

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

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

**Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al Título
de Maestría en Ing. Química
Por la Ing. Peña R., Jenny R.**

Caracas, Julio de 2007

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

EVALUACIÓN DE FORMULACIONES DE CAUCHO NATURAL CON CARGAS ORGÁNICAS E INORGÁNICAS

TUTORES ACADÉMICOS: Prof. Carmen Albano. (UCV-IVIC)
Prof. Miren Ichazo. (USB)

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de Venezuela
Para optar al Título de Magíster Scientiarum en Ingeniería Química
Por la Ing. Jenny Rosalynn Peña Rojas.

Caracas, Julio de 2007

Jenny Rosalynn Peña Rojas
EVALUACIÓN DE FORMULACIONES DE CAUCHOS Y MEZCLAS DE
CAUCHOS CON CARGAS ORGÁNICAS E INORGÁNICAS

Tutores académicos: Prof. Carmen Albano y Prof. Miren Ichazo.
Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería
Química. Año 2007.

Resumen: La demanda creciente de nuevos materiales elastoméricos ha impulsado el desarrollo de mezclas de caucho natural con cargas naturales que permitan alcanzar los requerimientos físicos, químicos y mecánicos de aplicaciones cada vez más específicas y en consecuencia, ofrecer una vía económica para la realización de dichos materiales. Por otro lado, debido a que el caucho natural es no polar es necesario el uso de un agente acoplante para mejorar la compatibilidad entre el caucho y la carga. Partiendo de esta premisa en el presente trabajo se evaluaron formulaciones de caucho natural utilizando como carga natural almidón de yuca en comparación a la utilización de las cargas comerciales, sílice y negro de humo. Además se estudió la incorporación de un agente acoplante, un caucho natural funcionalizado con anhídrido maléico (caucho natural maleado). Adicionalmente se analizaron las propiedades físicas, dinámicas, mecánicas y reométricas de todas las formulaciones, además del grado de entrecruzamiento, el efecto del envejecimiento, la morfología, la interacción caucho-carga y el efecto termodegradativo. Los resultados obtenidos demuestran que el uso almidón de yuca en mezclas elastoméricas es efectivo hasta un porcentaje de 20 ppc ya que las propiedades reométricas, dinámicas y mecánicas hasta este valor se mantienen y las variaciones de dichas propiedades (hasta un porcentaje de almidón de 20 ppc) producto del envejecimiento acelerado cumplen con las especificaciones de la norma ASTM 2000. El uso del agente acoplante caucho natural maleado no mejoró la compatibilidad entre el almidón de yuca y el caucho natural.

APROBACIÓN DEL JURADO

Caracas, julio de 2007.

Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de la Escuela de Ingeniería Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela, para evaluar el Trabajo Especial de Grado, presentado por la Ingeniero Jenny Rosalynn Peña Rojas, titulado

EVALUACIÓN DE FORMULACIONES DE CAUCHO NATURAL CON CARGAS ORGÁNICAS E INORGÁNICAS

.

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

Prof.
Jurado

Prof.
Jurado

Dra. Carmen Albano
Tutor Académico

Msc. Ing. Miren Ichazo
Tutor Académico

DEDICATORIA

A mis padres, Fredis e Isabel

A mi querida hermana, Ysabelita

A mi esposo, José Antonio

Jenny Rosalynn Peña Rojas

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar a Dios, por ayudarme a encontrar la fuerza interna necesaria para seguir adelante en mi formación académica, profesional y personal.

A mis padres, Isabel y Freddy, por haberme enseñado todos los principios y valores que me permitieron crecer como ser humano y me han servido de guía durante todos los días de mi vida, gracias por su apoyo incondicional y sus acertados consejos, en aquellos momentos cuando más los he necesitado. Sin ustedes no hubiese podido realizar este sueño... LOS AMO.

A mi esposo, José Antonio, que con su amor, comprensión y paciencia me ha apoyado en todo momento. Gracias por estar allí durante todo el tiempo que duró este nuevo reto emprendido por mí... TE AMO.

A la Universidad Central de Venezuela, por ser testigo de mi formación académica, dentro de sus instalaciones descubrí áreas del saber inexploradas por mí.

A la Universidad Simón Bolívar, por brindarme la oportunidad de realizar mi tesis de Maestría en sus instalaciones, específicamente al Laboratorio E de Materiales.

Al Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), por permitirme el uso de sus instalaciones.

Al FONACIT por el apoyo financiero otorgado a través de la beca a mi persona.

A mis tutoras, las profesoras Carmen Albano y Miren Ichazo por confiar en mí y por siempre tener las mejores palabras que me animaban en los momentos de debilidad, sin su guía y supervisión no habría podido terminar este trabajo.

Al personal de Laboratorio E de la USB, a Prospero por ser un amigo y por su ayuda incondicional, a Fabio por estar pendiente de mi trabajo y ayudarme en el desarrollo de la parte experimental y por ultimo al Ing. Héctor Rojas por compartir sus valiosos conocimientos que han sido de ayuda en el desarrollo de mi trabajo de investigación.

A mis amigos del postgrado, Katuska Montilla, Gustavo Rada, Marco Mundarain y Anndy Mera, por compartir conocimientos y agradables momentos, que sin duda quedarán grabados como buenos recuerdos.

A todos aquellos que de una u otra manera brindaron su colaboración en este proyecto...Muchas Gracias.

Índice General

Índice de Tablas	11
Índice de Figuras	13
Lista de Abreviaturas	16
Capítulo I.....	17
Introducción	17
Capítulo II	19
Objetivos	19
2.1. Objetivo General:	19
2.2. Objetivos Específicos:.....	19
Capítulo III.....	20
Marco Teórico	20
3.1. Caucho natural	20
3.1.1. Obtención del caucho natural.....	20
3.1.2 Clasificación del caucho natural	21
3.1.2.1 Clasificación visual del caucho natural.....	21
3.1.2.2. Clasificación técnica del caucho natural	22
3.1.3 Propiedades del caucho natural	25
3.2 Vulcanización.....	27
3.2.1. Vulcanización con peróxido:.....	27
3.2.2. Vulcanización por radiación:	28
3.2.3 Vulcanización con azufre	30
3.2.4. Proceso de Vulcanización:	32
3.2.5 Técnicas de vulcanización:	33
- Moldeo por compresión	33
3.3. Cargas.....	33
3.3.1 Cargas orgánicas	34
3.3.2 Cargas inorgánicas	38
3.4. Compatibilizantes.....	40
3.5 Pruebas y ensayos	43

3.5.1 Reometría de disco oscilatorio	43
3.5.2. Determinación de la dureza:.....	45
3.5.3 Ensayo de tracción	45
3.5.4 Resistencia al desgarre	47
3.5.5 Ensayos de envejecimiento acelerado.....	48
3.5.6. Comportamiento frente a líquidos.....	50
3.5.7 Análisis termogravimétricos	52
3.5.8 Morfología.	52
Capítulo IV	54
Antecedentes	54
Capítulo V.....	62
Metodología	62
5.1. Materiales	62
5.2 Equipos.....	63
5.3 Estudio del tratamiento a realizarse en las cargas orgánicas e inorgánicas	64
5.4. Formulaciones de caucho natural con almidón de yuca, en sus versiones tratadas y no tratadas.....	65
5.5. Obtención de las curvas reométricas.....	66
5.6 Vulcanización con azufre	67
5.7 Ensayos mecánicos.....	67
5.8. Densidad de entrecruzamiento y la interacción elastómero-carga.....	68
5.9 Análisis de envejecimiento	69
5.10. Análisis Morfológico	69
5.11. Análisis termogravimétricos	69
5.12. Funcionalización del caucho natural con anhídrido maléico	70
5.13. Medición del grado de funcionalización	71
5.13.1. Por titulación ácido-base.	71
5.13.2. Por espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	72
5.14. Mezclas de caucho natural con anhídrido maléico y almidón	72

5.15. Mezclas de caucho natural con las cargas comerciales.....	72
Capítulo VI	74
Resultados y Discusión	74
6.1. Efecto de la adición del almidón de yuca en las propiedades reométricas del caucho natural	74
6.2. Efecto de la adición de carga en las propiedades mecánicas	77
6.2.1. Esfuerzos a la ruptura al 100% y 300% de elongación	77
6.2.2. Resistencia a la tracción y elongación máxima.....	80
6.2.3. Resistencia al desgarre	82
6.2.4. Dureza	83
6.3. Interacción elastómero-carga y densidad de entrecruzamiento	84
6.4. Análisis de envejecimiento	86
6.4.1. Esfuerzos al 100 % y 300 % de Elongación	88
6.4.2. Resistencia a la Tracción y Elongación Máxima	88
6.4.3. Resistencia al Desgarre y Dureza.....	89
6.5. Funcionalización del caucho natural con anhídrido maléico	90
NR-f-MA.....	91
6.5.1. Evidencia del anhídrido maléico insertado en el caucho natural. ...	91
6.5.2. Determinación del porcentaje de anhídrido maléico insertado.	93
6.6. Efecto del caucho natural maleado en las propiedades reométricas del caucho natural.	95
6.7. Efecto del caucho natural maleado en las propiedades mecánicas del caucho natural.	98
6.7.1. Esfuerzo al 100 % y 300 % de Elongación.	98
6.7.2. Resistencia a la Tracción, Resistencia al Desgarre y Elongación Máxima	99
6.7.3. Dureza	101
6.8. Densidad de Entrecruzamiento e Interacción Elastómero-Carga (Q) para las mezclas NR/NRM.....	102
6.9. Análisis de Envejecimiento para las mezclas NR/NRM.....	104

6.10. Efecto de las cargas comerciales, negro de humo y sílice, en las propiedades reométricas, mecánicas, de hinchamiento y de envejecimiento acelerado del caucho natural.	107
6.10.1. Efecto de las cargas comerciales, negro de humo y sílice, en las propiedades reométricas.	107
6.10.2 Efecto del uso de las cargas comerciales en las propiedades mecánicas del caucho natural.	109
6.10.3 Efecto del uso de las cargas comerciales en la densidad de entrecruzamiento e interacción elastómero-carga (Q)	114
6.10.4. Análisis de envejecimiento de las mezclas con negro de humo y sílice	115
6.11. Análisis de las propiedades dinámicas módulo de elasticidad (torque, S'), módulo de pérdida (S'') y el factor de pérdida $\text{Tan } \delta$	116
6.12. Microscopia Electrónica de Barrido.	120
6.13. Análisis Termogravimétricos	123
Conclusiones	128
Recomendaciones	130

Índice de Tablas

Tabla 1. Propiedades físicas del almidón de yuca y maíz	37
Tabla 2. Formulación para un sistema convencional*	66
Tabla 3. Variaciones de las propiedades mecánicas, de las mezclas de NR/almidón de yuca sin tratar, debido al envejecimiento acelerado.....	87
Tabla 4. Variaciones de las propiedades mecánicas, de las mezclas de NR/almidón de yuca tratado, debido al envejecimiento acelerado.....	87
Tabla 5. Variaciones de la densidad de entrecruzamiento debido al envejecimiento acelerado.	88
Tabla 6. Valores de torque mínimo (ML), torque máximo (MH), tiempo scorch (t_S) y tiempo de curado (t_{90}) para las mezclas de NR/NRM con y sin almidón de yuca	96
Tabla 7. Variaciones de las propiedades mecánicas, de las mezclas de NR/NRM con (CA) y sin almidón (SA), debido al envejecimiento acelerado.....	104
Tabla 8. Variaciones de la densidad de entrecruzamiento de las mezclas NR/NRM debido al envejecimiento acelerado.	105
Tabla 9. Valores de la resistencia a la tracción y elongación máxima para la mezcla de NR/NRM 80/20 _{CA} , a diferentes tiempos de curado.	106
Tabla 10. Valores de la resistencia a la tracción y elongación máxima sin envejecer para la mezcla de NR/NRM 90/10 _{CA} inicial y repetida.	106
Tabla 11. Valores de torque mínimo (ML), torque máximo (MH) tiempo scorch (t_S) y tiempo de curado (t_{90}) para las mezclas de NR, NR/cargas comerciales y NR/NRM/cargas comerciales con y sin almidón de yuca.....	108
Tabla 12. Valores de torque mínimo (ML), torque máximo (MH) tiempo scorch (t_S) y tiempo de curado (t_{90}) para las mezclas de NR/NRM y NR/NRM/cargas comerciales con y sin almidón de yuca.....	109
Tabla 13. Variaciones de las propiedades mecánicas, de las mezclas de NR/cargas comerciales y mezclas de NR/NRM/cargas comerciales con y sin almidón, debido al envejecimiento acelerado.	116
Tabla 14. Propiedades dinámicas para las mezclas de NR con almidón de yuca sin tratar.	117

Tabla 15. Propiedades dinámicas para las mezclas de NR con almidón de yuca tratado.....	117
Tabla 16. Propiedades dinámicas para las mezclas de NRM, NR/NRM con y sin almidón de yuca.	118
Tabla 17. Propiedades dinámicas para las mezclas de NR/NRM/cargas comerciales y NR/NRM/cargas comerciales con y sin almidón de yuca....	119
Tabla 18 Masa final (m_f) y temperatura inicial de descomposición (T_i) para las mezclas de NR/Almidón de yuca sin tratar.....	126
Tabla 19. Masa final (m_f) y temperatura inicial de descomposición (T_i) para las mezclas de NR/Almidón de yuca tratado.....	126
Tabla 20. Masa final (m_f) y temperatura inicial de descomposición (T_i) para las mezclas de NR/NRM con o sin almidón de yuca (20 ppc de almidón sin tratar).....	127
Tabla 21. Masa final (m_f) y temperatura inicial de descomposición (T_i) para las mezclas de NR/carga comercial y NR/NRM carga comercial con o sin almidón de yuca.	127

Índice de Figuras

Figura 1. Estructura molecular del polímero y del monómero del isopreno.....	20
Figura 2. Origen de las variedades comerciales del caucho natural	25
Figura 3. Grupos típicos presentes en una red de vulcanización con azufre	30
Figura 4. Estructura Química del Almidón, la unidad estructural esta dada por la glucosa I Amilosa (con los carbonos enumerados según los tipos de enlace), II Amilopectina	35
Figura 5. Estructura del anhídrido maléico.....	42
Figura 6. Curva de Curado	43
Figura 7. Tiempo scorch vs cantidad de carga (almidón de yuca).....	75
Figura 9. Torque mínimo vs cantidad de carga (almidón de yuca).....	76
Figura 10. Torque máximo vs cantidad de carga (almidón de yuca).....	77
Figura 11. Esfuerzo al 100% de elongación vs cantidad de carga.....	78
Figura 12. Esfuerzo al 300% de elongación vs porcentaje de carga.....	79
Figura 13. Comportamientos del almidón de acuerdo al contenido de humedad en el mismo.....	80
Figura 14. Resistencia a la tracción vs cantidad de carga.....	81
Figura 15. Elongación máxima vs cantidad de carga.....	82
Figura 16. Resistencia al desgarre vs porcentaje de carga.....	83
Figura 17. Dureza vs cantidad de carga	84
Figura 18. Interacción elastómero-carga vs cantidad de carga	85
Figura 19. Densidad de entrecruzamiento vs cantidad de carga	85
Figura 20. Dependencia de varias propiedades del vulcanizado con la densidad de entrecruzamiento.....	89
Figura 21. Posible mecanismo de reacción entre el anhídrido maléico y el caucho natural.....	91
Figura 22. Espectro de FTIR del caucho natural funcionalizado con 7 % de anhídrido maléico.....	92
Figura 23. Reacción de hidrólisis del NR funcionalizado (NR-f-MA)	92
Figura 24. Porcentaje de funcionalización vs porcentaje de anhídrido maléico ...	94
Figura 25. Posible mecanismo de homopolimerización del anhídrido maleico....	94

Figura 26. Curvas de curado para mezclas de NR/NRM sin almidón de yuca, caucho natural maleado sin almidón (NRM) y caucho natural (NR).	97
Figura 27. Curvas de curado para mezclas de NR/NRM sin almidón de yuca (SA) y con almidón de yuca (CA).	98
Figura 28. Esfuerzo al 100 % de elongación para el NR y mezclas de NR/NRM con y sin almidón de yuca.	99
Figura 29. Esfuerzo al 300 % de elongación para el NR y mezclas de NR/NRM con y sin almidón de yuca.	99
Figura 30. Resistencia a la tracción para el NR y mezclas de NR/NRM con y sin almidón de yuca.	100
Figura 31. Resistencia al desgarre para el NR y mezclas de NR/NRM con y sin almidón de yuca.	101
Figura 32. Elongación máxima para el NR, mezclas de NR/NRM con y sin almidón de yuca, y una mezcla de NR con almidón de yuca (NRAY).....	101
Figura 33. Dureza para el NR y mezclas de NR/NRM con y sin almidón de yuca.	102
Figura 34. Densidad de entrecruzamiento para el NR y mezclas de NR/NRM con y sin almidón de yuca.....	103
Figura 35. Interacción elastómero-carga para el NR y mezclas de NR/NRM con almidón de yuca.	103
Figura 36. Esfuerzo al 100 % de elongación para el NR, NR/cargas comerciales y NR/NRM/cargas comerciales con y sin almidón de yuca. La cantidad de carga usada para todas las mezclas fue de 20 ppc.....	110
Figura 37. Esfuerzo a la ruptura al 300 % de elongación para el NR, NR/cargas comerciales y NR/NRM/cargas comerciales con y sin almidón de yuca. La cantidad de carga usada para todas las mezclas fue de 20 ppc	110
Figura 38. Resistencia a la tracción para el NR, NR/cargas comerciales y NR/NRM/cargas comerciales con y sin almidón de yuca. La cantidad de carga usada para todas las mezclas fue de 20 ppc.....	111
Figura 39. Elongación máxima para el NR, NR/cargas comerciales y NR/NRM/cargas comerciales con y sin almidón de yuca. La cantidad de carga usada para todas las mezclas fue de 20 ppc.....	112

Figura 40. Resistencia al desgarre para el NR, NR/cargas comerciales y NR/NRM/cargas comerciales con y sin almidón de yuca. La cantidad de carga usada para todas las mezclas fue de 20 ppc.....	113
Figura 41. Dureza para el NR, NR/cargas comerciales y NR/NRM/cargas comerciales con y sin almidón de yuca. La cantidad de carga usada para todas las mezclas fue de 20 ppc.	113
Figura 42. Densidad de entrecruzamiento para el NR y NR/cargas comerciales con y sin almidón de yuca.....	114
Figura 43. Interacción elastómero-carga para el NR y NR/cargas comerciales con y sin almidón de yuca.....	115
Figura 44. Tan δ vs tiempo a 160 °C.....	118
Figura 45. Módulo de pérdida vs tiempo a 160 °C	120
Figura 46. MEB del NR (a) y de las mezclas NR/almidón de yuca sin tratar a una proporción de 20 ppc (b) y 40 ppc (c).....	121
Figura 47. MEB de las mezclas NR/almidón de yuca tratado a una proporción de 20 ppc (a) y 40 ppc (b)	122
Figura 48. MEB de las mezclas NR/NRM a una proporción de 90/10, (a) sin almidón y (b) contiene 20 ppc de almidón sin tratar.....	123
Figura 49. MEB de las mezclas NR/NRM a una proporción de 80/20, (a) sin almidón y (b) contiene 20 ppc de almidón sin tratar.....	123
Figura 50. Termograma para el NR	124
Figura 51. Termograma de NR con 20 ppc de almidón sin tratar.....	125

Lista de Abreviaturas

AM	Anhídrido Maléico.
EA	Energía de Activación.
FT-IR	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier.
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido.
MH	Torque Máximo.
ML	Torque Mínimo.
NH	Negro de Humo.
NR	Caucho Natural.
NRM	Caucho Natural Maleado.
OH	Grupo Hidroxilo.
Q	Interacción Elastómero-carga.
S'	Torque Elástico.
S''	Módulo de Perdida.
S	Azufre
Si	Sílice.
rpm	Revoluciones por Minuto.
ts	Tiempo Scorch.
t ₉₀	Tiempo de curado.
tanδ	Tangente delta.
TGA	Análisis Termogravimétrico.
v	Densidad de entrecruzamiento.
ρ	Densidad [g/ml].
Zno	Óxido de Zinc.

Introducción

Desde hace décadas el caucho natural, ha alcanzado un alto nivel comercial. En la actualidad es uno de los cauchos de mayor demanda en diversos campos industriales. Lo cual se debe a sus propiedades más resaltantes: capacidad para estirarse y contraerse rápidamente, el exhibir una elevada resistencia cuando está sometido a una fuerza tensil y al recuperarse por completo al relajarse la misma¹.

Actualmente, la industria se ha interesado por las mezclas de elastómeros con cargas orgánicas debido a que se que se pueden modificar las propiedades físicas de una formulación, y en consecuencia, ofrece una vía económica para diseñar nuevos materiales elastoméricos con mejores propiedades². La adición de cargas reforzantes a los elastómeros usualmente conduce a un incremento en los módulos y una mejora en la resistencia a la abrasión y rasgado. Junto al esperado incremento en los módulos, debido a la inclusión de partículas rígidas en la mezcla, surge otra contribución que sería la interacción caucho -carga la cual conduce a un entrecruzamiento adicional en la red estructural. Otra consecuencia de la incorporación de cargas reforzantes en un elastómero es el cambio significativo en las propiedades dinámicas del caucho. Las interacciones que pueden generarse entre el caucho y las cargas utilizadas son consideradas como parámetros esenciales que influyen en los cambios observados en dichas propiedades³.

Por otra parte, el comportamiento físico de las formulaciones elastoméricas con cargas reforzantes depende de un gran número de parámetros como la concentración, la forma y el tamaño de las partículas. Los agentes acoplantes pueden ser usados para ayudar a la dispersión de la carga en el compuesto y mejorar la adhesión entre los componentes. Los agentes de acoplamiento son moléculas bifuncionales las cuales son capaces de estabilizar los enlaces en la interfase entre el caucho y la superficie de la carga. En este punto la adhesión caucho-carga es incrementada y en consecuencia la capacidad de reforzamiento del agente acoplante es realizada³. Los agentes acoplantes más

usados son los silicatos y los titanatos, pero actualmente se ha incrementado el uso de caucho natural (NR) modificado tales como el NR epoxidado o el NR funcionalizado como agentes acoplantes^{4,5,6}.

Entre las cargas convencionales, las cargas naturales (harinas, almidones, productos de desechos industriales, entre otros) han ganado mercado y numerosos estudios indican que su desempeño es comparable al de los rellenos comerciales como la sílice y el negro de humo⁷, esto puede ser debido a su naturaleza renovable, bajo costo, baja densidad, versatilidad frente a modificaciones químicas, flexibilidad durante el procesamiento y su naturaleza biodegradable, lo cual podría contribuir a reducir el impacto ambiental⁸.

En vista de los bajos costos de las cargas naturales y a su gran desempeño en la modificación de las propiedades de las mezclas elastoméricas, el estudio desarrollado tiene como objetivo principal la evaluación de formulaciones de caucho natural utilizando como carga almidón de yuca en comparación a la utilización de las cargas comerciales, sílice y negro de humo. Además, se estudió la incorporación de un agente acoplante, un caucho natural funcionalizado con anhídrido maléico (caucho natural maleado), el cual se preparó en el Laboratorio de Polímeros de la Universidad Simón Bolívar. Para ello se midieron las propiedades físicas, dinámicas, mecánicas y reométricas de todas las formulaciones, además del grado de entrecruzamiento, el efecto del envejecimiento, la morfología, la interacción caucho-carga y el efecto termodegradativo.

Objetivos

2.1. Objetivo General:

Caracterización de formulaciones de caucho natural y mezcla con otros cauchos con cargas orgánicas e inorgánicas provenientes de materiales naturales.

2.2. Objetivos Específicos:

2.2.1 Estudiar el tratamiento a realizarse en las cargas orgánicas (almidón de yuca) e inorgánicas (negro de humo y sílice) para su incorporación en el caucho natural (NR)

2.2.2 Estudiar la influencia del contenido de las cargas orgánicas (tratadas y sin tratar) sobre las propiedades reométricas, dinámicas, físicas y mecánicas del NR entrecruzado mediante la técnica de vulcanización con azufre.

2.2.3 Estudiar la incorporación de NR funcionalizado, a la composición óptima de NR-carga orgánica, y los procedimientos a utilizar en la incorporación de los aditivos de la formulación.

2.2.4 Comparar las propiedades (reométricas, dinámicas, físicas y mecánicas) obtenidas en las mezclas del objetivo (Nº 2.2.3), con las propiedades de las mezclas de los mismos cauchos con cargas comerciales (sílice y negro de humo) a una concentración considerada como óptima para el almidón de yuca.

2.2.5 Estudiar el efecto del envejecimiento, grado de entrecruzamiento e interacción elastómero-carga, sobre las propiedades mecánicas en los compuestos.

2.2.6 Estudiar la morfología y el comportamiento termodegradativo en los compuestos donde se obtuvieron mejores resultados.

Marco Teórico

3.1. Caucho natural

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

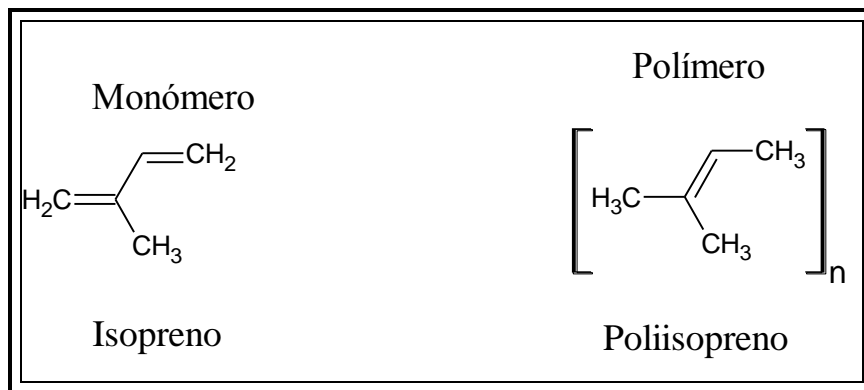


Figura 1. Estructura molecular del polímero y del monómero del isopreno¹.

Este elastómero tiene excelentes propiedades de resiliencia y baja histéresis lo cual lo hace útil donde es importante la baja absorción de energía, tales como los neumático de gran tamaño (camión o tractor), o neumáticos que han de trabajar en condiciones severas, como los de avión, en los que su combinación de baja histéresis y gran resistencia mecánica lo hacen insustituible.

3.1.1. Obtención del caucho natural

El caucho natural se encuentra en el árbol de Hevea en forma de una suspensión coloidal acuosa, de aspecto lechoso, denominada látex, que contiene alrededor de 30 a 40 por ciento de caucho. El látex circula por una red de canales laticíferos, de los que se extrae practicando una incisión en la corteza, que secciona dichos canales y provoca la secreción del látex durante unas horas, hasta

que por una coagulación espontánea se obtura la insición, que ha de ser renovada para volver a repetir el proceso, operación que suele practicarse en días alternos. El látex que fluye de la insición se recoge en unas tazas, la insición se suele realizar a primeras horas de la mañana y al término de la jornada se recoge el látex acumulado en la taza. El látex se lleva a la unidad de elaboración, donde se homogeniza en grandes tanques de almacenamiento, luego es filtrado y se diluye hasta un 15% de sólidos aproximadamente, inmediatamente pasa a los tanques de coagulación, en los que se disponen unas placas separadoras para obtener el coágulo en forma de planchas de un espesor de 4-5 cm, más manejables que un bloque único. La forma tradicional de provocar la coagulación es la acidificación con ácidos acético o fórmico diluidos⁹.

3.1.2 Clasificación del caucho natural

3.1.2.1 Clasificación visual del caucho natural¹⁰

- 1. Hoja ahumada:** El látex que se obtiene del árbol se diluye en agua hasta obtener una composición que se encuentra entre 12 y 15 % de contenido de látex, después la solución se vacía en tanques de aluminio, luego se agrega ácido acético o fórmico diluido para coagular el látex. Al mismo tiempo se insertan verticalmente unas particiones o separaciones de aluminio en los tanques de coagulación, de esta manera se producen hojas o láminas de coágulo. Posteriormente, estas hojas se hacen pasar a través de una serie de cuatro a seis molinos de rodillos, con agua suficiente para lavado, y ajustados para disminuir de manera progresiva el espesor de las hojas del caucho. El último par de rodillos imprime en las hojas un patrón de ranuras en forma de costillas. Finalmente estas hojas se secan ahumándolas a una temperatura que se encuentre entre 45 y 60 °C durante cuatro días, en unos túneles o naves hechas para este propósito.
- 2. Crepé pálido:** Para esta preparación se agrega primero bisulfito de sodio al látex con el fin de prevenir el oscurecimiento del caucho debido a las

enzimas presentes. Luego el caucho se coagula con ácido acético diluido, en tanques similares a los utilizados para producir hoja ahumada, pero con particiones más espaciadas de modo que se obtengan láminas de coágulo con mayor espesor. Estas últimas se pasan a través de una serie de tres molinos con rodillos ranurados, provistos con agua suficiente para lavado. Por último, este producto se seca con aire para producir el crepé pálido.

- 3. Crepé blanco:** Para producir el crepé blanco, primero se remueve el B-caroteno por coagulación fraccionada (coagulación en dos pasos) de látex, o en su lugar se agrega 0,05 % de blanqueador xilyl mercaptano al látex. Después se agrega bisulfito de sodio al látex y se sigue con el proceso de producción del crepé pálido.
- 4. Crepé café y otros crepés:** Estos son crepés de calidad inferior que se derivan de materiales coagulados prematuramente (por ejemplo, coagulados en recipientes de almacenaje de látex o en las tinas de recolección de látex), de material sucio recuperado del suelo o de material que no pasa los estándares de calidad para hoja ahumada o para crepé pálido o blanco.

3.1.2.2. Clasificación técnica del caucho natural⁹

El Gobierno de Malasia, primer país productor del caucho natural, introdujo en 1965 el Caucho Malasio Normalizado o SMR (Stándard Malaysian Rubber), clasificado con arreglo a unas especificaciones técnicas. Esta pauta fue seguida por otros países productores e incluso ha sido tomada en consideración por el Comité Técnico 45 “caucho y artículos de caucho” de la Organización Internacional de Normalización (ISO/TC 45) en la norma internacional ISO 2000. En la preparación del TCR (Technically Classified Rubber), el material coagulado, es reducido a migajas, con lo que aumenta considerablemente la eficacia del lavado, al aumentar la superficie expuesta. La trituración se hace por medios puramente mecánicos o mecano-químicos:

1) Proceso mecano-químico:

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

2) Proceso Mecánico:

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

Para el productor, las ventajas son en primer lugar la rapidez del proceso, que hace posible que en unas pocas horas se transforme la materia prima en el producto listo para su comercialización, frente a un periodo de días que requieren los métodos tradicionales; además la mayor eficacia del lavado permite mejorar la calidad del producto final, con el consiguiente beneficio económico.

Para el consumidor, los cauchos TCR ofrecen una garantía de calidad técnica y, dentro de la variabilidad inherente a un producto natural, una uniformidad mucho mayor que la de los tipos convencionales. Además de ello, una forma de presentación más racional y cómoda y la posibilidad de identificar al productor, lo que puede ser de interés en caso de eventuales reclamaciones.

Las características en las que se basa la especificación del SMR son:

1. El contenido de impurezas, tales como granos de arena, trozos de corteza, etc, que se determina por el material retenido en un tamiz normalizado al filtrar el caucho disuelto en un disolvente apropiado.
2. El contenido de otras impurezas, es decir de compuestos distintos al caucho, pero no detectados por el método anterior.

3. El contenido de humedad, que se garantiza por la determinación de materia volátil.
4. El valor mínimo de plasticidad Wallace, que garantiza que el caucho no ha sufrido una degradación inadecuada durante su elaboración.
5. El Índice de Retención de Plasticidad (PRI) o variación de plasticidad con un tratamiento térmico especificado, que garantiza la ausencia de contaminantes metálicos o de otros factores que pudieran inducir una tendencia excesiva a la degradación. Sólo en algunos grados, el color y la viscosidad Mooney.

Son cuatro tipos de látex preparados, los cuales tienen las mismas especificaciones básicas. Pero se diferencian en que en el **SMR L** se establece un límite a la intensidad de coloración, es decir su calidad técnica es similar a la del **SMR WF** pero es mas adecuado para la fabricación de artículos de goma de color claro. Los tipos **SMR CV** y **SMR LV** son de viscosidad controlada, es decir se preparan tres tipos de SMR CV (con viscosidad Mooney media 50, 60 ó 70) y el tipo SMR LV con viscosidad Mooney media a 50).

El tipo **SMR 5** también procede de látex pero no coagulado en la propia planta de SMR. Se prepara a partir de material en hojas (ahumadas, no ahumadas o secadas al aire).

El grado **SMR GP**, que se prepara a partir de una mezcla de 60% de caucho de grado látex/material en hojas, y 40% de material de coágulos. Este látex presenta una viscosidad Mooney controlada entre 58 y 72 unidades

Por último, Los grados SMR 10 SMR 20 y SMR 50, son los equivalentes SMR de los crepés marrones.

La **Figura 2** muestra esquemáticamente la procedencia de los distintos tipos comerciales de caucho natural.

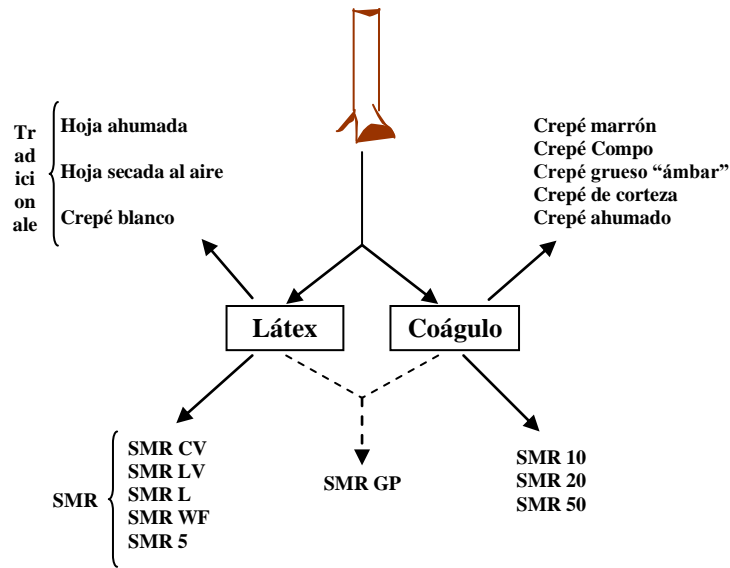


Figura 2. Origen de las variedades comerciales del caucho natural⁹

3.1.3 Propiedades del caucho natural

El caucho natural es soluble en solventes que contengan un parámetro de solubilidad similar al de este elastómero y tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de $-73\text{ }^{\circ}\text{C}$. Una característica a la que el caucho natural debe gran parte de sus excelentes propiedades, y que a su vez es consecuencia de su regularidad estructural, es su tendencia a la cristalización. Cuando el caucho natural es estirado, adquiere en parte un carácter cristalino. Estas zonas cristalinas actúan reforzando considerablemente el material, y a esto se atribuye la buena tenacidad de las mezclas crudas y la elevada resistencia mecánica de las mezclas sin carga.

La cristalización puede darse también sin deformación, a temperaturas moderadamente bajas, a ella se debe el endurecimiento del caucho en balas almacenadas largo tiempo a temperaturas bajas, por ejemplo inferiores a unos $5\text{ }^{\circ}\text{C}$, o el aumento de dureza y rigidez de algunos vulcanizados asimismo expuestos prolongadamente a ambientes fríos. La temperatura de fusión cristalina T_m es de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la velocidad de cristalización espontánea es máxima a una temperatura de $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$, disminuyendo rápidamente a temperaturas inferiores o superiores, en cualquier caso se trata de un fenómeno reversible, que desaparece sin consecuencias al calentarlo de nuevo, y que es mucho menos acusado en los cauchos vulcanizados que en los no vulcanizados. Además, la cristalización en el NR puede ser inducida por deformación (extensión). Esto permite que el caucho

natural exhiba gran resistencia en pruebas de tensión-elongación, lo anterior no sucede con otros cauchos como el estireno butadieno (SBR) que no cristalizan y tienen que ser formulados con negro de humo para alcanzar alta resistencia.

El caucho natural tiene una gran reactividad química, que hace posible su vulcanización por azufre/acelerantes, por peróxidos y otros agentes vulcanizantes especiales. Por otro lado, esta reactividad química del caucho natural hace que sea bastante sensible a la oxidación y al ataque por ozono, lo que hace imprescindible su protección con antidegradantes.

El caucho natural como los demás elastómeros que cristalizan por estiramiento, tienen una buena resistencia mecánica en ausencia de cargas, aunque frecuentemente se emplean éstas por razones técnicas y económicas.

Puesto que la viscosidad del caucho natural se reduce con la masticación, los plastificantes no son tan imprescindibles como con los cauchos sintéticos, aunque se emplean con frecuencia, sobre todo con proporciones elevadas de cargas, para facilitar y mejorar la dispersión de éstas.

El caucho natural es miscible en todas proporciones con otros cauchos de uso general (Isopreno (IR), Estireno-Butadieno (SBR), Butadieno (BR)) y con muchos cauchos especiales (Acrilonitrilo-Butadieno (NBR), Cloropreno (CR), cauchos butílicos halogenados, Etileno-Propileno (EPDM), etc), lo que permite en cierta medida combinar las propiedades de unos y otros.

Las propiedades más resaltantes del caucho natural vulcanizado son su extensibilidad rápida hasta grandes alargamientos, la rigidez y resistencia elevada al estirado, y la rápida y completa retracción al ser librado de la tensión externa. Las propiedades físicas del caucho natural pueden variar ligeramente debido al grado de cristalinidad y a la composición de los constituyentes del látex.

En cuanto a sus aplicaciones, son muy variadas, se mencionan entre ellos, los neumáticos de gran tamaño, tales como los de camión o tractor, o que han de trabajar en condiciones particularmente severas, como los de avión o de competición, en los que su combinación de baja histéresis y gran resistencia mecánica lo hacen insustituible. En los neumáticos de turismos, la generalización de las cubiertas radiales ha hecho recuperar el caucho natural o sintético,

dependiendo la elección de uno u otro de consideraciones de tipo económico, en la más amplia acepción de este término.

3.2 Vulcanización

Es el proceso por el que se introduce una red de enlaces cruzados en un elastómero. Los efectos profundos de la vulcanización son, transformar a un elastómero desde una masa elástica débil sin propiedades mecánicas útiles, en un caucho fuerte, elástico y tenaz. La vulcanización restringe el movimiento de largo alcance de las moléculas del polímero pero les deja una movilidad segmentaria local elevada; el refuerzo rigidifica la masa y mejora la tenacidad por restricción de esta libertad local de movimiento ¹. Para muchas aplicaciones, sin embargo, incluso los cauchos vulcanizados no exhiben una resistencia a la tracción, rigidez, resistencia a la abrasión y resistencia al desgarro satisfactorias. Afortunadamente, estas propiedades pueden acrecentarse por adición de ciertas cargas al caucho antes de la vulcanización. Las cargas pueden dividirse en dos clases: cargas inertes, tales como la arcilla, el blanco española y la baritina, que hacen la mezcla de caucho mas fácil de manejar, pero que tiene muy poco efecto sobre sus propiedades físicas; y las cargas reforzantes, que mejoran las propiedades, mencionadas anteriormente, del caucho vulcanizado.

Un sistema típico de vulcanización para caucho natural incluye cuatro componentes básicos: azufre, acelerador, activador y ácido graso.

La vulcanización puede llevarse a cabo de diferentes formas:

3.2.1. Vulcanización con peróxido

Se aplica en cauchos saturados que no pueden ser entrecruzados por el azufre o los acelerantes. El mecanismo de vulcanización por peróxido comienza con la descomposición del mismo, bajo la formación de radicales libres que extraen átomos de hidrogeno de la molécula polimérica. La formación de macro radicales libres y su interacción conduce a los enlaces.

Hay otros sistemas en que los cauchos pueden ser vulcanizados por el uso de ciertos compuestos bifuncionales tal como ocurre en el caso del policloropeno

con óxido de zinc. También suele aplicarse los sistemas de vulcanización por emisión de radiaciones.

3.2.2. Vulcanización por radiación

La radiación con rayos gamma es una radiación electromagnética producida en el fenómeno de desintegración radiactiva o espontánea de núcleos atómicos. Su longitud de onda es menor que la de los rayos X, por lo que es una radiación extraordinariamente penetrante. Los cuales abarcan un amplio espectro de energía, entre los cuales el cobalto-60 (^{60}Co) es el más ampliamente empleado para los estudios de la química de este tipo de radiación, debido a su fácil preparación, largo tiempo de vida media y a la energía de radiación emitida (dos emisiones de igual intensidad de 1.17 y 1,33 Mev)

El fenómeno fue descubierto en 1896 por el físico francés Antoine Henri Becquerel al observar que las sales de uranio podían ennegrecer una placa fotográfica aunque estuvieran separadas de la misma por una lámina de vidrio o un papel negro. También comprobó que los rayos que producían el oscurecimiento podían descargar un electroscoPIO, lo que indicaba que poseían carga eléctrica. En 1898, los químicos franceses Marie y Pierre Curie dedujeron que la radiactividad es un fenómeno asociado a los átomos e independiente de su estado físico o químico.

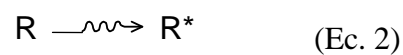
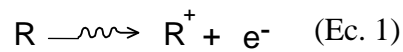
Los núcleos que pueden emitir radiación de manera espontánea se llaman radiactivos o inestables. Debido a que la energía se conserva, un núcleo debe tener un exceso de energía en su interior antes de poder emitirla. Es esta energía "sobrante" la que el núcleo comunica a partículas energéticas en el caso de emisión de partículas alfa y beta, o a radiación electromagnética, si se emiten rayos gamma. Cuando un núcleo radiactivo emite radiación se dice que ocurrió un decaimiento radiactivo o que el núcleo "decayó". Después del decaimiento, el núcleo inicial se ha transformado en otro diferente.

Para evaluar de modo intuitivo si una dosis puede causar un efecto grande o pequeño es útil saber que, en un extremo, si una persona se expone de cuerpo entero a una irradiación de 600 rads, es probable que muera, mientras que en el

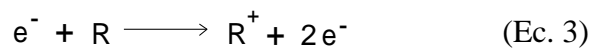
otro extremo, todos los seres humanos recibimos cada año unas dos décimas de rad (0,2 rad) que provienen de la radiación natural que existe en nuestro planeta. Existe una nueva unidad para medir dosis absorbida: el Gray, la cual equivale a 100 rads.

Es una de las formas de producir enlaces entre las cadenas, como consecuencia de una deshidrogenación y la resultante formación de radicales libres. Puede considerarse como una forma de vulcanización indirecta.

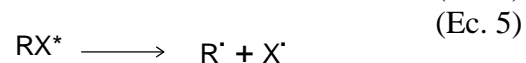
Cuando un caucho es expuesto a una fuente de rayos gamma, la primera interacción de la radiación con la materia es la sustracción de un electrón, con la consecuente difusión de un fotón, la cual produce la formación de iones positivos o de moléculas con estado excitado, como se indica a continuación:



Los electrones liberados durante este proceso (Ec. 1) generalmente poseen suficiente energía cinética como para producir la ionización de otras moléculas neutras, generándose así más electrones en el medio (Ec.3)



Finalmente, estos electrones se recombinan con los iones positivos, provocando un estado electrónico altamente excitado (Ec.4), que en poco menos de un pico segundo (10^{-12} s), tienden a buscar un estado de equilibrio mediante la desactivación térmica o la ruptura homolítica de los enlaces (Ec. 5).



De estas reacciones, la disociación de los enlaces de valencia juega un rol muy importante, ya que da origen a la formación de radicales libres, a partir de los cuales se puede producir el entrecruzamiento en la matriz elastomérica.

3.2.3 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. Durante la vulcanización, el azufre se combina con el caucho de diferentes maneras (**Figura 3**). Por lo tanto, al formar entrecruzamientos, el azufre, puede presentarse en forma de enlaces monosulfuro (S), disulfuro (S₂) o polisulfuro (S_x).

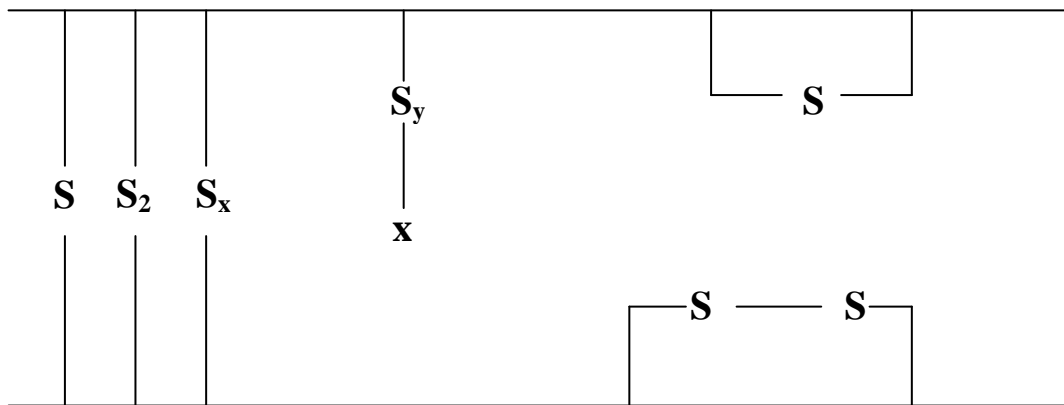


Figura 3. Grupos típicos presentes en una red de vulcanización con azufre ¹⁰

La relación enlaces mono-disulfuro/enlaces polisulfuro, tiene un efecto importante sobre las propiedades del vulcanizado. Entre mayor sean los enlaces mono y disulfuro en relación con los enlaces polisulfuro, mayor será la resistencia a la reversión durante la vulcanización y la resistencia del vulcanizado al envejecimiento. Al mismo tiempo, estos vulcanizados tienen generalmente menor resistencia a la tracción, menor resistencia a la fatiga y menor resiliencia.

Hay tres sistemas de vulcanización con azufre: El convencional o ineficiente, el curado eficiente (EV) y el semi eficiente (semi-EV). Estos difieren principalmente con 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.

La vulcanización convencional (se usa más azufre que acelerante) genera enlaces polisulfuros, la EV (dosis baja de azufre y alta de acelerante) enlaces mono y disulfuro y la semi-EV (dosis de azufre y acelerante intermedias entre los sistemas convencionales y eficientes) enlaces disulfuro y polisulfuros.

Aunque la vulcanización convencional puede realizarse solo con la presencia de azufre y temperatura, el proceso es lento. Sin embargo, puede acelerarse por la adición de pequeñas cantidades de compuestos orgánicos o inorgánicos conocidos como acelerantes. Muchos acelerantes requieren la presencia de otros agentes químicos conocidos como activadores o promotores antes de que lleguen a realizarse sus efectos plenamente. Estos activadores son normalmente óxidos metálicos, tales como el óxido de zinc. Para que la vulcanización de cualquier formulación de caucho natural se lleve a cabo adecuadamente, ésta debe tener siempre los siguientes componentes: azufre, acelerantes, óxido de zinc y ácido esteárico. A continuación se presenta una explicación más detallada de las funciones que desempeñan estos componentes:

1. El azufre es el agente de vulcanización más importante. El azufre utilizado debe tener cuando menos una pureza de 99.5%. Además, deberá estar libre de ácidos, ya que este medio retarda la vulcanización. La función del azufre es la de formar los enlaces entre las cadenas poliméricas en el proceso de vulcanización.

2. La función del acelerante es formar un complejo con el azufre y el óxido de zinc y sus efectos son los siguientes:

- Reducir la cantidad de azufre, lo que significa que se usa con un mayor rendimiento. Sin el acelerante se forman puentes con varios átomos de azufre entre las cadenas poliméricas. Con dicho compuesto, esos puentes de azufre son más cortos y confieren al elastómero una mejor resistencia a la temperatura.
- Se disminuye el tiempo de curado.

- Aumenta la vida limitada en el almacenamiento del compuesto antes del curado.

Entre los más importantes acelerantes se pueden mencionar los siguientes:

- Ditiocarbamatos: sales de amonio, de sodio y de zinc del ácido ditiocarbámico.
- Xantatos: xantatos de sodio y de zinc.
- Tiuramios: Disulfuro de tetrametil tiuramio (TMTD), monosulfuro de tetrametil tiuramio (TMTM)
- Tiazoles: Mercaptos (Mercaptobenzotiazol, MBT, y disulfuro de mercaptobenzoatiazol, MBTS), sulfenamidas (Ciclohexil benzoatiazil sulfenamida, CBS; ter-butil benzotiazil sulfenamida, TBBS; oxi-dietil benzotiazil sulfenamida, NOBS).
- Amino aldehídos
- Aceleradores básicos: Amino aldehídos (butiraldehído-anilina), guanidinas y otras aminas (Difenil guanidina, DGP; di-orto-tolil guanidina, DOTG)

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

4. El ácido esteárico al combinarse con el óxido de zinc forma un complejo activador soluble.

3.2.4. Proceso de Vulcanización.

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

El período de inducción es una medida del tiempo que se dispone para procesar el compuesto (a la misma temperatura de la prueba), sin peligro de vulcanización durante este procesamiento. Es de 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 la composición del caucho. El proceso de reversión o sobrecurado ocurre cuando el entrecruzamiento se lleva a cabo con un calentamiento continuo, el cual puede producirle una rigidez o ablandamiento adicional al compuesto.

3.2.5 Técnicas de vulcanización

Existen muchas técnicas de vulcanización entre las cuales están: moldeo por compresión, vulcanización continua, vulcanización por radiación de alta energía y vulcanización por microondas. En la presente investigación se usará el moldeo por compresión.

- Moldeo por compresión

Consiste en un moldeo de piezas por presión, el caucho fluye y llena el molde por completo, ocurriendo la vulcanización en el interior del molde. A menudo se efectúa una etapa de respiro o descompresión para eliminar las sustancias volátiles, y luego se vuelve a incrementar la presión. Los pasos del moldeo por compresión pueden describirse de la siguiente forma:

- 1) El molde está conformado por dos planchas de metal.
- 2) Se coloca una cantidad del elastómero ya formulado en el molde y se introduce en la prensa.
- 3) La prensa se cierra con presión suficiente para evitar o minimizar la fuga de material en la división del molde.
- 4) El compuesto se reblandece y fluye para amoldarse al recipiente, seguidamente se produce el curado químico conforme la temperatura interna del molde sea lo suficientemente alta.
- 5) Y por último se saca la pieza moldeada.

3.3. Cargas

Una carga puede ser descrita como un material inerte que se añade al polímero base para modificar sus propiedades o para reducir su costo. El caucho

sería de escaso valor en la industria moderna de no ser por el hecho de que ciertas cargas incrementan las propiedades mecánicas tales como la resistencia a la tracción, la rigidez, la resistencia al desgarro y la resistencia a la abrasión de los materiales a los que se incorporan¹¹. Dichas cargas se llaman *cargas reforzantes*, las cuales pueden ser orgánicas o inorgánicas. Por otro lado las cargas que son *no reforzantes* se utilizan para disminuir el costo de una formulación.

3.3.1 Cargas orgánicas

El negro de humo es la carga orgánica reforzante por excelencia en la industria del caucho. Existen otros tipos de cargas orgánicas no-reforzantes, que se usan por razones puramente económicas, para disminuir el costo del material (harinas, fibras, almidón, entre otras).

-Negro de humo

Varias formas coloidales de carbón constituyen la carga de refuerzo más utilizada de los elastómeros. Los negros de humo refuerzan tres propiedades importantes de los cauchos, las cuales son, resistencia a la tracción, resistencia al desgarro y resistencia a la abrasión¹². Se utilizan diferentes negros de humo, que difieren principalmente en el tamaño de la partícula, la condición superficial y la estructura de las partículas. Aproximadamente, el grado de refuerzo aumenta con la disminución del tamaño de partícula del negro de humo hasta un límite inferior práctico que es de aproximadamente 100 Å .

-Harina de madera

La madera está hecha de fibra de celulosa en una matriz amorfa de hemicelulosa y lignina. La celulosa, contiene numerosos grupos OH que son muy hidrofílicos. El uso de la harina de madera en los cauchos se ha incrementado debido a las ventajas de procesamiento y al mejoramiento en ciertas propiedades mecánicas. Las principales ventajas de estas fibras son su bajo costo, baja densidad y su resistencia a la ruptura durante el procesamiento¹³.

-Almidón

Las fuentes de almidón más empleadas a nivel mundial son a partir de los cereales (maíz, trigo, sorgo y arroz), y de las plantas y raíces (yuca, papa, batata y ocumo). El almidón de maíz es el más empleado en Venezuela en el ámbito industrial con fines alimenticios y como modificador de las propiedades físicas de ciertos alimentos elaborados. Sin embargo, en Venezuela existen notables plantaciones de almidón de yuca que desde recientes años están comenzando a desarrollarse en la industria nacional¹⁴.

Este biopolímero es una mezcla de polisacáridos, su estructura química está conformada por dos fases principales amilosa y amilopectina. La cantidad de cada uno de estos componentes depende del tipo de almidón, es decir, del origen botánico que posea. En líneas generales, está conformado por un 75 a 80% de amilopectina y sobre un 20 a 25% de amilosa. Su peso molecular se encuentra entre 10^5 - 10^6 g/mol.

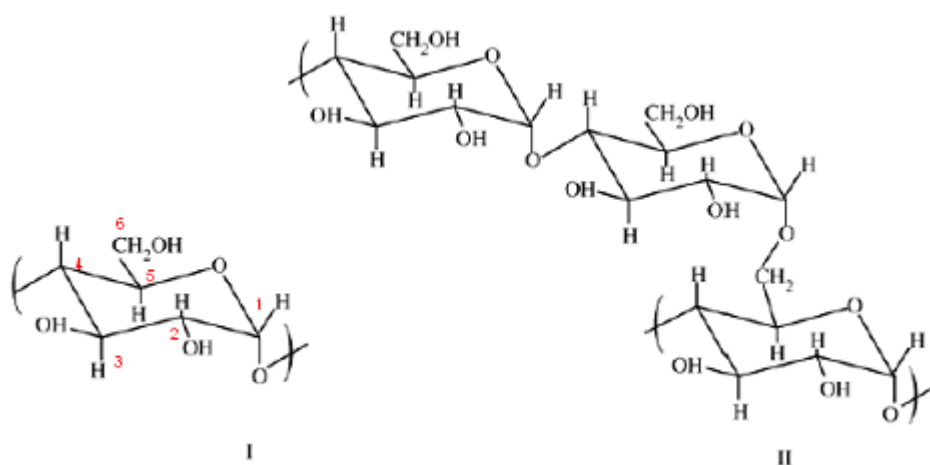


Figura 4. Estructura Química del Almidón, la unidad estructural está dada por la glucosa I Amilosa (con los carbonos enumerados según los tipos de enlace), II Amilopectina¹⁵

La amilosa (estructura I en la **Figura 4**) es mayoritariamente lineal, aunque recientemente se ha descubierto que puede tener pequeñas ramificaciones¹⁵. La unidad estructural está conformada de 500-600 unidades de glucosa unidas por el enlace α -D (1-4) glucosídica, es decir, entre el carbono 1 y 4

de la estructura, con apenas un 0,3-0,5% de enlaces α -D (1-6) equivalente a los enlaces en los carbonos 1 y 6 de la estructura, como se aprecia en la **Figura 4**. Esta cadena lineal forma una hélice con seis unidades por vuelta, que tiene la peculiaridad de mantener los enlaces con hidrógeno en la parte interna y los enlaces con hidróxilo en la parte externa, dando una estructura completamente polar. El peso molecular en peso general de la amilosa se encuentra entre 10^5 - 10^6 g/mol.

La amilopectina (arreglo II en la **Figura 4**), es una estructura ramificada y más compleja. Posee entre un 4 y 5% de enlaces α -D (1-6) dando una estructura con una forma de racimo. Cada dos ramas van formando una hélice doble, de longitud limitada y con un elevado peso molecular entre 10^7 - 10^8 g/mol¹⁶

El almidón nativo es de color blanco, de estructura amorfa, y relativamente poco sólido al tacto, sin olor e insoluble en agua fría. Bajo el microscopio el almidón se ve como un conjunto de pequeños gránulos o esferas, en las cuales el tamaño y la forma realmente son dependientes del tipo de almidón que se evalúe. Cuando se observa bajo la luz polarizada, la mayoría del almidón exhibe cruz de malta.

Aunque el almidón granular es completamente insoluble en agua fría, ciertos aspectos físicos se dan cuando una suspensión de almidón es calentada. El gránulo de almidón no cambia de apariencia hasta que se alcanza una temperatura crítica de calentamiento, variando ésta según el orden del almidón. A esta temperatura, algunos de los gránulos se hinchan y pierden su habilidad de mostrar la cruz de malta ante la luz polarizada y por consiguiente su cristalinidad. El hinchamiento se da por la penetración del agua y subsiguiente hidratación de la molécula de almidón. Durante la fase final, la viscosidad de la mezcla con agua aumenta debido al efecto de los gránulos de hinchamiento.

La habilidad del almidón de hincharse y producir una pasta viscosa cuando es calentada en agua o tratada con ciertos químicos es la propiedad práctica mas importante, como consecuencia es ampliamente utilizado en forma de pasta en varios propósitos. De acuerdo con la fuente de almidón y su historia la pasta puede variar en apariencia y propiedades físicas. A continuación se presenta un

resumen de algunas de las propiedades del almidón que pueden ser de interés en su utilización como carga de polímeros.

Tabla 1. Propiedades físicas del almidón de yuca y maíz ¹⁷

Tipo de almidón	Maíz	Yuca
Tamaño del gránulo en micrones	Promedio: 15 El más pequeño: 5 El más grande: 25	Promedio: 20 El más pequeño: 5 El más grande: 35
Forma del gránulo	Redondeado, poligonal	Redondo, indentaciones redondeadas presentes
Patrón en luz polarizada	Cruz negra	Cruz negra
Contenido de amilosa/amilopectina (%)	26/74	17/83
Temperatura de gelatinización (°C)	62-74	52-64
Contenido lípido (%)	0.4	0.1
Claridad de la pasta	Opaca	Traslucido
Textura de la pasta	Corta, cuerpo espeso	Largo, un cuerpo bastante fluido
Tenacidad de la pasta ante esfuerzo de corte y calentamiento prolongado	Medio	Bajo

Las principales ventajas de emplear cargas de almidón son la alta biodegradabilidad, la gran disponibilidad y sus bajos costos. Sin embargo, el almidón es un material polar y por lo tanto higroscópico, por lo que el mezclado óptimo del mismo con polímeros no-polares se ve obstaculizado. La incompatibilidad alcanzada entre estos dos materiales conlleva principalmente, a una reducción significativa de las propiedades mecánicas. Es por esto, que las modificaciones estructurales de las cadenas del almidón o del polímero han sido consideradas, entre ellos el proceso de *gelificación o plastificación del almidón*, el

cual consiste en establecer una estructura entrecruzada o gel a partir del gránulo del almidón. El medio en el que ocurre este cambio estructural es el agua, el cual al estar en contacto con los gránulos, permite que incremente su tamaño o lo hinchen. Al hincharse las moléculas de almidón, se separan las dos fases que la conforman: amilopectina y amilasa. La amilasa emigra de la molécula debido a que su estructura lineal se lo permite, mientras que la amilopectina, por ser más restringida en movilidad por sus ramificaciones, permanece. En esta etapa de calentamiento se forma una gelatina y/o pasta.

Las reacciones que dan lugar a la estructura entrecruzada son consecuencia de la formación de puentes de hidrógeno entre la amilopectina y el agua. El siguiente cambio importante en este proceso, ocurre al enfriar el sistema, debido a que las cadenas sufren rearrreglos, haciéndose más compactas y atrapando el agua dentro de la red. Esta etapa se denomina gelación.

Luego del proceso de gelación puede ocurrir otra etapa llamada retrodegradación, la cual se define como la precipitación espontánea, sobre todo de la amilasa. Esto se debe a que las cadenas lineales se agrupan paralelamente y la fuerza de los puentes de hidrógeno entre sus hidroxilos las va uniendo. Este proceso depende de la concentración de amilasa así como la temperatura de calentamiento y enfriamiento. Si hay un excesivo aumento en la temperatura, la estructura colapsa y mientras más rápido sea el enfriamiento, se evita la retrodegradación, debido a que no hay oportunidad de que ocurra este rearrreglo estructural, quedando un gel rígido.

La retrodegradación es asociada al envejecimiento de alimentos en base al almidón como el pan. En este caso las secciones de amilasa se degradan formando una zona donde hay mayor organización cristalina. Por esto se hace mas duro con el tiempo y requiere de una alta energía para poder revertirlo.

3.3.2 Cargas inorgánicas

Una enorme variedad de materiales inorgánicos, tanto naturales como sintéticos, son ampliamente usados como cargas en la industria del caucho, por razones técnicas y económicas. El deseo de sustituir el negro de humo por productos inorgánicos recibió un nuevo impulso a partir de la crisis del petróleo

de 1973, ya que aquellos son en última instancia productos petroquímicos y como tales resultan afectados en mayor o menor grado por los precios del petróleo. Por otra parte, el consumo de energía necesario para la obtención de los materiales inorgánicos, en especial de los naturales, es muy inferior al de los negro de humo. Sin embargo, los negros de humo, por su carácter orgánico, son afines a los cauchos, al contrario que los materiales inorgánicos. Por ello, aunque se ha logrado obtener productos inorgánicos con un tamaño de partícula tan pequeño como el de los negros de humo más finos, su efecto reforzante es muy inferior al de éstos. La carga inorgánica reforzante mas importante en la tecnología del caucho es la sílice precipitada, obtenida por acidificación de disoluciones acuosas de silicato sódico. Por otro lado existen cargas inorgánicas no reforzantes, empleadas fundamentalmente para reducir el precio de los artículos, se usan un sin número de materiales naturales, principalmente carbonato de calcio natural, dolomitas, alúmina hidratada, talco, entre otras.

Sílice

El oxido de silicio o sílice de mayor interés en la industria del caucho es aquel que tiene un tamaño de partícula similar al negro de humo y es capaz de impartir un alto grado de reforzamiento, tal como la sílice precipitada. Comparada con el negro de humo, con una similar área superficial y estructura, la sílice precipitada muestra menores valores de interacción carga-polímero y una fuerte tendencia a la aglomeración (sin el uso de un agente acoplante). Esto da como resultado un compuesto con un pobre reforzamiento de sus propiedades. Sin embargo, el uso de un agente acoplante incrementa la interacción carga-polímero a través de la creación de enlaces químicos entre la superficie de la carga y las cadenas poliméricas, mejorando las propiedades dinámicas y estáticas de la mezcla ¹².

Otra particularidad de la sílice precipitada ultrafina es su gran capacidad de adsorber superficialmente determinados compuestos, sobre todo los de carácter polar y en especial los de carácter básico. Entre estos compuestos figuran los acelerantes de vulcanización, que al ser adsorbidos en la superficie de la sílice resultan en cierta manera impedidos para participar en la reacción de

vulcanización, resultando en un considerable retraso en la reacción de vulcanización.

El efecto de la concentración de sílice precipitada es muy similar a la que se logra con negro de humo, y por lo general al aumentar la concentración de sílice se logra un incremento en la tensión, el módulo, la dureza, la resistencia a la abrasión y la viscosidad de Money, y una disminución de la elongación.

Carbonato de calcio

Los carbonatos de calcio pueden dividirse, en general, en dos categorías: Los derivados directamente del mineral, como la piedra caliza pulverizada, y los derivados sintéticamente de una reacción química, como el carbonato de calcio precipitado.

Los primeros tienen un tamaño de partícula desde 10 μm hacia arriba, no imparten prácticamente ningún reforzamiento, y son muy baratos. Los segundos tienen un tamaño de partícula alrededor de 0.05 μm e imparten un cierto grado de reforzamiento, y son relativamente mas caros.

Usualmente se da un tratamiento superficial al carbonato de calcio precipitado (con ácido esteárico por lo general) para facilitar su dispersión en el caucho. Por lo general, al aumentar la concentración de carbonato de calcio precipitado se logra un aumento en el módulo y en la dureza, y una disminución en la tensión, la elongación y la resistencia al desgarre.

3.4. Compatibilizantes

En los últimos años se ha incrementado el uso de estos aditivos con el fin de reducir la energía interfacial entre dos o más polímeros o entre una carga y la matriz polimérica, aumentando así la adhesión entre ellas, mejorando la dispersión de la carga y favoreciendo las propiedades mecánicas y la apariencia óptica del sistema.

El uso de agentes compatibilizantes es muy frecuente en el caso de requerir la unión de dos fases que son incompatibles, como el caso del caucho natural y el almidón de yuca, debido a que su diferencia en polaridad dificulta la interacción interfacial.

Por esta razón se han venido realizando intentos para conseguir mejorar la adhesión matriz/carga a fin de obtener mejor calidad en los productos acabados. Una de las vías emprendidas para mejorar la adhesión del caucho natural a las cargas polares con las que suele combinarse, es la inclusión en su estructura de grupos polares, a través de reacciones de injerto, vía radicales libres, en presencia ó no de un iniciador, de forma que estos grupos se unan a cadenas de polímero, a través de puentes de hidrógeno, enlaces covalentes o interacciones iónicas, para posteriormente reaccionar o interaccionar con puntos activos superficiales del componente polar, este procedimiento se denomina Funcionalización.

La funcionalización puede llevarse a cabo por diversas metodologías, entre las cuales están, por cizalla o por solución. En el caso de la funcionalización por cizalla, se emplean equipos de mezclado en fundido, tales como mezcladores internos o extrusoras de doble tornillo, para llevar a cabo las reacciones químicas que permitan la inserción de monómeros funcionales vía radicales libres, durante el mezclado continuo de estos y el caucho, por tiempos determinados de residencia.

En cuanto a la funcionalización en solución, las reacciones se llevan a cabo en reactores de vidrio convencionales usando disolventes de acuerdo al tipo de polímero, como por ejemplo, xileno y tolueno para el caso de caucho natural, entre otros.

El proceso de funcionalización también depende de los componentes que intervienen en la misma, tal como lo son la naturaleza del polímero, el tipo de monómero o agente funcionalizante y el tipo de iniciador utilizado. Los monómeros con grupos polares comúnmente utilizados son las maleimidias, acrilamidias, derivados ftálicos, entre otros, así como ácidos o anhídridos de ácidos orgánicos con insaturaciones de tipo etilénico, de entre los cuales, el anhídrido maléico, es frecuentemente utilizado, debido a su gran facilidad de inserción en las cadenas poliméricas insaturadas, gracias a su doble enlace.

El anhídrido maléico posee dos grupos carbonilos en su estructura, tal como se puede observar en la

Figura 5, los cuales al ser injertados en la cadena de un polímero hidrocarbonado, mejoraría la unión interfacial de éste con una carga que posea grupos afines.

La medida cuantitativa de la inserción de un monómero funcional a la cadena polimérica se conoce como grado de funcionalización, que se define como la cantidad de moles de agente funcionalizante insertado por cada cien moles de polímero.

Existen varias metodologías para la determinación del grado de funcionalización, entre ellos:

- Análisis por titulación ácido-base: Se realiza mediante el empleo de una solución básica, (generalmente KOH en metanol²⁸ o una solución de tetrametilamonio hidróxido en metanol²⁶) en presencia de un indicador como la fenolftaleína o azul de timol, lo cual permite el cálculo del porcentaje molar de monómero insertado^{26,28}.
- Análisis por espectroscopía infrarroja (FTIR): En donde la identificación de las bandas características del monómero funcional insertado permite corroborar la inserción. Adicionalmente, la relación entre las áreas de las bandas del monómero y las bandas características del polímero permite estimar el grado de inserción^{5,27,28}.

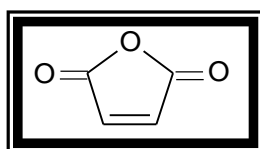


Figura 5. Estructura del anhídrido maléico

El caucho natural maleado y el caucho natural epoxidado han sido empleados como agentes de acoplamiento químico en mezclas de caucho con almidón de yuca^{4,5}. Generalmente la interacción ocurre entre los grupos funcionales polares del caucho natural epoxidado o maleado y los grupos hidroxilo de las moléculas de almidón. Mientras que la parte no polar del caucho funcionalizado interacciona con el caucho matriz. Obteniéndose un compuesto con propiedades reológicas y mecánicas diferentes⁵.

La funcionalización de un caucho tal como el NR puede ser realizado sin el uso de un iniciador químico, el cual proporcione la energía necesaria para generar los centros activos que actúan como punto de anclaje del monómero, solo la acción de cizallamiento, producto del mezclado en el mezclador interno, fue necesaria para generar los radicales libre. Esto se debe a la gran cantidad de dobles enlaces que posee el caucho natural (NR). Un doble enlace es más susceptible de generar radicales libres que un enlace covalente simple. Mas adelante en el capítulo seis se explicará en detalle un posible mecanismo de reacción entre el anhídrido maléico y el caucho natural.

3.5 Pruebas y ensayos

3.5.1 Reometría de disco oscilatorio

El instrumento más comúnmente utilizado para medir el grado de vulcanización, es el reómetro de disco oscilatorio. Este hace mediciones continuas del módulo a medida que sucede la reacción de vulcanización.

En este ensayo una muestra de caucho formulado se coloca en una pequeña cavidad circular, a temperatura elevada y bajo presión, rodeando completamente un disco oscilatorio. La oscilación del disco produce una deformación (deformación de corte) en la muestra; la fuerza requerida para producir la oscilación de este disco es proporcional a la rigidez (módulo) de la muestra. Esta rigidez aumenta al incrementarse el grado de vulcanización.

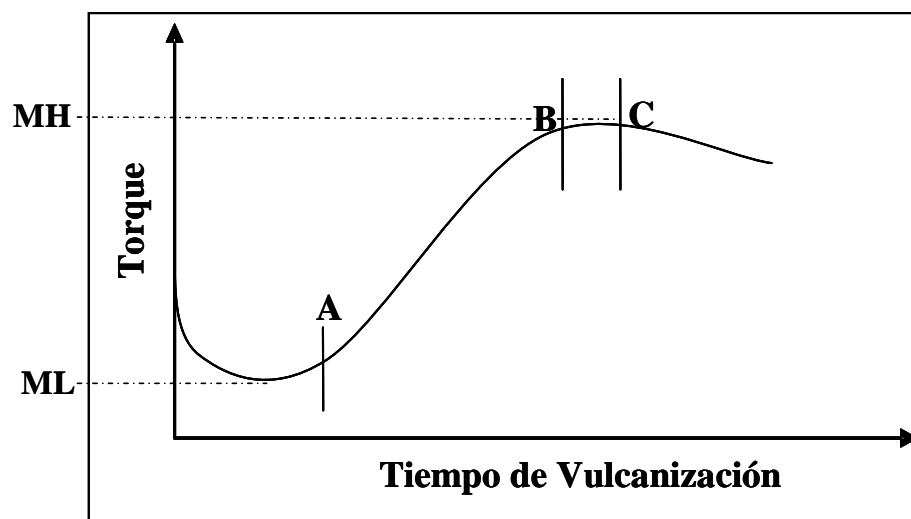


Figura 6. Curva de Curado¹

La **Figura 6**, representa una curva típica de la variación del torque respecto al tiempo de vulcanización.

El período desde el tiempo cero a “A”, es el tiempo de inducción (tiempo scorch) requerido para que se inicie la vulcanización. Luego comienza la reacción de vulcanización, que se detecta con un incremento constante del torque hasta un punto alrededor de “B”. Este punto “B” se localiza donde el torque es 90-95% del máximo y se designa comúnmente como el punto de vulcanización óptimo. El punto “C” se localiza donde el torque alcanza su valor máximo. Pasado el punto “C”, el torque puede permanecer constante, disminuir o aumentar según el tipo de elastómero que se esté analizando.

Algunos datos que se obtienen de la curva de la **Figura 6** son:

- Torque mínimo (ML): es una medida de viscosidad (o rigidez) del compuesto sin vulcanizar
- Tiempo Scorch o de inducción (ts): Es una medida del tiempo que se dispone para procesar el compuesto (a la misma temperatura de la prueba) sin peligro de vulcanización durante este procesamiento.
- Tiempo de vulcanización (óptimo) (t_{90}): Es el tiempo de vulcanización que se requiere para obtener 90-95% del torque (módulo) máximo.
- Torque máximo (MH): es una medida del módulo (o la rigidez) del compuesto totalmente vulcanizado.
- Índice de la velocidad de vulcanización (min^{-1}): Es una medida de la velocidad de vulcanización. Índice= $100/([\text{tiempo de vulcanización}] - [\text{tiempo de inducción}])$.

Es posible medir, con equipos de disco oscilante sin rotor, propiedades dinámicas como el torque elástico (S'), módulo de pérdida (S'') como una función del tiempo y el factor de pérdida tangente delta ($\tan\delta$) que es la relación entre S'' y S' . La $\tan\delta$ es el parámetro dinámico mas usado para medir el grado de imperfección elástica en un caucho. Es una medida de la fracción de energía absorbida que no ha sido disipada. Está directamente relacionada con la histéresis y la resiliencia, pero es importante resaltar que en la práctica es insensible a

cambios en la amplitud de deformación por lo que puede ser considerada como una propiedad intrínseca de la materia.

3.5.2. Determinación de la dureza

La dureza es la resistencia que opone un material a ser penetrado por un indentor de dimensiones específicas y bajo una carga dada. Se expresa en términos del aparato con que se mide: Shore A, Shore D. La dureza es inversamente proporcional a la penetración y depende del módulo elástico y del comportamiento viscoelástico del material. Es un ensayo no destructivo que frecuentemente puede hacerse sobre los propios artículos acabados.

La dureza expresa la rigidez del material a deformaciones bajas, como las que se dan frecuentemente en la práctica. Sin embargo la dureza se deriva de pequeñas deformaciones de la superficie, mientras que las medidas de rigidez se derivan de mayores deformaciones de toda la masa.

La manera principal de influir sobre la dureza es por la proporción y poder reforzante de las cargas, y en menor medida, de los plastificantes. También influye el tipo y la composición del caucho, y aunque en menor grado el sistema vulcanizante.

3.5.3 Ensayo de tracción

La resistencia a la tracción y la elongación son de utilidad en el desarrollo de formulaciones, en el control de procesamiento y de calidad, además que permiten determinar la resistencia del compuesto al ataque por diferentes agentes químicos y por calor.

Los ensayos de tracción se usan universalmente como un medio para determinar el efecto de los diferentes componentes de una formulación, particularmente cuando esos componentes afectan la velocidad y el estado de curado.

El ensayo consiste en estirar a velocidad constante una probeta, hasta su ruptura, registrando gráficamente la fuerza ejercida sobre la probeta durante el ensayo y los alargamientos resultantes. Para una formulación dada, cualquier

anomalía en las dosificaciones, en la preparación de la mezcla o en el grado de vulcanización, se mostrará en los resultados del ensayo de tracción. Sin embargo, hay que tener precaución al comparar vulcanizados de muy distinta naturaleza, ya que no siempre una mayor resistencia a la tracción implica una superioridad de calidad.

A diferencia de muchos materiales empleados en ingeniería en los que la relación esfuerzo/deformación está representada por una línea recta (Ley de Hooke), cuya pendiente es el llamado “módulo de elasticidad o módulo de Young”, en el caucho dicha relación adopta la forma de una curva. Consecuentemente en el caso de la goma no son suficientes las coordenadas del punto final, esfuerzo y alargamiento en el momento de la ruptura, para describir las fases intermedias del proceso, por lo que en tecnología de caucho es muy frecuente medir además los esfuerzos necesarios para producir alargamientos intermedios, por ejemplo, 100 por ciento, 300 por ciento, 500 por ciento, etc., que con mucha frecuencia se llaman “módulos al X por ciento”, aunque se recomienda no emplear la palabra “módulo”, que puede inducir a confusión con el módulo de elasticidad, constante característica de otros materiales frecuentemente empleada en cálculos de ingeniería. La segunda consecuencia importante del no seguimiento de la ley de Hooke es que en rigor no se puede medir el módulo de Young, ya que, si no hay recta esfuerzo/deformación, difícilmente se puede medir su pendiente.

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

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

segunda tracción, las fuerzas son inferiores a las de la primera curva, hasta que se alcanza el alargamiento a que se había sometido en la primera tracción.

Los parámetros que con mayor frecuencia se determinan a través de este ensayo, son el esfuerzo al 100% y al 300% de extensión, el esfuerzo y el alargamiento al momento de la ruptura, la tenacidad y la energía de histéresis.

La elongación es un tipo de deformación, la cual representa el cambio en la forma que experimenta el material bajo un esfuerzo aplicado. Cuando se habla de esfuerzo a la ruptura, quiere decir que la muestra se está deformando producto de un estiramiento, aumentando su longitud inicial, que es lo que se conoce como elongación.

La elongación a la ruptura es crucial para todo tipo de material. Representa cuánto puede ser estirada una muestra antes de que se fracture. La elongación elástica es el porcentaje de elongación al que se puede llegar sin que en la muestra se presente una deformación permanente, es decir, cuánto puede estirarse de manera que esta vuelva a su longitud original luego de ser retirado el esfuerzo aplicado. Esto es importante si el material es un elastómero. Los elastómeros tienen que ser capaces de estirarse en grandes porcentajes y luego recuperar su longitud original. La mayoría de ellos pueden estirarse entre el 500% y el 1000% y volver a su longitud original sin inconvenientes.

3.5.4 Resistencia al desgarre

La resistencia al desgarre mide la resistencia de un artículo de caucho a que se produzca o propague una laceración bajo los esfuerzos que ha de soportar en servicio o en el propio proceso de fabricación. Ello es de gran importancia práctica, aunque la correlación entre el comportamiento real y los ensayos de laboratorio no se relacionan satisfactoriamente.

Fundamentalmente en todos los casos se trata de un ensayo de tracción, en el que, se procura conseguir una distribución de esfuerzos lo más homogénea posible y se pretende producir una concentración de esfuerzos en una zona reducida de la probeta, a objeto de iniciar el desgarre o de provocar la propagación de una laceración preexistente. Para realizar este ensayo se puede utilizar el método que establece la norma ASTM 624 en el cual se mide la resistencia al

desgarre utilizando 10 probetas distintas las cuales son: tipo pantalón, tipo ángulo recto, tipo media luna, tipo camino estrecho (en inglés es “constrained path”) y tipo media luna picada (en inglés “nicked crecent”).

Por otro lado, cabe destacar que este ensayo es muy susceptible a la dispersión que presente la carga en una formulación.

3.5.5 Ensayos de envejecimiento acelerado

Las características originales del caucho pueden sufrir una alteración más o menos profunda a lo largo del tiempo de servicio de un artículo de caucho, alteración que en su conjunto se conoce por envejecimiento y que puede resultar acelerada por unas condiciones de servicio adversas, tales como temperatura elevada, exposición a la intemperie, ambiente oxidante o agresivo, etc.. Por consiguiente, es necesario contar con métodos de ensayo que permitan juzgar si la calidad del caucho es idónea para el servicio a que se destina, ya que los ensayos descritos anteriormente evidencian la calidad original del material, pero esa calidad puede ser alterada bajo servicio, sobre todo si las condiciones de trabajo son adversas.

Naturalmente ha de disponerse de este juicio en un plazo razonablemente breve, de algunos días o como máximo de algunas pocas semanas, para lo cual han de extremarse tales condiciones adversas, pero se debe tener presente en todo momento que cuanto más se hagan extremas dichas condiciones en relación con las condiciones de servicio, difícil será la correlación entre el resultado de los ensayos y el comportamiento previsible en servicio real. El que una calidad de caucho falle en pocos días en un ensayo realizado, por ejemplo, a 125°C, no es en modo alguno indicativo de que no pueda durar muchos años en un servicio a temperatura ambiente, en el que incluso puede dar un rendimiento más satisfactorio que otro caucho que hubiese podido pasar el ensayo acelerado.

Otra circunstancia a considerar es el volumen del artículo cuya duración se pretende evaluar. En el caso de la degradación por el oxígeno del aire, la magnitud del ataque depende de la difusión del oxígeno en el caucho, que disminuye exponencialmente con el espesor. Por eso, en los ensayos de envejecimiento

acelerado, salvo casos excepcionales, está excluido expresamente el empleo de artículos completos y se emplean probetas de poco espesor, para que la degradación sea lo más homogénea posible.

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

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

El efecto del envejecimiento se determina por la variación de una o más propiedades físicas, con frecuencia de la dureza, los esfuerzos a alargamientos 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 específicas de esta propiedad. En el caso del caucho natural, varios autores^{18,19,20} han demostrado que la oxidación del NR tiene un efecto dominante sobre las propiedades mecánicas y dinámicas, además de considerar este estudio como importante para predecir el tiempo de vida del caucho.

La norma ASTM 2000 clasifica los elastómeros vulcanizados de acuerdo al análisis de envejecimiento. El propósito de este sistema de clasificación es proveer una orientación al ingeniero en la selección, de manera práctica y comercial, de materiales elastoméricos.

3.5.6. Comportamiento frente a líquidos

El contacto prolongado del caucho con líquidos puede ser requerido por las condiciones de servicio, lo que puede conducir a 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 menor.

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

A continuación se definen dos tipos de ensayos más usados, la interacción elastómero-carga y la densidad de entrecruzamiento.

1. Cálculo de la densidad de entrecruzamiento

Las interacciones caucho-carga conducen a un incremento en el grado de entrecruzamiento y puede ser evaluado por el equilibrio de hinchamiento y por medición de la orientación de la cadena. El análisis del equilibrio de hinchamiento de los elastómeros vulcanizados da a conocer el número de cadenas efectivas por unidad de volumen de caucho. Para la determinación de la densidad de entrecruzamiento, las muestras vulcanizadas serán pesadas y luego se sumergen en un exceso de tolueno a temperatura ambiente, hasta que las muestras se hinchen. Luego las muestras hinchadas serán pesadas y el solvente será removido bajo vacío y las piezas secadas serán pesadas nuevamente²¹.

El volumen de fracción de caucho en las muestras vulcanizadas e hinchadas (V_r) será calculado a través de la siguiente ecuación²¹:

$$V_r = \frac{(m_1/\rho_r) - V_f}{(m_1/\rho_r) - V_f + [(m_2 - m_3)/\rho_s]} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde:

m_1 = Peso inicial de la muestra (g)

m_2 = Peso de la muestra hinchada (g)

m_3 = Peso de la muestra después de la evaporación del solvente (g)

V_f = Volumen de la carga (cm^3)

ρ_r = Densidad del caucho ($\rho_r = 0,93 \text{ g/cm}^3$)¹⁸

ρ_s = Densidad del solvente ($\rho_s = 0,8669 \text{ g/cm}^3$ para tolueno²¹)

Luego V_r fue sustituido en la ecuación de Flory-Rehner²¹ y de esta forma es posible determinar el grado de entrecruzamiento de un determinado elastómero:

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

Donde:

v = Densidad de entrecruzamiento (gmol/cm^3)

V_r = Fracción de volumen de caucho en el vulcanizado hinchado.

μ = Parámetro de interacción polímero-solvente ($\mu_{NR} = 0,42$ ²¹)

V_0 = Volumen molar de tolueno ($V_0 = 106,2 \text{ cm}^3/\text{gmol}$ ²¹)

2. Determinación de la interacción elastómero-carga

La interacción elastómero-carga de las mezclas se puede determinar por el método de hinchamiento en un solvente aplicando la ecuación de Lorenz y Parks¹³.

$$\frac{Q_c}{Q_s} = a \cdot e^{-z} + b \quad \text{Ec. 3}$$

Donde Q se define como gramos de solvente por gramos de polímero, Los subíndices “c” y “s” corresponden al compuesto con carga y sin carga, respectivamente, “z” es la relación en peso de carga-caucho en el vulcanizado, mientras que “a” y “b” son constantes. Q se calcula mediante la siguiente ecuación¹³:

$$Q = \frac{\text{Peso hinchado} - \text{peso seco}}{\frac{\text{Peso original}}{\text{Peso formula}} \cdot 100} \quad \text{Ec. 4}$$

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

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

3.5.7 Análisis termogravimétricos

La termogravimetría es un proceso de descomposición de una sustancia en presencia de calor, lo cual origina el rompimiento de los enlaces en las moléculas presentes. En un análisis termogravimétrico, la fracción de peso residual de la muestra es registrada en función de la temperatura o el tiempo, generalmente estos estudios son llevados a cabo a una velocidad de calentamiento controlada.

El estudio de la termodegradación de un material es importante, ya que al obtener los datos de los parámetros cinéticos de las curvas termogravimétricas permite determinar su estabilidad térmica.

3.5.8 Morfología

En general, en un sistema de dos componentes inmiscibles, uno de ellos se encuentra disperso en una matriz continua la cual está formada por el componente mayoritario. En estos sistemas, la fase dispersa puede exhibir diferentes formas como esferas, varas, fibras o lamelas, dependiendo de las características reológicas de los componentes y de su proporción en la mezcla, de la tensión interfacial y de las condiciones de procesamiento.

El objeto de realizar estudios morfológicos a materiales poliméricos se basa en obtener información examinando la estructura, la presencia de injertos, adhesión, dispersión y/o aglomeración de la carga en la matriz polimérica, así como la detección de microdefectos (si los hubiese); y en este sentido, tratar de relacionar estas variables con el comportamiento mecánico, térmico y físico del producto terminado.

Las técnicas más utilizadas para el estudio morfológico de mezclas de polímeros son microscopía óptica, microscopía electrónica de transmisión (MET) y microscopía electrónica de barrido (MEB) siendo esta última la empleada para realizar el estudio morfológico a las muestras obtenidas en la presente investigación.

La microscopía electrónica de barrido, permite estudiar la miscibilidad de las mezclas con relación a la separación de las fases y brinda información acerca de las interacciones intermoleculares y los cambios conformacionales en dominios específicos de la muestra, en los cuales los dos componentes macromoleculares pueden estar diferencialmente distribuidos.

Esta técnica permite la proyección de la imagen de la superficie de cuerpos sólidos, desde la cámara de operación del equipo a través de un tubo de rayos catódicos, controlando la nitidez de la imagen mediante los mandos de control y moduladores de interacción entre los electrones y la muestra.

Antecedentes

La industria del caucho ha estado estudiando los efectos de diversos tipos de cargas diferentes a las comerciales negro de humo y sílice, sobre distintos cauchos, tales como el caucho natural, buscando mejorar las propiedades mecánicas, reométricas, dinámicas y físicas de éstos y en lo consecuente disminuir los costos de producción.

En este sentido, Hanafi Ismael y colaboradores²², compararon las características de curado, el comportamiento de hinchamiento y las propiedades mecánicas de compuestos de caucho natural cargados con carbonato de calcio, negro de humo y polvo de caucho reciclado; y también estudiaron el efecto del porcentaje de dichas cargas sobre estas propiedades. De sus resultados obtuvieron que, para todas las cargas, el tiempo scorch, t_s , y el tiempo de curado, t_{90} , disminuyen con el incremento del porcentaje de carga y determinaron que para porcentajes de carga similares, las formulaciones con el polvo de caucho reciclado mostraron menores valores de t_s y t_{90} seguido de los que poseían negro de humo y carbonato de calcio. La resistencia a la tracción, los módulos al 100 y 300 % de elongación, y la dureza de los compuestos cargados con negro de humo incrementan con el contenido de carga, mientras que la elongación a la rotura, la resiliencia y las propiedades de hinchamiento de estos compuestos mostraban un comportamiento opuesto. Para los compuestos de caucho natural cargados con polvo de caucho reciclado y carbonato de calcio, detectaron que a partir de 10 ppc de carga la resistencia a la tracción comienza a disminuir. Las otras propiedades tales como esfuerzo al 100 y 300 % de elongación, dureza, elongación a la rotura, resiliencia y porcentaje de hinchamiento mostraron poca variación con el porcentaje de carga.

Hundiwale y colaboradores²³, investigaron las propiedades mecánicas de mezclas de caucho natural (NR) con un contenido de carga inorgánica proveniente de desperdicios de industrias térmicas en Malasia, llamada Flyash (contiene sílica, alúmina y óxidos metálicos), y las compararon con mezclas de NR y carbonato de calcio. La resistencia a la tracción de las mezclas con flyash y con carbonato de calcio incrementa hasta llegar un máximo y luego disminuye con respecto a la fracción volumétrica de carga. En el caso de las mezclas de NR y Flash el mayor valor (12.928 MPa) se obtuvo a un porcentaje volumétrico de carga de 0.353 y para las mezclas de NR y carbonato de calcio a 0.318 v/v de carga el valor más alto fue de 6.545 MPa. Los módulos al 100 y 300 % de elongación fueron mayores para las mezclas de NR y carbonato de calcio que para las mezclas de NR y flash, lo cual indicó que el carbonato de calcio proporciona mayor rigidez a la mezcla. En cuanto a la dureza ésta aumentó en las mezclas de una manera proporcional al porcentaje de carga, obteniéndose mayores valores en las mezclas donde se usó carbonato de calcio.

Rajesh y colaboradores²⁴, evaluaron el comportamiento de la fibra de nylon como carga en mezclas con caucho nitrilo butadieno (NBR) y su influencia sobre las propiedades de curado y mecánicas. Utilizaron dos métodos de vulcanización, el método convencional con azufre y un segundo método en donde solo usaron el peróxido de dicumilo (PDC). Utilizaron varios tamaños de fibra de nylon (2, 6, 10). Una longitud de fibra de 6 mm fue el tamaño óptimo para alcanzar un mayor valor en las propiedades de resistencia a la tracción, resistencia al desgarre, módulos al 20 y 40 % de elongación y dureza. Un incremento del tamaño de la fibra por encima de 6 mm, redujo la resistencia al desgarre y la dureza de las mezclas. La elongación máxima disminuyó proporcionalmente con el incremento de las fibras. El tiempo de curado y el torque máximo fueron mayores para el sistema con PDC. Los compuestos vulcanizados con peróxido tuvieron mejores propiedades mecánicas que los vulcanizados con azufre. Esto se comprobó con el cálculo de la densidad de entrecruzamiento y la interacción elastómero-carga. La densidad de entrecruzamiento fue mayor para los

compuestos curados con PDC, indicando una mejor interacción entre la carga y el caucho.

Uno de los más importantes aspectos en el uso de cargas naturales (almidón, fibras, harinas, entre otras) es lograr una adecuada adhesión entre la carga y la matriz elastomérica. La compatibilidad de un caucho hidrofóbico y una carga hidrofílica puede ser mejorada por la modificación de la superficie de la carga o por el uso de un agente acoplante. A continuación se muestran reportes sobre el uso de agentes acoplantes y tratamiento de las cargas en mezclas de caucho con cargas naturales.

Zurina y colaboradores⁸, trabajaron con caucho estireno butadieno (SBR) usando como carga polvo de cáscaras de arroz (RHP), el cual proviene de desechos de las actividades de agricultura en Malasia. Además utilizaron un polipropileno funcionalizado con anhídrido maléico (PP-f-MA) como agente acoplante. Evaluaron las propiedades mecánicas, estudios de envejecimiento y morfología. La carga fue tratada mediante acetilación y esterificación con el fin de disminuir el carácter hidrofílico del RHP y se usaron análisis de infrarrojo para verificar la presencia de los grupos funcionales. La resistencia a la tracción fue mayor, con respecto al SBR sin carga, para la mezcla que contenían PP-f-MA con una cantidad de RHP sin tratar de 15 ppc, lo cual indica que el agente acoplante mejoró la interacción caucho-carga. En cuanto a las cargas tratadas, en las mezclas que contenían RHP acetilado se produjo un aumento en la resistencia a la tracción a 15 ppc de carga y luego disminuyó, mientras que para las mezclas con RHP esterificado la resistencia a la tracción fue menor para todas, con respecto al SBR sin carga. La elongación al rompimiento fue mayor, con respecto al SBR sin RHP, para todas las mezclas que contenían la carga sin tratar, mientras que para las mezclas con RHP acetilado y RHP esterificado disminuyó y para las mezclas que contenían PP-f-MA aumento solo cuando se uso 15 ppc de RHP sin tratar. En cuanto a la resistencia a la tracción para las muestras envejecidas fue mayor para aquellas donde se uso PP-f-MA y el RHP esterificado, los autores indican que esto se debe a una posreacción del anhídrido maléico en exceso con el caucho. Los

estudios de morfología mostraron aglomeraciones de la carga, lo cual es causante de la disminución en la resistencia a la tracción.

Hanafi Ismail y colaboradores¹³, evaluaron las propiedades de curado y mecánicas, de fibras de palma de aceite como carga reforzante en compuestos de caucho natural. Las fibras fueron tratadas por inmersión en baño acuoso al 10 % de NaOH para reducir el carácter hidrofílico y mejorar la interacción caucho-carga. Como agentes acoplantes utilizaron Fenol Formaldehído (PF), Resorsinol Formaldehído (RF), Sílica (Sil) y Hexatetramina (Hexa). En general el uso de fibra disminuyó las propiedades mecánicas de los compuestos con respecto a las mezclas de caucho natural sin carga. Sin embargo, al comparar los compuestos con la carga tratada y sin tratar, los resultados arrojaron que las propiedades mecánicas fueron mayores cuando se usó un agente acoplante para modificar la superficie de la fibra. Además, la resistencia a la tracción y al desgarre fueron mayores cuando se usó 15 ppc de carga y luego decrecieron con el incremento de la misma. En cuanto a las propiedades de reometría, la presencia de agentes acoplantes en los compuestos incrementa el tiempo de curado y los valores de torque máximo y mínimo.

Ismail y colaboradores¹³, estudiaron el efecto de varios agentes acoplantes en compuestos de caucho natural (NR) usando como carga harina de madera (OPWF). Como agentes acoplantes utilizaron Fenol Formaldehído (PF), Resorsinol Formaldehído (RF), Silica (Sil) y Hexatetramina (Hexa). Prepararon cuatro mezclas con la misma cantidad de OPWF (15 ppc) y variaron el tipo de agente acoplante (NR, NR/PF, NR/RF/Sil, NR/RF/Sil/Hexa). Indicaron que la presencia de agentes acoplantes en los compuestos incrementa el tiempo de curado y los valores de torque máximo y mínimo. La interacción caucho-carga aumenta al incorporar los agentes acoplantes, siendo mayor para la mezcla donde se usó RF/Sil/Hexa. El uso de agentes acoplantes incrementa las propiedades mecánicas, resistencia a la tracción y los módulos al 100 y 300 % de elongación (excepto la mezcla con PF y la mezcla con RF/Sil) y dureza (excepto la mezcla con PF), pero reduce la elongación máxima. A partir de los resultados

concluyeron que el sistema NR/RF/Sil/Hexa es el más efectivo para los compuestos cargados con OPWF.

Varios tipos de almidones han sido ampliamente usados para producir mezclas de polímeros biodegradables. Generalmente una mezcla de almidón y polímero requiere la incorporación de un grupo funcional polar dentro de la molécula del polímero o el uso de un agente acoplante. De acuerdo con lo reportado en la literatura el almidón de yuca ha sido usado para preparar mezclas con caucho natural y caucho natural modificado, éste último contiene grupos funcionales, como es el caucho natural epoxidado y el caucho natural maleado entre otros.⁵.

Los estudios realizados por Nakason y colaboradores^{4,6} acerca del uso de caucho natural epoxidado en mezclas de caucho natural y almidón de yuca muestran un aumento en las propiedades reológicas, viscosidad al corte y esfuerzo al corte, de los compuestos y es proporcional a la cantidad de almidón de yuca (10, 30, 50 y 75 ppc). Indican que este incremento se debe a la interacción química entre los grupos epóxidos del ENR y los grupos hidroxilo del almidón de yuca.

Otro estudio relacionado con el caucho natural modificado fue hecho también por Nakason y colaboradores²⁵ quienes estudiaron el efecto del caucho natural funcionalizado con polimetilmetacrilato (NR-f-PMMA) en mezclas de NR de hojas ahumadas (ADS) y almidón de yuca (0, 20, 40 y 60 ppc). Para preparar el NR-f-PMMA usaron dos iniciadores, hidroperóxido dicumilo (CHP) y el tetraetilo pentamina (TEPA), mediante una técnica de emulsión en un reactor semidiscontinuo. La presencia del PMMA funcionalizado fue determinada mediante FTIR. Encontraron que la viscosidad Mooney, la viscosidad al corte y el esfuerzo al corte aumentan con un incremento en la concentración de almidón de yuca, esto se lo atribuían a una fuerte interacción entre los grupos polares del PMMA y los grupos hidróxilo del almidón de yuca.

Con respecto al empleo del caucho natural maleado existen estudios en donde puede o no usarse iniciadores en la reacción de funcionalización del caucho natural con el anhídrido maléico, en lo que respecta al uso de iniciador, J Saelao y Phinyocheep²⁶, evaluaron la eficiencia del estireno en la funcionalización del caucho natural con anhídrido maléico (AM). El caucho natural maleado fue preparado utilizando el peróxido de benzoilo (BPO) como iniciador para generar el radical libre en la reacción. Para determinar el grado de funcionalización generaron una curva de calibración mediante las técnicas de titulación e infrarrojo. Prepararon mezclas de caucho natural maleado con 5-25 % mol de AM y 0.5–1.5 % mol de BPO sin estireno o con 0.01 y 0.1 % mol de estireno en solución de tolueno (2.5-8 % g/v). El NR fue masticado a diferentes tiempos (5, 10 y 20 min), para disminuir su peso molecular, antes de ser mezclado con el AM. De acuerdo a sus resultados la adición de estireno como monómero en el sistema de inserción del AM en el NR mejora significativamente el grado de funcionalización. Además concluyeron que la reacción de funcionalización va a estar influenciada por el tiempo de residencia, la temperatura, la cantidad de iniciador, la cantidad de caucho y la concentración de MA, así como el peso molecular del NR.

En cuanto a los estudios acerca de la funcionalización de caucho natural maleado sin el uso de un iniciador Nakason y colaboradores^{5,27,28}, estudiaron mezclas de NR en donde involucraron NR maleado y/o almidón de yuca. Para todos los estudios el caucho natural maleado fue preparado sin el uso de un iniciador, solo la acción de cizalla, proveniente de un mezclador interno, fue necesaria para generar los radicales libres. Varias cantidades de anhídrido maléico (AM) (3, 6, 7, 8, 9, 10, 11 y 12 ppc) fueron usadas. La determinación de la cantidad de AM injertado fue realizada por titulación e infrarrojo. En su primer trabajo⁵ estudiaron las propiedades reológicas y de curado en mezclas de NR, NR maleado y almidón de yuca. Mediante infrarrojo determinaron la cantidad óptima de AM, la cual fue de 6 ppc. Prepararon mezclas de NR maleado y NR en varias proporciones (90/10, 75/25, 50/50, 25/75 y 10/90) y almidón de yuca (0, 20, 40 y 60 ppc), además realizaron mezclas de NR y almidón de yuca (0, 20, 40 y 60 ppc) y NR maleado y almidón de yuca (20, 40 y 60 ppc). Reportaron que la viscosidad

money, viscosidad en corte y el esfuerzo al corte aumentan en forma proporcional a la cantidad de almidón de yuca. En cuanto a las mezclas que contenían NR maleado las propiedades reológicas aumentaron y también fue proporcional a la cantidad de almidón, debido a la interacción intermolecular entre los grupos polares del NR maleado y el almidón de yuca. En cuanto a los tiempos scorch y de curado, éstos fueron mayores para las mezclas que contenían NR maleado, debido a la presencia del anhídrido que quedo en exceso, el cual retarda la reacción de vulcanización.

En el segundo estudio²⁷, los autores funcionalizaron con AM (en la misma proporción que el estudio anterior⁵), dos tipos de caucho, NR (MANR) y ADS (MAADS). Luego fueron mezclados (MANR y MAADS) en diferentes proporciones con NR y ADS (90/10, 75/25, 50/50, 25/75 y 10/90). Las propiedades reológicas, viscosidad money, viscosidad en corte y el esfuerzo al corte, para las mezclas MAADS/ADS fueron mas altos que para las mezclas MANR/NR. Ellos atribuyen estos resultados a la diferencia en el tratamiento químico realizado en la producción de cada caucho. Estos generan un rol significativo en la retardación de la formación de radicales libres durante la funcionalización del caucho con AM.

También estos autores²⁸, determinaron las propiedades reológicas, térmicas y morfológicas en mezclas de caucho ADS funcionalizado con AM (a concentraciones de 4, 6, 8, 10 y 12 ppc) y polimetilmetacrilato (PMMA). El grado de funcionalización fue determinado por titulación e infrarrojo. Dedujeron que la viscosidad money y la viscosidad de corte en el ADS funcionalizado con AM (ADSMA) es directamente proporcional a la concentración de AM usado en la reacción de funcionalización, esta tendencia se observa hasta una concentración de 10 ppc, a partir de la cual empezaron a disminuir las propiedades. En cuanto a las mezclas de PMMA con ADSMA (10 ppc de AM) en proporciones de 60/40 y 40/60, indicaron que las propiedades reológicas (viscosidad money y la viscosidad de corte) tuvieron una desviación positiva con lo que concluyeron que las mezclas de PMMA y ADSMA son compatibles. De los análisis termogravimétricos dedujeron que a mayores contenidos de AM en las mezclas, mayor será el grado de resistencia térmica.

Es necesario resaltar que en los últimos años se ha incrementado el empleo del anhídrido maléico para funcionalizar cauchos y ser usados en mezclas con otros cauchos y cargas polares, debido a que tiene como principales ventajas su dificultad para homopolimerizarse, debido a la inserción de una sola unidad de monómero por cada radical generado en un sitio activo y su uso es independiente de si se incluye o no iniciadores químicos (peróxidos) en la reacción de funcionalización^{5,26-28}. De la literatura consultada, se confiere que no existe una detallada investigación sobre el efecto del almidón de yuca, en las propiedades físicas y mecánicas de caucho natural o mezclas de caucho natural y caucho natural modificado. Por lo tanto, en el presente trabajo se estudió el efecto almidón de yuca como carga orgánica en mezclas con caucho natural. Además se utilizó un agente acoplante, caucho natural maleado, para mejorar la interacción caucho-carga, el cual fue preparado a nivel de laboratorio. Para cumplir con los objetivos se realizaron caracterizaciones de las formulaciones mediante análisis mecánicos, físicos, reométricos, dinámicos, de envejecimiento, morfológico, termodegradativo, grado de entrecruzamiento e interacción elastómero-carga. Además se utilizaron las técnicas de titulación e infrarrojo para determinar el grado de funcionalización del caucho natural maleado. La presente investigación es de interés ya que en la actualidad se trata de producir nuevos materiales con diversas aplicaciones, siendo una de la más importante la fabricación de neumáticos, de bajo costo y mayor biodegradabilidad.

.

Metodología

A continuación se presentan las sustancias, reactivos, equipos empleados y la metodología experimental seleccionada en el desarrollo de esta investigación.

5.1. Materiales

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

- **Polímeros:**
 - Caucho Natural SMR-20, suministrado por distribuidora Poliquímica.
- **Agentes Vulcanizantes:**
 - Azufre (S).
 - Óxido de Zinc (ZnO).
 - Ácido esteárico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$).
 - Antioxidante manchante tipo amina.
 - Acelerante (disulfuro de mercaptobenzotiazol (MBTS)).
- **Cargas:**
 - Almidón de yuca, el cual fue cultivado en Cúpira, estado Miranda. Su obtención se realizó de manera artesanal, efectuándose un lavado del tubérculo con agua para un posterior secado al sol en intemperie por dos semanas, finalmente este almidón nativo fue convertido a polvo con un molino artesanal.
 - Sílice (Ultrasil VN3) suministrado por Degussa.
 - Negro de humo (GPF) suministrado por Negroven.
 - Glicerol ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$), usado para tratar el almidón de yuca, suministrado por Didacta.

- **Solventes y reactivos utilizados en la funcionalización:**
 - Anhídrido Maléico ($C_4H_2O_3$), como agente funcionalizante, suministrado por Aldrich Chemical Company Inc.
 - Tolueno ($C_6H_5CH_3$, 99.8%) y Etanol (C_2H_7O), grado análisis; como solventes para el lavado y recuperación de los polímeros funcionalizados. Suministrados por J.T Baker.
 - Xileno ($C_6H_4(CH_3)_2$), como solvente para la titulación ácido-base, manufacturado por Fisher Scientific.
 - Solución de hidróxido de sodio (NaOH) en alcohol metílico MeOH, como solución titulante, preparada en el laboratorio de polímeros del IVIC.
 - Fenolftaleína ($C_{20}H_{14}O_4$), como indicador usado en la titulación manufacturado por Fisher Scientific.

5.2 Equipos

- Análisis Termogravimétrico (TGA), Mettler-Toledo, modelo SDTA 851. Laboratorio de Polímeros UCV.
- Balanza analítica AND modelo GR-202. Laboratorio de Polímeros IVIC.
- Balanza analítica marca Mettler modelo AE 260 Delta Range. Laboratorio de Polímeros USB.
- Estufa de vacío marca *Heraeus*. Laboratorio de Polímeros IVIC.
- Prensa hidráulica marca Carver, modelo nro. 3912. Laboratorio de Polímeros USB.
- Equipo de Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) *Nicolet*, modelo Magna-IR 560. Centro de Química IVIC.
- Equipo de extracción soxhlet. Laboratorio de Polímeros IVIC.
- Molino de bolas de alúmina marca Norton, de la casa Chemical Process Products División. Laboratorio de Polímeros USB.
- Columna de Tamiz marca Fisher Scientific Company. Laboratorio de Polímeros USB.
- Mezclador interno Rheomix marca Haake. Laboratorio de Polímeros USB.

- Mezclador interno tipo Banbury marca Farrel. Laboratorio de Polímeros USB.
- Molino de rodillos, marca Farrel. Laboratorio de Polímeros USB.
- Reómetro de disco oscilante sin rotor, marca Extron, modelo N°: EKT 2000S. Laboratorio de Polímeros USB.
- Máquina de Ensayos Universales, marca Instron, modelo 1125. Laboratorio de Polímeros USB.
- Durómetro Shore A, marca W Lestor Amster. Laboratorio de Polímeros USB.
- Horno de convección forzada marca Heraeus. Laboratorio de Polímeros USB.
- Microscopio electrónico de barrido. Marca HITACHI, modelo S-2400. Centro de M.E. de Metalurgia UCV.

5.3 Estudio del tratamiento a realizarse en las cargas orgánicas e inorgánicas

Como paso inicial, se procedió a moler el almidón nativo en un molino de bolas de alúmina marca Norton. Luego de esto, se separaron las partículas por tamaño empleando una columna de Tamiz marca Fisher Scientific Company. Los números de los tamices fueron 60, 70, 80, 100, 110 y 120. El tamaño de las partículas seleccionado fue ≤ 120 .

Para la preparación del almidón plastificado, se empleó un mezclador interno Rheomix marca Haake con capacidad volumétrica máxima de mezclado de 60 cm³. Se realizaron mezclas de almidón – glicerol, con un contenido de 25% de glicerol y 75% de almidón, a una velocidad de rotores de 50 rpm y por un tiempo aproximado de 30 min.

Tanto al almidón sin plastificar como al plastificado, se les determinaron los tamaños de partícula utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) tomando aproximadamente 10 micrografías y a través de un programa computacional se analizó la distribución de tamaño de partículas.

5.4. Formulaciones de caucho natural con almidón de yuca, en sus versiones tratadas y no tratadas.

Para la obtención de las mezclas de NR con almidón se realizaron diez formulaciones, cinco con el almidón sin tratar y cinco con el almidón tratado. Cada formulación se realizó doble con el objeto de obtener suficiente material para poder realizar todos los ensayos. Para todas las formulaciones se empleó un sistema de vulcanización convencional en las cuales se varió el contenido de la carga empleada.

Los componentes y las proporciones de cada formulación, en el mismo orden de mezclado y siempre referidas a 100 ppc de caucho natural, se presentan en la tabla N° 2. Inicialmente se trabajó con un porcentaje de carga (almidón de yuca) de 20, 40 y 60 ppc. Debido, a que el mejor porcentaje de carga fue el de 20 ppc se prepararon mezclas a 10 y 30 ppc, para corroborar o informar este resultado. Sin embargo, los resultados a 30 ppc no fueron satisfactorios.

El mezclado del caucho natural con los diferentes aditivos de las cinco formulaciones se realizó en dos pasos. Ambos pasos se realizaron en el mezclador interno tipo Banbury marca Farrel a una velocidad de los rotores de 60 rpm. El procedimiento de mezclado se basó en el control de tiempo, temperatura (la cual no debía pasar de 100 °C, para esto se abría la llave del agua una vez que la temperatura llegara a 90 °C) y por último la potencia, que al estabilizarse indicaba que el mezclado era homogéneo y se procedía a agregar otro aditivo. Se empleó el procedimiento indicado en la norma ASTM D3182.

En el primer paso se agregó, el caucho solo y se mezcló por dos minutos, después se adicionó el antioxidante, mezclándose por un minuto. Luego se agregaron el ZnO y el ácido esteárico y se continuó el mezclado por un minuto adicional. Por último, se incorporó en dos partes, el almidón de yuca. La primera parte se mezcló por dos minutos y la segunda parte de 3 a 4 minutos dependiendo de la cantidad de almidón. Terminado este paso se dejó enfriar la mezcla, para luego proceder al segundo paso.

En el segundo se siguió trabajando con el Banbury, bajo las mismas condiciones establecidas en el primer paso. Primeramente se colocó la mezcla obtenida en el paso anterior y se procesó por un minuto. Luego se agregó el azufre

con el acelerante y se mezcló durante un minuto y medio. Por último, se dejó enfriar la mezcla final para luego pasarla al molino de rodillos, marca Farrel, para obtener una banda de espesor uniforme. La velocidad del rodillo delantero del molino fue de 10 rpm y la del rodillo posterior fue de 15 rpm.

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

Tabla 2. Formulación para un sistema convencional*

Componente	NR
Caucho Natural	100
Antioxidante	1.0
Ácido esteárico	2.0
ZnO	5.0
S	2.5
MBTS	1.0
Carga (ppc)	0, 10, 20, 40, 60

*Esta formulación va a ser la utilizada para todas las mezclas, solo se va a variar la cantidad de carga o de NR cuando se use otro caucho.

5.5. Obtención de las curvas reométricas

Después del mezclado y transcurrido un tiempo de 24 horas, se realizaron las curvas reométricas de vulcanización de las distintas formulaciones según el procedimiento que establece la norma ASTM 5289. Para realizar las curvas reométricas de vulcanización se empleó un reómetro sin rotor, marca Extron, modelo N°: EKT 2000S, a una temperatura de 160°C y con una oscilación del disco de 1 grado, el cual hace mediciones continuas del torque a medida que

transcurre la reacción. Los parámetros a evaluar para hacer el análisis reométrico son: torque mínimo (ML), torque máximo (MH), tiempo scorch (ts) y tiempo de curado (t_{90}). También se evaluarán las propiedades dinámicas módulo de pérdida (S'') y tangente delta ($\tan\delta$).

5.6 Vulcanización con azufre

Luego de determinar el tiempo de curado de las distintas formulaciones, se procedió a vulcanizar mediante la técnica de moldeo por compresión, según lo establece la norma ASTM 3182. Al tiempo de curado obtenido en el reómetro se le sumó un minuto debido a la diferencia de espesores entre la placa a obtener y la medida en el reómetro y éste es el tiempo empleado para vulcanizar. El equipo utilizado fue una prensa hidráulica marca Carver, modelo nro. 3912, con una capacidad de 7000 toneladas métricas. La temperatura de vulcanización fue de 160 °C. La presión empleada fue de 6000 psi. Se obtuvieron 10 láminas con un espesor de 2mm y 1 lámina con un espesor de 6 mm para cada formulación.

Para obtener las láminas de 2 mm de espesor se realizaron dos desgasificaciones, la primera a 1/3 de t_{90} y la segunda a 2/3 de t_{90} . Se contabilizó el tiempo perdido en cada desgasificación y se le sumó a t_{90} . Para las láminas de 6 mm se desgasificó cada minuto hasta terminar el tiempo de vulcanización.

5.7 Ensayos mecánicos

Posteriormente a la vulcanización se realizaron los ensayos mecánicos, para ello se prepararon las probetas, troquelando las láminas para realizar los diferentes ensayos (tracción, resistencia al desgarre y dureza). Las probetas que se utilizaron para el ensayo de tracción son del tipo C modificada. Los ensayos se realizaron de la siguiente manera:

- Los ensayos de tracción se llevaron a cabo según la norma ASTM D412, en una máquina de Ensayos Universales, marca Instron. La medida de los valores de esfuerzo a la ruptura de materiales cargados y su comparación con el material puro dan un reflejo de la capacidad reforzante que puede tener una carga en particular.

- Los ensayos de desgarre se realizaron siguiendo la norma ASTM 624, en la máquina de Ensayos Universales, antes mencionada.
- La dureza se midió en un durómetro Shore A, marca W Lestor Amster, siguiendo la norma ASTM D2240.

5.8. Densidad de entrecruzamiento y la interacción elastómero-carga.

El procedimiento utilizado para determinar la densidad de entrecruzamiento, la cual está basada en las medidas de hinchamiento con un solvente, fue el siguiente:

- Se prepararon tres probetas por cada formulación con las siguientes dimensiones: 30×7×2 mm, y se pesaron en una balanza analítica marca Mettler modelo AE 260 Delta Range, que tiene una precisión de $\pm 0,0001$ g. Este peso se denomina “peso original”.
- Las probetas se sumergieron completamente en tolueno, agrupadas según su formulación. Para esto las probetas fueron suspendidas de un alambre de metal ubicado en la parte superior de los beakers que contenían el tolueno, lo que permitía que se mantuvieran en forma vertical y totalmente sumergidas en el tolueno. El tiempo que las probetas se mantuvieron sumergidas fue de 72 h.
- A las 72 h las probetas fueron extraídas, se secaron superficialmente y se pesaron inmediatamente. Este peso se denomina “peso hinchado”.
- Posteriormente, las probetas se dejaron secar a temperatura ambiente, hasta obtener un peso constante, éste se consideró como el “peso seco”.

El cálculo del grado de entrecruzamiento y de la interacción elastómero-carga, se realizó de acuerdo a las ecuaciones 1, 2, 3 y 4 presentadas en el capítulo tres.

5.9 Análisis de envejecimiento

El estudio del envejecimiento acelerado por calor consistió en exponer probetas de tracción, desgarre y dureza a la acción deteriorante del aire en un horno de convección forzada marca Heraeus a una temperatura de 70°C por un período de tiempo preestablecido que fue de 70 h. Estas condiciones de ensayo son las contempladas en la norma ASTM 2000 para un material clasificado “AA” como lo es el NR:

Transcurrido el tiempo de envejecimiento, se procedió a medir las propiedades mecánicas (módulo, resistencia a la tracción, resistencia al desgarre, elongación a la ruptura y dureza) siguiendo la misma técnica utilizada en las probetas no envejecidas. Este estudio se realizó de acuerdo a las normas ASTM D 573 y ASTM 2000.

5.10. Análisis Morfológico

Se usó un microscopio electrónico de barrido marca HITACHI, modelo S-2400, para observar la morfología de las mezclas. Para ello se prepararon las muestras a partir de unas láminas de 2cm x 2cm y 1mm de espesor, las cuales fueron sumergidas en nitrógeno líquido, por un tiempo de 45 minutos, para garantizar la fragilidad de las mismas y luego fueron fracturadas con la ayuda de una guillotina. Las superficies fracturadas se cubrieron con una capa delgada de platino-paladio antes de la observación.

5.11. Análisis termogravimétrico

Las mediciones de termogravimetría se llevaron a cabo en un equipo de análisis termogravimétrico TGA/SDTA851 Marca Mettler Toledo Star System.

Las mediciones fueron realizadas bajo una atmósfera de nitrógeno empleando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min y un rango de temperaturas entre 25 °C y 700 °C. El peso promedio de la muestra fue de aproximadamente 10 mg.

De las curvas de descomposición térmica, se obtuvo la temperatura inicial de descomposición a partir de la temperatura onset de la primera derivada del termograma. A partir de los datos de descomposición térmica de las muestras se

calculó el orden de reacción (n) utilizando las fórmulas integrales de temperatura propuestas por Coats y Redfern³⁵, cuyo valor es empleado para el cálculo de la Energía de activación (E) mediante el método de la función E2³⁶, el cual consiste en un modelo matemático basado en la ecuación de Arrhenius. En este método, se emplea el valor calculado de “n”, tres conversiones (α_1 , α_2 , α_3), con sus respectivas temperaturas de descomposición (T1, T2, T3), de cuyos valores se estima la energía de activación mediante la siguiente ecuación:

Para n=1

$$\ln \left[\frac{(1-\alpha_1)}{(1-\alpha_2)} \right] = \left(\frac{A}{\beta} \right) \cdot \left[\left(T_2 \cdot E_2 \cdot \left(\frac{E}{R \cdot T_2} \right) \right) - \left(T_1 \cdot E_2 \cdot \left(\frac{E}{R \cdot T_1} \right) \right) \right] \quad \text{Ec. 6}$$

Para n≠1

$$\frac{(1-\alpha_1)^{1-n} - (1-\alpha_2)^{1-n}}{1-n} = \left(\frac{A}{\beta} \right) \cdot \left[\left(T_2 \cdot E_2 \cdot \left(\frac{E}{R \cdot T_2} \right) \right) - \left(T_1 \cdot E_2 \cdot \left(\frac{E}{R \cdot T_1} \right) \right) \right] \quad \text{Ec. 7}$$

Donde:

β es la velocidad de descomposición

5.12. Funcionalización del caucho natural con anhídrido maléico

La funcionalización del NR se realizó sin el uso de un iniciador químico, se utilizó la acción de cizallamiento para generar los radicales libres. Esto se debe a la gran cantidad de dobles enlaces que posee el NR. Un doble enlace es más susceptible de generar radicales libres que un enlace covalente simple.

El caucho natural maleado (NRM) fue preparado en un mezclador interno (Reomix) marca Haake con una capacidad de 50 g. El caucho natural antes de ser mezclado fue secado en un horno de vacío por 24 h a 40 °C. El procedimiento a seguir para el mezclado fue el siguiente: Primero se masticó el caucho natural a 135 °C con una velocidad de rotor de 60 rpm por 2 min y se le incorporó una cantidad determinada de anhídrido maléico (3, 5, 7, 9 y 11 %), bajo las mismas condiciones de temperatura y velocidad de rotor, se continuó el mezclado por 10 min adicionales. Por último, el producto obtenido se pasó por el molino de rodillo para sacar una pequeña banda.

Es importante destacar que a pesar de que no era necesario el uso de peróxido, se preparó una mezcla de caucho natural, anhídrido maléico y una mínima cantidad de peróxido para observar su comportamiento. Pero cuando se le hizo el lavado para eliminarle el exceso de maléico (abajo se explica el procedimiento), se formaron geles, es decir el caucho no se disolvió en el tolueno producto de un pre-entrecruzamiento. Por lo tanto, no se pudo continuar trabajando con esta muestra y se decidió no utilizar peróxido como iniciador en el proceso de funcionalización.

5.13. Medición del grado de funcionalización

La medición del grado de funcionalización se realizó a través de dos técnicas, titulación ácido-base y por espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR). Antes de determinar el grado de funcionalización del NR se removió la cantidad de anhídrido maléico que no reaccionó, a través del siguiente procedimiento: Se pesaron de 3 a 4 g de muestra y fueron secadas por 24 h a 40 °C en un horno de convección forzada. Luego la muestra fue sacada del horno e introducida en un balón de 500 ml, el cual contenía 400 ml de tolueno y se le hizo un reflujo a una temperatura de aproximadamente 100 °C durante 6 h. Transcurrido este tiempo, la solución fue precipitada con un exceso de etanol. Finalmente el producto precipitado fue filtrado y secado en un horno de vacío por 24 h a 40 °C.

5.13.1. Por titulación ácido-base.

Para determinar el grado de inserción del NR funcionalizado se utilizó la técnica de titulación ácido-base, para ello, se disolvió inicialmente 0,3 g de la muestra precipitada y secada en 30 ml de xileno a 120 °C. El titulante usado fue una solución de hidróxido de sodio (NaOH) en metanol (MeOH) al 0.01 M y se usó fenolftaleína como indicador. Una vez obtenido el volumen de titulante desalojado, se procedió a calcular el porcentaje de funcionalización mediante la siguiente ecuación^{26,28}:

$$\%Funcionalización(\% p / p) = \frac{Vt \times Ct \times EW}{2 \times W} \times 100 \quad \text{Ec. 8}$$

Donde:

Vt . = Volumen de solución de NaOH en MeOH (L)

Ct = Concentración de NaOH en MeOH (mol/L)

EW = Peso específico del anhídrido maléico (98 g/mol)

W = Peso de la muestra (g)

5.13.2. Por espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Para ello, se disolvió una pequeña muestra del caucho funcionalizado (previamente eliminado el exceso de AM, como se explicó anteriormente) en xileno y luego se colocó una gota en una pastilla de KBR, ésta se seco en un horno de vacío a 50 °C para que se formara un película. Luego se obtuvieron los espectros de infrarrojo, realizando un número total de 32 barridos por muestra, en el rango de 4000 a 400 cm^{-1} .

5.14. Mezclas de caucho natural con anhídrido maléico y almidón

El NR y el caucho natural maleado (NRM) se mezclaron en una proporción de 90/10 y 80/20, respectivamente. Se realizaron 4 formulaciones, variando el contenido de caucho natural maleado (10 ó 20 ppc). Para cada proporción de caucho natural maleado se hizo una mezcla sin almidón y otra con almidón de yuca sin tratar, usando 20ppc de almidón.

En el bambury se agregó primero el NR y se masticó por un minuto y luego se agregó el NRM por otro minuto más, los otros componentes de cada formulación, se añadieron en el mismo orden de mezclado que en las formulaciones precedentes.

5.15. Mezclas de caucho natural con las cargas comerciales

Las cargas comerciales usadas fueron negro de humo y sílice. En el caso del negro de humo no se le hizo ningún tratamiento previo. Sin embargo, la sílice antes de usar, como es sumamente higroscópica, se seco en el horno de vacío por 24 h. Se realizaron tres formulaciones, para cada carga comercial, NR/carga

comercial, NR/carga comercial/almidón de yuca y NR/NRM/carga comercial. Las cantidades de sílice, negro de humo y almidón de yuca utilizada para todas las mezclas fue de 20 ppc.

Resultados y Discusión

La escasa información obtenida de la bibliografía acerca del efecto de una carga natural de bajo costo, tal como el almidón de yuca, sobre las propiedades físicas y mecánicas de caucho natural o mezclas de caucho natural y caucho natural modificado, hace que este proyecto sea de gran interés. A través de este capítulo se presentan los resultados, que evidencian el efecto causado por el almidón de yuca y el caucho natural funcionalizado con anhídrido maléico en mezclas de caucho natural (NR), en función de análisis mecánicos, físicos, reométricos, dinámicos, de envejecimiento, morfológico, termodegradativo y grado de entrecruzamiento e interacción elastómero-carga.

6.1. Efecto de la adición del almidón de yuca en las propiedades reométricas del caucho natural

El tiempo scorch o tiempo de inducción (t_s), es una medida del tiempo que se dispone para procesar el compuesto (a la misma temperatura de la prueba) sin peligro de vulcanización durante este procesamiento. Mientras que el tiempo de vulcanización o tiempo óptimo (t_{90}), es el tiempo de vulcanización que se requiere para obtener 90-95% del torque (módulo) máximo.

Los tiempo scorch y de curado, (ver **Figura 7** y **Figura 8**), para las mezclas con almidón sin tratar y tratado disminuyen con la adición de almidón con respecto al NR sin almidón, lo cual puede ser atribuido a la presencia de grupos OH contenidos en el almidón de yuca, que probablemente actúan como activadores y aceleran la reacción de vulcanización. Esto puede ser un beneficio para la industria de caucho ya que podría minimizar los costos de producción²⁹.

Adicionalmente, puede observarse que el uso de almidón tratado disminuye aún más los tiempos scorch y de curado con respecto a las mezclas con almidón sin tratar. Este comportamiento podría deberse a que el glicerol, usado en el tratamiento del almidón, contiene grupos OH que aumentan la concentración de éstos en la matriz elastomérica.

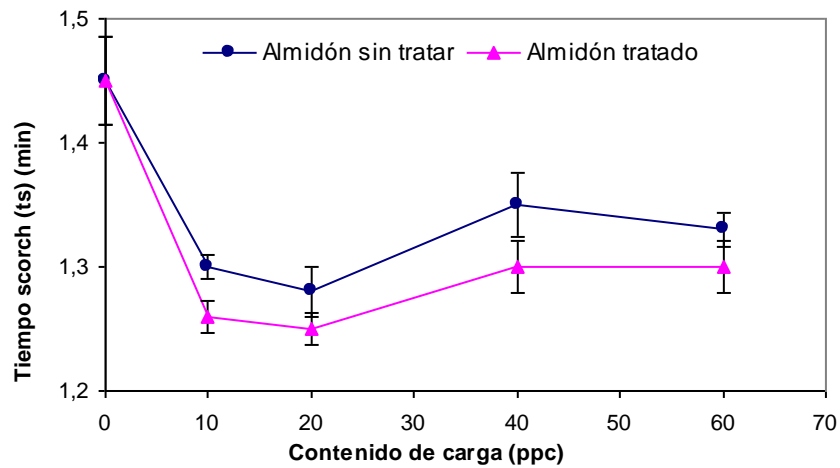


Figura 7. Tiempo scorch vs cantidad de carga (almidón de yuca)

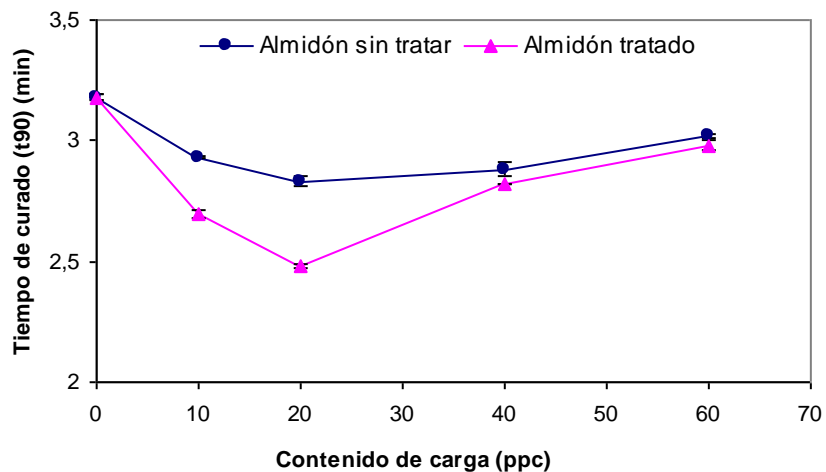


Figura 8. Tiempo de curado vs cantidad de carga (almidón de yuca)

Similares resultados fueron obtenidos por Agnes y colaboradores³⁰, quienes evaluaron el comportamiento de la celulosa II en caucho cloropeno y reportaron una disminución en el tiempo scorch y de curado producto del carácter básico de la celulosa II, lo cual favorece la reacción de vulcanización, así como también Sombatsompop y colaboradores²⁹ quienes al trabajar con una mezcla de sílica y partículas de fly ash (desecho industrial) como carga en caucho natural y caucho estireno-butadieno, encontraron que los óxidos metálicos, contenidos en

las partículas de fly ash, fueron los causantes de la disminución en los tiempos scorch y de curado.

El torque mínimo es una medida de la viscosidad de una formulación de caucho sin curar. Esta propiedad esta muy relacionada con la facilidad de procesamiento de una formulación, mientras menor sea el valor menos energía será requerida para su transformación o transporte. En la **Figura 9** se muestran los valores de torque mínimo obtenidos con la cantidad de carga adicionada (almidón de yuca tratado y sin tratar).

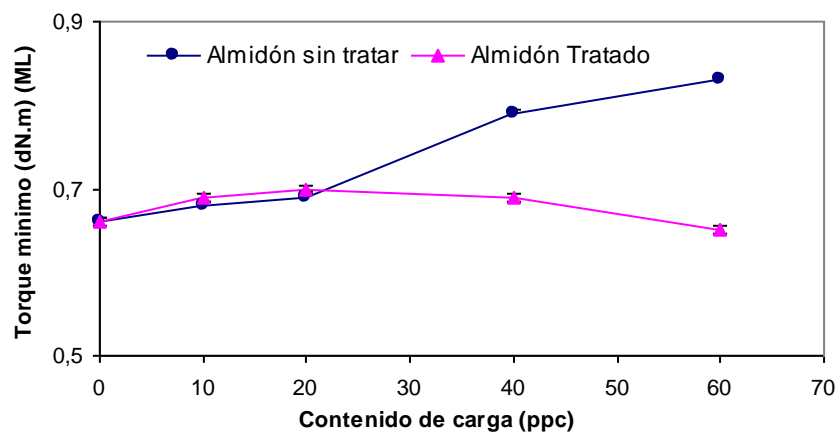


Figura 9. Torque mínimo vs cantidad de carga (almidón de yuca)

El torque mínimo presenta un aumento directamente proporcional a la carga adicionada, en el caso del almidón sin tratar. Esto se debe a que la viscosidad del caucho aumenta con la adición de una carga, reduciéndose la movilidad de las cadenas macromoleculares. Por otro lado, el torque mínimo, del NR con almidón de yuca tratado permanece constante, esto puede ocurrir debido a que el contenido de glicerol está proporcionando mayor humedad al almidón comportándose éste como un plastificante, cuya función es facilitar el desplazamiento de las cadenas de polímeros entre sí, permitiendo que la viscosidad del caucho disminuya. Por lo tanto, al haber un mayor porcentaje de carga tratada (40 y 60 ppc) se evidencia un mayor efecto plastificante de éste en las mezclas.

El torque máximo es una medida de la rigidez del caucho totalmente vulcanizado y se encuentra relacionado con la carga adicionada. Cuando se tiene una mayor proporción de carga, se impone una alta resistencia al flujo, debido a la resistencia al movimiento de las macromoléculas, obteniéndose un aumento en el torque. En la **Figura 10** se muestra el comportamiento de esta variable, para el caso de las mezclas de NR con almidón de yuca sin tratar, el torque máximo aumenta proporcionalmente con la carga, con excepción de la mezcla con 10 ppc de almidón en la cual el valor de torque máximo, de acuerdo al error, se podría decir que permanece constante. Lo cual indica que la adición de carga incrementa la rigidez del caucho vulcanizado con respecto al NR. En cuanto a las mezclas con almidón tratado, el torque máximo disminuye con la adición de carga, con respecto al NR y a las mezclas con almidón sin tratar. Esto corrobora la acción plastificadora del almidón tratado el cual proporciona una menor resistencia al movimiento de las macromoléculas en el NR.

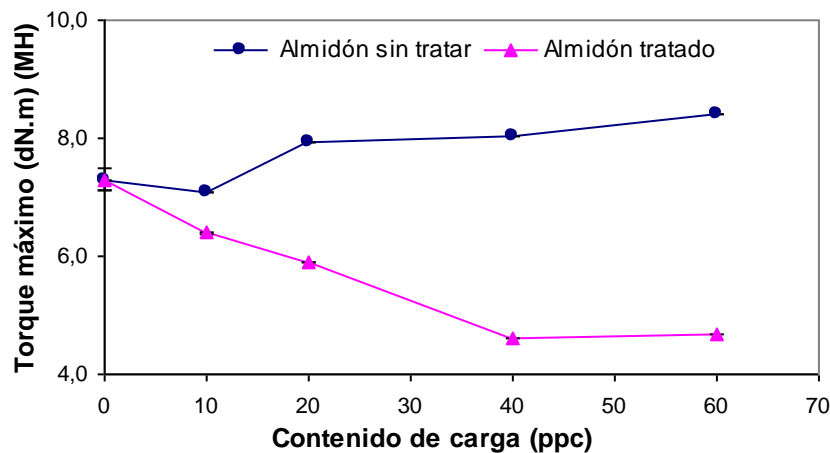


Figura 10. Torque máximo vs cantidad de carga (almidón de yuca)

6.2. Efecto de la adición de carga en las propiedades mecánicas

6.2.1. Esfuerzos a la ruptura al 100% y 300% de elongación

Los esfuerzos de elongación son una medida del esfuerzo necesario para producir alargamientos intermedios (X por ciento), por ejemplo, 100 y 300 por ciento. En general son afectados por la estructura de la carga utilizada, la densidad

de entrecruzamiento que presente el caucho, el tamaño de partícula, la superficie reactiva y la dispersión de la carga en la muestra.

La **Figura 11** y la **Figura 12** muestran los esfuerzos al 100% y 300% de elongación a diferentes cantidades de almidón de yuca de las formulaciones de NR.

Para el caso de las mezclas de NR con almidón sin tratar, los valores del esfuerzo al 100 y 300 % de elongación se incrementan a medida que aumenta la cantidad de carga, hasta llegar un máximo (comprendido entre 20 ppc y 40 ppc) y luego disminuyen.

Los estudios de Ismail y colaboradores ³¹ sobre el uso de harina de arroz como carga para un caucho natural epoxidado, permite corroborar los valores del esfuerzo para los compuestos cargados con almidón sin tratar. Observaron que inicialmente se produce un aumento en los esfuerzos al 100 y 300 % de elongación, debido a que al aumentar la proporción de carga se produce un incremento en la interacción caucho-carga. Sin embargo, a proporciones de carga mayores de 20 ppc, se dificulta la dispersión de ésta en el caucho y la interacción de la carga con la matriz elastomérica, resultando una disminución en los esfuerzos.

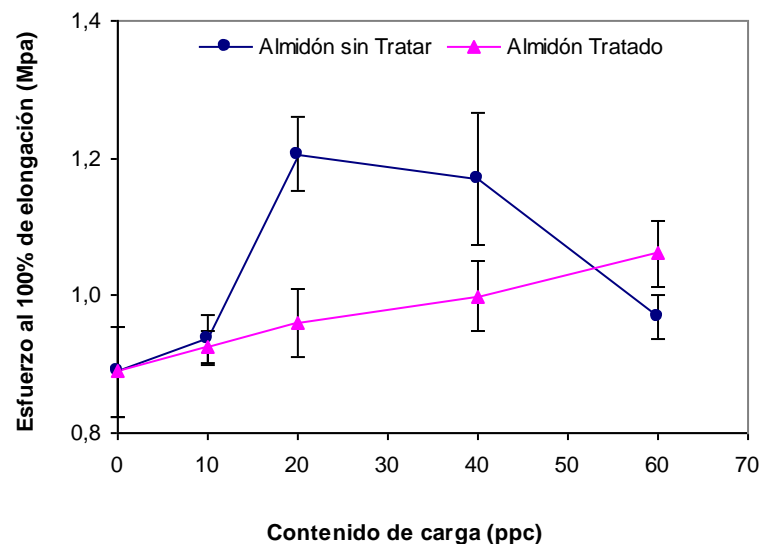


Figura 11. Esfuerzo al 100% de elongación vs cantidad de almidón de yuca

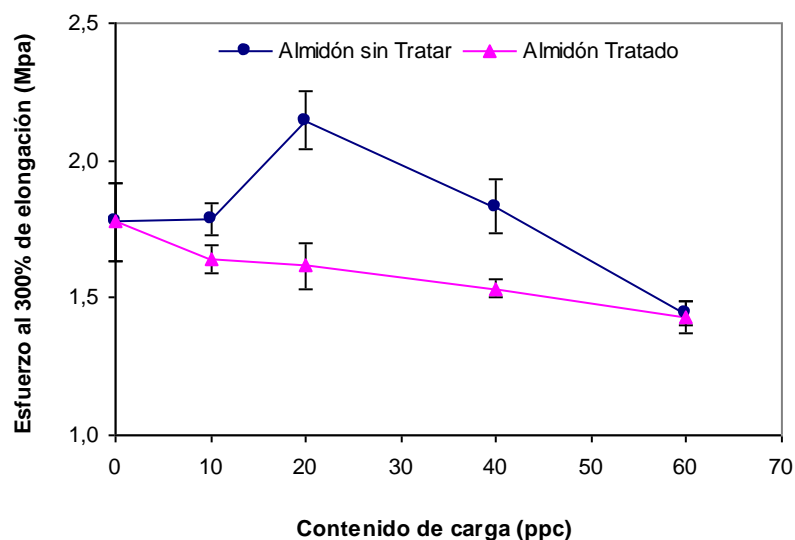


Figura 12. Esfuerzo al 300% de elongación vs porcentaje de carga

En cuanto a las mezclas de NR con almidón tratado los esfuerzos al 100 y 300 % de elongación presentan una variación menor con respecto al NR sin carga y son menores al compararlos con los compuestos que contienen almidón sin tratar. Como se explicó anteriormente, el glicerol aumenta el contenido de humedad del almidón incrementándose el efecto plastificante de la carga. De acuerdo a lo propuesto por Kirby³² acerca del efecto de la humedad sobre la curva esfuerzo-deformación del almidón, a medida que el contenido de agua aumenta, el almidón experimentará un proceso de fractura cada vez más lento, ocurriendo un desplazamiento de la curva esfuerzo-deformación (ver **Figura 13**) hacia el eje de deformación, posiblemente con ausencia de fractura. Es decir, la presencia de humedad ejerce un efecto plastificante causando un reblandecimiento de la carga, por consiguiente, al aumentar el contenido del mismo se tendrá una disminución en el esfuerzo de toda la mezcla.

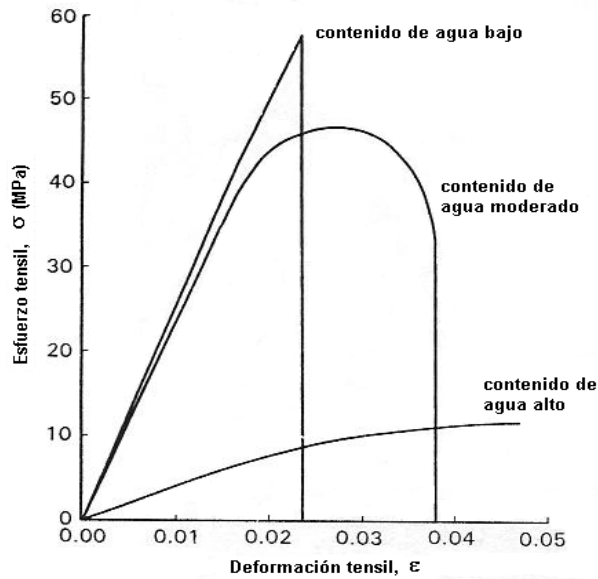


Figura 13. Comportamientos del almidón de acuerdo al contenido de humedad en el mismo³².

6.2.2. Resistencia a la tracción y elongación máxima

La resistencia a la tracción es el esfuerzo que se ejerce sobre el elastómero para que se produzca la rotura durante el proceso de deformación y por lo tanto esta fuerza va a depender de la interacción existente entre las cadenas del polímero. Mientras mayor sea ésta mayor será el esfuerzo obtenido. Además, debido a su estructura regular, el NR es capaz de cristalizarse por deformación (extensión), esto permite que el esfuerzo a la ruptura de éste sea superior a la mayoría de los elastómeros comerciales. La elongación máxima depende de la dispersión de la carga y aún en mayor medida, del grado de entrecruzamiento del caucho y de la interacción de la carga con el polímero.

La resistencia a la tracción y la elongación máxima del NR disminuyen con la adición de la carga, tanto para las mezclas con almidón sin tratar como para las de almidón tratado (ver **Figura 14** y **Figura 15**), con respecto al caucho natural. Esto se debe a que se está alterando la cristalinidad del NR al ser incorporada una carga y a que el almidón de yuca es una carga del tipo no reforzante lo cual disminuye la interacción caucho-carga e incrementa la interacción carga-carga.

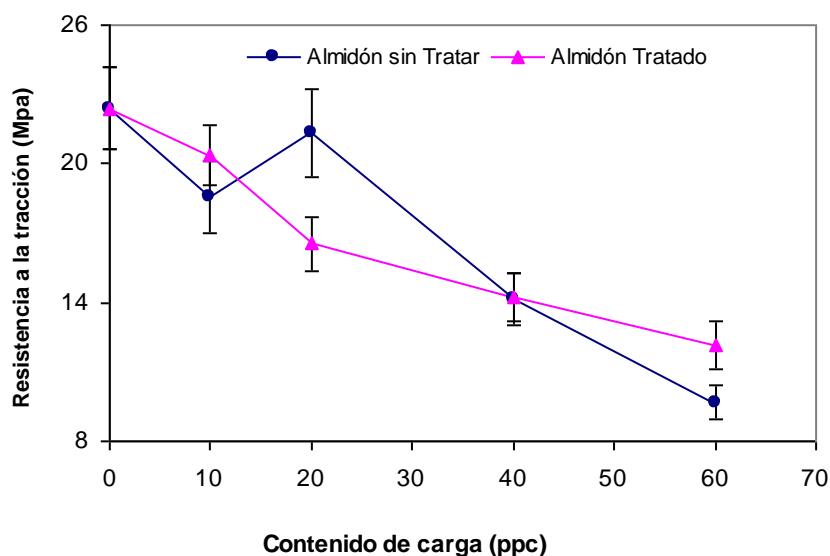


Figura 14. Resistencia a la tracción vs cantidad de carga

Por otro lado en la **Figura 14** se observa cómo la resistencia a la tracción para los compuestos de NR y almidón de yuca sin tratar no presenta variación hasta un contenido de carga de 20 ppc y luego comienza a disminuir proporcional a la cantidad de carga. De acuerdo a lo reportado por Ismail y colaboradores³¹ en su estudio sobre el uso de harina de arroz como carga para caucho natural epoxidado, indican que la reducción en la resistencia a la tracción, después de pasado el punto óptimo de carga (20 ppc), puede deberse a la aglomeración de las partículas de la carga para formar un conglomerado que actúa como un cuerpo aislado y no puede ser dispersado adecuadamente en el caucho. Consecuentemente, la interacción caucho-carga decrece mientras que la interacción carga-carga se incrementa. El mismo comportamiento fue observado por Agnes y colaboradores³⁰ en sus estudios sobre el uso de celulosa II en caucho cloropeno.

Igualmente Nabil y colaboradores³³ observaron esta tendencia cuando usaron polvo de desecho industrial Fly Ash, como carga en caucho polibutadieno. Ellos obtuvieron un máximo valor de resistencia a la tracción (correspondiente a 0,52 de fracción volumétrica) para luego empezar a descender proporcional a la cantidad de carga. Lo cual se debió a un inadecuado conglomerado de las

partículas de la carga en la matriz elastomérica a medida que aumentaba la proporción de ésta en la formulación.

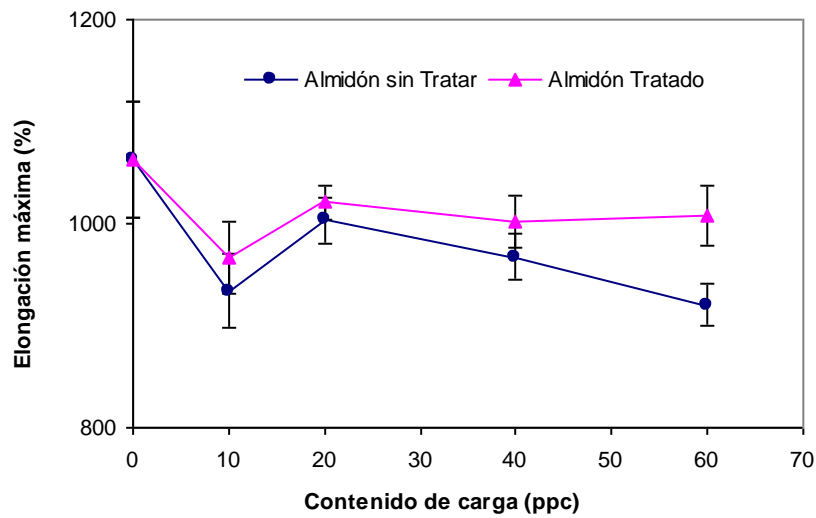


Figura 15. Elongación máxima vs cantidad de carga

Al comparar el almidón tratado con el almidón sin tratar, se ve que no se observan diferencias significativas en los valores de resistencia a la tracción y elongación máxima.

Desde el punto de vista de reforzamiento, una carga puede ser clasificada como reforzante cuando tiene la habilidad de incrementar las propiedades mecánicas de los cauchos vulcanizados, como la resistencia a la tracción. Por lo tanto en el presente contexto el almidón de yuca no puede ser clasificado como una carga reforzante pero, si se puede decir que hasta un porcentaje de 20 ppc de almidón es el adecuado para trabajar ya que la resistencia a la tracción se mantiene casi igual (5 % de diferencia) con respecto a la del caucho natural sin carga.

6.2.3. Resistencia al desgarre

La resistencia al desgarre pretende medir la resistencia de un elastómero a que se produzca o propague una laceración bajo los esfuerzos que ha de soportar en servicio o en el propio proceso de fabricación.

La resistencia al desgarre disminuye proporcional a la carga, tanto para el almidón tratado como para el almidón sin tratar, (ver **Figura 16**). Mientras más

fuerte y mayor sea la interacción caucho-carga mayor será la energía necesaria para producir una laceración en el caucho. En vista de que el almidón de yuca es una carga del tipo no reforzante se sabe que van a predominar más las interacciones carga-carga que las de caucho-carga, por lo tanto la resistencia a el desgarre tiende a disminuir proporcional a la cantidad de almidón de yuca³⁴.

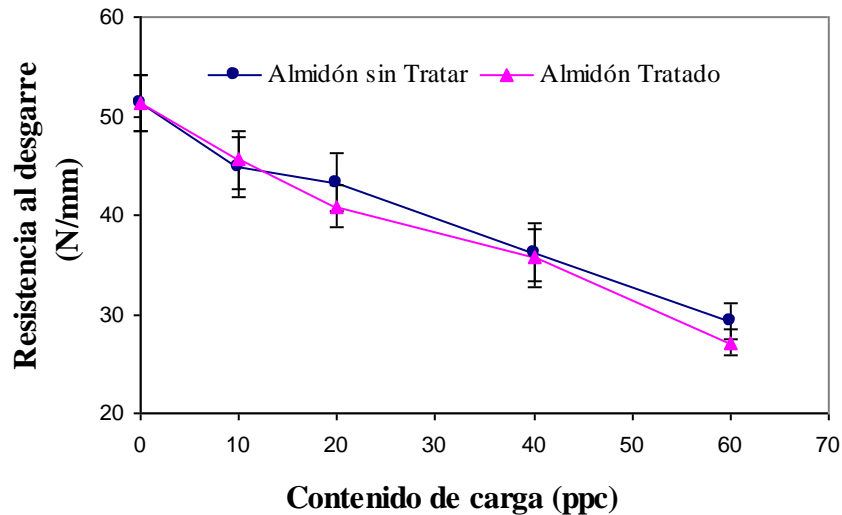


Figura 16. Resistencia al desgarre vs porcentaje de carga

6.2.4. Dureza

La dureza es la resistencia que opone un material a ser penetrado por un indentor de dimensiones específicas y bajo una carga dada. La manera principal de influir sobre la dureza es por la proporción y poder reforzante de las cargas, y en menor medida, de los plastificantes. También influye el tipo y la composición del caucho, y aunque en menor grado el sistema vulcanizante.

Para el caso del almidón sin tratar la dureza aumenta con la adición de carga y es proporcional con la cantidad de carga (ver **Figura 17**). Este resultado es esperado porque una mayor cantidad de carga dentro del caucho aumenta la viscosidad y reduce la elasticidad de las cadenas, resultando un caucho más rígido, lo cual fue confirmado con el incremento en los valores de los torques mínimo (ver **Figura 9**) y de esfuerzo al 300 % de elongación (**Figura 12**). Esta tendencia también fue observada por Ismail y colaboradores³¹ en su estudio del uso de harina de arroz como carga para caucho natural epoxidado y por Agnes y

colaboradores³⁰ en su trabajo acerca del uso de celulosa II como carga en caucho cloropeno.

En cuanto al almidón tratado la dureza casi no varía, se podría decir que permanece constante, confirmando que el efecto plastificante que le confiere el tratamiento a la carga contrarresta el esperado aumento de la rigidez, lo cual concuerda con los valores de torque mínimo y esfuerzo a la ruptura al 300 % de elongación (ver **Figura 9** y **Figura 12**). Este efecto es muy similar al que se obtiene en una formulación cargada con negro de carbono al agregarle un aceite³⁵.

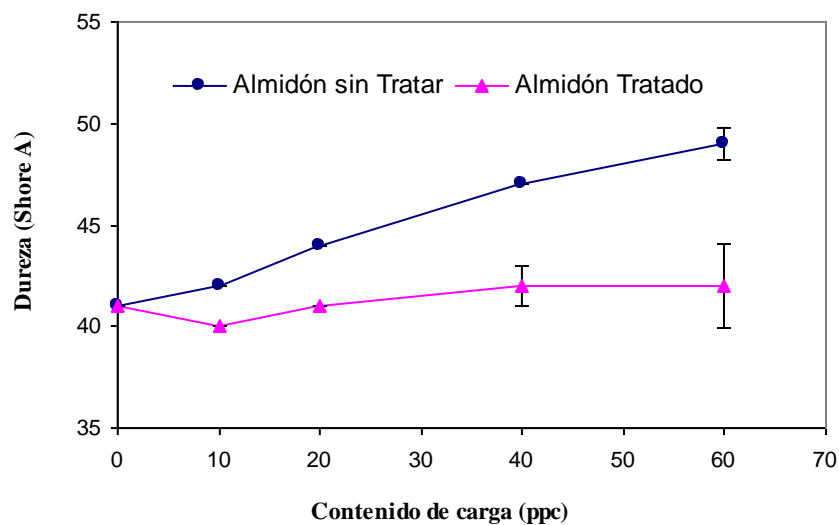


Figura 17. Dureza vs cantidad de carga

6.3. Interacción elastómero-carga y densidad de entrecruzamiento

Las interacciones caucho-carga conducen a un incremento en el grado de entrecruzamiento. La relación Q_c/Q_s (Q) representa una medida de la interacción elastómero-carga, y la tendencia que ésta supone es que mientras menor sea la relación, mayor será la interacción.

En la **Figura 18** se observa que el valor de Q aumenta proporcionalmente a la cantidad de almidón añadido a la formulación de caucho natural, independientemente a si el almidón de yuca está o no tratado. Esto confirma los resultados discutidos de que no existe interacción caucho-almidón de yuca.

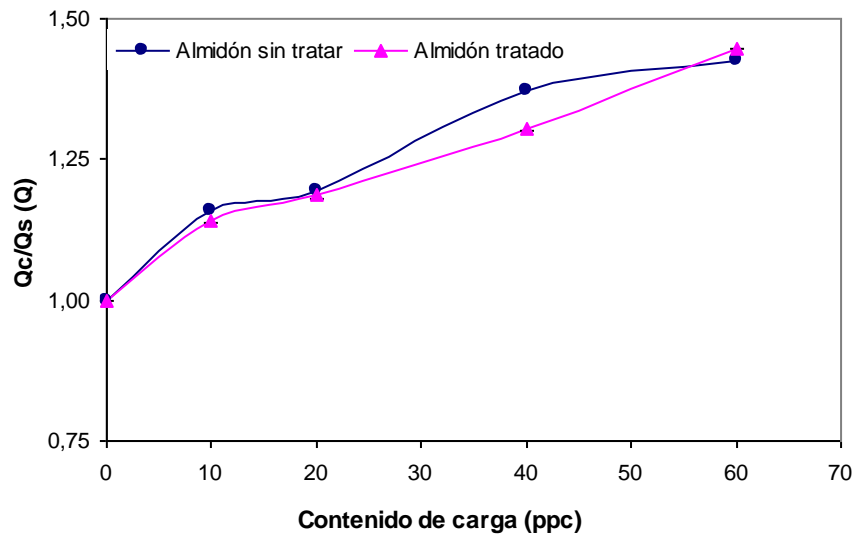


Figura 18. Interacción elastómero-carga vs cantidad de carga

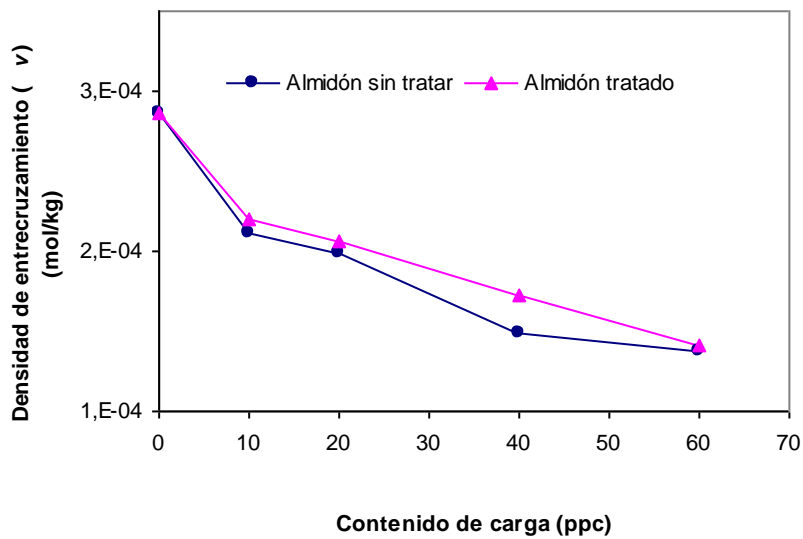


Figura 19. Densidad de entrecruzamiento vs cantidad de carga

La densidad de entrecruzamiento es una de las principales variables en un proceso de curado de un elastómero, ello afecta a las propiedades tales como esfuerzo y elongación a la ruptura, abrasión, dureza y muchas otras. El análisis de la densidad de entrecruzamiento de los elastómeros vulcanizados da a conocer el número de cadenas efectivas por unidad de volumen de caucho.

En la **Figura 19** se observa que la densidad de entrecruzamiento del caucho natural disminuye a medida que se va incrementando la proporción de almidón de yuca en la formulación.

Debido a que la carga es no reforzante, ésta no contribuye al proceso de entrecruzamiento del caucho natural, sino que al contrario se observa una disminución en la densidad de entrecruzamiento. Esto pudiera ser la causa de la disminución en las propiedades mecánicas (resistencia a la tracción y elongación máxima), con respecto a las del caucho natural.

6.4. Análisis de envejecimiento

El proceso de envejecimiento implica pérdidas de las propiedades mecánicas que pueden, en el caso del caucho natural, ser consecuencia de la reversión que sufre el al ser sometido a exposición de aire a una temperatura de 70 °C.

El efecto del envejecimiento se determina por la variación de una o más propiedades físicas, con frecuencia de la dureza, los esfuerzos a alargamientos 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 específicas de esta propiedad.

La norma ASTM 2000 clasifica los elastómeros vulcanizados de acuerdo al análisis de envejecimiento. El propósito de este sistema de clasificación es proveer una orientación al ingeniero en la selección, de manera práctica y comercial, de materiales elastoméricos.

Tabla 3. Variaciones de las propiedades mecánicas, de las mezclas de NR/almidón de yuca sin tratar, debido al envejecimiento acelerado.

Almidón sin tratar (ppc)	$\Delta\sigma_{100}$ (%)	$\Delta\sigma_{300}$ (%)	$\Delta\sigma_{RT}$ (%)	$\Delta\sigma_{\epsilon}$ (%)	$\Delta\sigma_{RD}$ (%)	ΔD (Shore A)
0	+26	+35	-12	-19	+10	+8
10	+25	+26	-25	-19	+8	+9
20	+26	+23	-30	-22	+15	+10
40	+35	+11	-46	-21	-2	+8
60	+40	+6	-63	-28	+6	+10

Tabla 4. Variaciones de las propiedades mecánicas, de las mezclas de NR/almidón de yuca tratado, debido al envejecimiento acelerado.

Almidón de yuca tratado (ppc)	$\Delta\sigma_{100}$ (%)	$\Delta\sigma_{300}$ (%)	$\Delta\sigma_{RT}$ (%)	$\Delta\sigma_{\epsilon}$ (%)	$\Delta\sigma_{RD}$ (%)	ΔD (Shore A)
0	+26	+35	-12	-19	+10	+8
10	+20	+18	-29	-19	+5	+12
20	+32	+19	-30	-19	+24	+11
40	+63	+22	-41	-23	+14	+20
60	+67	+14	-52	-23	+25	+23

Donde cada subíndice representa:

σ_{100} y σ_{300} : Esfuerzo al 100 y 300 % de elongación

σ_{RT} : Resistencia a la tracción

σ_{ϵ} : Elongación máxima

σ_{RD} : Resistencia al desgarre

D: Dureza

6.4.1. Esfuerzos al 100 % y 300 % de Elongación

Al observar las variaciones del esfuerzo a 100 y 300% de elongación ($\Delta\sigma_{100}$ y $\Delta\sigma_{300}$) presentadas en las **Tablas 3 y 4** se evidencia que el envejecimiento produjo un aumento de esta propiedad tanto para el almidón sin tratar como para el tratado. Los esfuerzos de elongación son directamente proporcionales al grado de entrecruzamiento, pero para confirmar de si hubo o no un posterior entrecruzamiento en el caucho, luego de ser envejecido, se procedió a calcular la densidad de entrecruzamiento de las muestras envejecidas, los resultados se presentan a continuación en la **Tabla 5**.

En la **Tabla 5** se observa que la densidad de entrecruzamiento aumenta con el envejecimiento acelerado, por lo tanto el aumento en los esfuerzos se debe a un incremento en la rigidez de las mezclas producto de un mayor grado de entrecruzamiento.

Tabla 5. Variaciones de la densidad de entrecruzamiento debido al envejecimiento acelerado.

Contenido de almidón (ppc)	Almidón sin tratar	Almidón tratado
0	+24,7	+24,7
20	+28,9	+27,8
60	+15,8	+12,8

6.4.2. Resistencia a la Tracción y Elongación Máxima

Mediante las **Tablas 3 y 4** se observa que la resistencia a la tracción y la elongación máxima disminuyen para todas las mezclas. La resistencia al desgarre y la resistencia a la tracción están relacionadas con la energía a la ruptura. La histéresis disminuye con la densidad de entrecruzamientos y es una medida de la energía de deformación que no se almacena sino que se convierte en calor. Por lo tanto, las propiedades relacionadas con la energía a la ruptura aumentan con el aumento en el número de cadenas entrecruzadas y en la histéresis, pero como la histéresis disminuye a medida que aumentan los entrecruzamientos, las

propiedades anteriores alcanzaran un pico en un punto intermedio de densidad de entrecruzamientos (ver **Figura 20**).

De acuerdo a la **Tabla 5** la densidad de entrecruzamiento aumentó, producto del envejecimiento acelerado, hasta desplazar los valores de la resistencia a la tracción a la zona de disminución. En cuanto a la elongación máxima disminuye a medida que aumenta el grado de vulcanización, debido a que se incrementa la rigidez de la mezcla.

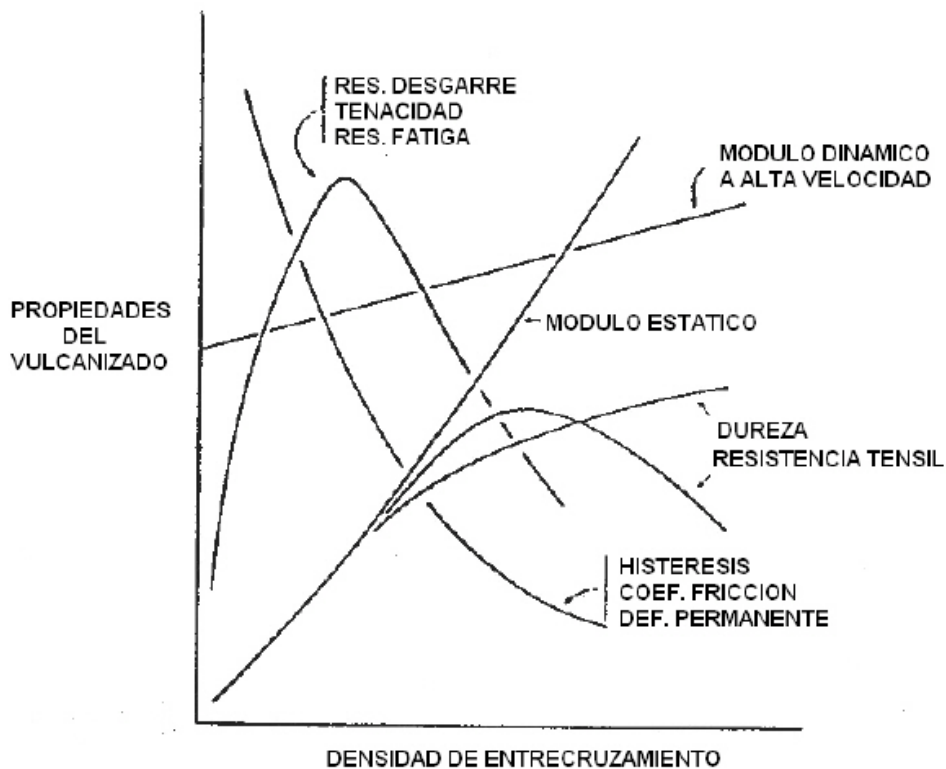


Figura 20. Dependencia de varias propiedades del vulcanizado con la densidad de entrecruzamiento.

6.4.3. Resistencia al Desgarre y Dureza

Al analizar los resultados de dureza y resistencia al desgarre (**Tabla 3** y **Tabla 4**), se observa que estas propiedades presentan un aumento debido al envejecimiento. Dicho aumento puede deberse a que se ubica en la zona de la curva antes del punto intermedio (ver **Figura 20**).

Los valores de la dureza avalan el incremento de la rigidez de la mezcla luego de ser envejecida, explicado anteriormente, ya que esta propiedad es una medida directa de la rigidez de los elastómeros.

El contenido de 20 ppc de almidón de yuca sin tratar se seleccionó para realizar los estudios del efecto que producía el agente de acoplamiento NR-g-MA (caucho natural funcionalizado con anhídrido maléico) en mezclas de NR/almidón y también para comparar su comportamiento con las cargas comerciales negro de humo y sílice. La selección de este contenido de carga se basó en los siguientes criterios: primero, del análisis de los resultados de las diferentes propiedades determinadas a las muestras, se concluye que la adición de almidón de yuca al NR, origina una disminución en los tiempos scorch y de curado, mientras el torque mínimo permaneció constante y los esfuerzos al 100 y 300 % de elongación se incrementaron. Segundo, la variación de las propiedades, producto del envejecimiento acelerado, para las formulaciones con un contenido de carga hasta 20 ppc está acorde con los requerimiento especificados por la norma ASTM D2000 para un material clasificado como grado “2” AA.

6.5. Funcionalización del caucho natural con anhídrido maléico

La funcionalización es un proceso químico que consiste en insertar en la cadena del material un monómero funcional, que en el caso de este proyecto corresponde al anhídrido maléico (MA). La inserción del monómero en la cadena de un polímero se lleva a cabo mediante un proceso de generación de radicales libres en el caucho natural, los cuales serán los responsables de interactuar con la molécula de MA y originar así el enlace covalente con el mismo.

La funcionalización en este trabajo se realizó sin el uso de un iniciador químico, el cual proporcione la energía necesaria para generar los centros activos que actúan como punto de anclaje del monómero, solo la acción de cizallamiento, producto del mezclado en el reomix, fue necesaria para generar los radicales libres.

Un posible mecanismo de reacción entre el NR y el anhídrido maléico es el propuesto en la **Figura 21**. Mediante la acción de la cizalla se genera un radical libre en la molécula de caucho natural. Luego el radical formado reacciona con el

anhídrido maléico, generando un macroradical de un anhídrido succínico pegado a la cadena del NR. La reacción terminal resulta de la transferencia de un radical de la cadena, de la molécula formada anteriormente, dentro de la cadena de otra molécula de caucho natural.

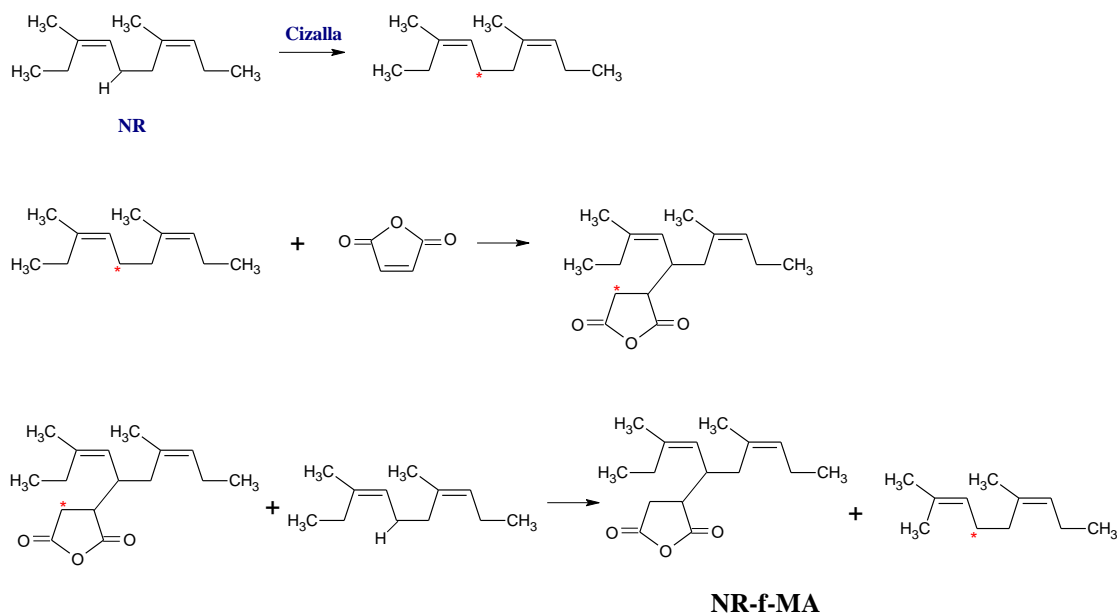


Figura 21. Posible mecanismo de reacción entre el anhídrido maléico y el caucho natural²⁶.

6.5.1. Evidencia del anhídrido maléico insertado en el caucho natural.

Mediante la técnica de espectroscopía de infrarrojo (FTIR) se determinó la inserción del anhídrido maléico a la cadena de caucho natural. Cuyos espectros permiten una fácil identificación de las bandas características tanto del polímero como del monómero insertado, aún si la funcionalización es llevada a cabo en muy baja proporción.

La **Figura 22** muestra el espectro del NR con 7 % de anhídrido maléico, en donde se observan las bandas características, las que aparecen a 1660 y 835 cm^{-1} que corresponden al estiramiento del C=C del NR²⁶ y la banda 1720 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonil del ácido carboxílico formado por la reacción

del grupo funcional anhídrido con la humedad^{5,26,36,37}. Se presume que la unidad de anhídrido succínico insertada en el NR pudo ser abierta durante la reacción de funcionalización en el reomix o durante el reflujo con tolueno para eliminar el exceso de MA, formándose el ácido carboxílico^{26,36} (ver **Figura 23**) detectado en la señal de 1720 cm^{-1} .

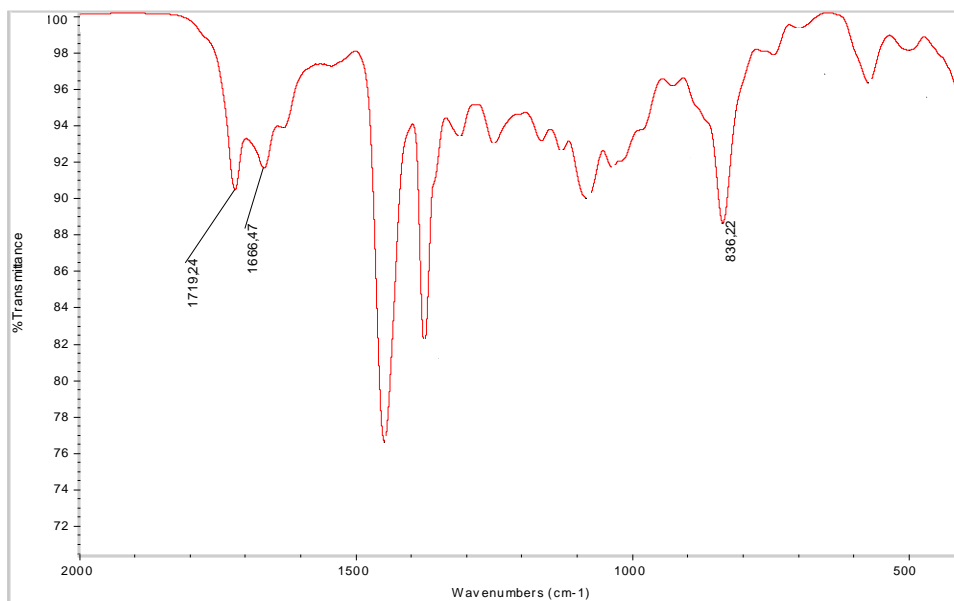


Figura 22. Espectro de FTIR del caucho natural funcionalizado con 7 % de anhídrido maléico.

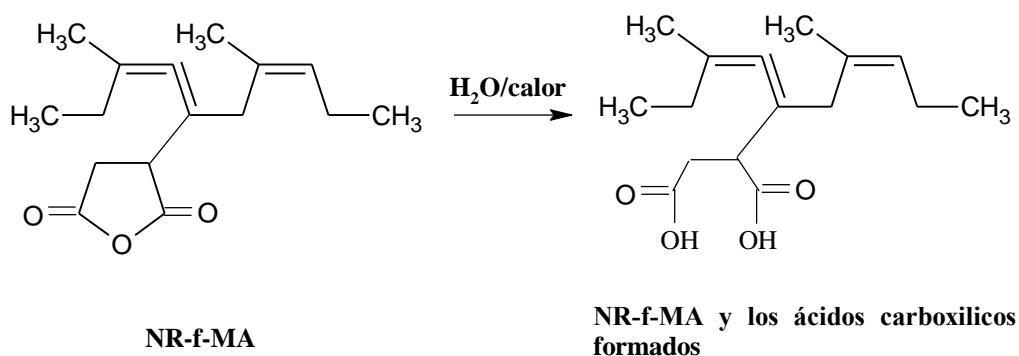


Figura 23. Reacción de hidrólisis del NR funcionalizado (NR-f-MA) ²⁶.

6.5.2. Determinación del porcentaje de anhídrido maléico insertado.

Una vez comprobada la inserción del anhídrido maléico en el NR, mediante el análisis por espectroscopía infrarroja, se procedió a la evaluación del efecto de la concentración de agente funcionalizante, con el objeto de determinar la proporción de monómero a utilizar para obtener el máximo grado de inserción. Por lo tanto, se hizo un barrido de concentraciones del 3 al 11% en peso de anhídrido maléico. En el presente trabajo el porcentaje en peso del MA insertado dentro del NR se determinó mediante la técnica de titulación ácido-base luego de eliminarle el exceso de MA a las muestras.

Los grados de funcionalización alcanzados para el NR se muestran en la **Figura 24**, en donde se observa que el grado de funcionalización aumenta con el contenido de anhídrido maléico hasta alcanzar un máximo y luego disminuye, obteniéndose un mayor grado de funcionalización para una concentración de 7% de MA. Estos resultados concuerdan con Nakason y colaboradores ⁵, los cuales fueron obtenidos en su estudio concerniente a la funcionalización del NR con MA a un máximo de concentración de MA de 6%.

El aumento en la concentración de agente funcionalizante permite incrementar la concentración de centros activos de MA, pero en vista de que las condiciones de mezclado se mantienen fijas, no hay un aumento en la formación de macroradicales de NR lo cual conlleva a que se forme una reacción entre el MA libre y el ácido carboxílico (ver **Figura 25**), esto hace que el grado de funcionalización tienda a decrecer^{26,38,39}.

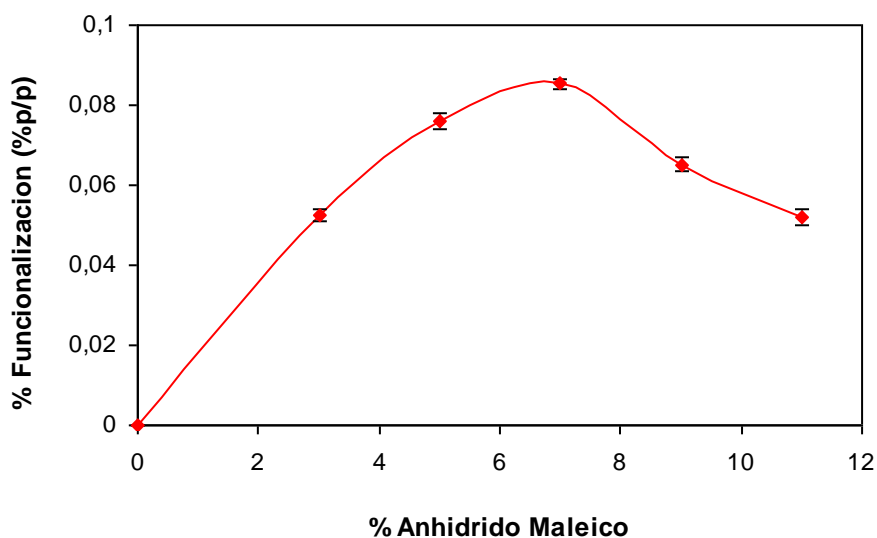


Figura 24. Porcentaje de funcionalización vs porcentaje de anhídrido maléico

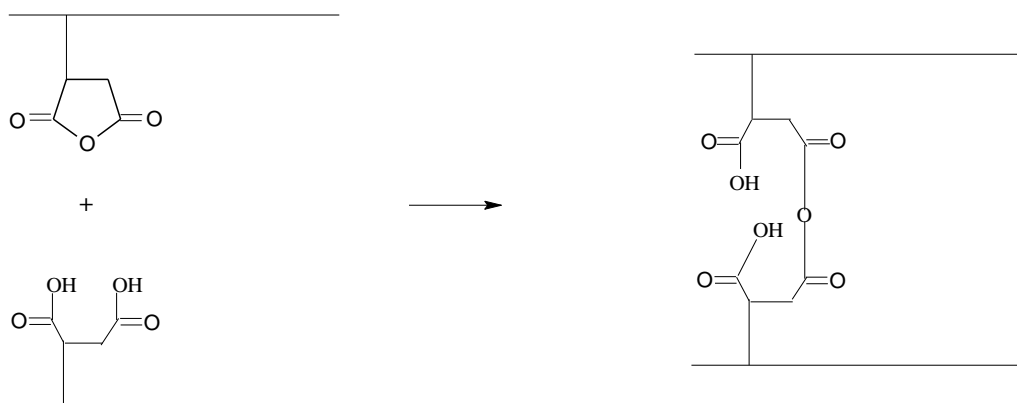
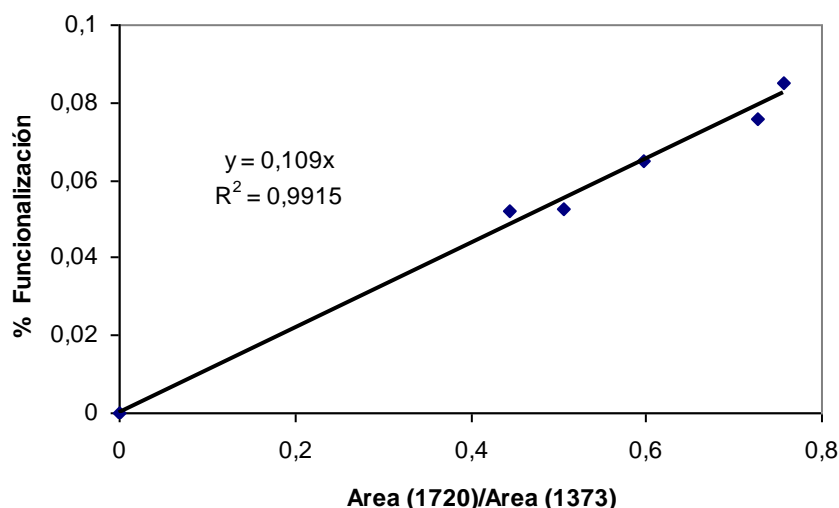


Figura 25. Posible mecanismo de homopolimerización del anhídrido maléico²⁶.

A continuación se muestra una curva de calibración para futuros análisis de productos de NR-f-MA. La cual fue realizada a través de la relación entre las áreas en los FTIR de la banda del grupo carbonilo (1720 cm^{-1}) y la banda del grupo metil (CH_3) de la cadena de NR a 1373 cm^{-1} junto con los porcentajes de funcionalización obtenidos por titulación.



Curva de calibración para medir el porcentaje de MA insertado en el NR

6.6. Efecto del caucho natural maleado en las propiedades reométricas del caucho natural.

Las mezclas de NR/NR maleado (NRM)/almidón de yuca se caracterizaron con el propósito de evaluar el efecto de la inserción del (NRM). La cantidad de almidón de yuca utilizada para todas las mezclas fue de 20 ppc. En cuanto al NR maleado se preparó a concentraciones de 7% de anhídrido maléico, debido a que fue el valor con el que se encontró un mayor grado de funcionalización (ver **Figura 24**).

Las mezclas de NR/NRM con y sin almidón de yuca (20 ppc) fueron preparadas en las siguientes proporciones, 90/10 y 80/20, pero en vista de que las propiedades mecánicas (más adelante se presenta la discusión) no arrojaron resultados relevantes, se preparó una mezcla a una proporción de 95/5 solo con almidón de yuca (95/5_{CA}). A esta mezcla sólo se le hizo ensayos reométricos, de tracción y dureza debido a que no hubo un cambio significativo en los valores de las propiedades con respecto a las mezclas de 90/10 y 80/20.

En la **Figura 26** se ilustran las curvas de curado de NR/NRM y las mezclas 90/10 y 80/20 sin almidón de yuca y es posible observar diferencias entre el comportamiento de curado del NRM y del NR. En primer lugar se observa que tanto el torque mínimo como el máximo (ver **Tabla 6**), especialmente el torque máximo del NR, es notablemente superior al del NRM, esto

probablemente se debe a que en el proceso de funcionalización el NR sufre rupturas de cadena por la generación de radicales libres, inducidas durante el cizallamiento. Se sabe que un elastómero como el NR tiene una gran cantidad de dobles enlaces, muy susceptibles a la ruptura bajo condiciones de alta cizalla, esto genera poliradicales que por efecto de una reacción con hidrógeno pueden originar la ruptura de la cadena disminuyendo por lo tanto su peso molecular y con ello su viscosidad.

Por otra parte, también se observa (ver **Tabla 6**) un aumento apreciable del tiempo scorch (50 %) y del tiempo de curado (54 %) del NRM con respecto al NR. Este comportamiento, observado también por Nakason y colaboradores⁵, es atribuido a la presencia de anhídrido maléico libre y/o ácido succínico que contribuyen a la desaceleración del proceso de vulcanización porque promueven la reacción con los acelerantes del tipo mercapto (como el MBT, en este caso).

Tabla 6. Valores de torque mínimo (ML), torque máximo (MH), tiempo scorch (t_S) y tiempo de curado (t₉₀) para las mezclas de NR/NRM con y sin almidón de yuca

Mezcla	ML (dN.m)	MH (dN.m)	T _S (min)	T ₉₀ (min)
NR	0,66	7,3	1,5	3,2
NRM	0,47	5,5	3,0	6,9
95/5 _{CA}	0,7	7,7	1,5	3,3
90/10 _{SA} *	0,61	4,0	2,2	4,9
90/10 _{CA} **	0,83	7,3	1,9	4,5
80/20 _{SA}	0,75	5,1	2,8	6,0
80/20 _{CA}	0,93	8,2	2,3	5,6
NR _{CA}	0,69	7,9	1,3	2,8

* SA: sin almidón de yuca

** CA: con almidón de yuca (20 ppc)

Con respecto a las mezclas de NR/NRM se ve en la **Figura 26** que ésta presentan un comportamiento intermedio entre el NR y el NRM, sin embargo el efecto del NRM es notable ya que los valores reométricos (ver **Tabla 6**) de dichas mezclas están mas próximos al NRM que al NR.

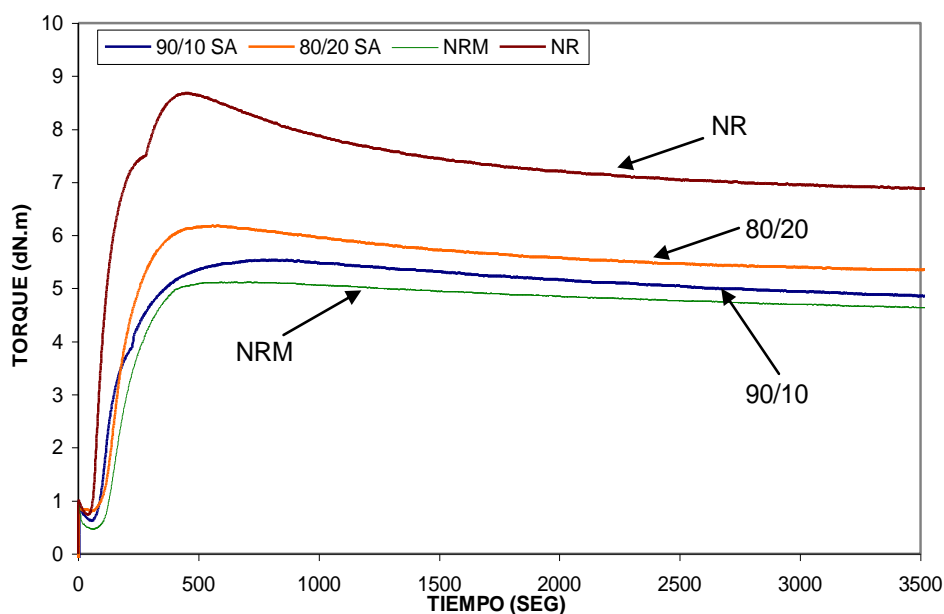


Figura 26. Curvas de curado para mezclas de NR/NRM sin almidón de yuca, caucho natural maleado sin almidón (NRM) y caucho natural (NR).

Por otro lado, la adición de almidón de yuca aumenta ligeramente los torques de las mezclas (ver **Figura 27**), ya que son mayores para las que contienen almidón; esto indica que la adición de carga incrementa la rigidez del NR vulcanizado. Los tiempo scorch y de curado, (ver **Tabla 6**) para las mezclas que contienen almidón, disminuyen un poco, lo cual puede ser atribuido, como ya se dijo anteriormente, a la presencia de grupos OH contenidos en el almidón de yuca, que probablemente actúan como activadores y aceleran la reacción de vulcanización²⁹.

Cabe destacar que no existe una marcada diferencia en la cantidad de caucho natural maleado utilizado (5, 10 o 20 ppc), en lo que respecta a las propiedades reométricas.

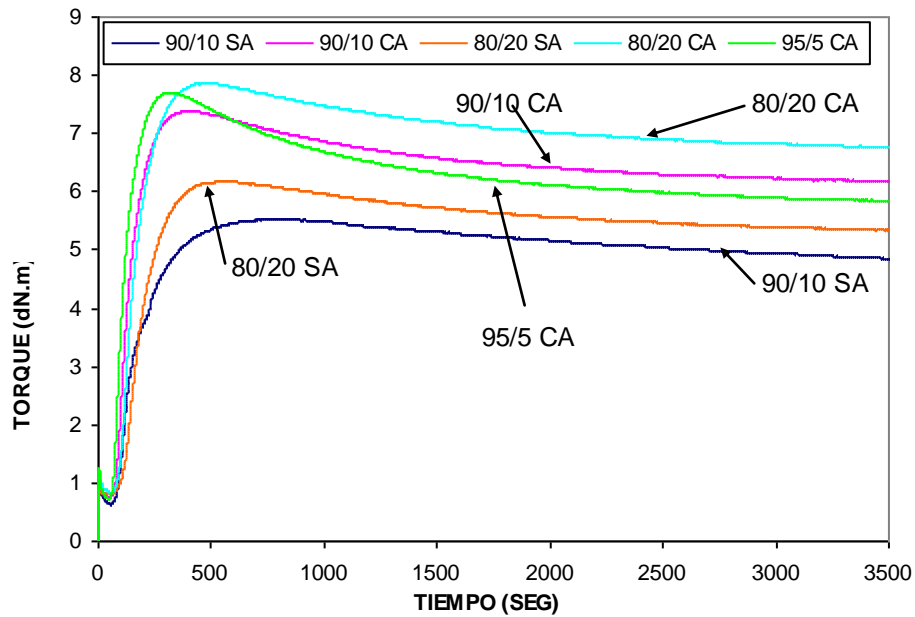


Figura 27. Curvas de curado para mezclas de NR/NRM sin almidón de yuca (SA) y con almidón de yuca (CA).

6.7. Efecto del caucho natural maleado en las propiedades mecánicas del caucho natural.

Las propiedades mecánicas del caucho natural maleado no se calcularon debido a que este se producía en muy pequeña escala (50 g) y para la mezcla de la formulación en el banbury se requería 750 g.

6.7.1. Esfuerzo al 100 % y 300 % de Elongación.

Las **Figura 28 y 29** muestran el esfuerzo al 100 % y al 300 % de elongación para las mezclas de NR, NR/NRM con y sin almidón de yuca. Se observa que los valores de esfuerzos de elongación de las mezclas NR/NRM disminuyen con respecto al NR. Esto ocurre debido a que, en el proceso de funcionalización, el NR sufre rupturas de cadena por la generación de radicales libres, inducidas durante el cizallamiento, disminuyendo por lo tanto su peso molecular y con ello su viscosidad.

Adicionalmente se observa que la incorporación de almidón de yuca a las mezclas no modifica significativamente los valores de los esfuerzos al 100 y 300 % de elongación. Además, no se evidencia una variación significativa con respecto a la cantidad de caucho natural maleado utilizado.

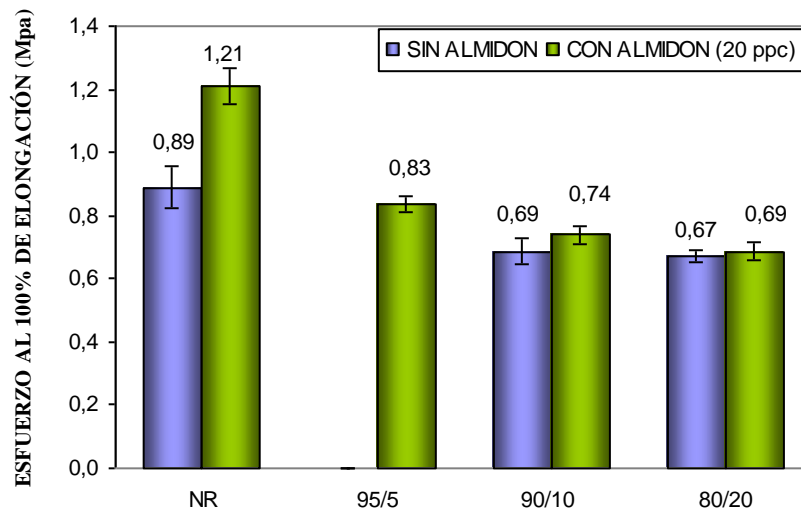


Figura 28. Esfuerzo al 100 % de elongación para el NR y mezclas de NR/NRM con y sin almidón de yuca.

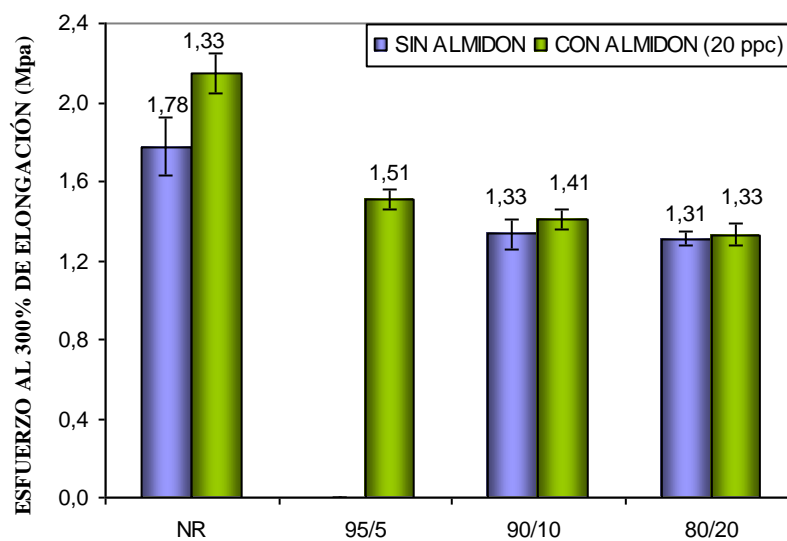


Figura 29. Esfuerzo al 300 % de elongación para el NR y mezclas de NR/NRM con y sin almidón de yuca.

6.7.2. Resistencia a la Tracción, Resistencia al Desgarre y Elongación Máxima

La **Figura 30** y **Figura 31** muestran los valores de la resistencia a la tracción y resistencia al desgarre para las mezclas de NR, NR/NRM con y sin almidón de yuca.

Se observa que la resistencia a la tracción y desgarre disminuyen con el uso de NRM y no hay diferencia significativa en la proporción de éste utilizado. Este comportamiento es producto de la disminución del peso molecular del NR funcionalizado causado por un rompimiento de las cadenas, explicado anteriormente, que hace que el esfuerzo ejercido sobre el elastómero para que se produzca la rotura o una laceración, en el caso del ensayo de desgarre, durante el proceso de deformación sea menor.

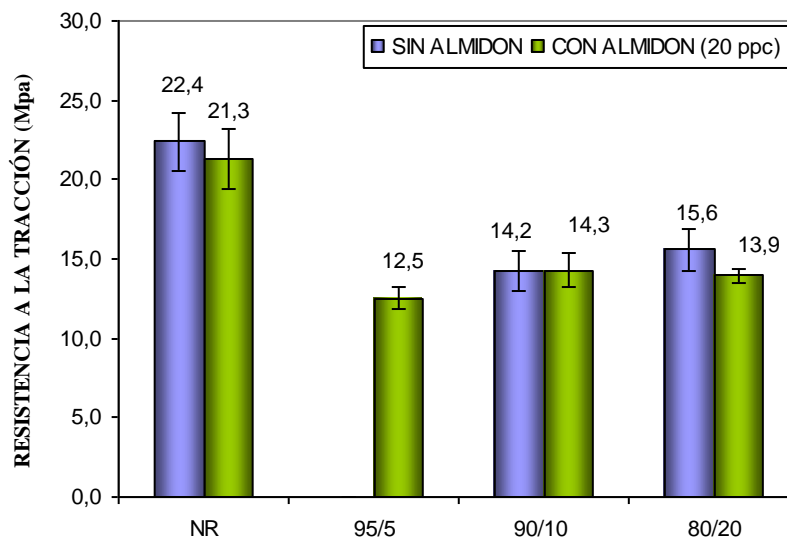


Figura 30. Resistencia a la tracción para el NR y mezclas de NR/NRM con y sin almidón de yuca.

En la **Figura 32** se observa que las mezclas 90/10 y 80/20 presentan un ligero incremento en la elongación máxima, en comparación con el NR. Esto probablemente se deba al efecto plastificante del NRM.

En cuanto al uso de almidón en las mezclas de NR/NRM se observa que no hay diferencias significativas tanto para la resistencia a la tracción como para la elongación máxima. Esto indica que la presencia de NRM no mejora la compatibilidad del NR con el almidón de yuca.

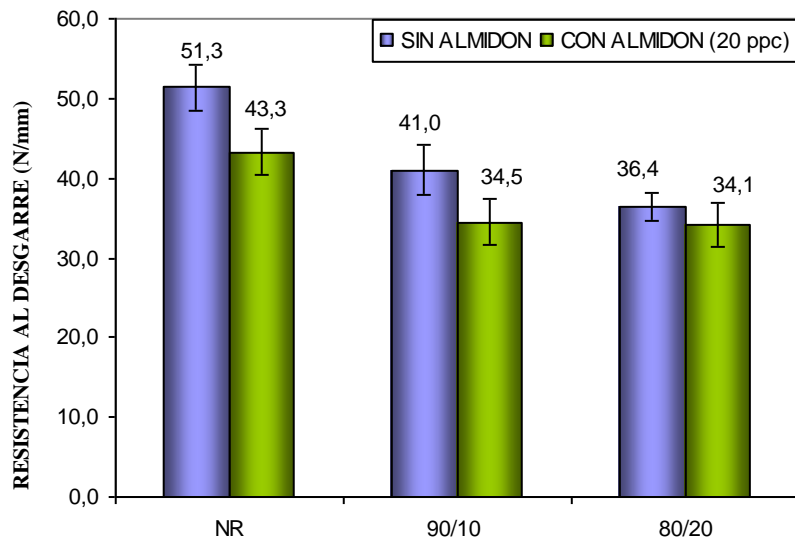


Figura 31. Resistencia al desgarre para el NR y mezclas de NR/NRM con y sin almidón de yuca.

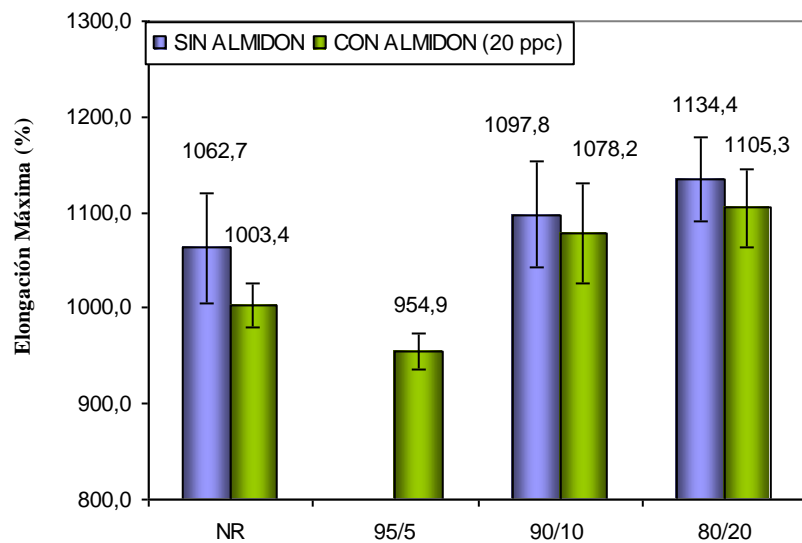


Figura 32. Elongación máxima para el NR, mezclas de NR/NRM con y sin almidón de yuca.

6.7.3. Dureza

La **Figura 33** muestra que la dureza disminuye con la adición de NRM para las mezclas sin almidón de yuca. Esto corrobora los valores de torque máximo y de los módulos expuestos anteriormente. Por lo tanto, el uso de NRM está disminuyendo la rigidez de las mezclas. También se observa que el uso de

almidón de yuca incrementa la dureza en las mezclas con NRM, lo cual se debe a que una mayor cantidad de carga dentro del caucho aumenta la viscosidad y reduce la elasticidad de las cadenas, resultando un caucho más rígido.

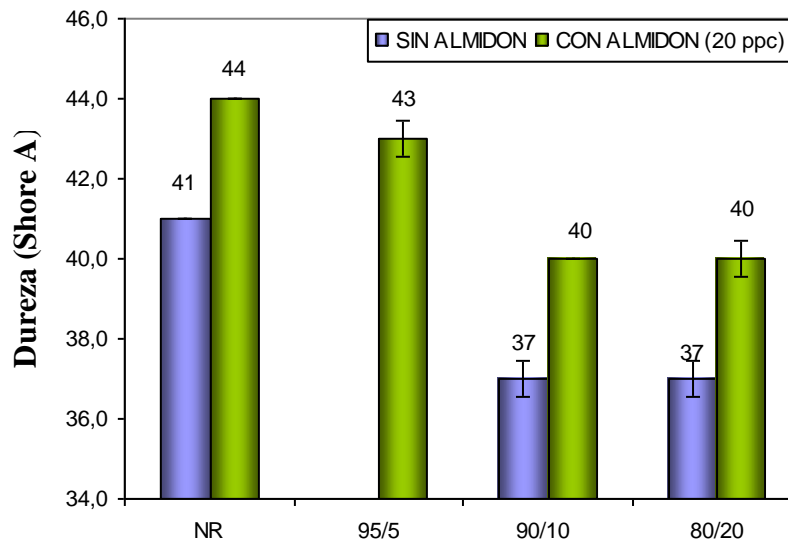


Figura 33. Dureza para el NR y mezclas de NR/NRM con y sin almidón de yuca.

6.8. Densidad de Entrecruzamiento e Interacción Elastómero-Carga (Q) para las mezclas NR/NRM.

En la **Figura 34** se observa que la densidad de entrecruzamiento disminuye con el uso de NRM y es independiente de la cantidad de NRM usado. Debido a que el NRM tiene una menor velocidad de curado se podría decir que a un tiempo determinado las mezclas de NR/NRM se entrecruzan menos que el NR. Por otro lado, se observa que la densidad de entrecruzamiento para las mezclas NR/NRM disminuye con el uso de almidón, por lo que se podría pensar que el almidón esta formando conglomerados que dificultan la posibilidad de entrecruzamiento del caucho; esto se comprobará mas adelante con los resultados de microscopía.

La **Figura 35** muestra los valores de Q para las mezclas de NR y NR/NRM con y sin almidón de yuca. Se observa que el valor de Q es superior a uno (1), es decir, tanto para el NR como para las mezclas NR/NRM no hay prácticamente diferencias entre los valores encontrados, por lo que puede

concluirse que el NRM no está mejorando la compatibilidad entre el NR y el almidón de yuca.

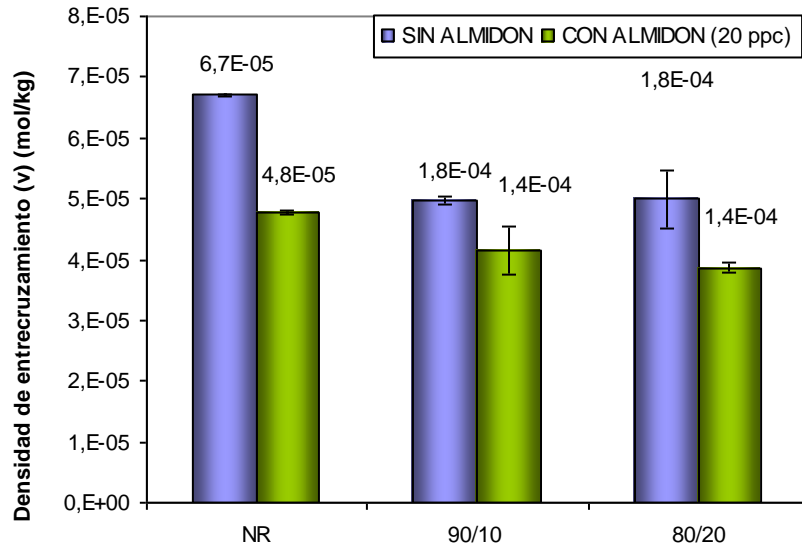


Figura 34. Densidad de entrecruzamiento para el NR y mezclas de NR/NRM con y sin almidón de yuca.

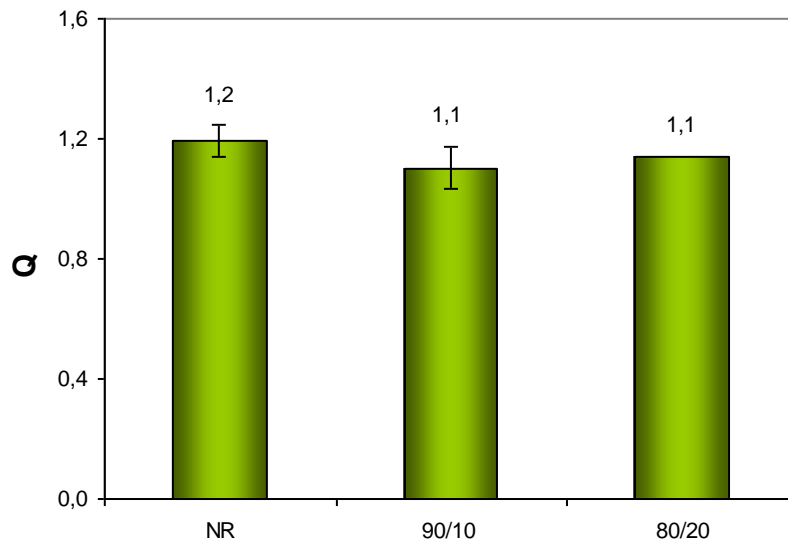


Figura 35. Interacción elastómero-carga para el NR y mezclas de NR/NRM con almidón de yuca.

6.9. Análisis de Envejecimiento para las mezclas NR/NRM

Las variaciones de las propiedades mecánicas de las mezclas envejecidas respecto a las de las mezclas no envejecidas se muestran en la **Tabla 7**.

En la **Tabla 7** se observa un incremento en los esfuerzos al 100 y 300% de elongación ($\Delta\sigma_{100}$ y $\Delta\sigma_{300}$, respectivamente) en todas las mezclas. Este aumento podría estar indicando que hubo una falta de curado ya que durante el envejecimiento se produjo un mayor grado de entrecruzamiento en la matriz polimérica, producto del calentamiento, causando un endurecimiento aún más del caucho. Resultados similares fueron obtenidos por Ismail y colaboradores¹³, en su estudio sobre la evaluación de las propiedades mecánicas y de curado en mezclas de NR con fibra corta de palma aceitera.

Tabla 7. Variaciones de las propiedades mecánicas, de las mezclas de NR/NRM con (CA) y sin almidón (SA), debido al envejecimiento acelerado.

NR/NRM	$\Delta\sigma_{100}$ (%)	$\Delta\sigma_{300}$ (%)	$\Delta\sigma_{RT}$ (%)	$\Delta\sigma_{\epsilon}$ (%)	$\Delta\sigma_{RD}$ (%)	ΔD (Shore A)
90/10 _{SA} *	+15	+21	+39	+2	+18	+3
90/10 _{CA} **	+23	+29	+17	-5	+15	+4
80/20 _{SA}	+19	+23	+30	+0,1	+32	+2
80/20 _{CA}	+32	+36	+24	-8	+20	+3

* SA: sin almidón de yuca

** CA: con almidón de yuca (20 ppc)

Donde cada subíndice representa:

100 y 300: Esfuerzo al 100 y 300 % de elongación

RT: Resistencia a la tracción

ϵ : Elongación máxima

RD: Resistencia al desgarre

D: Dureza

Para corroborar estos resultados se midió la densidad de entrecruzamiento para las muestras envejecidas, en la **Tabla 8** se reporta los cambios porcentuales obtenidos en esa propiedad ($\Delta\nu$). A través de ella se observa que en efecto la densidad de entrecruzamiento aumenta con el envejecimiento acelerado, lo cual indica que hubo un aumento en los $\Delta\sigma_{100}$ y $\Delta\sigma_{300}$ debido a un incremento en la rigidez de las mezclas producto de un mayor grado de entrecruzamiento.

Tabla 8. Variaciones de la densidad de entrecruzamiento de las mezclas NR/NRM debido al envejecimiento acelerado.

NR/NRM	$\Delta\nu$ (%)
90/10 _{SA}	+ 33
90/10 _{CA}	+ 44
80/20 _{SA}	+ 31
80/20 _{CA}	+ 35

En cuanto a la variación registrada en la resistencia a la tracción ($\Delta\sigma_{RT}$) se observa que aumenta para todas las mezclas, luego de ser envejecidas. Generalmente la resistencia a la tracción de un NR debería disminuir luego de un estudio de envejecimiento acelerado, tal como se observó en el envejecimiento del NR y NR con diferentes porcentajes de almidón tratado y sin tratar (ver **Tabla 3** y **Tabla 4**). Por lo tanto se debieron realizar otras pruebas adicionales para verificar que los valores reportados en la **Tabla 7** fueran correctos. Para ello se verificó que el tiempo de curado fuera el ideal, para esto se repitió el proceso de curado de la mezcla NR/NRM 80/20 CA, aumentando el tiempo de curado obtenido en el vulcametro (5,6 min) $\frac{1}{2}$ min y 1 min más. Inmediatamente se procedió a medir la resistencia a la tracción de las probetas sin envejecer, los resultados reportados en la **Tabla 9** nos revelan que el tc_{90} real arrojado por el vulcámetro es el correcto, ya que al aumentar medio min al tiempo de curado no hubo un cambio significativo y al aumentar un min la resistencia a la tracción (σ_{RT}) disminuye ligeramente.

Tabla 9. Valores de la resistencia a la tracción y elongación máxima para la mezcla de NR/NRM 80/20_{CA}, a diferentes tiempos de curado.

Mezcla de NR/NRM 80/20_{CA} a diferentes tiempos de curado	σ_{RT} (MPa)	Desviación estándar	ϵ_r (%)	Desviación estándar
tc₉₀ (5,6 min)	13,9	0,4	1105	40,7
tc₉₀ + 0,5 min (6,1 min)	13,6	0,5	1024	10,1
tc₉₀ + 1 min (6.6 min)	12,8	0,4	1017	9,20

En vista de que el tiempo de curado es aparentemente el adecuado se volvió a realizar una mezcla de NR/NRM (90/10 CA), con el fin de verificar si hubo o no problema con el mezclado, luego se realizó el ensayo de curado para un tc₉₀ de 5,2 min y luego se le determinó el estudio de tracción. Los resultados se muestran a continuación en la **Tabla 10**, en donde se observa que no hay una variación significativa en los valores de resistencia a la tracción (8% por debajo del valor inicial) y elongación máxima (ϵ_r) (11% por debajo del valor inicial), lo que comprueba nuevamente lo anterior indicado.

Tabla 10. Valores de la resistencia a la tracción y elongación máxima sin envejecer para la mezcla de NR/NRM 90/10_{CA} inicial y repetida.

Mezcla de NR/NRM	σ_{RT} (MPa)	Desviación estándar	ϵ_r (%)	Desviación estándar
(90/10)_{CA} (1)	14,3	0,6	1078	51,9
(90/10)_{CA} (2)	13,2	0,7	971	20,7

Con todo esto se corroboró que tanto el mezclado como el curado realizado a las mezclas era el correcto, por lo que se buscó la posible causa de este comportamiento, en fuentes bibliográficas, acerca del uso de anhídrido maléico en elastómeros y se encontró que el anhídrido maléico es una sustancia activa que puede reaccionar con los radicales del polímero. Es probable que durante el proceso de envejecimiento, las escisiones que ocurrieron entre las cadenas del NR y el NRM, produjeran radicales. Estos radicales pudieran interactuar con el

exceso de anhídrido maléico o con los ácidos carboxílicos formados por hidrólisis en el NR funcionalizado originando un radical que a su vez pueda reaccionar con la carga⁸.

Por otra parte, el envejecimiento no produjo variaciones significativas en la elongación máxima. Mientras que la resistencia al desgarre ($\Delta\sigma_{RD}$) presenta un aumento debido al envejecimiento acelerado (ver **Tabla 7**).

La resistencia al desgarre y la resistencia a la tracción aumentaron, producto del envejecimiento acelerado, lo cual indica que estos valores se encuentran antes de llegar al punto máximo con respecto al incremento en el grado de entrecruzamiento (ver **Figura 20**).

El aumento de la dureza (ΔD) avala el incremento de la rigidez de la mezcla producto de un mayor grado de entrecruzamiento, luego de ser envejecida, ya que esta propiedad es una medida directa de la rigidez de los elastómeros.

6.10. Efecto de las cargas comerciales, negro de humo y sílice, en las propiedades reométricas, mecánicas, de hinchamiento y de envejecimiento acelerado del caucho natural.

A continuación se presentan los resultados de las propiedades medidas para mezclas de NR con negro de humo y sílice. Además se prepararon mezclas de NR/negro de humo/almidón de yuca y NR/sílice/almidón de yuca. Las proporciones de negro de humo, sílice y almidón de yuca fueron, para todas las mezclas, de 20 ppc. Por otro lado se prepararon mezclas de NR/NRM/carga comercial sin almidón de yuca, la cantidad de NRM utilizada fue de 10 ppc.

6.10.1. Efecto de las cargas comerciales, negro de humo y sílice, en las propiedades reométricas.

En la **Tabla 11** se observa un incremento en ML y MH por efecto de las cargas, siendo mayor cuando se usó NH. En cuanto al t_s y t_{90} el uso de NH produce una pequeña reducción en ellos, lo cual es atribuido por la bibliografía, a una mayor interacción NR-NH. Mientras que la sílice promueve un ligero retraso en los tiempo scorch y de curado debido a la interacción de esta carga con los agentes acelerantes producto de su acidez⁴⁰.

El efecto de añadir, además de las cargas comerciales, almidón de yuca es el de incrementar los módulos (ya que se tiene un total de 40 ppc de cargas). El t_s y t_{90} no se ven afectados cuando se utiliza almidón de yuca en las mezclas NR/carga comercial.

Tabla 11. Valores de torque mínimo (ML), torque máximo (MH) tiempo scorch (t_s) y tiempo de curado (t_{90}) para las mezclas de NR, NR/cargas comerciales y NR/NRM/cargas comerciales con y sin almidón de yuca.

Mezcla	ML (dN.m)	MH (dN.m)	t_s (min)	t_{90} (min)
NR	0,7	7,3	1,5	3,2
NR/NH _{SA} *	1,0	9,3	1,1	3,0
NR/SI _{SA}	0,9	7,8	1,8	3,3
NR/NH _{CA} **	1,2	10,8	1,1	3,0
NR/SI _{CA}	0,9	8,7	1,8	3,1
NR/NRM/NH _{SA}	1,0	8,8	1,4	3,7
NR/NRM/SI _{SA}	0,9	7,4	2,1	4,4

* _{SA}: sin almidón de yuca

** _{CA}: con almidón de yuca

*** Las mezclas NR/NRM fue siempre en una proporción 90/10

**** El contenido de carga (negro de humo, sílice y almidón) fue de 20 ppc

Con respecto al uso de negro de humo o sílice en mezclas NR/NRM (90/10) se observa que hay un aumento esperado en los torques y una disminución en los tiempo de curado (ver **Tabla 12**), en comparación con la mezcla NR/NRM con almidón, siendo mayor el efecto cuando se utilizó NH.

Tabla 12. Valores de torque mínimo (ML), torque máximo (MH) tiempo scorch (t_s) y tiempo de curado (t_{90}) para las mezclas de NR/NRM y NR/NRM/cargas comerciales con y sin almidón de yuca.

Mezclas	ML (dN.m)	MH (dN.m)	t_s (min)	t_{90} (min)
NR	0,7	7,3	1,5	3,2
NR/NRM _{CA} ^{**}	0,83	7,3	1,9	4,5
NR/NRM/NH _{SA}	1,0	8,8	1,4	3,7
NR/NRM/SI _{SA}	0,9	7,4	2,1	4,4

6.10.2 Efecto del uso de las cargas comerciales en las propiedades mecánicas del caucho natural.

Las Figuras 36 y 37 muestran los esfuerzos al 100 % y al 300 % de elongación para el NR, con las cargas comerciales (negro de humo y sílice) y las mezclas de NR/NRM con las cargas comerciales, con y sin almidón de yuca.

Se observa que los esfuerzos son mayores cuando se usa negro de humo, esto puede deberse a una mejor dispersión y a la alta capacidad de reforzamiento del negro de humo.

También se evidencia que los valores de los esfuerzos al 100 y 300 % de elongación aumentan o se mantienen con el uso de almidón de yuca. El aumento de los esfuerzos de elongación se debe a que la adición de almidón incrementa la viscosidad del NR.

Igualmente se observa que el uso de NRM disminuye los esfuerzos al 100 y 300 % de elongación cuando se tiene como carga sílice, sin embargo cuando se uso negro de humo el esfuerzo al 100 % de elongación permanece constante, mientras que el esfuerzo al 300% de elongación se incrementó. Lo cual indica que el uso de NRM no afecta los esfuerzos en mezclas que contienen negro de humo.

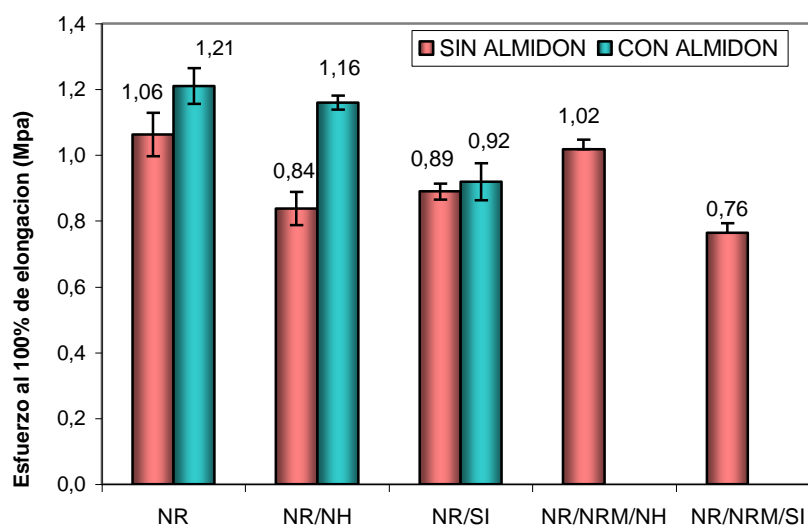


Figura 36. Esfuerzo al 100 % de elongación para el NR, NR/cargas comerciales y NR/NRM/cargas comerciales con y sin almidón de yuca. La cantidad de carga usada para todas las mezclas fue de 20 ppc.

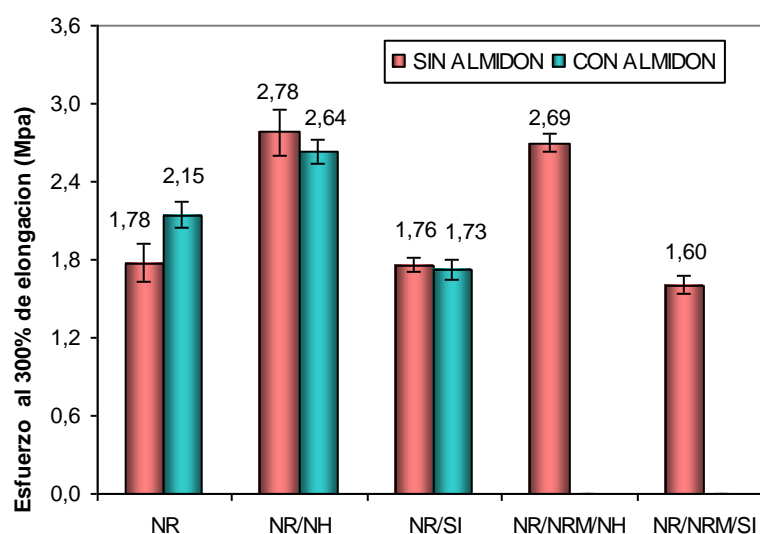


Figura 37. Esfuerzo a la ruptura al 300 % de elongación para el NR, NR/cargas comerciales y NR/NRM/cargas comerciales con y sin almidón de yuca. La cantidad de carga usada para todas las mezclas fue de 20 ppc

En cuanto a la resistencia a la tracción, en la **Figura 38** se observa que los valores, para las mezclas NR/carga comercial sin almidón, no presentaron un cambio significativo con respecto al NR. Este comportamiento resulta un tanto extraño porque una carga como el negro de humo se caracteriza por ser reforzante y modificar las propiedades ténsiles del NR, incluso mas adelante se verá que la

resistencia al desgarre aumentó y la densidad de entrecruzamiento fue mayor cuando se usó negro de humo, las razones de ello pudiera ser la heterogeneidad en el mezclado que en el momento de vulcanizar las planchas destinadas a tracción, el NH no se encontraba bien dispersado en esa área.

En cuanto al almidón de yuca se ve que su uso disminuye el valor de la resistencia a la tracción en mayor proporción cuando se mezcla en conjunto con NH ó Si; esto se debe a la tendencia del almidón de formar conglomerados que impiden la formación de cadenas entre el caucho y la carga (NR ó Si). Igualmente se observa en la **Figura 38** que el uso de NRM disminuye la resistencia a la tracción en las mezclas con negro de humo o sílice, debido al efecto plastificante del NRM.

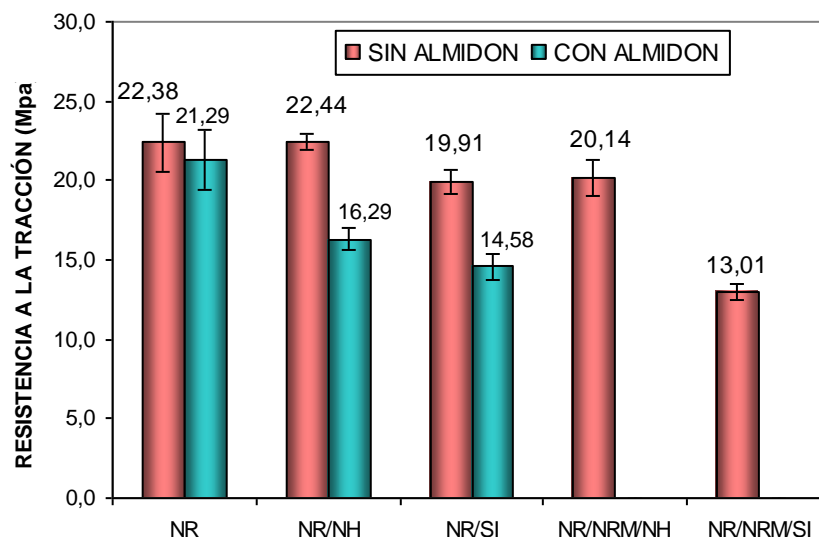


Figura 38. Resistencia a la tracción para el NR, NR/cargas comerciales y NR/NRM/cargas comerciales con y sin almidón de yuca. La cantidad de carga usada para todas las mezclas fue de 20 ppc.

En lo que respecta a la elongación máxima, en la **Figura 39** se observa que ésta es mayor para las mezclas que contienen sílice que para las que contienen negro de humo. Esto se debe a que las mezclas con sílice presentan una menor rigidez. También se observa que el uso de almidón de yuca disminuye un poco la elongación máxima, debido a que la adición de más carga hace que aumente la

rigidez de las mezclas. Por otro lado, se muestra que el uso de NRM aumenta la elongación máxima, en el caso de la mezcla sílice, y para la mezcla con negro de humo ésta disminuye un poco.

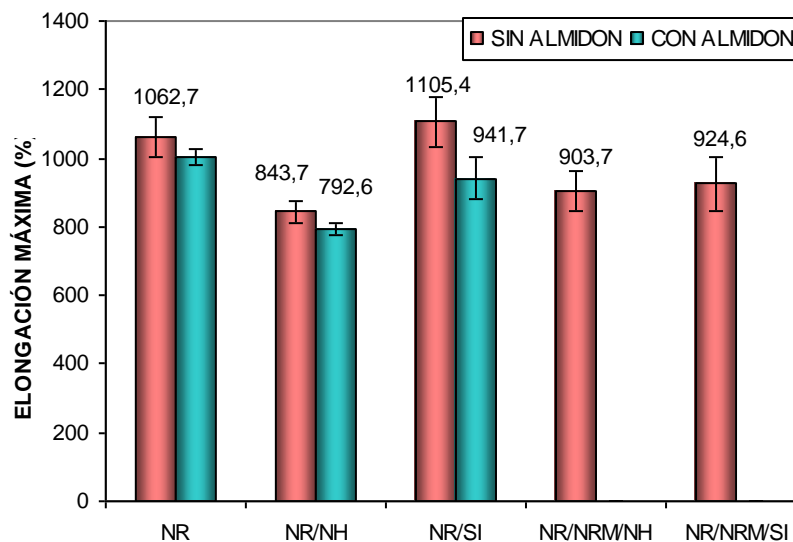


Figura 39. Elongación máxima para el NR, NR/cargas comerciales y NR/NRM/cargas comerciales con y sin almidón de yuca. La cantidad de carga usada para todas las mezclas fue de 20 ppc.

La **Figura 40** muestra que la resistencia al desgarre es mayor para las mezclas que contienen negro de humo, esto es debido a que el negro de humo es una carga reforzante, la cual produce una mayor interacción caucho-carga que aumenta la rigidez del caucho, requiriendo así una generación de energía mayor para producir una laceración en el caucho.

También se observa que la resistencia al desgarre disminuye con el uso de almidón de yuca y NRM. Este comportamiento es el mismo que se explicó en la resistencia a la tracción.

En cuanto a la dureza la **Figura 41** revela que ésta aumenta con la adición de las cargas comerciales, con respecto al NR. Además, se observa que el uso de almidón de yuca incrementa aun más los valores de dureza, este resultado es esperado debido a que el almidón forma conglomerados dentro de la matriz

elastomérica reduciendo la elasticidad de las cadenas, resultando un caucho más rígido. También puede verse que el uso de NRM en las mezclas con negro de humo o sílice, disminuye ligeramente los valores de la dureza.

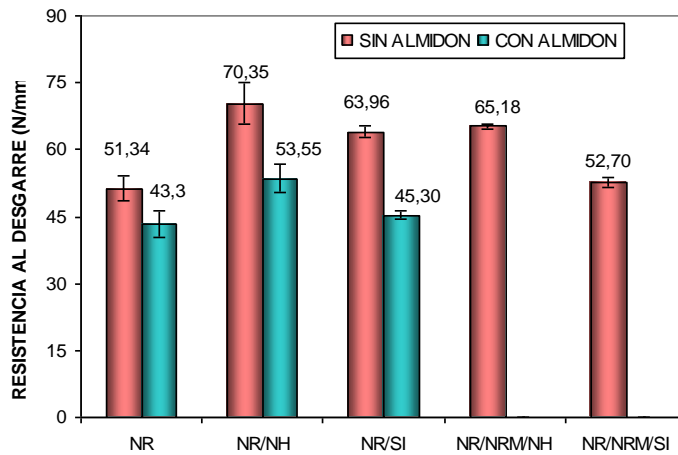


Figura 40. Resistencia al desgarre para el NR, NR/cargas comerciales y NR/NRM/cargas comerciales con y sin almidón de yuca. La cantidad de carga usada para todas las mezclas fue de 20 ppc.

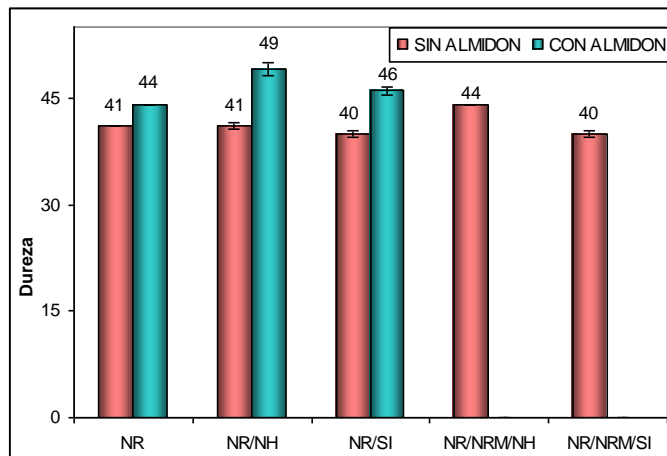


Figura 41. Dureza para el NR, NR/cargas comerciales y NR/NRM/cargas comerciales con y sin almidón de yuca. La cantidad de carga usada para todas las mezclas fue de 20 ppc.

6.10.3 Efecto del uso de las cargas comerciales en la densidad de entrecruzamiento e interacción elastómero-carga (Q)

La

Figura 42 muestra que la densidad de entrecruzamiento presenta un leve aumento (6 %) con el uso de cargas comerciales (para mezclas sin almidón de yuca), con respecto al NR, indicando que hay un refuerzo entre el elastómero y la carga. También se observa que la densidad de entrecruzamiento disminuye con el uso de almidón, ya que éste es una carga no-reforzante. El uso de NRM disminuye la densidad de entrecruzamiento, lo cual indica, una vez mas, que el NRM está disminuyendo la interacción elastómero-carga.

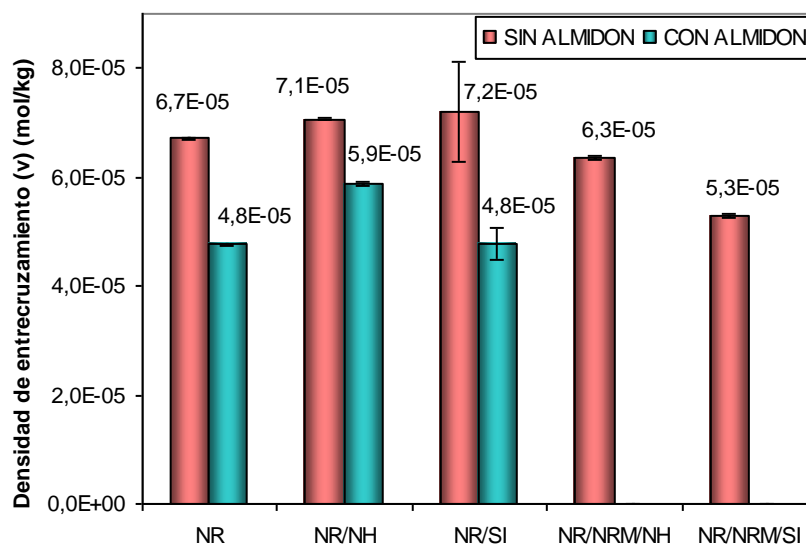


Figura 42. Densidad de entrecruzamiento para el NR y NR/cargas comerciales con y sin almidón de yuca.

Con respecto a la interacción elastómero-carga, en la **Figura 43** se observa que ésta aumenta para las mezclas de NR/cargas comerciales sin almidón de yuca. Sin embargo, el uso de almidón de yuca aumenta el valor de Q, indicando que hay una menor interacción elastómero-carga. También se evidencia que el uso de NRM no afecta la interacción del NR con el negro de humo o sílice.

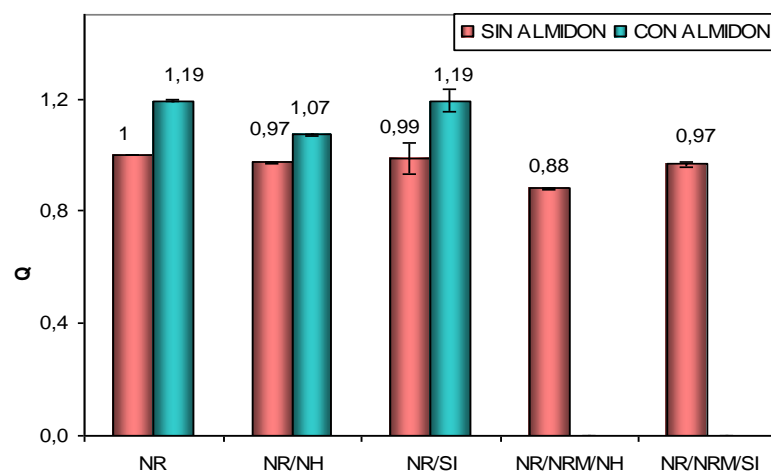


Figura 43. Interacción elastómero-carga para el NR y NR/cargas comerciales con y sin almidón de yuca.

6.10.4. Análisis de envejecimiento de las mezclas con negro de humo y sílice

Las variaciones de las propiedades mecánicas de las mezclas envejecidas se muestran en la **Tabla 13**.

Al observar las variaciones de los esfuerzos a la ruptura al 100 y 300% de elongación presentadas en la **Tabla 13**, se observa que, el envejecimiento produjo un aumento de esta propiedad para todas las mezclas.

En cuanto a la resistencia a la tracción, la elongación máxima y la resistencia al desgarre disminuyen para las mezclas que no contienen NRM. Se sabe que la resistencia a la tracción y la resistencia al desgarre varían con respecto a la densidad de entrecruzamiento en forma de una parábola, es decir, a medida que se incrementa el grado de entrecruzamiento ésta aumenta hasta alcanzar un máximo para luego disminuir (ver **Figura 20**). Por lo tanto, la disminución de estas propiedades puede deberse a que el grado de entrecruzamiento aumentó, producto del envejecimiento acelerado, hasta desplazar los valores en la zona de disminución. La elongación máxima igualmente disminuye a medida que aumenta el grado de vulcanización, debido a que se incrementa la rigidez de la mezcla.

Por otro lado, se observa que aumentan los valores de la resistencia a la tracción, resistencia al desgarre y la elongación del NRM, luego del envejecimiento. Esto puede deberse a radicales formados por las escisiones entre las cadenas del NR y el NRM, producto de la acción de la temperatura y del aire.

Estos radicales pudieran interactuar con el exceso de anhídrido maléico originando un radical que a su vez se entrecruce con la carga⁸.

Al analizar los resultados de dureza, se observa que esta propiedad presenta un incremento debido al envejecimiento, indicando un aumento en la rigidez de las mezclas.

Tabla 13. Variaciones de las propiedades mecánicas, de las mezclas de NR/cargas comerciales y mezclas de NR/NRM/cargas comerciales con y sin almidón, debido al envejecimiento acelerado.

Formulación	$\Delta\sigma_{100}$	$\Delta\sigma_{300}$	$\Delta\sigma_{RT}$	$\Delta\sigma_{\epsilon}$	$\Delta\sigma_{RD}$	ΔD
NR/NH _{SA}	+28	+43	-4	-10	-2	+10
NR/NH _{CA}	+23	+31	-2	-7	-12	+5
NR/SI _{SA}	+23	+33	-47	-20	-12	+5
NR/SI _{CA}	+32	+37	-13	-3	-3	+5
NR/NRM/NH _{SA}	+12	+17	+6	+11	+9	+5
NR/NRM/SI _{SA}	+31	+27	+18	+22	+3	+4

6.11. Análisis de las propiedades dinámicas módulo de elasticidad (torque, S'), módulo de pérdida (S'') y el factor de pérdida Tan δ .

La $\tan \delta$ (S''/S') es el parámetro dinámico más usado para medir el grado de imperfección elástica en un caucho. Es una medida de la fracción de energía absorbida que no ha sido disipada. Está directamente relacionada con la histéresis y la resiliencia. La resiliencia es la relación entre la energía que se retorna en la recuperación de una deformación y la energía necesaria para producir esa deformación y se expresa usualmente como un porcentaje. La histéresis es igual al 100 % menos la resiliencia. Es decir, mientras mayor sea el valor de $\tan \delta$ menor resiliencia tendrá el caucho.

En la **Figura 44** se ilustra la curva característica de la variación de $\tan\delta$ con respecto al tiempo. En las **Tablas 14 y 15** se presenta la variación de $\tan\delta$ a medida que se incrementa el contenido de almidón de yuca tratado y sin tratar. Todos los valores de S' y S'' corresponden al tiempo donde el caucho está totalmente vulcanizado (t_{90}) a una temperatura constante de 160 °C. En ambas se observa que los valores de $\tan \delta$ se incrementan de una manera proporcional a la cantidad de carga, lo cual está asociado a la formación de conglomerados de almidón que afecta la movilidad de las cadenas del caucho, resultando así una disminución en la resiliencia del caucho^{29,30, 41}.

Tabla 14. Propiedades dinámicas para las mezclas de NR con almidón de yuca sin tratar.

Contenido de almidón sin tratar (ppc)	S' (dN.m)	S'' (dN.m)	Tan δ (adimensional)
0	7,0	0,36	0,051
10	6,8	0,36	0,054
20	7,7	0,50	0,066
40	6,4	0,64	0,100
60	8,6	0,94	0,110

Tabla 15. Propiedades dinámicas para las mezclas de NR con almidón de yuca tratado.

Contenido de almidón tratado. (ppc)	S' (dN.m)	S'' (dN.m)	Tan δ (adimensional)
0	7,2	0,37	0,051
10	6,2	0,62	0,099
20	4,3	0,53	0,125
40	3,9	0,59	0,154
60	4,4	0,71	0,161

Por otro lado, en la **Tabla 16** se observa la variación de $\tan \delta$ con respecto a la incorporación de NRM a las mezclas de NR. De acuerdo a esto se podría decir

que el NRM aumenta la histéresis de las mezclas ya que los valores de $\tan \delta$ fueron mayores para las mezclas 90/10 y 80/20 (0,062 y 0,063 respectivamente) con respecto al NR (0,051). También se ve que el almidón de yuca incrementa aun más los valores de $\tan \delta$.

Tabla 16. Propiedades dinámicas para las mezclas de NRM, NR/NRM con y sin almidón de yuca.

NR/NRM	S' (dN.m)	S'' (dN.m)	Tan δ (adimensional)
NR	7,2	0,37	0,051
NRM	5,22	0,38	0,072
90/10 _{SA}	4,10	0,25	0,062
80/20 _{SA}	5,34	0,34	0,063
95/5 _{CA}	7,81	0,6	0,077
90/10 _{CA}	6,91	0,65	0,095
80/20 _{CA}	6,69	0,77	0,116

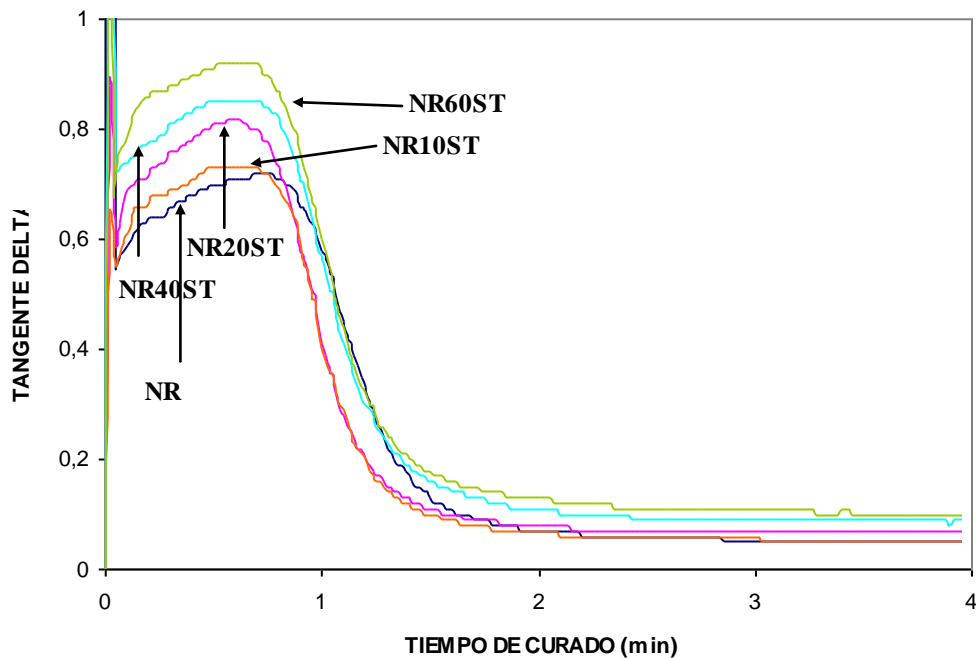


Figura 44. Tan δ vs tiempo a 160 °C

En cuanto a las cargas comerciales se observa en la **Tabla 17** que $\tan \delta$ se incrementa con el uso de las cargas (NH ó Si) obteniéndose una menor variación para los compuestos con negro de humo (0,059) con respecto al NR (0,051); esto indica que la resiliencia fue afectada en una menor extensión debido a que el negro de humo fue la carga que presentó una mayor densidad de entrecruzamiento e interacción elastómero-carga. En base a esto Caruther et al⁴² concluye en su trabajo sobre NR reforzado con negro de humo que la interacción entre las partículas de la carga es uno de los factores que más afecta los valores de $\tan \delta$. Ellos demostraron que la energía consumida por un material durante la deformación que no es almacenada, es usada para la disolución de los agregados principales de las partículas de negro de humo. Por lo tanto, mientras la interacción elastómero-carga sea mayor se obtendrá una menor variación de $\tan \delta$.

Tabla 17. Propiedades dinámicas para las mezclas de NR/NRM/cargas comerciales y NR/NRM/cargas comerciales con y sin almidón de yuca.

Mezcla	S' (dN.m)	S'' (dN.m)	Tan δ (adimensional)
NR	7,2	0,37	0,051
NR/NH _{SA}	8,51	0,51	0,059
NR/SI _{SA}	7,05	0,44	0,062
NR/NH _{CA}	7,23	0,51	0,069
NR/SI _{CA}	7,96	0,72	0,090
NR/NRM/NH _{SA}	7,85	0,53	0,068
NR/NRM/SI _{SA}	6,76	0,45	0,067

En lo que respecta a S'', en la **Figura 45** se presenta una curva característica con respecto al tiempo. La tendencia obtenida para S'' es la misma que para Tan δ (ver **Tablas 14 a la 17**). El incremento de esta variable con la adición de carga puede ser parcialmente atribuido al efecto hidrodinámico, debido a que la adición de partículas a la matriz elastomérica incrementa la viscosidad de los compuestos.

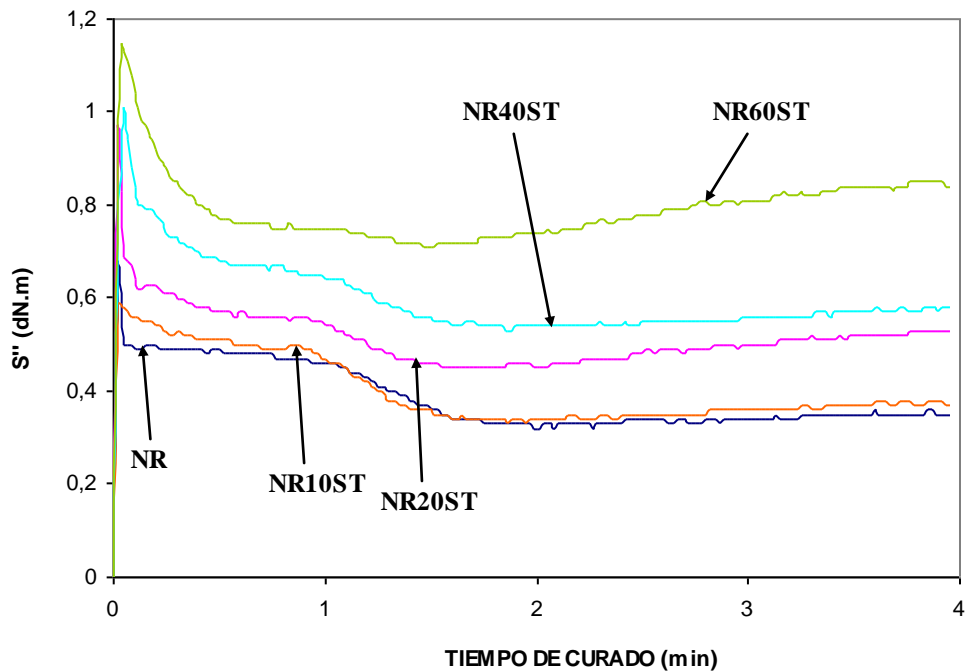


Figura 45. Módulo de pérdida vs tiempo a 160 °C

Es preciso aclarar que la medida de propiedades dinámicas debe realizarse con otro tipo de equipo tales como un reómetro dinámico que permitiría un análisis más profundo y exacto en función de la temperatura, sin embargo se presentan estos resultados porque dan un indicio del comportamiento del caucho en estado curado a la temperatura de medición del ensayo (160 °C)

6.12. Microscopía Electrónica de Barrido

Con la finalidad de evaluar morfológicamente la interfase presente en cada una de las mezclas, se realizó el ensayo de microscopía electrónica de barrido (MEB). Mediante el cual se puede apreciar las características de la superficie de fractura y se puede realizar una estadística en la dispersión del material, así como evaluar la forma y el tamaño promedio de las partículas de almidón presentes.

A partir de las micrografías se trata de avalar el comportamiento obtenido en las propiedades mecánicas de las mezclas elastoméricas, ya que el tamaño y la dispersión de las partículas de carga son determinantes.

Las **Figuras 46 y 47** corresponden a las micrografías de las mezclas de NR/almidón de yuca sin tratar y tratado, en distintas proporciones (20 y 40 ppc) y

del NR. En las mismas puede observarse claramente la presencia de dos fases además de que en ninguna proporción se encuentra una completa adherencia entre la partícula de almidón y el NR. Esto se evidencia por la presencia de cavidades, las cuales son originadas por la expulsión del almidón en el momento de la fractura para generar la superficie de estudio. La falta de adherencia era de esperarse debido a la ausencia de compatibilidad ya que el almidón es polar y el NR es no polar. Por otro lado, a medida que se incrementa la cantidad de almidón, la dispersión de las partículas se hace más difícil por lo que se genera una mayor cantidad de aglomerados, los cuales generan partículas de mayores tamaños y de formas más irregulares (ver **Figura 46 b**). Las partículas de almidón plastificado (**Figura 47 a y b**) presentan formas y tamaños diferentes con respecto al almidón natural (**Figura 46 b y c**), esto se debe a la plastificación que se realiza con el glicerol.

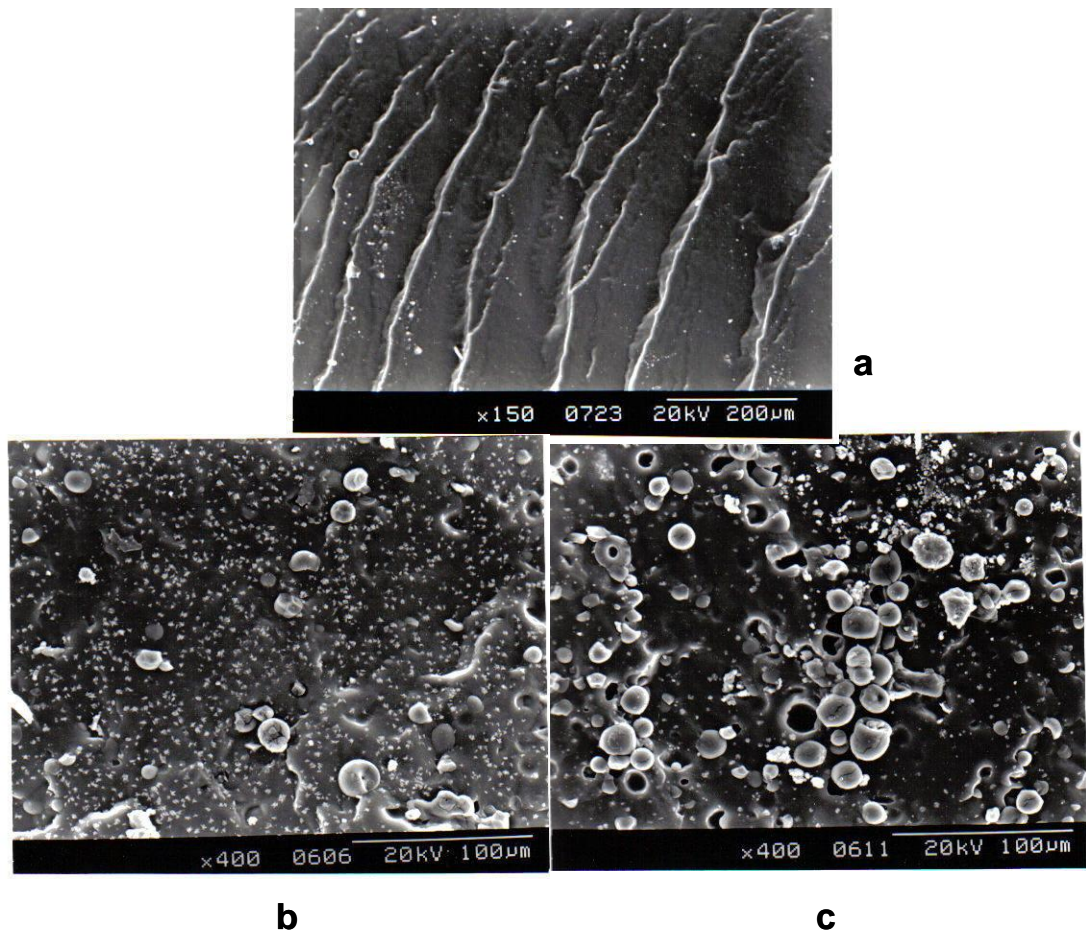


Figura 46. MEB del NR (a) y de las mezclas NR/almidón de yuca sin tratar a una proporción de 20 ppc (b) y 40 ppc (c)

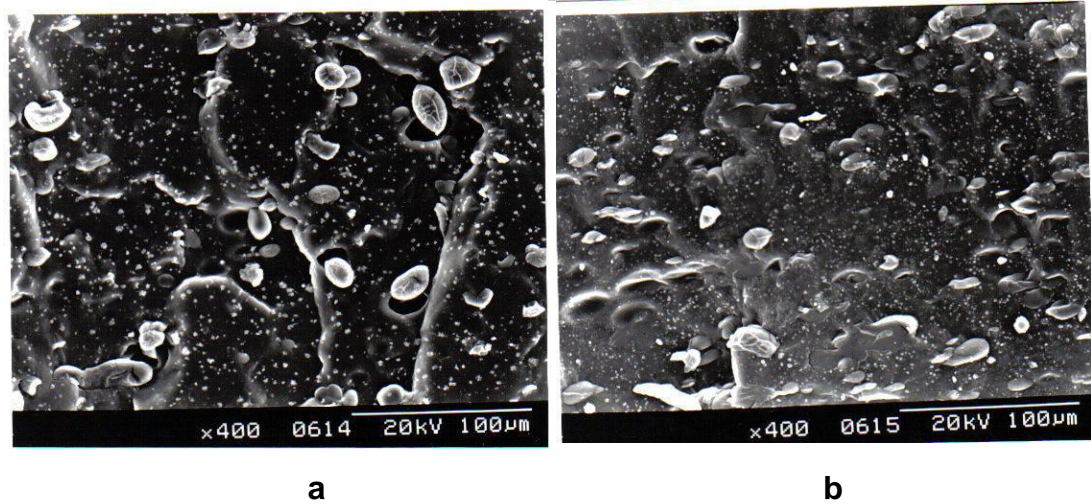


Figura 47. MEB de las mezclas NR/almidón de yuca tratado a una proporción de 20 ppc (a) y 40 ppc (b)

En las **Figuras 48 y 49** se aprecia la influencia del caucho natural maleado (NRM) en las mezclas de NR/NRM a una proporción de 90/10 y 80/20 con y sin almidón de yuca.

En primer lugar se observa que la superficie de fractura del NR cambia con el contenido de NMR (**Figura 46a y 48**) debido a que ésta es menos dúctil con la adición de NRM. Por otro lado, tanto para la proporción de 90/10 y 80/20 puede apreciarse la ausencia de adhesión entre los componentes mencionada anteriormente, encontrándose espacios vacíos en dicha interfase (zonas oscuras alrededor de las partículas de almidón), lo cual afecta marcadamente las propiedades mecánicas de la mezcla. A pesar de esto, la **Figura 49** presenta menos huecos, lo cual podría indicar una ligera interacción entre el NR y el almidón al usar mas cantidad de NRM, sin embargo las propiedades mecánicas no presentaron un incremento sino que al contrario se evidenció un descenso en los valores con respecto a las mezcla de NR con 20 ppc de almidón de yuca.

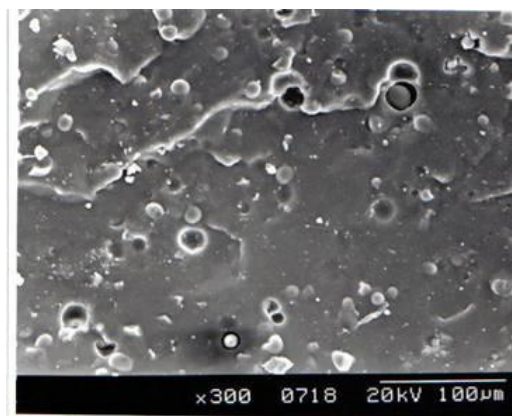


Figura 48. MEB de las mezclas NR/NRM a una proporción de 90/10, (a) sin almidón y (b) contiene 20 ppc de almidón sin tratar

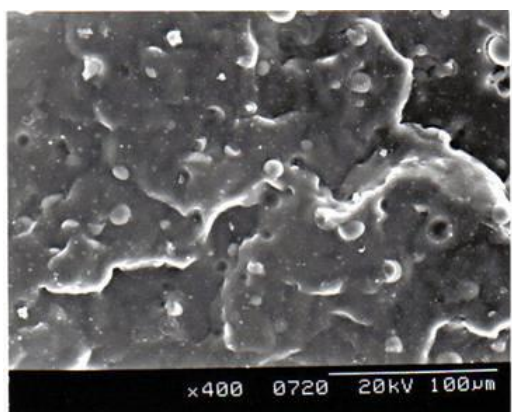


Figura 49. MEB de las mezclas NR/NRM a una proporción de 80/20, (a) sin almidón y (b) contiene 20 ppc de almidón sin tratar

6.13. Análisis Termogravimétricos

La termogravimetría es una técnica que estudia el proceso de descomposición de una sustancia en presencia de calor, lo cual origina el rompimiento de los enlaces en las moléculas presentes. En un análisis termogravimétrico, la fracción de peso residual de la muestra es registrada en función de la temperatura, generalmente estos estudios son llevados a cabo a una velocidad de calentamiento controlada.

En la **Figura 50** se muestra el termograma del NR, en donde se observa, tres zonas bien definidas, la primera delimitada desde 0 °C hasta la temperatura inicial de descomposición (342 °C), siendo este último valor de suma importancia

por cuanto indica la temperatura máxima de operación para cualquier proceso en donde esté involucrado el elastómero; la segunda zona comprendida entre la temperatura inicial de descomposición hasta la temperatura final de reacción (342-480 °C) y por último la tercera zona que abarca a partir de la temperatura final del proceso. Es importante mencionar que en la segunda zona ocurre la descomposición de la muestra (pérdida de peso) y de acuerdo a lo observado en la **Figura 50** se puede inferir que para el NR la derivada sugiere un cambio en la velocidad de descomposición, lo que podría implicar una variación en el mecanismo de descomposición de este elastómero. En esta etapa, la energía que mantiene unidos los enlaces carbono-carbono de la cadena polimérica es superada, por lo que se rompen, disminuyendo así el peso molecular del NR y al seguir incrementándose la temperatura, continua el proceso de degradación del elastómero, hasta llegar a un peso muy inferior al inicial.

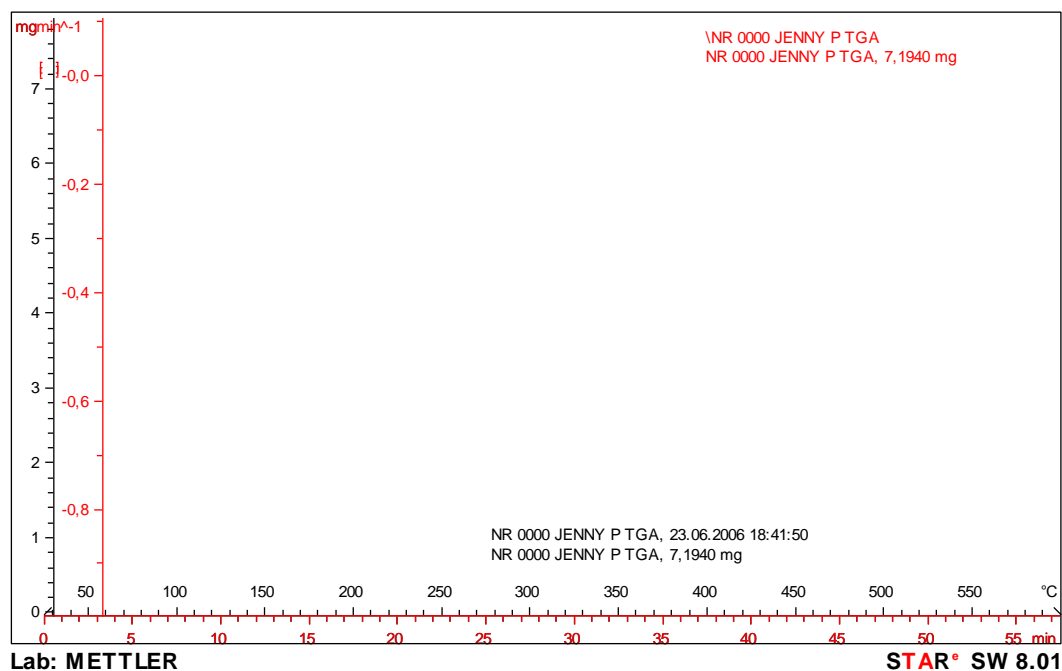


Figura 50. Termograma para el NR.

En los termogramas de NR/almidón de yuca (ver **Figura 51**) a través de la derivada se observan tres cambios que indican una descomposición de material. El primer cambio observado fue entre 0-260 °C aproximadamente, el cual se atribuye

a la salida del vapor de agua presente en la muestra, lo que indica que ninguna de las mezclas que contenían almidón estaba libre de la humedad (ver apéndice C). El segundo cambio relevante apreciado en cada una de las mezclas con almidón fue entre 260-340 °C aproximadamente y corresponde a la degradación del almidón, mediante un proceso complejo en donde se destruye la estructura de éste y se degradan las cadenas de amilosa y amilopectina⁴³. El último cambio ocurre entre 340-480 °C y corresponde a la descomposición del NR.

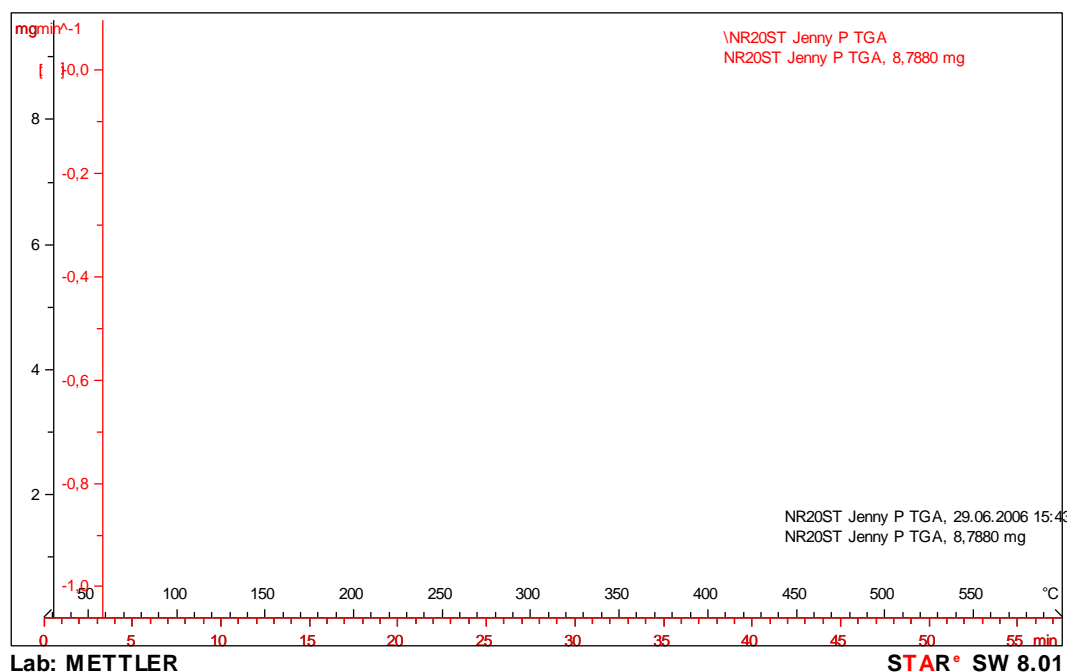


Figura 51. Termograma de NR con 20 ppc de almidón sin tratar.

En la **Tabla 18** se observa la pérdida de peso para las mezclas de NR/Almidón de yuca sin tratar y en la **Tabla 19** para la de NR/Almidón de yuca tratado. Se puede ver que la temperatura inicial de descomposición no presenta una variación significativa. Sin embargo, la energía de activación disminuye ligeramente, lo cual es una consecuencia de la poca estabilidad térmica del almidón ya que éste es más sensible a la degradación que el NR, debido a que posee enlaces carbono-oxígeno, los cuales son enlaces más lábiles ante el incremento de la temperatura en comparación con los enlaces carbono-carbono.

En cambio la pérdida de peso es mayor a medida que se incrementa la cantidad de almidón de yuca, esto corresponde a la degradación del almidón. Para el almidón tratado se nota un ligero incremento en la pérdida en peso a partir de 20 ppc de la carga en comparación con el no tratado.

Tabla 18 Masa final (m_f) y temperatura inicial de descomposición (T_i) para las mezclas de NR/Almidón de yuca sin tratar

Cantidad de almidón (ppc)	T_i (°C) ± 1	$m_f \pm 0.1$	Ea (KJ/mol) ± 5
0	342	6,5	48
10	339	11,1	42
20	341	16,6	42
40	338	22,2	44
60	339	25,7	44

Tabla 19. Masa final (m_f) y temperatura inicial de descomposición (T_i) para las mezclas de NR/Almidón de yuca tratado

Cantidad de almidón (ppc)	T_i (°C) ± 1	$m_f \pm 0.1$	Ea (KJ/mol) ± 5
0	342	6,5	48
10	340	10,8	45
20	338	20,3	42
40	340	30,7	43
60	337	31,5	42

Por otro lado, en la **Tabla 20** se observa que no hubo un cambio significativo tanto en la temperatura inicial de descomposición del NR como en la energía de activación con el uso de caucho natural maleado por lo tanto, puede inferirse que no existe un efecto considerable en el comportamiento degradativo con respecto a la incorporación del anhídrido maléico a la cadena polimérica. En cuanto al uso de almidón se observa que éste incrementa la pérdida de peso debido a su descomposición.

Tabla 20. Masa final (m_f) y temperatura inicial de descomposición (T_i) para las mezclas de NR/NRM con o sin almidón de yuca (20 ppc de almidón sin tratar)

Mezcla NR/NRM	T_i (°C) ± 1	$m_f \pm 0.1$	Ea (KJ/mol) ± 5
NR	342	6,5	48
90/10SA	344	6,4	45
80/20SA	340	7,3	45
90/10CA	336	16,1	44
80/20CA	338	16,1	44

Por último en la **Tabla 21** no se refleja una variación significativa en la T_i y en la energía de activación con el uso de las cargas comerciales negro de humo o sílice, ni cambios en el peso perdido al utilizar negro de humo, pero al utilizar sílice hay una disminución en este parámetro tanto para la mezcla binaria como para la ternaria, lo cual podría indicar que la sílice tiene una alta estabilidad térmica. Igualmente se observa un aumento en la pérdida de peso causado por la descomposición del almidón de yuca.

Tabla 21. Masa final (m_f) y temperatura inicial de descomposición (T_i) para las mezclas de NR/carga comercial y NR/NRM carga comercial con o sin almidón de yuca.

Mezcla	T_i (°C) ± 1	$m_f \pm 0.1$	Ea (KJ/mol) ± 5
NR	342	6,5	48
NR/NHSA	339	6,2	46
NR/NHCA	342	14,3	41
NR/SISA	339	4,8	45
NR/SICA	341	13,5	43
NR/NRM/NHSA	342	4,9	40
NR/NRM/SISA	339	4,1	39

Conclusiones

- El tiempo scorch y de curado de las formulaciones de NR presentaron un aumento directamente proporcional al contenido de almidón de yuca (tratado y sin tratar). El torque mínimo y máximo por su parte, aumentaron a medida que se incrementaba la cantidad de almidón sin tratar. Para el caso del almidón tratado, el torque mínimo se mantuvo igual mientras que el máximo disminuyó proporcionalmente a la cantidad de carga
- Los esfuerzos al 100 y 300 % de elongación del NR aumentaron hasta llegar a un máximo (20 ppc de almidón sin tratar) y luego disminuyeron de forma proporcional a la cantidad de carga añadida. En el caso del almidón tratado no se obtuvo un cambio significativo en el esfuerzo al 100 % de elongación mientras que el esfuerzo al 300 % de elongación disminuyó a medida que se incrementó la carga.
- Las propiedades mecánicas de resistencia a la tracción, resistencia al desgarre y la elongación máxima del NR disminuyen con la adición de la carga, tanto para las mezclas con almidón sin tratar como para las de almidón tratado, con respecto al caucho natural.
- La dureza aumenta, para el caso del almidón sin tratar, con la adición de carga y es proporcional a la cantidad de carga. Mientras que el almidón tratado ejerce un efecto plastificante en el NR que contrarresta el esperado aumento de la rigidez.
- Las formulaciones de NR/almidón de yuca presentaron una disminución en la densidad de entrecruzamiento e interacción elastómero-carga, con respecto al NR, la cual fue proporcional a la cantidad de almidón.
- Los cambios observados en las propiedades mecánicas, producto del envejecimiento acelerado de NR con una proporción de carga de hasta 20

ppc de almidón sin tratar, están dentro del orden establecido por la norma ASTM D2000 para un material clasificado como grado “2” AA .

- La inclusión de caucho natural maleado (NRM) aumenta los tiempos scorch y de curado y disminuye el torque mínimo y el torque máximo, con respecto a los valores obtenidos para NR.
- Las propiedades mecánicas, esfuerzos de elongación, resistencia a la tracción, resistencia al desgarre y dureza, disminuyen con el uso de NRM, mientras que la elongación máxima aumenta, con respecto al NR, tanto en mezclas con almidón de yuca como en las que contenían cargas comerciales.
- El NRM no mejoró la compatibilidad entre el NR y el almidón de yuca.
- En cuanto a las cargas comerciales, los compuestos cargados con negro de humo presentaron una mayor interacción elastómero-carga y mejores propiedades mecánicas.
- El factor de pérdida $\tan\delta$ aumenta al incrementar la cantidad de almidón en el NR disminuyendo así la resiliencia del NR.
- Las imágenes de microscopía electrónica de barrido demostraron que entre la partícula de almidón y el NR existe una pobre adherencia interfacial y que el uso de NRM no mejoró significativamente la adhesión entre estas fases.
- En general, las temperaturas de descomposición de las mezclas no presentan cambios significativos, por lo que puede inferirse que no existe un efecto considerable en el comportamiento degradativo con respecto a la incorporación de las cargas o anhídrido maléico a la cadena polimérica.

Recomendaciones

- ⊙ Realizar otros tipos de tratamiento al almidón de yuca para tratar de reducir la polaridad del mismo.
- ⊙ Utilizar otros agentes acoplantes con el fin de incrementar la interacción entre el NR y el almidón de yuca.
- ⊙ Evaluar mezclas de almidón de yuca con cauchos polares como lo son el cloropreno (CR) y el nitrilo butadieno (NBR).
- ⊙ Estudiar las propiedades dinámicas de las mezclas de NR/almidón de yuca utilizando los equipos adecuados como lo son el viscosímetro Mooney y un reómetro capilar.

Referencias Bibliográficas

-
- ¹ Kumar, Anil. “Fundamentals of polymer science and engineering”. Editorial McGraw Hill. New Delhi. **1978**.
- ² El Nashar, D. E.; Abd-El-Messieh, S. L.; Eid M. A. M. “Modification of Acrylonitrile-Butadiene Rubber/Natural Rubber (NBR/NR) Blends with Tetrachloro Phthalic Anhydride”. *Polymer Plastics Technology and Engineering* **2004**, 43, N° 3, 671.
- ³ Bokobza, Liliane. “The Reinforcement of Elastomeric Networks by Fillers”. *Macromolecula Materials and Engineering* **2004**, 289, 607.
- ⁴ Nakason, C.; Kaesaman, A.; Sainamsai, W.; Kiatkamjornwong, S. “Rheological Behavior of Reactive Blending of Epoxidized Natural Rubber with Cassava Starch and Epoxidized Natural Rubber with Natural Rubber and Cassava Starch”. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 91, 1752.
- ⁵ Nakason, C.; Kaesaman, A.; Homsin, S.; Kiatkamjornwong, S. “Rheological and Curing of Reactive Blending. I. Maleated Natural Rubber-Cassava Starch”. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, 81, 2803.
- ⁶ Nakason, C.; Kaesaman, A.; Wongkul, T.; Kiatkamjornwong, S. “Rheological and Curing Properties of Reactive Blending Products of Epoxidized Natural Rubber and Cassava Starch”. *Plastics, Rubber and Composites* **2003**, 30, 154.
- ⁷ Wiley Periodicals, Inc. “Recycling Rice Hull Ash: A Filler Material for Polymeric Composites”. *Advances in Polymer Technology* **2004**, 23, 147.
- ⁸ Zurina, M.; Ismail, H.; Bakar, A.; “Rice Husk Powder-Filled Polystyrene/Styrene Butadiene Rubber Blends”. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 92, 3320.

⁹ Morton, M., “Rubber technology”, Van Nonstrand Reinold Company Regional, New York, 2^{da} edición, **1981**.

¹⁰ Ramos del Valle, Luís y Sánchez, Saúl, “Vulcanización y Formulación de Hules”, Editorial Limusa, México D. F., **1999**.

¹¹ Kiatkamjornwong, S.; Surunchanajirasakul, P.; Tasakorn, P.; “Natural Rubber-Cassava Starch Foam by Compression Moulding”. *Plastics, Rubber and Composites* **2001**, 30, 318.

¹² Wang, M.; Zhang, P.; Mahmud, K.; “Carbon-silica Dual Phase Filler, a New Generation Reinforcing Agent for Rubber: Part IX. Application to Truck Tire Tread Compound”. *Rubber Chemistry and Technology* **2000**, 74, 125.

¹³ Ismail, H.; Jaffri, R.; Rozman, H.; “Oil Palm Wood Flour Filled Natural Rubber Composites: The Effects of Various Bonding Agents”. *International Journal Polymeric Materials* **2001**, 49, 311.

¹⁴ Ostertag C. “El Almidón, Producción y Mercados Mundiales” de la Conferencia Internacional “Almidón, Propiedades Físico-Químicas, Funcionales y Nutricionales. Usos” CYTED Quito-Ecuador, **1996**, 229.

¹⁵ Mano, J.F; Koniarova, D. “Materials in medicine: Thermal Properties of Thermoplastic starch/synthetic Polymers Blends with Potential Biomedical Applicability”. *J. Mat Sci.*, **2003**, 14, 127-135.

¹⁶ Lourdin, D. “Phases Transitions and States Changes in Biopolymers”. Conference del Institute National de la Recherche Agronomique (INRA)”, **2003**.

¹⁷ Wilfred Knight, J. “The Starch Industry, (The Common Wealth and International Library. Chemical Industry)”. Pergamon Press. London, **1969**.

-
- ¹⁸ Zhimin Xie, Y. Wei, Yuyan Liu, Xingwen Du, “Dynamic Mechanical Properties of Aged Filled Rubbers”. *Journal of Macromolecular Science* **2004**, B43, 805-817.
- ¹⁹ G. Hamed, J. Zhao, “Tensile Behavior After Oxidative Aging of Gum and Black-Filled Vulcanizates of SBR and NR”. *Rubber Chemistry and Technology* **1999**, 72, 721-730.
- ²⁰ Fan R., Zhang Y., Huang C., Fan Y., Sun K., “Effect of Crosslink Structures on Dynamic Mechanical Properties of Natural Rubber Vulcanizates under Different Aging Conditions”. *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, 81, 710-718.
- ²¹ Castro, D.; Miguez, J.; Nunez, R.; Visconte, L. “Influence of Mixing Procedures and Mica Addition on Properties of NBR/BR Vulcanizates.I”. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 94, 1575.
- ²² Ismail, H.; Nordin, R.; Md. Noor, A.; “The Comparison Properties of Recycle Rubber Powder, Carbon Black, and Calcium Carbonate Filled Natural Rubber Compounds”. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2002**, 41, 847
- ²³ D. Hundiwale, U. Kapadi, C. Desal, S. Bidkar, “Mechanical Properties of Natural Rubber Filled with Flyash”. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 85, 995-1001.
- ²⁴ C. Rajesh, G. Unnikrishnan, P. Purushothaman, Sabu Thomas, “Cure Characteristics and Mechanical properties of Short Nylon Fiber-Reinforced Nitrile Rubber Composites”. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 92, 1023-1030.
- ²⁵ Nakason, C.; Kaesaman, A.; Rungvichaniwat, A.; Eardrod, K.; Kiatkamjornwong, S. “Rheological and Curing of Reactive Blending. II. Natural

Rubber-g-Poly (methyl methacrylate)-Cassava Starch”. *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, 89, 1453.

²⁶ J. Saelao y P. Phinyocheep, “Influence of Styrene on Grafting Efficiency of Maleic Anhydride onto Natural Rubber”. *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, 95, 28-38.

²⁷ Nakason, C.; Kaesaman, A.; Homsin, S.; Kiatkamjornwong, S; “Rheological Properties of Maleated Natural Rubber and Natural Rubber Blends”. *Polymer Testing* **2002**, 21, 449-455.

²⁸. C. Nakason, S. Saiwaree, S. Tatum, A. Kaesaman; “Rheological, Thermal and Morphological Properties of Maleated natural Rubber and its Reactive blending with Poly(Methyl Methacrylate)”. *Polymer testing* **2006**, 25, 656-667.

²⁹ N. Sombatsompop, S. Thongsang, T. Markpin, E. Wimolmala, “Fly Ash Particles and Precipitated Silica as Fillers in rubbers. I. Untreated fillers in Natural Rubber and Styrene-Butadiene Rubber Compounds”. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 93, 2119-2130.

³⁰ Agnes Martins, Sergio de Meneses, Leila Visconte, Regina Nunes. “Mechanical and Dynamical Mechanical Properties of Chloroprene and Cellulose II Composites”. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 92, 2425-2430.

³¹ Ismail H. et. al., “The effect of rice husk ash as a filler for epoxidized natural rubber compounds”, *International Journal Polymeric Material*, **1997**, 36, 39-51.

³² Kirby, A. R., “The deformation and failure behavior of wheat starch plasticized with water and polyols”, *J. Mat. Sci.*, **1993**, 28, 5937-5942.

-
- ³³ Nabil Alkadasi, D. Hundiwale, U. Kapadi, "Effect of Coupling Agent on the Mechanical Properties of Fly Ash-Filled Polybutadiene rubber". *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 91, 1322-1328.
- ³⁴ Meng-Jiao Wang, Ping Zhang, Khaled Mahmud, "Carbon-Silica Dual Phase Filler, A New generation Reinforcing Agent For Rubber: Part IX. Application to Truck Tire Tread Compound". *Rubber Chemistry and Technology* **2000**, 74, 124-136.
- ³⁵ Brydson, J. "Materiales Plásticos", Instituto de Plásticos y Caucho, 3^{ra} edición, España, **1977**
- ³⁶ F. Severini, M. Pegoraro, L. Yuan, G. Ricca, N. Fanti, "Free Radical Grafting of Maleic Anhydride in Vapour Phase on Polypropylene Film", *Polymer* **1999**, 40, 7059-7064.
- ³⁷ O. Laguna, J. Vigo, J. Tarango, J. Oteo, E. Collar, "Reacciones de Polipropileno en Fundido con Anhídrido Maléico: Estudio y Diferenciación de Mezclas Físicas y Cadenas Funcionalizadas. Morfología", *Revista de Plásticos Modernos* **1988**, 390, 878-884.
- ³⁸ K. Ganzeveld and L. Janssen, "The Grafting of Maleic Anhydride on High Density Polyethylene in an Extruder", *Polymer Engineering and Science* **1992**, 32, 467-474.
- ³⁹ E. González de Los Santos, M. Lozano, M. González, "Modification of Polypropylene with Maleic Anhydride: Ultrasonic Irradiation Effects", *Journal of Applied Polymer Science* **1998**, 68, 45-52.
- ⁴⁰ P. Teh, Z. Mohd, A. Hashim, J. Karger-Kocsis, U. Ishiaku, "On the Potential of Organoclay with Respect to Conventional Fillers (Carbon Black, Silica) for Epoxidized Natural Rubber Compatibilized Natural Rubber Vulcanizates", *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, 94, 2438-2445.

⁴¹ M. Ichazo, M. Hernandez, C. Albano, J. Gonzalez, “Curing and Physical Properties of Natural Rubber/wood Flour Composites” 2005.

⁴² J. Caruthers, R. Cohen, A. Medalla, *Rubber Chemistry and Technology* **1976**, 49, 1076.

⁴³ L. Contat-Rodrigo, A. Ribe-Greus, C. Imrie, “Characterization by Thermal Analysis of High Density Polyethylene/Polypropylene Blends with Enhanced Biodegradability”, *Journal of Applied Polymer Science* **2002**, 86, 174-185.

Apéndice A: Tablas de datos de NR/almidón y tablas de Mezclado.

Tabla A1. Resultados de reometría para NR/almidón de yuca sin tratar.

Contenido de almidón	ML (dN.m)	MH (dN.m)	ts (min)	t ₉₀ (min)
0	0,66	7,30	1' 27"	3' 11"
10	0,68	7,08	1' 18"	2' 56"
20	0,69	7,93	1' 17"	2' 50"
40	0,79	8,04	1' 21"	2' 53"
60	0,83	8,40	1' 20"	3' 01"

Tabla A2. Resultados de reometría para NR/almidón de yuca tratado.

Contenido de almidón	ML (dN.m)	MH (dN.m)	ts (min)	t ₉₀ (min)
0	0,66	7,30	1' 27"	3' 11"
10	0,69	6,39	1' 16"	2' 42"
20	0,7	5,89	1' 15"	2' 29"
40	0,69	4,62	1' 18"	2' 49"
60	0,65	4,69	1' 18"	2' 59"

Tabla A3. Resultados mecánicos para NR/almidón de yuca sin tratar.

Contenido de almidón	MODULO 100%	MODULO 300%	RESIST. TRACC.	ELONG. MAX.
0	0,889	1,777	22,4	1062,7
10	0,762	1,481	18,6	1183,6
20	1,205	2,146	21,3	1003,4
40	1,170	1,832	14,2	967,2
60	0,968	1,446	9,7	920,2

Tabla A4. Resultados mecánicos para NR/almidón de yuca tratado.

Contenido de almidón	MODULO 100%	MODULO 300%	RESIST. TRACC.	ELONG. MAX.
0	0,889	1,777	22,4	1062,7
10	0,744	1,408	20,4	1302,3
20	0,960	1,617	16,5	1020,7
40	0,999	1,534	14,2	1002,2
60	1,061	1,433	12,2	1007,3

Tabla A5. Valores de Q y ν para NR/almidón de yuca sin tratar.

Contenido de almidón	Q	ν
0	1	2,49E-04
10	1,16	1,89E-04
20	1,19	1,79E-04
40	1,37	1,39E-04
60	1,43	1,30E-04

Tabla A6. Valores de Q y ν para NR/almidón de yuca tratado.

Contenido de almidón	Q	ν
0	1	2,49E-04
10	1,14	1,96E-04
20	1,19	1,85E-04
40	1,31	1,58E-04
60	1,45	1,33E-04

Tabla A7. Tiempo de mezclado para las mezclas de NR/Carga

Compuesto	TIEMPO	Potencia (Amp)	TEMP. (°C)
NR	0	20	50
	15''	16	60
	30''	16	80
	45''	16	80
	1'	14	80
	1' 15''	14	80
	1' 30''	12	80
	1' 45''	12	90
	2'	12	90
ANTIOXIDANTE	0	6	90
	15''	10	90
	30''	10	90
	45''	10	90
	1'	10	90
ZnO Y ÁCIDO ESTEÁRICO	0	6	80
	15''	10	80
	30''	10	80
	45''	10	80
	1'	10	80
Carga PRIMERA PARTE	0	10	80
	15''	12	80
	30''	12	80
	45''	10	80
	1'	10	80
	1' 15''	10	80
	1' 30''	10	80
	1' 45''	10	90
	2'	10	90
Carga SEGUNDA PARTE	0	14	80
	15''	12	80
	30''	12	80
	45''	12	80
	1'	10	80
	1' 15''	10	90
	1' 30''	10	90
	1' 45''	12	90
	2'	12	90
	2' 15''	10	90
	2' 30''	10	90
	2' 45''	10	90
	3'	10	90
	S Y MBTS	0	10
15''		12	70
30''		12	70
45''		12	80
1'		10	80
1' 30''		10	80

*La potencia y la temperatura eran arrojadas por el Banbury

Tabla A2. Tiempo de mezclado para las mezclas de NR/NRM/carga

Compuesto	TIEMPO	Potencia (Amp)	TEMP. (°C)
NR	0	20	50
	15''	16	60
	30''	16	80
	45''	16	80
	1'	14	80
NRM	0	20	70
	15''	16	80
	30''	16	80
	45''	16	80
	1'	14	80
ANTIOXIDANTE	0	6	90
	15''	10	90
	30''	10	90
	45''	10	90
	1'	10	90
ZnO Y ÁCIDO ESTEÁRICO	0	6	80
	15''	10	80
	30''	10	80
	45''	10	80
	1'	10	80
Carga PRIMERA PARTE	0	10	80
	15''	12	80
	30''	12	80
	45''	10	80
	1'	10	80
	1' 15''	10	80
	1' 30''	10	80
	1' 45''	10	90
	2'	10	90
Carga SEGUNDA PARTE	0	14	80
	15''	12	80
	30''	12	80
	45''	12	80
	1'	10	80
	1' 15''	10	90
	1' 30''	10	90
	1' 45''	12	90
	2'	12	90
	2' 15''	10	90
	2' 30''	10	90
	2' 45''	10	90
	3'	10	90
	S Y MBTS	0	10
15''		12	70
30''		12	70
45''		12	80
1'		10	80
1' 15''		10	80
1' 30''	10	80	

Tabla A3. Tabla de mezclado para las mezclas de NR y anhídrido maléico

Compuesto	Tiempo	Torque	Temp (°C)
NR	0	4,2	110
	15''	4,1	116
	30''	4,4	122
	45''	3,9	126
	1'	4	127
	1'15''	3,6	129
	1'30''	3,5	130
	1'45''	3,5	131
	2'	3,5	132
AM	0	1	131
	15''	1	129
	30''	1,6	129
	45''	2,5	130
	1'	2,9	132
	1'15''	2,7	133
	1'30''	2,7	133
	1'45''	2,6	134
	2'	2,6	134
	2'15''	2,7	135
	2'30''	2,8	135
	2'45''	2,7	135
	3'	2,6	135
	3'15''	2,6	135
	3'30''	2,6	135
	3'45''	2,5	135
	4'	2,7	135
	4'15''	2,6	136
	4'30''	2,6	135
	4'45''	2,5	136
	5'	2,5	136
	5'15''	2,4	126
	5'30''	2,6	126
	5'45''	2,4	126
	6'	2,5	126
	6'15''	2,5	126
	6'30''	2,5	126
	6'45''	2,4	126
	7'	2,4	126
	7'15''	2,4	135
	7'30''	2,4	135
	7'45''	2,5	135
8'	2,3	135	

- El torque y las temperaturas eran leídas en el equipo (Reomix)

Apéndice B: Espectros de Infrarrojo

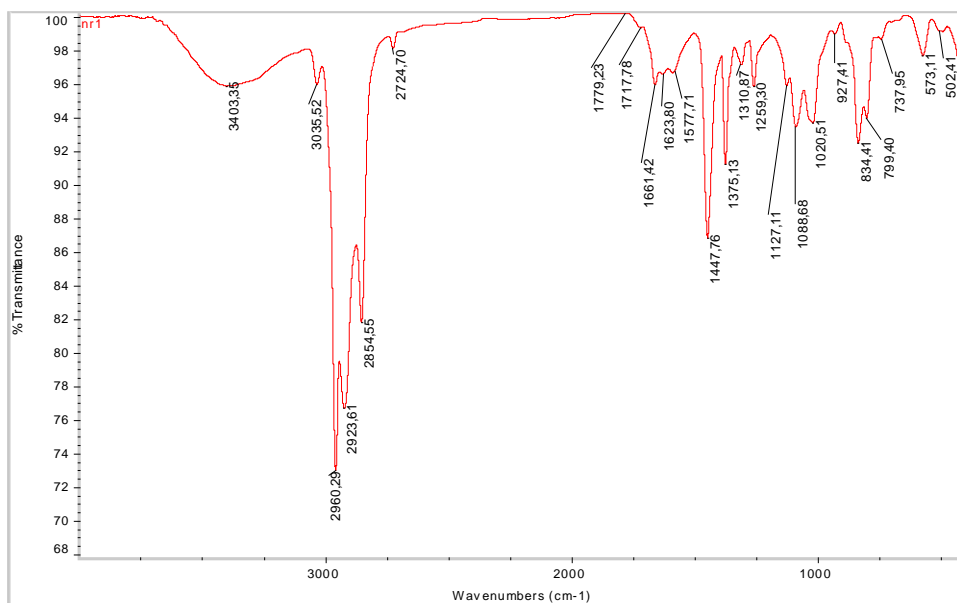


Figura B1. Espectro de FTIR del NR.

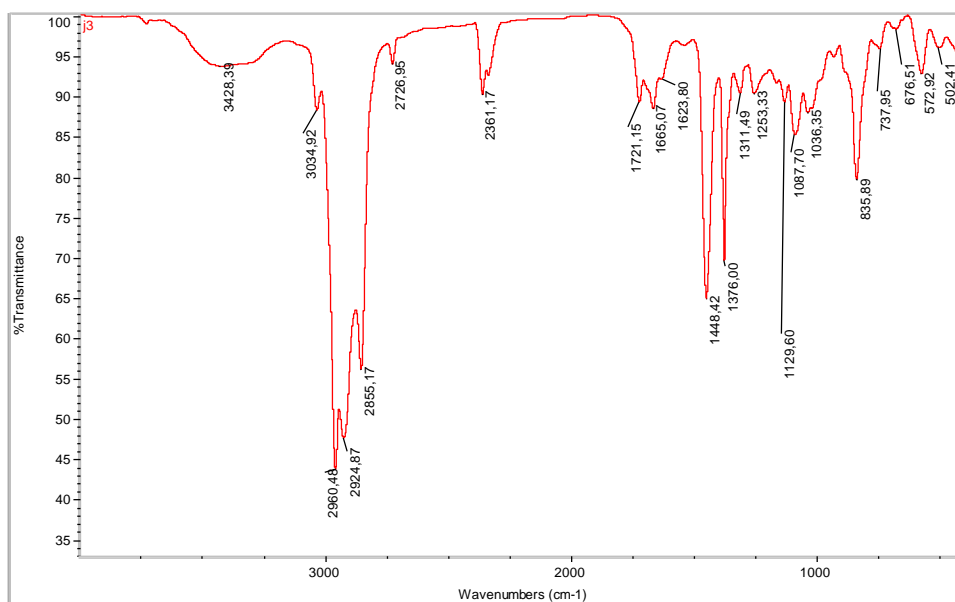


Figura B2. Espectro de FTIR del NR funcionalizado con 3 % de anhídrido maléico.

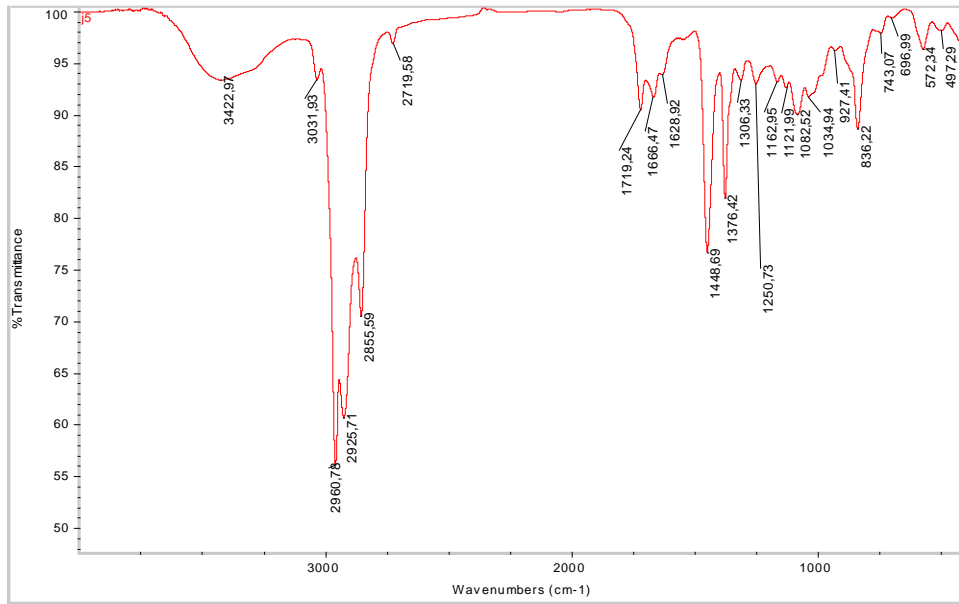


Figura B3. Espectro de FTIR del NR funcionalizado con 5 % de anhídrido maléico.

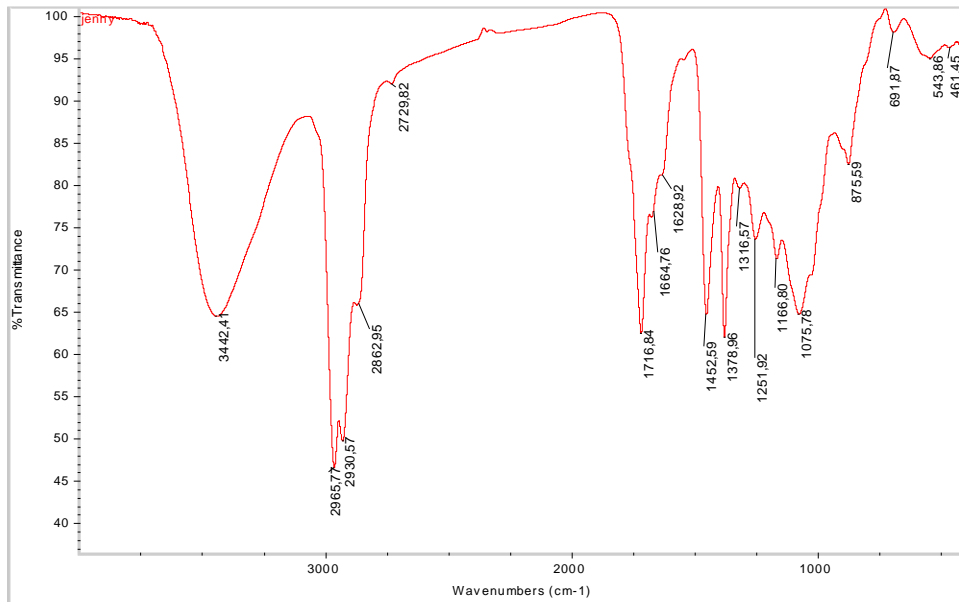


Figura B4. Espectro de FTIR del NR funcionalizado con 7 % de anhídrido maléico.

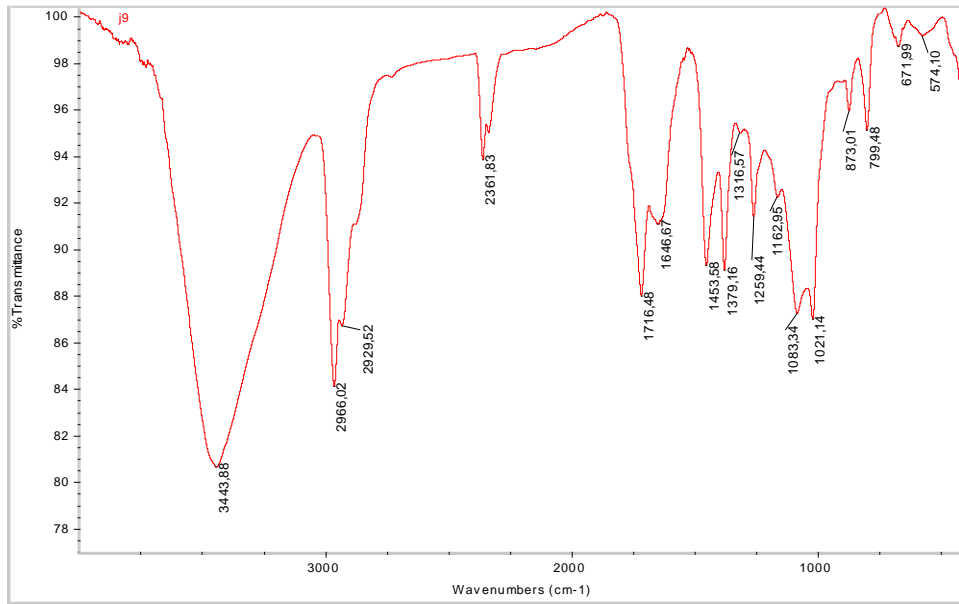


Figura B5. Espectro de FTIR del NR funcionalizado con 9 % de anhídrido maléico.

Apéndice C: Termogramas.

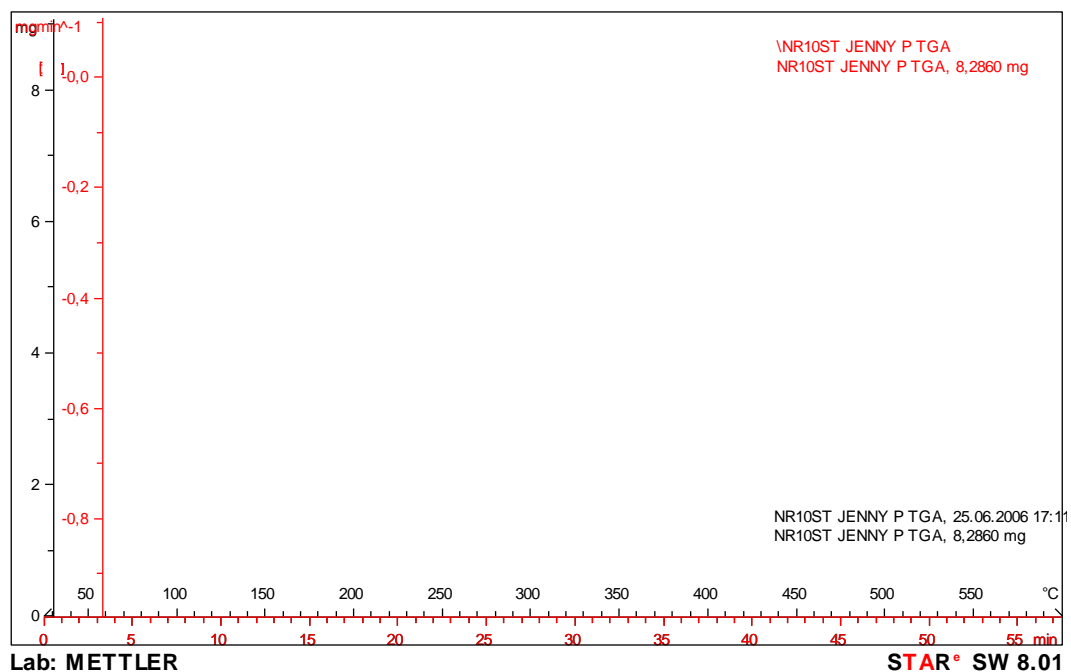


Figura C1. Termograma de NR con 10 ppc de almidón sin tratar.

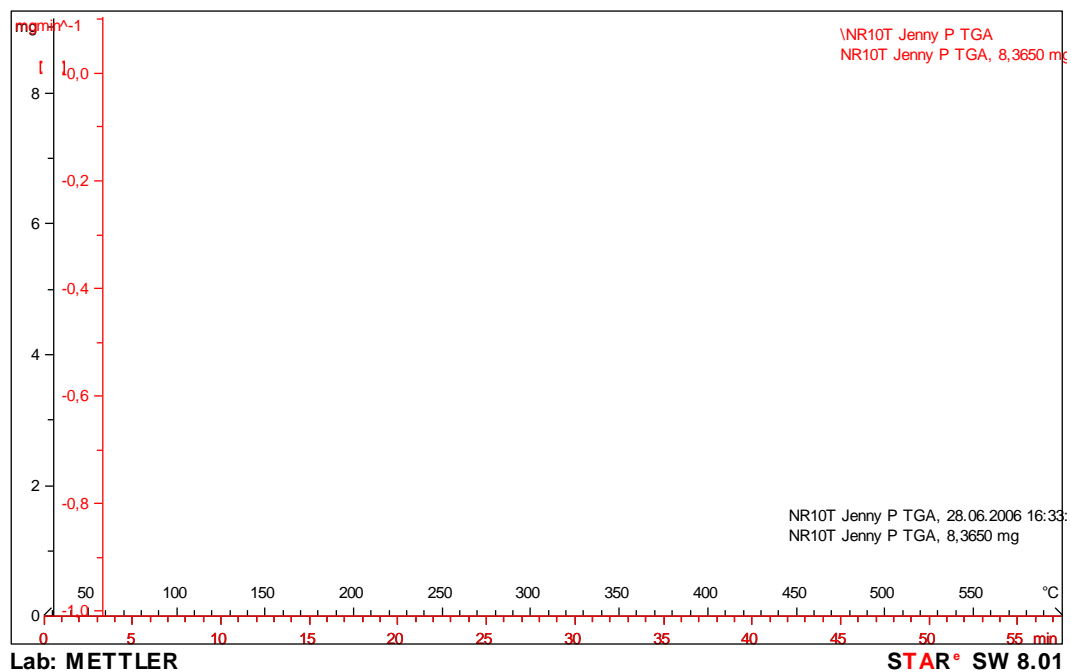


Figura C2. Termograma de NR con 10 ppc de almidón tratado.

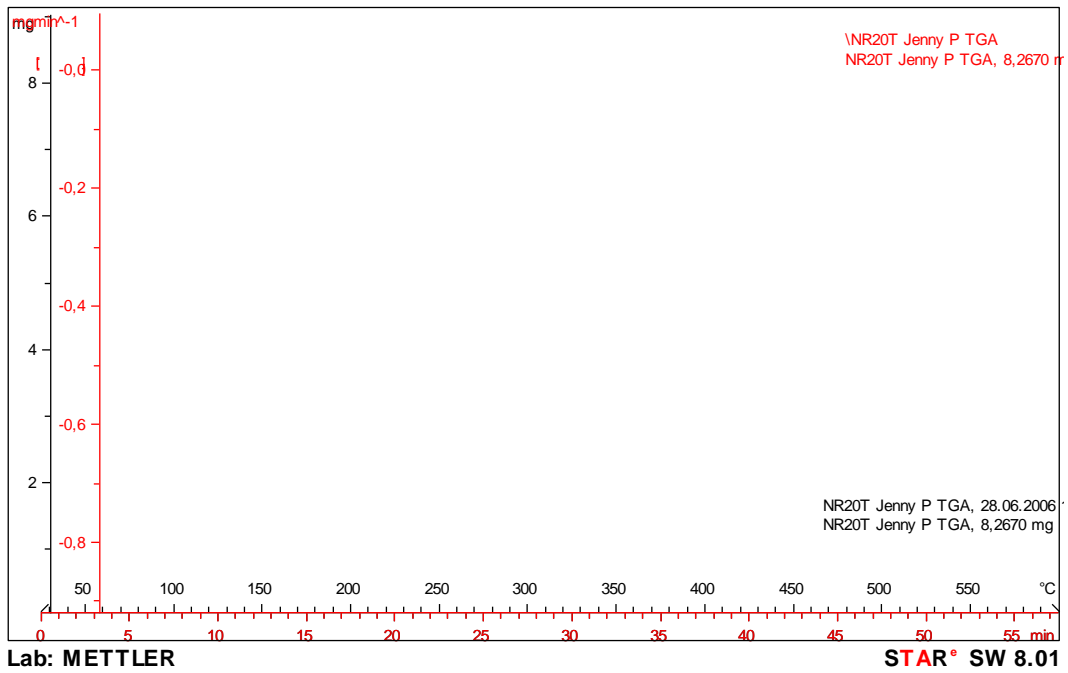


Figura C3. Termograma de NR con 20 ppc de almidón tratado.

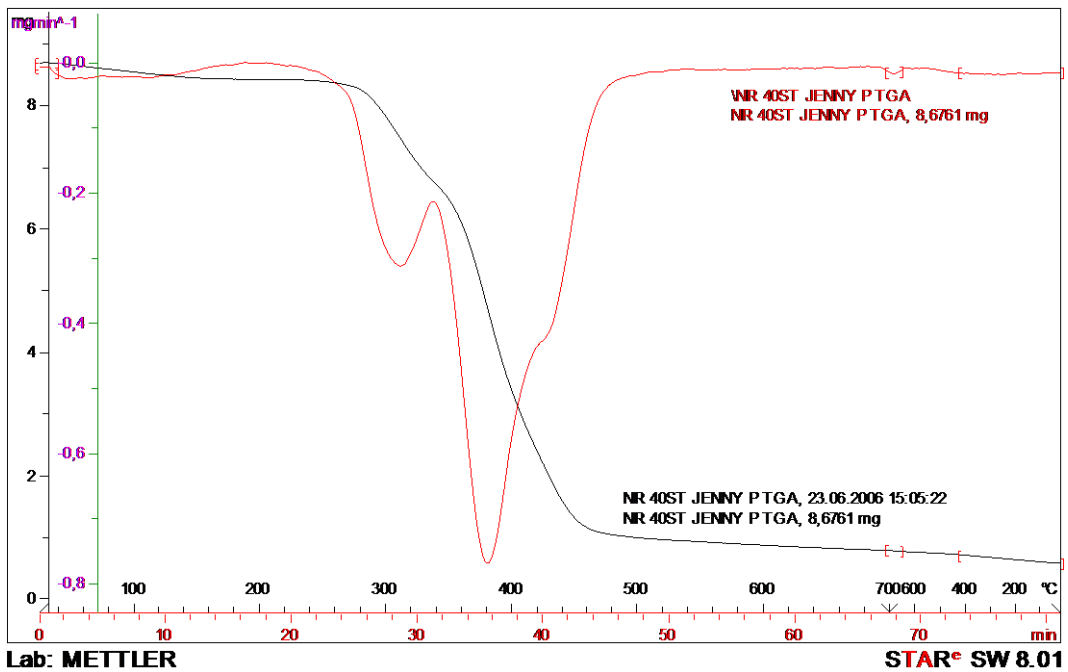


Figura C4. Termograma de NR con 40 ppc de almidón sin tratar.

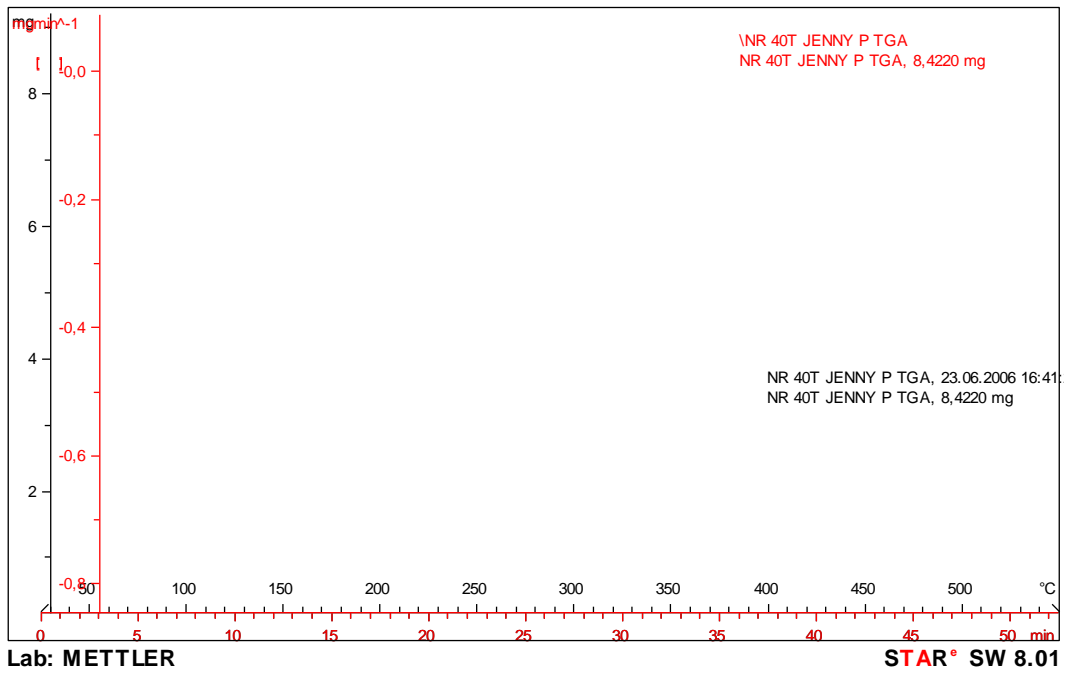


Figura C5. Termograma de NR con 40 ppc de almidón tratado.

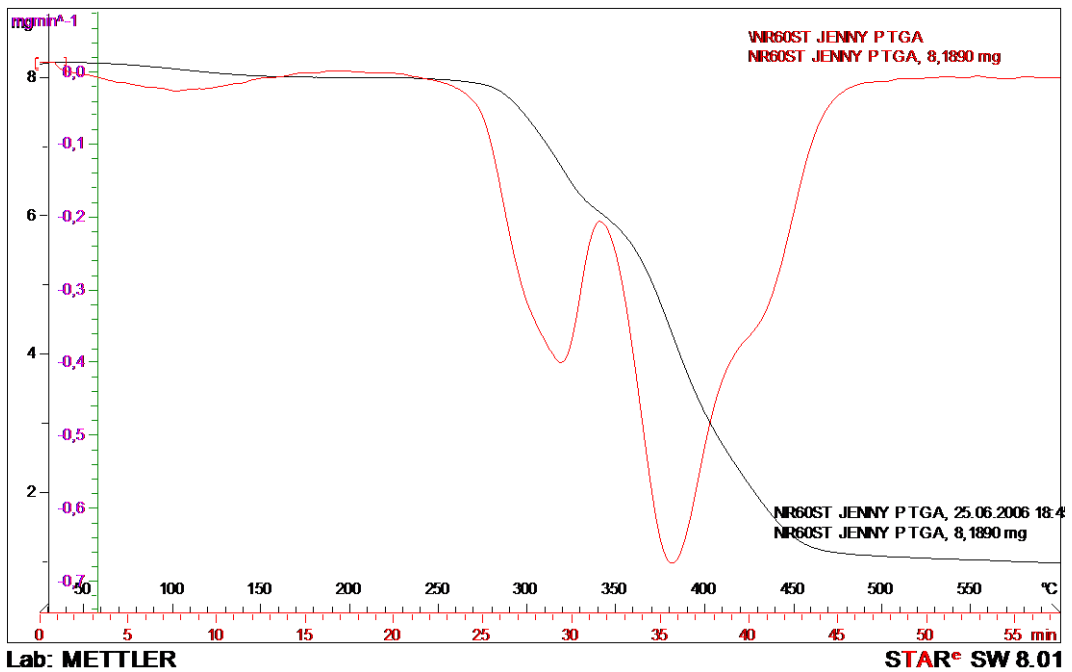


Figura C6. Termograma de NR con 60 ppc de almidón sin tratar.

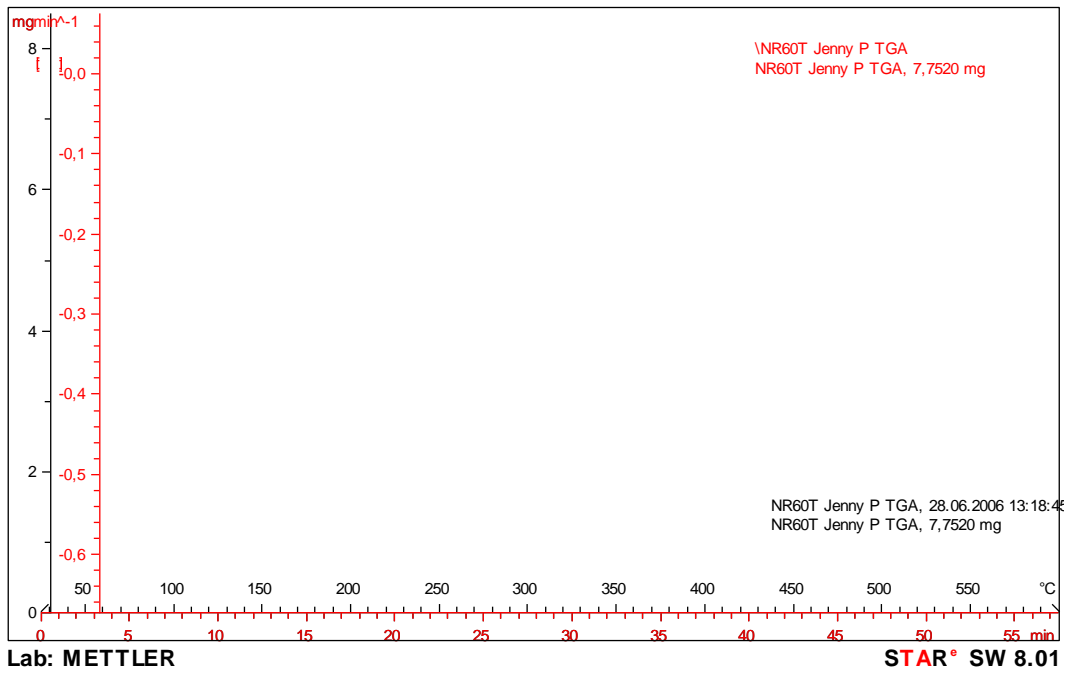


Figura C7. Termograma de NR con 60 ppc de almidón tratado.

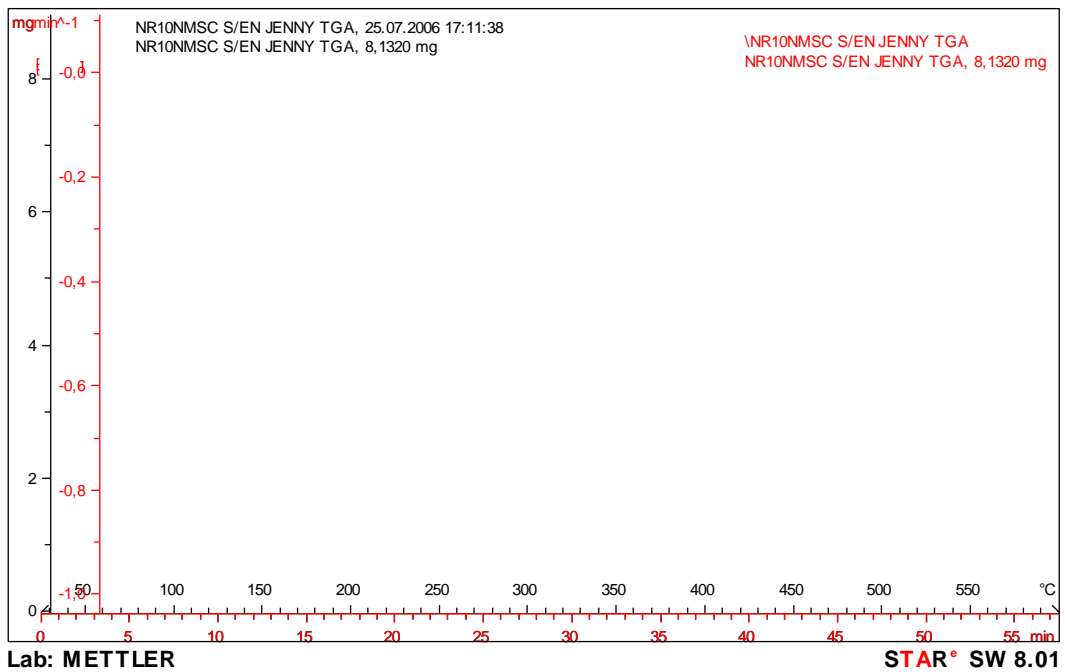


Figura C8. Termograma de NR/NRM (90/10_{SA}).

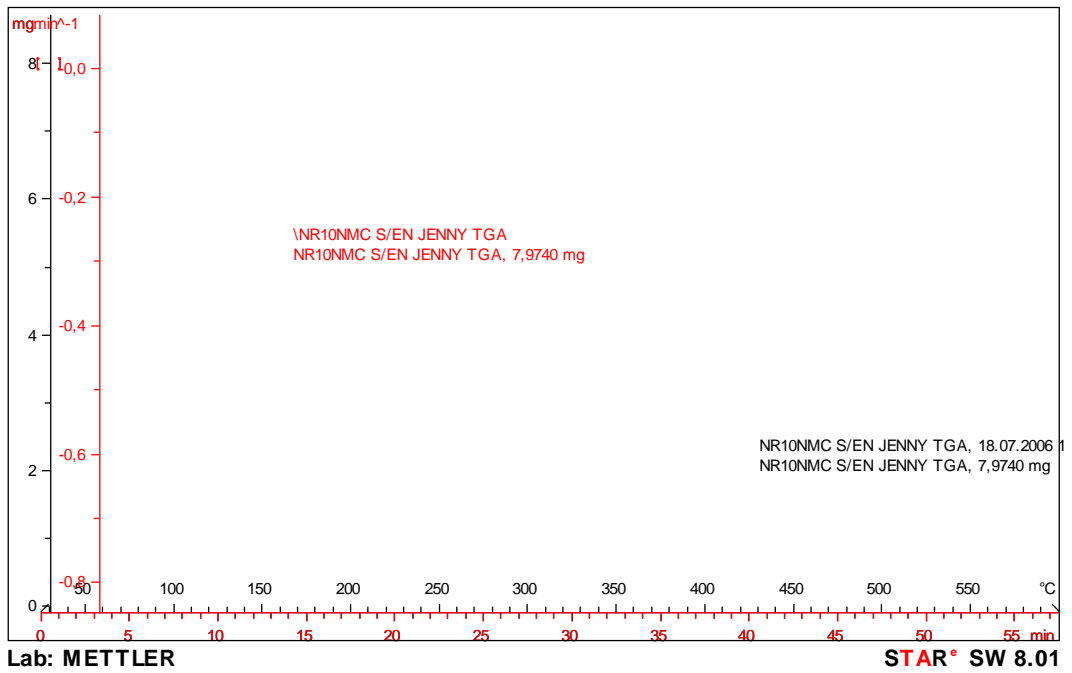


Figura C9. Termograma de NR/NRM (90/10_{CA}).

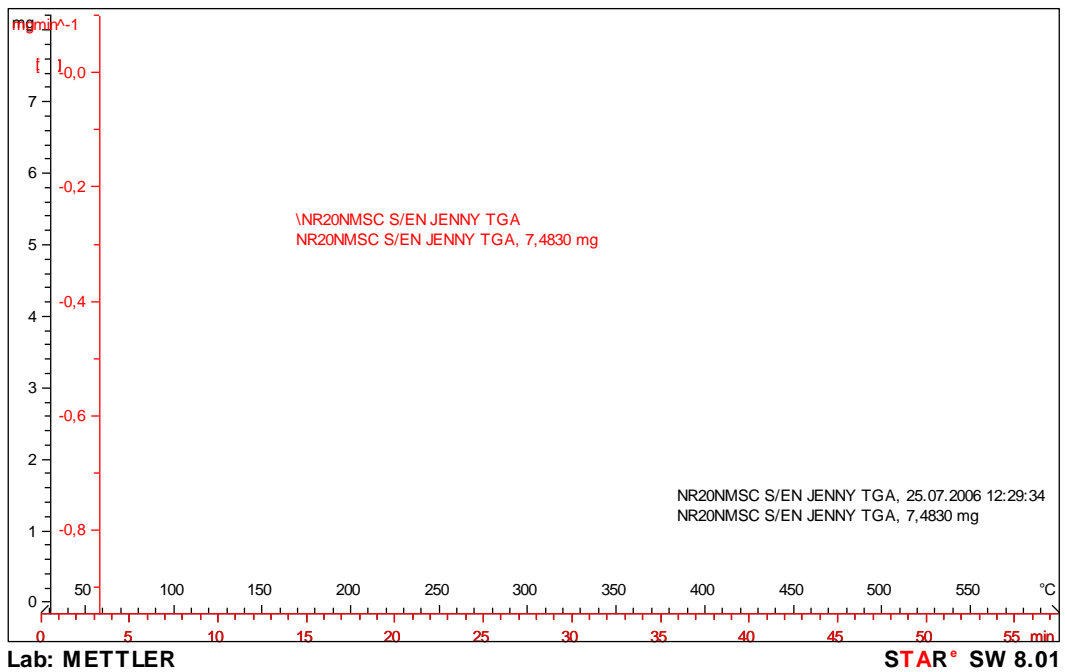


Figura C10. Termograma de NR/NRM (80/20_{SA}).

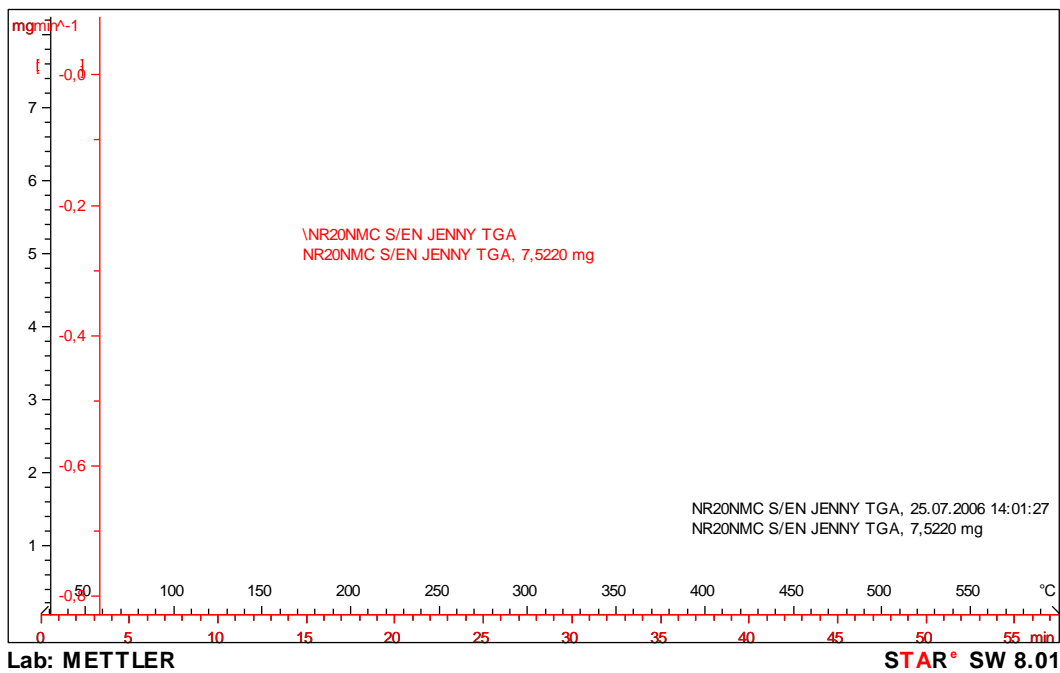


Figura C11. Termograma de NR/NRM (80/20_{CA}).

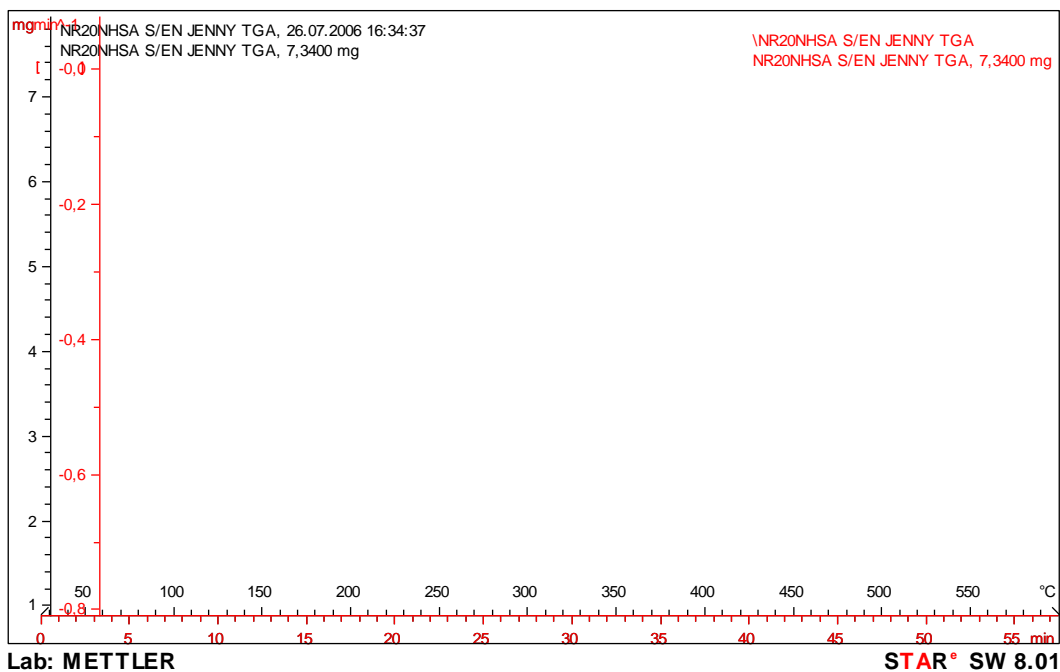


Figura C12. Termograma de NR/NH_{SA}.

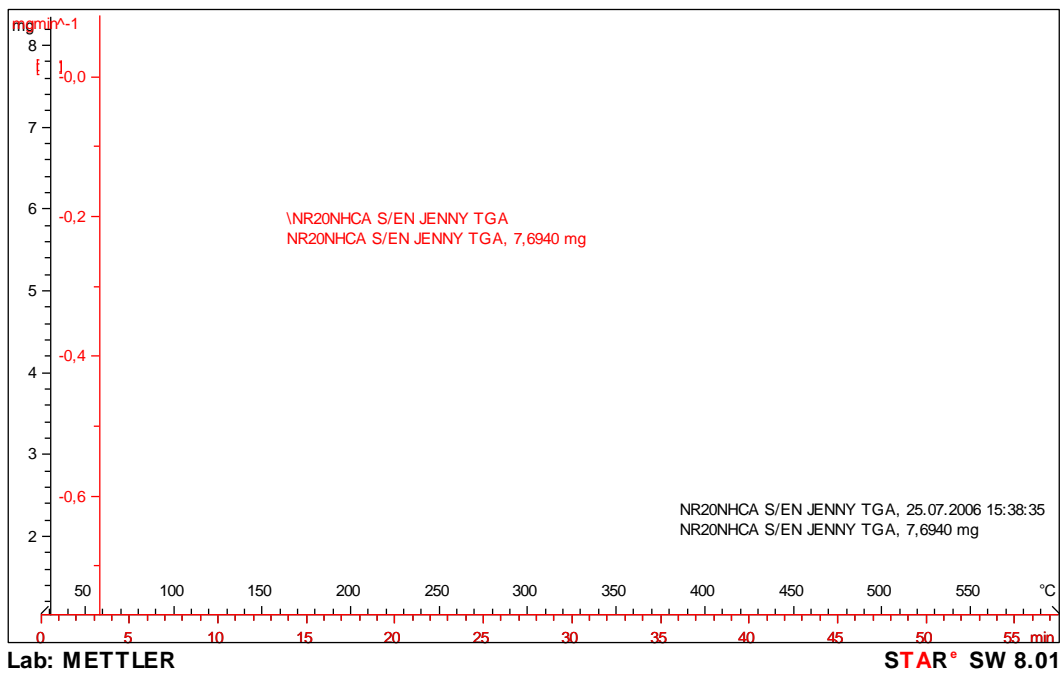


Figura C13. Termograma de NR/NH_{CA}.

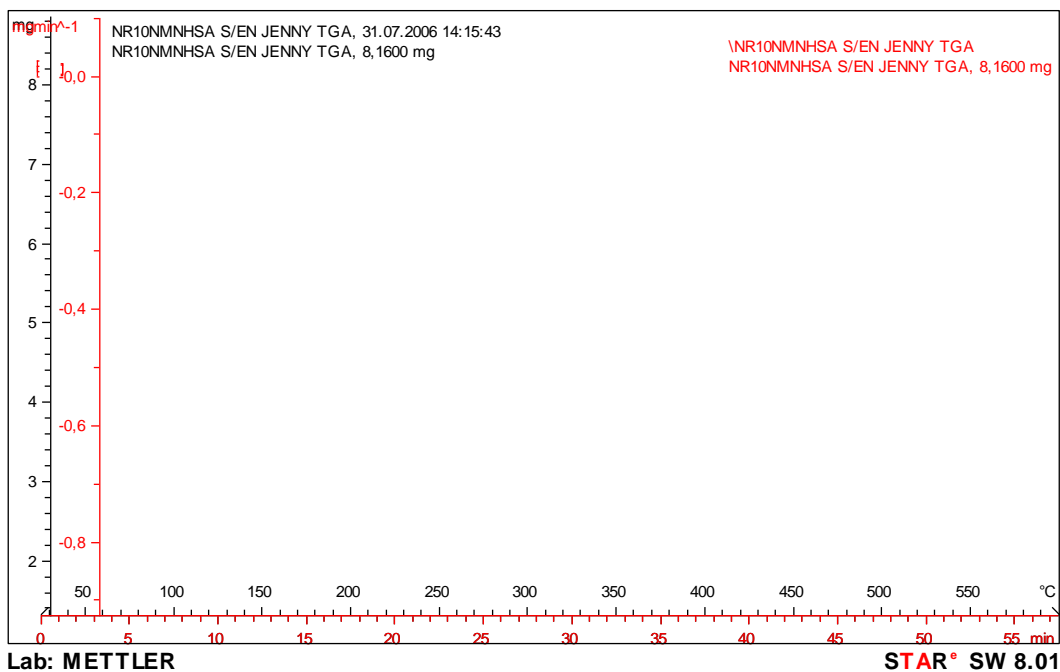


Figura C14. Termograma de NR/NRM/NH_{SA}

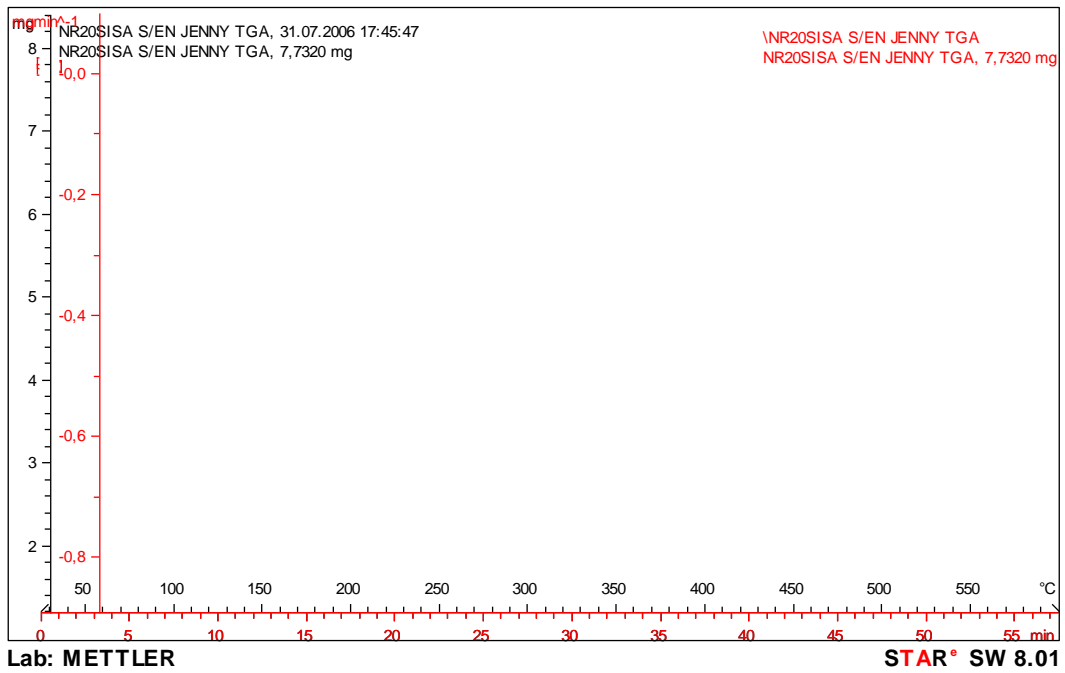


Figura C15. Termograma de NR/Si_{SA}.

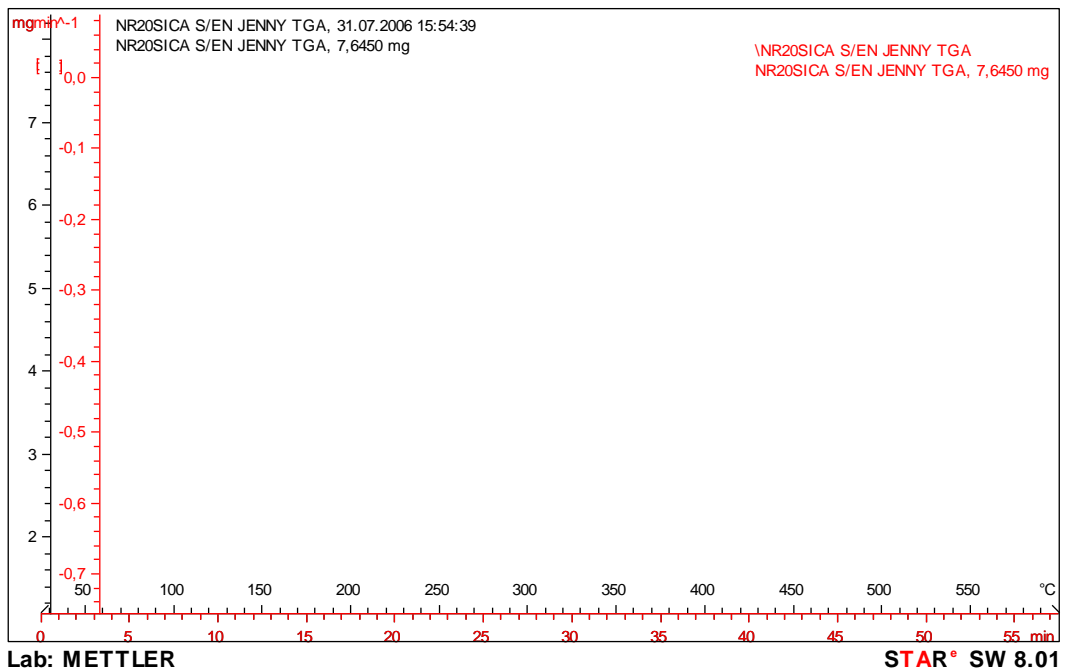


Figura C16. Termograma de NR/Si_{CA}.

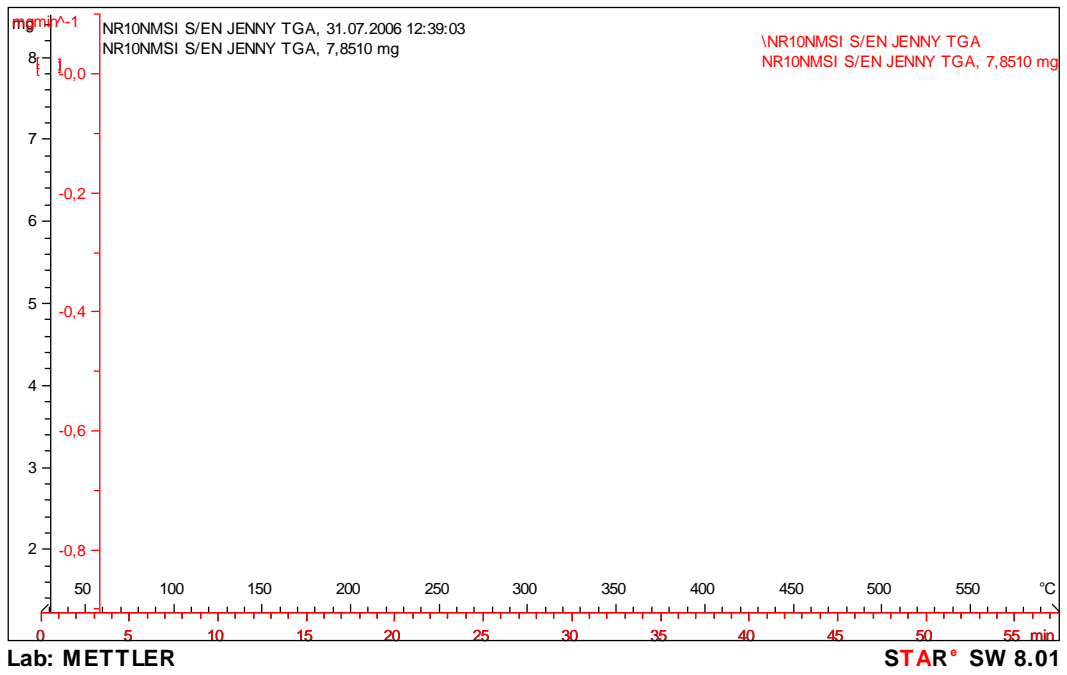


Figura C17. Termograma de NR/NRM/Si_{SA}