

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN DE FORMULACIONES DE EPDM CON CARGAS ORGÁNICAS E INORGÁNICAS

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Vargas S., Marbelis D.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, Julio de 2004

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN DE FORMULACIONES DE EPDM CON CARGAS ORGÁNICAS E INORGÁNICAS

TUTORA (UCV): Prof. Carmen Albano
TUTORA (USB): Prof. Marianella Hernández

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Vargas S., Marbelis D.
Para optar al Título
de Ingeniero Químico

Caracas, Julio de 2004

Vargas S., Marbelis D.

EVALUACIÓN DE FORMULACIONES DE EPDM CON CARGAS ORGÁNICAS E INORGÁNICAS

Tutora (UCV): Prof. Carmen Albano. Tutora (USB): Prof. Marianella Hernández Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería Química. 2004. 109p.

Palabras Claves: Elastómero, Carga, Vulcanización, Caracterización.

RESUMEN: En la industria del caucho existe un especial interés por el desarrollo de materiales, que cumplan con requerimientos importantes como calidad, bajos costos y que causen el mínimo impacto al ambiente. Para la obtención de materiales elastoméricos con dichas características, el caucho es mezclado con sustancias como: agentes vulcanizantes (azufre), acelerantes, activadores, y cargas; y luego es sometido al proceso de vulcanización.

La presente investigación tiene como objetivo principal, la caracterización de formulaciones del caucho EPDM con aserrín y otras cargas. Para ello se optimizó el sistema de vulcanización (variando la relación másica acelerantes/azufre), se optimizó el contenido de carga, se utilizó un agente acoplante del aserrín y el EPDM, se comparó el efecto del aserrín con el de otras cargas convencionales (negro de humo y sílice) y se utilizó la irradiación como método alternativo de vulcanización.

Para el cumplimiento de los objetivos planteados, se efectuaron los ensayos físicos, mecánicos y se estudió el comportamiento frente a líquidos. Con los resultados de dichos ensayos se determinaron las propiedades para los diferentes sistemas carga – EPDM del estudio.

Caracas, Julio de 2004

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

“Evaluación de formulaciones de EPDM con cargas orgánicas e inorgánicas”

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

Prof. Miren Ichazo
Jurado

Prof. Jeanette González
Jurado

Prof. Carmen Albano
Tutora (UCV)

Prof. Marianella Hernández
Tutora (USB)

*Dedicado a Dios Padre,
a mi familia y a ti.*

AGRADECIMIENTOS

Estas líneas son para expresar mi mayor agradecimiento, a quienes me han ayudado durante mis estudios y en el desarrollo de este trabajo especial de grado.

Primero agradezco a Dios Todopoderoso por el don de vida, por las maravillosas personas y situaciones que pone en mi camino, por ayudarme, guiarme siempre,...

También le agradezco a:

Mis padres, Elba Sumoza y Marcos Vargas, por la formación que me han dado, por su apoyo incondicional, y por su gran amor. También a Marcos A., por sus atentos oídos y sabios consejos, a pesar de ser menor que yo.

Edgar por su compañía, su ayuda, sus cuidados y su amor.

Mis tutoras: Carmen Albano y Marianella Hernández, por permitir integrarme a su equipo de investigación, por su constante ayuda y apoyo en muchos sentidos; también a Miren Ichazo y Jeante González por su contribución en el desarrollo de este proyecto.

El personal del laboratorio "E" de la USB, Hector por compartir sus conocimientos y su valiosa colaboración, Fabio por su entusiasta apoyo técnico y moral, y Próspero por su absoluta diligencia y su constante disposición a ayudar.

Rafael Cartaya por ser casi mi compañero de tesis y auxiliarme en labores que me eran difíciles, como el molino de rodillos por las descargas eléctricas.

El personal del laboratorio de polímeros de la UCV por su colaboración en algunos ensayos.

Los profesores de la Facultad de Ingeniería, especialmente los de la escuela de Química, por transmitir sus conocimientos y su aporte en la formación de profesionales.

El personal de las bibliotecas de la UCV, especialmente la central, la de la facultad de Ingeniería y la de la escuela de Química; por facilitar los recursos que necesitamos en nuestra formación.

Mis familiares por su apoyo y oraciones.

Conny Mendez, Rubén Cedeño y otros instructores que me han enseñado, más que física o química, a valorar lo que nos da Dios.

Mis amigos de la universidad: Fermín, Jonathan, Pablo, Francisco y Karelys, por compartir conmigo una carrera, llantos, risas y mucho cariño.

Mis amigas de la residencia: Isidis, Julimer, Heidi, Tiby, Emilia y Mariletty, por ser las hermanas que me hacían falta.

Carol, Wilmer y mis amigos pasantes del Instituto Anatomopatológico, por su apoyo especialmente en las épocas de estrés.

La UCV y la comunidad universitaria porque lo aprendido en ella, compartiendo con tanta gente, viviendo el día a día, no está en el pènsum pero es tan válido como las materias que sí lo están.

Millones de Gracias y Que Dios los llene con sus dones.

SUMARIO

En el afán de encontrar materiales nuevos, menos contaminantes, más económicos y con un amplio rango de aplicación, se están desarrollando diversas investigaciones; una de las cuales es la que se presenta a continuación.

El presente estudio está abocado a caracterizar distintas formulaciones de EPDM cargado con aserrín; para ello se plantean como objetivos específicos, la optimización de condiciones como el sistema de vulcanización y el contenido de carga, la comparación del aserrín con otras cargas, la evaluación de un método alternativo de vulcanización y la evaluación del efecto del uso de un agente acoplante.

Las formulaciones de elastómeros como el EPDM, se constituyen de diversos componentes, destacando entre ellos, el caucho, la carga, los agentes vulcanizantes o curativos y los activadores de los agentes vulcanizantes; la proporción en que se utilicen éstos, así como la naturaleza de la carga y el caucho, son determinantes en las propiedades del producto final.

Para la consecución de los objetivos de la investigación, los componentes de las formulaciones que se variaron fueron la relación entre la cantidad de azufre y acelerantes, dando lugar a diferentes sistemas de vulcanización, el eficiente y semieficiente; también se varió el contenido de aserrín, manejándose cargas de 0 ppc, 20 ppc, 40 ppc y 60 ppc. Se varió el tipo de carga, elaborando formulaciones cargadas con negro de humo y sílice; además, se prepararon mezclas carentes de agentes curativos para vulcanizarlas a través de irradiación, sometidas a tres dosis 50 KGy, 110 KGy 200 KGy; y por último se efectuó un pretratamiento a la carga con silano como agente acoplante.

A las formulaciones mencionadas, se les determinó las siguientes propiedades físicas: esfuerzo a 100% de elongación, elongación a la ruptura, esfuerzo a la ruptura, resistencia al desgarre, dureza y deformación remanente por compresión. También se centró la atención en las propiedades reológicas y el grado de interacción entre la carga y el EPDM. En el caso de optimización del sistema de vulcanización, se determinó adicionalmente la absorción de agua y el efecto del envejecimiento acelerado al calor en las propiedades originales.

Una vez aplicados los ensayos, que permitieron conocer las propiedades ya nombradas, se obtuvo como resultado, que el sistema eficiente presentó mejores propiedades originales que el sistema semieficiente, lo cual es ocasionado por la naturaleza del aserrín que contiene en proporciones desconocidas partículas más flexibles que otras, afectando aleatoriamente las propiedades del sistema semieficiente. Por otro lado, el comportamiento del sistema eficiente ante el envejecimiento es significativamente mejor que el semieficiente.

En cuanto a la variación del contenido de carga, se encontró que el aserrín es una carga reforzante, y el efecto aumenta con el incremento del contenido. Reológicamente se observó que el contenido de grupos polares en el aserrín acelera la reacción de

vulcanización a bajos contenidos de carga; se seleccionó como contenido óptimo 60 ppc. Con respecto a la variación del tipo de carga, se encontró inconvenientes en el mezclado del negro de humo y la sílice debido al alto contenido (60 ppc); se pudieron elaborar sólo las formulaciones de negro de humo porque la de sílice provocó una prevulcanización en el Banbury®. Al comparar el aserrín con el negro de humo, se observó la superioridad del negro de humo como carga reforzante.

Al aplicar la irradiación como método alternativo de vulcanización, se observó que la dosis de 50 KGy genera enlaces insuficientes, la de 200 KGy es excesiva lo que perjudica las propiedades, y la de 110 KGy originó los mejores resultados, sobre todo ante la presencia del aserrín que se comporta como carga reforzante. Sin embargo, la irradiación a 110 KGy presenta propiedades similares al sistema eficiente, y por ser más costosa la irradiación, es más factible vulcanizar con azufre. En lo referente al agente acoplante, tiene un efecto positivo en el procesamiento de la mezcla y en algunas propiedades, las que se perjudican pueden ser mejoradas optimizando las condiciones de aplicación del silano, tal como lo indican trabajos previos.

Por último, el desarrollo de esta investigación permite hacer ciertas recomendaciones, entre las que destacan las siguientes: Al utilizar aserrín como carga, es necesario controlar la composición o garantizar su proveniencia de un solo árbol. Para preparar mezclas de aserrín a altos porcentajes es importante el uso de un agente acoplante para mejorar el procesamiento. Evitar la prevulcanización del negro de humo y de la sílice con los inhibidores apropiados para establecer una mejor comparación entre cargas. Aplicar dosis de irradiación entre 110 KGy y 200 KGy para encontrar una mejor dosis que pueda superar las propiedades del sistema eficiente; variar el porcentaje del agente acoplante silano, o utilizar un aditivo que mejore las propiedades físicas.

INDICE GENERAL

I. INTRODUCCIÓN	13
II. OBJETIVOS	14
2.1 Objetivo General	14
2.2 Objetivos Específicos	14
III. MARCO TEORICO	15
3.1 Elastómeros	15
3.1.1 Formulación de los elastómeros	15
3.2 Vulcanización	18
3.2.1 Tipos de vulcanización	18
3.2.1.1 Vulcanización sin azufre	18
3.2.1.1 Vulcanización con azufre	20
3.2.2 Etapas de la vulcanización.....	21
3.2.3 Técnicas de vulcanización.....	22
3.3 CARGAS.....	23
3.3.1 Negro de humo	23
3.3.2 Cargas claras inorgánicas	24
3.3.3 Cargas orgánicas de color claro.....	24
3.3.4 Cargas celulósicas	24
3.4 Elastómeros del tipo Etileno Propileno	25
3.4.1 Dienos en el EPDM	27
3.4.2 Vulcanización del EPDM.....	29
3.4.3 Aplicaciones del EPDM	29
3.5 Caracterización de los elastómeros.....	29
3.5.1 Curva de curado.....	30
3.5.2 Ensayos Físicos	32
3.5.2.1 Determinación de la Dureza	32
3.5.2.2 Ensayos de Tracción.....	32
3.5.2.3 Deformación remanente, fluencia y relajación de esfuerzos.....	33
3.5.2.4 Resistencia al desgarre.....	33
3.5.3 Ensayos de envejecimiento acelerado	33
3.5.4 Comportamiento frente a líquidos	34
IV. ANTECEDENTES.....	37
V. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	41
5.1 Materiales	41
5.2 Equipos	42
5.3 Plan de Experiencias.....	43
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	52
VII. CONCLUSIONES	95
VIII. RECOMENDACIONES	98
IX. BIBLIOGRAFIA.....	110
ANEXOS.....	103

INDICE DE FIGURAS

Figura N° 1: Mecanismo de Vulcanización por Irradiación.....	19
Figura N° 2: Tipos de enlace de azufre.....	20
Figura N° 3: Curva de curado.....	22
Figura N° 4: Estructura del EPM.....	25
Figura N° 5: Estructura del Caucho Natural.....	26
Figura N° 6: Estructura del 1,4 hexadieno.....	27
Figura N° 7: Etileno Propileno 1,4 Hexadieno.....	27
Figura N° 8: Estructura del ENB.....	28
Figura N° 9: Estructura del EPDM, con ENB como insaturación.	28
Figura N° 10: Cámara neumática y rotor	30
Figura N° 11: Curvas típicas de curado.....	31
Figura N° 12: Mezclador Interno tipo Banbury®	46
Figura N° 13 : Efecto del aserrín y el sistema de curado.....	52
Figura N° 14: Variación de la temperatura durante el proceso de mezclado de las formulaciones bajo distintos sistemas de curado.....	54
Figura N° 15: Curva de secado de las probetas	63
Figura N° 16: Curva de absorción de agua de las probetas	64
Figura N° 17 : Efecto del contenido de aserrín en el mezclado.....	67
Figura N° 18: Variación de la temperatura durante el proceso de mezclado de las formulaciones bajo distintos contenidos de carga.	68
Figura N° 19 : Efecto del uso de diferentes tipos de carga en el mezclado.....	76
Figura N° 20 : Efecto del uso de diferentes tipos de carga en la temperatura de mezclado.	78
Figura N° 21 : Efecto del uso de un agente acoplante en el mezclado.	89
Figura N° 22 : Efecto del uso de un agente acoplante en la temperatura durante el mezclado.	90

INDICE DE TABLAS

Tabla N° 1: Especificaciones del EPDM.....	41
Tabla N° 2: Aditivos de las formulaciones.....	42
Tabla N° 3: Lista de equipos.....	42
Tabla N° 4. - Composición de las formulaciones con diferentes sistemas de curado.....	43
Tabla N° 5: Condiciones de mezclado para las formulaciones bajo el sistema de vulcanización con azufre.....	46
Tabla N° 6: Condiciones de mezclado para la mezcla EPDM-aserrín destinada a irradiación.....	47
Tabla N° 7: Tiempo de curado mediante el moldeo por compresión.....	48
Tabla N° 8 : Propiedades reológicas de las formulaciones bajo diferentes sistemas de curado.....	56
Tabla N° 9: Propiedades tensiles de las formulaciones bajo diferentes sistemas de curado.....	57
Tabla N° 10 : Resistencia al desgarre de formulaciones bajo diferentes sistemas de curado.....	58
Tabla N° 11: Deformación remanente para formulaciones bajo diferentes sistemas de curado.....	59
Tabla N° 12: Dureza Shore A de formulaciones bajo diferentes sistemas de curado.....	60
Tabla N° 13: Variación de las propiedades físicas de probetas bajo diferentes sistemas de curado debido al envejecimiento.....	61
Tabla N° 14: Resumen de propiedades de las formulaciones cargadas y la patrón.....	66
Tabla N° 15 : Propiedades Reológicas de las Formulaciones con Diferente Contenido de Aserrín.....	69
Tabla N° 16: Propiedades Tensiles de Formulaciones con Diferente Contenido de Aserrín.....	70
Tabla N° 17: Resistencia al Desgarre y Deformación Remanente por Compresión de Formulaciones con Diferente Contenido de Aserrín.....	71
Tabla N° 18: Dureza Shore A de Formulaciones con Diferente Contenido de Aserrín.....	72
Tabla N° 19: Grado de interacción entre la carga y el caucho, para diferentes contenidos de aserrín.....	73
Tabla N° 20: Resumen de propiedades de las formulaciones con diferente cantidad de carga.....	74
Tabla N° 21: Parámetros Reológicos de Formulaciones con Diferentes Cargas.....	79
Tabla N° 22: Propiedades Tensiles y Resistencia al Desgarre de Formulaciones con Diferentes Cargas.....	79
Tabla N° 23: Dureza Shore A de Formulaciones con Diferentes Cargas.....	80
Tabla N° 24: Deformación Remanente de Formulaciones con Diferentes Cargas.....	80
Tabla N° 25: Interacción Carga-EPDM de Formulaciones con Diferentes Cargas.....	81
Tabla N° 26 : Propiedades Tensiles de Probetas Irradiadas y Vulcanizadas Bajo el Sistema Eficiente, sin Carga.....	83
Tabla N° 27: Propiedades Tensiles de Probetas Irradiadas y Vulcanizadas Bajo el Sistema Eficiente, Cargadas.....	84
Tabla N° 28: Resistencia al Desgarre de Probetas Irradiadas y Vulcanizadas bajo el Sistema Eficiente.....	85
Tabla N° 29 : Dureza de probetas irradiadas y vulcanizadas bajo el sistema eficiente.....	85

Tabla N° 30: Grado de Interacción entre la Carga y el Caucho, para diferentes cargas de irradiación	87
Tabla N° 31: Parámetros Reológicos Formulaciones con y sin agente acoplante.....	90
Tabla N° 32: Propiedades Tensiles de Formulaciones con y sin agente acoplante.....	92
Tabla N° 33: Resistencia al Desgarre y Compresión Remanente de Formulaciones Con y Sin Agente Acoplante.....	92
Tabla N° 34: Dureza Shore A de Formulaciones Con y Sin Agente Acoplante.....	93
Tabla N° 35: Grado de Interacción Entre la Carga y el Caucho Con y Sin Agente acoplante	94

I. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, las necesidades del mercado por encontrar materiales poliméricos con nuevas aplicaciones, mayor grado de utilidad y especificación, con mínimos costes de desarrollo y tecnologías de procesamiento más productivas, han impulsado numerosas investigaciones, enfocadas en áreas como el estudio de la influencia de las variables del proceso de producción de los polímeros, el mezclado físico de distintos polímeros, y el desarrollo de métodos de disposición y reciclaje de los desechos poliméricos. El desarrollo de compuestos reforzados es otra área importante que ha sido objeto de numerosos estudios, ya que se busca cubrir aspectos tan importantes en un polímero como lo son minimizar el costo, mejorar la calidad y reducir el impacto ambiental.

En el ámbito de polímeros cargados, se está incursionando en la utilización de compuestos celulósicos. T. Q. Li et al¹ y Andrej Bledzki et al², han demostrado que la harina y la fibra de madera juegan un papel importante en el refuerzo de productos elastoméricos; esto aunado a la fiabilidad y naturaleza de la fuente de esta carga, indica la necesidad de generar nuevos aportes en este campo.

El estudio a desarrollar, tendrá como elastómero base el etileno propileno dieno (EPDM), por ser éste un elastómero sintético de alta resistencia a la degradación por agentes como luz, ozono y oxígeno, además de otras propiedades que lo han llevado a ser consumido mundialmente en el orden de 10% del consumo total de cauchos sintéticos. El EPDM será cargado con distintos porcentajes de aserrín y se evaluarán dos métodos de vulcanización, con azufre y por irradiación. Adicionalmente se comparará el efecto de diferentes cargas. Para ello se medirán las propiedades físicas, mecánicas y reométricas de todas las formulaciones, incluyendo la de referencia que no contiene carga, además del grado de interacción y el efecto del envejecimiento.

II. OBJETIVOS

Con la ejecución del presente estudio se plantea el cumplimiento de los siguientes objetivos.

2.1 Objetivo General

Caracterización de formulaciones de caucho Etileno-Propileno-Dieno (EPDM) con cargas orgánicas e inorgánicas.

2.2 Objetivos Específicos

- Estudio de la influencia de distintos sistemas de vulcanización en las propiedades físicas, reométricas y mecánicas del sistema EPDM/aserrín.
- Estudio de la influencia del proceso de envejecimiento sobre las propiedades físicas, reométricas y mecánicas del sistema EPDM/aserrín.
- Análisis del proceso de absorción de agua del sistema EPDM-aserrín
- Estudio de la influencia del porcentaje de aserrín en las propiedades físicas, reométricas y mecánicas del sistema EPDM/aserrín.
- Estudio de la influencia del tipo de carga (negro de humo y sílice) en las propiedades reométricas y físicas del EPDM.
- Evaluación de un método de vulcanización alternativo, la irradiación con rayos gamma.
- Análisis de la influencia de un agente acoplante sobre las propiedades físicas, reométricas y mecánicas de las mezclas EPDM/aserrín.
- Análisis del grado de interacción matriz elastomérica / carga para todos los sistemas estudiados.

III. MARCO TEORICO

3.1 ELASTÓMEROS

Un elastómero es un material polimérico que exhibe elasticidad. De acuerdo con las propiedades mecánicas, se tiene que los elastómeros deben estirarse rápidamente bajo tensión, con poca pérdida de energía y calor; cuando se liberan de la fuerza, deben recobrar sus dimensiones originales por efecto del rebote; esta recuperación debe ser llevada a cabo con la menor deformación.

Por lo anterior, para que un material sea elastómero debe ser un polímero de alto peso molecular, debe poseer una alta movilidad segmental, una alta temperatura de transición vítrea en el estado no estirado. Los aspectos ya mencionados indican que sus fuerzas intermoleculares son débiles además de que su estructura es flexible; por otro lado, para garantizar la alta movilidad segmental, su estructura posee un mínimo grado de orden en el estado no estirado; y por último, para prevenir la deformación permanente y para permitir la rápida retracción, sus cadenas están permanentemente entrecruzadas³.

3.1.1 Formulación de los elastómeros

Para la obtención de los elastómeros se utiliza como materia prima el caucho, que es mezclado con ciertos compuestos y luego vulcanizado para que presente las características que definen al elastómero, mencionadas anteriormente. En la industria se seleccionan los compuestos a mezclar con el caucho, de tal manera que modifiquen sus propiedades a conveniencia y que permitan la reducción de los costos; a ello se le denomina formulación⁴.

Los materiales que se utilizan en las formulaciones de elastómeros se citan a continuación:

Cargas: Se añaden al elastómero para reforzar el producto vulcanizado; la más común en la industria del caucho es el negro de humo⁴⁴.

Ayudantes del procesamiento: Son agregados para modificar las propiedades del caucho durante el proceso o una etapa específica del mismo; entre ellos destacan los lubricantes y los plastificantes⁴. Estos últimos se utilizan cuando se desea incrementar la flexibilidad de la mezcla; los más comunes son los aceites de hidrocarburos⁵.

Agentes vulcanizantes: Son materiales que promueven el enlace espacial de las cadenas del caucho. Se utilizan, entre otros, el azufre (s), peróxidos como el dicumil peróxido (DCP) y resinas fenólicas.

Acelerantes: Son materiales que combinados con los agentes vulcanizantes reducen el tiempo de vulcanización y mejoran las propiedades físicas del producto.

Los acelerantes se aplican de las siguientes formas:

Sistema de aceleración simple: Se basa en la aplicación de un acelerante primario. Este se define como aquel cuya actividad produce un curado satisfactorio en tiempos específicos.

Combinación de dos o más acelerantes: Consiste en la aplicación del acelerante primario acompañado de un acelerante con menor actividad llamado secundario. Se aplica en mayor proporción el primario y la masa del secundario corresponde a un aproximado de 10% a 20% de la masa total. Esta combinación consigue crear un efecto sinérgico⁴.

Acelerantes de acción retardada: No son afectados por la temperatura de procesamiento, pero producen curados satisfactorios a temperaturas ordinarias de vulcanización, de esta manera ofrecen una protección ante el curado prematuro.

Con respecto a la actividad relativa de los acelerantes, entre los lentos se tiene la anilina, entre los moderadamente rápidos, la difenilguanidina (DPG) y la hexametileno tetramina, entre los rápidos el 2-mercaptobenzotiazol (MBT) y el disulfuro de benzotiacilo (MBTS), y

por último, los ultraacelerantes, como el disulfuro de tetrametil tiuram (TMTD), ditiocarbamatos y xantatos.

Activadores de aceleración: Son sustancias que forman complejos con los acelerantes, para activarlos, lo que conduce a obtener los máximos beneficios del sistema por el incremento de la velocidad de vulcanización.

Los activadores están agrupados de la siguiente forma:

Inorgánicos: Principalmente óxidos de metales como óxido de zinc, además de cal hidratada, litargirio, óxido de plomo, óxido de magnesio, e hidróxidos.

Ácidos orgánicos: Normalmente son usados con óxidos metálicos, y son por lo general ácidos monobásicos de alto peso molecular o mezclas de ácido esteárico, láurico, palmítico y mirístico, y aceites hidrogenados de palma, castor, pescado y linaza.

Sustancias alcalinas: Ejemplos de éstas son aminas, sales de aminas con ácidos débiles; éstas incrementan la velocidad de curado a través del incremento del pH del caucho.

Agentes de resistencia al envejecimiento: Se incluyen todos los agentes que ayudan a evitar la ruptura de las cadenas o alteraciones químicas de las mismas, que producen el envejecimiento del caucho vulcanizado. Un ejemplo de estos agentes son los antioxidantes.

Ingredientes misceláneos: Entre ellos destacan los colorantes y los agentes retardantes a la llama.

Para la integración de los compuestos ya mencionados, se utiliza comúnmente un molino de rodillos o un mezclador interno tipo Banbury®. En ambos equipos hay que tener en cuenta los siguientes aspectos para producir un mezclado óptimo; en primer lugar, para cada caucho existe un rango óptimo de temperatura de operación, además es necesario

incorporar los ingredientes en un orden específico. Por otro lado, el mezclado se lleva a cabo por etapas y el tiempo de duración de las mismas es importante controlarlo, al igual que se debe controlar la temperatura final del proceso para evitar la vulcanización prematura⁴.

3.2 VULCANIZACIÓN

Como ya se mencionó, es fundamental el proceso de vulcanización para la obtención de los elastómeros. Éste se define como la reacción química que produce la formación de enlaces entre las cadenas de un polímero. La tridimensionalidad de la estructura formada restringe la libertad de movimiento de las moléculas, lo que conduce a la reducción de la tendencia a la cristalización, mejora de la elasticidad y el mantenimiento a un valor casi constante del módulo y dureza bajo un amplio rango de temperaturas⁶.

El caucho vulcanizado es elástico, insoluble y se diferencia del caucho bruto por su mayor resistencia mecánica y térmica⁷.

3.2.1 Tipos de Vulcanización

Se distinguen dos tipos de vulcanización que se describen a continuación.

3.2.1.1 Vulcanización sin azufre

Este tipo de vulcanización se puede llevar a cabo por la acción de agentes como el peróxido u otros compuestos que se mencionan a continuación. En cuanto a la vulcanización por peróxido, se aplica en cauchos saturados que no pueden ser entrecruzados por el azufre o los acelerantes⁴. El mecanismo de vulcanización por peróxido comienza con la descomposición del mismo, bajo la formación de radicales libres que extraen átomos de hidrógeno de la molécula polimérica. La formación de macro radicales libres y su interacción conduce a los enlaces⁸.

3.2.1.1 Vulcanización con azufre

Para que se efectúe este tipo de vulcanización, es necesario que existan insaturaciones en el caucho que permitan la incorporación del azufre en las cadenas. Hay tres sistemas reconocidos de vulcanización con azufre: El convencional o ineficiente, el EV (curado eficiente) y el semi-EV (semi eficiente). Estos difieren principalmente en el tipo de enlace con azufre que se forma, lo que influye en las propiedades del producto vulcanizado. El término “eficiente” se refiere al número de átomos de azufre por enlace, tal como se observa en la figura N° 2.

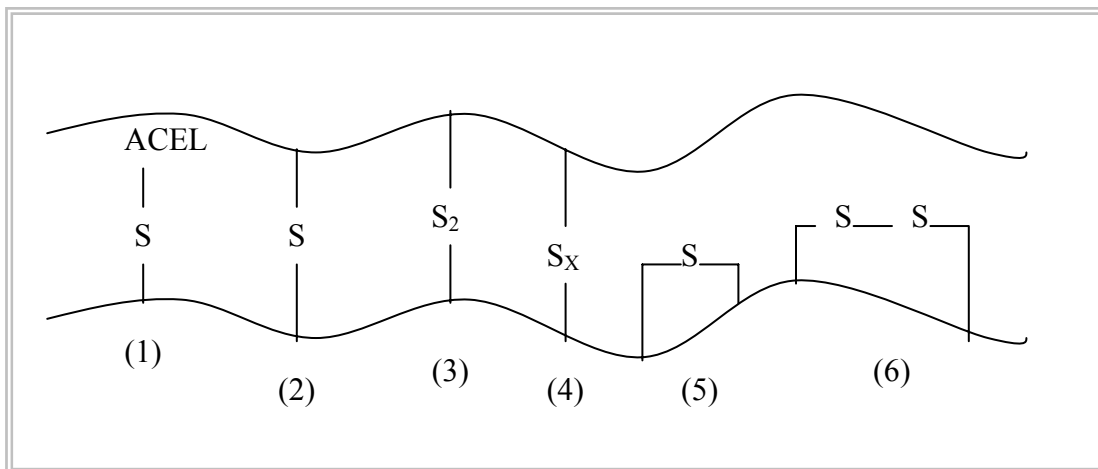


Figura N° 2: Tipos de enlace de azufre.

- (1) Azufre pendiente terminado por el acelerante.
- (2) Enlace monosulfuro.
- (3) Enlace bisulfuro.
- (4) Enlace polisulfuro ($x > 2$).
- (5) Ciclo monosulfuro.
- (6) Ciclo bisulfuro.

La vulcanización convencional genera enlaces polisulfuros, la EV enlaces mono y disulfuro y la semi-EV enlaces disulfuros y polisulfuros¹⁰.

La eficiencia del sistema de vulcanización está relacionada con la proporción en que se añade el acelerante y el azufre. Cuando la relación acelerante/azufre es mayor que 1, se habla de sistema eficiente porque se establecen casi exclusivamente enlaces monosulfuros; si dicha relación es menor que 1, se formarán enlaces polisulfuros tratándose de sistemas ineficientes o semieeficientes⁹.

3.2.2 Etapas de la vulcanización

En el proceso de vulcanización se distinguen tres etapas, la inducción, el curado y el sobrecurado, representados en la figura N° 3.

La inducción representa el tiempo en el que no ocurre enlace, estando la muestra a la temperatura de vulcanización. Tiene gran importancia práctica debido a que determina la seguridad del material contra la vulcanización prematura.

En la etapa de curado, se forman los enlaces a una velocidad que depende de la temperatura y de la composición del caucho. Luego de cierto tiempo, se alcanza el punto óptimo de curado, en el que se ha producido un 90% de entrecruzamiento.

El sobrecurado es la tercera etapa y ocurre si luego del punto óptimo de curado se continúa calentando el caucho. En esta etapa puede ocurrir un endurecimiento o ablandamiento del producto⁴.

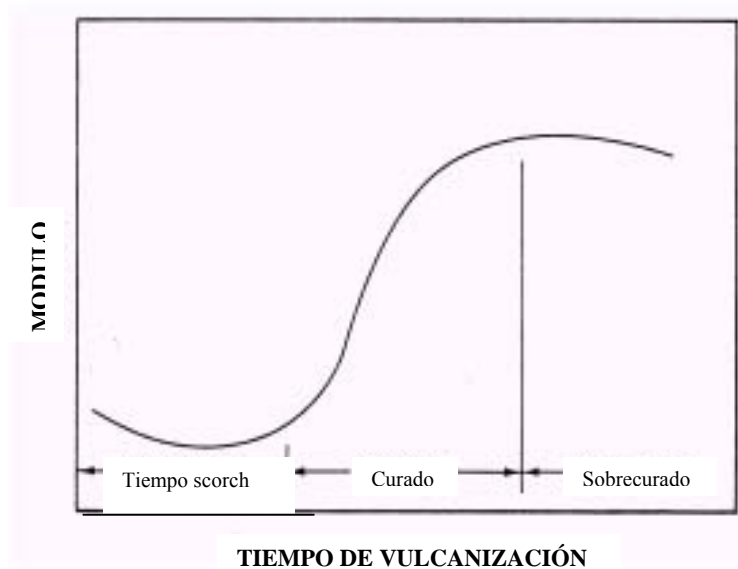


Figura N° 3: Curva de curado

3.2.3 Técnicas de vulcanización

En la industria se aplican varias técnicas para conseguir la vulcanización, dependiendo de las características del caucho y del artículo que se desee producir; siendo las más utilizadas para la preparación de artículos acabados, las que se mencionan a continuación:

Moldeo por compresión: Consiste en un moldeo de piezas por presión; el caucho crudo fluye y llena el molde por completo, ocurriendo la vulcanización en el interior del molde⁴. A menudo se efectúa una etapa de respiro o descompresión para eliminar las sustancias volátiles, y luego se vuelve a incrementar la presión. Esta es la técnica a emplear en la presente investigación, ya que es la forma más común de vulcanizar los termoestables⁵.

Moldeo por inyección: Consiste en inyectar un polímero fundido en un molde cerrado y frío, donde se solidifica para dar el producto; la pieza se recupera al abrir el molde y sacarla. Se utiliza fundamentalmente en el procesamiento de termoplásticos, sin embargo, modificando las condiciones del proceso se puede trabajar esta técnica en los elastómeros⁵.

Curado abierto: La forma tradicional consiste en colocar las piezas a curar en un autoclave en enrejados, luego se suministra vapor a la presión que se necesite³.

Existen otros métodos en los que se vulcaniza por medio de radiación de alta energía, micro-ondas, así como vulcanizaciones en frío que permiten trabajar a temperatura ambiente, que no son tan convencionales como las otras técnicas⁵.

3.3 CARGAS

El mezclado de cauchos con las cargas da gran versatilidad al elastómero obtenido, además son uno de los materiales que se añaden al caucho en mayor proporción, con el propósito de mejorar las propiedades de los artículos finales y abaratar los costos.

El efecto de las cargas puede ser reforzante o diluyente. Las reforzantes se emplean por razones preferentemente técnicas, para aumentar las propiedades mecánicas del vulcanizado, mientras que las diluyentes se usan por razones económicas¹¹.

La combinación de elastómeros con cargas sólidas en forma de fibras con alta resistencia, produce un polímero reforzado. La producción de polímeros reforzados es necesaria porque el alto módulo de elasticidad, necesario para materiales estructurales, no puede ser obtenido solo con el elastómero¹².

A continuación se citan las cargas usadas con mayor frecuencia:

3.3.1 Negro de humo

Es la carga por excelencia en la industria del caucho. Al disminuir el tamaño de partícula o aumentar su superficie específica, aumenta el poder reforzante de esta carga, obteniéndose vulcanizados con mayor resistencia a la tracción, al desgarre y a la abrasión, además de mayor dureza y rigidez. Sin embargo, presenta desventajas como el aumento de la viscosidad de la mezcla antes de curar, lo cual hace difícil la dispersión correcta de las partículas y aumenta la histéresis, es decir, la energía absorbida en una deformación y transformada en calor¹¹.

3.3.2 Cargas claras inorgánicas

Se ha optado por sustituir al negro de humo en el reforzamiento de los cauchos, por ello se usan compuestos inorgánicos. La carga inorgánica más importante es la sílice precipitada, el tamaño de su partícula es similar al más fino de los negros de carbono por lo que presenta las desventajas de ellos, incluso más acentuadas debido a que es menos afín con el caucho por su naturaleza inorgánica¹¹.

Como cargas diluyentes, se usa un sinnúmero de materiales inorgánicos como el carbonato de calcio natural molido, la alúmina, baritas y talco¹¹.

3.3.3 Cargas orgánicas de color claro

Se emplean, por lo general, para fabricar artículos de color claro y de dureza elevada. Entre ellas se tienen, las resinas de estireno butadieno, que se mezclan generalmente con el SBR y con el caucho natural. Otra carga de este tipo son las resinas fenólicas en un grado intermedio de condensación, las cuales actúan como endurecedores y reforzantes¹¹.

3.3.4 Cargas celulósicas

La aplicación de compuestos celulósicos como cargas, se debe a que satisfacen ciertos requerimientos entre los cuales destaca que son recuperables y añaden biodegradabilidad a los plásticos, además poseen generalmente alta resistencia y módulo, son menos densos que las cargas tradicionales y su bajo costo está asegurado por la versatilidad de su fuente. Sin embargo, se han encontrado inconvenientes en esta aplicación, por lo que continúan las investigaciones¹¹.

3.3.5 Uso de un agente acoplante

Existen varios métodos para mejorar la adhesión interfacial entre las cargas celulósicas y los polímeros, uno de ellos es el secado de la carga. También existen tratamientos químicos, dentro de los que destaca el uso de un agente compatibilizante¹³.

Con el uso de un agente químico, se procura la reducción de los grupos –OH de las cargas y la formación de enlaces entre la carga y la matriz polimérica. La estabilidad de las nuevas estructuras depende de la naturaleza de los enlaces, la cual tiene suma importancia en las propiedades del vulcanizado.

Entre los agentes químicos utilizados como acoplantes, se tienen los tipo silano; con los que se han encontrado ligeras mejoras en las propiedades mecánicas, que pueden ser mejoradas con el uso del silano en combinación con solventes o la incorporación de aditivos a la matriz polimérica.

3.4 ELASTÓMEROS DEL TIPO ETILENO PROPILENO

Entre los cauchos de mayor aplicación en la industria, se tienen los cauchos del tipo etileno propileno, en uno de los cuales, el EPDM, se centra la presente investigación. Sin embargo, es importante comenzar describiendo a otro caucho del mismo tipo como lo es el Etileno Propileno (EPM) que tiene la estructura mostrada en la figura N° 4.

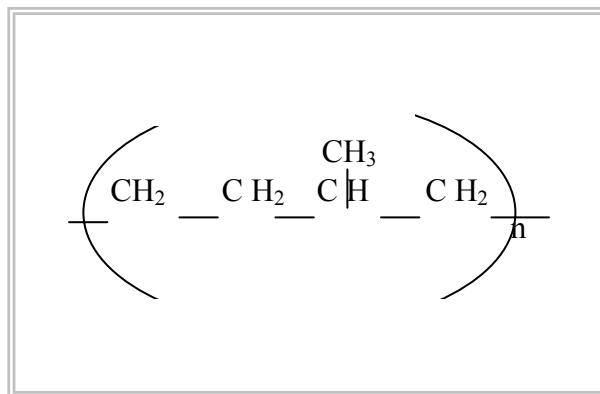


Figura N° 4: Estructura del EPM

Dicha estructura es similar a la estructura del caucho natural, que se presenta en la figura N° 5:

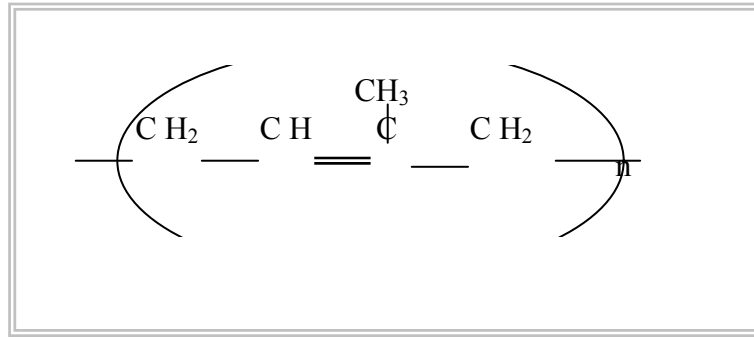


Figura N° 5: Estructura del Caucho Natural

Pero, como puede observarse, existe una diferencia que es la presencia de un enlace doble en la cadena del caucho natural, mientras que el EPM solo posee enlaces sencillos. La insaturación en la cadena principal se presenta en la mayoría de los cauchos sintéticos, ésta produce debilidad de los mismos al exponerse a los agentes degradantes como la luz, el calor, el oxígeno y el ozono. Los cauchos insaturados tienden a degradarse a través de mecanismos como corte de la cadena o ruptura de la insaturación carbono – carbono. Como el EPM no presenta dicha insaturación, es inherente su resistencia a la degradación por calor, luz, oxígeno y principalmente el ozono.

El EPM puede ser curado utilizando sustancias químicas especiales, y esto se efectúa hoy en día a gran escala; sin embargo, un producto más atractivo es uno que posee las excelentes características ya descritas del EPM, y que incluya una insaturación carbono – carbono en una pequeña cantidad de algún dieno para poder aplicarle una vulcanización convencional con azufre; este producto es el EPDM⁴.

En cuanto a la composición molecular del EPDM, el contenido de etileno va desde 45% a 75% en peso. Con respecto al tercer monómero, usualmente el rango es de 0% a 12% en peso, dependiendo hasta cierto punto del tipo de monómero que sea usado.¹⁰

3.4.1 Dienes en el EPDM

Los compuestos comercialmente importantes, que se incorporan a la estructura del EPM para formar el EPDM son las diolefinas de cadenas lineales no conjugadas y los dienos cíclicos y bicíclicos. Además, ambos deben cumplir con dos características, no ser conjugados y la actividad de cada uno de sus enlaces dobles ser substancialmente diferente con respecto a la polimerización⁴.

La cadena diolefínica que presenta las características ya citadas es el 1,4 hexadieno :

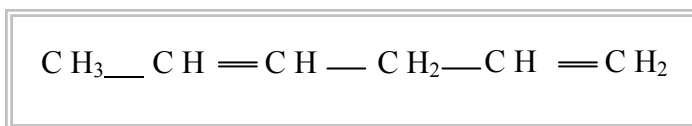


Figura N° 6: Estructura del 1,4 hexadieno

Cuando este químico es introducido con el etileno y propileno, el enlace doble terminal es activado con respecto a la polimerización, mientras que la insaturación interna es pasiva en esta etapa, pero se mantiene pendiente en el terpolímero resultante para ser activado en la vulcanización con azufre, quedando la estructura mostrada en la figura N° 7.

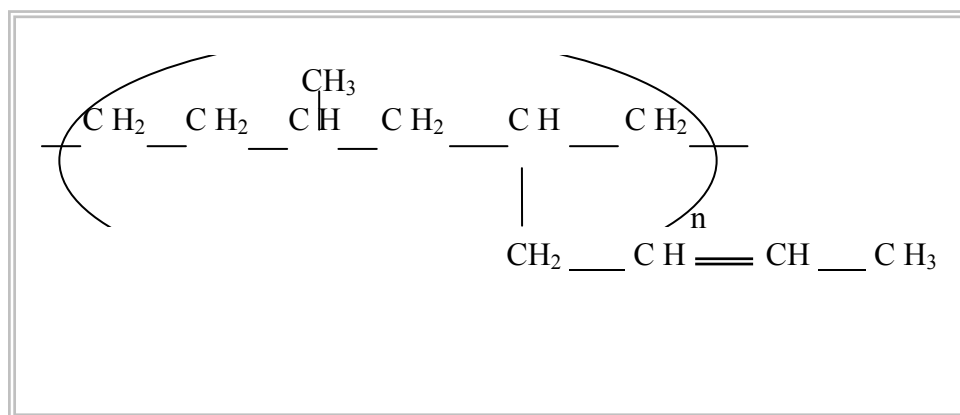


Figura N° 7: Etileno Propileno 1,4 Hexadieno

En cuanto a los dienos cíclicos que se utilizan para introducir la insaturación en el EPM, son tipificados por varios derivados del norboneno. El etileno norboneno (ENB) es el dieno cíclico más utilizado en los EPDM comerciales; por lo que éste es el dieno que presenta el EPDM a usar en esta investigación:

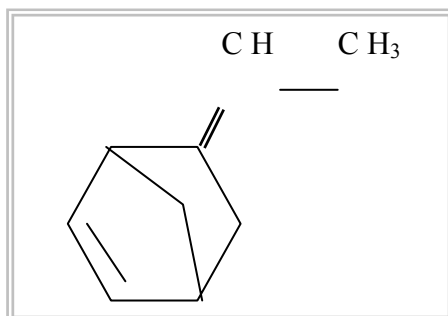


Figura N° 8: Estructura del ENB

Como otros anillos diénicos enlazados, el ENB muestra una alta velocidad de polimerización a través del doble enlace en el anillo. La estructura del EPDM conteniendo ENB es:

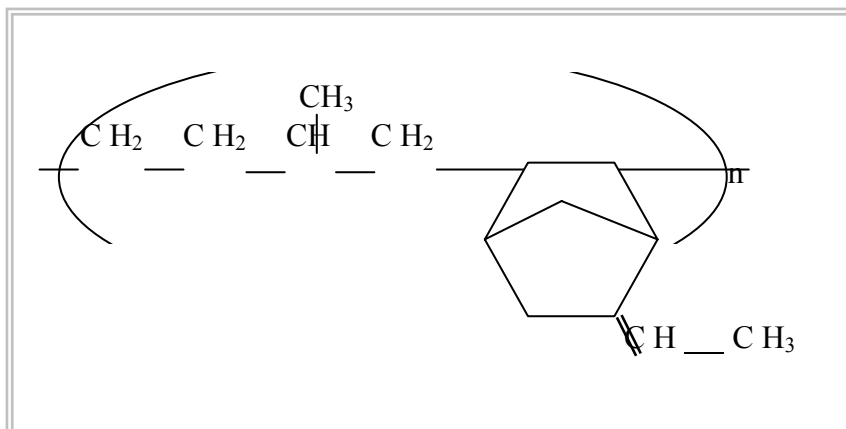


Figura N° 9: Estructura del EPDM, con ENB como insaturación.

Otro dieno cíclico comúnmente utilizado es el dicitropentadieno, que posee un grado de polimerización mayor que el 1,4 hexadieno⁴.

La cantidad de dieno que es incorporado a la molécula de EPDM afectará la velocidad de curado del caucho. Generalmente es suficiente aplicar un 4 % ó 5% en peso de dieno, aunque también es aplicado en el orden de 10% cuando se desea curados ultra rápidos o cocurados con elastómeros diénicos.

3.4.2 Vulcanización del EPDM

Como se mencionó anteriormente, la vulcanización del EPDM se puede realizar mediante el uso del azufre como agente vulcanizante, ya que posee en su estructura insaturaciones; como dichas insaturaciones no están ubicadas en la cadena principal, no son una desventaja frente al deterioro, pero sí son aprovechables para la reacción de vulcanización.

Las estrategias para sistemas de curado del EPDM, se centran en solventar el problema del uso de suficiente acelerante, para obtener un enlace adecuado de los relativamente pocos sitios diénicos, y al mismo tiempo evitar la efluorescencia de acelerante o azufre por el uso de los mismos en exceso⁸

3.4.3 Aplicaciones del EPDM

El EPM y EPDM representan actualmente el 10% del consumo mundial de caucho sintético. Su principal uso es en aplicaciones de alta calidad, particularmente mangueras y sellos automotores, en perfiles, láminas y sellos de techos, en cables y alambres. Adicionalmente, considerables cantidades de EPDM son usadas en mezclas con termoplásticos para lograr, por ejemplo, modificación de la resistencia al impacto o sencillamente servir como base para los elastómeros termoplásticos.¹⁴

3.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS ELASTÓMEROS

Una vez obtenidos los elastómeros son caracterizados, es decir, son sometidos a diferentes ensayos para determinar parámetros que permitan realizar una evaluación de los mismos.

3.5.1 Curva de curado

La curva de curado de los cauchos es determinada mediante el uso de un reómetro de disco oscilante. Este equipo posee una cámara neumática en la que se introduce una muestra del caucho; allí se encuentra un rotor oscilante, tal como se observa en la figura N° 10. Durante la prueba, la muestra se mantiene bajo presión y a la temperatura de vulcanización, el rotor oscila en un arco previamente establecido y se registra continuamente el cizallamiento dinámico del material⁴.

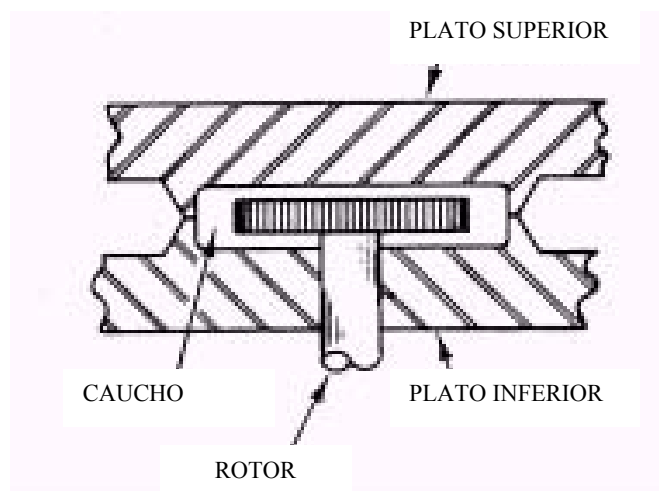


Figura N° 10: Cámara neumática y rotor

La curva obtenida relaciona el torque necesario para la rotación del rotor y el tiempo de vulcanización.

En la figura 11 se observan los diferentes tipos de gráficos que se pueden obtener y los parámetros que se determinan a través de las curvas de curado, según la norma ASTM D2084.

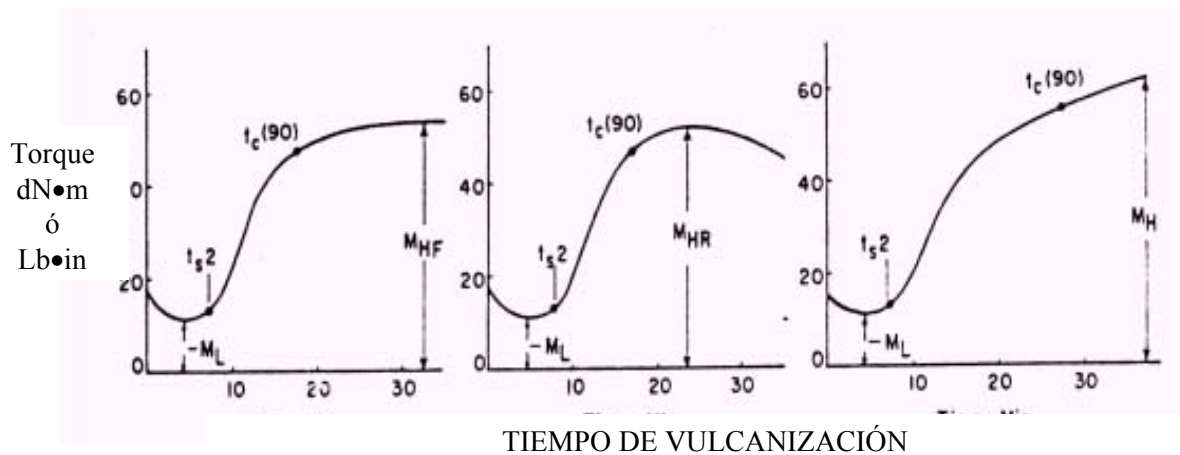


Figura N° 11: Curvas típicas de curado

M_L - Torque mínimo.

M_{HF} - Torque de equilibrio.

M_{HR} - Torque máximo para curvas con reversión.

M_H - Torque más alto alcanzando durante el período de tiempo especificado cuando no se obtuvo el máximo o el equilibrio.

$t_{s,x}$ - Tiempo de inducción (scorch time), tiempo x unidades por encima de M_L .

$t_{cs}(x)$ - Tiempo de curado, tiempo a (x) % del torque máximo logrado.

Índice de curado – Se determina con la ecuación $IC = (100) / (t_{cs}(x) - t_s(x))$ y está relacionado con la velocidad de curado.

Las curvas expuestas en la Figura N° 11, representan los tres tipos de curvas de curado que pueden presentarse. La curva del extremo izquierdo se caracteriza por su tendencia a la estabilización del torque máximo, la cual es presentada por algunos cauchos sintéticos como el EPDM; la curva central muestra una reversión, es decir, el torque máximo pasa por un máximo y luego decrece, dicho comportamiento lo presenta el caucho natural; y la curva de la derecha se caracteriza por la ausencia de estabilización del torque máximo⁴.

3.5.2 Ensayos Físicos

3.5.2.1 Determinación de la Dureza

La dureza es la característica de un caucho que indica su rigidez frente a esfuerzos moderados, como los que frecuentemente ha de soportar en servicio. Esta propiedad está relacionada con el módulo de elasticidad o módulo de Young.

El método más popular para medir la dureza de un caucho es el Shore A, basado en la medición de la penetración de una punta troncocónica en contra de la reacción de un resorte metálico calibrado.

3.5.2.2 Ensayos de Tracción

El ensayo consiste en estirar una probeta a velocidad constante, hasta su ruptura, registrando la fuerza ejercida sobre la probeta durante el ensayo y los alargamientos resultantes. En los resultados de este ensayo se reflejará, para una formulación dada, cualquier anomalía en las dosificaciones, en la preparación de la mezcla o en el grado de vulcanización. Sin embargo, hay que tener cuidado al comparar vulcanizados de naturaleza muy distinta, ya que no siempre una mayor resistencia a la tracción implica superioridad en la calidad.

En muchos materiales en ingeniería, la relación esfuerzo-deformación en tracción está representada por una recta, cuya pendiente corresponde al módulo de elasticidad o módulo de Young. En el caucho dicha relación es una curva, por lo que se suele medir, además del esfuerzo y deformación final, los esfuerzos para conseguir alargamientos intermedios; con respecto a la determinación del módulo de Young, se puede obtener en el caso de deformaciones pequeñas, inferiores a 50%, ya que la relación es aproximadamente lineal.

Los parámetros que con mayor frecuencia se determinan a través de este ensayo, son el esfuerzo al 100% y 300% de extensión, la resistencia a la tracción, el alargamiento al momento de la ruptura, el módulo inicial y otros módulos, la tenacidad y la energía de histéresis⁵.

Para realizar este ensayo, se recomienda utilizar dinamómetros sin inercia y no los tipo péndulo que arrojan valores inferiores a los reales.

3.5.2.3 Deformación remanente, fluencia y relajación de esfuerzos.

Son características que reflejan el efecto de un esfuerzo o de una deformación aplicados durante un tiempo prolongado. Si se aplica un esfuerzo constante, además de la deformación instantánea, se tiene lugar a una deformación adicional más lenta denominada fluencia. Si por el contrario, se mantiene constante la deformación impuesta, el esfuerzo necesario para producir esa deformación irá disminuyendo, obteniéndose así la relajación de esfuerzos. Por último, al suprimir la fuerza deformante de la pieza, ésta se recuperará instantáneamente pero no completamente, quedando así una deformación remanente⁹.

El ensayo más frecuente es el de deformación remanente por compresión (compression set), en el que una probeta es comprimida entre placas metálicas, bien sea a deformación constante o a esfuerzo constante; luego de transcurrido el tiempo de ensayo, se suprime la fuerza deformante y se deja recuperar la probeta. La deformación remanente al final del tiempo de recuperación se expresa en porcentaje de deformación impuesta⁹.

3.5.2.4 Resistencia al desgarre

Con este ensayo se pretende medir la resistencia de un artículo de caucho, a que se produzca o propague una laceración bajo los esfuerzos que ha de soportar en servicio, o en el propio proceso de fabricación. Esta propiedad es muy importante porque permite detectar variaciones en la preparación de los compuestos, así como la presencia de puntos de falla. Junto a la resistencia tensil y el módulo, es un buen indicativo del refuerzo que pueda aportar una carga a un caucho⁹.

3.5.3 Ensayos de envejecimiento acelerado

Estos permiten juzgar si la calidad del caucho es idónea para el servicio al que se destina, ya que los ensayos descritos evidencian la calidad original del material, pero esa calidad

puede ser alterada bajo servicio, sobre todo si las condiciones de trabajo son adversas. El resultado del ensayo, naturalmente, se debe obtener en un corto tiempo, para lo cual deben extremarse las condiciones adversas, tales como temperatura elevada, pero ha de tenerse presente que cuanto más se extremen éstas en relación con las condiciones de servicio, peor será la correlación entre los resultados de los ensayos y el comportamiento previsible en servicio.

El efecto del envejecimiento se sigue por la variación de una o más propiedades físicas, con frecuencia la dureza, los esfuerzos a alargamiento inferiores a los de ruptura, la resistencia a la tracción y el alargamiento a la ruptura. Generalmente dichas variaciones se expresan en porcentaje del valor original de la propiedad, excepto en la dureza que se expresa en unidades de dureza¹¹.

3.5.4 Comportamiento frente a líquidos

El contacto prolongado del caucho con líquidos puede ser requerido por las condiciones de servicio. Esto se puede reflejar en una variación indeseada del volumen del artículo por hinchamiento o contracción. Por ello es necesario el estudio del comportamiento de vulcanizados frente a líquidos.

La variación final del volumen es el resultado del hinchamiento por absorción del líquido y, en muchos casos, de la contracción provocada por la extracción de algún componente del vulcanizado. Según predomine uno u otro, el volumen final será mayor o menor⁹.

En cuanto a la duración y temperatura de ensayo, deben ser establecidos por el interesado en el ensayo, ya que la norma indica una serie de temperaturas y tiempos preferidos y se llama la atención sobre la conveniencia de prolongar el ensayo hasta alcanzar el equilibrio.

Uno de los ensayos que se basa en el comportamiento frente a líquidos es el de grado de interacción carga-caucho. Este ensayo consiste en sumergir probetas de vulcanizados en un líquido afín, el cuál penetra en la estructura tridimensional del caucho cargado; la cantidad

de líquido incorporado a la estructura dependerá de la densidad de entrecruzamiento del sistema caucho-carga. La relación que permite conocer este grado de interacción es la desarrollada por Lorenz y Parks¹⁵

$$\frac{G_f}{G_g} = ae^{-Z} + b$$

Donde G : Gramos de solvente por gramos de hidrógeno

f y g: Relativos al vulcanizado cargado y no cargado, respectivamente.

Z: Relación entre masa de la carga entre masa del caucho hidrocarburo.

b: Constate.

Para determinar G se utiliza la siguiente ecuación:

$$G = \frac{\text{Masa hinchada} - \text{Masa Seca}}{\text{Masa original} \times \left(\frac{100}{\text{Peso Formula}} \right)}$$

Mientras menor es el valor de la relación Gf/Gg, mejor es la interacción entre la carga y el caucho.

Además del grado de interacción entre la carga y el caucho, se realiza un ensayo denominado absorción de agua, este se ejecuta especialmente si en la composición del vulcanizado existe una sustancia higroscópica.

Para el desarrollo eficaz de este ensayo, es necesario someter las probetas previamente al proceso de secado, pesando diariamente hasta que la masa se constante. Luego las probetas se sumergen en agua, se pesan diariamente hasta que la masa no presente variación, lo que indica que las probetas han alcanzado el equilibrio. La ecuación que permite conocer la absorción de agua es la siguiente¹⁶:

$$A(\%) = \frac{M_c - M_o}{M_o} \times 100$$

Donde: M_c = Masa de la probeta luego de la inmersión (g)

M_o = Masa de la probeta antes de la inmersión (g)

IV. ANTECEDENTES

En la búsqueda de nuevos materiales, se ha trabajado en la mezcla de diferentes polímeros, motivado a que con solo variar la concentración de los mismos, se obtienen diferentes características, pudiendo utilizar los compuestos en un amplio rango de aplicaciones.

En este sentido, Ghoneim et al¹⁷ elaboraron mezclas de EPDM y caucho natural, variando sus concentraciones y cargando con negro de humo. De las mezclas preparadas, la que exhibió mejores propiedades mecánicas y mejor comportamiento ante el envejecimiento, fue la que contenía una relación de EPDM/Caucho natural (75:25), resultando una mezcla que puede ser utilizada en diversas aplicaciones, variando la cantidad de carga empleada.

Huang et al¹⁸ prepararon un elastómero termoplástico de EPDM y nylon, a través de vulcanización dinámica. Se estudió el efecto de la aplicación de agentes acoplantes, ya que es necesario utilizar alguno para contrarrestar la inmiscibilidad de ambos compuestos, determinando que el anhídrido maléico posee el mejor comportamiento en la compatibilización.

En otras investigaciones, se ha insistido en mezclar el caucho natural con el EPDM, debido a su grado de incompatibilidad. El –Sabbagh¹⁹ estudió la compatibilidad de dicha mezcla, vulcanizando a partir de radiación y añadiendo diferentes agentes de acoplamiento, observando que al agregar pequeñas cantidades de estos agentes se produce la disminución de la fase dispersa, se mejora la compatibilidad y las propiedades de la mezcla se ven muy favorecidas.

Por muchos años ha sido una alternativa atractiva la mezcla de caucho reciclado con otros materiales, como método de disposición de los desechos de caucho; sin embargo, se ha tenido dificultades en obtener productos con propiedades adecuadas. En este orden de ideas, Liu et al²⁰ efectuaron una investigación experimental para el desarrollo de nuevos elastómeros, utilizando como caucho reciclado el EPDM, entre otros, y como material base

el polipropileno, además de agentes compatibilizantes y minuciosos cuidados en el proceso de mezclado. Concluyeron que se pueden obtener productos con propiedades adecuadas, siempre y cuando el proceso de mezclado sea estrictamente cuidadoso, se agregue compatibilizante y se procese a altas temperaturas.

En el ámbito ecológico, se han ejecutado otras investigaciones, una de ellas es la realizada por Verbruggen et al²¹, quienes estudiaron la devulcanización del caucho natural y del EPDM como mecanismo para el reciclaje de dichos compuestos. Primero se vulcanizaron utilizando azufre y peróxido, luego se devulcanizaron ante la presencia de difenilsulfuro, y se observó que, bajo las mismas condiciones, el EPDM no se devulcanizó mientras que el caucho natural se devulcanizó completamente, por lo que concluyeron que es necesario someter el EPDM a mayor temperatura y mayor concentración del agente devulcanizante para disminuir sus enlaces.

También Fath¹⁰ estudió la vulcanización de varios cauchos. Con respecto al EPDM, comparó un sistema de curado con azufre y dos con peróxido. Obtuvo que las propiedades de los tres son semejantes inicialmente; sin embargo, luego de envejecimiento las ventajas que otorga el peróxido son notables; la deformación remanente por compresión con peróxido es mejor, debido a la estabilidad de los enlaces carbono – carbono. Otra ventaja es la habilidad de lograr alta transparencia o ausencia de decoloración, y muy baja relajación por deslizamiento o fatiga. Las desventajas que limitan el uso del peróxido es que el producto es pobre en resistencia al calor y fuerza de desgarramiento, tiende a quemarse y es más difícil de manipular y almacenar, además, la velocidad de curado es lenta.

Zlata et al⁸ efectuaron la vulcanización del EPDM utilizando peróxido como agente vulcanizante; enfocaron su estudio en la eliminación de las reacciones laterales que sufre el EDPM, utilizaron un coagente, el trialilcianuro (TAC), para aumentar la eficiencia del enlace; se obtuvo como resultado principal, que el TAC, tal como se esperaba, mejora dicha eficiencia.

Otra área que también se ha abarcado es la irradiación, tanto para evaluar su efecto

degradativo como su efecto vulcanizante. En tal sentido Zaharescu, T realizó un análisis de degradación del copolímero de EPDM en presencia de antioxidantes fenólicos, trabajó a varias dosis de irradiación; determinó que a dosis inferiores a 150 KGy, la red de la estructura molecular aumenta, ocasionado por el efecto simultáneo de enlaces y rupturas de cadenas²². Otro estudio efectuado por el mismo autor, lo enfocó hacia el establecimiento de enlaces como efecto de la irradiación, para ello trabajó con mezclas de EPDM y polipropileno, encontrando que la dosis óptima de irradiación esta entre 40 KGy y 180 KGy²³.

Otra área en la que se ha centrado la atención es la carga de polímeros con diferentes materiales, para observar las mejoras que puedan aportar al producto final.

Ismail et al ²⁴ estudiaron el efecto de cargar EPDM con varios materiales blancos, como caolín, cuarzo, PVC y talco en la misma proporción, además de variar el sistema de vulcanización, usando acelerantes diferentes (TMTD y S/CBS), sobre las propiedades eléctricas y mecánicas del producto. Uno de sus resultados fue que las propiedades eléctricas se ven más afectadas por el sistema de vulcanización que por el tipo de carga, mostrando mejores propiedades fisicomecánicas y eléctricas los vulcanizados que contienen S/CBS. Por otro lado, luego del envejecimiento, los vulcanizados con TMTD conservan mejor la resistencia a la tensión y la elongación a la ruptura.

Se ha optado por el desarrollo de compuestos de EPDM con materiales cerámicos. Tal es el caso de Farid ²⁵, quien estudió el efecto de cargar el EPDM con negro de humo y diferentes concentraciones de Titanio Carbono (TiC), encontrando que la estructura del polímero mejora las propiedades térmicas y eléctricas del mismo para muchas aplicaciones.

Los compuestos celulósicos también se han utilizado como carga. En este orden de ideas, Bledzki et al² trabajaron con mezclas de polipropileno con diferentes cantidades de fibra de madera, utilizando anhídrido maléico como agente acoplante, el que también fue agregado en diferentes cantidades. Se obtuvo como resultado que los productos con mayor contenido

de fibra de madera, poseen mayor resistencia siempre y cuando contuviese agente acoplante, además pierden plasticidad. Por otro lado, dicho agente acoplante es más efectivo a menores cantidades relativas de fibra de madera.

También se han realizado estudios comparativos entre una carga celulósica y cargas convencionales, en este sentido Hernández et al²⁶, trabajaron con formulaciones de caucho natural con 15 ppc de aserrín, negro de carbono y sílice; observando que las mejores propiedades se obtenían cuando la carga era sílice. Sin embargo, el aserrín se comportó como reforzante y se presenta como una alternativa más favorable ambientalmente.

Ismail et al²⁷, estudiaron el efecto del fenol formaldehído, hexametenotetramina y resorsinol formaldehído en el caucho natural cargado con aserrín de palma de aceite. Encontrando que la aplicación de más de una de estas sustancias en la formulación, produce una mejor adhesión entre la carga celulósica (aserrín) y el elastómero (caucho natural) y genera una interfaz más fuerte.

Con base en estas investigaciones, surge la idea de estudiar el efecto de cargar el EPDM con un compuesto celulósico como el aserrín; este estudio resulta de gran interés, ya que en los trabajos anteriores no se ha abarcado este objetivo. Por otro lado, este planteamiento es muy práctico y ventajoso debido a que, como ya se mencionó, en la actualidad se busca generar nuevos materiales con diversas aplicaciones, de bajo costo y mayor biodegradabilidad; lo que se espera conseguir con la presente investigación.

V. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Antes de describir la metodología, es necesario abarcar aspectos importantes como los materiales y equipos que se emplearon para el desarrollo de la investigación.

5.1 MATERIALES

- ◆ El EPDM posee las características que se presentan en la Tabla N° 1.

Tabla N° 1: Especificaciones del EPDM.

<i>Nombre comercial</i>	Nordel IP 3430
<i>Relación Etileno/Propileno</i>	43/57
<i>Dieno presente</i>	ENB
<i>Contenido de dieno</i>	0,6%

- ◆ El aserrín que sirvió como carga fue suministrado por el aserradero Begoña Gutiérrez, proviene de la madera de los árboles Puy y Algarrobo. Antes de utilizarse, fue secado durante 48 horas en un horno a la temperatura de 80°C y presión de -18 Pa. El tamaño de partícula usado fue ente 250 μ m y 300 μ m, por ser el tamaño más abundante en el aserrín disponible.
- ◆ El negro de carbono utilizado para este estudio fue el GPF suministrado por Negroven.
- ◆ La sílice utilizada fue la denominada Ultrasil VN3, suministrada por Debussa.
- ◆ Los aditivos que formaron parte de las formulaciones se listan en la Tabla N° 2.

Tabla N° 2: Aditivos de las formulaciones.

<i>Compuesto</i>	<i>Función que ejecuta</i>
Azufre (S)	Agente vulcanizante
Tetrametiltiuram disulfuro (TMTD)	Acelerador primario
2-Mercaptobenzotiazol (MBT)	Acelerador secundario
Oxido de Zinc (ZnO)	Activador
Ácido Esteárico	Activador
Vinil-tris-(2 metoxi)-Silane. (A172)	Agente acoplante

5.2 EQUIPOS

En la Tabla N° 3 se nombran los equipos utilizados y la etapa en la que intervinieron.

Tabla N° 3: Lista de equipos.

<i>Equipo</i>	<i>Etapa en la que se utilizó</i>
Mezclador interno tipo Banbury®	Mezclado
Molino de Rodillos Farrel	Mezclado
Reómetro de Disco Oscilante. Zwick	Ensayo. Curva de Curado
Prensa Hidráulica Carver	Vulcanización
Máquina de Ensayos Universales Lloyd Instruments	Ensayo de desgarre Ensayo de tracción
Equipo elaborado en la USB	Ensayo de deformación remanente
Durómetro Shore A. Otto-Walpert-Werke GMB	Ensayos de dureza

Tabla N° 3: Lista de equipos. Continuación

<i>Equipo</i>	<i>Etapa en la que se utilizó</i>
Horno de Vacío	Secado de aserrín y sílice
Estufa de Convección forzada. HERAEUS	Envejecimiento
Mezclador Zigma de Warner & Dfleiderer	Mezclado de aserrín con agente acoplante.

A continuación se describirá de manera general, la metodología que se siguió para el cumplimiento de los objetivos.

5.3 PLAN DE EXPERIENCIAS

La etapa experimental de esta investigación se divide en tres fases principales, las que son desglosadas a continuación.

1. OPTIMIZACION DEL SISTEMA DE CURADO

1.1 Elaboración de las formulaciones de EPDM que se lista en la Tabla N° 4.

Tabla N° 4. - Composición de las formulaciones con diferentes sistemas de curado.

<i>Sistemas de vulcanización</i>	<i>Componentes (ppc)</i>						
	<i>EPDM</i>	<i>S</i>	<i>MBT</i>	<i>TMTD</i>	<i>Ácido Esteárico</i>	<i>Aserrín</i>	<i>ZnO</i>
Patrón (EPDM-00A-E)	100,0	1,5	1,0	1,5	1,0	-	5,0
Eficiente (EPDM-20A-E)	100,0	1,5	1,0	1,5	1,0	20,0	5,0
Semieficiente (EPDM-20A-S)	100,0	1,5	0,5	1,0	1,0	20,0	5,0

1.2 Determinación de las condiciones óptimas de curado de las mezclas ya mencionadas.

1.3 Elaboración de probetas para ensayos.

1.4 Ejecución de ensayos de tracción, desgarre, deformación remanente por compresión, dureza, estudio de absorción de agua y envejecimiento acelerado al calor.

1.5 Selección del mejor sistema de curado.

2. *OPTIMIZACION DEL CONTENIDO DE ASERRIN*

2.1 Elaboración de mezclas cuyo contenido de aserrín es 40 ppc (EPDM-40A-E) y 60 ppc (EPDM-60A-E), bajo el sistema seleccionado en el punto anterior.

2.2 Determinación de las condiciones óptimas de curado de las mezclas ya mencionadas.

2.3 Elaboración de probetas para ensayos.

2.4 Ejecución de ensayos de tracción, desgarre, deformación remanente por compresión y dureza.

2.5 Selección del contenido de carga más adecuado.

3. *COMPARACIÓN CON OTRAS CARGAS*

3.1 Elaboración de la mezcla de EPDM con negro de humo y polvo de sílice, empleando el contenido de carga y el sistema de curado determinados en los puntos 1 y 2 anteriormente descritos.

3.2 Determinación de las condiciones óptimas de curado.

3.3 Elaboración de las probetas.

3.4 Ejecución de ensayos de tracción, desgarre, deformación remanente por compresión y dureza.

3.5 Comparación de resultados.

4. COMPARACION CON UN METODO ALTERNATIVO DE VULCANIZACIÓN: IRRADIACIÓN.

- 4.1 Preparación de probetas para irradiación, a través de moldeo por compresión y troquelado para el EPDM puro; y para el EPDM mezclado con aserrín, se troquelará directamente de la banda.
- 4.2 Irradiación de probetas con tres dosis de irradiación: 50 KGy, 110 KGy y 200 KGy.
- 4.3 Ejecución de ensayos de tracción, desgarre y dureza.
- 4.4 Comparación con los resultados de la formulación bajo sistema de curado y contenido de carga óptimos .

5. INFLUENCIA DEL USO DE UN AGENTE ACOPLANTE

- 5.1 Elaboración de la mezcla de EPDM con aserrín tratado previamente con silano, el contenido de carga y el sistema de curado son los óptimos.
- 5.2 Determinación de las condiciones óptimas de curado.
- 5.3 Elaboración de las probetas.
- 5.4 Ejecución de ensayos de tracción, desgarre, deformación remanente por compresión y dureza.
- 5.5 Comparación de resultados.

5.3.1 Elaboración de las mezclas

Para la elaboración de las mezclas se utilizó el aserrín de 50 mesh, por ser este tamaño de partícula, el que se encuentra en mayor cantidad en el aserrín disponible. En cuanto al contenido del mismo, se partió de 20 ppc, ya que se toma como condición de partida el contenido de carga usado en el trabajo de Ismail²⁴.

Para la integración de los componentes de las formulaciones, se realizó el mezclado en dos etapas. La primera etapa se efectuó en un Banbury, ver figura N°12, en la que se integran todos los componentes de la formulación.

Para el mezclado de las formulaciones que contienen azufre, se controla el tiempo y la velocidad tal como se indica en la Tabla N° 5.

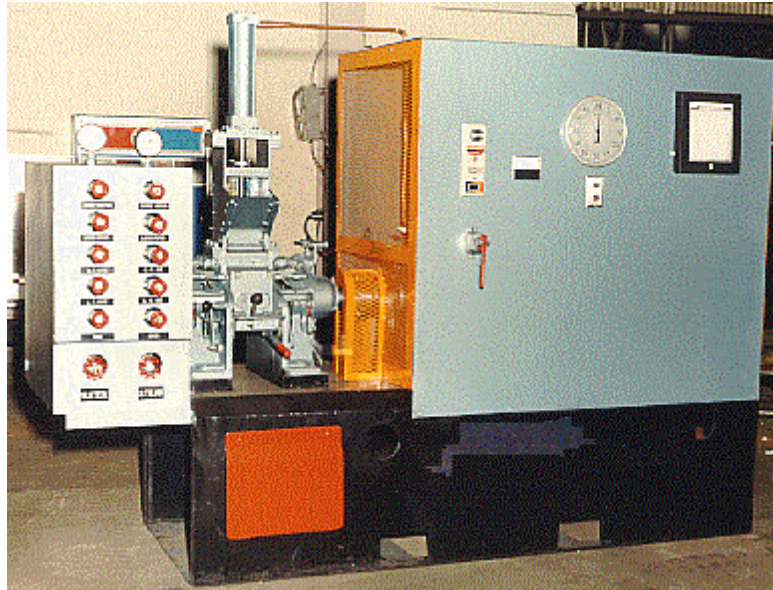


Figura N° 12: Mezclador Interno tipo Banbury®

Tabla N° 5: Condiciones de mezclado para las formulaciones bajo el sistema de vulcanización con azufre.

<i>Compuesto Añadido</i>	<i>Tiempo de Mezclado (min.)</i>	<i>Tiempo Acumulado (min.)</i>	<i>Velocidad (r.p.m.)</i>
EPDM, ZnO, Ácido Esteárico.	1,0	1,0	50
½ carga de aserrín	1,0	2,0	
½ carga de aserrín	2,0	4,0	
Azufre, MBT, TMTD	0,5	4,5	70

Con respecto al control de la temperatura, es de destacar que la temperatura de la mezcla no debe exceder de 110°C⁴, a fin de evitar una vulcanización prematura.

La segunda etapa del mezclado corresponde al procesamiento en el molino de rodillo, de la mezcla formada previamente en el Banbury®. Para promover la formación de la banda, cuidando siempre que la temperatura no se elevara tanto como para producir una vulcanización prematura.

Por cada formulación se procesaron dos lotes de 750 gr. de EPDM crudo para obtener dos bandas, que se mezclaron entre sí en el molino de rodillos para homogeneizarlas y evitar errores debidos a diferencias en el mezclado de cada una de ellas .

Con respecto al EPDM destinado a irradiación, se tomó 750 gr. del caucho crudo, y sólo se masticará en el molino de rodillos antes de llevarlo al moldeado. La mezcla de EPDM-aserrín se efectuó de forma análoga a la descrita para las formulaciones que contenían azufre, las condiciones de mezclado en el Banbury® son las mostradas en la Tabla N° 6

Tabla N° 6: Condiciones de mezclado para la mezcla EPDM-aserrín destinada a irradiación.

<i>Compuesto Añadido</i>	<i>Tiempo de Mezclado (min.)</i>	<i>Tiempo Acumulado (min.)</i>	<i>Velocidad (r.p.m.)</i>
EPDM	1,0	1,0	50
½ aserrín	1,0	2,0	
½ aserrín	2,0	4,0	

5.3.2 Curva de curado y parámetros reológicos

De cada formulación se tomó una muestra para obtener su curva de curado, lo que se efectuó en un reómetro de disco oscilante marca Zwick, a 160 °C y 1° de oscilación. Este permitió evaluar, de acuerdo con la norma ASTM D2084, parámetros como torque mínimo, torque máximo, tiempo scorch, tiempo de curado a 90% e índice de curado. Una vez obtenidos los parámetros mencionados, se procedió a vulcanizar cada mezcla.

La vulcanización se llevó a cabo en una prensa hidráulica, según la norma ASTM D2082. Para ello se colocó un trozo de banda entre dos láminas metálicas utilizando un marco espaciador de 2mm, se introdujo en la prensa y se comprimió durante un período de tiempo igual al obtenido con la curva de curado (t_{90}), se realizó una descompresión a 1 y 2 minutos del inicio del proceso para liberar los gases generados que pueden producir burbujas en la placas. Para elaborar las placas de 6mm se utilizó un marco espaciador de ese espesor y se prolongó el tiempo de curado por 4 min, tal como se muestra en la Tabla N° 7; ya que el tiempo de curado es dependiente del espesor de la muestra a curar. Luego, las placas obtenidas se troquelaron de acuerdo con las normas de los ensayos a realizar.

Tabla N° 7: Tiempo de curado mediante el moldeo por compresión.

Formulación	Tiempo de curado (s)	
	Placas de espesor 2 mm	Placas de espesor 6 mm
EPDM-00A-E	480	720
EPDM-20A-E	454	694
EPDM-20A-S	410	650
EPDM-40A-E	500	740
EPDM-60A-E	470	710
EPDM-60AA-E	285	525
EPDM-60N-E	400	640

5.3.3 Determinación de Propiedades Físicas

Ensayos de Tracción

Con respecto a los ensayos de tracción se realizaron siguiendo la norma ASTM D638-94b, en una máquina de Ensayos Universales, marca Lloyd.

Las probetas empleadas fueron las de tipo “C” y la velocidad de separación de los sujetadores de la muestra fue de 500 mm/min. Por cada formulación se estudiaron cinco probetas como mínimo y se reportó el promedio de los resultados individuales de cada formulación. El software que permite la recuperación de los resultados se denomina Batch y está asociado al equipo.

Ensayo de Desgarre

También se efectuó en la máquina de ensayos universales marca Lloyd. Las probetas utilizadas son de tipo “pantalón”, y la velocidad de separación de los sujetadores de la muestra fue 50 mm/min. El ensayo se ejecutó a cinco muestras mínimo por cada formulación.

Determinación de la Dureza

La dureza se midió en un durómetro Shore A, marca Otto-Walpert-Werke GMBH, siguiendo la norma ASTM D2240. Las dimensiones de las muestras eran aproximadamente 4 cm x 2 cm x 6 mm, midiéndose la dureza en cinco puntos diferentes.

Deformación remanente por compresión

Los ensayos de deformación remanente por compresión (compression set), se realizaron siguiendo la norma ASTM D395, método B (a deformación constante) en un equipo elaborado en la USB. El período de compresión fue 22 horas, a una temperatura de 70°C.

Envejecimiento acelerado por calor

El estudio de envejecimiento acelerado por calor, consiste en exponer muestras de elastómero vulcanizado a la acción deteriorante del aire a determinada temperatura, por períodos de tiempo preestablecidos, después de los cuales se miden las propiedades mecánicas, que se comparan con los valores originales. Los ensayos que se efectuaron

luego del envejecimiento fueron tracción y desgarre. La norma que se siguió para la realización de este estudio fue la ASTM D573. El período y temperatura de envejecimiento lo establece la norma ASTM 2000, 70h a una temperatura de 100°C. Para ello se utilizó una estufa de convección forzada.

Absorción de Agua

Antes de someter las muestras a este estudio, se introdujeron las probetas en un horno a 50°C, para retirar la humedad absorbida del ambiente, y se pesaron continuamente hasta que se estabilizó su masa.

El hinchamiento en agua de las mezclas EPDM/aserrín se determinó sumergiendo probetas de estas mezclas en agua a temperatura ambiente, extrayendo las mismas a diario y registrando cada día el cambio en masa, hasta que se estabilizó. Este ensayo se aplicó a las formulaciones que contenían aserrín, ya que éste es un material higroscópico; y a la formulación patrón para establecer las comparaciones.

Vulcanización por irradiación

Para llevar a cabo la vulcanización por irradiación, se mezcló el EPDM sólo con aserrín en la proporción correspondiente al contenido óptimo de aserrín. También se irradió el EPDM puro.

El EPDM puro se moldeó por compresión durante 5 min, a una temperatura y presión iguales a las condiciones de vulcanización de las formulaciones con azufre. Para desmoldar las láminas de 2mm obtenidas del moldeo por compresión, se sometieron a un enfriamiento súbito, siendo sumergidas en una mezcla de acetona/agua : 75/25 con hielo seco.

Antes de proceder a irradiar se troquelaron las probetas de tracción y desgarre, análogas a las troqueladas para las formulaciones curadas con azufre.

La irradiación se efectuó con tres dosis diferentes: 50 KGy, 110 KGy y 200 KGy utilizando para ello un reactor nuclear del Centro de Física del IVIC a una velocidad de irradiación de 5 KGy/hr.

Uso de un agente acoplante

El uso de un agente acoplante tipo silano es un tratamiento de la carga, para luego mezclarla con el caucho y mejorar su adhesión. Para ello se preparó una solución 1:9 de silano:agua, siendo la masa de silano 10% de la masa del aserrín en la formulación.

La aplicación del silano al aserrín se efectuó en un mezclador zigma, cuya dirección de mezclado fue cambiada cada 2 min. La solución de silano fue rociada sobre el aserrín cada 20 seg. aproximadamente, utilizando un dispensador manual (aspersor). Luego de agregar toda la solución acuosa de silano se prolongó el mezclado por 30 minutos. Transcurrido dicho período se secó el aserrín durante 4 horas a 105°C a presión de vacío.

Interacción Fibra – Matriz polimérica

Para la determinación de esta propiedad se siguió el procedimiento descrito por Hernández M, et al²⁶. Se troquelaron seis probetas de aproximadamente 30mm x 5mm x 2 mm, posteriormente se midió la masa de las probetas y se colocaron en un recipiente por cada formulación, en el que se les agregó una solución 1:1 de tolueno y heptano, hasta cubrir las completamente; los envases fueron tapados para evitar la evaporación del líquido.

Se permitió la interacción de las muestras con el solvente, durante 72 horas a temperatura ambiente; transcurrido dicho período, las probetas se extrajeron del solvente, se secaron superficialmente y se les midió la masa nuevamente. Luego las probetas se dejaron expuestas al ambiente durante 2 horas, para medirles nuevamente la masa. La relación entre las masas medidas y la composición de la formulación indica el grado de interacción entre la fibra y la matriz polimérica.

VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Parte I: Evaluación de sistemas de curado

1.1.- Mezclado

Para la evaluación del proceso de mezclado de las formulaciones, con 20 ppc de aserrín bajo diferentes sistemas de vulcanización y la formulación patrón, se graficó la relación entre el amperaje registrado por el equipo y el tiempo de mezclado. Dicho amperaje es directamente proporcional al torque aplicado para el procesamiento de la mezcla.

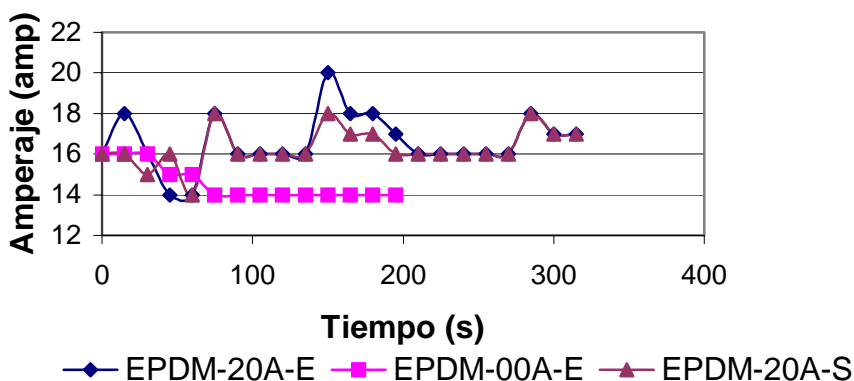


Figura N° 13 : Efecto del aserrín y el sistema de curado en el mezclado.

En la Figura N° 13 se observa que el mezclado de las tres formulaciones, comienza con un descenso en el amperaje; esto se debe a la disminución de la viscosidad del caucho, como efecto del calor generado en la mezcla y por la incorporación del óxido de zinc y el ácido esteárico, este último con efecto lubricante.

Posteriormente, la gráfica de todas las formulaciones, excepto la de la que está libre de aserrín, presenta dos picos pronunciados, ocasionados por la adición de la mitad del aserrín en cada caso. Luego de estos picos, el amperaje de las mezclas con 20 ppc de aserrín regresa al valor que tenía antes de agregar la carga, esto indica una buena dispersión del aserrín en el caucho.

El aumento del amperaje que se observa al añadir la carga se debe a que la adición del relleno aumenta la viscosidad del compuesto y es necesario ejercer una mayor fuerza para procesarlo en el Banbury®.

Por último, al añadir el agente curativo y los acelerantes a la mezcla no cargada, se produce un descenso en el amperaje, debido a una fácil incorporación de los mismos. Con respecto a las mezclas cargadas, al agregar los agentes curativos y los acelerantes, se produce un segundo pico, luego del cual se presenta un leve aumento en el amperaje; el aumento del amperaje se debe a la dificultad de incorporación de dichos aditivos y no al efecto de una vulcanización, esto se corrobora en las curvas presentadas la figura N° 14.

Con respecto a la comparación de las curvas de mezclado de las formulaciones donde se emplearon diferentes sistemas de vulcanización, se observa que las curvas son iguales, ya que las pequeñas diferencias están dentro de la apreciación del equipo. Este comportamiento es de esperarse, ya que al ser la única diferencia el sistema de vulcanización y por no haber vulcanización en este proceso no se debe apreciar diferencia alguna.

Además de la relación entre el amperaje y el tiempo de mezclado, la temperatura también es un parámetro muy importante, ya que el control de la misma es un factor determinante en la prevención de una vulcanización prematura. En la figura n° 14 se observa el comportamiento de la temperatura durante el tiempo de mezclado.

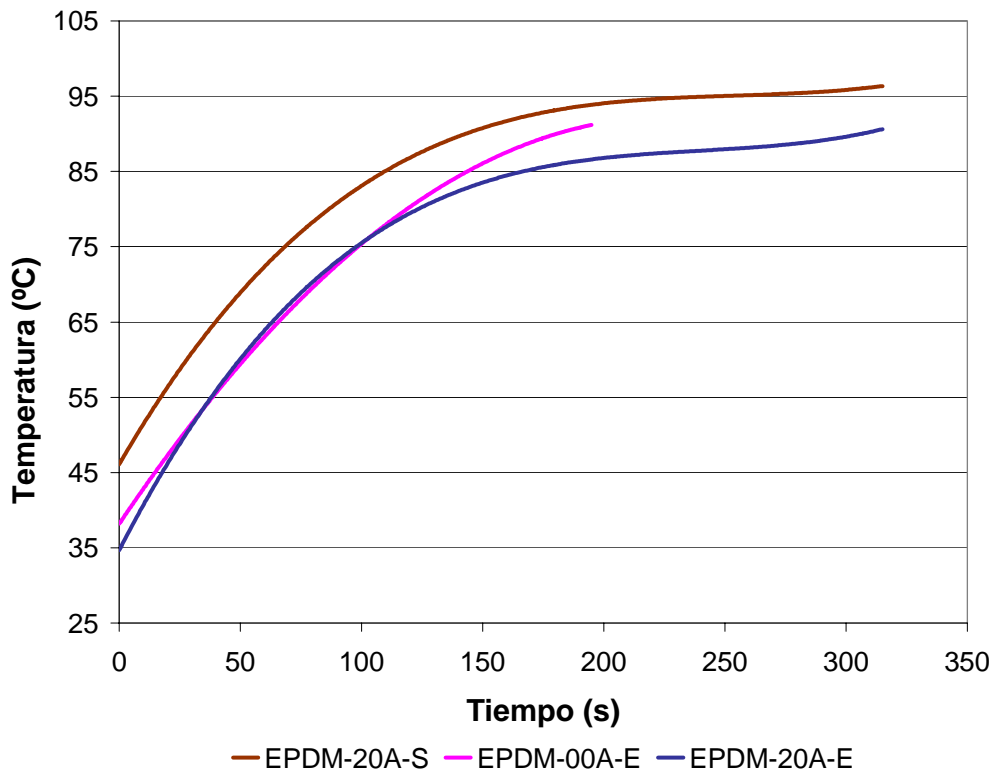


Figura N° 14: Variación de la temperatura durante el proceso de mezclado de las formulaciones bajo distintos sistemas de curado.

En la figura N° 14 se puede apreciar que la tendencia de la temperatura es el aumento con el tiempo de mezclado, independientemente de la formulación,. El aumento de la temperatura durante el mezclado se debe a la fricción que se genera entre todos los componentes que se integran. Además, el aumento en la viscosidad de la mezcla, requiere un mayor suministro de energía para su procesamiento, lo que se traduce en aumento de la temperatura. Por otro lado, en las curvas también se puede apreciar que finalizando el proceso de mezclado, la temperatura se estabiliza; para todas las formulaciones se llega a un máximo de 95°C esta temperatura es menor a la de vulcanización, 110°C, con lo que se garantiza que las mezclas no vulcanizaron prematuramente.

1.2.- Curvas de Curado

En la Tabla N° 8, se comparan los parámetros obtenidos de las curvas de curado de las formulaciones cargadas y la patrón, se observa que la presencia del aserrín produce un torque inicial mayor, lo que indica un aumento de la viscosidad de la mezcla. Por otro lado, también se puede apreciar una reducción del tiempo scorch y un ligero aumento del índice de curado ante la presencia del aserrín.

La reducción del tiempo scorch, el leve aumento del índice de curado, y la disminución del tiempo de curado, evidencian el efecto acelerante que tiene el aserrín sobre la reacción de vulcanización.

T Vladkova et al²⁸, en sus trabajos con caucho natural y polivinil cloruro, obtuvieron el mismo comportamiento; es decir, disminución del tiempo de curado y aumento del torque mínimo y máximo. Atribuyeron dicha tendencia a la composición del aserrín, el cual presenta radicales que aceleran la reacción de vulcanización⁽²⁸⁾.

Así mismo, Hanaffi Ismail et al²⁹ en su estudio, trabajaron con otros compuestos celulósicos que resultaron activadores del azufre, lo que hizo más eficaz la reacción de vulcanización⁽²⁹⁾.

Los resultados de ésta y las investigaciones mencionadas, son coherentes, ya que las moléculas celulósicas contienen grupos metilol, grupos hidroxilos, además de presentar una tendencia a absorber agua, estas sustancias polares tienen un efecto significativo en la reacción de vulcanización que ya es conocido³⁰.

Es de hacer notar que para el desarrollo del presente estudio, el aserrín fue secado previamente, por lo que podría descartarse el efecto del agua como promotora de aceleración de la vulcanización; sin embargo en los resultados del ensayo de absorción de agua se analizará la presencia de pequeñas cantidades de agua en el aserrín.

Tabla N° 8 : Propiedades reológicas de las formulaciones bajo diferentes sistemas de curado.

<i>Formulación</i>	<i>Torque Máximo (dNm)</i>	<i>Torque Mínimo (dNm)</i>	<i>Tiempo de curado 90% (s)</i>	<i>Tiempo Scorch (s)</i>	<i>Índice de curado (1/s)</i>
EPDM-00A-E	10,50	1,75	480	240	0,41
EPDM-20A-E	11,00	3,70	454	215	0,42
EPDM-20A-S	11,05	3,75	410	195	0,46

1.3.- Propiedades Físicas

Para la evaluación de las formulaciones que permitirán seleccionar el sistema óptimo de vulcanización, es necesario comparar sus propiedades físicas, ya que con éstas se puede estimar su comportamiento ante las posibles condiciones a las que pueden ser sometidas como producto terminado.

Los resultados de esta etapa de la investigación están influenciados por dos variables, el sistema de vulcanización y la presencia del aserrín. Los resultados se analizarán tomando en cuenta cada una de las variables mencionadas.

1.3.1.- Propiedades Tensiles

Influencia de la presencia de carga en las propiedades tensiles

Las propiedades tensiles son obtenidas a través de la aplicación de los ensayos de tracción, cuyos resultados se presentan en la Tabla N° 9.

Tabla N° 9: Propiedades tensiles de las formulaciones bajo diferentes sistemas de curado.

<i>Formulación</i>	<i>Esfuerzo a 100% de elongación (MPa)</i>	<i>Esfuerzo a la ruptura (MPa)</i>	<i>Elongación máxima (%)</i>
EPDM-00A-E	0,97 ± 0,06	1,57 ± 0,20	291 ± 39
EPDM-20A-S	1,42 ± 0,04	1,66 ± 0,06	259 ± 25
EPDM-20A-E	1,59 ± 0,06	1,72 ± 0,04	141 ± 12

Con respecto al esfuerzo a 100% de elongación, las formulaciones que contienen aserrín presentan un aumento, un resultado similar arrojó el estudio de T. Vladokova et al²⁸, quienes encontraron el aumento de la resistencia tensil para algunas de sus mezclas, debido a la reducción volumétrica del caucho.

El aumento del esfuerzo a la ruptura y el esfuerzo a 100% de elongación, se debe a que la introducción de partículas rígidas a la matriz polimérica conlleva al aumento en las restricciones del movimiento de las moléculas³¹. Esto clasifica a las cargas como reforzantes, es decir, el aserrín actúa como reforzante del EPDM bajo las condiciones del estudio.

En lo que se refiere a la elongación a la ruptura, se ha visto en muchos compuestos con cargas no tratadas, que esta propiedad es menor que en el caucho no cargado; esto se debe a la calidad de la interface fibra-matriz polimérica, la cual determina la capacidad de transferir la tensión de la matriz a la fibra³¹.

En este orden de ideas, el EPDM cargado en la presente investigación presenta una disminución en la elongación a la ruptura con respecto al no cargado; el mismo resultado lo obtuvo Ismail et al³¹, cargando con otro compuesto celulósico y lo atribuyó a la disminución de la deformabilidad de la interface rígida que se establece entre la carga y el caucho.⁽²⁸⁾ También K. Oksman y Clemons³² obtuvieron un resultado similar al cargar polipropileno con aserrín, denotando que las cargas más rígidas que la matriz polimérica,

incrementan el módulo, pero generalmente causan un descenso de la elongación a la ruptura, indicando que casi toda la elongación ocurre en la matriz.³²

Influencia del Sistema de Vulcanización en las propiedades tensiles

En cuanto a los sistemas de vulcanización, cuando se vulcaniza bajo un sistema eficiente se obtienen casi exclusivamente enlaces monosulfuros⁹; estos enlaces restringen la libertad de movimiento a las moléculas, lo que no ocurre con los enlaces polisulfuros del sistema semieiciente. Esto se ve reflejado en la Tabla N° 9, en una mayor elongación a la ruptura en las probetas vulcanizadas semieicientemente. Sin embargo, contrario a lo esperado, el sistema eficiente muestra mejores propiedades tensiles, lo que puede ser ocasionado por un efecto que ejerció el aserrín en la vulcanización, que se reflejó marcadamente en la formulación semieiciente y será explicada más adelante.

1.3.2.- Resistencia al Desgarre

Evaluando los resultados de resistencia al desgarre mostrados en la Tabla N° 10, puede notarse que el aserrín no afecta la propiedad del elastómero, posiblemente por la cantidad de aserrín que está presente en la formulación (20 ppc). Sin embargo, al comparar los resultados de diferentes sistemas de vulcanización se observa que el sistema semieiciente mejora la resistencia al desgarre del EPDM.

Tabla N° 10 : Resistencia al desgarre de formulaciones bajo diferentes sistemas de curado.

<i>Propiedad</i>	<i>EPDM-00A-E</i>	<i>EPDM-20A-S</i>	<i>EPDM-20A-E</i>
Resistencia al Desgarre (N/mm)	0,73±0,10	1,11±0,10	0,69±0,08

1.3.3.- Deformación remanente por compresión

Como se observa en la Tabla N° 11 para las formulaciones de sistema eficiente, la deformación remanente por compresión es mayor cuando está presente la carga; MT Ramesan et al³³ obtuvo el mismo resultado para sus formulaciones con negro de humo, atribuyendo este comportamiento a que la carga dificulta la recuperación elástica del caucho.⁽³³⁾ Además se ha reconocido que la tendencia general de las cargas es el aumento de la deformación remanente por compresión.

Tabla N° 11: Deformación remanente para formulaciones bajo diferentes sistemas de curado.

<i>Deformación remanente (%)</i>		
<i>EPDM-00A-E</i>	<i>EPDM-20A-S</i>	<i>EPDM-20A-E</i>
37±1	21±3	60±7

Comparando la deformación remanente de las formulaciones que difieren en el sistema de vulcanización, se observa que es menor en el sistema semieficiente; Dicha tendencia contradice la teoría, ya que los fuertes enlaces establecidos en el sistema eficiente, genera muestras difíciles de deformar, y por consiguiente menores valores de compresión remanente.

Antes de continuar con la discusión de resultados, es necesario mencionar dos aspectos importantes; el primero se refiere a que el aserrín utilizado para este estudio, proviene de dos arboles, el Algarrobo y el Puy que son de diferente especie y género. El Algarrobo se clasifica como árbol de madera muy dura y pesada, mientras que la del Puy es moderadamente dura y pesada además de ser flexible³⁴. El otro aspecto es que no se controló la composición del aserrín con respecto a las dos maderas presentes.

Según la revisión de Bledzki¹³, los dos factores mencionados ocasionan diferencias en las propiedades del compuesto, ya que las dos maderas de las que proviene el aserrín presentan

diferentes densidades, flexibilidades, lo que constituye una variable que perturba los resultados.

Conocida esta nueva variable, es posible suponer que el corte de aserrín que forma parte de EPDM-20A-S, está constituido mayoritariamente por fibras más flexibles que las del EPDM-20A-E, por lo que la compresión remanente de esta última resultó tener valores más altos que los esperados.

1.3.4.- Dureza

Como se viene observando desde el mezclado, el aserrín introduce restricciones en la estructura del caucho, lo que se ha reflejado anteriormente en un aumento de la viscosidad, un aumento del torque en el curado, además de que en las propiedades tensiles se ha verificado su carácter reforzante.

Tabla N° 12: Dureza Shore A de formulaciones bajo diferentes sistemas de curado.

	<i>EPDM-00A-E</i>	<i>EPDM-20A-S</i>	<i>EPDM-20A-E</i>
Dureza Shore A	52±1	57±1	60±1

Como se observa en la Tabla N° 12, el resultado es el esperado, mayor dificultad de penetración de la probeta cuando el aserrín está presente en la formulación, y además del comportamiento que se ha obtenido de ensayos anteriores, teóricamente el caucho cargado con partículas rígidas tiende a ser más duro que el no cargado¹³.

1.4.- Envejecimiento acelerado al calor.

Además de comparar las propiedades físicas de las mezclas del estudio, es necesario evaluar el comportamiento que presentan las mezclas ante condiciones extremas, para tener

una idea de su comportamiento si fuesen un artículo en uso. Por ello se ejecutó en ensayo de envejecimiento acelerado al calor, cuyos resultados se presentan en la Tabla N° 13.

Tabla N° 13: Variación de las propiedades físicas de probetas bajo diferentes sistemas de curado debido al envejecimiento.

<i>Formulación</i>	Δ <i>Esfuerzo a la ruptura (%)</i>	Δ <i>Elongación máxima (%)</i>	Δ <i>Resistencia al desgarre (%)</i>
EPDM-00A-E	$-5,59 \pm 0,23$	-52 ± 52	$-43 \pm 0,1$
EPDM-20A-S	$-1,56 \pm 0,07$	-69 ± 27	$-54 \pm 0,1$
EPDM-20A-E	$-7,56 \pm 0,17$	-45 ± 16	$-16 \pm 0,1$

Como se puede observar, la elongación máxima y la resistencia al desgarre disminuyeron en mayor proporción en las probetas curadas bajo el sistema de vulcanización semieficiente, tal como era de esperarse, porque los enlaces de tipo C-S_x-C del sistema semieficiente son menos estables que los C-S-C que se presentan en el sistema eficiente. Este resultado es coherente de acuerdo con la teoría, que establece que la estabilidad al calor depende de la naturaleza de los enlaces formados en el entrecruzamiento, siendo la resistencia al envejecimiento inversamente proporcional a la cantidad de átomos de azufre presentes en el enlace⁹.

Como se ha discutido en estudios previos, el proceso de envejecimiento acelerado al calor produce degradación de la estructura de los polímeros; sin embargo, también pueden establecerse enlaces de otra naturaleza, que pueden llegar a ser más fuertes que los producidos por la vulcanización⁶. Lo anteriormente expuesto, puede explicar que la variación del esfuerzo a la ruptura del sistema semieficiente fuera menor que la del eficiente, ya que se estaría presentando degradación y formación de enlaces.

Se observó también que la presencia del aserrín afectó negativamente en la variación de las propiedades, a tal punto que no se pudo comparar el esfuerzo a 100 % de elongación, debido a que las probetas cargadas no llegaron a elongar a 100 % luego del envejecimiento. H. Ismail et al²⁹ expresaron que la fibra celulósica no es un agente deteriorante; lo que puede afectar a las propiedades de los envejecidos es la adhesión inapropiada de la fibra y

la matriz polimérica; lo que indica la necesidad de utilizar un agente acoplante entre la carga y la matriz polimérica.

Comparación de propiedades físicas con la norma ASTM-D2000:

Según la dureza de los vulcanizados, las propiedades tensiles de los mismos son apreciablemente inferiores a los valores que presenta la norma, exceptuando la elongación a la rotura, la cual se aproxima mejor a las mostradas en la norma. Por otro lado, la deformación remanente por compresión está dentro de los límites de la norma, así mismo ocurrió con el porcentaje de variación de las propiedades físicas como efecto del envejecimiento acelerado al calor.

1.5.- Absorción

T. Vladokova et al²⁸ en el estudio que realizaron, cargando mezclas de caucho natural con aserrín, observaron la existencia de absorción de agua en un período corto de tiempo. Por lo que fue necesaria la realización del ensayo de absorción del agua, ya que como es conocido, el aserrín es altamente hidrofílico.

Antes de realizar el ensayo de absorción de agua, es necesario someter las probetas al secado. De este proceso se obtuvieron las curvas presentadas en la Figura N° 15.

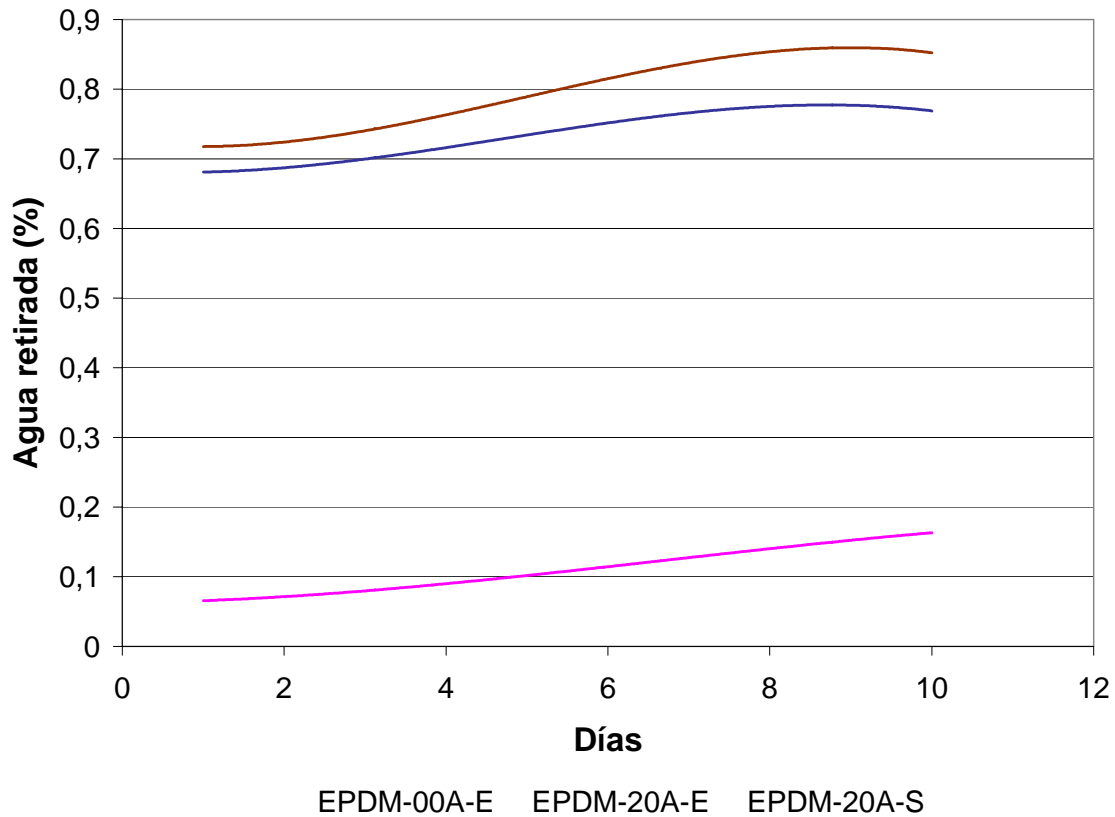


Figura N° 15: Curva de secado de las probetas

La curva de secado confirma la hidrofilia del aserrín, ya que a las formulaciones que lo contienen, se les pudo retirar de 0,75 a 0,9 % de humedad, como se observa en la figura N° 15. Esto indica que las probetas absorbieron agua del ambiente, además de que es altamente probable que el aserrín quedara con trazas de agua luego del secado al que fue sometido; por lo tanto, es acertado indicar que el efecto acelerante del aserrín en el proceso de vulcanización, se debe en cierta medida al agua contenida en su estructura.

Posterior al secado se sumergieron las probetas en agua, obteniéndose el comportamiento que se observa en la Figura N° 16.

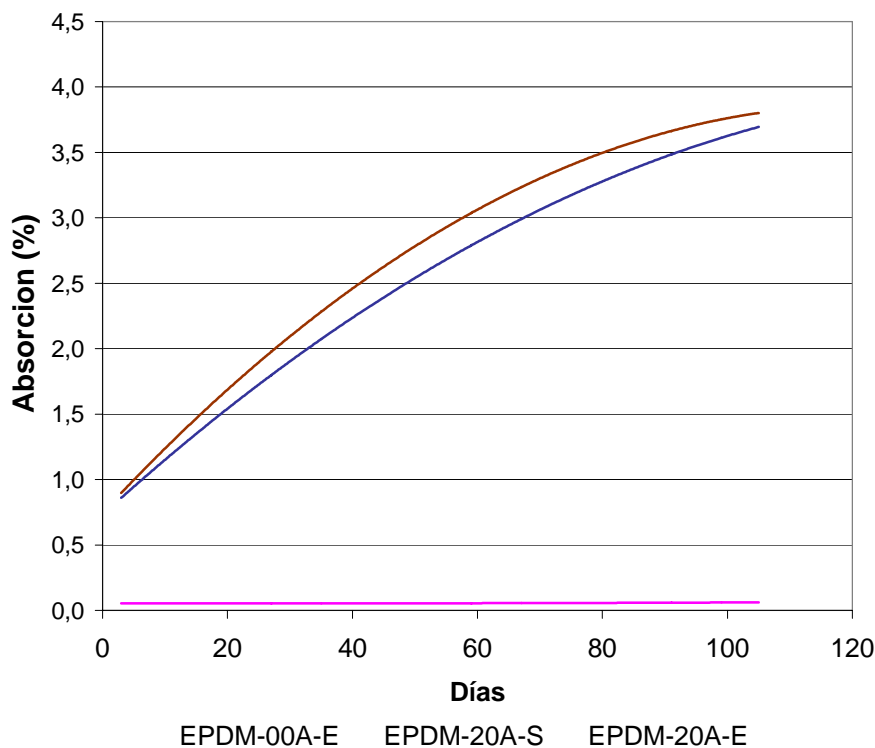


Figura N° 16: Curva de absorción de agua de las probetas

La curva de la formulación sin aserrín, no presenta variación en el contenido de agua, es decir, no absorbe agua durante más de 100 días de contacto con la misma. El EPDM es un caucho no polar, por lo tanto, la posibilidad de que forme enlaces con el agua es nula.

En lo que se refiere a las mezclas vulcanizadas con distintos sistemas de vulcanización, se observa en la figura N° 5, que el sistema de vulcanización no generó diferencias en el proceso de absorción; ambas mezclas absorbieron aproximadamente la misma proporción de agua. Este comportamiento, aunado a que el EPDM no absorbe agua, evidencia el efecto de la presencia del aserrín en el aumento de la absorción de agua.

T. Vladkova et al²⁸, realizaron un estudio de absorción de agua del aserrín como relleno de mezclas de NBR/ PVC, llegando a observar que las mezclas con aserrín presentaron una absorción de agua similar a la no cargada, alrededor de 8%. Aunque la absorción de agua de las formulaciones EPDM-20A-E y EPDM-20A-S es menor que la obtenida por T. Vladokova et al, tiende a estabilizarse en menos del 4,5% y difieren mucho del

comportamiento del EPDM-00A-E. Esto se puede relacionar con una no muy buena dispersión de la carga, ya que el contacto entre el caucho y la carga no es suficiente para hidrofobizar las partículas de aserrín.

Parte II. Selección del Sistema de Vulcanización más adecuado.

Para la selección del sistema óptimo de vulcanización, se elaboró una tabla comparativa de las propiedades ya presentadas y discutidas (Tabla N° 14).

Tabla N° 14: Resumen de propiedades de las formulaciones cargadas y la patrón.

<i>Propiedad</i>	<i>Formulación que presenta el mayor valor</i>	<i>Formulación que presenta el valor intermedio.</i>	<i>Formulación que presenta el menor valor</i>
Resistencia al Desgarre	EPDM-20A-S	EPDM-20A-E / EPDM-00A-E	
Esfuerzo a 100% de elongación	EPDM-20A-E	EPDM-20A-S	EPDM-00A-E
Esfuerzo a la Ruptura	EPDM-20A-E	EPDM-20A-S / EPDM-00A-E	
Elongación Máxima	EPDM-00A-E	EPDM-20A-S	EPDM-20A-E
Dureza Shore A	EPDM-20A-E	EPDM-20A-S	EPDM-00A-E
Deformación Remanente	EPDM-20A-S	EPDM-00A-E	EPDM-20A-E
Envejecimiento	EPDM-00A-E	EPDM-20A-E	EPDM-20A-S
Absorción de Agua	EPDM-20A-E/ EPDM-20A-S	EPDM-00A-E	

Con base en los resultados ya analizados, el sistema seleccionado para el curado de las formulaciones de la siguiente etapa de la investigación es el eficiente, por presentar mejores propiedades ante los ensayos de dureza, esfuerzo a 100% de elongación, esfuerzo a la ruptura, la menor variación de propiedades ante el envejecimiento térmico, y no muestra diferencia en la absorción de agua respecto al otro sistema.

Parte III.- Evaluación de Porcentajes de Carga.

3.1.- Mezclado

En la figura N° 17, se presenta el proceso de mezclado de las formulaciones que contienen 20, 40 y 60 ppc de aserrín, así como la formulación patrón. Con los resultados de la parte anterior, se puede esperar un aumento del amperaje a medida que el porcentaje de carga de la mezcla es mayor.

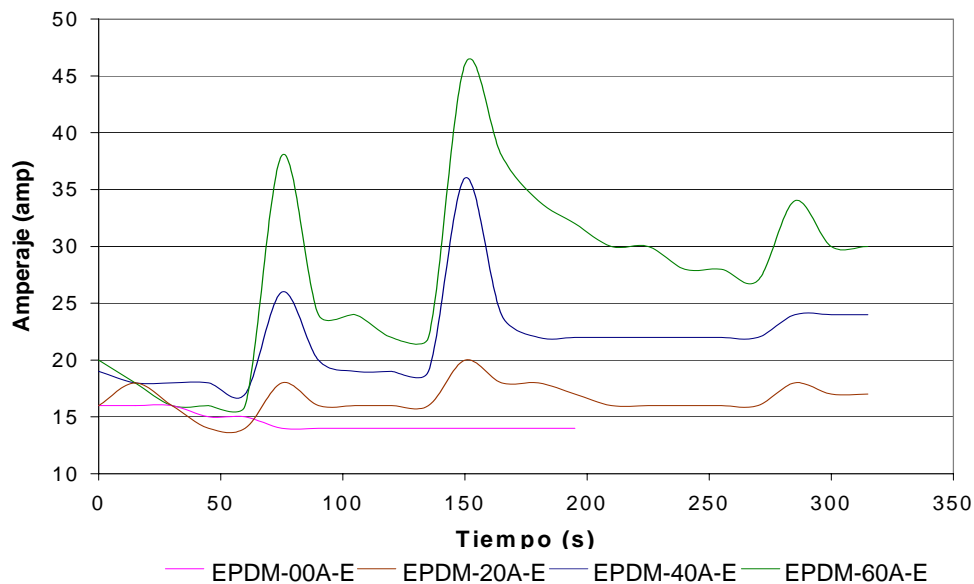


Figura N° 17 : Efecto del contenido de aserrín en el mezclado.

Las curvas mostradas en la figura N° 17, siguen el comportamiento esperado, se presentan los tres picos encontrados anteriormente en el mezclado de las formulaciones con 20 ppc de aserrín, los dos primeros picos correspondientes a la adición de la carga y el tercero referente a la integración de los agentes curativos.

Como se puede observar en la figura N° 17, las mezclas con un mayor contenido de carga presentan un aumento del amperaje luego de añadir el aserrín, lo que indica que el procesamiento se dificulta por la elevación de la viscosidad; dicho aumento es proporcional a la cantidad de carga añadida.

Luego de añadir el azufre y los acelerantes, las mezclas con mayor contenido de aserrín presentan un leve ascenso del amperaje. Este aumento es menor al que produce el aserrín, lo que permite apreciar que no es efecto de una vulcanización prematura, sino de la integración de los componentes finales de la mezcla.

Además de la evolución del mezclado a nivel mecánico, es decir, el comportamiento de amperaje, se estudió el desenvolvimiento térmico del mismo, obteniendo los resultados que se abordarán a continuación.

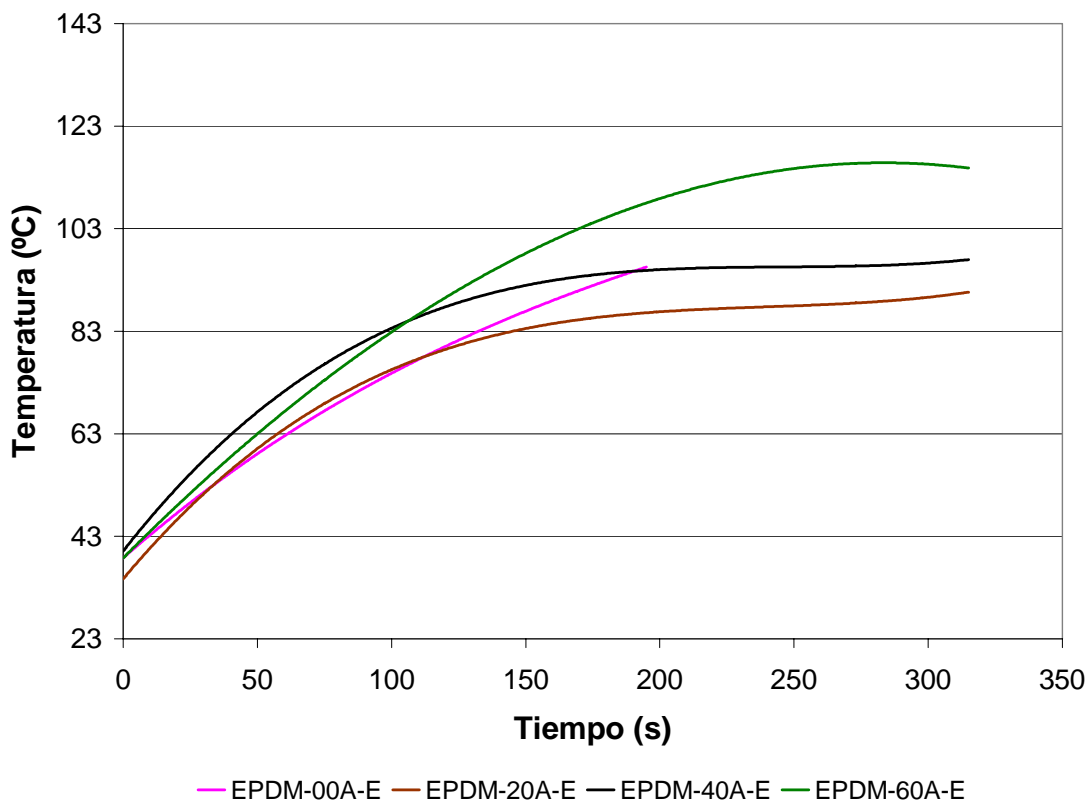


Figura N° 18: Variación de la temperatura durante el proceso de mezclado de las formulaciones bajo distintos contenidos de carga.

La tendencia de las curvas presentadas en la figura N° 18, es el aumento progresivo de la temperatura a medida que transcurre el proceso; el mezclado de todas las formulaciones, excepto EPDM-00A-E, comienza con una elevación pronunciada de la temperatura, pero finalizan estabilizándose. La temperatura de la formulación EPDM-00A-E no tiende a la estabilización, esto se debe a que el proceso es más corto, tiene menos interrupciones, y al

sistema no se incorpora una carga más fría que absorba en cierta forma la energía que se le suministra a la mezcla para su mezclado (molienda); esto refleja la importancia de la incorporación de la carga en dos etapas, evitando así una elevación desmedida de la temperatura.

Con respecto a la formulación EPDM-60A-E, la temperatura de salida del mezclado fue aproximadamente 115°C, la cual sobrepasa la temperatura de seguridad para evitar una vulcanización prematura, sin embargo, no vulcanizó en esta etapa, como se observó en la figura N° 17. Dicho comportamiento alerta a futuras investigaciones, a tener sumo cuidado con el control de la temperatura a elevadas cargas de aserrín, para evitar una vulcanización indeseada.

3.2.- *Curvas de Curado*

El análisis de las curvas de curado obtenidas para cada una de las formulaciones, que se diferencian en el contenido de carga, permitió la determinación de los parámetros reológicos expuestos en la Tabla N° 15.

Tabla N° 15 : Propiedades Reológicas de las Formulaciones con Diferente contenido de Aserrín.

<i>Formulación</i>	<i>Torque Máximo (dNm)</i>	<i>Torque Mínimo (dNm)</i>	<i>Tiempo de curado 90% (s)</i>	<i>Tiempo Scorch (s)</i>	<i>Índice de curado (1/s)</i>
EPDM-00A-E	10,50	1,75	480	240	0,41
EPDM-20A-E	11,00	3,70	454	215	0,42
EPDM-40A-E	13,40	5,60	500	180	0,31
EPDM-60A-E	16,10	9,30	470	100	0,27

La tendencia del torque mínimo y máximo es la esperada, a mayor contenido de carga, hay un aumento de los mismos. Esto se debe a la reducción de la fracción volumétrica del

caucho y el consiguiente aumento de la viscosidad de la mezcla, que se observó en la curva de mezclado.

Con respecto al tiempo scorch, en la medida en que aumenta el contenido de carga, disminuye este parámetro; ocasionado por la presencia de los grupos OH en el aserrín, que promueve la iniciación rápida de la reacción; Sin embargo, dichos grupos presentes en el aserrín no produjeron una reducción del tiempo de curado ni el aumento del índice de curado, debido posiblemente a que el alto contenido de carga y la consiguiente disminución de la fracción volumétrica del caucho, disminuyó el contacto de los agentes vulcanizantes con el EPDM.

3.3.- Propiedades Físicas

3.3.1.- Propiedades Tensiles

La tendencia del esfuerzo a 100% de elongación y el esfuerzo a la ruptura, es el aumento de la propiedad con el aumento de cantidad de carga, demostrando que el aserrín actúa como carga reforzante. La misma tendencia fue obtenida por Ramesan et al³³, al estudiar el efecto de la adición de diferentes cantidades de negro de humo, obteniendo aumento del esfuerzo a 100% de elongación; sin embargo obtuvo una clara disminución de la elongación a la ruptura.

Tabla N° 16: Propiedades Tensiles de Formulaciones con Diferente Contenido de Aserrín.

<i>Formulación</i>	<i>Esfuerzo a 100% de elongación (MPa)</i>	<i>Esfuerzo a la ruptura (MPa)</i>	<i>Elongación última (%)</i>
EPDM-00A-E	0,97 ± 0,06	1,57 ± 0,20	291 ± 39
EPDM -20A-E	1,59 ± 0,06	1,72 ± 0,04	141 ± 12
EPDM -40A-E	1,95 ± 0,06	2,07 ± 0,17	188±35
EPDM -60A-E	2,15 ± 0,10	2,20 ± 0,11	159 ± 23

Con respecto a la elongación última, aunque la diferencia entre las formulaciones EPDM-40A-E y EPDM-60A no puede ser apreciado debido a la dispersión de los datos, la tendencia es a disminuir al contener mayor cantidad de carga, lo que es un comportamiento típico de las cargas rígidas³³. En este caso, la elongación a la ruptura, es menor cuando está presente el aserrín. Pero la relación entre esta propiedad y el contenido de carga no es claro, notándose nuevamente el efecto de no haber controlado la composición del aserrín, en el que se presentan fibras muy flexibles y otras rígidas.

3.3.2.- Resistencia al Desgarre y Deformación Remanente por Compresión

Estudios previos de contenido de negro de humo establecen que la resistencia al desgarre y la deformación remanente aumentan con el contenido de carga, aún para sistemas no compatibilizados, esto se debe a que las partículas restringen la propagación de la grieta, y hay una disminución de la elasticidad del compuesto³³.

El comportamiento de la resistencia al desgarre y la compresión remanente presentado por el aserrín al variar el contenido del mismo, puede observarse en la Tabla N° 17.

Tabla N° 17: Resistencia al Desgarre y Deformación Remanente por Compresión de Formulaciones con Diferente Contenido de Aserrín.

<i>Formulación</i>	<i>Resistencia al Desgarre</i>	<i>Deformación Remanente (%)</i>
EPDM-00A-E	3,61 ± 0,52	37 ± 1
EPDM-20A-E	3,47 ± 0,43	60 ± 7
EPDM-40A-E	2,38 ± 0,32	50 ± 9
EPDM-60A-E	3,20 ± 0,20	63 ± 2

La tendencia antes descrita no se cumplió con el sistema de estudio. La resistencia al desgarre disminuye con la presencia de la carga y no se muestra una tendencia clara al incrementar el contenido de esta.

Con respecto a la deformación remanente sí presenta la tendencia a aumentar con el incremento del contenido de carga, sin embargo, hay una gran dispersión de resultados y presenta en EPDM-40A-E un valor desviado de la tendencia esperada.

El resultado de estas dos propiedades aunado al de elongación a la ruptura, hacen pensar que la formulación EPDM-40A-E tiene en su estructura una mayor cantidad de fibras flexibles, con respecto a la formulación EPDM-60A-E. Además de que esta etapa del estudio se vio más afectada por la composición del aserrín.

3.3.3.- Dureza

Como se explicó en la parte de evaluación del sistema de vulcanización, la dureza se incrementa al añadir cargas reforzantes al caucho. Por lo tanto, la tendencia es la esperada, aumento de la dureza a mayor contenido de carga; ya que al introducir una mayor cantidad de partículas, existe una mayor resistencia a la penetración de la probeta, que se refleja en un aumento proporcional de la dureza. La determinación de esta propiedad es poco precisa, por lo que no se vio reflejado en ella las variaciones en el contenido de las mezclas con respecto a fibras flexibles y rígidas, como sí se observó en las propiedades anteriores.

Tabla N° 18: Dureza Shore A de Formulaciones con Diferente Contenido de Aserrín.

<i>Formulación</i>	<i>Dureza</i>
EPDM-00A-E	52 ± 1
EPDM -20A-E	60 ± 1
EPDM -40A-E	72 ± 1
EPDM -60A-E	79 ± 1

3.4.- Interacción entre el caucho y la fibra celulósica.

El ensayo para determinar la interacción entre el aserrín y el EPDM arrojó resultados con una gran dispersión, tal como se muestra en la Tabla N° 19. Dicha dispersión puede estar

relacionada con un fenómeno que se determinó por observación; para las formulaciones que contenían de aserrín, se produjo la extracción de material marrón de la formulación.

Tabla N° 19: Grado de interacción entre la carga y el caucho, para diferentes contenidos de aserrín

<i>Formulación</i>	<i>Gf/Gg</i>
EPDM-00A-E	1,00
EPDM-20A-E	0,50
EPDM-40A-E	0,40
EPDM-60A-E	0,40

El parámetro Gf/Gg relaciona el comportamiento del caucho cargado con el del no cargado, frente al solvente. Mientras menor es el valor de dicha relación, mejor será la interacción entre la carga y el caucho. Como se observa en la Tabla N° 19, la tendencia es que mejora la interacción entre la carga y el caucho con el aumento de la cantidad de aserrín, lo que influye en la mejoría en las propiedades físicas a medida en que se incrementa el contenido de carga, lo cual se reflejó en los ensayos físicos previos.

Parte IV. Selección del contenido de carga más adecuado.

Para la selección del contenido de carga, se elaboró una tabla comparativa de las propiedades ya presentadas y discutidas (Tabla 20).

Tabla N° 20: Resumen de propiedades de las formulaciones con diferente cantidad de carga

<i>Propiedad</i>	<i>Formulación que presenta el mayor valor</i>	<i>Formulación que presenta el 2° mayor valor</i>
Resistencia al Desgarre	EPDM-00A-E	EPDM-20A-E/EPDM-60A-E
Esfuerzo a 100% de elongación	EPDM-60A-E	EPDM-40A-E
Esfuerzo a la Ruptura	EPDM-60A-E	EPDM-40A-E
Elongación Máxima	EPDM-40A-E	EPDM-60A-E
Dureza Shore A	EPDM-60A-E	EPDM-40A-E
Deformación Remanente	EPDM-60A-E	EPDM-20A-E/EPDM-40A-E
Gf/Gg	EPDM-60A-E	EPDM-40A-E

En base a los resultados ya analizados, el contenido de carga seleccionado fue el de 60 ppc, por presentar mejores propiedades ante los ensayos de dureza, esfuerzo a 100% de elongación, esfuerzo a la ruptura, y mejor interacción fibra –EPDM; por otro lado, como es posible la presencia de fibras flexibles, es preferible tener la mayor cantidad de ellas para obtener mejores propiedades. Además, el aserrín es de bajo costo y el EPDM es un caucho reconocido por aceptar grandes cantidades de carga. Por otro lado, la disminución del tiempo scorch y el índice de curado, bajo este contenido, se pueden controlar con un agente acoplante.

Parte V Evaluación de diferentes tipos de carga

Existe la tendencia de sustituir el negro de humo por otras cargas, con la finalidad de reducir el gasto que genera su producción, además de la contaminación que se produce. Sin embargo, éste presenta características difíciles de igualar, entre ellas se tiene el tamaño y forma de la partícula, su rigidez y su alta compatibilidad con el caucho; por ello, el negro de humo no ha podido sustituirse totalmente.

La sílice es una de las sustancias inorgánicas que presenta el mejor comportamiento como carga reforzante, luego del negro de humo; y a pesar de que presenta ciertos inconvenientes como su incompatibilidad con el caucho es ampliamente utilizada.

A continuación se presenta la comparación del efecto del aserrín con relación al de las dos cargas que se mencionaron. Para ello, se elaboraron las mezclas de EPDM con dichas cargas, bajo el sistema de vulcanización eficiente y con un contenido de carga 60 ppc.

5.1.- Mezclado

Las formulaciones cargadas con negro de humo y sílice presentaron inconvenientes en la etapa de mezclado, ya que el alto contenido de carga produjo una elevación de temperatura tal, que las mezclas vulcanizaron prematuramente. Por ello, se modificó el procedimiento; se permitió el paso del agua de enfriamiento desde el comienzo del proceso para disminuir la posibilidad del aumento excesivo de la temperatura. Con esto sólo se logró evitar la vulcanización prematura del EPDM-60N-E; con respecto a la mezcla EPDM-60S-E, se intentó otro cambio en el procedimiento, que consistió en mezcló el EPDM, el óxido de zinc y el ácido esteárico en la primera etapa, agregándose los agentes curativos en la segunda. Sin embargo, tampoco se pudo evitar la vulcanización prematura de la mezcla.

La prevulcanización que presentó el EPDM-60N-E es común en el caso de los negros de horno, por lo que a altos contenidos de carga se recomienda el uso de inhibidores de precurado⁴.

Con respecto a la sílice, debido a que es altamente higroscópica, aunque fue secada previamente, pudo retener algo de la misma, o absorberla durante el tiempo de almacenamiento antes del curado; La presencia del agua, como se analizó con anterioridad, acelera la reacción de vulcanización y esto aunado al alto contenido de carga produjo la vulcanización prematura. Para obviar este inconveniente, se le añaden glicoles o aminas a las formulaciones con sílice¹¹.

El comportamiento de las formulaciones con diferentes cargas en el mezclado se presenta en la Figura N° 19.

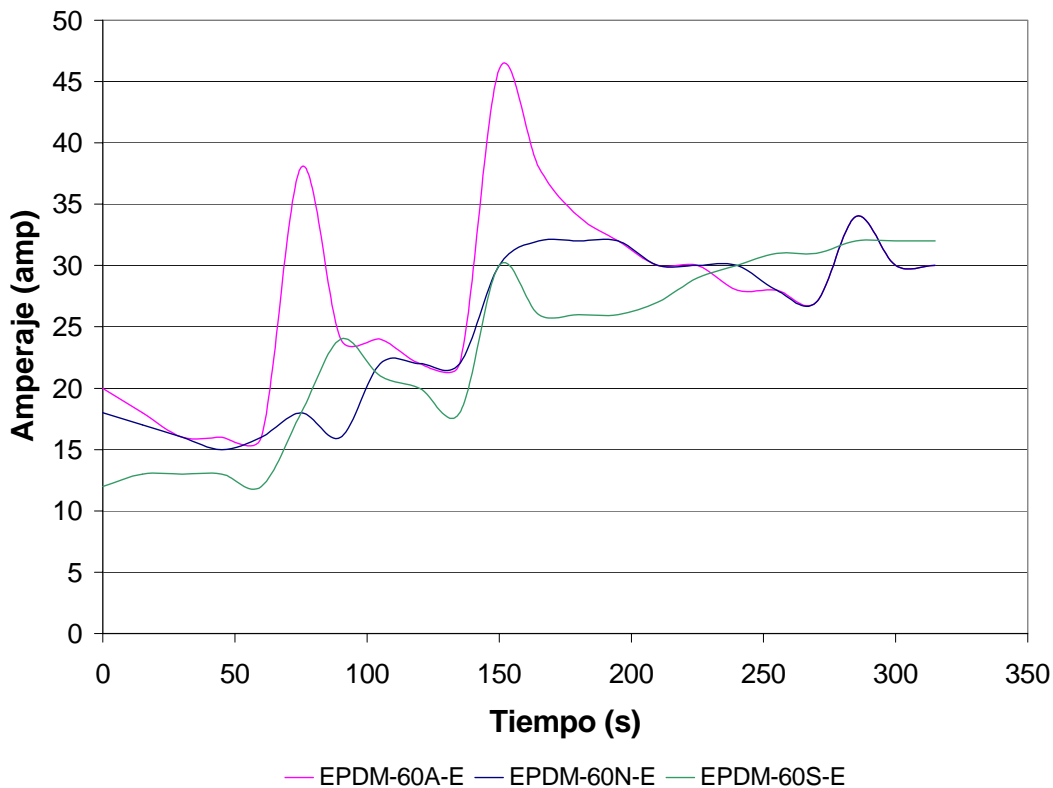


Figura N° 19 : Efecto del uso de diferentes tipos de carga en el mezclado.

En la figura N° 19 se observa que los picos debidos a la adición de la carga, son más pronunciados para el aserrín, lo que indica que fue más difícil la integración de esta carga. El negro de humo se integró con mayor facilidad al caucho, lo que se observa gráficamente en la evolución gradual del amperaje. La sílice mantuvo al comienzo valores inferiores del amperaje, y su incorporación fue un poco más difícil que la del negro de humo.

La tendencia de las tres curvas es el crecimiento del amperaje con el tiempo, hasta llegar a la adición de los agentes curativos; de aquí en adelante el amperaje de las formulaciones EPDM-60A-E y EPDM-60N-E llegan a igualarse, mientras que la EPDM-60S-E continúa su ascenso. Se demuestra entonces que las dos primeras mezclas no vulcanizan en esta etapa y la tercera comienza a hacerlo.

La variación de la temperatura durante el mezclado, se muestra en la Figura N° 20. En la que se demuestra térmicamente lo que ya se había analizado mecánicamente. La curva de la sílice, corresponde al mezclado con la incorporación de todos los aditivos e el Banbury®, esa curva es notoriamente pronunciada, sin tendencia alguna a la estabilización, sobrepasó la temperatura de seguridad (110 °C) y obviamente vulcanizó prematuramente.

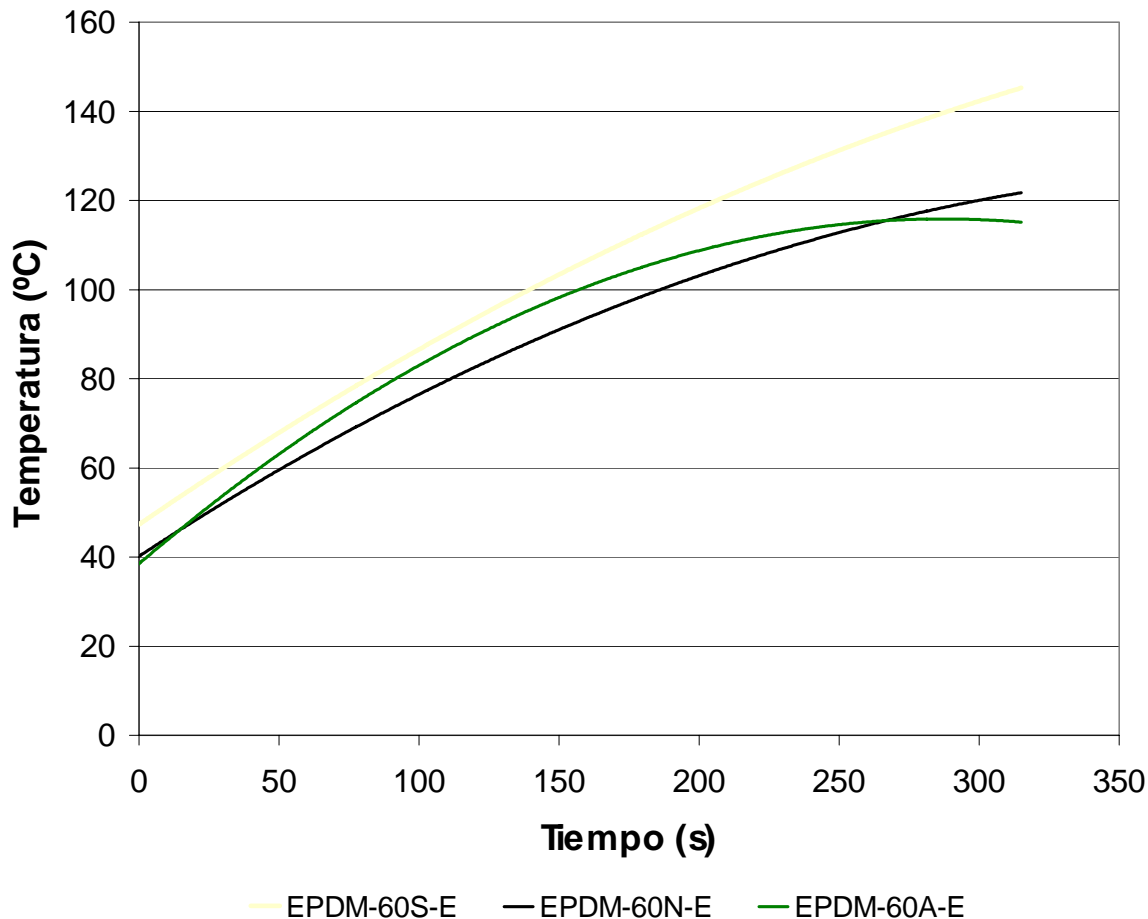


Figura N° 20 : Efecto del uso de diferentes tipos de carga en la temperatura de mezclado.

Con respecto a la curva del negro de humo, ésta corresponde al mezclado en el que no se pudo evitar el curado, su temperatura era un poco más moderada que la de la sílice, sin embargo no tendió a la estabilización y vulcanizó prematuramente. Cabe recordar que para proseguir con el estudio se realizó otra mezcla de negro de humo, para la que se pudo evitar la vulcanización prematura, añadiendo los agentes curativos en el molino de rodillos.

5.2.- Curva de Curado

Los negros de horno aceleran la reacción de vulcanización, debido a su alto pH^4 , y como puede observarse en la Tabla N° 21 la velocidad de la reacción, que se aprecia a través del índice de curado y la disminución del tiempo de curado, es mayor que la de EPDM-60A-E.

En lo que respecta al tiempo scorch, ambos presentan un corto tiempo antes de iniciar la reacción, indicando que para ambas formulaciones es necesario tener cuidado para evitar la prevulcanización. Por otro lado, los valores finales de torque son mayores para EPDM-60N-E, lo que refleja el efecto superior del negro de humo como carga reforzante frente al aserrín

Tabla N° 21: Parámetros Reológicos de Formulaciones con Diferentes Cargas

<i>Formulación</i>	<i>Torque Máximo (dNm)</i>	<i>Torque Mínimo (dNm)</i>	<i>Tiempo de curado 90% (s)</i>	<i>Tiempo Scorch (s)</i>	<i>Índice de curado (1/s)</i>
EPDM-60N-E	22,0	14,0	400	100	0,33
EPDM-60A-E	16,1	9,3	470	100	0,27

5.3.- Propiedades Físicas

5.3.1.- Propiedades Tensiles y Resistencia al Desgarre

A través de los resultados de las propiedades Tensiles y la resistencia al desgarre, presentados en la tabla N° 22, puede apreciarse que el aserrín a pesar de comportarse como carga reforzante, no es capaz de desplazar cotundentemente al negro de humo. Sin embargo, es posible utilizar el aserrín en ciertos rangos en los cuales las propiedades requeridas sean de medianas a bajas.

Tabla N° 22: Propiedades Tensiles y Resistencia al Desgarre de Formulaciones con Diferentes Cargas

<i>Formulación</i>	<i>Esfuerzo a 100% de elongación (MPa)</i>	<i>Esfuerzo a la ruptura (MPa)</i>	<i>Elongación máxima (%)</i>	<i>Resistencia al Desgarre (N/mm)</i>
EPDM-60A-E	2,15 ± 0,10	2,20 ± 0,11	159 ± 23	3,20 ± 0,20
EPDM-60N-E	3,6 ± 0,18	10,90 ± 1,10	281 ± 33	5,90 ± 0,61

5.3.2.- Dureza Shore A

La dureza de la formulación que contiene aserrín es mayor que la de negro de humo (Tabla N° 23), esto indica que la estructura de la fibra del aserrín ofrece mayor resistencia a la penetración; es decir, tiene un mejor comportamiento a bajos esfuerzos. Este resultado confirma que el aserrín puede ser utilizado como carga reforzante, para artículos que soporten de medianos a bajos esfuerzos.

Tabla N° 23: Dureza Shore A de Formulaciones con Diferentes Cargas

<i>Formulación</i>	<i>Dureza</i>
EPDM-60N-E	75±0
EPDM-60A-E	79±1

5.3.3.- Deformación Remanente por Compresión

En cuanto a la deformación remanente por compresión, se observa en la Tabla N° 24 que el mejor comportamiento lo presenta el negro de humo, permitiendo la recuperación de las probetas con mayor facilidad. Este resultado se complementa con el de elongación mostrado en la Tabla N° 22 , demostrándose que se obtiene un producto más elástico con el uso del negro de humo.

Tabla N° 24: Deformación Remanente de Formulaciones con Diferentes Cargas

<i>Formulación</i>	<i>Deformación Remanente (%)</i>
EPDM-60N-E	16±3
EPDM-60A-E	63±2

5.3.- Interacción Carga-Caucho

Los resultados presentados anteriormente a través de los cuales se ha observado la superioridad del negro de humo como refuerzo, son ratificados a través del ensayo de grado de interacción. Mientras menor es el resultado de la relación G_f/G_g , mejor es la interacción entre el caucho y la carga, es decir, hay una mejor integración de las dos fases. El negro de humo posee el menor G_f/G_g y por ello todas las propiedades son mejores ante la presencia de esta carga.

Tabla N° 25: Interacción Carga-EPDM de Formulaciones con Diferentes Cargas

<i>Formulación</i>	<i>G_f/G_g</i>
EPDM-60A-E	0,40
EPDM-60N-E	0,26

Parte VI. Comparación de la vulcanización por vía azufre con otro método de vulcanización, la irradiación.

6.1.- Mezclado

El mezclado de las formulaciones para la vulcanización por los diferentes métodos fue similar, la única diferencia existente fue la cantidad de aditivos a añadir en cada caso. Para el mezclado de la formulación destinada a la irradiación, no fue necesario llevar registro de temperatura y amperaje, ya que no existía riesgo de vulcanización; sin embargo, se puede indicar que visualmente se produjo una mejor incorporación del aserrín para el sistema vía azufre, ya que existió una especie de lubricación aportada por el ácido esteárico, el que estuvo ausente en las mezclas a irradiar.

6.2.- Propiedades Físicas

Se determinaron todas las propiedades físicas a las formulaciones irradiadas, excepto la deformación remanente por compresión, que no se aplica a este tipo de compuestos.

6.2.1.- Propiedades Tensiles

Influencia del Método de Vulcanización

El esfuerzo a 100% de elongación y el esfuerzo a la ruptura se vieron menos afectados por el tipo de vulcanización, observándose que los valores presentados en la Tabla N° 26 difieren levemente debido a la desviación de los datos. Sin embargo, se puede señalar que los mejores resultados fueron los de la vulcanización con azufre y los irradiados a mayores dosis de irradiación.

Tabla N° 26 : Propiedades Tensiles de Probetas Irradiadas y Vulcanizadas Bajo el Sistema Eficiente, sin Carga.

<i>Formulación</i>	<i>Esfuerzo a 100% de elongación (MPa)</i>	<i>Esfuerzo a la ruptura (MPa)</i>	<i>Elongación máxima (%)</i>
EPDM-00A-E	0,97 ± 0,06	1,57 ± 0,20	291 ± 39
EPDM-00A-50I	0,58 ± 0,02	No hubo ruptura	>2500
EPDM-00A-110I	0,83 ± 0,05	1,13 ± 0,08	355 ± 37
EPDM-00A-200I	0,90 ± 0,14	1,31 ± 0,08	205 ± 21

Con respecto a las formulaciones irradiadas, EPDM-00A-50I presenta un bajo esfuerzo a 100% de elongación y no sufrió ruptura a pesar de que la elongación superó el 2500%. Esto permite apreciar que la vulcanización fue muy pobre. Y como es conocido, los máximos valores de elongación a la ruptura se obtienen cuando la vulcanización es insuficiente (Vulcanizing agents). Las propiedades de las formulaciones correspondientes a las dosis de 200 KGy y 110 KGy son muy similares, exceptuando la elongación a la ruptura que es mejor para la de 110 KGy.

Comparando la vulcanización con azufre y la irradiación, se observa que para igualar el esfuerzo al 100% de elongación y el esfuerzo máximo del EPDM-00A-E, se requiere dosis de irradiación de 200 KGy ó 110 KGy. En lo que respecta a la elongación máxima, comparando la de la formulación EPDM-00A-E y EPDM-00A-200I, la diferencia que se observa entre ellas, está dada por la naturaleza de los enlaces; como es conocido, los enlaces que se establecen por vulcanización eficiente son de tipo C-S-C, mientras que los producidos por irradiación son C-C que son más cortos, lo que restringe la movilidad de las cadenas disminuyendo la elongación máxima. Si por el contrario se compara la formulación EPDM-00A-E con la irradiada con una dosis de 110 KGy, se presenta una mayor elongación para la irradiada, ocasionado por la presencia de una menor cantidad de enlaces C-C que permite mayor movilidad de las cadenas.

*Influencia de la presencia de la carga***Tabla N° 27: Propiedades Tensiles de Probetas Irradiadas y Vulcanizadas Bajo el Sistema Eficiente, Cargadas.**

<i>Formulación</i>	<i>Esfuerzo a 100% de elongación (MPa)</i>	<i>Esfuerzo a la ruptura (MPa)</i>	<i>Elongación máxima (%)</i>
EPDM -60A-E	2,15 ± 0,10	2,20 ± 0,11	159 ± 23
EPDM-60A-50I	0,89	1,12	360
EPDM-60A-110I	0,99±0,09	0,88±0,07	317±58
EPDM-60A-200I	0,97 ± 0,13	0,89±0,11	153± 19

Es posible apreciar en la Tabla N° 27, que el efecto del aserrín es reforzante, independientemente del método de vulcanización que se trabaje, aunque el efecto es mayor para la formulación vulcanizada con azufre. Esto puede apreciarse comparando el esfuerzo a 100% y el esfuerzo máximo de todas las formulaciones con carga, y las originales presentadas en la Tabla N° 26.

Es de hacer notar que el aserrín refuerza inclusive para la dosis 50 KGy, observandose que el aserrín produce en la red un efecto de entrecruzamiento aunque la dosis de irradiación no fue suficiente.

Con el efecto reforzante del aserrín, se observa que la dosis de irradiación 110 KGy presenta el mejor resultado de las formulaciones irradiadas, lo que se ratifica con el análisis del grado de interacción que se tratará más adelante.

6.2.2.- Resistencia al Desgarre

En la Tabla N° 27, se observa que la resistencia al desgarre se ve favorecida por la irradiación, ya que los vulcanizados bajo este método presentan mayores valores de dicha propiedad. En cuanto a los irradiados, se observa nuevamente que las propiedades son

mejores a la dosis de 110 KGy. Para la formulación EPDM-00A-50I no se reportó resultado porque no hubo propagación de la grieta, sólo se produjo elongación como consecuencia de la pobre vulcanización. La presencia del aserrín, como se observó en las propiedades tensiles es reforzante, incrementando los valores de resistencia al desgarre en todos los casos.

Tabla N° 28: Resistencia al Desgarre de Probetas Irradiadas y Vulcanizadas bajo el Sistema Eficiente.

<i>Formulación</i>	<i>Resistencia al Desgarre (N/mm)</i>	<i>Formulación</i>	<i>Resistencia al Desgarre (N/mm)</i>
EPDM-00A-E	0,73±0,10	EPDM-60A-E	3,20±0,2
EPDM-00A-200I	0,94±0,24	EPDM-60A-I-200	6,37±0,54
EPDM-00A-110I	1,57±0,20	EPDM-60A-I-110	12,05±1,93
EPDM-00A-50I	-	EPDM-60A-I-50	9,6 ± 0,96

6.2.3.- Dureza Shore A

La dureza se ve afectada en gran medida por el sistema de vulcanización, como puede observarse en la Tabla N° 29 para las formulaciones cargadas o no. La irradiación en el rango que se trabajó ofrece menor dureza a las probetas que la vulcanización por vía azufre.

Tabla N° 29 : Dureza de probetas irradiadas y vulcanizadas bajo el sistema eficiente.

<i>Formulación</i>	<i>Dureza Shore A</i>	<i>Formulación</i>	<i>Dureza Shore A</i>
EPDM-00A-E	52 ± 1	EPDM-60A-E	79 ± 2
EPDM-00A-50I	29 ± 1	EPDM-60A-I-50	43 ± 0
EPDM-00A-110I	37 ± 2	EPDM-60A-I-110	51 ± 2
EPDM-00A-200I	41 ± 2	EPDM-60A-I-200	55 ± 1

Por otro lado, a medida que se incrementa la dosis de irradiación aumenta la dureza de los compuestos, debido a que es mayor la densidad de entrecruzamiento. Es de hacer notar que

para las formulaciones EPDM-60A-200I y EPDM-60A-110I, la diferencia entre los resultados están dentro del rango de la desviación de los datos, es decir, su dureza es aproximadamente igual.

Con respecto al efecto del aserrín, en todos los casos incrementó la dureza, manteniéndose la tendencia observada para las probetas no cargadas, nuevamente se observa el reforzamiento de la carga aunque el sistema de vulcanización es diferente.

Resumen: El comportamiento de todas las propiedades de los irradiados, se puede describir de la siguiente manera: la dosis de irradiación de 50 KGy fue insuficiente, la dosis 200 KGy fue excesiva, y la dosis 110 KGy fue la que mejor vulcanización produjo, es decir que hay un pico en las propiedades a 110 KGy. Este comportamiento se debe a que durante el proceso de irradiación ocurre tanto formación de enlaces como rupturas de cadenas⁹, siendo la ruptura de cadenas más frecuentes a altas dosis, y el enlace de cadenas muy poco a bajas dosis, por lo que siempre se debe encontrar esa dosis óptima, que en este caso resulta ser 110 KGy.

Un resultado similar fue obtenido por Khan et al³⁵, quienes irradiaron compuestos de caucho natural a varias dosis, encontrando un pico a 150 KGy luego del cual, el esfuerzo a 100% de elongación disminuía. Atribuyeron dicho comportamiento a la heterogeneidad formada en la estructura del compuesto, ocasionada por el efecto simultáneo de la ruptura de cadenas y la formación de enlaces³⁵.

Por otro lado, Zaharscu et al²³ estudiaron la irradiación de mezclas de EPDM y polipropileno, a varias relaciones de los polímeros, encontrando que el rango de irradiación adecuado para las mezclas era entre 40 y 180 KGy y dependía de la relación EPDM/PP. Observándose que la dosis optima de este estudio esta dentro del rango hallado por ellos.

6.4.- Grado de Interacción Fibra-Caucho

En la Tabla N° 30 se presenta que para dosis de irradiación 110 KGy se obtuvo una mejor interacción entre el aserrín y el EPDM, ya que el parámetro Gf/Gg es menor que para la dosis 200 KGy. Con respecto a la formulación EPDM-60A-50I, sufrió disolución en el

solvente, lo que indica que no estaba vulcanizada; ya que los materiales vulcanizados se hinchan pero no son disueltos por los líquidos⁶.

La mejor interacción presentada por la formulación EPDM-60A-110I, se concatena con los resultados de las pruebas físicas que se mostraron anteriormente

Tabla N° 30: Grado de interacción entre la carga y el caucho, para diferentes cargas de irradiación.

<i>Formulación</i>	<i>Gf/Gg</i>
EPDM-00A-200I	1,00
EPDM-60A-200I	1,94
EPDM-00A-110I	1,00
EPDM-60A-110I	1,48
EPDM-00A-50I	1,00
EPDM-60A-50I	-

Parte VII: Evaluación del efecto del uso de un agente acoplante.

En diversos estudios se ha determinado que el mayor problema del uso del aserrín como carga, es la incompatibilidad que se genera entre la fibra y el caucho; esto es por causa de la polaridad del aserrín y su consiguiente hidrofilia. Existen varios tratamientos que pueden aplicarse a la fibra o al caucho, entre ellos está el uso de un agente acoplante de tipo silano¹³.

Por ello, una vez seleccionado el sistema de vulcanización y el contenido de carga óptimo, se analizará el uso de un agente acoplante tipo silano, para analizar el efecto que produce en el sistema aserrín-EPDM.

7.1.- Mezclado

En la figura N° 21, la curva de menor torque es la que define el mezclado de la formulación cuyo aserrín fue tratado, lo cual significa que el equipo requiere ejercer menor fuerza para el procesamiento de la mezcla, ya que su viscosidad no aumentó tanto como en la otra formulación; además, los picos relativos a la adición de la carga no son tan pronunciados como en la curva del aserrín no tratado, evidenciando una mejor incorporación del aserrín al caucho. Con respecto a la adición de los agentes curativos, no produjo ningún cambio en la gráfica, es decir, no hubo vulcanización en esta etapa.

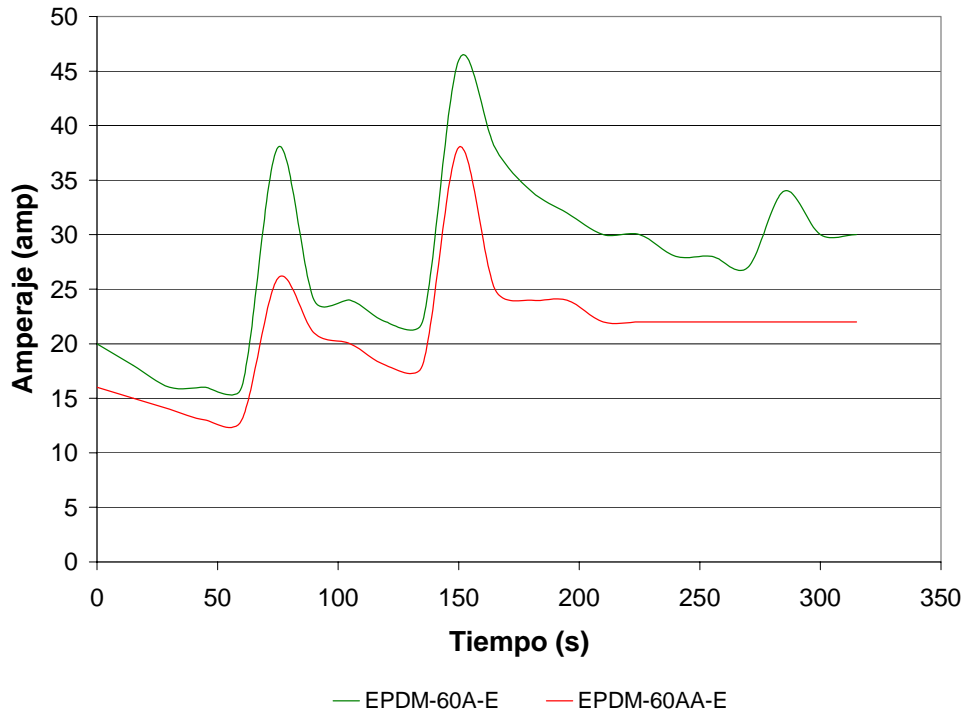


Figura N° 21 : Efecto del uso de un agente acoplante en el mezclado.

Las características que se mencionaron demuestran que el efecto del tratamiento de la carga con el agente acoplante silano, produce una mejor integración de los componentes de la mezcla, facilitando su procesamiento.

La mejoría en el procesamiento de la mezcla, ver Figura N° 22, que produce el tratamiento del aserrín con silano, también se observa en la curva de evolución de la temperatura durante el proceso. Como se mencionó en la parte de selección del contenido de carga, la formulación cuyo contenido de aserrín es de 60 ppc, sufrió un aumento peligroso de la temperatura, llegando a sobrepasar la temperatura de seguridad contra prevulcanización; al tratar la carga con el agente de acoplamiento, se logra disminuir el perfil de temperatura del proceso, haciendo el mezclado más seguro ante vulcanizaciones prematuras.

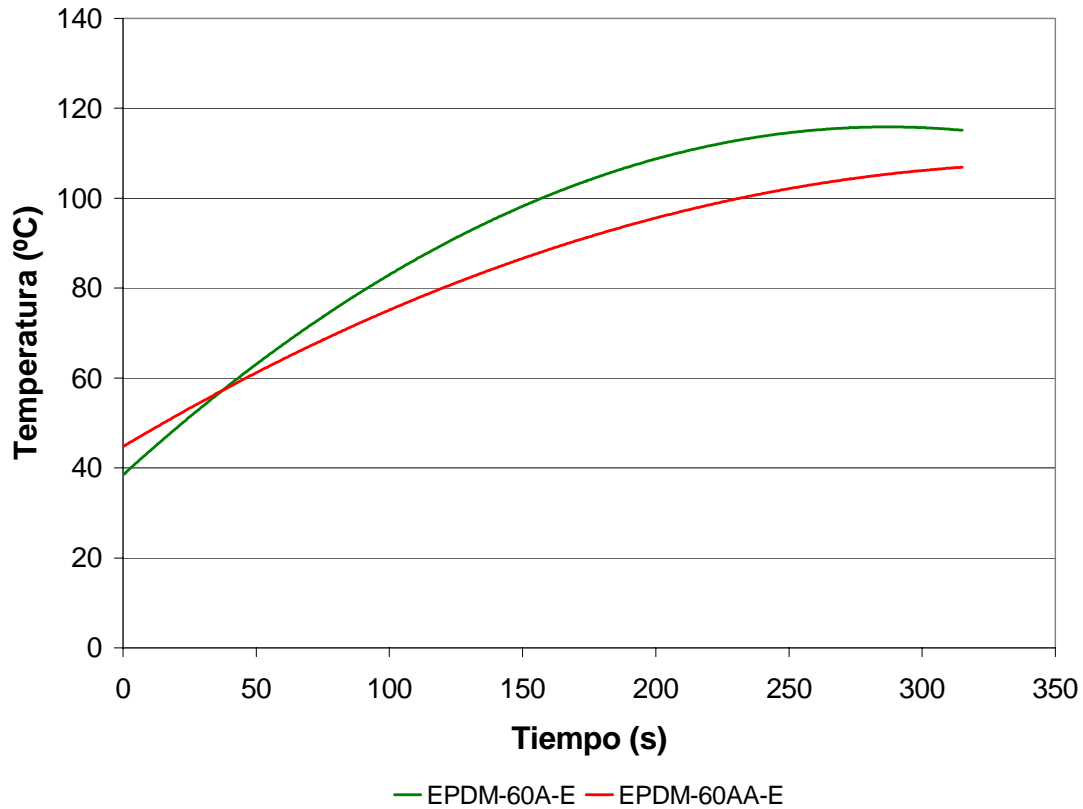


Figura N° 22 : Efecto del uso de un agente acoplante en la Temperatura durante el mezclado.

7.2.- *Curva de Curado*

En la Tabla N° 31, se muestran los parámetros reológicos obtenidos de las curvas de curado, de la formulación que contiene agente acoplante y la que no lo tiene.

Tabla N° 31: Parámetros Reológicos Formulaciones con y sin agente acoplante.

<i>Formulación</i>	<i>Torque Máximo (dNm)</i>	<i>Torque Mínimo (dNm)</i>	<i>Tiempo de curado 90% (s)</i>	<i>Tiempo Scorch (s)</i>	<i>Índice de curado (1/s)</i>
EPDM-60AA-E	12,8	7,8	285	200	1,17
EPDM-60A-E	16,1	9,3	470	100	0,27

Como puede observarse, el efecto del tratamiento de la carga en el curado de la mezcla es la disminución de todos los parámetros excepto el índice de curado y el tiempo scorch.

El torque inicial es aproximadamente igual para las dos formulaciones, con lo que se verifica que no ha habido reacción hasta este punto, y que su contenido de carga es igual. Además se presenta un aumento significativo en el índice de curado, lo que conduce a la disminución de los costo de producción.

Con respecto al tiempo scorch, se observa el aumento del mismo, esto denota que el inicio de la reacción se retarda; lo que constituye una ventaja desde el punto de vista de la seguridad, porque se puede evitar con mayor facilidad una vulcanización prematura.

7.3.- Propiedades Físicas

El uso de un agente acoplante permite reducir la incompatibilidad entre la carga y el caucho, por lo que se espera que mejoren sus propiedades físicas; si esto no ocurriese se puede deber a que no es el agente apropiado, o no se aplicó en las concentraciones óptimas. Investigadores como Ismail³¹ han encontrado incrementos en algunas propiedades a expensas de la disminución de otras como consecuencia del uso de un agente acoplante.⁽²⁸⁾

7.3.1.- Propiedades Tensiles

Las propiedades tensiles, ver Tabla N° 32, con excepción a la elongación máxima, se vieron afectadas negativamente por el tratamiento de la carga; el agente acoplante ha generado un compuesto menos resistente a la tracción, pero más flexible.

Esto se debe a que el mecanismo del agente acoplante silano consiste en el establecimiento de puentes de hidrógeno entre los grupo OH del silano y los grupos OH del aserrín; el otro grupo funcional del silano se adhiere al caucho a través de fuerzas de Van del Waals¹³.

Dichas fuerzas no son tan fuertes como para conferir buenas propiedades tensiles, pero sí pueden contribuir a una mayor elongación.

Con respecto a la elongación a la ruptura, otros investigadores no obtuvieron mejoras de esta propiedad como consecuencia del tratamiento de la carga con silano³¹, sin embargo, en este estudio si se obtuvo una mejora de la elongación a la ruptura en la formulación con tratamiento de la carga con silano.

Tabla N° 32: Propiedades Tensiles de Formulaciones con y sin agente acoplante.

<i>Formulación</i>	<i>Esfuerzo a 100% de elongación (MPa)</i>	<i>Esfuerzo a la ruptura (MPa)</i>	<i>Elongación máxima (%)</i>
EPDM -60A-E	2,15 ± 0,10	2,20 ± 0,11	159 ± 23
EPDM-60AA-E	1,62 ± 0,10	1,70±0,10	250±16

7.3.2.- Resistencia al Desgarre y Compresión Remanente por Compresión

A pesar de que las propiedades tensiles no mejoraron con el agente acoplante, la deformación remanente disminuyó de manera importante. La mejora de esta propiedad refleja que sí se establecen los enlaces que mejoran la adhesión del aserrín al EPDM.

Tabla N° 33: Resistencia al Desgarre y Compresión Remanente de Formulaciones Con y Sin Agente Acoplante.

<i>Formulación</i>	<i>Resistencia al Desgarre</i>	<i>Deformación Remanente (%)</i>
EPDM-60A-E	3,20 ± 0,20	63±2
EPDM-60AA-E	3,37 ± 0,21	27±7

Con respecto a la deformación remanente, es evidente que los enlaces establecidos por el agente acoplante son resistentes a la compresión, evitando la movilidad de las moléculas y

promoviendo la rápida recuperación de las probetas; esto es una gran ventaja porque la presencia de cargas siempre produce el aumento de la deformación y la consiguiente pérdida de la elasticidad, y en este caso no se presentan dichos problemas y además es confirmado por el alto valor de la elongación a la ruptura que ya fue expuesto.

La resistencia al desgarre no tuvo variación como consecuencia del agente acoplante, esto se debe a que es pequeña variación del grado de interacción entre la carga y el caucho.

7.3.3.- Dureza Shore A

Es conocido que la dureza tiene la misma tendencia que el módulo de una formulación⁴, dicho módulo se comporta de la misma manera que el esfuerzo a una elongación específica en el caso de los elastómeros; por lo que la dureza al igual que el esfuerzo a 100% de elongación presenta una disminución a consecuencia del tratamiento de la carga, tal como se presenta en la Tabla N° 34.

Tabla N° 34: Dureza Shore A de Formulaciones Con y Sin Agente Acoplante.

<i>Formulación</i>	<i>Dureza Shore A</i>
EPDM-60A-E	79±1
EPDM-60AA-E	72±0

7.4.- Interacción entre la carga y el caucho

El grado de interacción entre la carga y el caucho se desfavorece con la aplicación del silano a la carga, ya que al poseer un valor mayor de Q_f/Q_g que el EPDM-60A-E, la interacción es un poco menor. El ensayo de grado de interacción, implica la inmersión de las probetas de la formulación en un líquido; la cantidad de líquido absorbida por la probeta tiene estrecha relación con la fuerza de la estructura del compuesto, es decir, una estructura débil como la ofrecida por enlaces de Van der Waals o los puentes de hidrógeno, permite la

penetración de mayor cantidad de líquido; lo que es reflejado como una disminución de la interacción fibra – caucho. Este resultado se engrana con la variación de las propiedades físicas, con respecto a la formulación no tratada, ya que una estructura intermolecular menos fuerte está asociada con una baja esfuerzo a 100% de elongación y esfuerzo a la ruptura, pero también se asocia con altas elongaciones.

Tabla N° 35: Grado de Interacción Entre la Carga y el Caucho Con y Sin Agente acoplante

<i>Formulación</i>	<i>Gf/Gg</i>
EPDM-60A-E	0,40
EPDM-60AA-E	0,45

Sin embargo, la disminución de la interacción no es de gran magnitud, y así como desfavorece unas propiedades, beneficia a otras como la deformación remanete y no tiene repercusión en la resistencia al desgarre. Por tanto, el silano se considera un buen agente acoplante, cuyos efectos pueden ser mejorados aplicando diferentes cantidades del mismo, o añadiendo aditivos que mejore los enlaces establecidos entre la carga y el caucho.

VII. CONCLUSIONES

Mediante el análisis de los resultados referentes a distintos sistemas de curado, y la presencia del aserrín se concluye:

- ◆ La presencia del aserrín en proporción de 20 ppc, mejora las propiedades reológicas y físicas de los vulcanizados; además afecta en mayor medida al proceso de absorción.
- ◆ La presencia del aserrín afectó negativamente en la variación de las propiedades de las formulaciones ante el envejecimiento.
- ◆ La presencia de partículas rígidas y flexibles en el aserrín utilizado pudo afectar los resultados de la investigación
- ◆ El proceso de absorción de agua no depende del sistema de vulcanización.
- ◆ La formulación con sistema eficiente presentó mejores propiedades tensiles, bajo las condiciones del estudio.
- ◆ El envejecimiento produce una mayor disminución de las propiedades de las probetas curadas bajo el sistema semieiciente. La variación de las propiedades depende más del sistema de vulcanización que de la presencia del aserrín.
- ◆ El sistema optimo de curado del estudio es el eficiente.

Las conclusiones obtenidas en relación con el contenido de aserrín son:

- ◆ Para el mayor contenido de carga (60 pcc), la temperatura de salida del mezclado fue superior a la temperatura de seguridad, con la que se evita una vulcanización prematura.
- ◆ A mayor contenido de carga, la curva de curado sufre un aumento del torque mínimo y máximo; disminuye el tiempo scorch y el índice de curado.
- ◆ El aserrín actúa como carga reforzante, en todos los porcentajes; aumentando esfuerzo a 100% de elongación, el esfuerzo a la ruptura y la dureza con el incremento de la cantidad de aserrín.
- ◆ No se encontró una relación clara entre la elongación a la ruptura y el contenido de carga. Así mismo ocurrió con la resistencia al desgarre, aunque ésta disminuye con la presencia de carga.

- ◆ Con respecto a la deformación remanente, presenta la tendencia a disminuir con el aumento del contenido de carga, sin embargo, hay una gran dispersión de resultados.
- ◆ La interacción entre la carga y el caucho mejora con el aumento de la cantidad de aserrín. Por lo que el contenido de carga, para el que se presentan mejores propiedades es 60 ppc.

Las conclusiones relacionadas con la comparación del aserrín con otras cargas son:

- ◆ Las mezclas cargadas con negro de humo y sílice, bajo las condiciones originales de mezclado presentaron una vulcanización prematura.
- ◆ El negro de humo se integró con mayor facilidad al caucho, sin embargo, el perfil de temperaturas fue elevado.
- ◆ Con el negro de humo se obtiene un producto con un curado más eficiente, con mejor refuerzo, más elástico y menos deformable. Lo que se evidencia en un menor Gf/Gg.
- ◆ El aserrín no desplaza al negro de humo como reforzante, sin embargo, es importante que no empeora las propiedades del EPDM, por lo que es posible utilizarlo en artículos que sean sometidos a esfuerzos de medianos a bajos.

Con respecto a los métodos de vulcanización, se tienen las siguientes conclusiones:

- ◆ La dosis óptima de irradiación, dentro del rango de estudio, es 110 KGy.
- ◆ Las propiedades de la formulación vulcanizada con azufre son mejores que las irradiadas.
- ◆ El aserrín se presenta como carga reforzante para los dos métodos de vulcanización.

En lo que respecta al agente de acoplamiento, se concluye que:

- ◆ El tratamiento de la carga con el agente acoplante tipo silano, produce una mejor integración de los componentes de la mezcla, facilitando su procesamiento y haciendo el mezclado más seguro ante vulcanizaciones prematuras.

- ◆ El efecto del silano en las formulaciones es la disminución de todos los parámetros reológicos, excepto el índice de curado y el tiempo scorch. Además de generar un compuesto menos resistente a la tracción, menos resistente a la penetración, pero más flexible y más resistente al desgarre.
- ◆ El grado de interacción entre la carga y el caucho se desfavorecen levemente con la aplicación del silano a la carga.

VIII. RECOMENDACIONES

El desarrollo de la siguiente investigación, permite hacer las siguientes recomendaciones:

- ◆ Utilizar aserrín proveniente de un solo árbol, o integrar todo el aserrín a utilizar en un estudio para garantizar homogeneidad en el mismo, ya que las diferencias existentes entre una madera y otra, puede ocasionar dispersión en los resultados.
- ◆ Realizar el análisis de variación del contenido de carga, a mayores porcentajes (más de 60 ppc), utilizando un agente acoplante.
- ◆ Realizar la comparación del efecto del aserrín frente al de la sílice y del negro de humo, utilizando los aditivos que eviten la prevulcanización de la mezcla cargada con dichas cargas.
- ◆ Elaborar vulcanizados con dosis de Irradiación mayores a 110 KGy y menores que 200 KGy, ya que es posible obtener mejores propiedades en ese rango de irradiación.
- ◆ Determinar el porcentaje óptimo del agente de acoplamiento, utilizar algún aditivo para los acoplantes silano, u otro agente más efectivo que mejore las propiedades de los vulcanizados.

- 1 T. Q. Li y R. K. Y. Li. A fracture mechanics study of polypropylene – wood flours blends. *Polym. Plast. Technol Eng*, Vol. 40, 1-21(2001)
- 2 Bledzki, Andrej K.; Faruk, Omar and Huque, Monimul. Physico-Mechanical Studies of Wood Fiber Reinforced Composites. *Polym-Plast. Technology Eng*, Vol 4, 435-451(2002)
- 3 Kumar, Anil. *Fundamentals of Polymer Science and Engineering*, Editorial McGraw Hill. New Delhi. (1978)
- 4 Morton, M. *Rubber Technology*. 2ª edición; Editorial Van Nostrand Reinolds. New York, 603. (1981)
- 5 Morton, David. “Procesamiento de Plásticos” Editorial Limusa, Caracas, 302. (1993).
- 6 Blow C.M. “*Rubber Technology and Manufacture*” published for the institution of rubber industry newness – butterworths London. England. (1971)
- 7 Martínez de Las Marías, P. *Química, Física de los Altos Polímeros y Materiales Plásticos*. Editorial Alhambra. Madrid. (1972)
- 8 Zlata Hrnjak Murgic, Jasenka Jelencil, Leonard Murjic, The mechanism of triallylcianurate as coagent in EPDM peroxide vulcanization, *Polymer Engineering and Science*, Vol 38, 689-692 (1998)
- 9 Hofman, Werner. *Vulcanization and Vulcanizig Agents*. Mc Laren & Son. Gran Bretaña. 371, (1967)
- 10 Fath, Michael A. Tech Service. (rubber cure system)(part four of a five-part series). *Rubber World*, Vol 209, 18-23 (1994)

- 11 Royo, Joaquín. Manual de tecnología del caucho. 2º Ed. Consorcio Nacional de Industrias del Caucho. Barcelona.439.
- 12 Tager, A. "Physical Chemistry of Polymers". Edit. MIR. Moscow, URSS. 558 (1972)
- 13 Bledzki, A. K; Reihmane, S. and Gassan, J. Thermoplastics Reinforced With Wood Fillers: A Literature Review. Polym.-Plast. Technol. Eng, Vol 37, 451-468 (1998)
- 14 J. W. M, Noordermer. Standarization of EPDM Characterization Test for QC and Specification Purposes. Rubber World, Vol 216, 18-22 (1997)
- 15 Parks, C. R. Rubber Chemistry Technology, Vol 55, 1170-1179 (1982)
- 16 Ismail, H and Mega, L. The effects of a compatibilizer and a Silane Coupling Agent on the Mechanical Properties of White Rice Husk Ash filled Polypropylene/Natural Rubber Blend. Polym. –Plast. Technol. Eng., Vol 40, 463-478 (2001)
- 17 A. M. Ghonehim y M.N. Ismail. Studies on EPDM/NR blends in dielectrics and mechanicals properties. Polym. Plast. Technol. Eng, Vol 38, 979-995 (1999)
- 18 Hua Huang, Junling Yang, Xin Liu y Yinxi Zhang. Dynamically vulcanized ethylene propylene diene terpolymer/nylon thermoplastic elastomers. European Polymer Journal, Vol 38, 857-861 (2002)
- 19 S. H. El-Sabbagh. Compatibility study of natural rubber and ethylene-propylene diene rubbers blends. Vol 22, 93-100 (2003)
- 20 H. Liu, J. L.Mead y R. G. Stacer. Thermoplastic elastomers and rubber toughened plastics from recycled rubber and plastics. Rubber Chemistry and Technology, Vol 75, 49-61 (2002)

- 21 M. A. L. Verbruggen, L. Van Does, J. W. Noordermer, M. Wan Duin, H. T. Manuel. Mechanism involved in the recycling of NR and EPDM. *Rubber Chemistry and Technology*, Vol 72, 731-740. (1999)
- 22 Zaharescu, T. Degradation of Ethylene-Propylene Copolymer in the Presence of Phenolic Antioxidants. *Journal of Materials Science Letters*, Vol 14, 923-925 (1995)
- 23 Zaharescu, T. Radiation Processing of Polyolefin Blends. I. Crosslinking of EPDM blends. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 77, 982-987 (2000)
- 24 M. N. Ismail and G. M. Turkey. Effect of filler and vulcanizing system on the physicomechanical and electrical properties of EPDM vulcanizates. *Polym. Plast. Technol. Eng*, Vol 40, 635-652 (2001)
- 25 Farid El-Tantawy. New double negative and positive temperature coefficients of conductive EPDM rubber TiC ceramic composites. *European Polymer Journal*, Vol 38, 567-577 (2002)
- 26 Hernández, Marianella; Ichazo Mirem and Albano, Carmen, Influence of Type of Filler on Natural Rubber Properties, ANTEC (2004).
- 27 Ismail, H; Jaffri, R.M. and Rozman, H.D. Oil Palm Wood Flour Filled Natural Rubber Composites: The Effects of Various Bonding Agents. *International Journal. Polymeric Matter*, Vol 49, 311-322 (2001)
- 28 Vladokova, T; Vassileva, St.; Natov, M. Wood Flour: A new Filler for the Rubber Processing Industry. I Cure Characteristics and Mechanical Properties of Wood Flour-Filled NBR and NBR/PVC Compounds. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 90, 2734-2739 (2003)

- 29 Ismail, Hanafi; Rosah, N; and Rozman, H. D. Oil Palm Fibre Reinforced Rubber Composites. *Polymer*, Vol 38, 4059-4064, (1997)
- 30 Brydson, J.A. *Rubber Materials and Their Compounds*. Editorial Elsevier, Londres. (1988)
- 31 Ismail, H; Mega, L. And Khalil, Abdul. Effect of Silane Coupling Agent on the Properties of White Rice Husk Ash- Polypropylene/Natural Rubber Composites. *Polymer International*, Vol 50, 606-611 (2001)
- 32 Oksman, K. and Clemons, C. Mechanical Properties and Morphology of Impact Modified Polypropylene Wood Flour Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 67, 1503-1513 (1998)
- 33 Ramesan, M. T; Premalhata, C. K. and Alex, R. Influence of Carbon Black on Uncompatibilised and Compatibilised SBR-NBR Blends. *Plastics, Rubber and Composites*, Vol 30, 355-369 (2001)
- 34 Corothie, Harry. "Maderas de Venezuela". Imprenta Nacional. Caracas, Venezuela. 320 (1948)
- 35 Khan, Mubarak; Idriss A, K. M; Yoshi, F. and Makuuchi, K. Effect of Crosslinking Monomers on the Performance of Electron Beam – Induced Biodegradable Bionolle – Rubber Blends. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol 82, 799- 807 (2001)

CURVAS DE CURADO

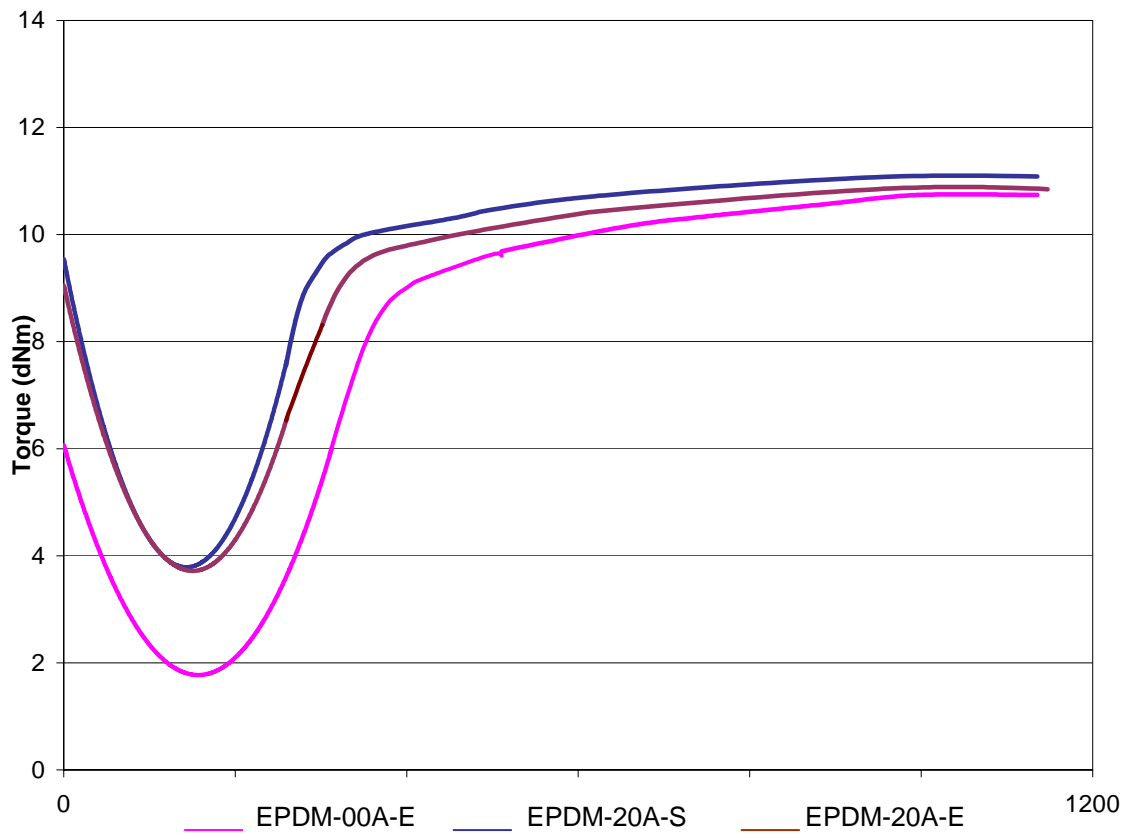


Figura N° 23: Curvas de curado de formulaciones bajo diferentes sistemas de curado

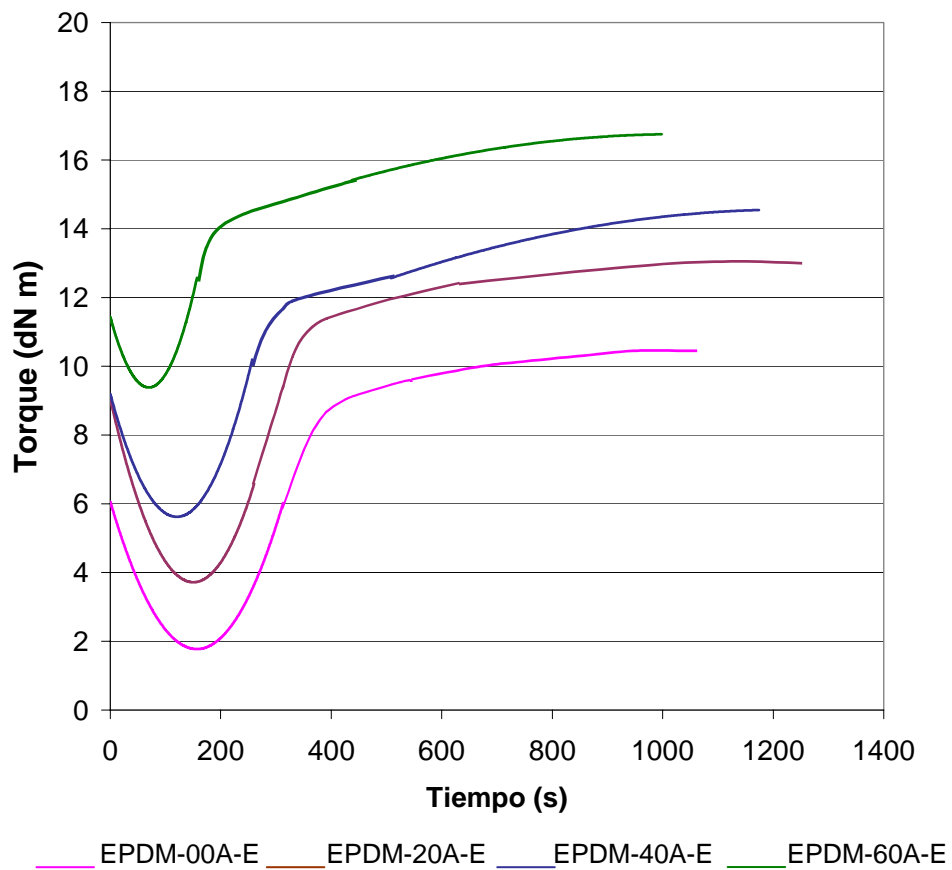


Figura N° 24: Curvas de curado de formulaciones con diferente contenido de carga

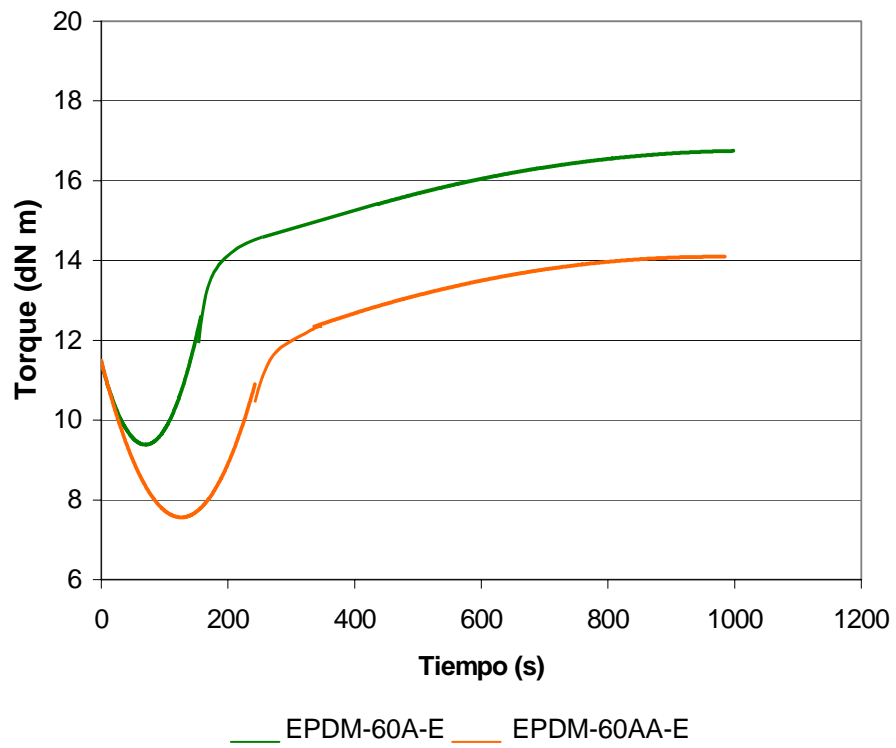


Figura N° 25: Efecto del agente acoplante en la curva de curado.

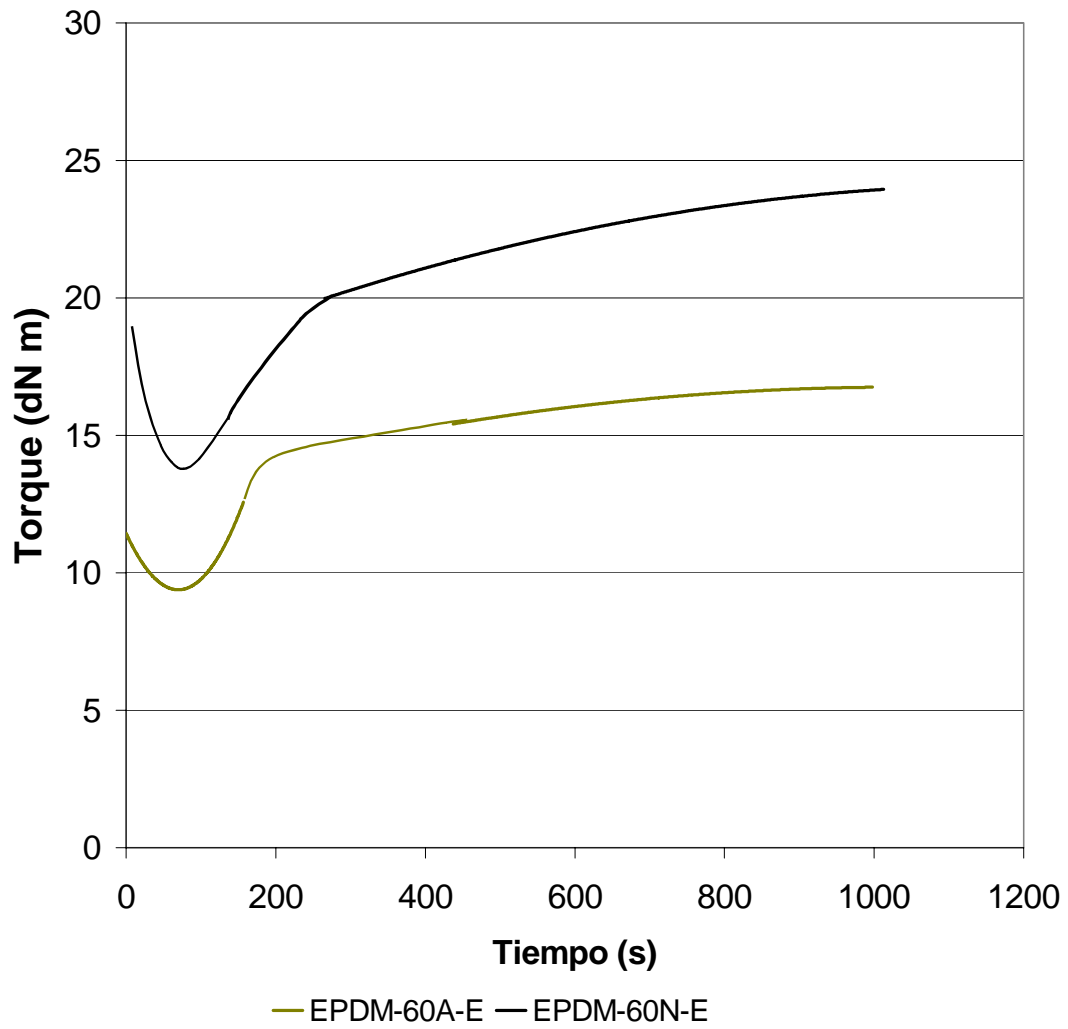


Figura N° 26: Efecto del tipo de carga en la curva de curado.

DETERMINACIÓN GRÁFICA DE PARÁMETROS REOLÓGICOS

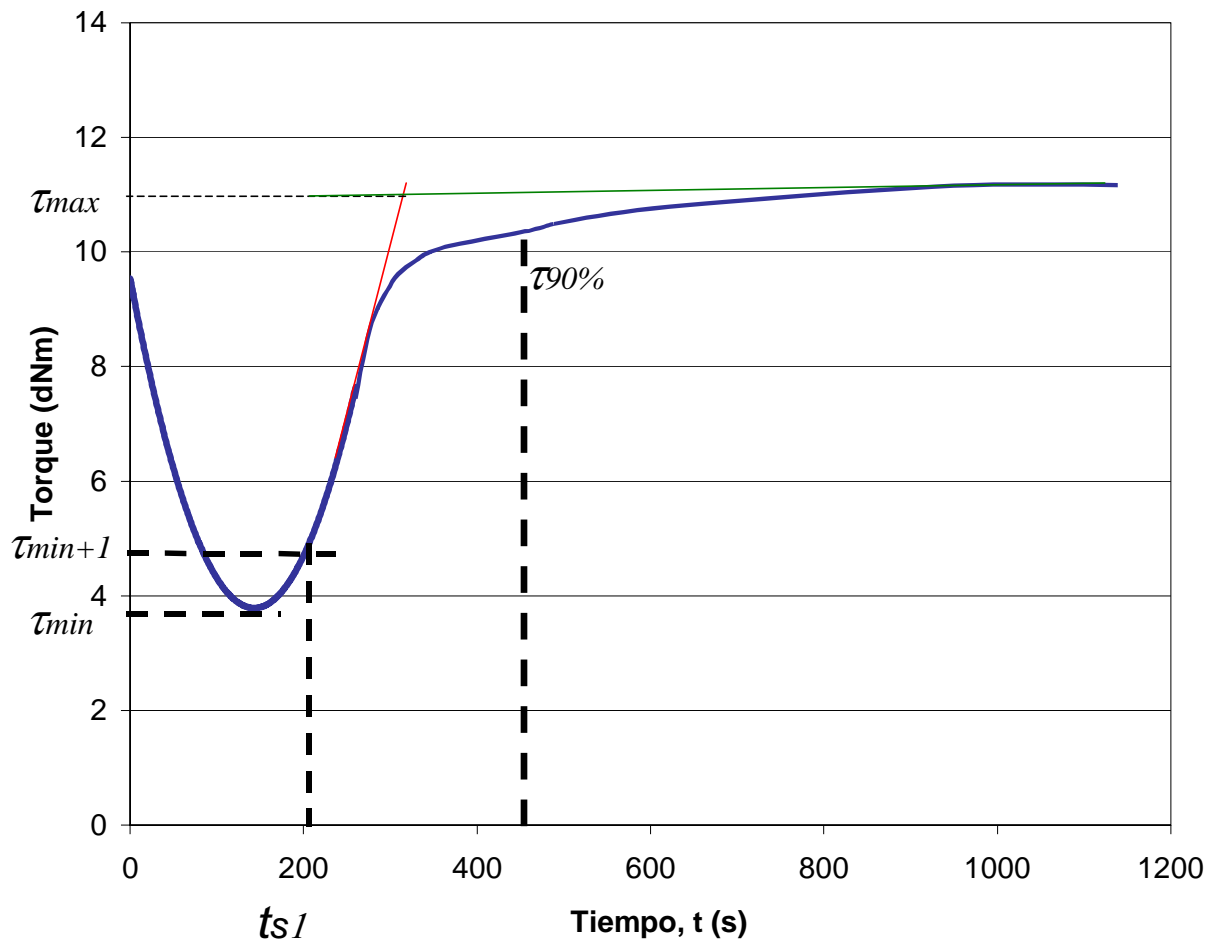


Figura N° 27: Ejemplo gráfico de la determinación de los parámetros reológicos.

Tabla N° 36: Propiedades tensiles de formulaciones luego de envejecidas

<i>Formulación</i>	<i>Esfuerzo a la rotura (MPa)</i>	<i>Elongación máxima (%)</i>	<i>Esfuerzo al 100% de elongación (MPa)</i>
EPDM-00A-E	1,57 ± 0,16	159 ± 39	1,27 ± 0,07
EPDM-20A-S	1,63 ± 0,06	72 ± 10	*
EPDM-20A-E	1,59 ± 0,17	74 ± 16	*

Tabla N° 37: Resistencia al desgarre de formulaciones luego de envejecidas

<i>Formulación</i>	<i>EPDM-00A-E</i>	<i>EPDM-20A-E</i>	<i>EPDM-20A-S</i>
Resistencia al Desgarre (N/mm)	0,22 ± 0,03	0,35 ± 0,05	0,29 ± 0,02

Tabla N° 38: Valor del parámetro G de formulaciones eficientes. Para el grado de interacción carga-caucho.

<i>Formulación</i>	<i>G (adim.)</i>
EPDM-00A-E	4,32 ± 0,38
EPDM-20A-E	2,17 ± 0,10
EPDM-40A-E	1,70 ± 0,35
EPDM-60A-E	1,71 ± 0,14
EPDM-60N-E	1,13 ± 0,10
EPDM-60AA-E	1,93 ± 0,38

* Las probetas no elongaron 100%, no se pudo determinar el esfuerzo a dicha elongación

Tabla N° 39: Valor del parámetro G de formulaciones irradiadas. Para el grado de interacción carga-caucho.

<i>Formulación</i>	<i>G (adim.)</i>
EPDM-00A-200I	2,88 ± 0,10
EPDM-60A-200I	5,58 ± 0,21
EPDM-00A-100I	4,82 ± 0,77
EPDM-60A-100I	7,11 ± 0,69
EPDM-00A-50I	12,02 ± 1,24
EPDM-60AA-E	*

* Las probetas se disolvieron
