incrementar la viscosidad y a la vez, disminuir la elasticidad.

Los investigadores *Oommen et al. (1997)* estudiaron el comportamiento reológico del caucho natural (NR) con el polimetilmetacrilato (PMMA), tomando en cuenta que las condiciones de procesamiento y la concentración son función de la velocidad de deformación y de la temperatura. Por otra parte, los autores indicaron que este tipo de mezcla es inmisible e incompatible, presentando una pobre adhesión interfacial y propiedades mecánicas. Para mejorar estas características proceden a la adición de un tercer componente llamado agente compatibilizante, el cual permite aumentar la interacción entre las fases. Dentro de los resultados, encontraron que la viscosidad en la mezcla decrece con el aumento de la velocidad de deformación, denotando un comportamiento pseudoplástico en el sistema. Al mismo tiempo, observaron que la viscosidad del sistema NR/PMMA varía con la composición de caucho y la mezcla con 60% de NR y 40% de PMMA es la que presentaba la mayor viscosidad. Además de lo indicado, analizaron que la presencia de un agente compatibilizante y de la vulcanización dinámica produce un incremento en la viscosidad de la mezcla. Por otra parte, los bajos valores del índice de fluidez les permitieron corroborar el comportamiento pseudoplástico. Con respecto al estudio morfológico encontraron que la adición de un agente compatibilizante les permitió reducir el tamaño de partícula y con ello aumentar la adhesión interfacial.

Para el mismo año, los investigadores *Abeysekera et al. (1998)* estudiaron la adición de pequeñas cantidades de estireno-butadieno-estireno (SBS) a una mezcla de caucho natural-polipropileno, vulcanizada dinámicamente en un equipo de procesamiento de termoplásticos, con el objetivo de analizar la factibilidad del mejoramiento de las propiedades mecánicas. Emplearon como agente vulcanizante azufre para dar lugar al curado del caucho natural mezclado a diferentes composiciones con polipropileno. De acuerdo con los datos que obtuvieron del análisis de las mezclas, pudieron apreciar que un alto contenido de caucho natural da como resultado una alta resistencia al impacto y una baja fuerza de tensión. Sin embargo, la adición de 1% de azufre aumenta ambas propiedades de la mezcla. Por otra parte, reflejaron que la incorporación de una pequeña cantidad de SBS a un alto contenido de caucho natural, no produce efectos considerables en la fuerza de tensión. Sin embargo, esta fuerza disminuye al añadir el SBS a una mezcla con bajo contenido de caucho natural, pero aumenta la resistencia al impacto.

Los científicos *T. Luo e Isayev (1998)* incorporaron al polipropileno compuestos de caucho de desecho (GRT) y GRT devulcanizado ultrasónicamente (DGRT). Además, el DGRT fue nuevamente devulcanizado (RGRT) y añadido al polipropileno. La vulcanización dinámica fue llevada a cabo en un mezclador interno y en una extrusora doble tornillo. Además usaron azufre y resinas fenólicas como sistemas de curado y

varios compatibilizantes. Las mezclas que obtuvieron mostraron una excelente procesabilidad y mayor resistencia al impacto que el PP puro. De los resultados obtenidos, pudieron apreciar que el GRT producía un aumento en la resistencia al impacto y concluyeron que la presencia de partículas de caucho aumentaba la absorción de energía durante la fractura del material. La disminución del módulo de Young y de la fuerza tensil fue el resultado de la naturaleza cauchosa del GRT o DGRT. De los compatibilizantes y sistemas de curado que utilizaron, la resina fenólica y el anhídrido maleico fueron los que aumentaron significativamente el módulo de Young y la resistencia tensil de las mezclas PP/RGRT. La adición de polipropileno incrementó la fuerza de impacto de la mezcla PP/RGRT con una composición de 40/60 curada por medio de azufre y resinas fenólicas.

Los investigadores *Mishra et al. (1999)* realizaron un estudio reológico de la vulcanización dinámica de la mezcla de caucho butílico y polipropileno a diferentes composiciones. A lo largo de la experiencia apreciaron que la disminución en el contenido de caucho butílico producía un incremento en el esfuerzo de corte. Al mismo tiempo, pudieron determinar que la mejor mezcla era la de 32% de caucho butílico y 68% de polipropileno ya que mostraba una buena correlación entre las propiedades.

Asaletha et al (1999) estudiaron las propiedades mecánicas y morfológicas de la mezcla de caucho natural con poliestireno. Observaron que el torque de mezclado aumenta con el contenido en caucho, lo cual se debe a la alta viscosidad de la fase cauchosa; sin embargo, este es aún mayor cuando procedieron a vulcanizar dinámicamente la mezcla. En relación a la morfología, encontraron que a bajas concentraciones existe un sistema de dos fases en el que la fase de caucho se encuentra dispersa en la matriz continua de poliestireno. Por otra parte, las propiedades de tensión decrecen con el aumento del contenido en caucho, en cambio la fuerza de impacto aumenta.

Snoopy et al. (1999) analizaron el comportamiento reológico de la mezcla de polipropileno con caucho butadieno-acrilonitrilo, haciendo énfasis en la composición de la mezcla, en la compatibilización y en la vulcanización dinámica. Los resultados arrojados en su estudio, permitieron observar que la mezcla presenta un comportamiento pseudoplástico. Al mismo tiempo, se produjo un incremento en la viscosidad de las mezclas al aumentar el contenido en caucho, especialmente a bajas concentraciones de polipropileno y en presencia de un agente compatibilizante.

Gallego et al. (2000) analizaron el comportamiento morfológico y térmico de las mezclas de polipropileno con estireno-butadieno-estireno (SBS). Estudiaron las mezclas dentro de un rango de composición de polipropileno desde 0-100% y lo combinaron con el otro componente (SBS) en una extrusora de doble tornillo. En el análisis morfológico pudieron observar la presencia de dos fases formadas por los

componentes de SBS y polipropileno; sin embargo, en las mezclas con un porcentaje de polipropileno menor a 25%, el SBS formaba una fase continua.

López et al. (2000) realizaron un estudio de la vulcanización dinámica en una mezcla de polipropileno y etileno-propileno-dieno (EPDM) empleando como agente de entrecruzamiento 1,3-bisulfonilácidobenceno. De los resultados que obtuvieron llegaron a la conclusión que el grupo ácido puede actuar como agente de vulcanización de la fase elastomérica y, además, como agente de acoplamiento de ambas fases, dando un considerable incremento de las propiedades finales del sistema.

Los científicos *López-Manchado y Arroyo (2001)* estudiaron las propiedades físicas y mecánicas de un compuesto ternario basado en la mezcla de polipropileno isotáctico (iPP) y un copolímero etileno-octano reforzado con fibra de polietileno tereftalato (PET). Los resultados que obtuvieron demostraron que la fibra PET actúa como un agente reforzante de la mezcla PP/etileno-octano, este efecto fue más evidente para un alto porcentaje de copolímero en la mezcla. Sin embargo, si el contenido de PP incrementaba, la mezcla se hacía más rígida y estable, obteniendo un aumento en el módulo, en la fuerza de tensión y de flexión. Al mismo tiempo, analizaron la morfología de los compuestos por el método de microscopía electrónica de barrido (SEM), encontrando una buena adhesión interfacial entre las fibras y la matriz, especialmente cuando el copolímero formaba la fase continua.

Todos estos antecedentes permitieron verificar el análisis de las mezclas que se obtuvieron en el presente trabajo de investigación, ya que algunos de estos estudios sirvieron de base para la elaboración del mismo.

Por otra parte, debido a la complejidad que presenta el caucho natural puro para procesarlo en equipos que manejan termoplásticos, se decidió realizar una combinación de los dos tipos de vulcanización que estudiaron estos investigadores, de manera de vulcanizar estáticamente un porcentaje del tiempo de curado total del caucho natural y luego completarlo a través de la vulcanización dinámica.

CAPÍTULO III.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL.

A continuación se presentan los materiales utilizados y el procedimiento empleado para lograr los objetivos planteados.

1. Materiales.

Para la elaboración de este estudio se requirió del uso de los siguientes materiales.

Polímeros.

Los nombres comerciales de los polímeros son:

- Polipropileno (PP): J-600 suministrado por Polipropilenos de Venezuela, Propilven C.A. En la tabla N°2 se presentan sus principales especificaciones.

Tabla N°2. Especificaciones técnicas del polipropileno J-600 [Hoja de especificaciones técnicas del polipropileno J-600, de Polipropilenos de Venezuela Propilven S.A.]

Propiedades	Prueba	Valor Nominal
Densidad, ρ (g/cm ³)	ASTM D792	0,9098
Índice de flujo, MFI (g/10min)	ASTM D1238	7,00
Resistencia tensil a la fluencia, (MPa)	ASTM D638	37,30
Resistencia tensil a la ruptura, (MPa)	ASTM D638	24,48
Elongación a la ruptura, (%)	ASTM D638	500,00
Resistencia al impacto IZOD (J/m)	ASTM D256	28,91

- Caucho Natural (NR): SGR-10 suministrado por Lab Chem C.A y cuyas especificaciones son mostradas en la tabla N°3.

Tabla N°3. Especificaciones técnicas del caucho natural [Hoja de especificaciones del caucho natural SGR-10, de Lab Chem]

Propiedades	Especificaciones ISO	Valor Nominal
Impurezas, (%)	0,10	0,027
Contenido de cenizas, (%)	0,75	0,44
Materias volátiles (%)	1,00	0,24
Nitrógeno, (%)	0,60	0,20
Plasticidad inicial, (min.)	30	37
Índice de retención de plasticidad, (min.)	50	75

Aditivos necesarios para la vulcanización.

- Azufre convencional, suministrado por CAVEGO.
- Óxido de zinc (ZnO).
- Ácido esteárico (C₁₇H₃₅COOH).
- 2,2-ditiobisbenzotiazol (MBTS).

Formulación del caucho.

En la tabla N°4 se presenta la formulación del caucho natural empleada:

Tabla N°4. Formulación del caucho natural [Morton-Jones, (1993)]

Compuesto	Función	Cantidad, ppc
Caucho natural	Elastómero	100
Azufre	Ag. Vulcanizante	2,5
Oxido de zinc	Activador	5,0
MBTS	Acelerante	1,0
Acido esteárico	Activador	1,0

2. Procedimiento Experimental.

Para la elaboración de las mezclas de este estudio, se realizó inicialmente un premezclado mediante la combinación de caucho natural con polipropileno a una composición de 60/40, en un mezclador interno llamado Rheomix. La finalidad de este proceso fue permitir la incorporación del caucho natural en la extrusora de doble tornillo; ya que por su alta pegajosidad, característica de este material, no era posible realizar una alimentación adecuada al momento de extruir, además de que no se lograba una mezcla físicamente homogénea entre el caucho natural y el polipropileno. La premezcla resultante fue combinada con el polipropileno hasta lograr la composición deseada, obteniendo los dos tipos de mezclas que se presentan en la tabla N°5. Cabe destacar que las mezclas patrón no contienen ningún tipo de aditivo necesario para que ocurra la vulcanización. En las mezclas vulcanizadas dinámicamente, se combinó físicamente la premezcla con los aditivos (agente vulcanizante, activadores, acelerante y antioxidante) antes de incorporarlo en la extrusora.

Tabla N°5. Mezclas PP/NR patrón y vulcanizadas dinámicamente.

Tipo de mezcla	Nomenclatura	Contenido en PP, (%)	Contenido en NR, (%)
Mezclas patrón	90%PP/10%NR NV	90	10
	80%PP/20%NR NV	80	20
	70%PP/30%NR NV	70	30
Mezclas vulcanizadas dinámicamente	90%PP/10%NR VD	90	10
	80%PP/20%NR VD	80	20
	70%PP/30%NR VD	70	30

Las mezclas PP/NR vulcanizadas estáticamente fueron elaboradas a una composición de 70/30, debido a que las mezclas a una composición menor, no pudieron ser procesadas en la extrusora, ya que no se obtenía una corriente continua de material fundido. Los tiempos empleados para vulcanizar estáticamente el caucho, corresponden al 30,50 y 70% del torque en que ocurre una vulcanización de 90% del torque máximo (figura N°18), completando su curado en una extrusora mientras se mezcla simultáneamente con el polipropileno. En la tabla N°6 se especifican las diferentes mezclas vulcanizadas estáticamente.

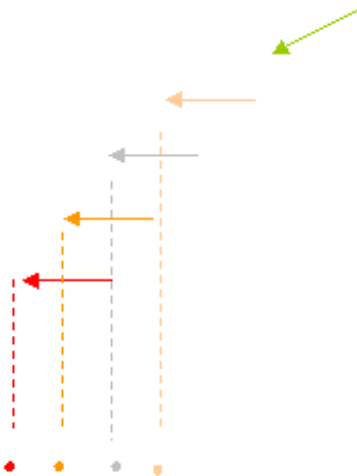
**Figura N°18.** Representación de los tiempos de curado estáticamente.

Tabla N°6. Mezclas PP/NR vulcanizadas estáticamente y completando el tiempo de curado por medio de la vulcanización dinámica.

Tipo de mezcla	Contenido en PP, (%)	Contenido en NR, (%)	Nomenclatura	Observaciones
Mezcla vulcanizada estáticamente	70	30	90% VE	Se vulcanizó el NR con un tiempo medido al 90% del torque máximo y luego se llevó a la extrusora para obtener la mezcla PP/NR.
Mezcla vulcanizada estática y dinámicamente	70	30	30% VE	Se vulcanizó el NR con un tiempo de 30% del torque máximo y luego se llevó a la extrusora para obtener la mezcla PP/NR.
			50% VE	Se vulcanizó el NR con un tiempo de 50% del torque máximo y luego se llevó a la extrusora para obtener la mezcla PP/NR.
			70% VE	Se vulcanizó el NR con un tiempo de 70% del torque máximo y luego se llevó a la extrusora para obtener la mezcla PP/NR.

2.1. Preparación de las mezclas patrón.

- Se mezcló el caucho natural con el polipropileno a una composición másica de 60/40, empleando una temperatura de 180 C y un tiempo de mezclado de 11 min. El equipo utilizado fue un mezclador interno tipo Rheomix (Figura N°19) con capacidad de 50 g perteneciente al Laboratorio de Polímeros del Departamento de Química del Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC).



Figura N°19. Representación de un mezclador interno Rheomix.

- Se procedió a moler la mezcla en un molino (Figura N°20) perteneciente al laboratorio de polímeros del

IVIC. La finalidad de este proceso radicó en obtener el menor tamaño de partícula posible.



Figura N°20. Representación de un molino.

3. A la mezcla molida, se le agregó polipropileno hasta lograr, de acuerdo al tipo de mezcla, una relación de 10, 20 ó 30% de caucho natural.

4. Se fundió la mezcla en una extrusora de doble tornillo, la cual consta de ocho zonas de calentamiento (Figuras N°21 y 22), ubicada en el laboratorio E de la Universidad Simón Bolívar (USB). La extrusora operó con una temperatura de 200 C y a una velocidad de 200 rpm.



Figura N°21. Panel de control de la extrusora.



Figura N°22. Representación de una extrusora.

5. El producto de la extrusora se sometió a enfriamiento en un baño de agua a temperatura ambiente, para luego llevarlo a una granuladora, modelo Pell-4, ubicada en el laboratorio E de la USB. La función de este equipo es cortar los filamentos obtenidos del proceso de extrusión en pequeños gránulos. Además, el equipo consta de un rodillo de goma en el que se introduce el polímero para ser conducido a otro rodillo que posee varias cuchillas a su alrededor, y por medio de una salida se obtiene la mezcla ya cortada en gránulos, para su fácil almacenamiento y posterior moldeo. Una representación del equipo puede ser apreciada en la figura N°23.



Figura N°23. Representación de una peletizadora.

2.2. Preparación de las mezclas PP/NR vulcanizadas dinámicamente.

1. Se repitieron los pasos 1 y 2, descritos en la parte 2.1.
2. Se repitió el paso 3 de la parte 2.1, pero adicionalmente se realizó una mezcla física con los aditivos necesarios para que ocurriera la vulcanización (ver tabla N°4).
3. Se repitieron los pasos 4 y 5 de la parte 2.1, descritos anteriormente.

2.3. Preparación de las mezclas PP/NR vulcanizadas estáticamente.

1. Se mezcló el caucho natural con el óxido de zinc y el ácido esteárico, en un mezclador tipo Banbury (Figura N°24), ubicado en el laboratorio E de la USB. Se utilizó una temperatura de 80 C y una velocidad de 80 rpm. El procedimiento consistió en iniciar el cronómetro en el momento de introducir el caucho natural; de manera, que al cabo de cinco minutos, la temperatura y el amperaje debían estar estables, es decir, a 80 C y 10 amp. Seguidamente se añadió el óxido de zinc y al cabo de un minuto se agregó el ácido esteárico y se debió esperar un minuto adicional. Una vez transcurrido este último tiempo, se disminuyó la velocidad a 50 rpm, se abrió la línea de enfriamiento y al cabo de un minuto se extrajo el caucho natural de la cámara del equipo.



Figura N°24. Representación de un mezclador Banbury

2. El material obtenido del banbury, se procedió a pasarlo por un molino de dos rodillos (Figura N°25), junto con el azufre y el MBTS, con el fin de obtener bandas de caucho natural formulado. Este molino está ubicado en el laboratorio E de la USB.



Figura N°25. Representación de un molino de dos rodillos.

3. Se analizó una parte de las bandas obtenidas en un vulcámetro de disco oscilante (Figura N°26), con el fin de obtener la curva reométrica que permite determinar el tiempo necesario para llevar a cabo la vulcanización, siguiendo el procedimiento descrito por la norma ASTM 2084.



Figura N°26. Representación de un vulcámetro.

4. Una vez obtenido el tiempo de curado, se procedió a vulcanizar el caucho a un tiempo de 90% del torque máximo (126s), a una temperatura de 200 C. Para ello se empleó una prensa de compresión manual (Figura N°27).



Figura N°27. Representación de una prensa manual.

5. Se molió el caucho y se mezcló físicamente con el polipropileno a una concentración en peso de 30%, a presión y temperatura ambiente.

6. Se repitieron los pasos 4 y 5, descritos en la parte 2.1.

2.4. Preparación de las mezclas PP/NR vulcanizadas estática y dinámicamente.

1. Se repitieron los pasos 1 y 2, descritos en la parte 2.3.
2. Se vulcanizó el caucho natural en la prensa manual, empleando los tiempos de curado de 30 (98s), 50 (106s) y 70% (113s) del torque máximo, previamente calculado a partir de la curva de curado (pasos 3 y 4 de la parte 2.3).
3. Se molió el caucho y se mezcló físicamente con el polipropileno; empleando para ello una composición de 30% de caucho natural.
4. Se repitieron los pasos 4 y 5, descritos en la parte 2.1.

2.5. Preparación de las probetas y análisis de las propiedades de las mezclas.

1. Se inyectaron placas de 11,0x8,5x0,3 cm de cada muestra preparada bajo las condiciones reportadas en la tabla N°7, para la posterior obtención de las probetas de los ensayos de tracción mediante el troquelado. Para ello se empleó la máquina de moldeo por inyección ubicada en la USB (Figura N°28).

Tabla N°7. Condiciones de operación en el proceso de inyección.

Variable		Valor
Temperatura, (C)	Frontal	185
	Centro	190
	Atrás	175
	Molde	125
Tiempo, (s)	Pistón adelante	8
	Alta inyección	1,6
	Molde abierto	2.5
	Molde cerrado	40
Presión de inyección, (psi)	Primera etapa	1000
	Segunda etapa	1000



Figura N°28. Representación de una máquina de moldeo por inyección.

2. Se llevaron a cabo los ensayos de tensión en las mezclas, empleando para ello un equipo de ensayos universales (Figura N°29), ubicado en INTEVEP. Este equipo operó a una temperatura ambiente de 22 C, una velocidad de cabezal de 50mm/min, una distancia entre mordazas de 55mm y una celda de 50 KN.



Figura N°29. Representación de una máquina de ensayos universales.

3. Se realizaron estudios de reometría, utilizando para ello un reómetro capilar (Figura N°30), modelo Reograph 2000, con un capilar con una relación L/D 30/1, ubicado en la USB. La condición de temperatura empleada para el análisis fue de 200 C.



Figura N°30. Representación de un reómetro capilar.



4. Se realizaron estudios de índice de fluidez, en

un plastómetro (Figura N°31), modelo 3/80, empleando una temperatura de 200 C y diferentes pesos (2,16; 3,36; 5; 6,2 y 10). El equipo se encuentra ubicado en el laboratorio de polímeros de la USB.

Figura N°31. Representación de un plastómetro de extrusión.



5. Se realizaron estudios de calorimetría diferencial de barrido (DSC), empleando para ello un calorímetro diferencial de barrido (Figura N°32), modelo DSC821, ubicado en la Universidad Central de Venezuela (UCV). Cada muestra pesó alrededor de 5,0 mg, luego fueron calentadas a 200 C y mantenidas a esta temperatura por un tiempo de 10min, seguidamente se procedió a enfriarla hasta 25 C con el fin de obtener el termograma de cristalización y luego se calentaron nuevamente hasta 200 C para obtener el termograma de fusión. La velocidad de calentamiento y de enfriamiento empleada fue de 10 C/min.

Figura N°32. Representación de un equipo de calorimetría diferencial de barrido.



6. Se llevó a cabo un análisis termogravimétrico (TGA) en un equipo TGA Mettler Toledo (Figura N°33), ubicado en la UCV. Cada muestra pesó alrededor de 5,0 mg y fueron sometidas a un programa de temperatura con una velocidad de calentamiento de 5 C/min. Los datos obtenidos fueron reportados a través de los termogramas.

Figura N°33. Representación de un equipo de análisis termogravimétrico

7. Se determinó el grado de entrecruzamiento por medio de un equipo de extracción Soxhlet. Cada muestra pesó alrededor de 1g y para su extracción se empleó decalina como solvente, y una temperatura de 65 C por un tiempo de 48 horas. Este equipo se encuentra ubicado en el IVIC. Para llevar a cabo el ensayo primero se pesó la muestra y el dedal vacío, seguidamente se procedió a colocar la muestra en el dedal y esta fue pesada, por último se añadió Irganox 1010 y, nuevamente, se tomó nota del peso. Al finalizar el ensayo se peso la muestra contenida en el dedal.

CAPÍTULO IV.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.

1. Optimización del mezclado de PP/NR.

Para realizar la mezcla de polipropileno/caucho natural se deben obtener pequeñas partículas de elastómero, de forma tal de mejorar la unión interfacial de los polímeros presentes.

Para optimizar el mezclado del polipropileno con el caucho natural (preparado sin aditivos), se investigó en estudios realizados por científicos, la forma en que emplearon el caucho natural para obtener la mezcla. El investigador *Abeysekera (1998)* especificó que el caucho natural empleado para su investigación se encontraba granulado. Tomando en cuenta esta idea, se procedió a masticarlo y luego a pasarlo por nitrógeno líquido para introducirlo a un molino; sin embargo, no se pudieron separar las partículas cauchosas por la alta pegajosidad que existe entre ellas. Debido a este problema, se decidió premezclar el caucho natural con los activadores (ácido esteárico y óxido de zinc), con el fin de disminuir la adhesión de las partículas. Se procedió a pasar esta mezcla por nitrógeno líquido y seguidamente a molerla, pero tampoco se pudo obtener los resultados deseados.

Posteriormente, se empleó otro método en el cual el caucho natural fue molido simultáneamente con el polipropileno, con el fin de que el polímero termoplástico cubriera la partícula del elastómero y lograr la separación deseada. Este procedimiento tampoco arrojó los resultados esperados, ya que el polipropileno no se adhería al caucho.

Finalmente, fue premezclado el caucho natural con el polipropileno, a través de un mezclador interno a una composición 60/40, de esta forma se obtuvo un concentrado, el cual pudo ser posteriormente molido para obtener un menor tamaño de partícula.

2. Propiedades reológicas.

La reología es la ciencia que estudia los fluidos y la deformación de los materiales. Por medio de su análisis se pueden determinar las propiedades elásticas, tensiles y viscosas, las cuales dependen de diversos factores, tales como: el esfuerzo de corte, el peso molecular del material y la temperatura a la que se está trabajando, entre otros.

2.1. Índice de fluidez.

A través del análisis del índice de fluidez se puede conocer la viscosidad y el comportamiento de los fluidos, a pesar de que las velocidades de deformación que se emplean se encuentran muy por debajo de las que se utilizan en los procesos de extrusión e inyección.

Cabe destacar que para el estudio del índice de fluidez a diferentes pesos (Apéndice A), se pudo comprobar que para todos los casos las mezclas presentaban la misma tendencia, por lo que se decidió tomar un peso de 3,36 Kg, ya que se apreciaba con mayor facilidad el comportamiento de las mezclas.

Por otra parte, los resultados obtenidos en esta sección pueden ser corroborados al estudiar en detalle los resultados obtenidos por reometría capilar.

2.1.1. Influencia del contenido en caucho de las mezclas PP/NR.

En la figura N°34 se presentan los valores del índice de fluidez (MFI) del polipropileno puro y de tres

mezclas preparadas sin aditivos a composiciones de 10, 20 y 30% de caucho natural.



Figura N°34. Influencia del contenido en caucho en el MFI de las mezclas PP/NR no vulcanizadas.

Los resultados indican que al añadir caucho natural al polipropileno, se experimenta una notable disminución del índice de fluidez, denotando un aumento en la viscosidad de las mezclas. Sin embargo, se puede apreciar que entre ellas no existen grandes variaciones de este parámetro, aunque disminuye ligeramente a medida que se incrementa el contenido en caucho. Este hecho se debe a que el caucho contenido en la mezcla, se encuentra como una carga rígida, lo que provoca que la variación del índice de fluidez entre las mezclas sea poco apreciable.

2.1.2. Influencia de la combinación de la vulcanización estática con la vulcanización dinámica en el índice de fluidez de la mezcla PP/NR, a una composición 70/30.

Al comparar la mezcla no vulcanizada con las vulcanizadas estáticamente a una composición de 30% de caucho natural (Figura N°35), y estas últimas vulcanizadas a distintos tiempos de curado (menores al 90% del torque máximo). Se observa que las mezclas vulcanizadas estáticamente presentan un menor índice de fluidez; sin embargo, éste parámetro aumenta a medida que se incrementa el tiempo de curado en la prensa.

Este hecho se debe a que las mezclas vulcanizadas presentan una red tridimensional de enlaces entrecruzados que hace que el material presente poca fluidez.

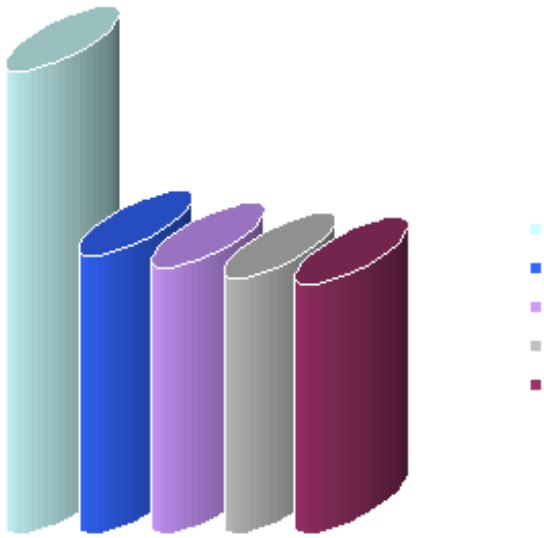


Figura N°35. Influencia de la vulcanización estática en el MFI de la mezcla PP/NR de composición 70/30.

Con relación a la mezcla vulcanizada estáticamente a un tiempo de curado de 30% del torque máximo, es la que presenta mayor viscosidad con respecto a las curadas a 50, 70 y 90%, debido a que la mayor parte del entrecruzamiento fue realizado dinámicamente; sin embargo, esta afirmación puede ser comprobada en el análisis del comportamiento reológico realizado con el reómetro capilar.

2.1.3. Influencia del contenido en caucho y de la vulcanización dinámica en el índice de fluidez de las mezclas PP/NR.

En la figura N°36, se puede apreciar que a través de la vulcanización dinámica, las mezclas presentan un menor índice de fluidez, lo cual trae como consecuencia una mayor viscosidad, si se comparan con su equivalente no vulcanizado.

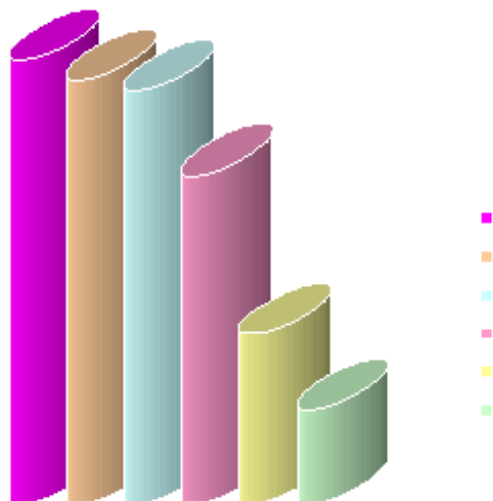


Figura N°36. Influencia del contenido en caucho y de la vulcanización dinámica en el MFI de las mezclas PP/NR.

Cabe destacar, que no sólo la vulcanización influye en la viscosidad de la mezcla, sino que el contenido en caucho es otro factor que actúa en las propiedades finales de una mezcla determinada, tal como se mencionó anteriormente. Por esta razón, las mezclas no vulcanizadas y las vulcanizadas dinámicamente presentan la misma tendencia; sin embargo, la influencia del contenido en caucho es más acentuada en las vulcanizadas, donde se aprecia una disminución en el valor de MFI de 6,7 hasta 1,9 a medida que se incrementa el porcentaje de caucho.

Estos resultados coinciden con los estudios realizados por diferentes científicos, en los que lograron obtener una mezcla con mayor viscosidad, por medio de la adición de un agente de curado en el proceso de vulcanización dinámica [Keun (1995), Kuriakose (1985), Snoopy (1999), Oommen (1997), Luo (1998)].

2.1.4. Influencia del tipo de vulcanización en el índice de fluidez de la mezcla PP/NR a una composición de 70/30.

En la figura N°37, se puede apreciar que existe diferencia entre los valores del índice de fluidez de las mezclas vulcanizadas estática y dinámicamente a una composición de 30% de caucho natural.

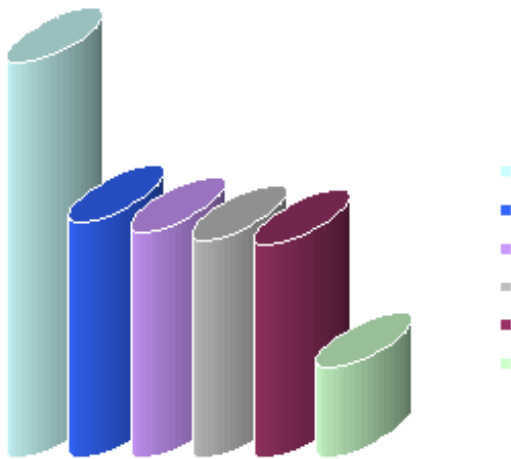


Figura N°37. Influencia del tipo de vulcanización en el MFI de la mezcla PP/NR a una composición de 70/30.

A través del gráfico de barras, se puede notar que el mecanismo de vulcanización dinámica permite obtener mezclas con un bajo índice de fluidez, las cuales se caracterizan por poseer una alta viscosidad. La razón por la que este proceso es más eficiente, es que el caucho se va vulcanizando simultáneamente con la formación de la mezcla, por medio de la acción rotativa de los tornillos de la extrusora y de la aplicación de alta temperatura y presión. Al ser el proceso más eficaz, se forma más rápido o de manera más uniforme la red tridimensional del elastómero y por ende aumenta la viscosidad, reflejándose esto en un menor valor de MFI [Kuriakose, 1985].

2.2. Reometría Capilar.

Por medio de la reometría capilar es posible realizar un estudio reológico más amplio de la viscosidad de las mezclas de materiales elastoméricos con polímeros termoplásticos, ya que el reómetro capilar registra los cambios de presión que sufren las mezclas PP/NR cuando varía la velocidad del pistón (Apéndice B). La importancia de éste tipo de análisis, es que estudia la variación de la viscosidad en un rango de velocidades de deformación y no en un sólo punto como en el caso del MFI.

2.2.1. Influencia del contenido en caucho y de la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) en la viscosidad de las mezclas PP/NR.

En la figura N°38 se muestra el comportamiento de la viscosidad frente a la velocidad de deformación del polipropileno y de las mezclas no vulcanizadas, preparadas a diferentes composiciones de caucho.

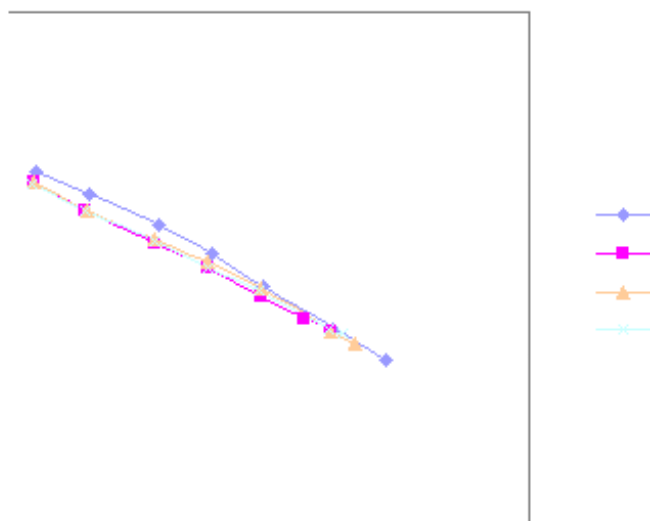


Figura N°38. Influencia del contenido en caucho y de la velocidad de deformación en la viscosidad de las mezclas PP/NR.

Los resultados indican que existe poca variación entre el polipropileno puro y las mezclas preparadas sin aditivos, debido a que estos últimos no contienen un grado de entrecruzamiento entre las partículas de caucho natural con el polipropileno que haga que la mezcla presente una alta viscosidad. Un análisis similar fue realizado por *Kuriakose*, donde además de lo anteriormente expuesto, observó que cuando comparaba las mezclas sin aditivos con el polipropileno puro, este último presentaba una mayor viscosidad [Kuriakose, 1985].

Sin embargo, es importante destacar que todas las mezclas junto con el polipropileno poseen un comportamiento pseudoplástico, ya que la viscosidad disminuye con el aumento en la velocidad de deformación. Este hecho es comprobado a través de los estudios realizados por *Oomen*, quien por medio del análisis reológico de las mezclas caucho natural-polimetilmetacrilato, concluyó que la reducción de la viscosidad con una alta velocidad de deformación, era provocado por la presencia de un menor tamaño de partícula dentro de las mezclas, ya que en el mecanismo de extrusión las partículas dispersas son alargadas

a la entrada del capilar a través de la acción de una fuerza de corte, de lo que resulta la deformación y ruptura de éstas [Oomen, 1997].

Otro investigador que consiguió la misma característica pseudoplástica en sus mezclas fue *Snoopy*, el cual por medio del mezclado de polipropileno con caucho butadieno-acrilonitrilo a diferentes composiciones, obtuvo un aumento en la viscosidad de las mezclas con el contenido en caucho y, al mismo tiempo, observó que esta viscosidad era mayor a bajas velocidades de deformación [Snoopy, 1999].

2.2.2. Influencia de la vulcanización estática en la viscosidad de las mezclas PP/NR.

En la figura N°39, se presentan las mezclas PP/NR vulcanizadas estáticamente a diferentes tiempos de curado, a una composición de 70/30.

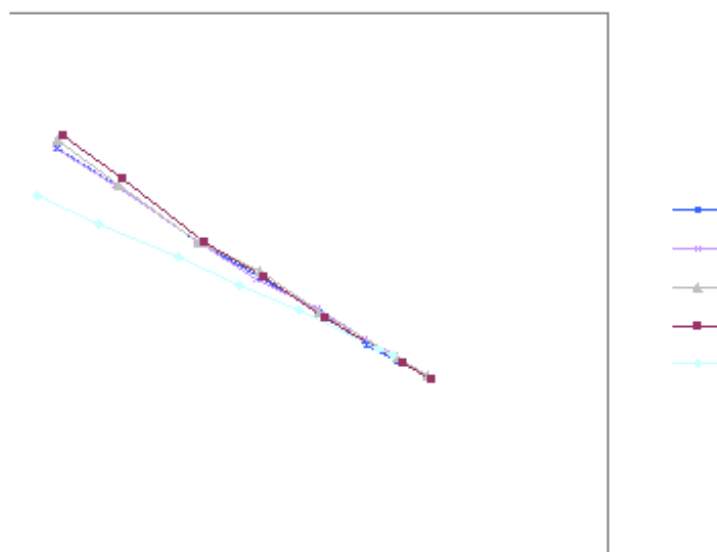


Figura N°39. Influencia de la vulcanización estática en la viscosidad de la mezcla de PP/NR a una composición 70/30.

Las curvas reológicas obtenidas presentan un comportamiento pseudoplástico, debido a que la viscosidad disminuye a medida que se incrementa la velocidad de deformación.

Por otra parte, la vulcanización de las mezclas hace que la viscosidad aumente considerablemente con

respecto a la mezcla preparada sin aditivos, a la misma composición. Este hecho se debe a que la presencia de un agente vulcanizante mezclado con el caucho a altas temperaturas, produce la unión de las cadenas poliméricas a través de enlaces de azufre, permitiendo que la viscosidad de las mezclas aumente. Con esto quedan comprobados los resultados obtenidos en el análisis del índice de fluidez acerca de la influencia del tiempo de vulcanización en la viscosidad de las mezclas, ya que no existen diferencias notables entre las mezclas curadas a distintos tiempos.

2.2.3. Influencia de la vulcanización dinámica en la viscosidad de las mezclas PP/NR.

La vulcanización dinámica permite obtener simultáneamente el entrecruzamiento del elastómero y su mezclado con el polímero termoplástico, dando como resultado materiales con características cauchosas [Mishra (1999), López-Manchado (2001), Kuriakose (1985)]. En la figura N°40 se aprecia el comportamiento viscoso de las mezclas vulcanizadas dinámicamente y las no vulcanizadas, cuando ocurre un incremento en la velocidad de deformación.

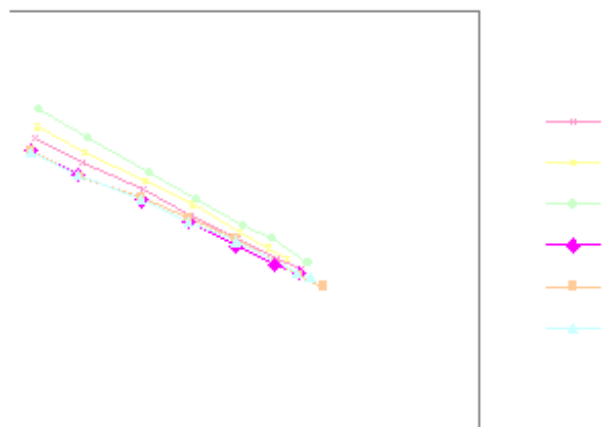


Figura N°40. Influencia de la vulcanización dinámica en la viscosidad de las mezclas de PP/NR.

Al realizar un estudio de las curvas reológicas presentadas en la figura N°40, se puede observar el comportamiento pseudoplástico de las mezclas, el cual se debe a la orientación al azar y al alto estado de enrollamiento de las moléculas de caucho, las cuales son desenrolladas y orientadas por medio de un alto esfuerzo de corte, resultando una disminución de la viscosidad

Comparando las mezclas no vulcanizadas con las vulcanizadas dinámicamente, se observa que la presencia de un entrecruzamiento permite obtener una disminución de la deformación de las partículas dispersas (Figura N°41); produciendo un incremento en la viscosidad que va a depender de su contenido en caucho, siendo éste directamente proporcional a la fracción volumétrica de la suspensión rígida, es decir, ambas aumentan o disminuyen [Luo, 1998].

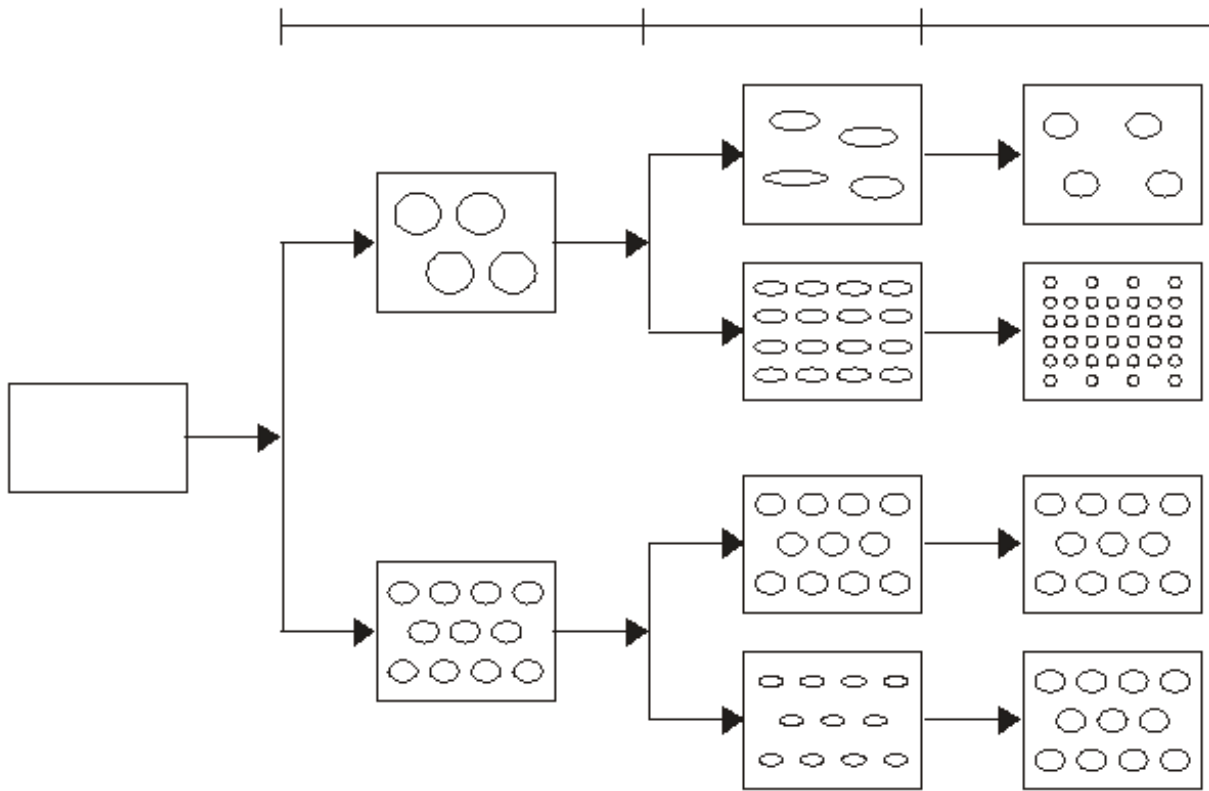


Figura N°41. Representación esquemática de los posibles cambios en morfología que experimentan las mezclas de PP/NR cuando son sometidas a corte [Kuriakose, 1985].

2.2.4. Influencia del tipo de vulcanización en la viscosidad de la mezcla PP/NR a una composición de 70/30.

En la figura N°42, se compara la vulcanización dinámica y la estática de la mezcla PP/NR a una composición de 70/30, empleando azufre como agente de curado.

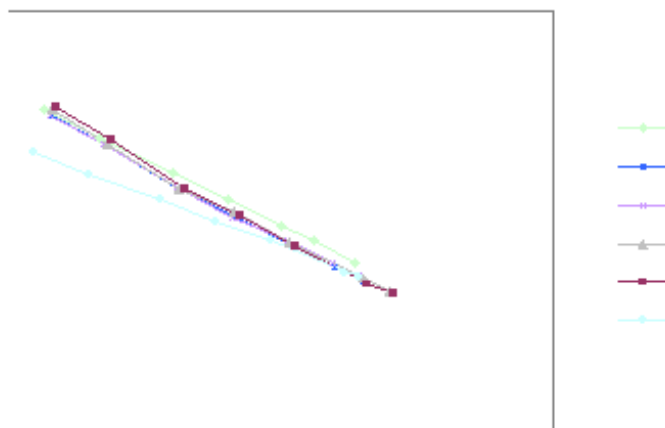


Figura N°42. Influencia del tipo de vulcanización en la viscosidad de la mezcla PP/NR a una composición de 70/30.

En ella se puede apreciar que las mezclas vulcanizadas dinámicamente y la curada estáticamente a un 30% del torque máximo son la que presentan mayor viscosidad, coincidiendo con los datos obtenidos en el análisis del índice de fluidez. Además se observa que no existe gran diferencia entre las mezclas vulcanizadas estáticamente; sin embargo, la viscosidad de la mezcla curada dinámicamente es mayor, apreciándose este comportamiento a altas velocidades de deformación.

Cabe destacar que la variación entre las mezclas vulcanizadas estática y dinámicamente con respecto a la mezcla no vulcanizada es más apreciable a bajas velocidades de deformación, mientras que a medida que aumenta la velocidad de deformación todas las curvas van a tender a un mismo punto. Por tal motivo el comportamiento de las mezclas a bajas velocidades de deformación coincide con el análisis realizado del índice de fluidez.

2.2.5. Ley de potencia.

Por medio del estudio reológico de las mezclas se pueden observar los cambios de la viscosidad con respecto a la variación de la velocidad de deformación, permitiendo obtener gráficos cuyo comportamiento exponencial obedece a la Ley de la Potencia (ver ecuación N°5). Los valores que resultan de esta ecuación permiten predecir el comportamiento de un fluido, de forma tal, que para valores de “n” menores a la unidad, el fluido es pseudoplástico y en el mismo ocurre una disminución reversible de la viscosidad al aumentar la velocidad de deformación. Este efecto resulta de la perturbación de las cadenas largas mediante fuerzas aplicadas.

En la tabla N°8 se muestran los valores de n y k correspondientes a la ecuación de la Ley de la Potencia, así

como la correlación (R^2) que al ser mayor a 0,99 se puede verificar la tendencia lineal entre el Log (τ_w) y el Log ($\dot{\gamma}$).

Tabla N°8. Valores del índice de flujo (n) y del índice de consistencia (k) correspondientes a la Ley de Potencia.

Composición (PP/NR)	Mecanismo de vulcanización	Índice de flujo, (n)	Índice de consistencia, (k)	Correlación, (R^2)
100/0	---	0,4445	2668,5	0,990
90/10	No vulcanizado	0,4909	2493,7	0,999
80/20	No vulcanizado	0,4890	2559,7	0,994
70/30	No vulcanizado	0,5034	2595,6	0,999
90/10	Vulcanización dinámica	0,4519	2705,7	0,999
80/20	Vulcanización dinámica	0,4216	2932,7	0,998
70/30	Vulcanización dinámica	0,3712	3174,7	0,999

Tabla N°8. Valores del índice de fluidez (n) y del índice de consistencia (k) correspondientes a la Ley de Potencia (continuación).

Composición (PP/NR)	Mecanismo de vulcanización	Índice de flujo, (n)	Índice de consistencia, (k)	Correlación, (R^2)
70/30	30% VE	0,2726	2348,6	0,980
70/30	50% VE	0,3065	2418,8	0,990
70/30	70% VE	0,3268	2427,8	0,993
70/30	90% VE	0,3059	2300,8	0,996

Se puede observar que los valores reflejados en la tabla N°8 confirman que las mezclas estudiadas corresponden a materiales con un comportamiento pseudoplástico. Sin embargo, existen grandes diferencias entre el polipropileno puro, las mezclas sin vulcanizar y las vulcanizadas dinámicamente y estáticamente.

La característica pseudoplástica aumenta con el peso molecular de la cadena, debido a la probabilidad que

existe de presenciar regiones de alto grado de enredo, las cuales tienden a desenredarse con el aumento de la velocidad de deformación [Oommen, 1999].

Con respecto al polipropileno puro y a las mezclas sin vulcanizar, los valores de “n” se encuentran dentro de un rango de 0,4445-0,5034, indicando que la composición de las diferentes mezclas no presenta un efecto significativo sobre la pseudoplasticidad de la mezcla.

En las mezclas vulcanizadas dinámicamente, el índice de flujo presenta una disminución con el incremento del contenido en caucho, con lo que se produce un aumento en su característica pseudoplástica. Además, si se comparan las mezclas no vulcanizadas con las vulcanizadas dinámica y estáticamente, se puede observar que estas últimas presentan un bajo valor de índice de flujo. Para ambos casos, el comportamiento es debido al entrecruzamiento que existe entre las cadenas poliméricas [Lopez-Manchado, 2001].

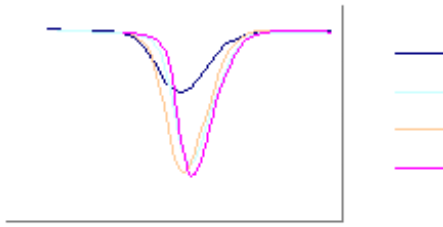
3. Propiedades térmicas.

El comportamiento térmico de las mezclas de PP-NR fue estudiado por medio de dos técnicas, la de calorimetría diferencial de barrido (DSC) que permite obtener el grado de cristalinidad, el calor de fusión, las temperaturas de fusión y la cristalinidad de una mezcla. El análisis termogravimétrico (TGA), en el que a través de termogramas se puede observar la degradabilidad térmica de las mismas.

3.1. Análisis térmico, DSC.

Por medio de este análisis, el contenido de elastómero presente en una mezcla se considera que influye en los valores de la temperatura de cristalización y de fusión del polipropileno en la mezcla. Esto puede ser resultado de algunas razones como la presencia de pequeños tamaños de cristales y un decrecimiento en el orden cristalino [Abeysekera, 1998].

3.1.1. Mezclas con caucho natural sin vulcanizar.



El polipropileno sin modificar posee una estructura regular con una disposición esferulítica relativamente ordenada; sin embargo, la incorporación del caucho altera esta estructura junto con su tamaño.

Figura N°43. Endotermas de DSC representativas de la cristalización del PP en las mezclas PP-NR sin aditivos. En la figura N°43 se presentan los termogramas del caucho natural puro junto con las mezclas polipropileno-caucho natural sin vulcanizar, correspondientes al proceso de cristalización. Se puede apreciar que los picos de cristalización endotérmicos de las diferentes mezclas se encuentran en un rango reducido de temperatura. Por tal motivo, se procedió a caracterizarlas a través de los siguientes parámetros [Macauley, 1998]:

ΔH_c

Figura N°44. Parámetros de la cristalización exotérmica.

Donde:

T_p : temperatura de cristalización, (C). En este punto la cristalización es completa.

T_i : temperatura de inicio de la cristalización, (C). Es definida como la temperatura en la cual el termograma empieza a separarse de la línea base para dar paso al pico de cristalización.

ΔH_c : calor de cristalización, (J/g). Corresponde al área bajo la curva del termograma de cristalización por unidad de peso del componente cristizable de la muestra, este valor es proporcional al grado de cristalinidad presente.

Δw : ancho del termograma medido a la altura media del pico (C). Depende de la distribución del tamaño de la esferulita.

En la tabla N°9 se presentan los valores correspondientes a todos los parámetros de la cristalización exotérmica de las mezclas sin aditivos.

Tabla N°9. Parámetros térmicos de cristalización de las mezclas no vulcanizadas.

Mezcla	T_i , (C)	T_p , (C)	$T_i - T_p$, (C)	ΔH_c , (J/g)	Δw , (C)
PPpuro	116,8	112,9	3,9	99,4	3,4
NRpuro	120,3	115,7	4,6	39,3	4,0
90%PP/10%NR	120,4	116,7	3,8	84,0	3,5
80%PP/20%NR	120,0	115,9	4,1	88,8	4,0
70%PP/30%NR	120,4	116,4	4,0	77,7	3,8

Se puede apreciar que al incorporar partículas elastoméricas, los valores de T_p van a aumentar mientras que los del ΔH_c disminuyen junto con el grado de cristalinidad. Este hecho se debe a que la presencia de caucho natural en la mezcla, produce la formación de pequeños tamaños de cristales y un desorden cristalino en la fase de polipropileno.

La velocidad de cristalización (diferencia entre $T_i - T_p$) no presenta considerables variaciones con el incremento del contenido de caucho natural, debido a que la distribución de los pesos moleculares presente en los polímeros, produce que la cristalización y la fusión ocurran dentro de un rango de temperaturas, por lo que las variaciones observadas no son significativas [Ramos, 2001].

Otro de los resultados obtenidos mediante esta técnica, son los termogramas de fusión de las diferentes mezclas preparadas sin aditivos y el del caucho natural puro (Figura N°45). En este caso, se presenta un comportamiento similar con el analizado en el proceso de cristalización, ya que no existen grandes diferencias entre las temperaturas de los picos de fusión. Por tal motivo, se puede decir que la incorporación de elastómero en la mezcla no produce efectos significativos en las temperaturas de fusión.

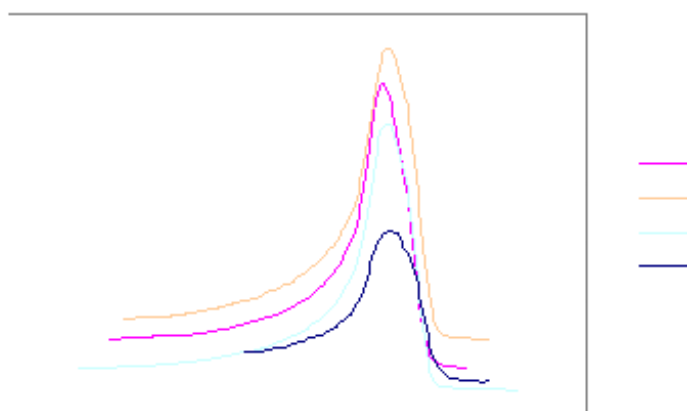


Figura N°45. Exotermas de DSC representativas de la fusión del PP en las mezclas PP-NR sin aditivos.

En la tabla N°10, se presentan los valores del calor de fusión (ΔH_f) y el porcentaje de cristalinidad de las diferentes mezclas preparadas sin aditivos y del polipropileno puro.

Tabla N°10. Parámetros térmicos de fusión de las mezclas no vulcanizadas.

Mezcla	Ti, (C)	Tp, (C)	Tp-Ti, (C)	ΔH_f , (J/g)	%Cristalinidad, (Adim.)
PPpuro	154,5	162,0	7,5	99,6	48,0
NRpuro	156,8	163,5	6,7	32,0	100,0
90%PP/10%NR	156,8	162,1	5,3	56,0	47,3
80%PP/20%NR	156,3	162,8	5,6	79,9	46,0

70%PP/30%NR	157,0	162,7	5,8	66,1	42,4
-------------	-------	-------	-----	------	------

De acuerdo con lo observado en la tabla N°10, el calor de fusión (ΔH_f) y el porcentaje de cristalinidad, presentan una disminución con la incorporación de elastómero en la matriz polimérica. Este hecho se debe a que el incremento del contenido en caucho en la mezcla provoca la formación de diferentes tipos de cristales.

3.1.2. Mezclas con caucho natural vulcanizado estáticamente.

En la figura N°46 y en la tabla N°11, se presenta el comportamiento de las mezclas vulcanizadas con azufre por medio de la combinación de los mecanismos estático y dinámico.

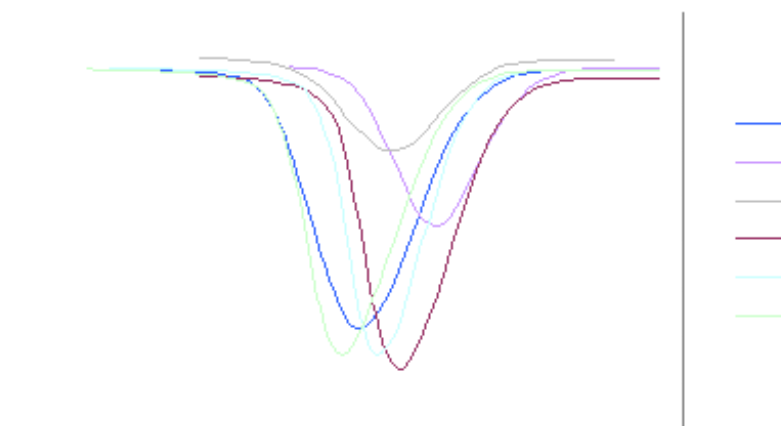


Figura N°46. Endotermas de DSC representativas de la cristalización del PP en las mezclas PP-NR vulcanizadas estáticamente a una composición 70/30.

Tabla N°11. Parámetros térmicos de cristalización de las mezclas PP/NR vulcanizadas estáticamente, a una composición de 70/30.

Mezcla	Ti, (C)	Tp, (C)	Ti-Tp, (C)	ΔH_c , (J/g)	Δw , (C)
30% VE	121,9	117,4	4,6	82,3	4,2
50% VE	121,2	117,1	4,2	29,6	4,3

70% VE	123,0	119,0	4,1	48,1	4,4
90% VE	120,5	115,6	4,9	83,3	5,3

Nuevamente se observa que la variación del tiempo de curado en la vulcanización de las mezclas, no influye en la temperatura de cristalización ya que se mantiene dentro de un rango de temperaturas. Un efecto que se puede apreciar es el ensanchamiento de los picos, el cual es originado por una mayor distribución de pesos moleculares, de lo que se deduce la presencia de distintos cristales.

En relación al factor $T_i - T_p$, se puede decir que éste es menor en la mezcla que no presenta aditivos, indicando que a medida que esta diferencia disminuye provoca un incremento en la velocidad de cristalización. Este hecho es debido a que la presencia del caucho reduce la temperatura de transición vítrea de la mezcla, aumentando la movilidad de las cadenas de polipropileno y facilitando su alineación en la red cristalina [Choudhary, 1991].

En relación al estudio de los termogramas de fusión (Figura N°47), se distingue que las mezclas vulcanizadas estática y dinámicamente presentan un bajo valor de fusión en comparación con la mezcla vulcanizada dinámicamente y con la no vulcanizada, pudiendo apreciarse con mayor facilidad en la tabla N°12. Este hecho se debe a que el incremento de la temperatura produce una disminución en el tamaño de las esferulitas, pudiendo corroborarse en el comportamiento del porcentaje de cristalinidad [Yokoyama, 1997].

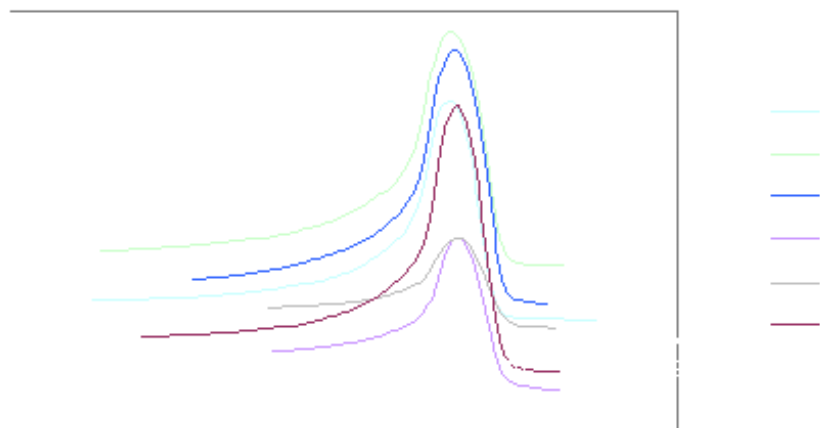


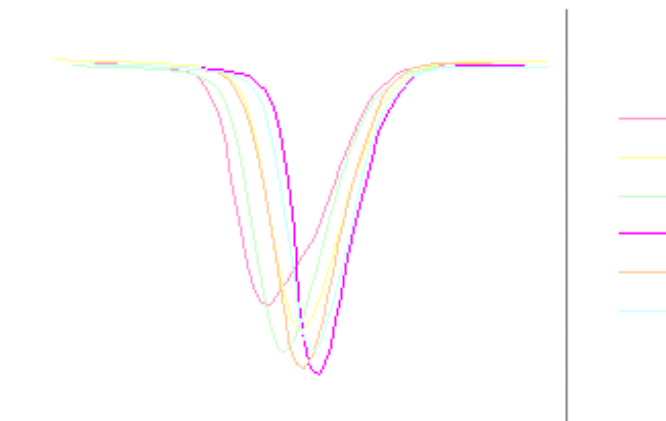
Figura N°47. Exotermas de DSC representativas de la fusión del PP en las mezclas PP-NR vulcanizadas estáticamente a una composición 70/30.

Tabla N°12. Parámetros térmicos de fusión de las mezclas PP/NR a una composición de 70/30 vulcanizadas estáticamente y sin vulcanizar.

Mezcla	Ti, (C)	Tp, (C)	Tp-Ti, (C)	ΔH_f , (J/g)	%Cristalinidad, (Adim.)
30%VE	158,1	163,6	5,4	67,7	43,4
50%VE	157,6	164,1	6,6	21,7	13,9
70%VE	158,7	164,1	5,5	35,0	22,4
90%VE	157,2	163,5	6,3	70,9	45,5

3.1.3. Mezclas con caucho natural vulcanizado dinámicamente.

En la figura N°48 y en la tabla N°13, se presenta el comportamiento térmico de las mezclas de caucho natural-polipropileno vulcanizadas dinámicamente.

**Figura N°48.** Endotermas de DSC representativa de la cristalización del PP en las mezclas PP-NR vulcanizadas dinámicamente.**Tabla N°13.** Parámetros térmicos de cristalización de las mezclas vulcanizadas dinámicamente.

Mezcla		Ti, (C)	Tp, (C)	Ti-Tp, (C)	ΔH_c , (J/g)	Δw , (C)
--------	--	---------	---------	------------	----------------------	------------------

90%PP/10%NR	V. Dinámica	120,0	114,0	6,0	82,5	5,4
80%PP/20%NR	V. Dinámica	120,3	115,8	4,6	80,6	4,5
70%PP/30%NR	V. Dinámica	119,5	114,9	4,6	76,0	4,4

El mecanismo de vulcanización dinámica produce un entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas, lo que afecta directamente el crecimiento de las esferulitas y el arreglo regular en el componente cristalino de la mezcla, trayendo como consecuencia una disminución en el grado de cristalinidad. Esto se observa al comparar las mezclas sin aditivos con su equivalente vulcanizada dinámicamente, donde para los tres porcentajes el calor de cristalización disminuyó para las mezclas vulcanizadas.

Estudios reseñan que la disminución en la temperatura de cristalización que presentan las mezclas vulcanizadas dinámicamente en comparación con las que se encuentran sin aditivos, se debe a que el azufre penetra la interfase que forma el polipropileno y el elastómero, mejorando la compatibilidad de la mezcla [Abeysekera, 1998]. Tal como se observa en la tabla N°13, donde hay variaciones de alrededor de 2 C.

Las mezclas vulcanizadas por medio de la adición de azufre como agente de curado, forman enlaces S-S, los cuales son más flexibles que aquellos C-H, provocando una disminución en la temperatura de cristalización como resultado de un sobre-enfriamiento que es provocado porque el cristal se ordena con mayor lentitud.

A continuación se presenta el comportamiento de los termogramas (figura N°49) y de los parámetros de fusión (tabla N°14), de las diferentes mezclas vulcanizadas dinámicamente.

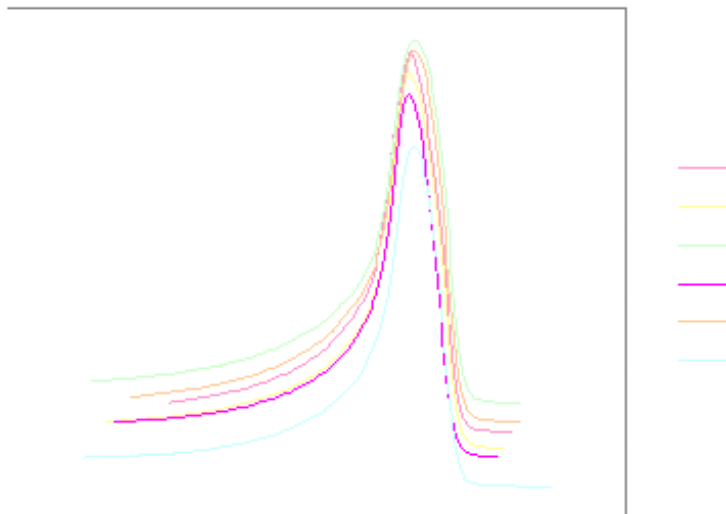


Figura N°49. Exotermas de DSC representativas de la fusión del PP en las mezclas PP-NR vulcanizadas dinámicamente.

Tabla N°14. Parámetros térmicos de fusión de las mezclas vulcanizadas dinámicamente.

Mezcla		Ti, (C)	Tp, (C)	Tp-Ti, (C)	ΔH_f , (J/g)	%Cristalinidad, (Adim.)
90% PP/10%NR	V. Dinámica	156,10	162,30	6,20	70,07	36,63
80% PP/20%NR	V. Dinámica	157,06	162,12	5,06	70,55	40,64
70% PP/30%NR	V. Dinámica	156,46	162,98	6,52	69,47	44,56

Este tipo de mezclas tienen como característica que presentan una baja temperatura de cristalización pero un alto punto de fusión, debido a que el incremento de la temperatura produce una disminución en el tamaño de las esferulitas, pudiendo corroborarse con el comportamiento del porcentaje de cristalinidad.

3.2. Análisis termogravimétrico, TGA.

La termogravimetría es un proceso en el cual una sustancia es descompuesta en presencia de calor, provocando la ruptura de las uniones entre las moléculas. En un análisis termogravimétrico, la fracción de peso residual de la muestra es registrada como una función de la temperatura o del tiempo. Generalmente se realiza controlando la velocidad de calentamiento [González, 2001].

El proceso de descomposición en los polímeros inicialmente ocurre por la formación de radicales CH^* , con lo cual, dependiendo de la presencia de oxígeno, se va a producir un estado de descomposición que varía de

acuerdo al tipo de polímero, provocando un entrecruzamiento y/o una ruptura, para dar paso a la formación de gel y/o grupos carbonilos [Albano, 2001].

En las gráficas obtenidas por medio del análisis termogravimétrico (Figura N°50, 51, 52) se aprecia que todas ocurren en un estado simple de descomposición.

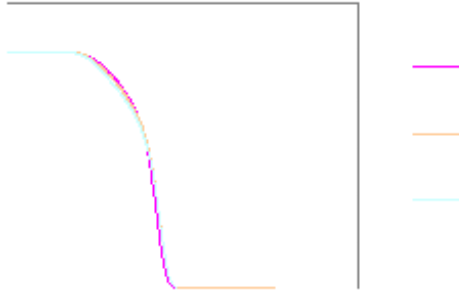


Figura N°50. Curvas termogravimétricas de las mezclas PP/NR no vulcanizadas.

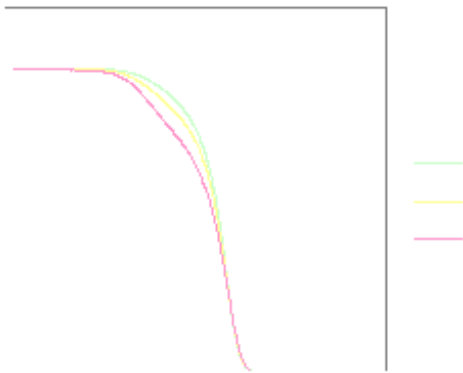


Figura N°51. Curvas termogravimétricas de las mezclas PP/NR vulcanizadas dinámicamente.

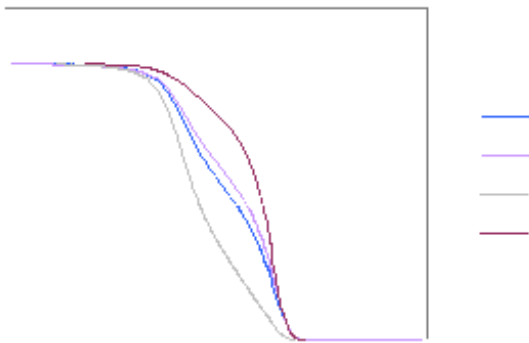


Figura N°52. Curvas termogravimétricas de las mezclas PP/NR vulcanizadas estática y dinámicamente.

En los termogramas se observan tres zonas distintas. La región inicial, que corresponde a la etapa inicial de descomposición, y se caracteriza por la poca pérdida de peso en la muestra; está comprendida entre la temperatura ambiente y sube hasta la temperatura de inicio de la reacción. Una vez alcanzada esta última

temperatura se da inicio a la segunda etapa la cual culmina al obtener la temperatura final de reacción. En ella ocurre la reacción de descomposición, la cual presenta una pérdida de peso comprendida en muchos casos entre 5 y 90%. Seguidamente aparece la última etapa que termina con la temperatura final de calentamiento [Albano, 2001].

Un factor importante en el procesamiento de un material es la temperatura a la cual comienza el proceso de descomposición (T_i), el cual es un valor tomado de los termogramas obtenidos en el análisis termogravimétrico. Esta temperatura corresponde al máximo valor de las condiciones de operación para la elaboración de las mezclas, con el fin de evitar que ocurra el proceso de descomposición. A continuación se presenta la tabla N°15, en la cual se reporta los valores de T_i de las distintas mezclas.

Tabla N°15. Temperatura inicial de descomposición térmica de las mezclas de PP/NR estudiadas.

Mezcla		T_i (C)
90%PP/10%NR	No vulcanizada	320
80%PP/20%NR	No vulcanizada	321
70%PP/30%NR	No vulcanizada	307
90%PP/10%NR	Vulcanizada dinámica	356
80%PP/20%NR	Vulcanizada dinámica	332
70%PP/30%NR	Vulcanizada dinámica	322
70%PP/30%NR	30%VE/60%VD	294
70%PP/30%NR	50%VE/40%VD	292
70%PP/30%NR	70%VE/20%VD	294
70%PP/30%NR	90%VE	292

Los resultados obtenidos indican que el contenido en caucho o el tipo de vulcanización empleada, producen efectos significativos en el valor de la temperatura inicial de la descomposición térmica. Este hecho puede ser apreciado en las mezclas vulcanizadas dinámica y estáticamente, ya que el valor de T_i es menor con respecto a las mezclas que no están vulcanizadas, lo que trae como consecuencia una mayor inestabilidad térmica. En relación a las mezclas vulcanizadas dinámicamente, se observa que la presencia de una red de enlaces entrecruzados produce un aumento de T_i ; sin embargo, el incremento del contenido en caucho acelera el inicio de la descomposición térmica.

En la tabla N°16 se presentan los valores correspondientes a la energía de activación y al orden de reacción de las muestras analizadas.

Tabla N°16. Energía de activación y orden de reacción obtenidos mediante el método termogravimétrico.

Mezcla		Ea (kJ/mol)	n (adim.)
NR puro	----	150,12	2
90%PP/10%NR	No Vulcanizada	168,44	1
	Vulc. Dinámica	187,46	1
80%PP/20%NR	No Vulcanizada	135,52	1
	Vulc. Dinámica	148,80	1
70%PP/30%NR	No Vulcanizada	163,06	1
	Vulc. Dinámica	138,58	1
	30% VE/60% VD	152,14	1
	50% VE/40% VD	191,16	2
	70% VE/20% VD	136,85	1
	90% VE	153,64	2

En un estudio del análisis termogravimétrico de la mezcla poliolefina con carbonato de calcio tratada con Lica 12, se explica que para la obtención de la energía de activación, analizaron distintos modelos matemáticos, los cuales son usados para predecir varios parámetros cinéticos. Al finalizar el estudio concluyeron que el método analítico es el más confiable ya que arroja el menor rango de error. Por esta razón, se procedió a calcular la energía de activación y el orden de reacción por medio de un programa, con el que se obtienen los resultados de todos los métodos; sin embargo, el valor que se consideró fue el arrojado por el modelo analítico [González (2001), Albano (2001)].

Si se comparan los valores de energía de activación de las mezclas con un contenido de caucho entre 10 y 20%, se aprecia que por medio de la adición de partículas de caucho, va a ocurrir un incremento en la energía de activación con lo cual las mezclas van a presentar una mayor estabilidad térmica. Sin embargo, esta estabilidad puede ser afectada por la concentración de los grupos presentes, como es el caso de la mezcla con un 30% de caucho, este hecho es debido a que estos grupos pueden formar radicales, los cuales pueden inducir a la ruptura o cambios en el entrecruzamiento, con lo que se acelera el proceso de descomposición [González, 2001].

En relación a los valores obtenidos en el orden de reacción de las diferentes mezclas, el mecanismo de descomposición depende de las características del material. Las mezclas vulcanizadas dinámica y estáticamente presentan un orden de reacción que se encuentra dentro de un rango de 1-2.

4. Propiedades mecánicas.

Por medio del análisis de las propiedades mecánicas se puede determinar el comportamiento de los materiales durante su utilización en las aplicaciones finales, ya que en muchos casos son sometidos a esfuerzos mecánicos.

Al analizar las propiedades mecánicas de las mezclas de elastómeros con polímeros termoplásticos, se debe tomar en cuenta que éstas son incompatibles y se caracterizan por la presencia de dos fases en el sistema, lo que trae como consecuencia que exista poca interacción entre las fases, y de allí que se obtengan bajos valores en estas propiedades (Apéndice D).

La mayor importancia de incorporar las partículas de caucho en un plástico es aumentar al máximo la deformación plástica a través de mecanismos como crazing y/o la fluencia en corte. Si las partículas de caucho son pequeñas, ellas funcionarían como concentradoras de esfuerzos permitiendo la fluencia en corte o la múltiple formación de crazes en las zonas adyacentes a cada partícula, con lo que provoca que el polímero absorba mucha energía durante la deformación y que se retrase su fractura; pero si las partículas de caucho son grandes, no podrán adherirse en la matriz cuando son sometidas a esfuerzos y el número de crazes formados será tan alto que rápidamente se desarrollarían las macro-grietas que producen la fractura prematura del material. Además, la poca afinidad entre la fase cauchosa y la matriz polimérica da lugar a la formación de una interfase muy débil la cual funciona como sitio de iniciación de grietas [Lovera, 2000].

4.1. Efecto del porcentaje en caucho.

Los valores reportados en la tabla N°17 muestran el comportamiento de las propiedades mecánicas en función del contenido en caucho.

Tabla N°17. Parámetros obtenidos en los ensayos de tracción de las mezclas sin aditivos.

Muestra		σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	E (MPa)
PPpuro	Prom.	30,89	7,76	18,39	7,93	1087
	Desv.	0,30	0,44	0,90	44,33	14
90% PP/10% NR	Prom.	28,12	8,45	14,13	357,66	884
	Desv.	0,85	0,38	5,01	218,73	39
80% PP/20% NR	Prom.	28,25	8,38	24,53	586,60	867
	Desv.	1,81	0,50	6,98	92,02	51
70% PP/30% NR	Prom.	21,69	8,43	23,92	566,66	660

	Desv.	1,06	0,41	7,00	128,40	44
--	-------	------	------	------	--------	----

El endurecimiento de un material refleja el grado de deformación plástica antes de la falla final. Los valores observados del módulo de Young y del esfuerzo a la fluencia, los cuales están relacionados con la rigidez del material y la resistencia a la deformación plástica, presentan una disminución a medida que aumenta la concentración del caucho en la mezcla. Este hecho se atribuye a que la incorporación del caucho produce un comportamiento más elastomérico que termoplástico.

4.2. Influencia de la vulcanización dinámica.

En la tabla N°18 se muestran los valores de las propiedades mecánicas de las mezclas vulcanizadas dinámicamente junto con las que no presentan aditivos con el fin de observar la influencia del entrecruzamiento en las características de estas mezclas.

Tabla N°18. Parámetros obtenidos en los ensayos de tracción de las mezclas vulcanizadas dinámicamente.

Muestra		σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_r (MPa)	ϵ_r (%)	E (MPa)
90%PP/10%NR Vulc. Dinámica	Prom.	27,35	8,44	13,70	396,26	834
	Desv.	3,00	0,36	4,76	76,70	47
80%PP/20%NR Vulc. Dinámica	Prom.	23,81	7,49	13,66	325,95	872
	Desv.	0,80	0,53	1,74	97,56	41
70%PP/30%NR Vulc. Dinámica	Prom.	20,40	7,73	16,72	426,07	752
	Desv.	1,19	0,48	2,55	85,58	40

Los resultados obtenidos indican que el mecanismo de vulcanización dinámica produce un incremento en el módulo de Young. Sin embargo, las mezclas vulcanizadas dinámicamente a una composición de 10 y

20% de caucho natural, presentan valores muy cercanos a los de la mezcla sin vulcanizar, debido a que la poca cantidad de caucho presente en la mezcla hace que el módulo de Young sea cercano al de la mezcla sin vulcanizar.

El comportamiento de la elongación a la ruptura es provocado por la presencia de crazes, que son estabilizados a través del enrollamiento molecular. Otro factor que influye en este parámetro, es la presencia de partículas de caucho rígidas, originadas por la vulcanización, que actúan como cargas duras y fragilizan la mezcla.

5. Extracción Soxhlet.

El mecanismo de extracción soxhlet permite determinar la fracción másica de la mezcla que es insoluble en un solvente. En la tabla N°19 se presentan los resultados obtenidos con esta técnica.

Tabla N°19. Parámetros obtenidos del método de extracción soxhlet.

Muestra		Masa inicial	Masa final	%Gel
90%PP/10%NR	No vulcanizada	0,973	0	0
80%PP/20%NR	No vulcanizada	1,1407	0	0
70%PP/30%NR	No vulcanizada	0,6388	0	0
90%PP/10%NR	Vulc. Dinamica	1,0818	0,0878	8,12
80%PP/20%NR	Vulc. Dinamica	1,0464	0,1969	18,82
70%PP/30%NR	Vulc. Dinamica	0,9224	0,3381	36,65
70%PP/30%NR	30% Vulc. Est/ 60% Vulc. Din.	1,0109	0,4692	46,41
70%PP/30%NR	50% Vulc. Est/ 40% Vulc. Din.	0,8492	0,3671	43,22
70%PP/30%NR	70% Vulc. Est/ 20% Vulc. Din	0,948	0,3945	41,61
70%PP/30%NR	90% Vul. Est	0,8541	0,3511	41,12

Se observa que para las mezclas que no se encuentran vulcanizadas va a ocurrir una extracción completa entre ellas. Sin embargo, en la vulcanización dinámica el porcentaje en gel va a estar directamente relacionado con el contenido de caucho presente en la mezcla, ya que la masa de elastómero que se

encuentra vulcanizada dentro de la mezcla no puede ser extraída por un solvente.

En un estudio de la vulcanización dinámica de la mezcla PP/SBS se explicó que este mecanismo produce un entrecruzamiento entre las partículas de SBS, lo cual se refleja en la disminución del porcentaje de masa extraída o con un aumento en el contenido en gel [Madhumita, 1997].

En relación a la vulcanización estática se refleja que el porcentaje en gel es mayor a la cantidad de caucho presente entre las mezclas, estos valores indican que el caucho se encuentra combinado con el polipropileno que impide que parte del polímero pueda ser extraído por el solvente.

CONCLUSIONES.

- Los resultados obtenidos del análisis de las mezclas vulcanizadas dinámicamente, están fuertemente influenciados por la preparación de un concentrado de caucho natural antes de mezclarlo en su totalidad con el polipropileno.
- Las mezclas sin vulcanizar presentan propiedades reológicas semejantes a las del polipropileno puro, esto se debe a que la ausencia de un sistema de entrecruzamiento entre las partículas de caucho natural hace que la mezcla no presente una alta viscosidad.
- La vulcanización dinámica produce un incremento en la viscosidad de las mezclas, debido a que se obtiene una disminución en la deformación de las partículas dispersas.
- Todas las mezclas presentan un comportamiento pseudoplástico caracterizado por la disminución de la viscosidad a medida que se incrementa la velocidad de deformación.
- Las mezclas vulcanizadas dinámicamente presentan mejores propiedades reológicas, térmicas y mecánicas con respecto a las que no se encuentran vulcanizadas y a las vulcanizadas dinámica y estáticamente.
- No existe diferencia en las propiedades reológicas de las mezclas vulcanizadas estáticamente a diferentes tiempos de curado. Sin embargo, la mezcla vulcanizada a un 30% del torque máximo es la que presenta un mejor comportamiento reológico, debido a que el mayor tiempo de vulcanización es llevado a cabo dinámicamente.
- El grado de cristalinidad de las mezclas es influenciado por el contenido de caucho presente, ya que si éste aumenta entonces el grado de cristalinidad de la mezcla disminuye.
- Las temperaturas de fusión y cristalización de las mezclas que no se encuentran vulcanizadas son semejantes.
- El tiempo de curado de las mezclas vulcanizadas estáticamente no influye en la temperatura de cristalización.

- La temperatura inicial de descomposición esta fuertemente influenciada por el contenido en caucho presente en la mezcla y por el grado de vulcanización.
- La energía de activación se favorece con el incremento del contenido en caucho dentro de las mezclas, proporcionando una mayor estabilidad térmica.
- El módulo de Young y el esfuerzo a la fluencia disminuyen con el incremento del contenido en caucho, produciendo un comportamiento más elastomérico que termoplástico.
- La vulcanización dinámica produce un incremento en el módulo de Young.
- Las mezclas vulcanizadas dinámicamente presentan un grado de entrecruzamiento que está directamente relacionado con el contenido en caucho presente.

RECOMENDACIONES.

Con el fin de mejorar el análisis de las propiedades, se recomienda tomar en cuenta para futuros estudios los siguientes aspectos:

- Realizar un estudio de las propiedades mecánicas, reológicas y térmicas de una mezcla PP/NR con agente compatibilizante, con el fin de observar si existen mejoras en la adhesión entre las fases PP-NR.
- Para el análisis de las propiedades mecánicas, se recomienda obtener las probetas por medio

del mecanismo de inyección, evitando el proceso de troquelado.

- Investigar la forma de obtener el caucho natural pulverizado, con el fin de lograr mezclas con características homogéneas.
- Vulcanizar estáticamente el caucho natural a un tiempo menor a 90% del torque máximo, luego realizar un premezclado con parte del PP en un mezclador interno (Rheomix) y por último, la mezcla extraída del Rheomix mezclarla con el resto de polipropileno en una extrusora. A esta mezcla realizarle un estudio de las propiedades mecánicas, reológicas y térmicas.
- Estudiar la influencia de un mayor tiempo de residencia de la mezcla dentro de la extrusora en la disminución del tamaño de partículas de caucho presentes en la mezcla.
- Preparar mezclas con porcentaje de caucho mayor a 40% y a éstas realizarles un estudio de las propiedades mecánicas, reológicas y térmicas.
- Realizar ensayos de impacto a las muestras obtenidas, con el fin de observar como mejoraron las propiedades del polipropileno.

BIBLIOGRAFÍA.

- ABDULLAH, I. y AHMAD, S. “Liquid natural rubber as a compatibilizer in the blending of natural rubber with polypropylene”. *Materials Forum*. Vol. 16, 4 (1992).
- ABEYSEKERA, W. “Effects of SBS on PP/NR blends”. *American Chemical Society*. Vol. 39, 1 (1998).
- ALBANO, C y DE FREITAS, E. “Thermogravimetric evaluation of the kinetics of decomposition of polyolefin blends”. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 61 (1998).
- ALBANO, C. “Application of different kinetic models for determining thermal stability of PA 66/HDPE blends”. *Polymer Bulletin*. Vol. 45 (2001).
- ANGULO, J. “Caracterización fisicoquímica de polímeros”. Editorial Limusa. México (1994).

- ASALETHA, R. “Thermoplastic elastomers from blends of polystyrene and natural rubber: morphology and mechanical properties”. *European Polymer Journal*. Vol 35 (1999).
- BILLMEYER, F. “Ciencia de los polímeros”. Editorial Reverté. Segunda edición. Barcelona (1975).
- BRYDSON, J. “Flow properties of polymer melts”. Editorial Van Nostrand. New York (1977).
- BRYDSON, J. “Plastics materials”. Elsevier Applied Science. London (1988).
- CAI, F e ISAYEV, I. “Dynamic vulcanization of thermoplastic copolyester elastomer/nitrile rubber alloys: rheology, morphology and properties”. *Journal of Elastomers and Plastics*. Vol. 25 (1993).
- CHOUDHARY, V. “Polyolefin blends: effect of EPDM rubber on crystallization, morphology and mechanical properties of polypropylene/EPDM blends”. *Polymer*. Vol 32, 14 (1991).
- COGSWELL, F. “Polymer melt rheology”, Editorial George Godwin Limited. London (1981).
- FORD, G. “Engineering properties and applications”. Editorial John Wiley and sons (1967).
- GALLEGO, F. “Blends of styrene- butadiene-styrene triblock copolymer and isotactic polypropylene: morphology and thermomechanical properties”. *Polymer International*. Vol. 49 (2000).
- GONZALEZ, J. “Analysis of thermogravimetric data of blends of polyolefins with calcium carbonate treated with Lica 12”. *Polymer Degradation and Stability*. Vol. 73 (2001).
- KEUN, L. “Reactive extrusion of PP/Natural rubber blends”. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 56,2 (1995).
- KRESSER, T. “Polypropylene”. Editorial Reinhold (1995).
- KURIAKOSE, B. “Studies on the melt flow behavior of thermoplastic elastomers from polypropylene-natural rubber blends”. *Polymer Engineering and Science*. Vol. 25,10 (1985).

- LÓPEZ, M. “Dynamic vulcanization of elastomers in polypropylene blends”. *Polymer*. Vol. 36, 2 (2000).
- LÓPEZ-MANCHADO, M. “Optimization of composites based on PP/elastomer blends and short pet fibers”. *Rubber Chemistry and Technology*. Vol. 74 (2001).
- LOVERA, D. “Caracterización de mezclas de polipropileno (PP) y caucho nitrilo (NBR)”. Trabajo especial de grado (2000)
- LUO, T e ISAYEV, A. “Rubber/Plastic blends based on devulcanized ground tire rubber”. *Journal of Elastomers and Plastics*. Vol. 30 (1998).
- MADHUMITA, S. “Studies on the dynamically vulcanized polypropylene (PP)/butadiene styrene block copolymer (SBS) blends: melt rheological properties”. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 65 (1997).
- MADHUMITA, S. “Studies on the dynamically vulcanized polypropylene (PP)/butadiene styrene block copolymer (SBS) blends: mechanical properties”. *Journal of Applied Polymer Science*. Vol. 65 (1997).
- MATTHEW, G. “Polymer mixing technology”. Applied Science Publishers (1982).
- MISHRA, S. “Rheological studies of dynamic vulcanization of butyl rubber and polypropylene blends”. *Polymer*. Vol. 38, 2 (1999).
- MORTON, M. “Rubber technology”. VMR Van Nostrand Reinhold, Malabar. Florida (1977).
- MORTON-JONES. “Procesamiento de plásticos”. Editorial Limusa. México (1993).
- NIELSEN, L. “Mechanical properties of polymer and composites”. Marcel Dekker. New York (1974).
- NORZALIA, S. “Properties of rubber-modified polypropylene impact blends”. *Journal of Elastomers and Plastics*. Vol. 26, 2 (1994).

- OOMMEN, Z. “Melt rheological behaviour of natural rubber/ poly(methyl methacrylate)/ natural rubber-g-poly (methyl methacrylate) blends”. Polymer. Vol. 38,22 (1997).
- RAMOS, M. “Caracterización reológica, térmica, espectroscópica y morfológica de mezclas de PP y SBS vulcanizado estáticamente y sin vulcanizar”. Trabajo especial de grado (2001).
- ROYO, J. “Manual de tecnología del caucho”. Segunda edición. España (1990).
- SAUNDERS, K. “Organic polymer chemistry”. Editorial Chapman and Hall, London (1973).
- SNOOPY, G. “Blends of isotactic polypropylene and nitrile rubber: morphology, mechanical properties and compatibilization”. Polymer. Vol. 36, 23 (1995).
- SNOOPY, G. “Rheological behaviour of thermoplastic elastomers from polypropylene/acrilonitrile-butadiene rubber blends: effect of blend ratio, reactive compatibilization and dynamic vulcanization”. Polymer. Vol. 40 (1999).
- STEVENS, M. “Polymer chemistry”. Editorial Addison-Wesley. Londres (1975).
- WAKE, W. “Analysis of rubber and rubber-like polymers”. Applied Science Publishers. Tercera edición (1983).
- WILLIAMS, D. “Polymer science and engineering”. Editorial Prentice-Hall. Londres (1979).
- YOKOYAMA, Y. “Crystallization and morphology of reactor-made blends of isotactic polypropylene and ethylene-propylene rubber”. Journal of Applied Polymer Science. Vol. 66 (1997).
- Hoja de especificaciones técnicas del Polipropileno PPJ600. Polipropilenos de Venezuela Propilven S.A. Venezuela (2000).
- Hoja de especificaciones de Caucho Natural SGR-10. Guatemala (2000).

APENDICE A. Determinación del índice de fluidez.

Por medio del análisis del índice de fluidez, se realizó un seguimiento al comportamiento de las distintas mezclas ante la fuerza aplicada por diferentes pesos, con la finalidad de seleccionar aquel que pudiera ser analizado por todas las mezclas, de allí se obtuvo que el peso a estudiar es el de 3,36g.

Tabla A1. Valores del índice de fluidez de las mezclas analizadas a distintos pesos.

Mezcla		Pesos			
		2,26	3,6	5	6,2
90%PP/10%NR	No vulcanizada	4,422	8,979	19,660	----
80%PP/20%NR	No vulcanizada	4,360	8,570	18,297	----
70%PP/30%NR	No vulcanizada	4,265	8,349	18,240	----
40%PP/60%NR	No vulcanizada	----	1,768	----	3,164
90%PP/10%NR	Vulc. Dinamica	3,328	6,650	13,667	----
80%PP/20%NR	Vulc. Dinamica	1,979	3,446	7,142	----
70%PP/30%NR	Vulc. Dinamica	----	1,885	5,160	8,288
70%PP/30%NR	30%VE/60%VD	----	4,516	9,749	15,366

70%PP/30%NR	50% VE/40% VD	----	4,613	11,645	15,427
70%PP/30%NR	70% VE/20% VD	----	4,787	11,728	15,537
70%PP/30%NR	90% VE	----	5,010	22,140	16,747

APENDICE B. Determinación de las propiedades reológicas.

A través del análisis reológico realizado por medio del reómetro capilar a las diferentes mezclas, se obtuvo los valores de la caída de presión (ΔP) correspondientes a cada velocidad de pistón (V_p).

Tabla B.1. Valores de V_p y ΔP de las mezclas analizadas, empleando para ello un capilar L/D 30/1.

Mezcla	V_p , (mm/s)	ΔP , (psi)
PPpuro	0,01	313,33
	0,02	460,00
	0,05	776,67
	0,10	1036,67
	0,20	1346,67
	0,50	1933,33
	1,00	2466,67
90%PP/10%NR No vulcanizada	0,01	263,33
	0,02	353,33
	0,05	580,00
	0,10	823,33
	0,20	1136,67
	0,35	1453,33
	0,50	1786,67
	0,01	263,33
	0,02	353,33

80%PP/20%NR No Vulcanizada	0,05	616,67
	0,10	896,67
	0,20	1253,33
	0,50	1726,67
	0,70	2050,00
70%PP/30%NR No Vulcanizada	0,01	255,00
	0,02	355,00
	0,05	580,00
	0,10	820,00
	0,20	1205,00
	0,50	1785,00
	0,60	1985,00

Tabla B.1. Valores de V_p y ΔP de las mezclas analizadas, empleando para ello un capilar L/D 30/1 (cont.).

Mezcla	V_p, (mm/s)	ΔP, (psi)
90%PP/10%NR Vulcanizada Dinamicamente	0,01	333,33
	0,02	450,00
	0,05	736,67
	0,10	963,33
	0,20	1310,00
	0,35	1673,33
80%PP/20%NR Vulcanizada Dinamicamente	0,50	1943,33
	0,01	420,00
	0,02	545,00
	0,05	850,00
	0,10	1155,00
	0,20	1505,00
	0,30	1745,00
0,40	1940,00	
70%PP/30%NR Vulcanizada Dinamicamente	0,01	580,00
	0,02	730,00
	0,05	1050,00
	0,10	1343,33
	0,20	1746,67
	0,30	2093,33

	0,50	2400,00
--	------	---------

Tabla B.1. Valores de V_p y ΔP de las mezclas analizadas, empleando para ello un capilar L/D 30/1 (cont.).

Mezcla	V_p, (mm/s)	ΔP, (psi)
70% PP/30% NR 90% VE	0,01	580
	0,02	696,67
	0,05	873,33
	0,10	1120,00
	0,20	1440,00
	0,35	1660,00
	0,50	1893,33
70% PP/30% NR 70% VE/20% VD	0,01	553,33
	0,02	693,33
	0,05	873,33
	0,10	1070,00
	0,20	1480,00
	0,35	1706,67
	0,50	2010,00
70% PP/30% NR 50% VE/40% VD	0,01	630,00
	0,02	720,00
	0,05	876,67
	0,10	1210,00
	0,20	1460,00

	0,50	1996,67
	0,70	2213,33
70% PP/30% NR 30% VE/60% VD	0,01	713,33
	0,02	833,33
	0,05	940,00
	0,10	1213,33
	0,20	1446,67
	0,50	1980,00
	0,70	2276,67

APENDICE C. Determinación de las propiedades térmicas.

Calorimetría diferencial de barrido.

A través de los termogramas de fusión se puede realizar los cálculos necesarios para la determinación del grado de cristalinidad en las mezclas. Para ello fue necesario emplear las siguientes ecuaciones:

(C.1)

Donde:

X_c : grado de cristalinidad (adim.)

ΔH_{exp} : calor de fusión experimental, (J/g).

ΔH_{teo} : calor de fusión teórico de la mezcla, (J/g).

Para obtener el valor del calor de fusión de la mezcla, se empleó la siguiente ecuación:

$$(C.2)$$

Donde:

X_P : porcentaje de polipropileno presente en una muestra dada, (adim.).

ΔH_P : calor de fusión teórico del polipropileno. Para ello se empleó el valor de 209J/g [López, 2000].

X_{NR} : porcentaje de caucho natural presente en una muestra dada, (adim.).

ΔH_{NR} : calor de fusión teórico del caucho natural. El valor fue obtenido por medio del análisis del termograma, el cual corresponde a 32,04 J/g.

APENDICE D. Determinación de las propiedades mecánicas.

Debido a que los resultados reportados en las propiedades mecánicas corresponden a valores promedios, a continuación se presenta los parámetros de las probetas obtenidas por cada mezcla.

Tabla D.1. Parámetros del análisis de las propiedades mecánicas de las probetas ensayadas.

Muestra	Probeta	σ_y , (MPa)	ϵ_y , (%)	σ_r , (MPa)	ϵ_r , (%)	E, (MPa)
90%PP/10%NR No Vulcanizada	1	27,18	7,60	9,44	126,85	927
	2	28,83	8,75	12,04	489,66	894
	3	28,46	8,36	9,81	475,46	913
	4	28,04	8,61	18,69	523,36	789
	5	28,73	8,38	10,72	451,99	885
	6	26,34	8,78	8,99	67,25	871
	7	28,77	8,31	19,11	537,57	889
	8	28,08	8,84	22,44	17,58	888
	9	28,61	8,38	15,94	529,24	901
80%PP/20%NR No	1	25,85	8,80	20,90	533,23	806
	2	28,46	8,82	36,28	715,57	876
	3	27,98	8,82	23,22	544,76	861
	4	29,72	7,82	19,73	454,43	949

Vulcanizada	5	30,42	8,78	26,97	582,93	916
	6	31,04	8,32	20,78	628,97	816
	7	27,29	7,40	35,61	736,48	903
	8	26,52	8,28	17,65	522,69	869
	9	26,95	8,34	19,63	560,38	806
70%PP/30%NR No Vulcanizada	1	22,41	8,52	28,07	646,90	699
	2	21,81	8,29	22,27	507,85	652
	3	21,97	8,83	31,04	742,29	664
	4	21,35	8,16	26,26	536,03	631
	5	22,71	8,78	30,73	719,44	712
	6	22,54	8,82	11,79	628,56	646
	7	22,60	8,56	25,59	467,62	702
	8	21,81	7,67	27,82	596,08	702
	9	20,07	8,78	24,09	511,80	589

Tabla D.1. Parámetros del análisis de las propiedades mecánicas de las probetas ensayadas (continuación).

Muestra	Probeta	σ_y , (MPa)	ε_y , (%)	σ_r , (MPa)	ε_r , (%)	E, (MPa)
90%PP/10%NR Vulcanizada Dinámica	1	29,30	8,75	14,49	355,22	850
	2	28,63	8,32	17,30	423,86	835
	3	30,11	8,38	17,10	381,32	911
	4	30,75	8,82	20,65	558,09	888
	5	28,54	8,80	9,59	352,97	781
	6	28,22	8,17	17,76	431,87	852
	7	24,11	7,88	9,43	434,00	815
	8	23,87	8,75	9,41	326,21	809
	9	22,61	8,04	7,57	302,83	766
80%PP/20%NR Vulcanizada Dinámica	1	24,46	7,88	14,85	490,18	878
	2	23,83	8,29	14,54	176,12	855
	3	25,04	7,66	11,63	285,75	923
	4	23,84	7,19	12,85	220,82	907
	5	23,87	8,16	12,55	282,11	868
	6	22,46	6,94	14,38	361,93	866
	7	23,91	7,39	15,75	425,92	861
	8	24,19	6,98	10,90	338,49	913
	9	22,70	6,91	15,50	352,23	782

70%PP/30%NR Vulcanizada Dinámica	1	21,24	7,44	18,57	469,93	797
	2	20,65	7,45	17,74	240,66	744
	3	20,16	7,12	17,35	451,20	726
	4	20,01	7,68	12,03	457,29	781
	5	21,22	8,40	14,32	428,88	748
	6	18,04	8,34	18,23	431,01	685
	7	21,50	7,65	18,75	503,53	791

Tabla D.1. Parámetros del análisis de las propiedades mecánicas de las probetas ensayadas (continuación).

Muestra	Probeta	σ_y , (MPa)	ε_y , (%)	σ_r , (MPa)	ε_r , (%)	E, (MPa)
70%PP/30%NR 90% VE	1	14,24	6,66	5,96	18,17	576
	2	20,11	6,04	20,11	6,04	756
	3	23,19	6,96	23,19	6,96	888
	4	6,08	1,89	2,17	10,64	349
	5	18,31	6,50	18,31	6,50	706
70%PP/30%NR 70%VE/20%VD	1	17,13	7,18	6,48	23,06	620
	2	13,39	6,25	13,39	6,25	493
	3	19,76	6,74	19,76	6,74	727
	4	12,49	6,70	7,29	12,00	456
	5	17,52	6,52	17,52	6,52	700
70%PP/30%NR 50%VE/40%VD	1	18,80	7,68	8,34	20,11	580
	2	20,23	6,71	20,23	6,71	792
	3	18,83	6,27	18,83	6,27	722
	4	13,19	4,90	5,54	7,89	554
	5	20,01	4,60	20,01	4,60	792
70%PP/30%NR 30%VE/60%VD	1	24,19	7,13	24,186	7,13	848
	2	19,11	5,99	19,11	5,99	764
	3	14,68	6,02	14,68	6,02	559

4	11,21	4,89	6,77	6,73	458
5	13,01	5,07	5,12	10,82	556

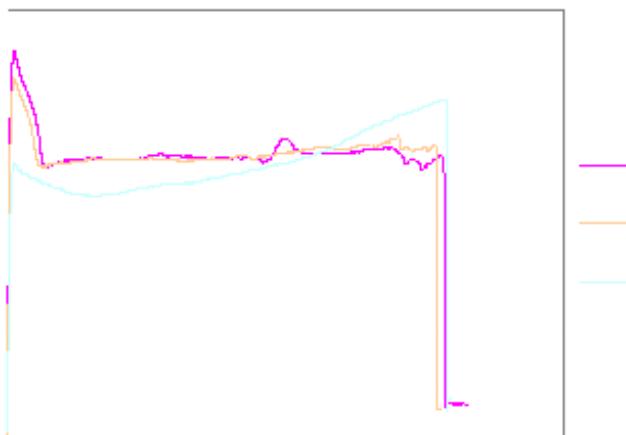


Figura D.1. Curvas esfuerzo-deformación de las mezclas sin vulcanizar.

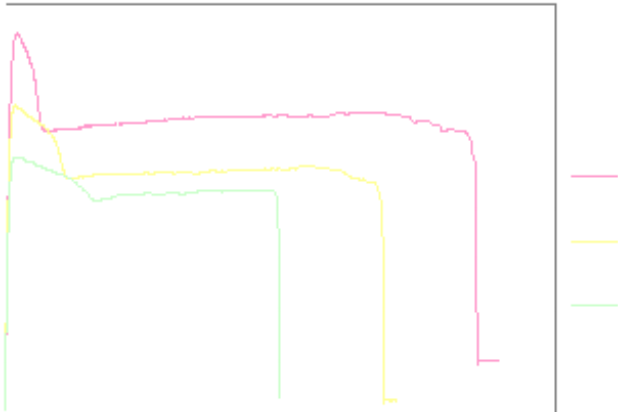


Figura D.2. Curvas esfuerzo-deformación de las mezclas vulcanizadas dinámicamente

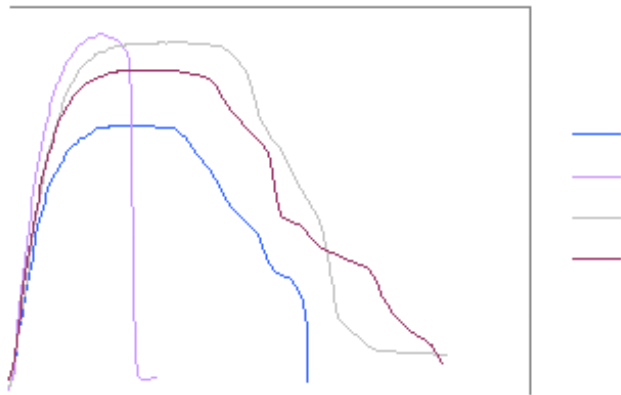


Figura D.3. Curvas esfuerzo-deformación de las mezclas vulcanizadas combinando la vulcanización estática con la dinámica