

Efecto del sistema de vulcanización en la cinética de reacción y en las propiedades físico-químicas de un caucho natural Colombiano

William Urrego Yepes

Ing., wurrego@eafit.edu.co, Grupo de investigación en materiales de ingeniería, Ingeniería de diseño de producto, Universidad EAFIT, Medellín, Colombia

Resumen

El estudio de la influencia de la formulación en la reacción de vulcanización, en la estructura formada y en las propiedades fisicoquímicas del caucho natural Colombiano son temas de interés científico y tecnológico, ya que actualmente en Colombia se promueve el cultivo y beneficio de este material en varias zonas aptas del territorio nacional, como reemplazo de cultivos ilícitos.

El estudio del caucho natural es un tema complejo puesto que las propiedades de cada material dependen de la ubicación geográfica del cultivo. Además, los mecanismos de la reacción de vulcanización y la representación de los modelos de algunos fenómenos y características fisicoquímicas del material siguen siendo tema de discusión actual.

En el presente trabajo se prepararon compuestos de caucho natural Colombiano de la variedad clonal FX 3864 en un mezclador interno tipo Banbury, las formulaciones fueron diseñadas de acuerdo a las composiciones establecidas para los sistemas de vulcanización convencionales (Conv.), semi eficientes (SEV) y eficientes (EV).

Se estudió el efecto del sistema de vulcanización sobre la cinética de la reacción de vulcanización a partir de los resultados obtenidos en las reometrías de vulcanización; se evaluó el grado de cura de los compuestos de caucho natural en función del tiempo (θ) y los resultados experimentales fueron ajustados al modelo de Kamal y Sourour, obteniéndose de esta manera los parámetros k y n que corresponden a la velocidad y al orden de la reacción respectivamente. Se encontraron limitaciones en el modelo para lograr un adecuado ajuste de los datos experimentales de algunas composiciones.

Se evaluó la microestructura superficial y la composición química superficial de los compuestos de caucho natural correspondientes a las formulaciones del sistema de vulcanización convencional y del sistema eficiente mediante microscopía electrónica de barrido acoplado a espectroscopía de energía dispersiva de rayos x (SEM-EDS).

La estructura entrecruzada, específicamente la densidad de entrecruzamiento fue caracterizada de dos maneras, una mediante ensayos de hinchamiento en solventes según la teoría de Flory-Rehner, y otra a partir del ajuste del modelo de reptación con los datos obtenidos experimentalmente en un ensayo de tensión. El tipo de enlace sulfídico formado fue caracterizado mediante la extracción selectiva de los enlaces poli o disulfídicos mediante tratamientos químicos.

Se midió la dureza y los módulos en tensión de los diferentes compuestos de caucho natural. El efecto del tiempo de almacenamiento sobre la cinética de la reacción química y sobre las propiedades mecánicas fue evaluado para todas las formulaciones establecidas en el diseño de experimentos. Finalmente, se elaboraron compuestos de caucho natural con refuerzo (negro de humo 550) y se caracterizó la cinética de reacción, la densidad de entrecruzamiento y las propiedades mecánicas para finalmente hacer una comparación con las mezclas no reforzadas.

Palabras clave: Caucho natural, Sistemas de vulcanización, Cinética de Vulcanización, Modelo de Kamal y Sourour, Densidad de entrecruzamiento, Hinchamiento en solventes, Modelo de reptación.

Aspectos relevantes

-Actualmente Colombia importa gran parte del caucho natural que demanda su industria local, por lo tanto el caucho natural cultivado en el país puede ser utilizado si sus características fisicoquímicas lo hacen apto.

- El modelo de Kamal y Sourour que se ajusta perfectamente al curado de polímeros termoestables ha sido empleado en varios trabajos para representar la reacción de vulcanización de cauchos. Sin embargo, para evaluar el proceso de vulcanización del caucho natural el ajuste puede ser enfocado en función de la etapa de la reacción ya que los mecanismos de reacción son diferentes al inicio, en el medio y al final de la reacción.

– Las inferiores propiedades mecánicas de los compuestos de caucho natural formulados con los sistemas de vulcanización eficientes son atribuidas a la mayor proporción de los enlaces monosulfídicos presentes en los compuestos. Sin embargo, la presencia de partículas de sulfuro de zinc (ZnS) presentes en mayor medida en los compuestos formulados con sistemas de vulcanización eficientes también pueden ser otro motivo de estas menores propiedades, debido a que estas partículas actúan como concentradoras de esfuerzo y facilitan la propagación de grietas.

Effect of curing system on the reaction kinetics and the physicochemical properties of a Colombian natural rubber

Abstract

The study of the influence of the formulation in the vulcanization reaction, the formed structure and physicochemical properties of the Colombian natural rubber are subjects of scientific and technological interest, as currently in Colombia the cultivation and processing of this material is promoted several suitable areas of the country, as a replacement of illicit crops.

The study of natural rubber is a complex issue since the material properties depend on the geographic location of the crop. In addition, the mechanisms of the vulcanization reaction and representing models of some phenomena and physicochemical characteristics of the material remain the subject of current debate.

In this work, natural rubber compounds Colombian clonal variety FX 3864 were prepared in a Banbury type internal mixer, the formulations were designed according to the compositions established for conventional vulcanization systems (Conv), semi -efficient (SEV) and efficient (EV).

The effect of cure system on the kinetics of the curing reaction based on the results obtained in the rotorless curemeters studied, the degree of cure of the natural rubber compounds function of time (θ) were evaluated and the results were adjusted to the experimental model Kamal and Sourour, thereby obtaining the parameters k and n corresponding to the speed and the order of the reaction respectively. Limitations in the model were found to achieve a proper fit of the experimental data for some compositions.

The surface microstructure and the surface chemical composition of the natural rubber compounds corresponding to the formulations of the conventional system and the efficient vulcanization system was evaluated by scanning electron microscopy coupled with energy dispersive spectroscopy X-ray (SEM- EDS).

The crosslinked structure, specifically the crosslinking density was characterized in two ways, one by tests swelling in solvents according to the theory of Flory - Rehner, and another from the Reptation model fit with the data obtained experimentally in a tensile test.

The type of sulfide bond formed was characterized by selective removal of poly or disulfide linked by chemical treatments.

The hardness and tensile modules in different natural rubber compounds was measured. The effect of storage time on the chemical reaction kinetics and the mechanical properties were evaluated for all formulations set out in the design of experiments. Finally, natural rubber compounds were prepared with reinforcement (carbon black 550) and the reaction kinetics was characterized, the crosslink density and mechanical properties to finally make a comparison with unreinforced blends.

Key words: Natural rubber, Cure systems, Cure kinetics, Kamal and Sourour model, Crosslinking density, Swelling in solvents, Reptation model.

1 Introducción

A diferencia de los cauchos sintéticos, las propiedades físicas y químicas del caucho natural dependen no solo de la formulación, de las condiciones de vulcanización y de los procesos de transformación sino que dependen también de los factores geográficos y climáticos del lugar donde estén ubicados los árboles de los cuales se extrae el látex [1]–[4].

La formulación y el proceso de mezclado en el caucho natural han sido estudiados por varios autores [1],[5]–[12], gracias a los resultados obtenidos en sus investigaciones se tiene un punto de partida para establecer formulaciones y esquemas de mezclado adecuados con el fin de obtener compuestos de caucho natural con propiedades fisicoquímicas específicas, por ejemplo con determinadas propiedades mecánicas o propiedades térmicas.

La reacción de vulcanización del caucho natural es la encargada de generar la estructura entrecruzada de las cadenas del polímero, durante dicha reacción se forman enlaces entre el carbono de las cadenas del polímero y el azufre que se adiciona durante el proceso de mezclado, estos enlaces son los encargados de crear la alta elasticidad que caracteriza a este material [1], [5]–[7].

El monitoreo de la reacción de vulcanización mediante reometrías de vulcanización, permite establecer los tiempos óptimos y las velocidades máximas de vulcanización a una determinada condición de temperatura. La temperatura es una variable que influye directamente en las propiedades físicas y químicas del compuesto de caucho natural vulcanizado[3], [6], [7], [13]–[15]. El ajuste de los datos experimentales obtenidos en la reometría de vulcanización pueden ser ajustados al modelo de Kamal y Sourour con el fin de establecer las constantes cinéticas del proceso de vulcanización [16]–[19].

La densidad de entrecruzamiento es una medida que permite establecer una aproximación a la estructura química de la red del caucho formada durante el proceso de vulcanización. Algunas técnicas empleadas para medir la densidad de entrecruzamiento del caucho natural son el hinchamiento en solventes[20]–[22], y el ajuste del modelo de reptación a los datos obtenidos en un ensayo de tensión [23]–[25].

Los puentes químicos formados entre las cadenas del caucho durante el proceso de vulcanización pueden tener uno o varios átomos de azufre, de esta manera los enlaces generados durante el entrecruzamiento pueden ser mono, di o polisulfídicos, cada uno de estos enlaces le imparte propiedades diferentes al compuesto vulcanizado. Es posible hacer una extracción selectiva de determinados tipos de enlace mediante tratamientos con reactivos químicos, de esta manera es posible caracterizar la estructura del caucho vulcanizado[18], [26], [27]

La adición de negro de humo como material de refuerzo tiene un efecto positivo en las propiedades mecánicas de los compuestos de caucho natural, adicionalmente la adición del material de refuerzo modifica la estructura química formada durante el proceso de vulcanización [28]–[31].

Actualmente pocos estudios han sido reportados sobre las propiedades físicas y químicas del caucho natural cultivado y explotado en Colombia, adicionalmente no se reporta ningún estudio local de la influencia de los sistemas de vulcanización en la cinética de la reacción de vulcanización, en la densidad de entrecruzamiento y en el tipo de enlace formado durante la reacción de vulcanización del caucho natural, factores que determinan finalmente las propiedades físico-químicas del material.

La intención del presente trabajo es estudiar la influencia del sistema de vulcanización en la reacción de vulcanización y en las propiedades físicas y químicas de un caucho natural cultivado en Colombia.

2 Marco teórico y estado del arte

2.1 El caucho natural

El caucho natural es un polímero de alto peso molecular, químicamente se forma a partir de la polimerización de moléculas de isopreno creando una macromolécula de configuración *cis*; es posible también lograr una configuración *trans* del poli isopreno, sin embargo esta configuración no tiene ningún potencial tecnológico debido a su alto grado de cristalinidad, particularidad que lo hace muy rígido [3][4]. El caucho natural está clasificado dentro del grupo de materiales poliméricos conocido como elastómeros, posee excelentes propiedades que permiten su uso en aplicaciones de alta ingeniería como por ejemplo neumáticos, resortes, aplicaciones en la industria naval y aeronáutica [2][32].

El látex extraído de la corteza del árbol conocido como *hevea brasiliensis* es la materia prima del caucho natural. El látex es una suspensión coloidal que además del poli isopreno contiene partículas de suciedad, material volátil, cenizas y lípidos

amarillos entre otros, estos últimos pueden ser separados mediante procesos de centrifugado[4].

Las propiedades fisicoquímicas de los compuestos de caucho natural están influenciadas por factores generados desde el mismo momento de la extracción del látex del árbol de Hevea, factores como por ejemplo la edad del árbol, las condiciones climáticas y del suelo, las cuales imparten propiedades diferentes a cada tipo de caucho natural dependiendo de la localización geográfica del árbol. Antes de evaluar una determinada formulación de caucho se debe conocer como mínimo algunas características de la materia prima, como por ejemplo la variedad clonal, el tipo de configuración química, el porcentaje de sólidos y el porcentaje de cenizas; para este propósito se pueden emplear técnicas espectroscópicas y calorimétricas que permiten clasificar los cauchos naturales dependiendo de su configuración y conocer su estabilidad térmica, característica importante en los procesos de transformación [33]–[37].

Los compuestos de caucho natural pueden elaborarse a partir de dos materias primas diferentes, una materia prima es el látex líquido, que es centrifugado para eliminar las impurezas y luego mezclado en suspensión con los diferentes aditivos; el otro tipo de materia prima es caucho natural seco, en este caso, el látex es tratado con ácido acético, formando coágulos del material. El caucho natural sólido es procesado por medio de un molino de rodillos con el fin de drenar y terminar de secar el material para finalmente formar láminas [4].

La calidad de los compuestos de caucho natural está influenciada además por factores como: el diseño de la formulación del compuesto, el esquema de mezclado y el proceso de vulcanización.

2.2 Formulación y mezclado

La composición de un compuesto de caucho se basa en una formulación o receta específica; la convención aceptada en la industria del caucho es que el material elastomérico es tomado como 100 partes de caucho o phr (parts per hundred of rubber), esto significa que el total de uno, dos, tres o más cauchos diferentes para una formulación específica deben ser definidos como 100. Entonces todos los otros ingredientes diferentes a los compuestos elastoméricos son relacionados contra estas 100 partes [38]

Los materiales empleados para la formulación de una mezcla de caucho natural se pueden dividir de manera general en 4 grupos[1],[12]:

Polímero: Caucho natural

Sistema de vulcanización: Azufre, acelerantes, activadores

Sistemas de Rellenos y/o refuerzo: Negro de humo, arcillas, sílices, carbonato de calcio

Otros aditivos: Antioxidantes, antiozonantes, ceras, y componentes secundarios tales como pigmentos, aceites, resinas y otros aditivos de procesamiento.

2.2.1 Efecto del sistema de vulcanización

La vulcanización se inicia a partir de la acción de los activadores, los cuales afectan la respuesta fisicoquímica de las mezclas de caucho natural. La proporción adecuada de los elementos activadores en una formulación de caucho natural ha sido estudiada y se ha encontrado que compuestos elaborados a partir del sistema ácido esteárico-óxido de zinc muestran alta densidad de entrecruzamiento comparado con sistemas de ácido oleico [1]. La efectividad del

ácido esteárico en la activación de la vulcanización es una función de su peso molecular, del punto de fusión, y de su solubilidad en el elastómero[1], [39]. Además, afecta la solubilización del zinc, fijando los iones libres de zinc para formar complejos con los acelerantes[40]. Niveles de ácido esteárico y óxido de zinc de 2.0 y 5.0 phr respectivamente, son aceptados en la industria como adecuados para lograr las propiedades físicas óptimas del compuesto de caucho [41].

A pesar de que los sistemas de vulcanización con azufre sin acelerar no tienen interés comercial, son un punto de partida para entender los sistemas de vulcanización con azufre y acelerante. Inicialmente, la vulcanización de cauchos aditivados solo con azufre a una concentración cercana de 8 phr requiere cerca de 5 horas a 140°C, la adición del óxido de zinc redujo el tiempo a 3 horas. El uso de agentes acelerantes en concentraciones incluso por debajo de 0.5 phr permite reducir el tiempo de vulcanización a un tiempo entre 1 y 3 minutos [7], [40]. Existen acelerantes primarios y secundarios; los acelerantes primarios son los encargados de incrementar la velocidad de reacción a la cual vulcanizan los cauchos, algunos ejemplos de estos acelerantes primarios incluyen tiazoles y sulfonamidas; en muchos casos el uso de acelerantes primarios se acompaña con acelerantes secundarios los cuales aumentan la velocidad de vulcanización con azufre, ejemplos de estos acelerantes incluyen ditiocarbamato y tiuram. Las estructuras químicas de los acelerantes empleados comúnmente en el proceso de vulcanización de cauchos son diferentes, sin embargo las características básicas son similares, el acelerante está compuesto por uno o dos átomos de azufre entre un par de grupos terminales orgánicos. Estructuralmente los acelerantes tienen una funcionalidad común, $N=C-S$ [40].

El sistema de vulcanización (SV) es el encargado durante la reacción de vulcanización de crear la red entrecruzada entre las cadenas adyacentes del

polímero en el compuesto. El sistema de vulcanización puede estar constituido solo por peróxidos, si la vulcanización va a ser llevada a cabo mediante la reacción radicalaria entre el peróxido y la cadena hidrocarbonada o puede estar constituida por un sistema de tres componentes: 1- activadores; 2- agentes de vulcanización, típicamente azufre; y 3- acelerantes, este sistema es empleado en cauchos con insaturaciones en su cadena principal con el fin de lograr en el proceso de vulcanización la formación de puentes sulfídicos entre las cadenas del elastómero. Las reacciones de vulcanización al igual que los compuestos elaborados a partir de vulcanización con peróxidos o de vulcanización con azufre poseen características cinéticas y fisicoquímicas diferentes [5][6].

El SV se clasifica de acuerdo a la relación entre la proporción de acelerante y azufre presente en el compuesto de caucho; esta relación entre estos dos componentes influye directamente en la cinética de la reacción de vulcanización, en la red formada y como consecuencia en las propiedades mecánicas, térmicas y de resistencia a solventes del compuesto de caucho natural. La convención internacional para la clasificación de los sistemas de vulcanización es mostrada en la Tabla 1. Los sistemas de vulcanización se dividen en vulcanización Convencional (Conv), vulcanización semi eficiente (SEV) y vulcanización eficiente (EV) [5][6].

Tabla 1 Composición de sistemas de vulcanización Convencional (CV), semi eficiente (SEV) y eficiente (EV)

SV	Azufre	Acelerante	Relación Acel./Azufre
Conv	2.0-3.5	1.2-0.4	0.1-0.6
SEV	1.0-1.7	2.5-1.2	0.7-2.5
EV	0.4-0.8	5.0-2.0	2.5-12

Cada sistema de vulcanización genera una estructura de red diferente reflejada en la formación de extensiones de átomos de azufre más o menos largas entre las cadenas poliméricas (puentes o enlaces de entrecruzamiento); mientras que en los sistemas de vulcanización convencional y semi eficiente se promueve la formación de enlaces polisulfídicos y disulfídicos, en el sistema de vulcanización eficiente se promueve la formación de enlaces monosulfídicos [5]–[7].

En la Figura 1, se esquematizan las posibles estructuras formadas durante la reacción de vulcanización de caucho natural con azufre, los puentes mono, di y polisulfídicos son los puentes elásticamente activos, mientras que los grupos colgantes y cíclicos no aportan a la elasticidad del compuesto.

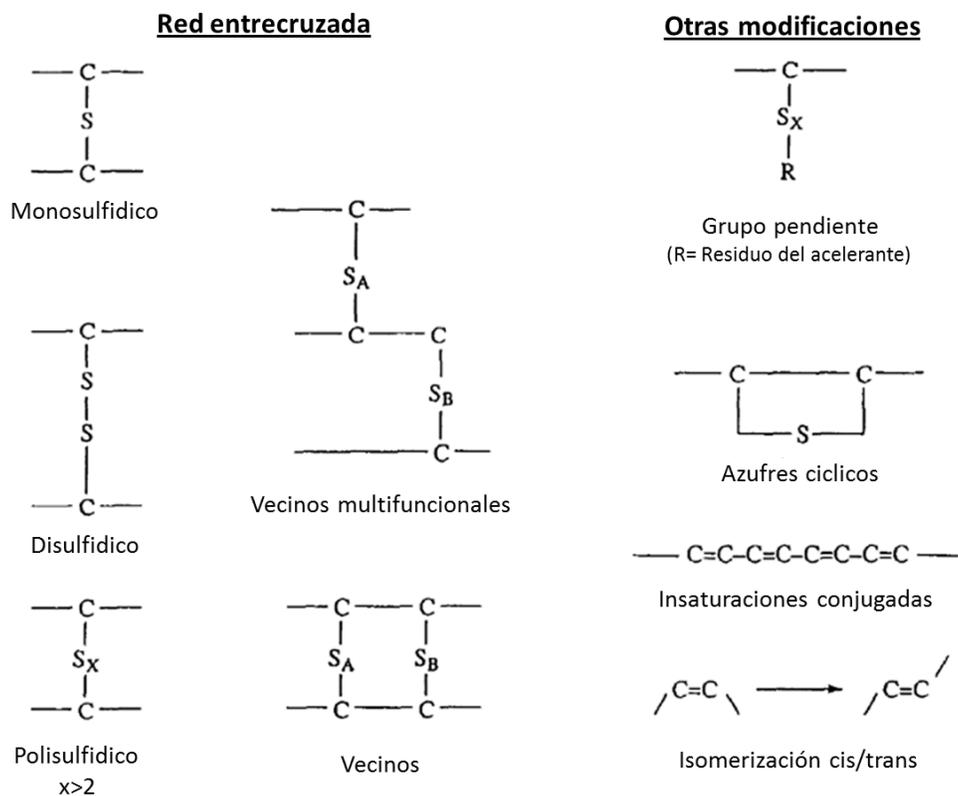


Figura 1 Posibles estructuras formadas en caucho natural vulcanizado con azufre[5]

2.2.2 Efecto del sistema de refuerzo

Los compuestos de caucho natural elaborados con sistemas de refuerzo o de relleno presentan un comportamiento diferente en el proceso de mezcla comparado con los compuestos no reforzados, en este tipo de sistemas se generan singularidades de flujo debidas principalmente a las interacciones entre el elastómero y las partículas de refuerzo o relleno ya que dicho sistema no puede verse como un medio continuo sino que entra a jugar un rol importante la naturaleza heterogénea de este tipo de sistemas, en ellos se generan diferencias notables con respecto al comportamiento de polímeros puros o de estructura simple [42]. Finalmente es el uso de los sistemas de refuerzo el que hace posible la aplicación de los compuestos de caucho natural en aplicaciones ingenieriles, de ahí la importancia de conocer este tipo de sistemas y tratar de entender su comportamiento visco elástico durante el mezclado, es decir en mezclas sin vulcanizar.

2.2.3 Efecto del mezclado

El primer paso de la transformación del caucho es la combinación de los ingredientes de un compuesto en un dispositivo de mezcla. En los primeros años de la industria este proceso era solo hecho en un molino abierto de rodillos; desde la segunda década del siglo XX se produjo una transición para llevar a cabo el mezclado en un mezclador interno con un diseño desarrollado por Banbury[8]. El proceso de mezcla se desarrolla con el fin de generar una buena dispersión de los componentes de la mezcla antes del proceso de vulcanización. La facilidad o dificultad de fabricación depende de cómo esos sistemas de caucho responden a los esfuerzos y deformaciones aplicadas, al igual que depende de sus propiedades reológicas.

El esquema de mezcla de los componentes, en el caso específico de compuestos elastoméricos, puede ser un factor crítico en relación a las propiedades requeridas del producto, ya que modifica la respuesta física del material como consecuencia de la historia térmica debida al procesamiento [10]. En un estudio anterior se evaluó el efecto de tres esquemas de mezclado sobre las propiedades reológicas, parámetros de entrecruzamiento y propiedades físico mecánicas de vulcanizados a partir de mezclas de caucho natural y caucho natural de bajo peso molecular (ELMWNR). Los esquemas de mezclado fueron los siguientes 1), el caucho natural y el ELMWNR fueron primero mezclados antes de adicionar los ingredientes de la composición; en el esquema 2), los ingredientes de la composición fueron primero mezclados con el NR antes de adicionar el ELMWNR; en el esquema 3) los ingredientes de la composición fueron primero mezclados con el ELMWNR antes de adicionar el NR. Los resultados reológicos y mecánicos de los vulcanizados muestran que los cambios en los esquemas de mezclado influyen significativamente en la velocidad de entrecruzamiento y en las propiedades ténsiles de las mezclas de caucho. El esfuerzo a la tracción de los vulcanizados fabricados usando el esquema 1 fueron más altos por 2 MPa que los fabricados por el esquema 2, y 5 MPa que los fabricados por el esquema 3. La elongación al rompimiento y la densidad de entrecruzamiento del vulcanizado fabricado con el esquema 1 tienen los más altos valores [11].

La norma ASTM 3184 establece y estandariza varias formulaciones de compuestos de caucho natural y propone protocolos para el proceso de mezclado; dichos protocolo de mezclado dependen del tipo de mezclador que se utilice, bien sea abierto o cerrado [41].

2.3 La reacción de vulcanización en el caucho natural

La reacción de vulcanización para el caucho natural mezclado con azufre, es el mecanismo químico mediante el cual se forman uniones entre las diferentes cadenas poliméricas a partir de la formación de puentes químicos con átomos de azufre[5], [7], [43].

La reacción de vulcanización puede ser evaluada a partir de la respuesta térmica o mecánica del compuesto, la respuesta térmica se presenta debido a la naturaleza exotérmica de la reacción. La técnica calorimetría de barrido diferencial (DSC), permite evaluar la generación de calor en función de la temperatura si es un proceso no isotérmico o en función del tiempo si es un proceso isotérmico, esta técnica permite evaluar tanto la formación de enlaces entre el polímero y el azufre elásticamente activos, como también los grupos que no los son (grupos colgantes y cíclicos) [44][45]. La respuesta mecánica del material durante el proceso de vulcanización se puede monitorear por medio de la técnica conocida como reometría de vulcanización, en esta técnica se hace mayor énfasis al final de este capítulo.

Debido a la variedad de elementos presentes en la formulación de un compuesto de caucho natural la reacción de vulcanización se convierte en proceso complejo que aún no es completamente entendido. El tema de discusión está centrado en el mecanismo predominante durante la reacción, una hipótesis propone que la reacción ocurre por vía iónica, otra es que ocurre mediante reacción radicalaria o finalmente podría ser por una combinación de ambos mecanismos[7][5][46]. La reacción de vulcanización propuesta mediante mecanismos iónicos ocurre en varias etapas, comenzando en la primera etapa con reacciones de iniciación, seguidas por reacciones de propagación y en la última etapa se presentan reacciones de finalización; a diferencia del mecanismo de reacción propuesto

mediante radicales libres que puede llegar a depender de hasta diez etapas [5][47][48].

En el proceso de vulcanización se presentan reacciones debido a la interacción de cada uno de los componentes con los demás. Por lo tanto, es importante entender cuáles son los mecanismos propuestos para la formación de entrecruzamientos partiendo de las siguientes reacciones:

1. Reacciones entre el acelerante, el azufre y el caucho sin activadores, 2. Reacciones entre el sistema activador y el acelerante para la generación del complejo iónico de zinc. [49], [50].

2.3.1 Reacciones entre el acelerante y el caucho sin activadores

En la primera etapa de la vulcanización con azufre se forma una especie sulfurante, la cual en una etapa posterior será convertida en un precursor de entrecruzamiento[40]. Gradwell [51], [52] propuso la formación de acelerante con átomos de azufre (polisulfídico) y 2-Mercaptobenzotiazol-disulfide (MBTS) debido a la interacción de la molécula de acelerante con azufre molecular en ausencia de activadores, este proceso se llevaría a cabo mediante reacción radicalaria como se ilustra en la Figura 2, para la reacción del N-tert-butil-2-benzotiazol sulfonamida (TBBS) recomendado por la norma ASTM 3184 [41] y utilizado en la presente investigación.

En la primera etapa de la reacción el enlace S-N del acelerante se rompe generando un par de radicales libres, este enlace se rompe debido posiblemente a la estabilidad del radical mercapto por resonancia, este proceso es ilustrado en la Figura 2(*) [39].

La reacción del acelerante continúa con la interacción del radical mercapto con el azufre creando un nuevo radical con un átomo de azufre extra, este nuevo radical

puede reaccionar con el radical de amina para formar una nueva molécula de TBBS disulfídico, o puede reaccionar con otro radical mercapto formando como producto una molécula de MBTS trisulfídica. La molécula de amina puede también reaccionar con el azufre de acuerdo al mecanismo descrito en la Figura 2(**) [51], [53].

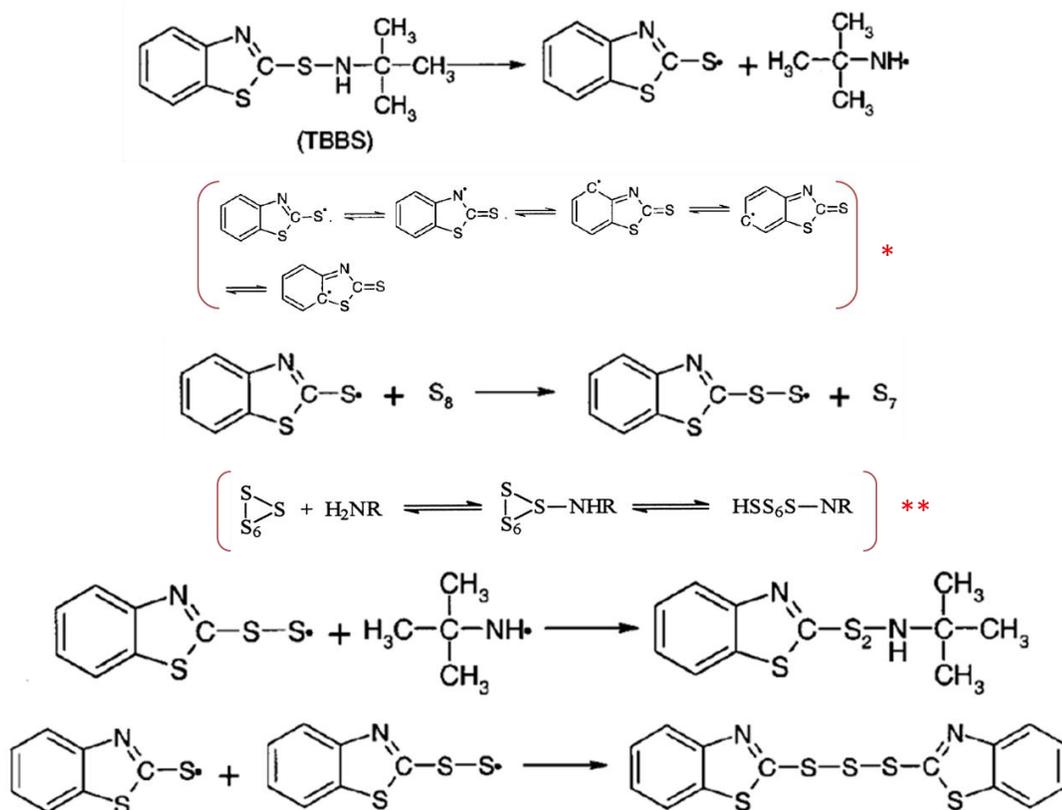


Figura 2 Mecanismos de reacción para el acelerante TBBS y azufre en ausencia de un activador[40]

El entrecruzamiento entre las cadenas del polímero no ocurre de inmediato debido a los reacciones esquematizadas anteriormente, esta acción retardante mejora el tiempo de inducción de la reacción de vulcanización conocido comúnmente como

tiempo Scorch [7]. En la Figura 3 por ejemplo, se ve claramente que el grupo de acelerantes de la familia de los benzotiazoles sulfenamidas (TBBS) tienen un mayor tiempo Scorch comparado con los acelerantes de la familia de los benzotiazoles (MBTS), fenómeno que puede ser explicado a partir de las etapas de descomposición del TBBS para formar MBTS. También se nota que la velocidad de vulcanización es menor para el MBTS comparado con los acelerantes de la familia de los benzotiazoles sulfenamidas.

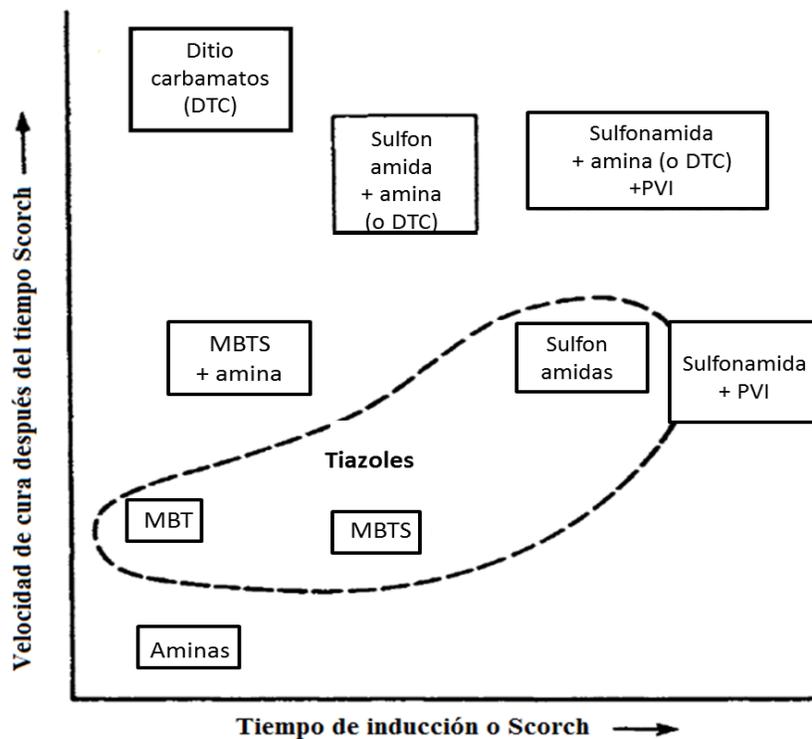


Figura 3 Tiempo Scorch y velocidad de vulcanización para diferentes acelerantes[7].

Hasta este punto las reacciones entre el acelerante y el azufre no han generado ningún entrecruzamiento entre las cadenas del polímero; el aporte cinético de estas reacciones a la reacción total de vulcanización se ve reflejado en el tiempo Scorch del proceso. Otra contribución al tiempo Scorch se presenta debido a la

diferencia en la cinética de las reacciones de la formación del precursor (K_Q) en comparación a la formación de la red entrecruzada en el caucho (K_C) donde K_C es mucho menor a K_Q [40]. Estas dos reacciones son ilustradas en la Figura 4.

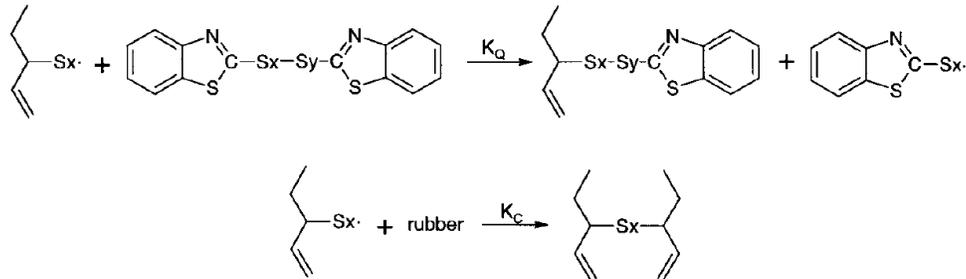


Figura 4 Formación del precursor de entrecruzamiento vs la formación de la red entrecruzada en el caucho[40]

A partir de la relación de las dos reacciones mostradas en la Figura 4, se puede concluir que la formación de entrecruzamientos entre las cadenas del elastómero ocurre después de que todo el MBTS se consume y es convertido en 2-mercaptobenzotiazol (MBT) y en un precursor de entrecruzamiento, estas reacciones son descritas en la Figura 5.

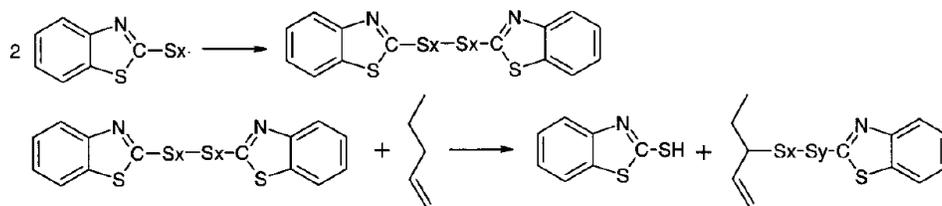


Figura 5 Formación del precursor de entrecruzamiento[40]

Todos los mecanismos de reacción anteriormente descritos ocurren mediante mecanismos radicalarios [39], [40]. Sin embargo, el mecanismo de la reacción de vulcanización no es aún claro. Coran [7] propuso un mecanismo iónico para la formación del precursor y un mecanismo iónico para la formación del

entrecruzamiento de las cadenas del polímero; estos mecanismos son mostrados en la Figura 6 y en la Figura 7 respectivamente.

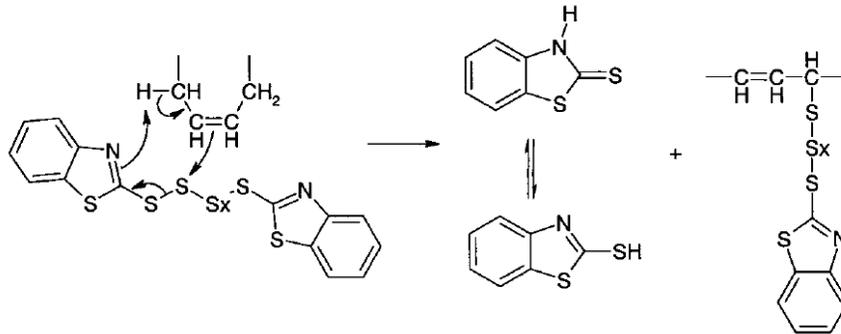


Figura 6 Formación del precursor-Mecanismo iónico[7]

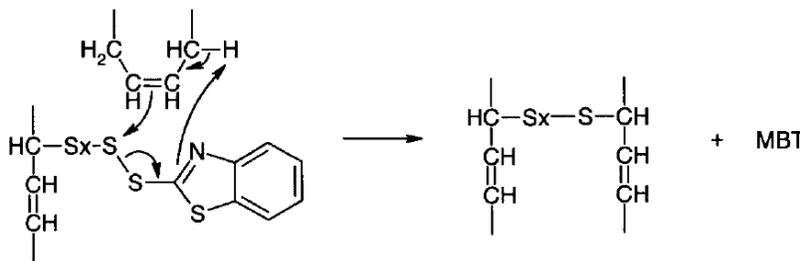


Figura 7 Formación de la red entrecruzada en el elastómero-Mecanismo iónico[7]

2.3.2 Reacciones entre el activador (ZnO) y el acelerante para la generación del complejo iónico de zinc

La adición de óxido de zinc en compuestos de caucho natural tiene distintos efectos sobre las diferentes etapas del proceso de vulcanización, incrementa la velocidad de reacciones que generan la formación de precursores de entrecruzamiento y de macromoléculas complejas, disminuyendo el tiempo Scorch, y aumentando el grado de entrecruzamiento. Sin embargo decrece la velocidad de formación del entrecruzamiento actual [7]. La reacción de vulcanización de caucho natural en presencia de óxido de zinc y de un sistema de

aceleración sulfonamida-azufre se presenta como una mezcla de mecanismos iónicos y radicalarios [7], [40], [48].

La cantidad de átomos de azufre que reaccionan con el acelerante aumentan cuando el ZnO está presente; este fenómeno se presenta debido a la interacción del ión Zn^{2+} con el acelerante. Como consecuencia de la formación del complejo la inserción de los átomos de azufre ocurre más rápidamente (Figura 8).

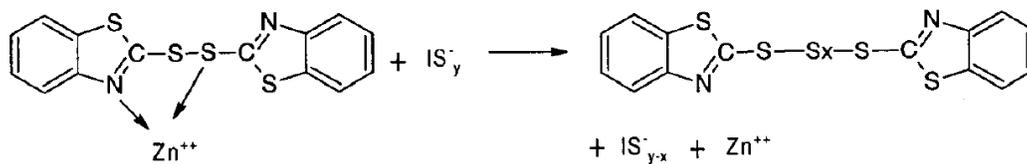


Figura 8 Formación de MBTS polisulfídico mediante la formación de un complejo con zinc[40]

De acuerdo al trabajo desarrollado por Gradwell [51] el óxido de zinc no reacciona con acelerantes de naturaleza sulfonamida como el CBS o el TBBS. De acuerdo a esta afirmación, es necesario primero el rompimiento del enlace S-N en la molécula del TBBS para formar el MBTS polisulfídico ya sea por descomposición térmica o por interacción con los átomos de azufre (Figura 2) y posteriormente la formación de MBT que reacciona con el ZnO para producir ZMBT que eventualmente es convertido en un complejo sulfurante activo.

Como se discutió anteriormente los precursores de entrecruzamiento son formados a partir de la reacción entre el acelerante polisulfídico y las cadenas del caucho (Figura 5); si el zinc es acomplejado al acelerante polisulfídico, el mecanismo de formación del precursor de entrecruzamiento puede representarse mediante un mecanismo que involucre un anillo de 6 miembros en el estado de transición, con la formación de ZnS como un subproducto de esta reacción (Figura 9).

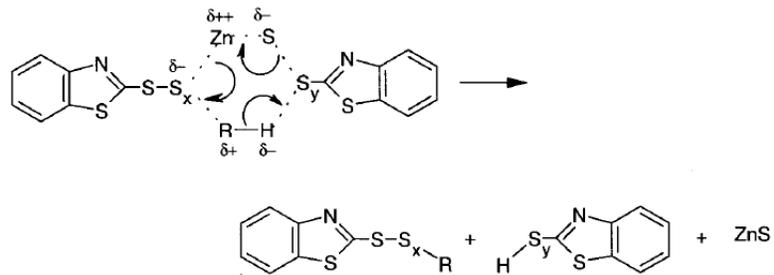


Figura 9 Formación del precursor de entrecruzamiento-mecanismo con Zn y S[39].

El precursor de entrecruzamiento formado debe romperse para formar la red entrecruzada entre las cadenas del polímero. Coran[7] propuso un mecanismo para la formación de entrecruzamientos por reacción directa entre la molécula del precursor y la cadena del caucho. Este autor sugiere que en ausencia de ZnO el rompimiento del enlace azufre-azufre que se presenta es el enlace adyacente al grupo benzotiazol. Si el caso es diferente y existe presencia de ZnO en la formulación, el rompimiento del precursor se presenta de otra manera, la formación del complejo cambia la localización del enlace entre átomos de azufre que se rompe y disminuye la velocidad de entrecruzamiento. Estos dos mecanismos del rompimiento de la cadena del precursor que pueden presentarse durante la reacción de entrecruzamiento son esquematizados en la Figura 10.

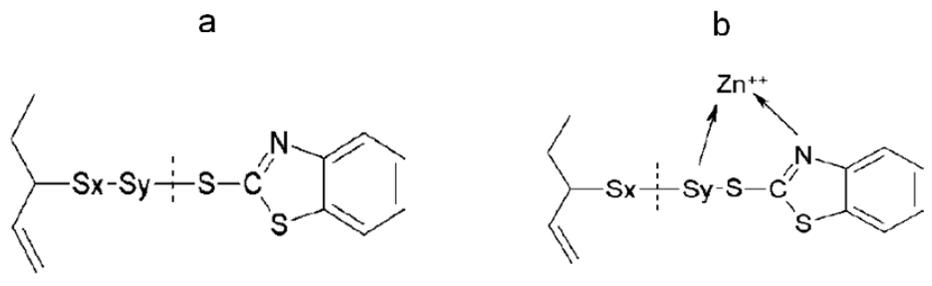


Figura 10 Rompimiento del precursor de vulcanización a) sin ZnO. B) con ZnO [40]

Además de la complejidad de la reacción de vulcanización de cauchos vulcanizados con azufre anteriormente descrita, en mezclas con materiales de refuerzo, como el negro de humo, este interactúa de una manera especial con los sistemas de vulcanización y con la red polimérica durante dicha reacción formando enlaces entre las moléculas del caucho y las partículas de negro de humo [28]. Blokh y colaboradores [54] de acuerdo a los resultados obtenidos durante sus investigaciones sugieren que los aditivos de vulcanización y los acelerantes reaccionan entre sí sobre la superficie de las partículas de negro de humo, formando compuestos polisulfídicos intermedios. De igual manera, se plantea la existencia de modificaciones de azufre, adsorbidas de manera no solo física, sino por una combinación química del azufre con la estructura microcristalina de los átomos de carbono de la fase de caucho sobre la superficie de partículas de negro de humo, formando puntos de enlace no solo entre el caucho y el azufre sino combinando también químicamente el negro de humo con cada constituyente.

Por otra parte, Morrison y Porter [55] propusieron una división de las reacciones de vulcanización dentro de varias subcategorías que abarcan en su totalidad todas las etapas propuestas por los mecanismos de reacción radicalaria y por los mecanismos de reacción iónica. Estas subcategorías permiten entender las etapas básicas en la vulcanización de caucho natural con azufre y con acelerante.

En la Figura 11 se muestran las etapas de la reacción de vulcanización de acuerdo a la idea propuesta por Morrison y Porter [55][13] y de acuerdo con lo reportado por Heideman en su trabajo de doctorado [39][40].

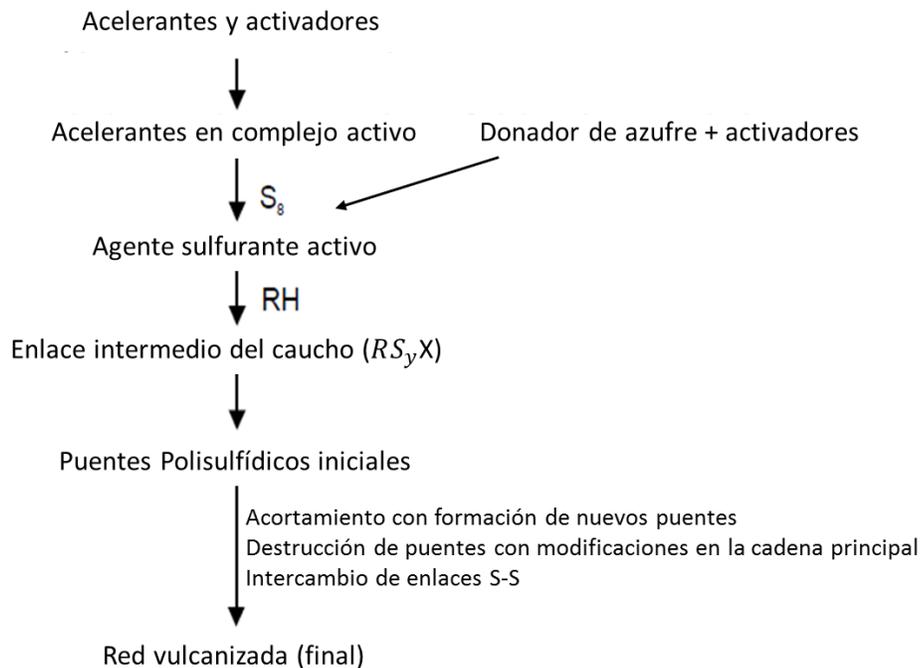


Figura 11 Esquema de reacción para vulcanización con azufre de cauchos (R representa la cadena del caucho; X es el residuo del acelerante) [39]

2.3.3 Medición del avance de la reacción de vulcanización

La reacción de vulcanización puede ser controlada y/o monitoreada a partir de una reometría de vulcanización [56], esta técnica permite evaluar el avance de la reacción en función del tiempo, la técnica mide la respuesta del torque generado en un proceso isotérmico como respuesta al avance de la formación de puentes de entrecruzamiento elásticamente activos entre las cadenas del polímero, el tiempo que transcurre hasta alcanzar un valor máximo de torque es conocido como el tiempo óptimo o necesario para alcanzar un 100% de entrecruzamiento (t_{100}). La técnica permite medir además el tiempo de pre-vulcanización o de inducción conocido comúnmente como el tiempo Scorch, este tiempo depende de la temperatura a la cual se lleve a cabo el proceso de vulcanización, la cual influye

directamente en la estabilidad de los acelerantes y en la energía de activación [39][13][57][31].

La reometría de vulcanización permite conocer los tiempos y torques generados antes, durante y después de la formación de los entrecruzamientos (ver Figura 12). Este final de reacción puede verse reflejado en la estabilización del torque, en el aumento del torque (curva marchante) o en la disminución del torque después de haber alcanzado su máximo valor, fenómeno conocido como reversión y que está directamente relacionado con la desulfurización de los compuestos[7][5]

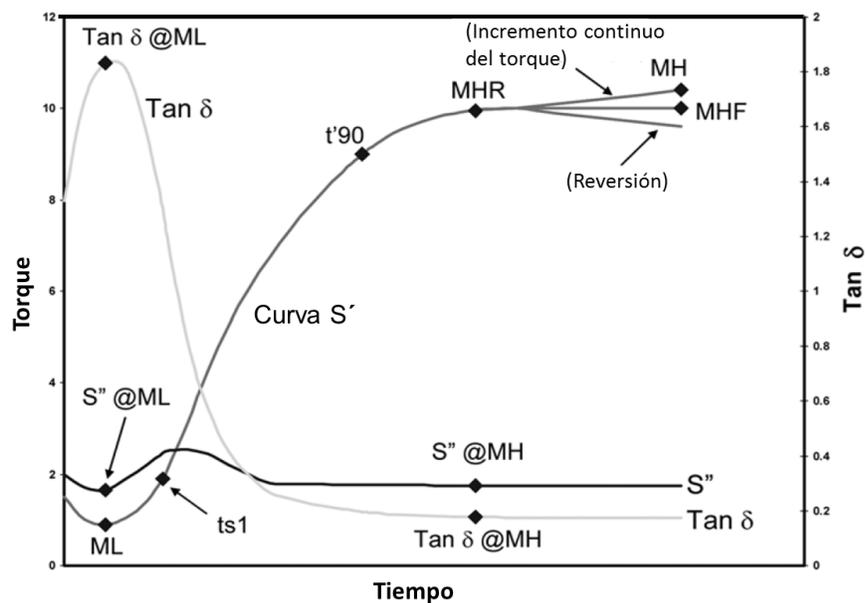


Figura 12 Esquema típico de una reometría de vulcanización [56]

Kamal y Sourour [16] propusieron un modelo cinético para caracterizar este proceso mediante experimentos isotérmicos de un poliéster, el modelo relaciona los datos de flujo de calor generado obtenidos en una calorimetría de barrido diferencial en función del tiempo, este modelo ha sido ampliamente utilizado por

varios autores representando asertivamente el comportamiento durante el curado de varios materiales termoestables y algunos elastómeros [19], [58], [59].

Este modelo ha sido extendido con éxito a la aplicación en procesos de cura de cauchos para describir el comportamiento de las curvas generadas por la reometría de vulcanización, este modelo relaciona el grado de cura de un compuesto de caucho con tres magnitudes: 1. El tiempo de inducción (t_0) relacionado con el tiempo Scorch, 2. El orden de reacción (n) y 3. La velocidad de reacción (k) [22], [18], [17].

2.4 Formación y caracterización de la red entrecruzada

En la Figura 13 se esquematiza la estructura de un caucho antes y después de la formación de la red entrecruzada, como resultado de la reacción de vulcanización.

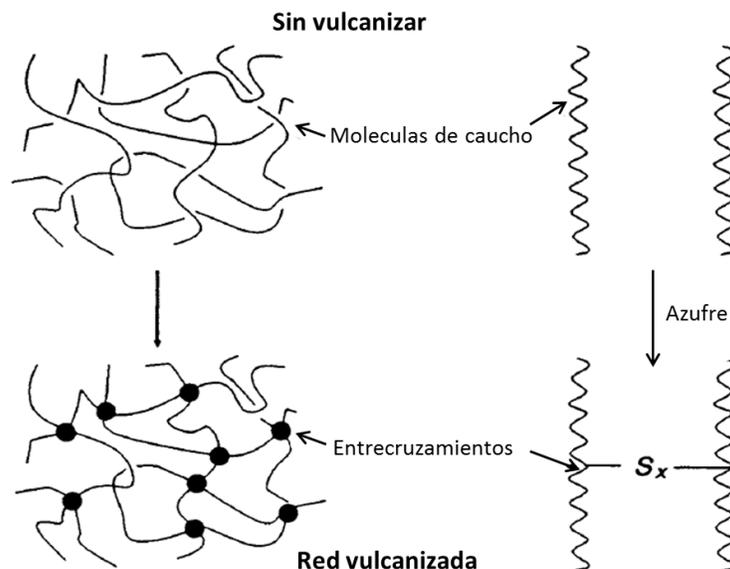


Figura 13 Estructura del caucho antes y después de la reacción de vulcanización [7]

El nivel de elasticidad alcanzada por el elastómero está directamente relacionado con el número de puentes por unidad de volumen formados durante la reacción de vulcanización. Esta característica genera en el material una densidad de puentes o de entrecruzamiento que influye finalmente en las propiedades fisicoquímicas del material. A medida que aumenta la densidad de puentes formados aumentan propiedades del material como la rigidez y la recuperación elástica. Propiedades como el esfuerzo en tensión, la dureza, la resistencia a la fatiga y el esfuerzo de cizalla presentan un comportamiento parabólico, donde alcanzan su máximo valor para una densidad de entrecruzamiento específica, pero por encima de este valor las propiedades disminuyen, la histéresis y la deformación permanente siempre disminuyen a medida que aumenta la densidad de entrecruzamiento. Esta dependencia de las propiedades físicas en función de la densidad de entrecruzamiento fue reportado por Coran [7] y es mostrado en la Figura 14.

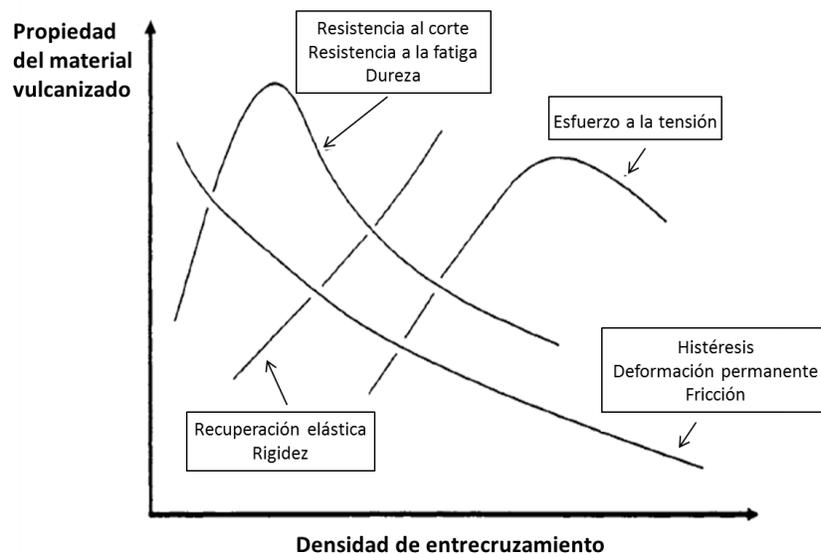


Figura 14 Propiedades del caucho vulcanizado en función de la densidad de entrecruzamiento [7]

El proceso de vulcanización puede ser llevado a cabo a diferentes temperaturas, esta condición influye directamente en el tiempo necesario para alcanzar el 100% de entrecruzamiento [15]. En la Figura 15 se observa la tendencia de la densidad de entrecruzamiento al aumentar la temperatura en un proceso isotérmico de vulcanización. El tiempo necesario para que comience la reacción y para alcanzar la máxima densidad de entrecruzamiento disminuye a medida que aumenta la temperatura de proceso. Además, la densidad de entrecruzamiento máxima que se puede lograr para una formulación específica tiene una fuerte dependencia con la temperatura, alcanzando este máximo valor para una temperatura de 140°C y extendiendo considerablemente el tiempo de reacción.

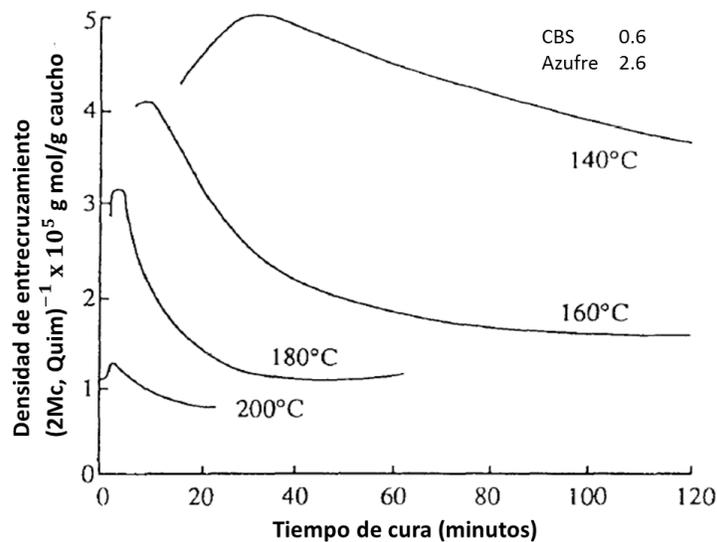


Figura 15 Dependencia de la densidad de entrecruzamiento con la temperatura[60]

Los puentes de entrecruzamiento formados durante la reacción de vulcanización pueden ser mono, di o polisulfídicos como se discutió anteriormente, este fenómeno es función directamente de la formulación, pero además, el tipo de enlace formado depende de la temperatura en el proceso de vulcanización. Este

factor es crítico debido a que la respuesta de cada puente frente a la temperatura es diferente, mientras que los enlaces monosulfídicos poseen alta resistencia térmica los enlaces polisulfídicos tienen menos estabilidad térmica; debido a esto en un proceso de vulcanización a altas temperaturas los enlaces polisulfídicos formados independiente de la formulación empleada pueden convertirse en di y mono sulfídicos [15]. En la Tabla 2 se reportan los resultados obtenidos en el trabajo de Akiba y Hashim [5], donde relacionan los tipos de enlaces que se forman durante el proceso de vulcanización de acuerdo al sistema de vulcanización empleado. Adicionalmente, se reporta la resistencia al envejecimiento térmico y a la reversión de acuerdo a la formulación (SV) empleada. De acuerdo a estos resultados, los enlaces polisulfídicos son los que tienen menor estabilidad térmica, mientras que los monosulfídicos tienen la mayor estabilidad térmica.

Tabla 2 Estructura y propiedades del caucho vulcanizado para los tres sistemas de vulcanización[5]

	Convencional	Semi eficiente	Eficiente
Entrecruzamientos poli y disulfídicos (%)	95	50	20
Entrecruzamientos monosulfídicos	5	50	80
Concentración de azufre cíclico	Alta	Media	Baja
Resistencia al envejecimiento por calor	Baja	Media	Alta
Resistencia a la reversión	Baja	Media	Alta

Anteriormente se discutió el efecto de la densidad de entrecruzamiento sobre las propiedades mecánicas, este efecto está relacionado con el tipo de puentes formados (mono, di o polisulfídicos). Sin embargo, la densidad de entrecruzamiento no es la única propiedad que le confiere la respuesta mecánica al compuesto, esta

depende del tipo de puente formado en los entrecruzamientos, las características elásticas de los diferentes puentes sulfídicos generan una respuesta particular en el material; los puentes polisulfídicos le confieren al material una mayor resistencia mecánica y los puentes monosulfídicos son los encargados de darle una mayor resistencia térmica al material pero son los enlaces que le generan una menor resistencia mecánica [15], [14]. Es importante aclarar que los grupos colgantes y cíclicos no aportan resistencia mecánica alguna al material.

2.4.1 Evaluación de la densidad de entrecruzamiento

La densidad de entrecruzamiento en el caucho natural puede ser medida por diferentes técnicas, algunas de ellas son: el hinchamiento en solventes y el ajuste al modelo de reptación del comportamiento en tensión del material.

2.4.1.1 Fracción sol-gel e hinchamiento en solventes del caucho natural

La fase que está constituida por las regiones donde se encuentran los puentes químicos o entrecruzamientos es conocida comúnmente como la **fracción gel (W_g)** del compuesto curado. Sin embargo, no todas las cadenas del polímero después del proceso de vulcanización están entrecruzadas, la fracción de caucho que no hace parte de la red entrecruzada es conocida como la **fracción sol (W_s)** del compuesto de caucho vulcanizado. Antes de la reacción de vulcanización toda la estructura del caucho correspondería a una fracción sol (W_s), la cual es soluble en determinados solventes y presenta bajas propiedades mecánicas, en el momento en el que empieza a avanzar la reacción de vulcanización se presenta la generación de la fracción gel (W_g) en el compuesto, esta fase es insoluble en solventes y presenta las propiedades características de las redes estructurales discutidas anteriormente [61][62].

La solubilidad de la fracción sol del elastómero depende de la interacción termodinámica entre el caucho y el solvente utilizado. En la Ecuación 1 se relaciona la energía libre de mezcla (ΔG_m) con la entalpía (ΔH_m), la temperatura y la entropía de mezcla (ΔS_m); a partir de esta relación termodinámica se presentará solubilidad del polímero en dicho solvente, cuando la energía libre de mezcla sea menor a cero [63], [64].

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad \text{Ecuación 1}$$

De la relación de Hildebrand se tiene:

$$\Delta H_M = \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde ϕ_1, ϕ_2, δ_1 y δ_2 son las concentraciones y parámetros de solubilidad del polímero y del solvente respectivamente. Cuando los parámetros de solubilidad del polímero (δ_1) y del solvente (δ_2) son similares, la energía libre de mezcla (ΔG_m) es menor a cero y por lo tanto se presenta solubilidad del polímero en el solvente [64].

Wall [65], [66] propone un tratamiento termodinámico para calcular la entropía del caucho vulcanizado como un sistema completo y relaciona estadísticamente el comportamiento macroscópico del caucho con una molécula individual.

Paralelo al trabajo de Wall, Flory y Rehner [67] hacen un tratamiento termodinámico y estadístico para relacionar la fuerza de recuperación del caucho con el cambio en la entropía, cambio que se da debido a los desplazamientos de las cadenas del polímero durante la deformación, en este análisis los autores incluyeron las restricciones generadas en la red por los puentes químicos.

La relación entre el comportamiento macroscópico elástico del caucho modelado por Flory y Rehner y su representación termodinámica y estadística, es extendida en un trabajo posterior de los mismos autores, dicha relación es modificada de acuerdo con el cambio en la entropía que es generado durante un proceso de hinchamiento[67], ya que las dimensiones de la celda tetraedral cambian como consecuencia de la interacción entre las moléculas de bajo peso molecular del solvente y la red tridimensional formada en el caucho. En este proceso las cadenas del polímero no son diluidas debido a la formación de la fracción gel, a diferencia de esto se genera en el material una distorsión de la red como consecuencia de las fuerzas elásticas generadas y la deformación permitida por los puntos de entrecruzamiento. El proceso de hinchamiento alcanza su equilibrio termodinámico cuando el cambio en la fuerza reactiva de la red entrecruzada del caucho es igual a cero. Finalmente, los autores obtuvieron una relación que representa el fenómeno de hinchamiento en equilibrio con el peso molecular de las cadenas del polímero entre los puntos de entrecruzamiento (M_c) [67][68].

A partir de la teoría de Flory y Rehner se logra obtener una relación termodinámica que permite la caracterización de la densidad de entrecruzamiento por medio de la técnica de hinchamiento en solventes, este principio se basa en el fenómeno de hinchamiento (debido a su respuesta elástica) que presenta la red entrecruzada cuando es sometida a un tratamiento con determinados solventes, la interacción entre el caucho y los solventes depende de la termodinámica de mezcla y del equilibrio termodinámico entre las especies, dicha relación es establecida por el parámetro de Flory Huggins (χ) [69]–[73]. En la Ecuación 3, se representa termodinámicamente la dependencia del parámetro (χ) con la temperatura (T), con el volumen molar del solvente (V_1) y con los parámetros de solubilidad (δ) de las especies; R es la constante universal de los gases.

$$\chi = \frac{V_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{Ecuación 3}$$

De acuerdo a la Ecuación 3 el parámetro de Flory y Huggins (χ) es constante para cada sistema polímero-solvente evaluado. Sin embargo, se ha encontrado que este parámetro depende en cierta medida de la red entrecruzada, y del volumen del polímero en su máximo grado de hinchamiento (ν) (en equilibrio). Este parámetro es el que realmente se mide durante los ensayos de hinchamiento [74], [20], [21].

El fenómeno de hinchamiento en cauchos reforzados con partículas rígidas como el negro de humo conduce a algunas complicaciones en el ámbito teórico y práctico. Como se discutió anteriormente, debido a las interacciones de las partículas de negro de humo con las cadenas del polímero y con los diferentes componentes del sistema de vulcanización la respuesta elástica del caucho reforzado es diferente, y por lo tanto se debe corregir el modelo planteado por Flory y Rehner para la caracterización de la densidad de entrecruzamiento de un caucho natural no reforzado, en este nuevo modelo el volumen del polímero en su máximo grado de hinchamiento (ν) es relacionado con la fracción de partículas de refuerzo (negro de humo) que se encuentran en el compuesto de caucho [31], [75]–[77].

2.4.1.2 *Modelo de reptación*

El modelo de reptación se basa en la teoría de que las cadenas del elastómero vulcanizado se encuentran confinadas en un volumen como el de un tubo, esto se debe a las restricciones generadas por los enredos (entanglements) y entrecruzamientos (crosslinks) formados entre las cadenas de polímero, como consecuencia se generan restricciones al movimiento de la cadena confinada,

dichas restricciones obligan a que el movimiento de la cadena sea posible solamente hacia adelante o hacia atrás, es decir solo puede reptar entre los espacios disponibles que dejan los nudos topológicos formados por las uniones de las cadenas (enredos o entrecruzamientos) [78], [79]. En la Figura 16 se esquematiza la formación del tubo debido a las cadenas que rodean a la subcadena A-B; este esquema muestra que debido a las restricciones generadas por las cadenas de la red una cadena queda confinada en una región con forma de tubo, el diámetro del tubo (d_0) dependerá del espaciado generado por las cadenas que rodean a la subcadena A-B y la longitud de la subcadena está relacionada con la longitud del segmento estadístico de Kuhn (l_{st}) que es propia de cada elastómero[24].

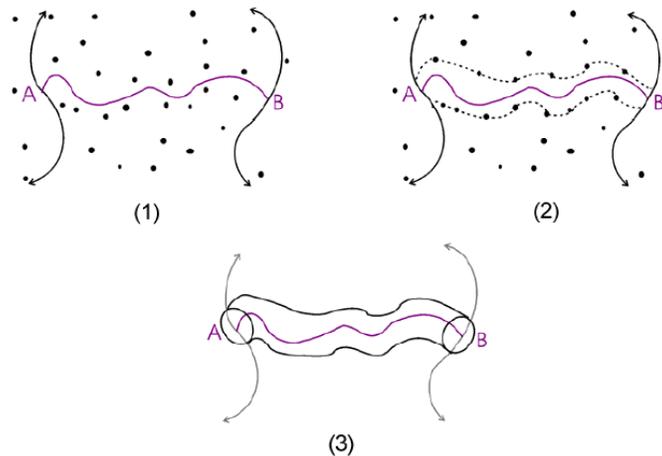


Figura 16 Esquema del modelo de tubo para una cadena A-B[21]

A partir del modelo de tubo, Heinrich y colaboradores [23] propusieron una expresión que permite relacionar la densidad de las cadenas entrecruzadas con el comportamiento del esfuerzo (σ) y la deformación (ϵ) en un ensayo uniaxial, esta expresión se ajusta al comportamiento de cauchos moderadamente entrecruzados y asume que el material es incompresible. La respuesta mecánica del caucho en un ensayo de tensión permite obtener información de los esfuerzos y las

deformaciones, las cuales están directamente relacionadas con el módulo del material. Dicha información puede ser analizada de acuerdo al modelo de tubo el cual permite separar la contribución de los enredos y de los entrecruzamientos. Finalmente, esta información puede relacionarse con parámetros de la red del elastómero para encontrar el valor del peso molecular de las cadenas del polímero entre puntos de entrecruzamientos que está directamente relacionada con la densidad de entrecruzamiento entre las cadenas del caucho[24], [23], [25], [80], [81].

2.4.2 Evaluación del tipo de enlace

Es importante conocer qué clase de enlace se forma en la red del elastómero y su dependencia con la formulación y con las condiciones de temperatura y tiempo establecidas en el proceso de vulcanización, debido a la influencia que estos tienen en las propiedades mecánicas y térmicas.

La cantidad presente de los tres enlaces sulfídicos que se pueden formar dentro de un caucho vulcanizado, se pueden identificar a partir de la densidad de entrecruzamiento antes y después del tratamiento con ciertos agentes químicos. En cada tratamiento se hace una extracción selectiva de acuerdo a su interacción con cada tipo de enlace, por lo tanto, es posible hacer una extracción solo de los enlaces polisulfídicos o también de los enlaces polisulfídicos y los disulfídicos al mismo tiempo. Con estas dos extracciones y evaluando la densidad de entrecruzamiento por el método de hinchamiento en solventes se puede determinar la proporción de cada tipo de enlace que está presente en el caucho vulcanizado [82], [27], [83]–[85], [26], [86].

2.5 Efecto del tiempo de almacenamiento en la cinética de vulcanización

El tiempo Scorch de un compuesto de caucho debe ser tal que permita el mezclado, almacenado y conformado del material antes de que comience el proceso de vulcanización. La cinética de vulcanización y el tiempo Scorch pueden ser afectados por el almacenamiento y los procesos de conformado antes de ser expuestos a las condiciones de temperatura donde ocurre la reacción de vulcanización. En la Figura 17, se observa el efecto que tiene el almacenamiento y el procesamiento en el tiempo Scorch de un compuesto de caucho; sin embargo no se hace ninguna diferenciación en la zona donde ocurre la reacción asumiendo entonces que la velocidad de vulcanización es similar.

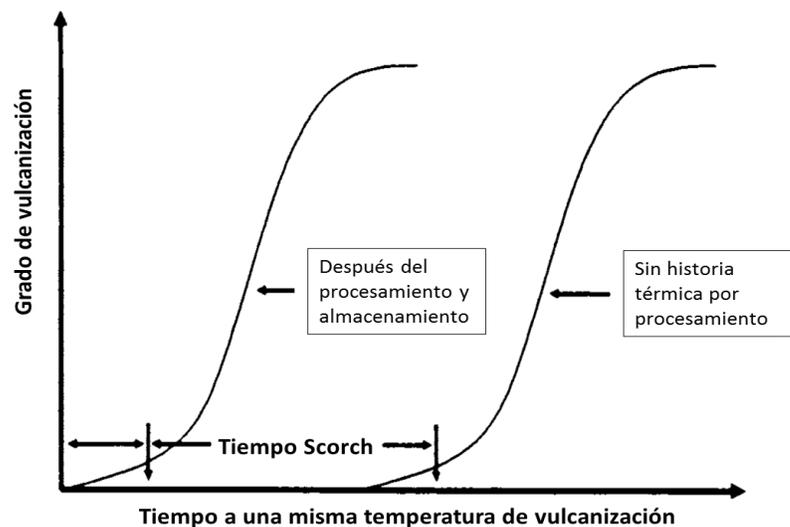


Figura 17 Efecto del almacenamiento y el procesamiento sobre el tiempo Scorch [7]

2.6 Propiedades mecánicas del caucho natural

El caucho natural antes del proceso de vulcanización tiene pobres propiedades mecánicas, su resistencia a los esfuerzos es muy baja y su deformación es casi que permanente ya que tiene un alto comportamiento plástico, los enredos (entanglements) de las cadenas brindan algo de respuesta elástica, de esta manera el caucho natural no tiene ninguna aplicación tecnológica. Luego del proceso de vulcanización la red del polímero se transforma en una red tridimensional con una alta respuesta elástica y con una resistencia mecánica mejorada, esta respuesta mecánica está directamente influenciada por la densidad de entrecruzamiento, por el tipo de enlace y por la clase y cantidad de refuerzo que haga parte de su formulación[29], [87].El negro de humo hace que la red sea más rígida y mucho más resistente, proporcionando al material características que lo hacen apto para aplicaciones donde va a estar sometido a altas deformaciones y a mayores esfuerzos [88], [89].

3 Metodología

3.1 Selección de la materia prima

Los cauchos naturales estudiados en este trabajo fueron extraídos de árboles de las variedades clonales de origen brasileño IAN 873, IAN 710 y FX 3864, de 15 años de edad y 9 años de explotación, cultivados en una parcela de la Vereda Santa Clara del municipio de Tarazá (Antioquia), en la subregión conocida como el Bajo Cauca antioqueño.

El filtro utilizado para seleccionar el clon adecuado para desarrollar el presente trabajo consistió en caracterizar a los tres clones el porcentaje de sólidos, la composición química y su estabilidad térmica.

3.1.1 Preparación de las muestras

Los clones fueron recibidos en todos los casos como látex, inicialmente se evaluaron características como el porcentaje de sólidos y el pH. Posterior a dichos ensayos, los clones fueron centrifugados a 4000 RPM durante 40 minutos en un equipo Hettich Zentrifugen Universal 16, el cual permite centrifugar simultáneamente 4 tubos de 80 ml de capacidad cada uno. El proceso de centrifugación se realizó con el fin de eliminar impurezas presente en los diferentes látex (lípidos amarillos y partículas de suciedad por ejemplo). Posterior al proceso de centrifugado, se realizó la coagulación de los cauchos, se utilizó como agente coagulante ácido acético grado técnico en una proporción del 3 % en volumen. Cada muestra fue coagulada durante 48 horas en un recipiente ancho procurando que la profundidad de la mezcla tuviese aproximadamente 2 cm en todos los casos. Luego de la coagulación, se procedió a lavar el caucho coagulado con agua corriente, para eliminar los residuos de ácido acético. Con el material coagulado se formaron láminas que fueron secadas al aire en condiciones de sombra garantizadas.

3.1.2 Evaluación de la configuración *Cis* por análisis mediante FTIR

Del caucho seco de cada variedad clonal se tomaron tres muestras para los análisis por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier en modo de reflectancia total atenuada (ATR-FTIR), usando un equipo Perkin Elmer Spectrum BX. Los análisis se efectuaron a temperatura ambiente, realizando 16 barridos entre 600 y 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} . El análisis se efectuó en el modo de absorción, con el fin de realizar para cada una de las muestras una cuantificación de las intensidades con relación a un pico invariante. Para cada variedad de caucho natural se calculó el valor promedio y la desviación estándar

de cada banda de absorción representativa, y se efectuó una comparación entre los valores obtenidos.

3.1.3 Evaluación de la estabilidad térmica mediante análisis por TGA

Se evaluó la estabilidad térmica de tres muestras de cada material de estudio mediante análisis termo gravimétrico (TGA), empleando un equipo TA Instruments TGA Q500. Se decidió realizar los análisis a tres muestras de cada variedad clonal debido a la variabilidad inherente al proceso de recolección, coagulación, laminado y secado de las muestras. Se efectuó un barrido con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 900 °C. Para cada condición de ensayo, se determinaron la primera y segunda derivadas de la pérdida de masa respecto a la temperatura, con el fin de identificar los eventos térmicos más relevantes detectables por la técnica usada.

3.1.4 Análisis de la Tg mediante MDSC

Se determinó la temperatura de transición vítrea de los diferentes clones mediante calorimetría diferencial de barrido en modo modulado (MDSC), empleando un equipo TA Instruments DSC Q200. Para tal fin, se efectuó un borrado térmico desde temperatura ambiente hasta 200 °C con una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, luego se aplicó un enfriamiento hasta -90 °C a una velocidad de 20 °C/min para finalmente aplicar un calentamiento en modo modulado hasta temperatura ambiente, con una amplitud de señal de 1.27 °C cada 60 segundos.

3.2 Mezclas de caucho natural sin refuerzo

Después de seleccionar el clon de caucho natural con las mejores características químicas y de estabilidad térmica se procedió a mezclar el material con los

diferentes aditivos en las diferentes proporciones correspondientes a los sistemas de vulcanización discutidos anteriormente. Finalmente, se evaluó la reacción de vulcanización y la estructura reticulada por medio de diferentes técnicas que serán explicadas detenidamente a continuación.

3.2.1 Formulación y diseño de experimentos

El diseño de experimentos busca identificar la influencia de la formulación en la cinética de vulcanización, en la densidad de entrecruzamiento y en las propiedades mecánicas de compuestos de caucho natural. Para el presente estudio se estableció un ***diseño factorial de 3 niveles para 1 factor***.

El factor establecido dentro del diseño de experimentos es la relación acelerante/azufre, la relación entre estos dos componentes siempre permaneció dentro del rango establecido por los tres sistemas de vulcanización discutidos anteriormente. El sistema de activación permaneció constante en una proporción de 5 phr de óxido de zinc y 2 phr de ácido esteárico, valores reportados por la literatura como los adecuados para lograr una buena sinergia entre los dos componentes [1], [39]–[41].

Para el diseño de experimentos planteado, el factor corresponde a la relación de acelerante/azufre, y las variables de respuesta a evaluar son:

Variables de respuesta:

- ✓ Cinética de vulcanización
- ✓ Densidad de entrecruzamiento
- ✓ Tipo de puente químico formado
- ✓ Tracción
- ✓ Dureza

Para cada sistema se eligen tres formulaciones correspondientes a los niveles -1, 0, 1; donde el 0 corresponde al centro de la composición (concentración) para cada sistema de vulcanización según la clasificación referida en la Tabla 1, y los valores de -1 y 1 corresponden a los extremos de la composición (concentración) de cada sistema.

En la Tabla 3 se hace referencia a la composición del compuesto de caucho natural elaborado a partir de la formulación establecida para el sistema de vulcanización convencional -1; como se definió anteriormente la proporción de óxido de zinc y de ácido esteárico permaneció constante.

Tabla 3 Formulación para el sistema convencional (-1)

Ingrediente	PHR
Caucho Natural	100,00
Óxido de Zinc	5,00
Azufre	3,50
Ácido Esteárico	2,00
Negro de Humo	0,00
TBBS	0,40
Total Mezcla	110,90

Se definió entonces para cada sistema tres composiciones correspondientes a las concentraciones extremas y a los centros, las relaciones del factor establecido y las proporciones de azufre y acelerante presente en cada compuesto son mostradas en la Tabla 4.

Tabla 4 Relación de acelerante (TBBS) y azufre para las 9 formulaciones estudiadas

	Conv -1	Conv 0	Conv 1	SEV -1	SEV 0	SEV 1	EV - 1	EV 0	EV 1
Azufre	3,50	2,75	2,00	1,70	1,35	1,00	0,80	0,60	0,40
TBBS	0,40	0,80	1,20	1,20	1,85	2,50	2,00	3,50	5,00
Relación TBBS/Azufre	0,11	0,29	0,60	0,71	1,37	2,50	2,50	5,83	12,50

La relación acelerante/azufre (factor establecido) para el sistema de vulcanización semi eficiente 1 (SEV 1) y para sistema de vulcanización eficiente -1 (EV -1) es la misma, pero las concentraciones de cada componente en la mezcla son diferentes, es importante entonces notar que a pesar de tener la misma proporción de acelerante y azufre pero dentro de diferentes sistemas de vulcanización las propiedades de los compuestos son muy diferentes.

3.2.2 Mezclado de los compuestos de caucho natural

A pesar de que el proceso de mezclado del caucho natural en un mezclador interno tipo Banbury mejora considerablemente la incorporación y dispersión de los componentes químicos que hacen parte de la formulación, este proceso se hace complejo debido a dos factores principalmente, la temperatura y la alta cizalla generada, también llamado efecto mecánico, estos dos factores pueden generar rompimiento de las cadenas del polímero. Adicional a esto, si el compuesto de caucho natural se mezcla a una temperatura cercana a una temperatura donde se pueda generar entrecruzamiento es posible que ocurra una prevulcanización en el compuesto[9]. En la Figura 18 se esquematiza el rango adecuado de temperaturas de proceso para evitar el rompimiento de las cadenas por el efecto mecánico o por el efecto térmico.

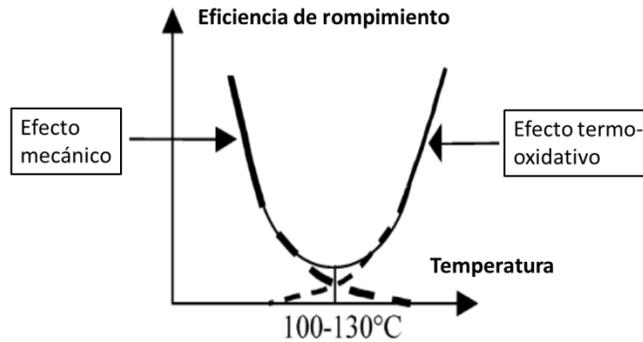


Figura 18 Efecto mecánico y de la temperatura sobre el rompimiento de las cadenas del polímero[9]

Debido a los fenómenos presentados en el procesamiento del caucho natural en un mezclador interno se debe tener especial cuidado con el control de la temperatura. El reómetro de torque de la universidad Eafit (Haake Rheomix 3000 OS) fue acoplado a un baño termostático el cual permite un control adecuado de la temperatura, de esta manera se previene la pre vulcanización de las mezclas elastoméricas y se puede mezclar el material dentro del rango de temperaturas de procesamiento adecuadas, evitando tanto el rompimiento de las cadenas por el efecto mecánico como por el efecto térmico. En la Figura 19 se muestra el reómetro de torque y el baño termostático utilizado para elaborar las mezclas correspondientes a las 9 formulaciones establecidas anteriormente (Tabla 4).

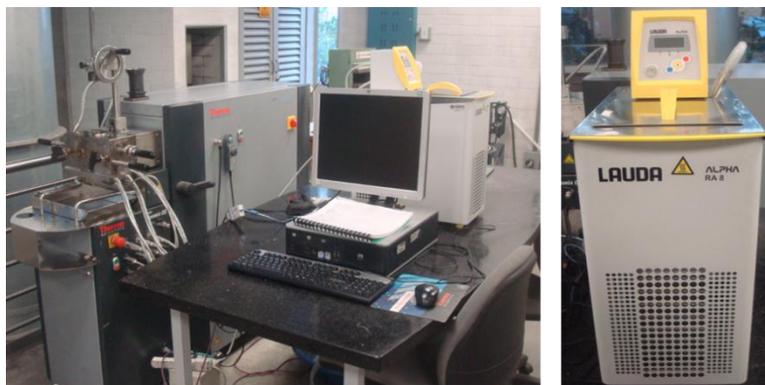


Figura 19 Reómetro de torque (izquierda). Baño termostatado (derecha)

El baño termostatado tiene la capacidad de enfriar la solución que contenga hasta una temperatura de -20°C ; se evaluaron entonces varios sistemas de enfriamiento hasta optimizar una mezcla que permaneciera líquida al llegar a esta temperatura; la mezcla utilizada está conformada por agua y monoetilenglicol en una proporción 60/40 respectivamente.

3.2.3 Reometrías de vulcanización y cinética de reacción

Como se discutió anteriormente la reacción de vulcanización se puede monitorear por medio de ensayos reométricos isotérmicos en un reómetro de vulcanización según la norma ASTM D 5289 [56], de este ensayo pueden ser evaluado el tiempo óptimo de vulcanización (t_{100}) a una temperatura(isoterma) para los compuestos de caucho en función de la composición (la temperatura utilizada en los ensayos fue de 160°C). Los datos obtenidos en el ensayo pueden ser además transformados en grado de cura (θ) en función del tiempo a partir de la Ecuación 4.

$$\theta = (M_t - M_i)/(M_h - M_i) \quad \text{Ecuación 4}$$

Donde M_t es el torque en función del tiempo, M_h es el torque máximo y M_i es el torque mínimo, todos evaluados en la reometría de vulcanización. De esta manera se puede visualizar el avance de la reacción desde que comienza hasta que termina obteniendo además el tiempo de inducción (t_0) o tiempo Scorch.

Los parámetros cinéticos del avance de la reacción pueden ser evaluados mediante el ajuste del modelo de Kamal y Sourour a los datos experimentales por medio de la relación expresada en la Ecuación 5.

$$\theta_{modelo} = [k(t - t_0)]^n / 1 + [k(t - t_0)]^n \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde k es la velocidad de la reacción y n es el orden de la reacción; t_0 es el tiempo de inducción.

El análisis y ajuste del modelo de Kamal y Sourour también fue hecho a compuestos elaborados con las mismas composiciones establecidas anteriormente y que fueron dejados en almacenamiento a condiciones ambientales controladas durante 20 días y durante 2 meses con el fin de evaluar la influencia del tiempo de almacenamiento sobre la cinética de vulcanización y sobre las propiedades mecánicas.

Todas las probetas de caucho natural evaluadas fueron vulcanizadas en una prensa hidráulica a una temperatura de 160°C durante el tiempo óptimo establecido mediante las reometrías de vulcanización (t_{100}).

3.2.4 Microscopia y análisis químico mediante SEM-EDS

Se empleó la técnica de microscopia diferencial de barrido acoplada con la espectroscopia de energía dispersiva de rayos x (EDS) para evaluar la estructura superficial y la composición química superficial de la mezcla convencional -1 antes y después del proceso de vulcanización y de la mezcla EV-1 después del proceso de vulcanización, el equipo utilizado para tal fin fue un Jeol-6490LV. Las mezclas fueron preparadas con un recubrimiento de oro para generar conducción eléctrica en la superficie del polímero. Adicionalmente se complementó el estudio con un mapeo sobre la superficie de las muestras para revelar los dominios químicos en los estados antes y después del proceso de vulcanización.

3.2.5 Evaluación de la densidad de entrecruzamiento mediante hinchamiento en solventes

Inicialmente se llevó a cabo la extracción de la fracción sol (W_s) de todas las mezclas vulcanizadas durante el tiempo óptimo (t_{100}) según los resultados de las reometrías de vulcanización, para este fin se elaboraron probetas circulares de 17 mm, las cuales se pesaron para obtener el peso inicial antes de la extracción de la fracción sol (P_0), luego se hizo un tratamiento con piridina durante 24 horas y luego una extracción acetónica en un soxhlet durante 16 horas para eliminar todos los volátiles y la fracción sol de las mezclas, se secan las probetas y se pesan nuevamente (P_i). La fracción sol de las muestras extraídas fue calculada a partir de la Ecuación 6. El proceso fue hecho siempre por la misma persona, se estandarizo el proceso y se asegura en el peor de los casos una dispersión menor al 2 %.

$$w_s = \left(1 - \frac{P_i}{P_0}\right) \cdot 100 \quad \text{Ecuación 6}$$

Para determinar la densidad de entrecruzamiento debe evaluarse primero la fracción de polímero en el máximo grado de hinchamiento (v_{2m}), para tal fin se sometieron las muestras a un proceso de hinchamiento por medio de un tratamiento en tolueno durante 48 horas, el volumen de polímero (v_{2m}) fue calculado según la Ecuación 7.

$$v_{2m} = \frac{P_f(1-f) \cdot \rho}{P_f \left(\frac{1-f}{\rho}\right) + \frac{(P_h - P_f)}{\rho_s}} \quad \text{Ecuación 7}$$

Donde P_h es el peso de la muestra inmediatamente es sacada del recipiente que contiene el tolueno y secada solo superficialmente, P_f es el peso de las muestras después de evaporado el solvente asegurando un peso constante, ρ es la densidad de la muestra extraída (medida a partir del método de Arquímedes a cinco probetas y luego promediada con una dispersión menor al 1%), ρ_s es la densidad del solvente (tolueno) y f es la fracción de cenizas en la muestra la cual fue evaluada por ensayos termo gravimétricos (TGA).

Después de hallar el volumen de polímero en el máximo grado de hinchamiento y haciendo uso de la Ecuación 8 se puede calcular el peso molecular de una red de cadenas entre puentes químicos o entrecruzamientos (M_{cs}).

$$M_{cs} = \frac{\rho \left(1 - \frac{2}{\phi}\right) V_1 v_{2m}^{\frac{1}{3}}}{\ln(1 - v_{2m}) + \chi v_{2m}^2 + v_{2m}} \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde χ es el parámetro de interacción también conocido como el parámetro de Flory-Huggins correspondiente al sistema caucho natural-tolueno; este parámetro depende de la fracción de volumen del polímero en el máximo grado de hinchamiento v_{2m} , este parámetro es calculado a partir de la relación establecida por Kraus $\chi_{NR} = 0.43 + 0.05v_{2m}$ [74]. ϕ corresponde a la funcionalidad para el caucho natural vulcanizado con azufre cuyo valor es 4 y V_1 es el volumen molar del tolueno.

El peso molecular (M_{cs}) se relaciona con la densidad de entrecruzamiento mediante la Ecuación 9, donde M_n y ρ corresponde al peso molecular y a la densidad del caucho natural respectivamente.

$$\mu_{cs} = \frac{\rho}{2} \left(\frac{1}{M_{cs}} - \frac{1}{M_n} \right) \quad \text{Ecuación 9}$$

El protocolo mostrado anteriormente para llevar a cabo los dos tratamientos (la extracción de la fracción sol y el hinchamiento en solventes) fue establecido por Cuneen y Russell y ha sido utilizado por varios autores [73], [20], [21], [81], [90].

3.2.6 Evaluación de la densidad de entrecruzamiento mediante el modelo de reptación

El modelo de Reptación representa la relación existente entre la estructura reticulada del caucho “crosslinks”, los enredos topológicos “entanglements” y la respuesta mecánica en tracción. Para el uso adecuado de este modelo se deben hacer ensayos a tracción a una velocidad de deformación de $6 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, los resultados de esfuerzo-deformación encontrados deben ajustarse bien a la Ecuación 10, para posteriormente encontrar los valores del aporte al módulo de corte debido a los entrecruzamientos (G_c) y el aporte al módulo de corte debido a los nudos topológicos de la red (G_n). Las probetas evaluadas se troquelaron a partir de láminas vulcanizadas durante el tiempo óptimo de vulcanización (t_{100}) y de acuerdo con las dimensiones establecidas por la norma ASTM D 412 [91]. El procedimiento que se describe a continuación para evaluar la densidad de entrecruzamiento se basa en la recopilación de la información reportada en las referencias [20], [24], [23], [25], [80].

$$\sigma_M = \frac{\sigma}{(\lambda - \lambda^{-2})} = G_c + G_n f(\lambda) \quad \text{Ecuación 10}$$

Con:

$$f(\lambda) = 2 \frac{\lambda^{0.5\beta} - \lambda^{-\beta}}{\beta(\lambda^2 - \lambda^{-1})} \quad \text{Ecuación 11}$$

Dónde:

σ_M es el esfuerzo Mooney; λ es la relación de expansión ($1+\epsilon$); β describe la relajación del tubo deformado en el estado deformado frente a un tubo sin deformar correspondiente al estado de equilibrio. El parámetro β oscila en un rango entre 0 y 1. Valores de β cercanos a 0 indican que las propiedades elásticas en la red, generados por el final de la reacción de reticulación son muy sensibles a la competencia de la reacción. De otro lado, se hace necesario valores de $\beta=1$ para completar casi toda la conversión de redes bien conectadas sin hinchar, las cuales fueron generadas a partir de largas cadenas primarias y cadenas entrecruzadas; este es el caso del caucho natural entrecruzado con azufre.

G_c se vincula a los parámetros moleculares por la Ecuación 12.

$$G_c = AkT \left\{ v_c - \frac{2\rho N_A}{(\phi - 2)M_n} \right\} \quad \text{Ecuación 12}$$

Donde M_n es el peso molecular en número del polímero. N_A y k son el número Avogadro y la constante de Boltzmann. ϕ es la funcionalidad de los entrecruzamientos, ρ es la densidad del polímero, T es la temperatura absoluta, v_c es la densidad de cadenas en la red y A es un factor de microestructura que depende de la relación entre el rango de fluctuación de un segmento de cadena asociado normalmente con el diámetro del tubo d_c y a la distancia entre crosslinks R_c .

En términos de parámetros moleculares G_n se expresa como:

$$G_n = \frac{kT}{4\sqrt{6}} \beta^2 n_{st} \left(\frac{l_{st}}{d_o} \right)^2 \quad \text{Ecuación 13}$$

Con:

$$\frac{d_o}{l_{st}} = \alpha (n_{st} l_{st}^3)^{-\frac{1}{2}} \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde n_{st} es la densidad de segmentos estadísticos, l_{st} es la longitud del segmento estadístico de Kuhn (0.88 nm para caucho natural), d_o es el diámetro del tubo; A es un factor de microestructura que depende de la relación entre el rango de fluctuación de un segmento de cadena asociado normalmente con el diámetro del tubo d_c y a la distancia entre crosslinks R_c . A se define como:

$$A = 1 - \frac{2}{\phi} \left[1 - \frac{2K \exp(K^2)}{\sqrt{\pi} \operatorname{erf}(K)} \right] \quad \text{Ecuación 15}$$

Con:

$$K = \left(\frac{3\phi}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{d_c}{R_c} \quad \text{Ecuación 16}$$

El parámetro α conecta el módulo σ_n con el módulo plateau σ_N^0 del polímero sin entrecruzar mediante la relación:

$$\alpha = 3.04 \left(\frac{G_N^o}{G_n} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ecuación 17}$$

Usando la Ecuación 13, la Ecuación 14 y la Ecuación 15, n_{st} se puede obtener como:

$$n_{st} = 1.56 \left(\frac{G_n}{l_{st}^3} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\alpha}{\beta} \right) = \left(\frac{4.74}{0.5\beta} \right) \left(\frac{G_N^o}{l_{st}^3 kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ecuación 18}$$

Y también el rango de fluctuación del segmento de cadena, d_o como:

$$d_o = 0.8(0.5\alpha\beta)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{kT l_{st}}{G_n} \right)^{\frac{1}{4}} \quad \text{Ecuación 19}$$

La distancia entre crosslinks R_c , se puede expresar como:

$$R_c = l_{st} \left(\frac{M_{ct}}{M_{st}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ecuación 20}$$

Donde M_{st} es la masa molecular de los segmentos estadísticos y está definida por la relación $M_{st} = \rho N_A / n_{st}$.

Finalmente la masa molecular de la cadena de red M_{ct} , puede ser introducida como la masa molecular entre dos “crosslinks” conectados por una cadena de polímero, esta es definida como:

$$M_{ct} = \frac{(1 - \omega_s)M_{co}}{\left(1 + \frac{2M_{co}}{M_n}\right)} \quad \text{Ecuación 21}$$

Donde $M_{co} = \rho N_A / v_c$, ω_s es la fracción sol del material y v_c es obtenido como resultado de la Ecuación 12, debido a que el factor A esta involucrado, entonces M_{ct} , v_c y A deben ser determinados iterativamente utilizando la Ecuación 15 y la Ecuación 16. Para obtener el parámetro α haciendo uso de la ecuación 8 es necesario evaluar el módulo plateau σ_N^0 del polímero sin entrecruzar por medio de un ensayo reométrico.

3.2.7 Caracterización del tipo de enlace formado en el caucho natural vulcanizado

Es posible determinar las cantidades de cada tipo de enlace (mono, di o polisulfídico) en un caucho natural vulcanizado a partir de la determinación de las densidades de entrecruzamiento de las redes antes y después del tratamiento con reactivos químicos, los cuales rompen selectivamente un tipo de entrecruzamiento en particular. La solución utilizada para romper los enlaces di- y polisulfídicos fue una solución de n-Hexanethiol (1.0M) en Piperidina durante 48 horas, este proceso permite calcular los puentes químicos monosulfídicos. Para romper solo los enlaces polisulfídicos se empleó una solución de Propane 2-thiol (0.4M) y Piperidina (0.4M) en Heptano durante 2 horas, después de este tratamiento permanecen tanto los enlaces mono como los disulfídicos, restando los puentes monosulfídicos se puede conocer los enlaces disulfídicos, finalmente mediante la diferencia de los enlaces di y monosulfídicos con una muestra no extractada se calculan los puentes químicos polisulfídicos [82], [27], [85], [26], [86].

3.2.8 Propiedades mecánicas del caucho natural vulcanizado

Se hicieron ensayos de dureza Shore A de los compuestos de caucho natural según lo establece la norma ASTM D 2240 [92], también se evaluaron los módulos al 100% y al 300% de los diferentes compuestos a partir de los resultados arrojados por el ensayo en tensión hechos según la norma ASTM D412 [91]. Los ensayos fueron hechos a 5 probetas elaboradas a partir de láminas de caucho natural vulcanizadas durante los tiempos óptimos de vulcanización (t_{100}) arrojados por las reometrías de vulcanización. Los resultados fueron examinados mediante análisis de la varianza (ANOVA) para establecer las diferencias estadísticamente significativas.

3.3 Estudio de las mezclas de caucho natural con refuerzo y comparación con las mezclas sin refuerzo

Para las mezclas de caucho natural reforzadas se implementaron los mismos métodos empleados para la formulación, el mezclado, la evaluación de la cinética de vulcanización, la evaluación de la red entrecruzada por medio del fenómeno de hinchamiento en solventes y la evaluación de las propiedades mecánicas que fueron utilizados para evaluar las mezclas de caucho natural no reforzadas.

En la Tabla 5 se muestra la composición del compuesto de caucho natural reforzado elaborado según el sistema convencional -1; las relaciones de acelerante y azufre son las mismas que fueron establecidas para las mezclas de caucho natural no reforzado (Tabla 4).

Tabla 5 Formulación de caucho natural con refuerzo para el sistema de vulcanización convencional

Ingrediente	PHR
-------------	-----

Caucho Natural	100,00
Óxido de Zinc	5,00
Azufre	3,50
Ácido Esteárico	2,00
Negro de Humo 550	35,00
TBBS	0,40
Total Mezcla	145,90

Además de la formulación para las mezclas de caucho natural reforzado es necesario ilustrar la corrección establecida para el volumen de polímero en el máximo grado de hinchamiento (V_{2m}) para compuestos reforzados debido a las interacciones entre partículas y cadenas del elastómero discutidas en la introducción del presente trabajo. En la Ecuación 22 se muestra la relación empleada para corregir el valor de V_{2m} para compuestos reforzados[31]

$$\frac{V'_{2m}}{V_{2m}} = 0.56e^{-z} + 0.44 \quad \text{Ecuación 22}$$

En la expresión anterior V_{2m} es la fracción de volumen del caucho en el equilibrio medida por el método de hinchamiento en solventes y z es la concentración en peso del negro de humo en el caucho vulcanizado, entonces V'_{2m} es la nueva fracción de polímero corregida debido a la presencia del material de refuerzo en los compuestos de caucho natural.

Finalmente, se comparan los resultados de la cinética de vulcanización, de la densidad de entrecruzamiento medida por el método de hinchamiento en solventes y de las propiedades mecánicas de las mezclas de caucho natural con y sin refuerzo. El modelo de reptación tiene dificultades para ajustarse en

compuestos de caucho reforzados por lo que no fue hecho este análisis para dichos compuestos.

Los resultados comparativos del efecto del refuerzo en las propiedades mecánicas de las mezclas de caucho natural fueron examinados mediante análisis de varianza (ANOVA), de esta manera se pudo establecer las diferencias estadísticamente significativas para cada composición.

4 Resultados y discusión

4.1 Selección de la materia prima

4.1.1 Porcentaje de sólidos, pH y proceso de coagulado

Se evaluó el contenido total de sólidos (TSC) y el pH de los diferentes clones del látex de caucho natural, los resultados fueron comparados con un látex comercial; en la Tabla 6 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 6 Porcentaje de sólidos y pH de los clones evaluados y de un latex comercial

Latex	TSC	pH
Comercial	66,6 %	10.35
FX 3864	52,0 %	5.76
IAN 710	35,5 %	5.41
IAN 873	42,6 %	5.45

De los látex de caucho natural evaluados el clon FX 3864 presento el mayor contenido de sólidos, cercano al valor encontrado para el látex comercial, el clon IAN 710 es el que tiene la menor cantidad de sólidos. El látex comercial es

estabilizado en amoníaco mientras los clones de caucho natural cultivados en el bajo Cauca Antioqueño son estabilizados en formaldehído, a esto se debe la diferencia en la basicidad del látex comercial y el carácter ácido de los otros látex.

En la Figura 20, se muestra el caucho natural coagulado después del proceso de centrifugado en comparación con el material que es coagulado sin centrifugado. Todo el material evaluado en el presente trabajo fue centrifugado y coagulado según se describió anteriormente.



Figura 20 Caucho coagulado después del proceso de centrifugado (izquierda) y sin centrifugar (derecha)

4.1.2 Análisis cuantitativo por FTIR-ATR

En la Figura 21 se presenta un espectro típico obtenido por FTIR para los materiales estudiados.

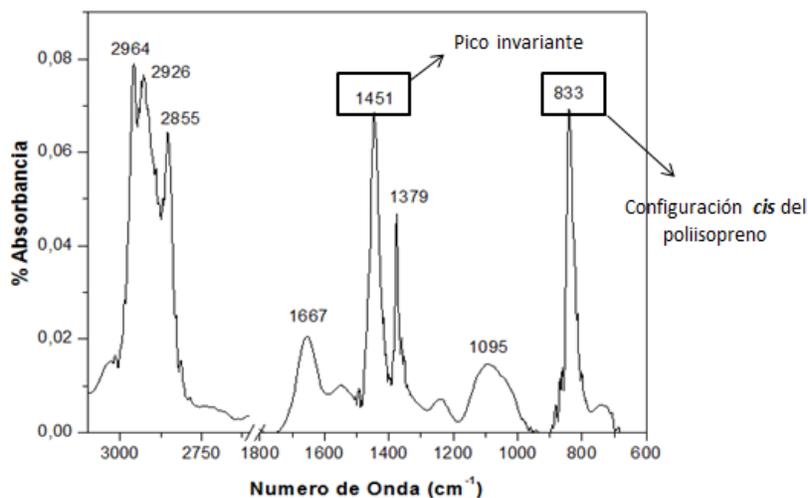


Figura 21 FTIR típico encontrado en los cauchos naturales estudiados

Las bandas de absorción mostradas en la Figura 21 fueron detectadas para todos los clones de caucho natural. La banda en la región $840 - 844 \text{ cm}^{-1}$ corresponde a la configuración *cis* del poliisopreno, por lo cual puede afirmarse que el caucho natural analizado corresponde a esa configuración. En la Tabla 7, se presentan las bandas de absorción correspondientes a cada grupo funcional presente en las diferentes variedades clonales de caucho natural.

Tabla 7 Números de onda asociados con los diferentes grupos funcionales presentes en el caucho natural

Región [cm^{-1}]	Asociado a
840-844	Flexión del =CH fuera del plano
1064-1096	Torsión del CH_2 (flexión simétrica fuera del plano)
1376	Deformación asimétrica del CH_3
1442-1450	Deformación del CH_2
1640-1658	Estiramiento del doble enlace C=C
2850-2858	Estiramiento simétrico del CH_2

2918-1932

Estiramiento asimétrico del CH₂

2958-2960

Estiramiento asimétrico del grupo metilo

En la Figura 22, se presentan los valores promedio de las intensidades normalizadas respecto a la banda invariante en 1442 cm⁻¹ para el material proveniente de cada clon, así como la desviación estándar en cada muestra.

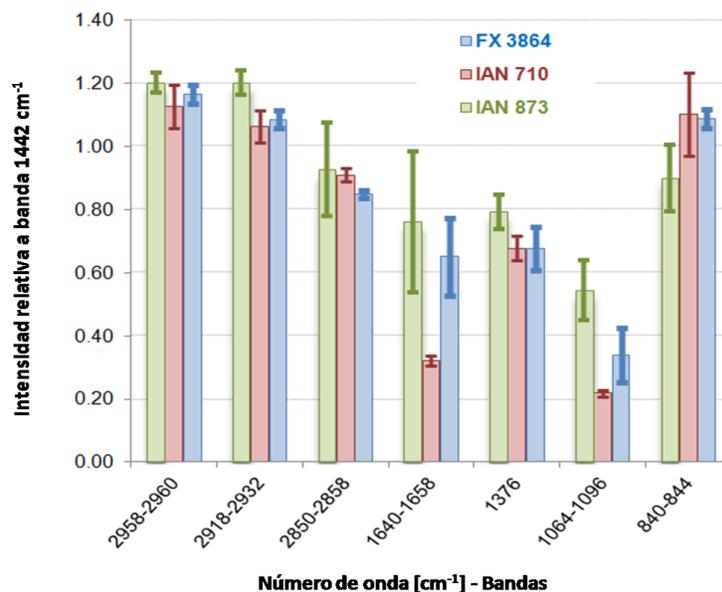


Figura 22 Cuantificación de las bandas de absorción detectadas para los tres clones evaluados

Pueden observarse diferencias significativas entre las bandas en las regiones entre 1640 y 1658 cm⁻¹, atribuibles al estiramiento del doble enlace C=C en el esqueleto, así como en las bandas entre 1064 y 1096 cm⁻¹, atribuible a la torsión del CH₂ del esqueleto, estas diferencias son estadísticamente significativas, siendo más significativa la diferencia encontrada para el caucho natural extraído de la variedad clonal IAN 710.

4.1.3 Análisis termo gravimétrico (TGA)

En la Figura 23 se muestra un esquema con los parámetros detectados durante los análisis por TGA.

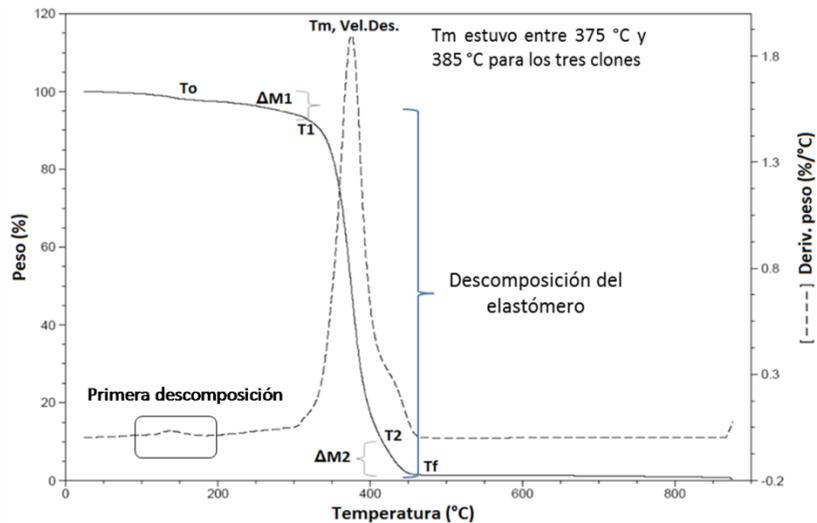


Figura 23 TGA representativo de los diferentes clones de caucho natural

En el proceso de descomposición térmica de los cauchos naturales se presenta un primer evento térmico que corresponde a la descomposición de los materiales volátiles, en este momento se genera una primera pérdida de masa denominada (ΔM_1), después empieza la descomposición del elastómero que se presentó en todos los casos entre 375°C y 385°C, y finalmente se presenta una última pérdida de masa (ΔM_2). En la Tabla 8, se muestran las temperaturas a las que comienzan y terminan las descomposiciones térmicas de los diferentes cauchos. El clon correspondiente a la familia IAN 710 inició a una temperatura menor su descomposición en comparación con los otros dos clones.

Tabla 8 Temperaturas de las tres etapas detectadas en el proceso de descomposición de las muestras

Material	T ₀ (°C)	T ₁ (°C)	T ₂ (°C)	T _f (°C)
IAN 710	173.7±9.4	331.2±0.9	429.4±7.9	482.9±7.6
IAN 873	180.1±9.8	332.5±5.7	423.4±1.5	479.7±1.6
FX 3864	179.2±2.8	332.3±6.8	423.3±3.3	478.9±3.3

T₀: inicio de la descomposición del elastómero,

T₁: finalización de la primera etapa e inicio de la segunda etapa de descomposición del elastómero,

T₂: finalización de la segunda etapa e inicio de la tercera etapa de descomposición del elastómero, y

T_f: finalización de la descomposición del elastómero.

En la Tabla 9 se muestran las velocidades de descomposición de los tres clones de caucho natural y las pérdidas de masa

Tabla 9 Pérdidas de peso, velocidades de descomposición y valores de temperatura donde sucede la descomposición del elastómero

Material	T _m (°C)	ΔM ₁ (%)	ΔM ₂ (%)	V. Des. (%/°C)
IAN 710	380.5±6.6	5.7±2.3	5.6±0.5	1.87±0.03
IAN 873	376.4±1.4	6.8±1.2	6.9±0.2	1.83±0.01
FX 3864	376.5±1.2	8.0±1.9	6.6±0.9	1.80±0.10

T_m: temperatura a la cual se presenta un máximo en la descomposición del elastómero,

ΔM₁: pérdida de masa en la primera etapa de descomposición del elastómero,

ΔM₂: pérdida de masa en la segunda etapa de descomposición del elastómero, y

V. Des.: máxima velocidad de descomposición del elastómero.

Se detectó que la velocidad de descomposición del caucho del IAN710 fue superior a los otros dos materiales estudiados, lo que sugiere que existen diferencias entre los mecanismos de degradación térmica de los cauchos naturales según la variedad clonal de origen.

4.1.4 Análisis por calorimetría de barrido diferencial modulado (MDSC)

Los análisis por MDSC permitieron determinar la temperatura de transición vítrea entre -63 y -64 °C para los tres materiales, sin que se apreciaran diferencias significativas (Figura 24). Esta temperatura de transición vítrea es característica del caucho natural con configuración *cis*.

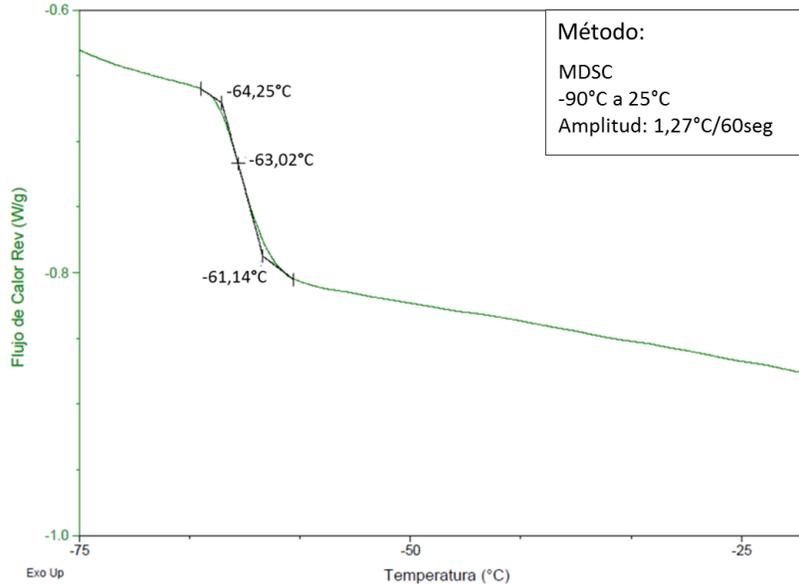


Figura 24 Tg característica de los clones de caucho natural estudiados (MDSC)

Con los resultados obtenidos a partir de la evaluación química y térmica anteriormente descrita, se pudo establecer que el clon FX 3864 es estable químicamente y tiene la menor velocidad de descomposición, por lo tanto es el material que se eligió para trabajar las mezclas del proyecto.

4.2 Evaluación de los compuestos de caucho natural sin refuerzo

4.2.1 Proceso de mezclado

El proceso de mezclado del caucho natural con los diferentes sistemas de vulcanización en el mezclador interno fue dividido en tres etapas: en la primera etapa se alimentó el equipo con el caucho natural y se dejó masticar durante un minuto aproximadamente, en la segunda etapa se adicionaron todos los aditivos para completar la formulación y finalmente, en la tercera etapa se dejó mezclar el caucho con los aditivos durante 5 minutos aproximadamente. En la Figura 25, se

muestra el esquema de mezclado y el control de la temperatura interna de la camisa, de esta manera se pudo asegurar un mezclado sin la pre vulcanización de los compuestos.

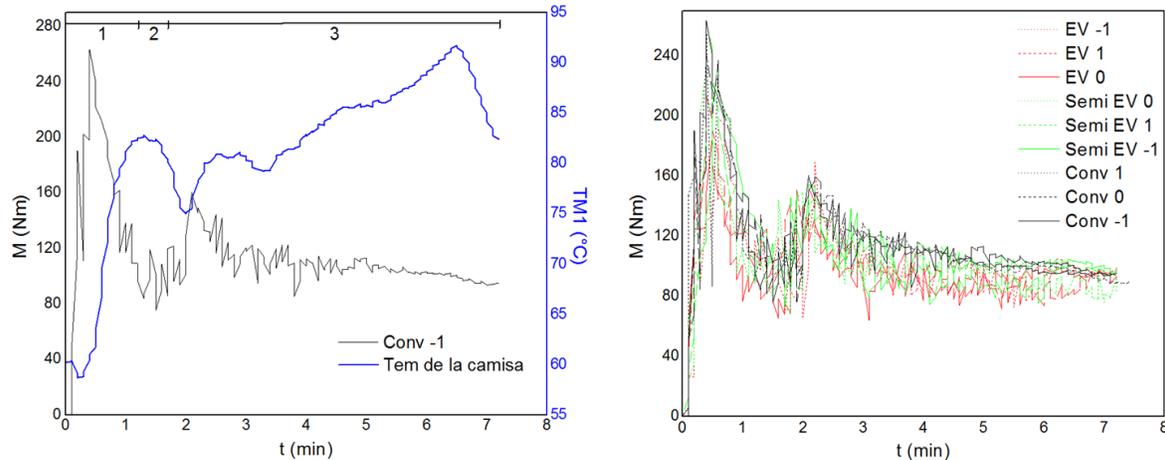


Figura 25 Esquema de mezclado (izquierda) y comparación del proceso de mezclado para todas las formulaciones de caucho natural (derecha).

Las reometrías de las diferentes formulaciones muestran un comportamiento similar para todos los casos y en todas las etapas del procesamiento, lo que indica que el cambio en el sistema de vulcanización no cambia las propiedades reológicas durante el proceso de mezclado.

4.2.2 Evaluación de la cinética de la reacción de vulcanización

4.2.2.1 Reometría de vulcanización

En la Figura 26 se muestra un ejemplo de las variables que fueron medidas a partir de las reometrías de vulcanización. La técnica demostró tener menos del 2% de dispersión en los valores de las variables evaluadas por lo que los ensayos no fueron repetidos.

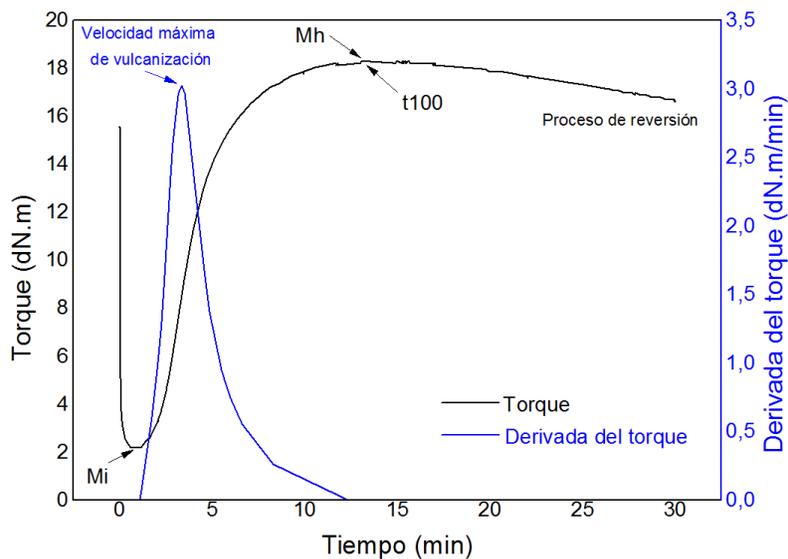


Figura 26 Reometría de vulcanización del caucho natural mezclado con el sistema de vulcanización convencional -1

Los torques son representados como M_h y M_i siendo el mayor y el menor torque generados respectivamente; el tiempo óptimo de vulcanización es denominado como el t_{100} . Al final del proceso se presenta una disminución en el torque y esto se debe a la poca estabilidad térmica de la formulación convencional -1.

La línea azul corresponde a la derivada del torque en función del tiempo, y este resultado se traduce en la velocidad de reacción a lo largo de todo el ensayo reométrico, la velocidad máxima de reacción es el parámetro que se eligió para hacer un primer acercamiento a la cinética de la reacción de vulcanización de los compuestos mezclados con las diferentes formulaciones.

En la Figura 27 se compara de manera general el comportamiento de los tres sistemas de vulcanización correspondientes a las formulaciones establecidas como los centros del diseño de experimentos.

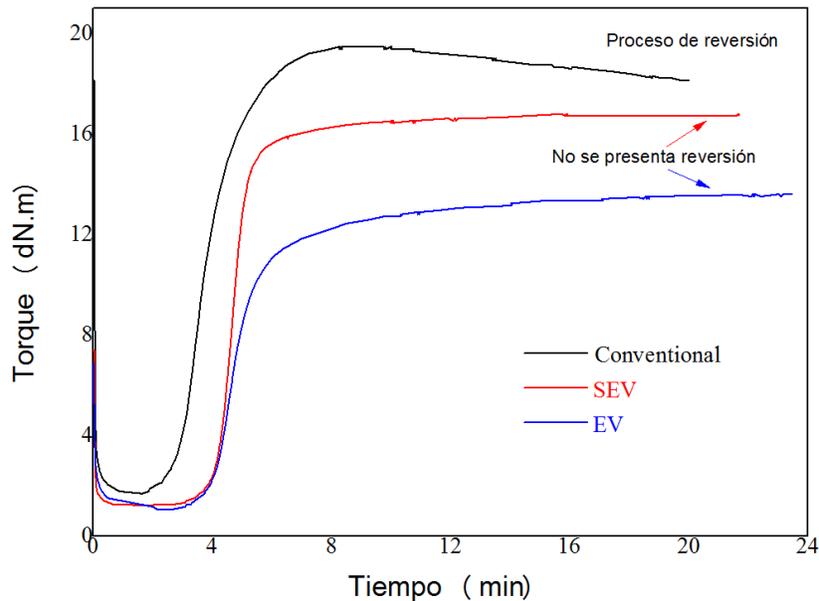


Figura 27 Comparación de las reometrías de vulcanización para los sistemas convencional 0, SEV 0 y EV 0

La única composición que presenta reversión es la formulación correspondiente al sistema de vulcanización convencional 0, mientras que las formulaciones de los otros dos sistemas no muestran este fenómeno, de esta manera se puede constatar la mayor estabilidad térmica de los sistemas SEV y EV en comparación al sistema convencional. Es importante también notar que los torques máximos alcanzados son mayores para el sistema convencional seguido del sistema SEV y el valor más bajo corresponde al sistema EV, estos resultados están de acuerdo con la información reportada por otros autores donde el sistema convencional posee la mejor respuesta mecánica y el sistema EV la peor respuesta mecánica, mientras que el sistema SEV se encuentra en un comportamiento medio entre el sistema convencional y el sistema EV [5], [7], [31], [15], [14].

En la Figura 28 se muestra el comportamiento de los tiempos óptimos de vulcanización (t_{100}) y de la velocidad máxima de vulcanización en función de la composición de los compuestos de caucho natural.

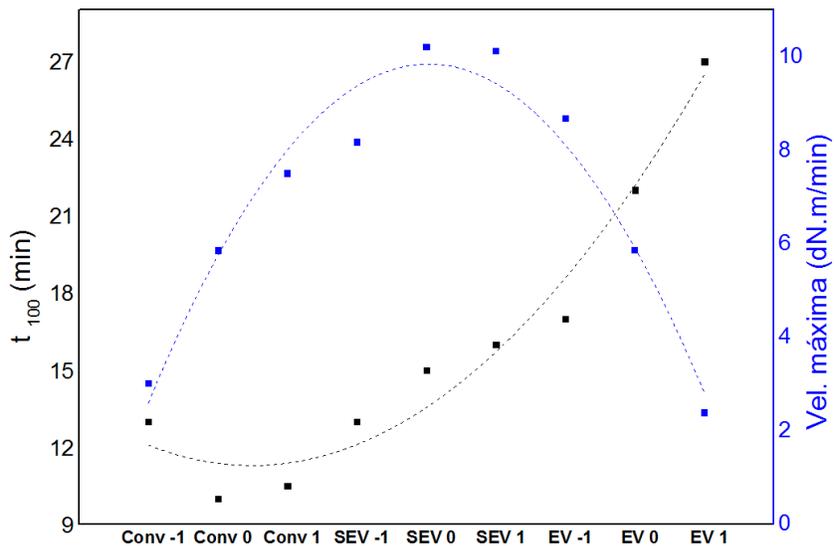


Figura 28 t_{100} y velocidad máxima de reacción para los compuestos de caucho natural

El tiempo óptimo de vulcanización disminuye inicialmente cuando aumenta la concentración de acelerante y disminuye la de azufre dentro del sistema convencional. Sin embargo, a partir de la composición correspondiente al sistema de vulcanización convencional 1 el tiempo óptimo de vulcanización aumenta hasta alcanzar un máximo en la composición correspondiente al sistema EV 1. Una primera hipótesis sobre este fenómeno es que la reacción de descomposición del acelerante que está en mayor proporción en los sistemas EV, puede demorar mucho más tiempo en terminar el proceso de conversión de TBBS a MBTS y luego a MBT según lo describen los mecanismos de reacción descritos en la Figura 2 y en la Figura 5. De igual manera, la velocidad máxima de vulcanización, presenta un comportamiento parabólico mostrando una velocidad máxima en la formulación correspondiente al sistema SEV 0, formulación que corresponde al centro del diseño de experimentos establecido para el presente estudio. A partir de esta formulación la velocidad máxima de reacción disminuye mostrando que un exceso en la concentración de acelerante respecto a la concentración de azufre

aumenta el tiempo necesario para alcanzar el 100% de entrecruzamiento y disminuye la velocidad máxima de reacción.

Las líneas punteadas en la Figura 28 corresponden a una tendencia, no a una regresión lineal. No fue posible encontrar una relación matemática al comportamiento de estas dos propiedades debido a que las formulaciones están establecidas a partir de las relaciones de la concentración de acelerante y azufre donde para algunas composiciones la relación puede ser igual pero las concentraciones de cada una de las especies es diferente, este es el caso de las formulaciones correspondientes al sistema SEV 1 y el sistema EV -1, donde la relación de acelerante y azufre es de 2.5 pero las concentraciones de azufre y acelerante son diferentes, además de que se encontraron resultados muy diferentes en las propiedades evaluadas para las dos formulaciones.

En la Figura 29 se hace un análisis de la diferencia de torques ($M_h - M_i$) encontrados durante el ensayo en el reómetro de vulcanización para todas las formulaciones establecidas. El comportamiento de las formulaciones de los sistemas correspondientes a los centros del diseño de experimentos tiene una tendencia muy clara de acuerdo a la respuesta mecánica esperada para cada sistema de vulcanización, donde el sistema convencional tiene la mayor resistencia seguida por el sistema SEV y luego las propiedades menores corresponden al sistema EV. Sin embargo, cada sistema de vulcanización tiene su propio comportamiento donde las formulaciones correspondientes a los centros del diseño de experimentos tienen los mayores valores de ($M_h - M_i$) y estos son comparables a los valores encontrados en los extremos de los otros dos sistemas, es decir la diferencia de torques ($M_h - M_i$) para la formulación correspondiente al sistema SEV 0 es comparable con los valores del sistema convencional -1, y los valores del sistema EV 0 son comparables con el sistema SEV -1.

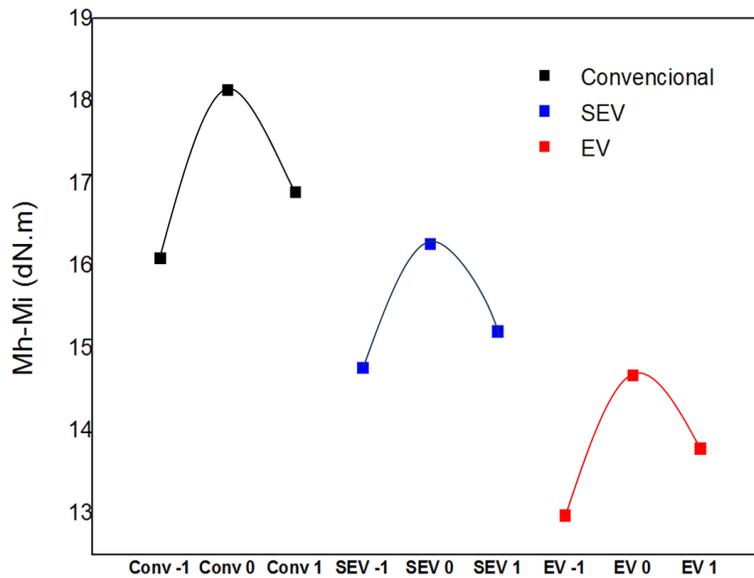


Figura 29 Relación de la diferencia de torques en la reometría de vulcanización para las diferentes formulaciones.

4.2.2.2 Ajuste del modelo de Kamal y Sourour

Se evaluó el grado de cura de los compuestos de caucho natural de acuerdo a la relación establecida en la Ecuación 4, y los resultados experimentales fueron ajustados al modelo de Kamal y Sourour de acuerdo a la Ecuación 5.

La reacción de cura no empieza de inmediato por lo que se genera un tiempo de inducción antes de que la reacción se lleve a cabo. En la Figura 30, se muestra el comportamiento del tiempo de inducción en función de la composición o del sistema de vulcanización empleado.

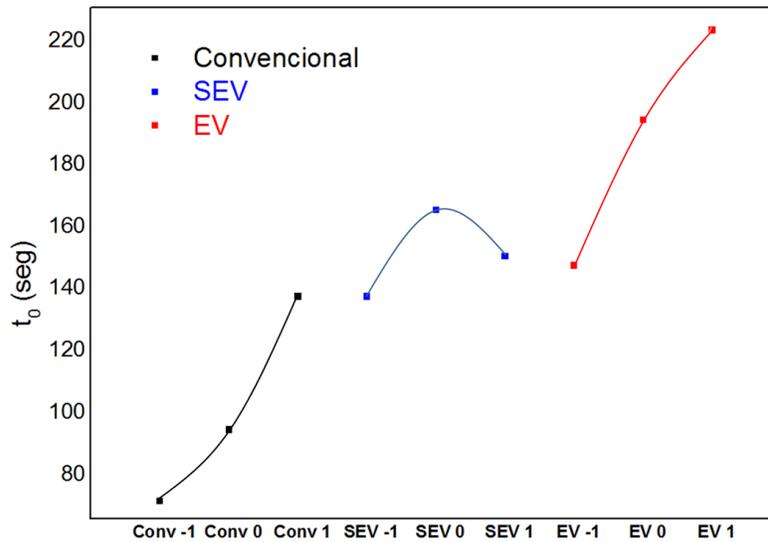


Figura 30 Tiempo de inducción en función de la formulación

El tiempo de inducción aumenta a medida que aumenta la concentración de acelerante en la formulación de los compuestos de caucho natural; este comportamiento se debe al efecto retardante que tiene el aumento del acelerante en la formulación según ha sido establecido por varios autores [7], [39], [40], y que es demostrada mediante las reacciones radicalarias del acelerante antes de comenzar el proceso de vulcanización, estas reacciones fueron descritas anteriormente (Figura 2yFigura 5).

En la Figura 31 se esquematiza el comportamiento del grado de cura y el ajuste del modelo de Kamal y Sourour para la formulación correspondiente al sistema de vulcanización convencional -1. El ajuste del modelo para esta formulación es adecuado y se puede entonces encontrar el parámetro cinético relacionado con la velocidad de reacción (k) y el orden de la reacción de vulcanización (n).

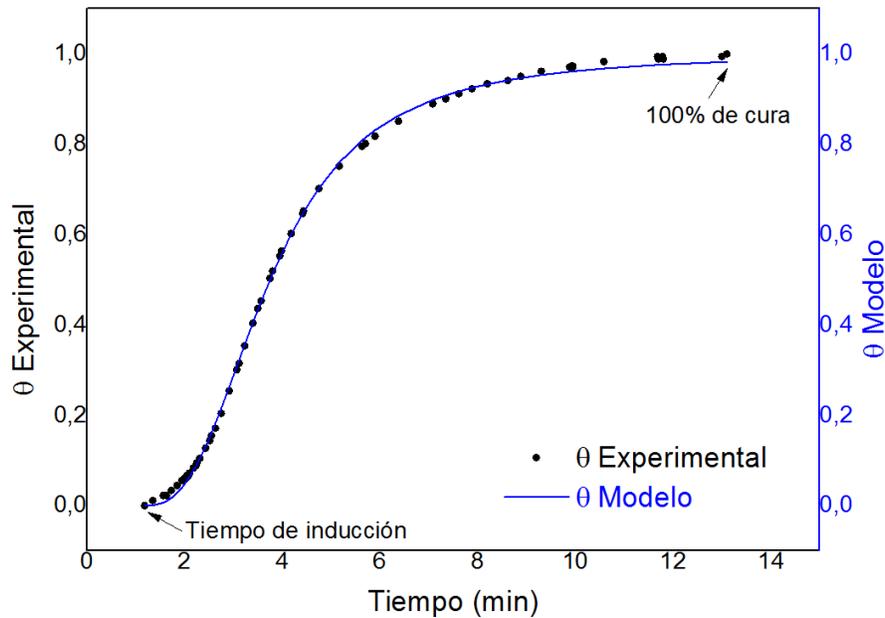


Figura 31 Grado de cura y ajuste del modelo de Kamal y Sourour a los datos experimentales, convencional -1.

Sin embargo, el ajuste del modelo no es siempre el mismo, y depende de la formulación o del sistema de vulcanización del compuesto de caucho natural. En la Figura 32 se representa el comportamiento del grado de cura a partir de los resultados experimentales (puntos) y el ajuste de estos valores al modelo de Kamal y Sourour (línea continua) para las formulaciones correspondientes a los centros del diseño de experimentos. Se ve claramente que el modelo tiene un buen ajuste para las tres formulaciones en la zona del medio donde está la máxima velocidad de vulcanización pero que para las zonas donde comienza y termina la reacción de vulcanización de las formulaciones SEV 0 y EV 0 no hay un buen ajuste del modelo, en esta zona la reacción disminuye su cinética y se suaviza la curva, fenómeno que no es ajustado por medio del modelo.

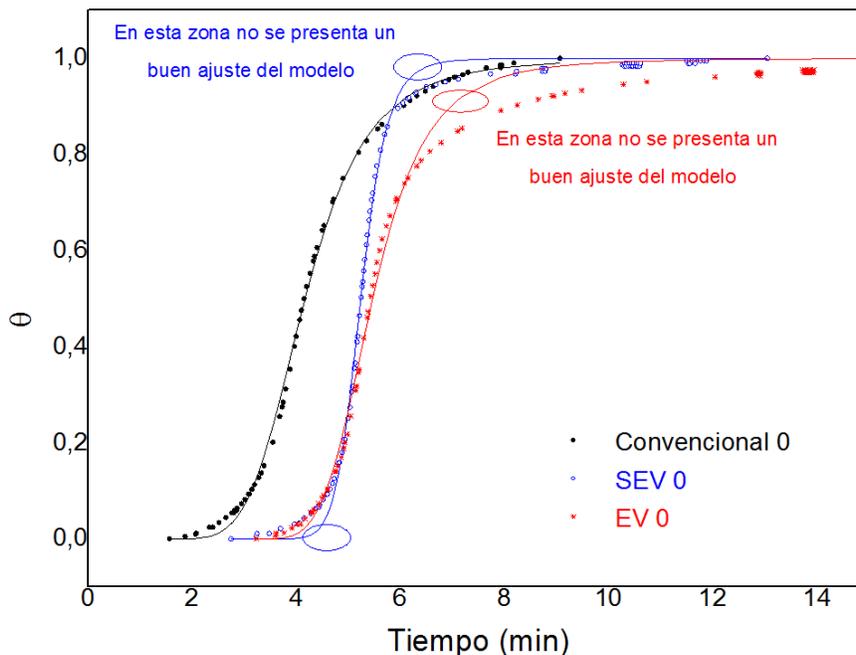


Figura 32 Ajuste del modelo de Kamal y Sourour de acuerdo al sistema de vulcanización

Debido a esta limitación del modelo se plantea la posibilidad de dividir el ajuste del modelo a los datos experimentales en tres zonas, donde la zona 1 y la zona 3 corresponden al inicio y al final de la reacción, zonas donde no se presenta un buen ajuste, mientras que la zona 2 corresponde a la zona donde ocurre la mayor parte de la reacción y además se encuentra la máxima velocidad de reacción, *los valores de k y n ajustados en esta zona son similares a los valores obtenidos para el ajuste de los datos de las tres zonas juntas*, por lo tanto la zona 2 representa además el ajuste del modelo a todos los datos mientras que para las zona 1 y 3 los valores de k y n son muy diferentes. En la Figura 33 se hace una ilustración de la división de las zonas para poder analizar la reacción de vulcanización de acuerdo al momento en el que se encuentre la reacción, al inicio, en el intermedio o al final del proceso.

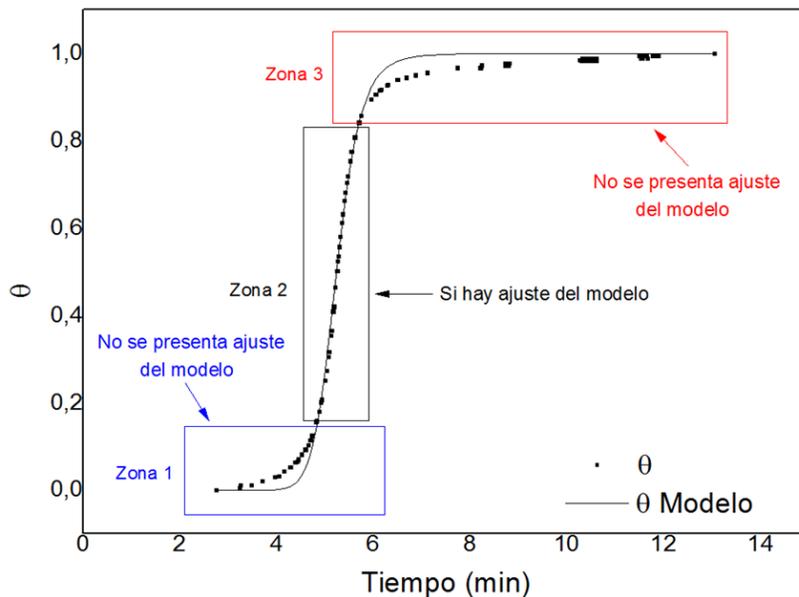


Figura33 Zonas donde no se ajusta el modelo de Kamal y Sourour

Los valores del parámetro que relaciona la cinética de la reacción (k) y del orden de la reacción (n) para la zona 2 son mostrados en la Figura 34. El parámetro k es función de la temperatura. Este parámetro permanece prácticamente constante para las formulaciones correspondientes a los sistemas convencionales, en el caso de los sistemas semi eficientes (SEVs) se presenta un comportamiento parabólico, donde k es prácticamente el mismo para el sistema SEV -1 y el sistema SEV 1 y dicho k es mayor que el obtenido para el sistema SEV 0, finalmente para los sistemas eficientes el valor de k disminuye de la siguiente manera: $k_{EV-1} > k_{EV0} > k_{EV-1}$. Las reometrías de vulcanización fueron llevadas a cabo a una misma temperatura, sin embargo la reacción de vulcanización es exotérmica y para cada formulación el calor generado es diferente, debido a esto se presentan gradientes de temperatura en los materiales afectando la cinética de la reacción.

El orden de la reacción (n) es función de la composición. El parámetro n muestra un aumento en los sistemas convencionales a medida que aumenta la relación

acelerante/azufre, en el caso de los sistemas SEVs se observa un comportamiento parabólico en el valor de n donde es mayor para el sistema SEV 0 y muy similar para los sistemas SEV -1 y SEV 1, en los sistemas eficientes n disminuye a medida que aumenta la relación acelerante/azufre.

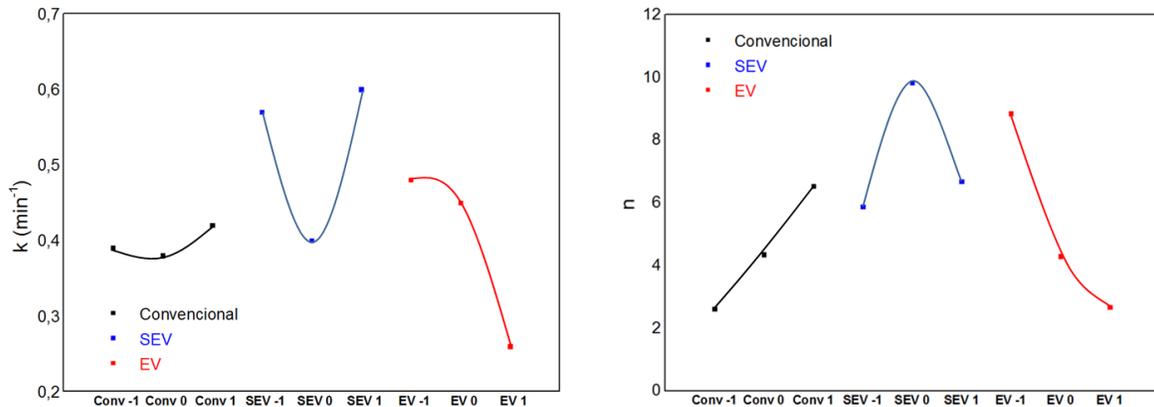


Figura 34 Parámetros k y n calculados a partir del ajuste del modelo de Kamal y Sourour para todos los datos.

Como se discutió anteriormente el ajuste del modelo no es el mejor para todas las formulaciones, se quiso entonces ajustar el modelo a cada zona de acuerdo a las subdivisiones hechas en la Figura 33, estas comparaciones muestran que los mecanismos de reacción al inicio y al final son muy diferentes a los que se presentan en la parte donde se presenta la mayor velocidad de vulcanización. A partir de estos análisis se plantea la idea de que el modelo de Kamal y Sourour no pueden representar el total de la reacción de vulcanización expresando solo un valor del parámetro cinético de reacción (k) y solo un valor del orden de reacción (n). En la Figura 35 se comparan los valores obtenidos para los parámetros k y n en función de la zona donde es ajustado el modelo de Kamal y Sourour.

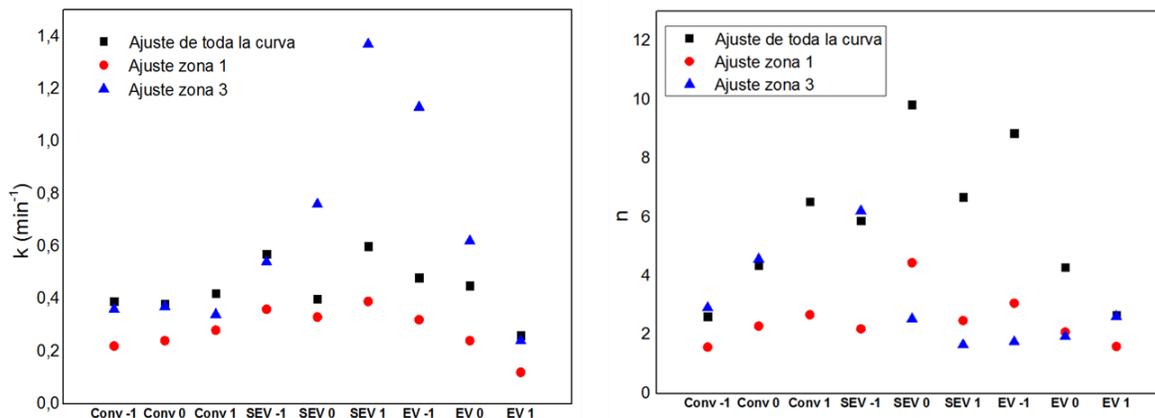


Figura 35 Parámetros k y n en función de la zona para las diferentes formulaciones de caucho natural

Para todos los sistemas convencionales el parámetro cinético (k) presentó su menor valor en la zona 1, mientras que los valores en las zonas 2 (igual al ajuste sobre toda la curva) y en la zona 3 fue muy similar, para todos los sistemas SEVs el valor de k fue menor en la zona 1, en la zona 2 se presentó un comportamiento parabólico cuyo mínimo ocurrió en el sistema SEV 0 que fue menor al k calculado en los sistemas SEV -1 \approx SEV 1, mientras que en la zona 3 el comportamiento de k fue de la siguiente manera: $k_{SEV-1} < k_{SEV0} < k_{SEV1}$, finalmente para todos los sistemas de vulcanización EVs, k presentó su menor valor en la zona 1, en la zona 2 para el sistema EV -1 k fue muy similar al valor de k del sistema EV 0 pero estos valores fueron mayores al valor de k del sistema EV 1, en la zona 3 k disminuyó a medida que se aumentó la relación acelerante/azufre. Para todos los sistemas de vulcanización evaluados el valor de k fue menor en la zona 1 en comparación con las otras dos zonas; este resultado indica que la cinética de vulcanización al inicio de la reacción es menor que en el resto del proceso, por lo tanto k es menor en esta zona debido a que en esta etapa el material no ha alcanzado la temperatura del ensayo y apenas está comenzando a ocurrir la reacción de vulcanización (reacción exotérmica).

El orden de la reacción (n) mostró un comportamiento similar en las 3 zonas de todos los sistemas convencionales donde $n_{\text{conv}-1} < n_{\text{conv}0} < n_{\text{conv}1}$, para los sistemas SEVs el comportamiento de n fue parabólico y similar en las zonas 1 y 2 donde el máximo se presentó en el sistema SEV 0, en la zona 3 el comportamiento de n fue decreciente $n_{\text{SEV}-1} > n_{\text{SEV}0} > n_{\text{SEV}1}$, finalmente en las formulaciones correspondientes a los sistemas EVs, en la zona 1 y en la zona 2 n decrece a medida que aumenta la relación acelerante/azufre, por el contrario en la zona 3 n aumentó a medida que la relación acelerante/azufre también aumentó.

4.2.3 Análisis superficial (SEM-EDS)

Mediante microscopía electrónica de barrido acoplada a la espectroscopia de energía dispersiva de rayos x (SEM-EDS) se evaluó la composición del caucho natural correspondiente a la formulación del sistema conv -1 antes y después del proceso de vulcanización. También se evaluó la composición del caucho natural vulcanizado correspondiente al sistema EV -1 con el fin de comparar las estructuras de estos dos sistemas Conv -1 y EV -1 después del proceso de vulcanización.

En la Figura 36 se muestra la micrografía de un compuesto de caucho natural correspondiente a la formulación convencional -1 sin vulcanizar y de un compuesto vulcanizado. En la micrografía correspondiente al compuesto sin vulcanizar se pueden observar partículas dispersas dentro de la matriz de caucho, a estas partículas se les hizo un análisis químico por EDS y se encontró que dichas partículas son principalmente azufre puro. Para el material ya vulcanizado los espectros muestran que la composición es más diversa, hay presencia de oxígeno, azufre y zinc; el oxígeno es el elemento que se encuentra en mayor proporción, seguido del zinc y finalmente el elemento de azufre es el que se encuentra en menor proporción.

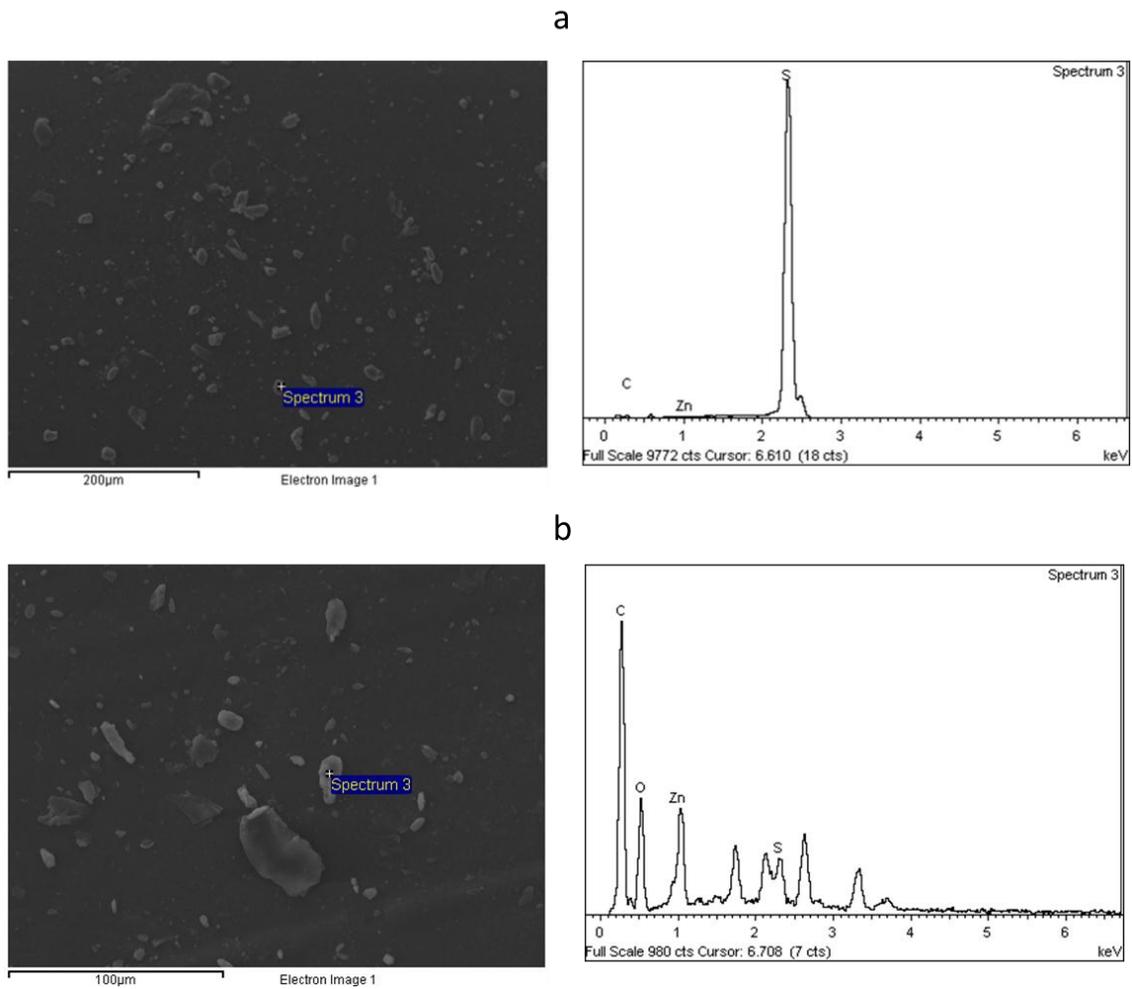


Figura 36 EDS de las partículas del compuesto de caucho natural convencional -1
a) sin vulcanizar, b) vulcanizado

Para analizar el total de la superficie observada en el SEM se hizo un mapeo que permite la identificación química de los elementos presentes en dicha zona.

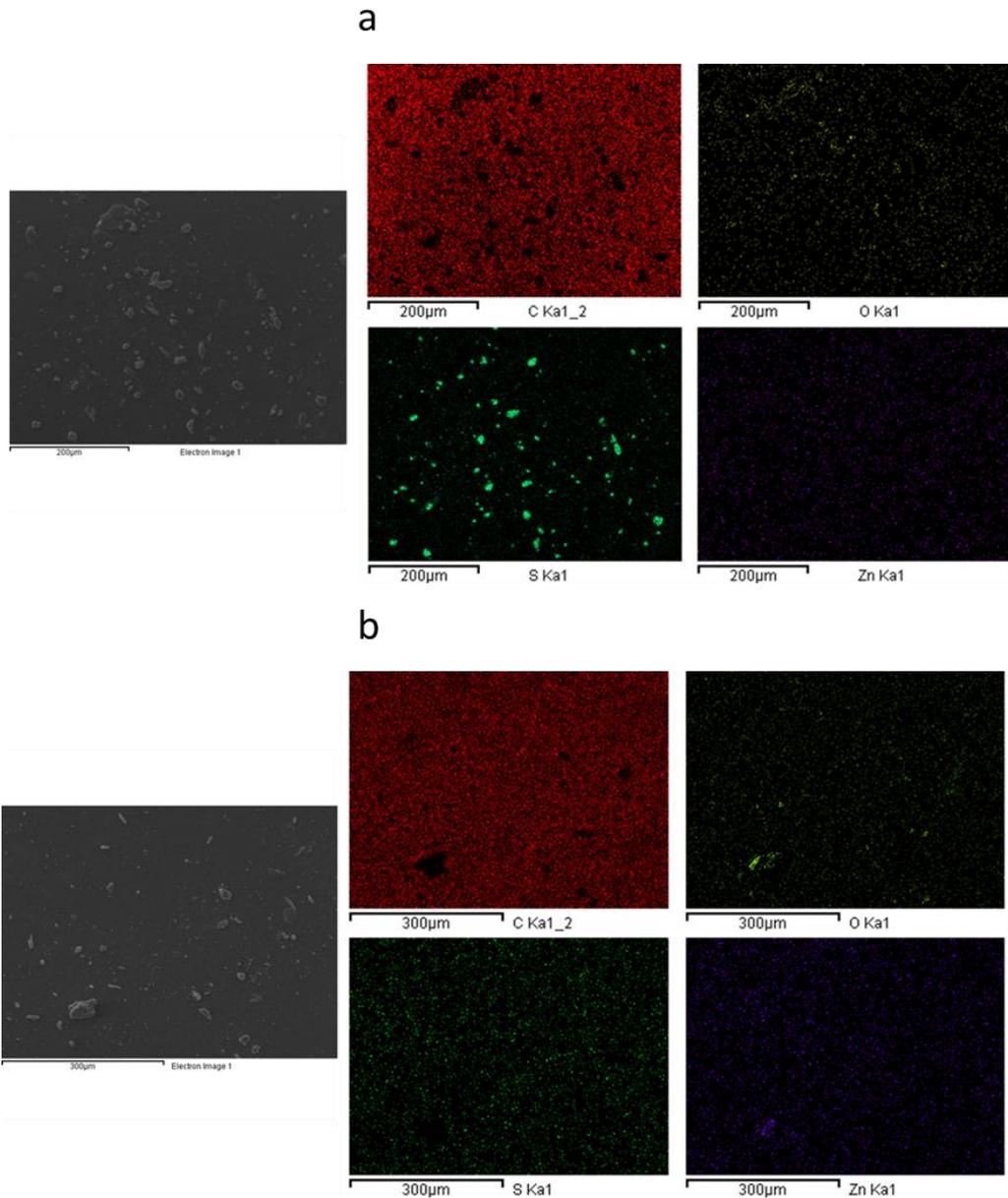


Figura 37 Mapeo del compuesto correspondiente a la formulación convencional -1
a) sin vulcanizar, b) vulcanizado

La Figura 37a muestra los dominios químicos de la superficie evaluada, donde se nota claramente que las partículas dispersas en el caucho sin vulcanizar corresponden en su totalidad a partículas de azufre dentro de una matriz de

carbono (caucho natural), además se ve la presencia de oxígeno y zinc en toda la superficie de la muestra por lo que se puede esperar que el activador se encuentre disperso de esta manera en los compuestos de caucho.

En la Figura 37b se ilustra el barrido químico hecho a la superficie del caucho natural ya vulcanizado correspondiente a la formulación convencional -1.

A diferencia de los compuestos sin vulcanizar en los compuestos vulcanizados el azufre ya no se encuentra como elemento sino que aparece disperso sobre toda la superficie del caucho formando posiblemente los enlaces sulfídicos con las redes del polímero; se observa además unas partículas claras que corresponden a óxidos de zinc de acuerdo a los resultados mostrados por el mapeo.

Las micrografías y el EDS para el caucho vulcanizado formulado a partir del sistema EV -1 se presenta en la Figura 38.

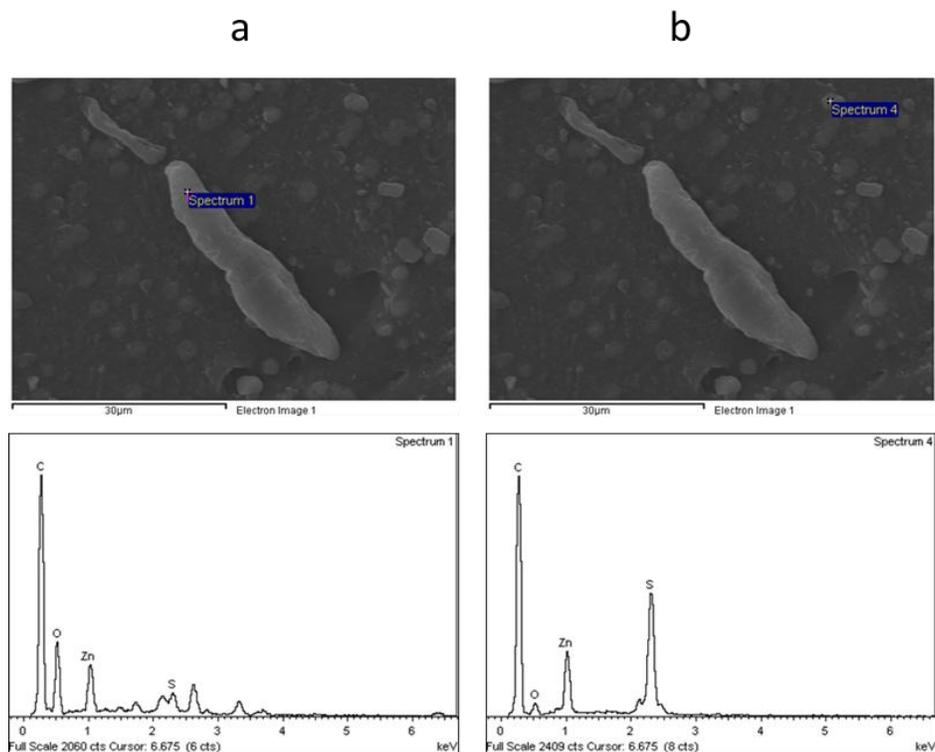


Figura 38 EDS del compuesto de caucho natural para el sistema EV -1 vulcanizado a) partículas claras, b) partículas oscuras

Para esta formulación se ve en su microestructura la formación de partículas claras de un tamaño considerable a diferencia de unas partículas un poco más oscuras que se encuentran dispersas sobre toda la superficie del material.

Los resultados de los espectros EDS mostrados en Figura 38 permiten encontrar diferencias químicas entre los dos tipos de partículas formados durante el proceso de vulcanización para esta composición. El espectro correspondiente a la partícula clara y más grande tiene principalmente oxígeno y zinc, mientras que las partículas más pequeñas e inmersas en la matriz de caucho están compuestas principalmente de azufre y zinc, por lo tanto son partículas correspondientes a sulfuro de zinc[93]. La formación de ZnS debe ser mayor en la medida en que la concentración de acelerante sea mayor en la formulación, es decir para los sistemas eficientes es más probable que se forme el subproducto de acuerdo a la ecuación mostrada en la Figura 9 y discutida anteriormente.

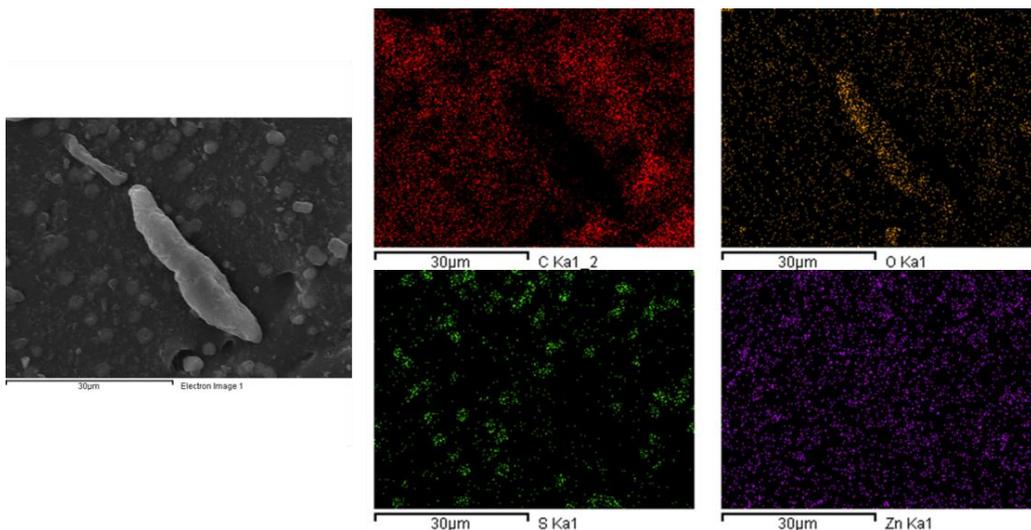


Figura 39 Mapeo del compuesto correspondiente a la formulación EV -1 ya vulcanizado

A partir del mapeo químico mostrado en la Figura 39 se puede concluir que las partículas claras y más grandes corresponden a la presencia de un óxido posiblemente de zinc.

En la Figura 40 se comparan los sistemas conv -1 y EV -1, en este último el azufre no se encuentra disperso sobre toda la matriz del caucho como si se encuentra en el compuesto formulado con el sistema de vulcanización convencional -1. De acuerdo a la investigación de Weng y colaboradores [93], la fase de sulfuro de zinc es la causante de la generación y propagación de grietas, siendo de alguna manera concentradores de esfuerzos, por lo tanto si existen más partículas y de mayor tamaño de sulfuro de zinc los mecanismos de fractura se pueden ver beneficiados y esta podría ser una explicación de las menores propiedades mecánicas exhibidas en los compuestos formulados dentro de la composición correspondiente al sistema de vulcanización eficiente (EV). De igual manera se nota que la fase continua correspondiente a la matriz de caucho es diferente para los dos compuestos, donde la formación de las partículas de sulfuro de zinc no es marcada en la formulación convencional -1 mientras que en la formulación EV -1 si hay mucha presencia de estas partículas.

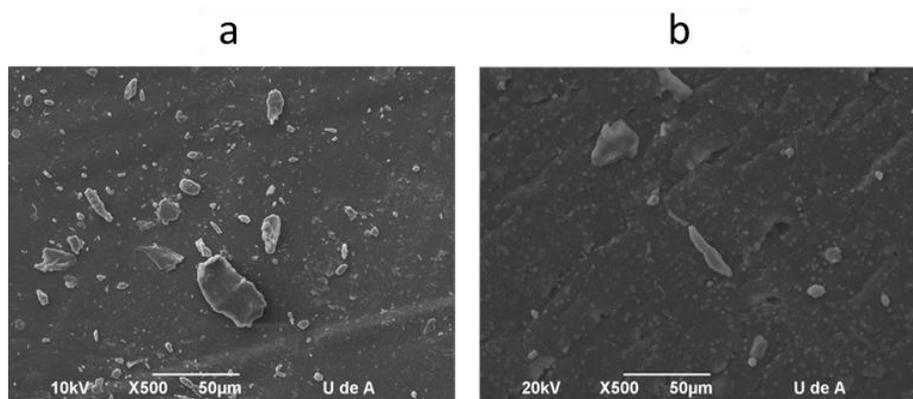


Figura 40 Comparación de la microestructura de compuestos de caucho natural de acuerdo a la formulación (a) Convencional -1, (b) EV -1

4.2.4 Densidad de entrecruzamiento (hinchamiento en solventes) y tipo de enlace formado

En la Figura 41 se ilustra el comportamiento de la fracción soluble de acuerdo a la formulación en compuestos de caucho natural vulcanizados. Los sistemas conv presentan la tendencia a disminuir la fracción sol a medida que aumenta la proporción de acelerante y disminuye la concentración de azufre, mientras que los sistemas SEV y EV tienen la tendencia a aumentar la fracción sol a medida que aumenta la concentración de TBBS y disminuye el azufre.

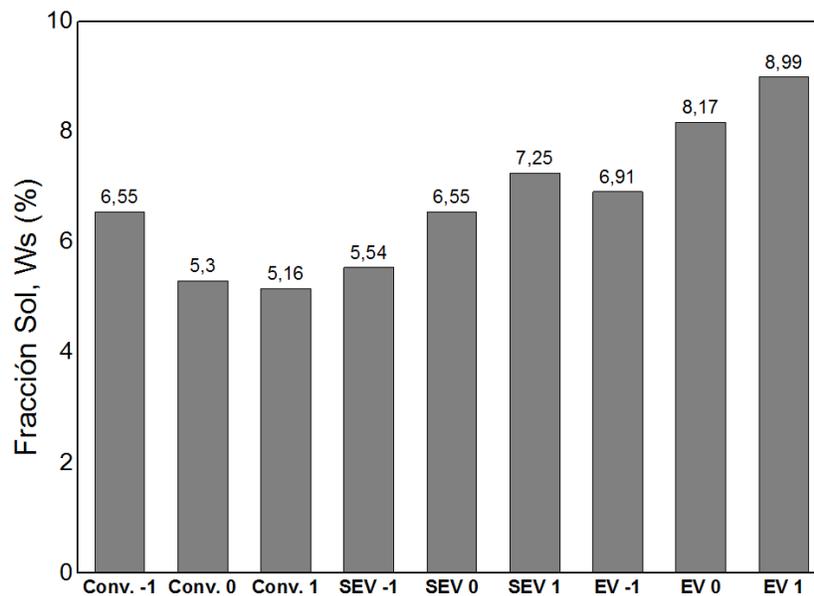


Figura 41 Fracción sol de los diferentes sistemas de vulcanización

Para evaluar la fracción de polímero en el máximo grado de hinchamiento (V_{2m}) se debe hacer la evaluación de la densidad de las muestras extraídas y la caracterización de la fracción de cenizas, posterior a esto se debe hallar el valor del parámetro de interacción de Flory y Huggins de acuerdo a la relación establecida por Kraus [74] y así poder encontrar el valor del peso molecular entre los entrecruzamientos (puentes químicos).

En la Tabla 10 se muestran los resultados de las densidades correspondientes a las diferentes formulaciones de acuerdo a los sistemas de vulcanización, también están los valores de las fracciones de cenizas los cuales presentan diferencias significativas en algunos casos, estas diferencias pueden ser explicadas a partir de la evaluación de la microestructura de una misma formulación en diferentes zonas, donde se observa que hay dominios de partículas en algunas zonas (Figura42), debido a esto es muy importante medir el porcentaje de cenizas en las muestras que fueron sometidas a la extracción de la fracción sol y que luego fueron llevadas al proceso de hinchamiento en solventes. El parámetro de Flory permaneció casi constante, este resultado es el esperado para muestras con un alto grado de hinchamiento [72].

Tabla 10 Densidad, fracción de cenizas y parámetro de Flory para los compuestos de caucho natural de acuerdo a la formulación empleada

	Conv - 1	Conv 0	Conv 1	SEV - 1	SEV 0	SEV 1	EV -1	EV 0	EV 1
Densidad (g/cm ³)	0,992	0,980	0,989	0,993	0,992	0,983	0,962	0,941	0,945
Fracción de cenizas	0,078	0,043	0,051	0,055	0,048	0,05	0,085	0,08	0,075
χ	0,438	0,438	0,438	0,437	0,438	0,438	0,437	0,437	0,437

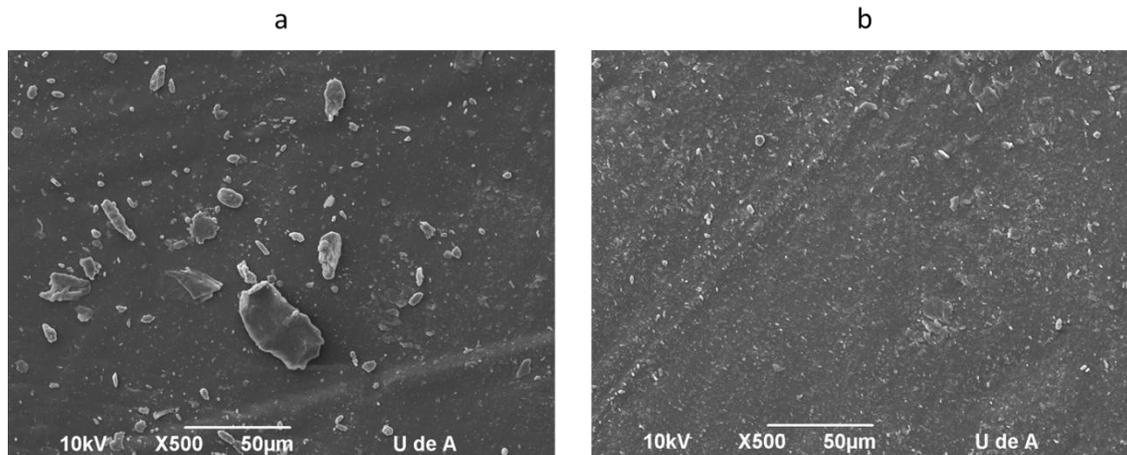


Figura42 Dominios en algunas zonas del compuesto Convencional -1

En la Figura 43 se muestra el comportamiento de la fracción del polímero entrecruzado en su máximo grado de hinchamiento y el peso molecular entre puentes químicos formados, cuyo comportamiento es inverso a la densidad de entrecruzamiento, es decir, si el peso molecular de las cadenas del polímero que se encuentran entre dos enlaces sulfídicos es muy alto, entonces la densidad de puentes tiene que ser menor.

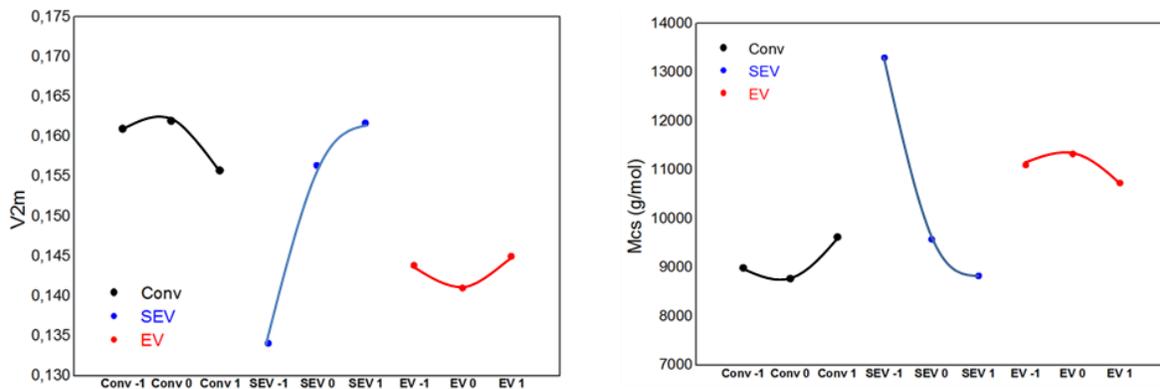


Figura 43 Fracción de polímero (V_{2m}) y peso molecular entre puentes químicos (M_{cs})

A partir de la evaluación del peso molecular (M_{cs}) se calculó la densidad de entrecruzamiento de las diferentes mezclas. En la Figura 44 se muestra el comportamiento de la densidad de entrecruzamiento de los compuestos de caucho natural.

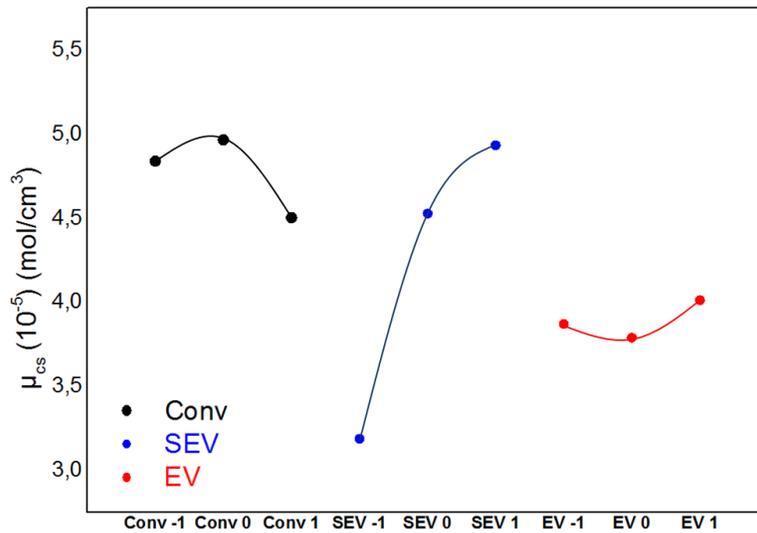


Figura 44 Densidad de entrecruzamiento de los compuestos de caucho natural elaborados con los diferentes sistemas de vulcanización

La densidad de entrecruzamiento para cada sistema de vulcanización tiene su propia tendencia, la densidad de entrecruzamiento de las formulaciones establecidas para los sistemas convencionales es mayor en todos los casos a la densidad de entrecruzamiento obtenida para las formulaciones establecidas para los sistemas eficientes (EVs), para el caso de los sistemas SEVs la densidad de entrecruzamiento aumentó a medida que la relación acelerante/azufre aumentó.

En la Figura 45 se esquematiza el porcentaje de puentes mono, di y polisulfídicos de acuerdo al sistema de vulcanización empleado. Los sistemas de vulcanización eficientes (EVs) presentaron la mayor proporción de enlaces monosulfídicos mientras que las formulaciones convencionales y semi eficientes (SEVs) presentaron mayor proporción de enlaces disulfídicos y polisulfídicos.

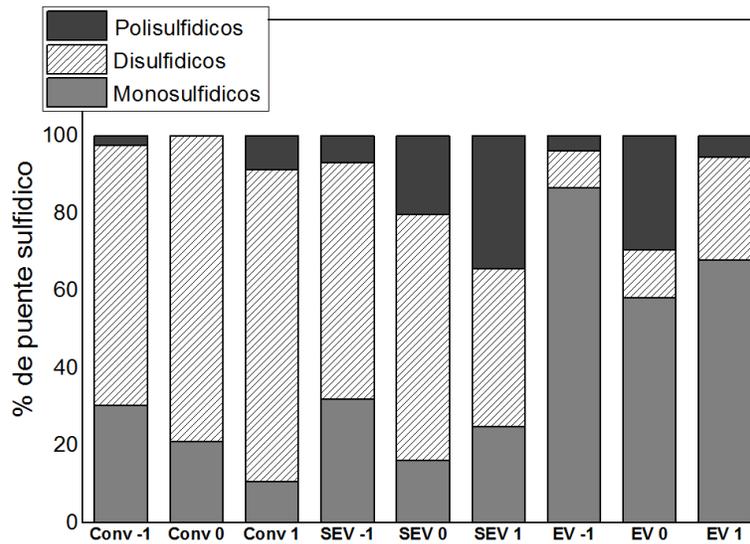


Figura 45 Tipo de enlace formado en función del sistema de vulcanización empleado

Es muy interesante el comportamiento de las formulaciones SEV 1 y la EV -1 donde a pesar de tener la misma relación de acelerante y azufre sus propiedades y estructura química son diferentes, esto nos demuestra que los compuestos de caucho no pueden ser dependientes solo del azufre o del acelerante o solo de la relación de estos dos componentes. Existe un efecto sinérgico entre todos los componentes.

4.2.5 Densidad de entrecruzamiento (modelo de reptación) y comparación con el método de hinchamiento en solventes

Inicialmente se ajustó el modelo de reptación a los resultados encontrados durante el ensayo de tensión de acuerdo a las condiciones y ecuaciones establecidas anteriormente. En la Figura 46 se muestra el ajuste de la Ecuación 10 a los datos experimentales de las composiciones Convencional -1, SEV -1 y EV -1. La ecuación se ajusta muy bien a los datos experimentales, se hicieron 5 ensayos y

los parámetros evaluados fueron promediados y su dispersión estuvo siempre por debajo del 5 %.

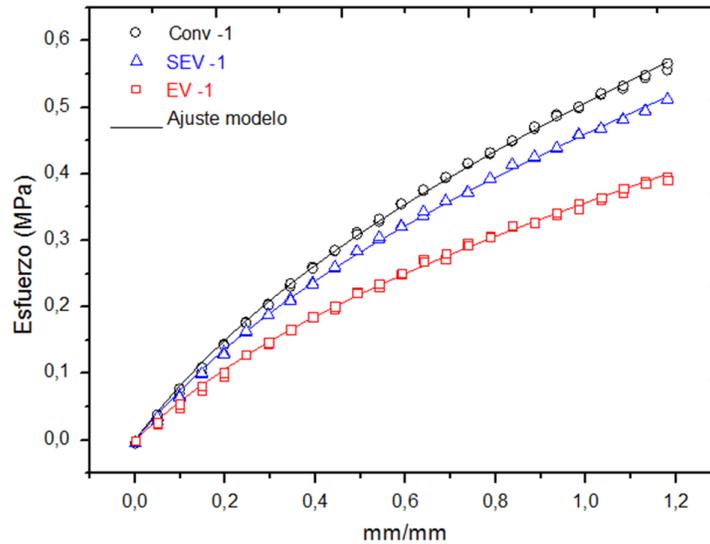


Figura 46 Ajuste de los datos experimentales en tensión a la Ecuación 10

Para encontrar todos los parámetros establecidos dentro del modelo de reptación se debe evaluar la densidad y la fracción soluble. Estos valores son expresados en la Tabla 11.

Tabla 11 Densidades y fracción soluble de las probetas que fueron sometidas al ensayo de tensión

	Conv - 1	Conv 0	Conv 1	SEV - 1	SEV 0	SEV 1	EV -1	EV 0	EV 1
Densidad (g/cm ³)	0,956	0,944	0,944	0,943	0,940	0,944	0,947	0,945	0,953
Fracción Sol (Ws)	6,55	5,30	5,16	5,54	6,55	7,25	6,91	8,17	8,99

El módulo plateau G_N^0 fue evaluado mediante un ensayo llevado a cabo en un reómetro de disco oscilatorio y su valor para el caucho natural sin entrecruzar fue de 0.393 MPa. Otros parámetros encontrados por el método y que permanecen

constantes son el número o densidad del segmento estadístico n_{st} cuyo valor fue de 3.55 nm^{-3} (obtenido de la ec.18), y la masa molecular del segmento estadístico M_{st} cuyo valor fue de 162.2 g/mol (obtenido por la relación $M_{st} = \rho N_A / n_{st}$). El peso molecular del caucho natural fue extraído de la literatura y su valor fue de 174750 g/mol [24], [25]. Los parámetros moleculares establecidos mediante el modelo de reptación son mostrados en la Tabla 12.

Tabla 12 Parámetros moleculares del modelo de reptación en función de la formulación

Mezcla	G_c (Mpa)	G_n (Mpa)	α	d_0 (nm)	M_{co} (g/mol)	V_c (nm- 3)	R_c (nm)	A	M_{ct} (g/mol)
Conv -1	0,268		10,07	5,69	11557	0,0498	6,75	1,4	9548
Conv 0	0,259	0,036	10,07	5,69	12066	0,0476	6,88	1,42	9922
Conv 1	0,269		10,07	5,69	11533	0,0499	6,75	1,4	9530
SEV -1	0,251		12,45	7,04	20492	0,0281	8,62	2,46	15577
SEV 0	0,265	0,023	12,45	7,04	19107	0,0301	8,38	2,4	14690
SEV 1	0,248		12,45	7,04	21012	0,0274	8,7	2,5	15829
EV -1	0,198		13,97	7,9	41360	0,0139	11,36	4,54	27014
EV 0	0,255	0,019	13,97	7,9	29415	0,0196	9,96	3,8	20779
EV 1	0,242		13,97	7,9	31570	0,0182	10,24	3,93	21976

Se reportan los valores para los módulos correspondiente a la contribución de los entrecruzamientos (G_c) y a la contribución de los enredos (G_n), estos últimos fueron promediados de acuerdo al sistema de vulcanización debido a la similitud en sus valores. El rango de fluctuación del segmento de cadena d_0 está directamente relacionado con el G_n , su valor aumentó al pasar del sistema convencional al sistema SEV y aumentó, más aún, al pasar al sistema EV. Dicho factor está relacionado con la distancia entre los finales de cadena R_c , indicando que el

sistema eficiente presenta las mayores distancias y el convencional las menores, comportamiento que se verá reflejado en la densidad de entrecruzamiento.

En la Figura 47 se esquematizan los valores para la densidad de cadenas de las redes entrecruzadas (V_c) y el peso molecular entre las redes entrecruzadas (M_{ct}).

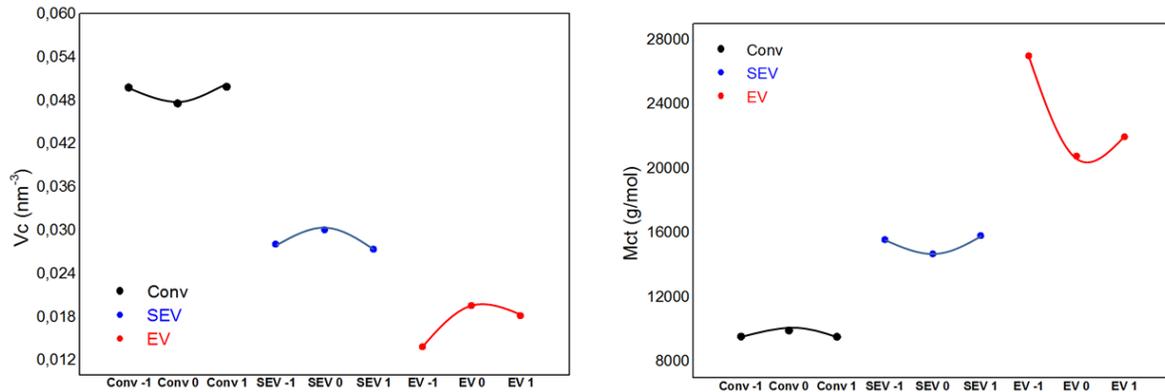


Figura 47 Densidad de cadena de la red entrecruzada y peso molecular entre los entrecruzamientos para las diferentes formulaciones

En la Figura 48 se esquematiza el comportamiento de la densidad de entrecruzamiento de las distintas formulaciones en función de los sistemas de vulcanización empleados. Los valores de la densidad de entrecruzamiento son cercanos para los mismos sistemas pero difieren en gran medida entre los diferentes sistemas, siendo el sistema de vulcanización convencional el que presentó la mayor densidad de entrecruzamiento mientras que el eficiente presentó los menores valores.

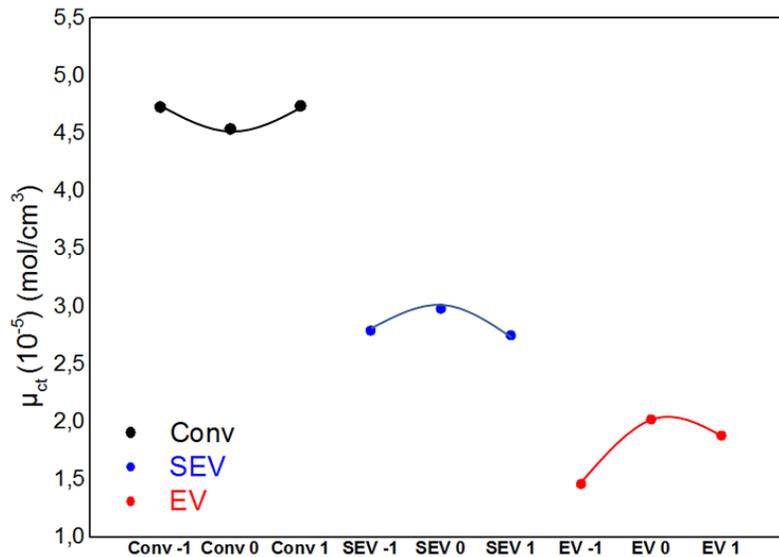


Figura 48 Densidad de entrecruzamiento medida a partir del ajuste del modelo de reptación

En la Tabla 13 se comparan los resultados de los pesos moleculares de las diferentes formulaciones hallados a partir del método de hinchamiento en solventes y mediante el ajuste del modelo de reptación a los ensayos en tracción.

Al analizar los resultados se encuentra similitud en los valores de los pesos moleculares M_{ct} y M_{cs} de las formulaciones correspondientes a los sistemas de vulcanización convencionales y al sistema de vulcanización SEV -1. Sin embargo, para las otras cinco formulaciones los valores de los pesos moleculares entre entrecruzamientos que fueron medidos por las dos técnicas difieren bastante.

Tabla 13 Comparación de los pesos moleculares entre las redes entrecruzadas, evaluados por el método de hinchamiento (M_{cs}) y por el ajuste de los ensayos de tensión al modelo de reptación (M_{ct})

Mezcla	Mcs (g/mol)	Mct (g/mol)
Conv -1	8990,78226	9547,76

Conv 0	8772,18321	9921,5
Conv 1	9625,03919	9530,13
SEV -1	13301,1023	15577,27
SEV 0	9575,49067	14689,75
SEV 1	8826,85496	15828,93
EV -1	11099,9617	27013,81
EV 0	11325,6817	20778,65
EV 1	10731,6535	21976,52

De los resultados reportados en la Tabla 13 y los mostrados en la Figura 49 se puede concluir que las dos técnicas debido a que dan respuesta a dos fenómenos diferentes y tienen un tratamiento mecánico y termodinámico diferente solo pueden ser reproducibles para ciertos casos. De esta manera las composiciones que presentaron valores similares corresponden a todas las formulaciones del sistema convencional y a la formulación SEV -1, estas formulaciones son las que tienen mayor concentración de azufre y de alguna manera son las que tienen la mayor densidad de entrecruzamiento. Con base en esto y de acuerdo a las limitaciones que tiene el modelo de reptación para caracterizar cauchos que no estén moderadamente entrecruzados[24], [23], [25], estas diferencias podrían ser atribuidas a la baja densidad de entrecruzamiento de los compuestos de caucho natural que fueron elaborados con las formulaciones correspondientes al sistema de vulcanización EV y a los sistemas SEV 0 y SEV 1.

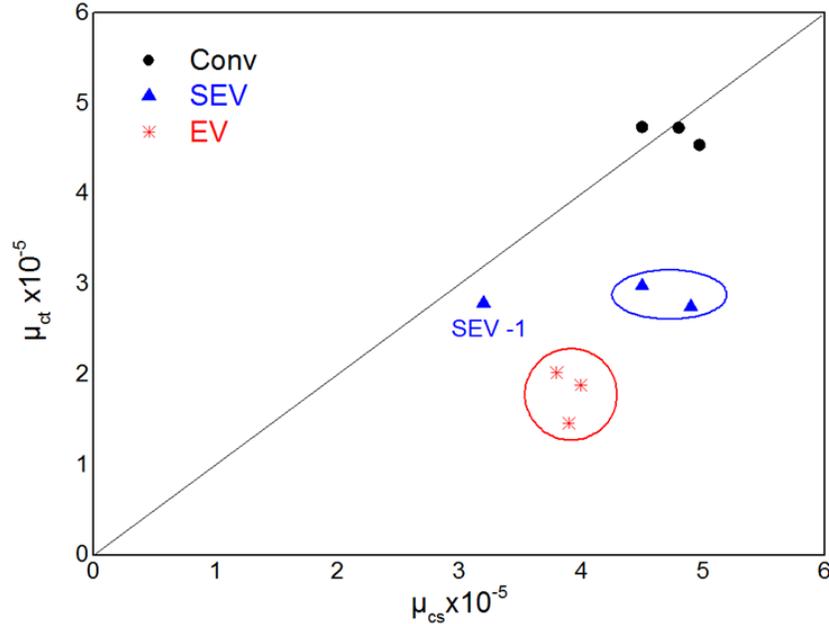


Figura 49 Comparación de la densidad de entrecruzamiento medida por el método de hinchamiento en solventes (μ_{cs}) y por el ajuste del modelo de reptación (μ_{ct})

4.2.6 Propiedades mecánicas

La dureza Shore A fue medida sobre los diferentes compuestos de caucho natural, el ANOVA mostró diferencias estadísticamente significativas ($P < 0.05$), en la Figura 50 se muestran los valores obtenidos del ensayo y el análisis estadístico donde las letras iguales corresponden a las formulaciones que no presentan diferencias estadísticamente significativas. Los valores más altos corresponden a las formulaciones convencional -1 y convencional 0, la formulación convencional 1 tuvo un comportamiento muy similar a las formulaciones SEV 0 y SEV 1 las cuales presentaron un valor intermedio de dureza entre las formulaciones convencional y las formulaciones EVs que presentaron los valores menores de esta propiedad. Como se discutió anteriormente los compuestos correspondientes a las formulaciones SEV 1 y EV -1 tienen la misma relación acelerante/azufre pero su

respuesta fisicoquímica es muy diferente, repitiéndose dicho fenómeno en la medición de dureza.

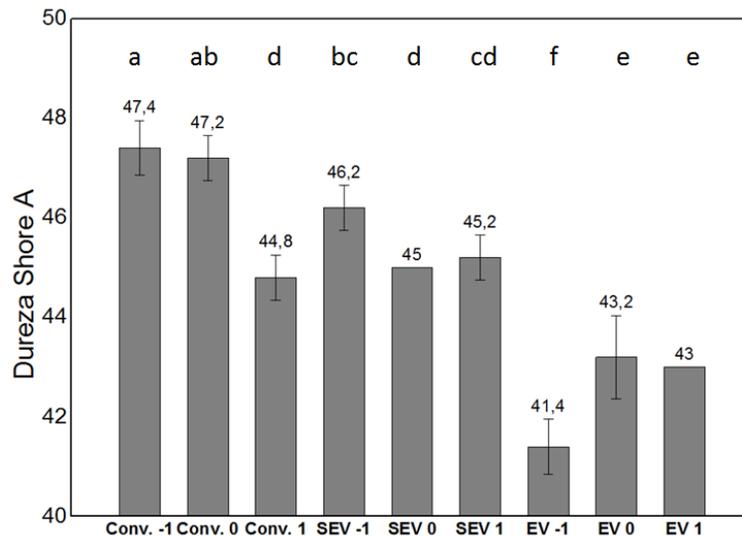


Figura 50 Dureza Shore A de los diferentes compuestos de caucho natural

La evaluación en tensión de las mezclas es reportada en la Figura 51, el ANOVA de los resultados mostró diferencias estadísticamente significativas ($P < 0.05$). El comportamiento de los dos módulos es muy similar, las mezclas correspondientes a las formulaciones de los sistemas convencionales tuvieron la mejor respuesta mecánica, mientras que las mezclas correspondientes a los sistemas EVs tuvieron la peor respuesta mecánica; estos resultados en general son los esperados de acuerdo a los resultados de las densidades de entrecruzamiento medidas y por el tipo de enlaces formados en los compuestos elaborados con los sistemas de vulcanización EVs que tienen en mayor proporción enlaces monosulfídicos que no tienen una buena resistencia mecánica, mientras que los enlaces formados en los compuestos formulados dentro de los sistemas convencional y SEV poseen en su estructura en su gran mayoría enlaces poli y di sulfídicos los cuales poseen una mejor respuesta mecánica.

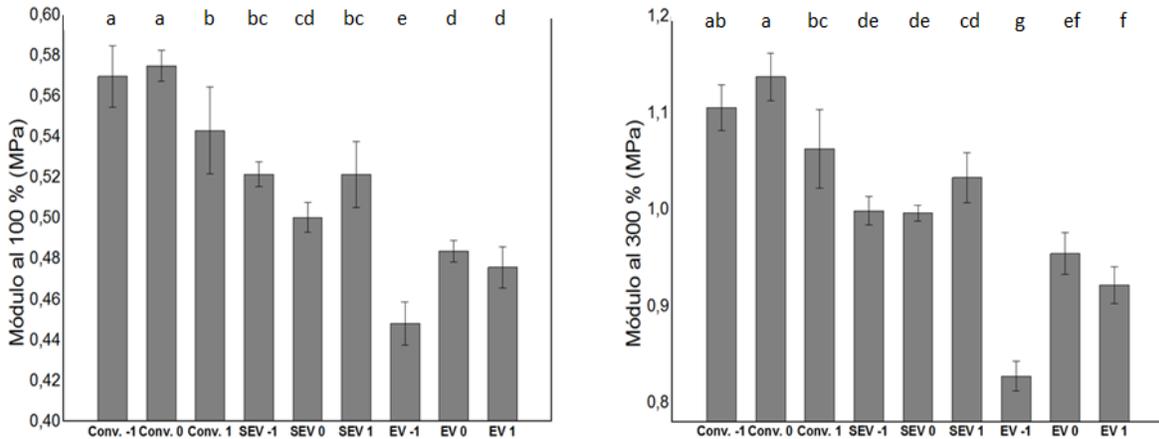


Figura 51 Módulos al 100% y al 300% de deformación para todas las formulaciones evaluadas

4.2.7 Efecto del tiempo sobre la cinética de vulcanización y sobre las propiedades mecánicas

4.2.7.1 Efecto del tiempo sobre la cinética de vulcanización

El tiempo óptimo de vulcanización en función del tiempo de almacenamiento es mostrado en la Figura 52, a partir de los resultados se puede observar que para las formulaciones convencional 0, convencional 1, SEV -1 y EV 1 el tiempo necesario para alcanzar el 100% de entrecruzamientos es menor a medida que el caucho pasa más tiempo almacenado, mientras que para las otras cinco formulaciones el tiempo óptimo de vulcanización permanece prácticamente invariante.

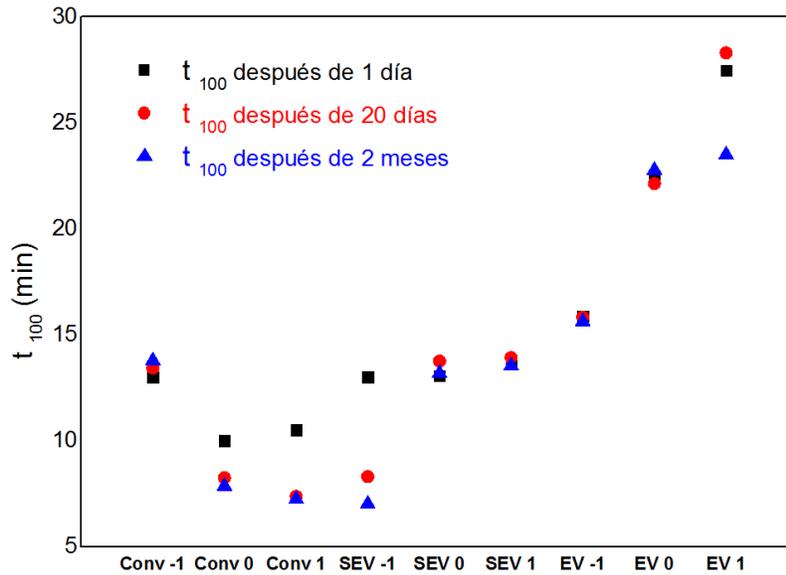


Figura 52 Tiempo óptimo de vulcanización en función del tiempo de almacenamiento

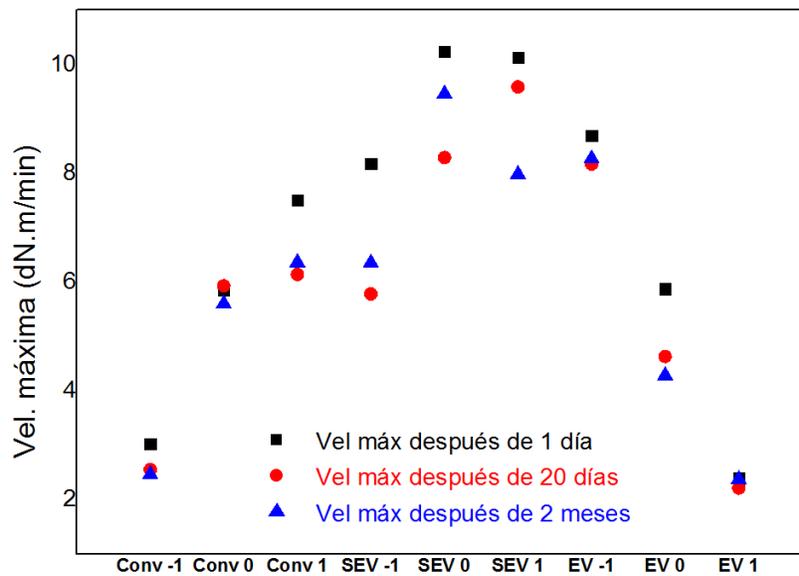


Figura 53 Velocidad máxima de vulcanización en función del tiempo de almacenamiento

En la Figura 53 se observa la influencia del tiempo de almacenamiento en la velocidad de la reacción de vulcanización. La velocidad de las formulaciones correspondientes a los sistemas convencional 0 y EV 1 permanecieron constantes después del tiempo de almacenamiento mientras que para el resto de las formulaciones la velocidad máxima de reacción disminuyó como consecuencia del tiempo de almacenamiento.

A partir de los resultados del tiempo de inducción en función del tiempo (Figura 54), se puede concluir que el cambio en este tiempo depende claramente de la formulación empleada, para las formulaciones convencional -1, EV -1 y EV 1 el tiempo de inducción permaneció invariante mientras que para el resto de las formulaciones siempre hubo una disminución de este tiempo después de pasados dos meses de almacenamiento. Este fenómeno está claramente relacionado con la inestabilidad del acelerante TBBS, que forma radicales para estabilizarse por resonancia y acelera de alguna manera la primera parte de la reacción donde se forman acelerantes sulfídicos de acuerdo a la reacción discutida en la Figura 2.

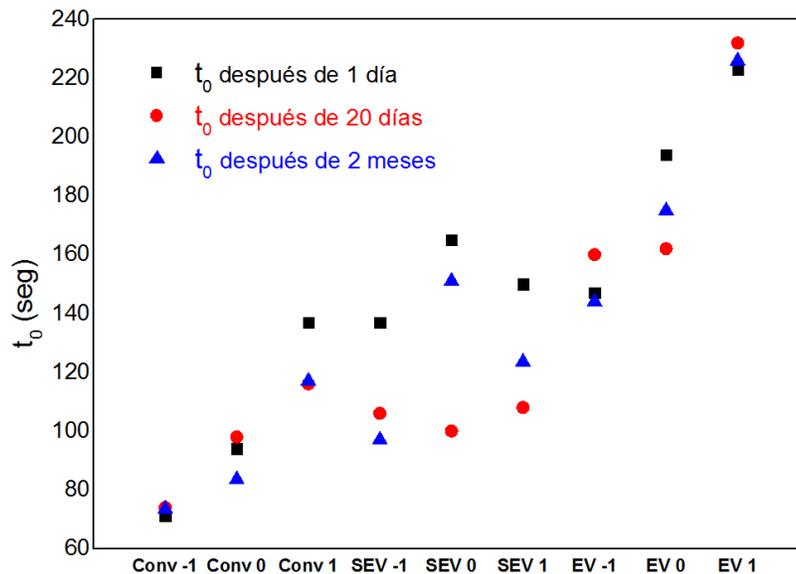


Figura 54 Tiempo de inducción (Scorch) en función del tiempo de almacenamiento

En la Figura 55 se muestra el comportamiento de la diferencia de los torques evaluados durante la reometría de vulcanización en función del tiempo de almacenamiento, para todos los casos a excepción de la formulación correspondiente al sistema de vulcanización SEV -1 los torques evaluados después de los dos meses de almacenamiento fueron menores a los evaluados al día siguiente de mezclados los compuestos. Este fenómeno está relacionado con las propiedades mecánicas del caucho y por lo tanto, se espera que las propiedades mecánicas también se vean influenciadas con el tiempo de almacenamiento. Debido a este análisis se hace necesario evaluar el comportamiento mecánico de las mezclas después de dos meses de almacenamiento de acuerdo a la experimentación establecida para el presente trabajo.

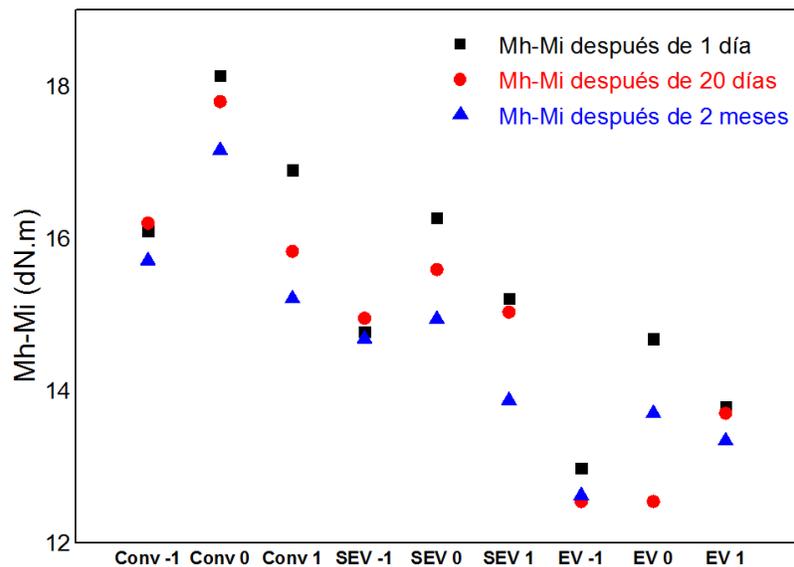


Figura 55 Diferencia entre los torques en función del tiempo de almacenamiento

Las reometrías hechas a los materiales después del tiempo de almacenamiento fueron ajustados al modelo de Kamal y Sourour, en este caso se comparan los valores de los parámetros correspondientes a los ajustes hechos a todos los datos

del ensayo, es decir son los ajustes hechos sobre toda la curva reométrica que son similares a los valores del ajuste del modelo solo a la zona 2 (Figura33)

De la Figura 56 se puede concluir que el parámetro k se ve influenciado por el tiempo de almacenamiento; solo para las formulaciones convencional -1 y EV 1 permaneció constante. Para la formulación SEV -1 el parámetro k disminuyó con el tiempo de almacenamiento, para todas las otras formulaciones el parámetro k aumento con el tiempo de almacenamiento.

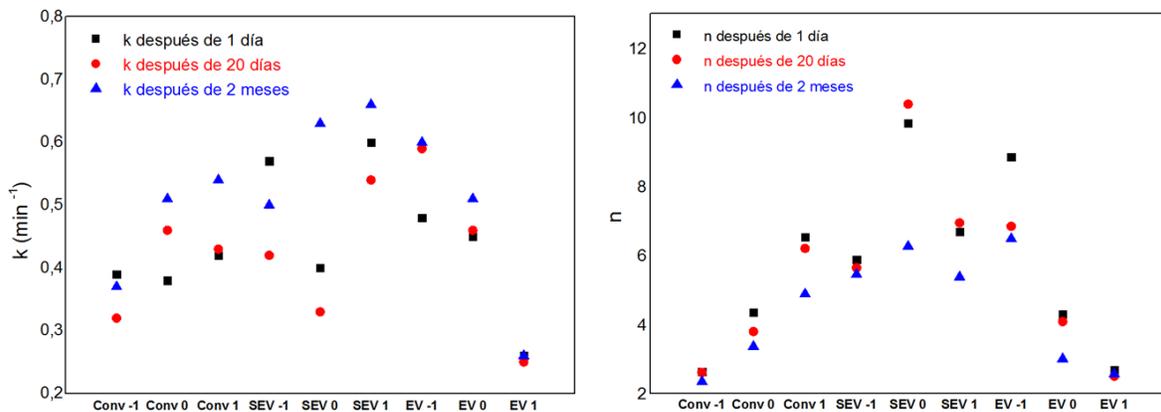


Figura 56 Efecto del tiempo de almacenamiento sobre los parámetros k y n del modelo de Kamal y Sourour

De igual manera que para el parámetro cinético k , el orden la reacción se mantuvo constante para las formulaciones convencional -1 y EV 1, adicional a esto n también permaneció constante para el sistema SEV -1 que en el caso del parámetro k mostró un comportamiento atípico respecto al resto de las formulaciones. Inverso al comportamiento del parámetro cinético, el orden de la reacción disminuyó para las otras formulaciones. Se presentó mayor dispersión en k que en n .

4.2.7.2 Efecto del tiempo sobre las propiedades mecánicas

El efecto del tiempo de almacenamiento sobre los módulos al 100% y al 300% de deformación fue similar (Figura 57), el ANOVA permite asegurar que existen diferencias estadísticamente significativas ($P < 0.05$) en todos los casos a excepción de la formulación Convencional 0 ($P = 0.96$ para el módulo al 100% y $P = 0.66$ para el módulo al 300%), en esta formulación no hubo influencia del tiempo de almacenamiento en la resistencia a la tensión, para el resto de formulaciones los módulos disminuyeron como consecuencia del tiempo de almacenamiento. La disminución de los módulos es diferente para cada formulación, en unas formulaciones el efecto del tiempo en las propiedades mecánicas es muy marcado pero en otras formulaciones el efecto es menor (SEV-1, SEV1).

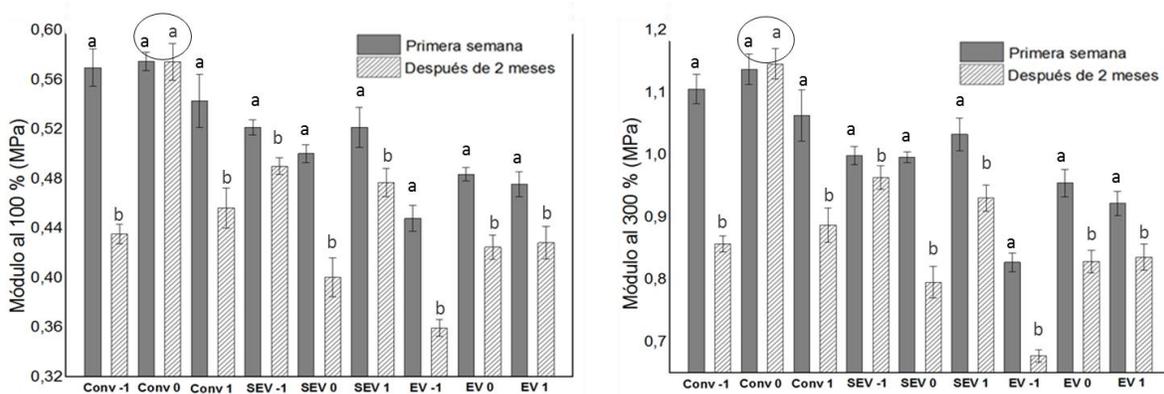


Figura 57 Efecto del tiempo de almacenamiento sobre el módulo al 100 y al 300 %

4.3 Comparación de los compuestos de caucho natural con y sin refuerzo

4.3.1 Proceso de mezclado del caucho natural con refuerzo

En el proceso de mezclado del caucho natural con el sistema de refuerzo aparece una etapa adicional que corresponde a la alimentación del negro de humo a la

camisa del mezclador interno, esta etapa corresponde a la zona marcada como “3” y debido a la incorporación del nuevo material el torque aumenta de nuevo hasta un valor cercano al logrado en la primera etapa durante el proceso de masticación.

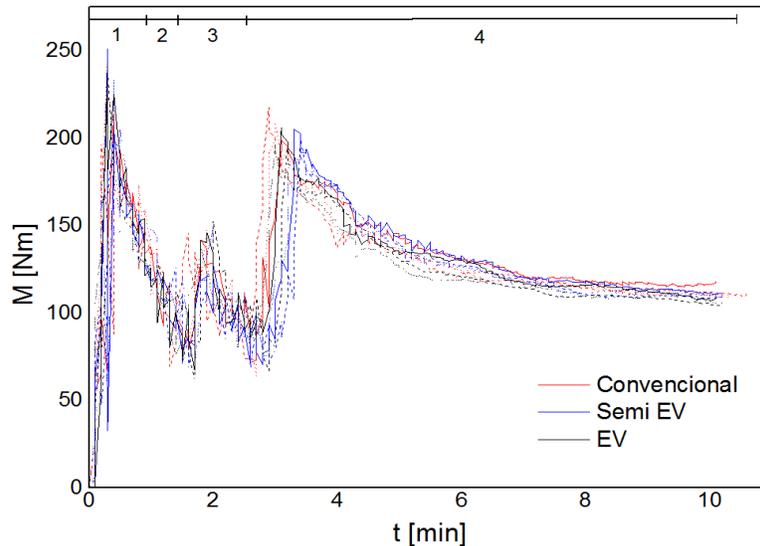


Figura 58 Esquema de mezclado y comparación de los diferentes sistemas para las mezclas de caucho natural reforzado

Las reometrías de las 9 formulaciones presentaron el mismo comportamiento reológico como se ilustra en la Figura 58.

4.3.2 Comparación de la cinética de vulcanización

En la Figura 59 se observa que al adicionar material de refuerzo el tiempo óptimo de vulcanización disminuye, esto se presentó en todos los casos a excepción de la formulación del compuesto convencional -1; estos resultados muestran que la presencia de negro de humo funciona de alguna manera como un catalizador de la reacción de vulcanización.

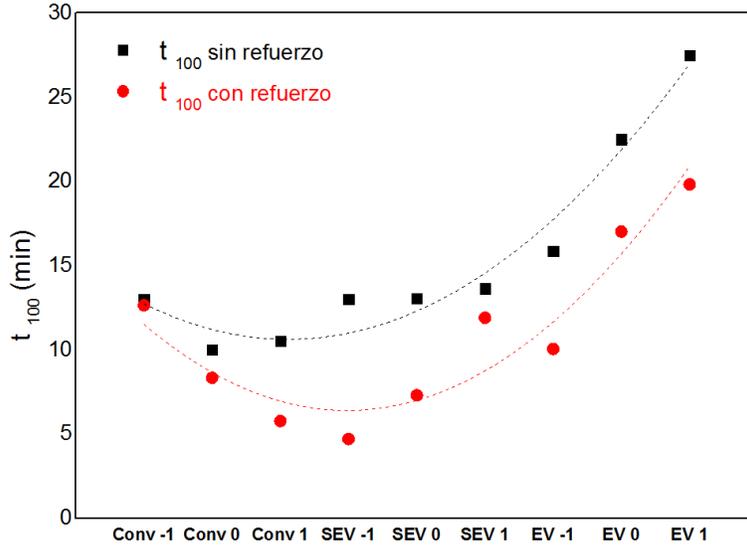


Figura 59 Comparación del t_{100} para mezclas de caucho natural reforzado y sin reforzar

En la Figura 60 está representado el comportamiento de la velocidad máxima de vulcanización para mezclas reforzadas y no reforzadas en función del sistema de vulcanización. La tendencia es similar tanto para las formulaciones que contienen refuerzo como para las que no lo tienen. Sin embargo, la adición de refuerzo aumento la velocidad de reacción en todos los casos a excepción de la mezcla convencional -1. Es el mismo efecto reportado para el tiempo óptimo de vulcanización (t_{100}) donde se plantea la hipótesis de que el negro de humo actúa como un catalizador que acelera la reacción de vulcanización, este puede ser un factor que permita sustentar aún más la reacción química que ocurre entre las partículas de negro de humo y las cadenas del polímero en presencia de los aditivos del sistema de vulcanización.

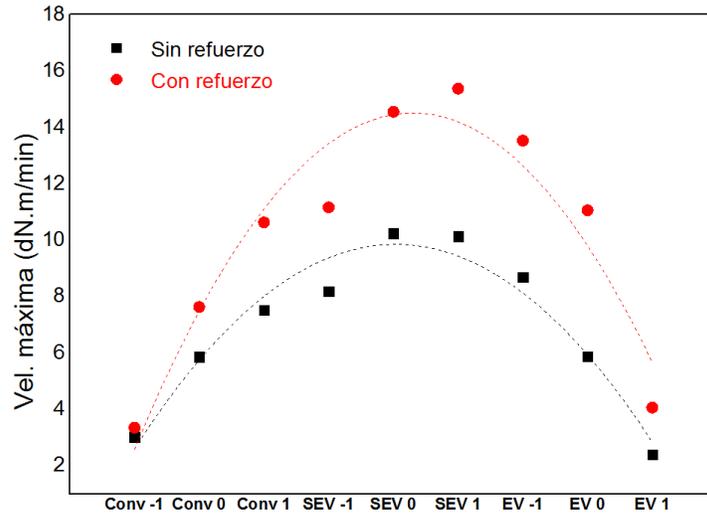


Figura 60 Comparación de la velocidad máxima de reacción de mezclas de caucho natural reforzado y sin reforzar

El tiempo de inducción disminuyó para todas las mezclas de caucho natural al adicionar el negro de humo, factor que permite corroborar el carácter catalizador del negro de humo tanto en la velocidad máxima de reacción como al inicio de la reacción (tiempo Scorch). Por otro lado, los torques generados en la reometría de vulcanización aumentaron al adicionar el material de refuerzo, mostrando mejoría en la respuesta mecánica de los compuestos reforzados frente a los no reforzados (Figura 61).

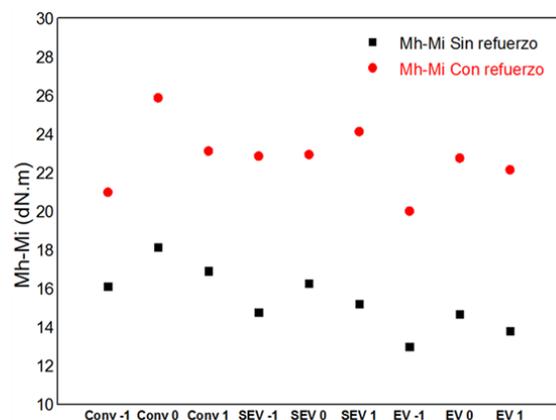
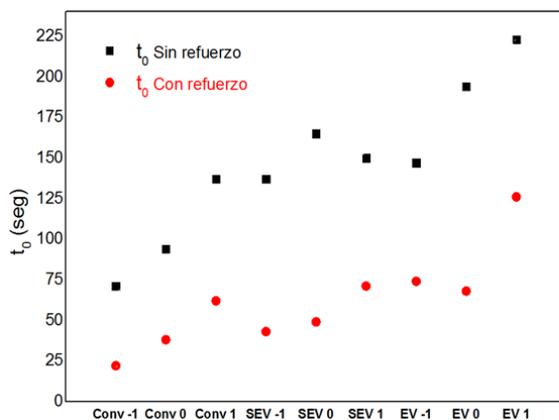


Figura 61 Comparación del tiempo de inducción y de la diferencia de los torques para compuestos de caucho natural con y sin refuerzo

En la Figura 62 se observan los resultados de k y n para los materiales con y sin refuerzo; el parámetro k aumentó en los materiales con negro de humo para todas las formulaciones a excepción de las mezclas correspondientes a los sistemas EV 0 y EV 1 donde permaneció constante y para la formulación SEV 1 que disminuyó el valor de k . El orden de reacción n disminuyó para todas las formulaciones menos para las mismas tres formulaciones que presentaron los valores atípicos en el valor del parámetro k .

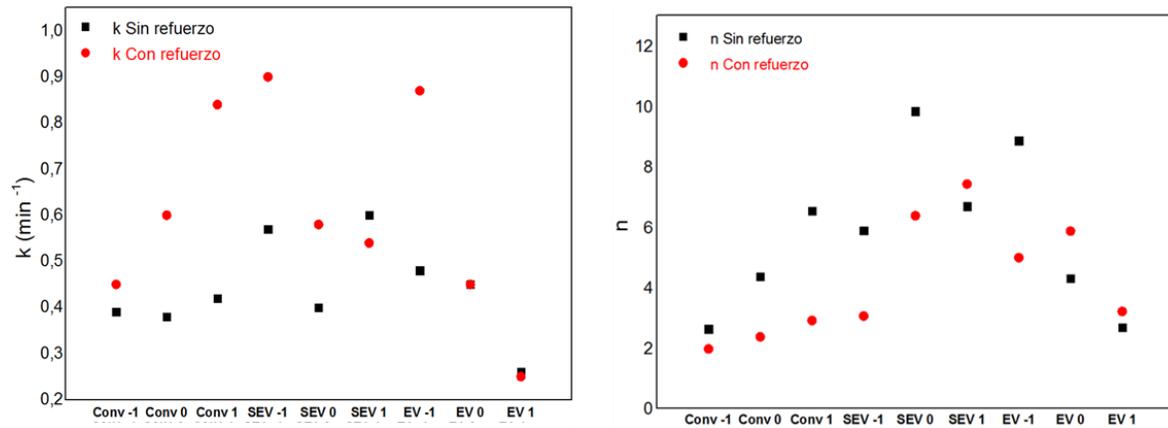


Figura 62 Comparación k y n para compuestos de caucho natural con y sin refuerzo

4.3.3 Comparación de la densidad de entrecruzamiento

La fracción soluble de las mezclas reforzadas y no reforzadas es mostrada en la Figura 63, para todos los casos la fracción soluble fue menor al adicionar el negro de humo, este resultado muestra que hay menos material que queda sin reaccionar y por lo tanto, queda una red con mayor cantidad de entrecruzamientos.

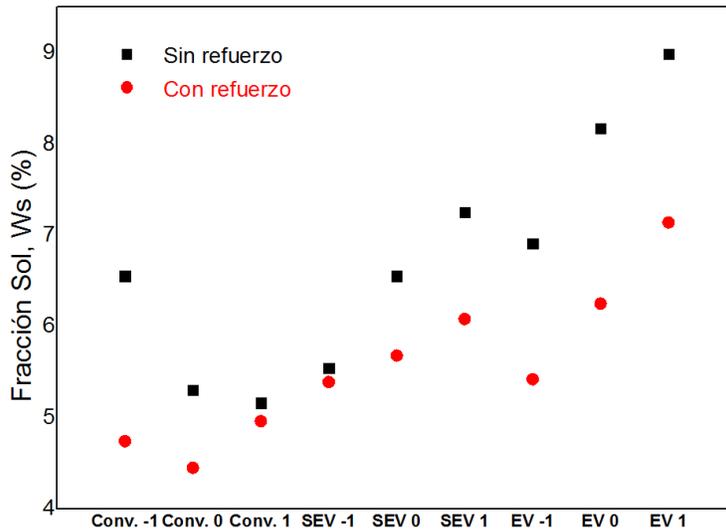


Figura 63 Comparación de la fracción soluble para compuestos de caucho natural con y sin refuerzo

A partir de los resultados mostrados en la Figura 64 se concluye que la adición de negro de humo influye directamente en la formación de la red entrecruzada, generando un menor peso molecular entre los puntos de entrecruzamiento que se verá traducido en una mayor densidad de entrecruzamiento en los compuestos reforzados.

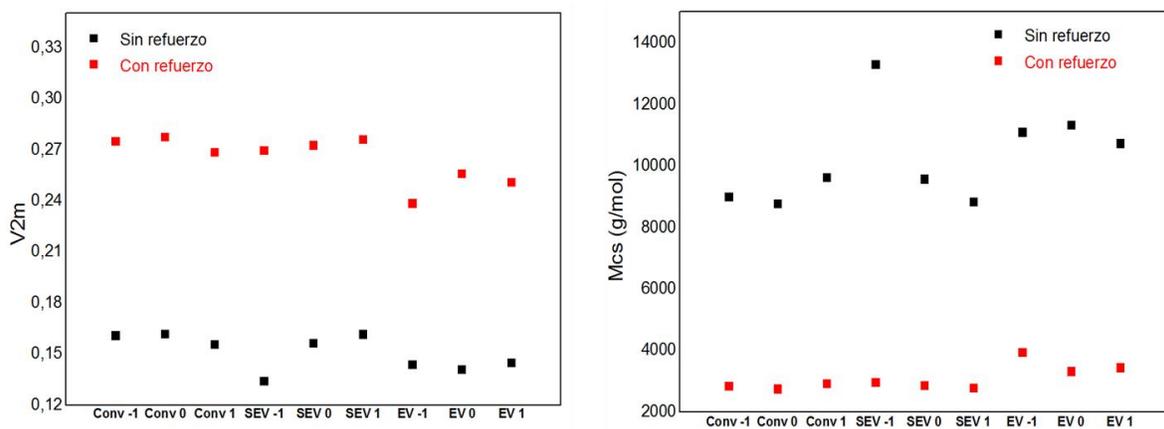


Figura 64 Fracción de polímero (V_{2m}) y peso molecular entre puentes químicos (M_{cs}) para mezclas con y sin refuerzo

La densidad de entrecruzamiento aumentó hasta cuatro veces su valor al incorporar negro de humo en la formulación (Figura 65), estas características son las que determinan la importancia del negro de humo en la industria del caucho, este refuerzo actúa de tal manera que forma una red mucho más entrecruzada y este factor se verá reflejado en las mejores prestaciones mecánicas, térmicas y de resistencia a solventes de los materiales reforzados con negro de humo.

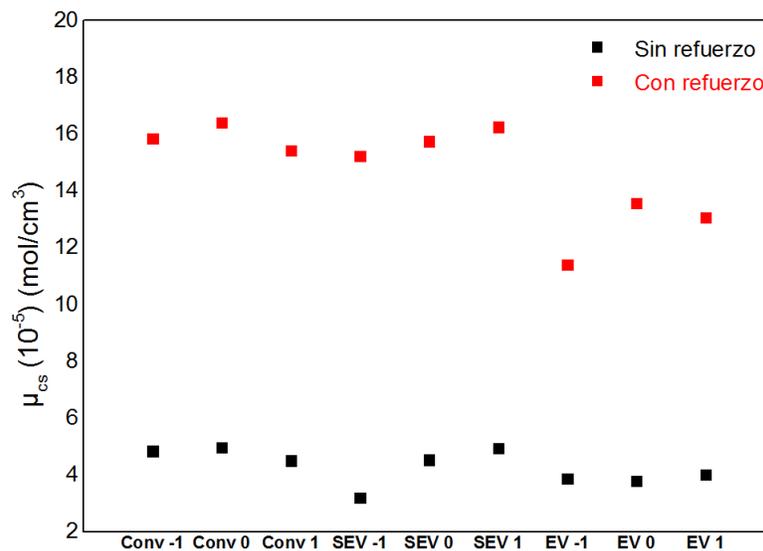


Figura 65 Densidad de entrecruzamiento para los compuestos de caucho natural con y sin refuerzo

4.3.4 Comparación de las propiedades mecánicas

En la Figura 66 y en la Figura 67 se compara el rendimiento mecánico de las mezclas de caucho natural con y sin refuerzo en función del sistema de vulcanización o de la composición, el ANOVA permite asegurar diferencias estadísticamente significativas para todas las formulaciones ($P < 0.05$). La incorporación de negro de humo aumenta en gran medida la dureza de los compuestos de caucho natural, al igual que aumenta la resistencia a la tensión

donde al incorporar negro de humo el módulo al 300% aumentó más de tres veces su resistencia.

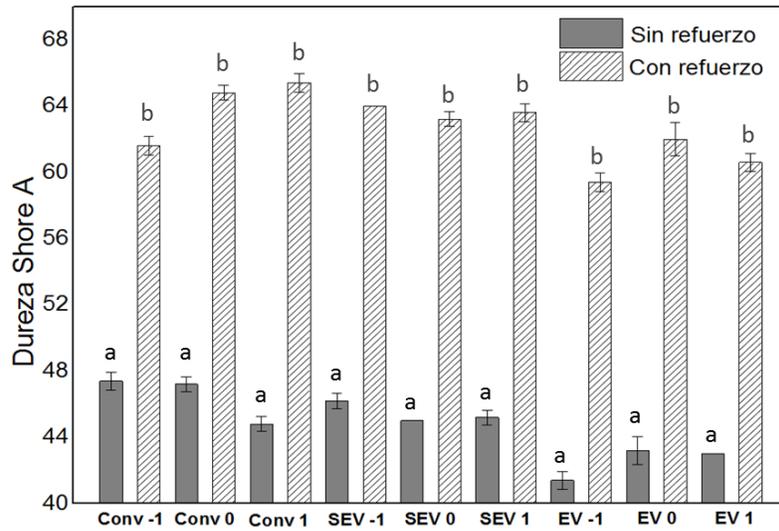


Figura 66 Dureza Shore A para las mezclas de caucho natural con y sin refuerzo

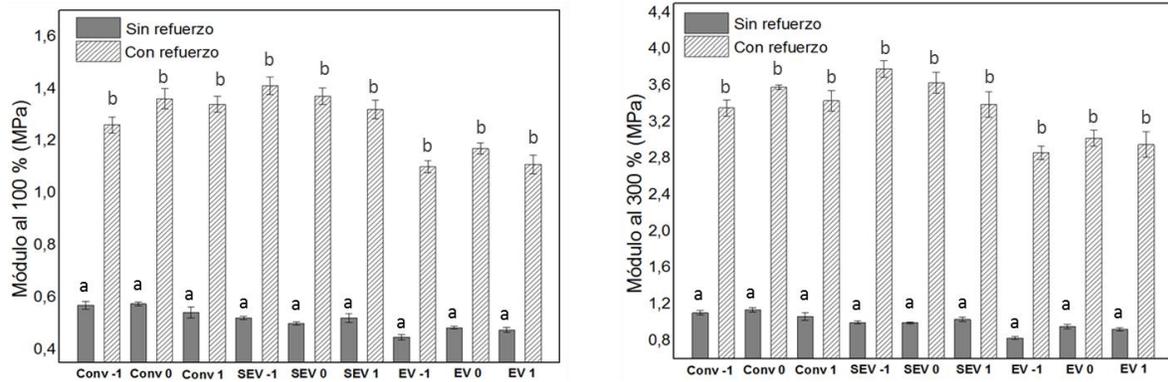


Figura 67 Comparación de los módulos al 100% y al 300% en tensión de las mezclas de caucho natural con y sin refuerzo

5 Conclusiones

La elección del clon de caucho natural para llevar a cabo el presente estudio se hizo en base a la caracterización físico-química de las materias primas, debido a la gran variedad y dependencia inherente de la calidad del caucho en relación a las condiciones ambientales, de centrifugado y de coagulado.

Las características finales de los compuestos de caucho dependen inicialmente de la formulación establecida, en este trabajo se encontró la dependencia de la cinética de vulcanización y de las propiedades mecánicas y microestructurales con el sistema de vulcanización, el sistema de activación permaneció constante, aunque al variar la relación acelerante/azufre las interacciones de los complejos de zinc se dan en mayor o en menor proporción de acuerdo al sistema de vulcanización empleado.

Las formulaciones correspondientes a los sistemas de vulcanización SEV 1 y EV-1 aunque tienen la misma relación de acelerante/azufre tienen diferente concentración de cada uno de estos elementos y las propiedades evaluadas para los dos sistemas difieren en gran medida, esto deja claro que no basta con hacer referencia solo a la relación del sistema de vulcanización sino que los efectos dependen en gran medida de las concentraciones individuales.

La dependencia de la cinética de la reacción de vulcanización con los sistemas de vulcanización fue establecida mediante ensayos reométricos y mediante el ajuste del grado de cura al modelo de Kamal y Sourour. Sin embargo, el modelo tiene sus limitaciones para ajustarse a los datos experimentales al inicio y al final de la reacción para algunas formulaciones de los sistemas de vulcanización SEV y para las formulaciones correspondientes a los sistemas de vulcanización eficientes. Por lo tanto, consideramos que el ajuste del modelo no expresa los parámetros cinéticos de las diferentes etapas de la reacción de vulcanización.

La densidad de entrecruzamiento medida mediante las dos técnicas evaluadas en la presente investigación, muestran que se debe tener muy claro hasta qué punto un modelo puede representar un fenómeno físico, como por ejemplo la deformación de las cadenas del polímero por la interacción con un solvente de bajo peso molecular o por la acción mecánica de una fuerza aplicada en tensión. Los resultados para los sistemas convencionales mostraron un buen ajuste de los dos métodos mientras que para las formulaciones eficientes y algunas semieficientes los resultados encontrados por los métodos son diferentes, esto puede deberse, a la limitación del modelo de reptación para evaluar cauchos que no están moderadamente entrecruzados y es por eso que la densidad de entrecruzamiento que calcula el modelo disminuye abruptamente a medida que disminuye en alguna medida la densidad de entrecruzamiento real.

La caracterización de los puentes químicos formados durante la reacción de vulcanización confirmó la presencia de mayor cantidad de enlaces monosulfídicos para las formulaciones de los sistemas de vulcanización eficientes, resultado que puede ser relacionado con la peor respuesta mecánica exhibida por los compuestos elaborados a partir de esas formulaciones, los sistemas de vulcanización convencionales y semieficientes presentan mayor cantidad de enlaces poli y disulfídicos, por lo que estos dos sistemas tuvieron las mejores propiedades mecánicas sin ser ninguna de las formulaciones muy superior a las otras.

La evaluación química mediante SEM-EDS permitió establecer la composición superficial antes y después del proceso de vulcanización, además permitió comparar la composición química de los compuestos vulcanizados correspondientes a la formulación convencional -1 y la formulación EV -1 las cuales difieren en gran medida debido a la aparición de muchas partículas de sulfuro de zinc (ZnS) en la mezcla EV -1, estas partículas son puntos iniciadores y

propagadores de grietas por lo que al tener un mayor tamaño y estar en mayor proporción podría pensarse que las pobres propiedades mecánicas de los sistemas eficientes (en especial las formulaciones EVs) se debe a la presencia de estas partículas.

La incorporación de negro de humo como partículas de refuerzo tiene un efecto benéfico en relación al aumento en la densidad de entrecruzamiento y en las propiedades mecánicas a la vez que funciona como un catalizador de la reacción de vulcanización generando una disminución en los tiempos de inducción y óptimo de vulcanización y un aumento en la velocidad de reacción.

6 Agradecimientos

A la universidad Eafit por su apoyo económico para cursar mis estudios de maestría y por prestar sus instalaciones para el desarrollo de la presente investigación. A la Universidad de Antioquia por abrir sus puertas para hacer uso de varios de sus equipos.

A la profesora y tutora del presente trabajo Mónica Álvarez-Láinez por su apoyo incondicional y constante acompañamiento en este proceso de formación. Al profesor Diego Giraldo por sus enseñanzas y apoyo no solo a nivel académico. A la ingeniera Juliana Lasprilla y al ingeniero Mauricio Vásquez por su apoyo.

Referencias

- [1] A. Ohio, "The Science of Rubber Compounding," *Sci. Eng Technol. Rubber*, p. 419, 1994.
- [2] B. Davies, "Natural rubber—Its engineering characteristics," *Mater. Des.*, vol. 7, no. 2, pp. 68–74, 1986.
- [3] R. F. Ohm, *The Vanderbilt Rubber Handbook*, R.T Vanderbilt Company, INC. Norwalk, 1990.

- [4] W. G. Wren, "The chemistry of natural rubber production," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 12, no. 3, pp. 378–412, 1960.
- [5] M. Akiba and A. S. Hashim, "Vulcanization and crosslinking in elastomers," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 22, no. 3, pp. 475–521, 1997.
- [6] R. Datta, *Rubber curing systems*, vol. 12, 12 vols. iSmithers Rapra Publishing, 2002.
- [7] A. CORAN, "7 Vulcanization," *Sci. End Technol. Rubber*, p. 339, 1994.
- [8] J. L. WHITE, "Rheological Behavior and Processing of Unvulcanized Rubber," *Sci. End Technol. Rubber*, p. 257, 1994.
- [9] F. Dimier, B. Vergnes, and M. Vincent, "Relationships between mastication conditions and rheological behavior of a natural rubber," *Rheol Acta*, vol. 43, pp. 196–202, 2004.
- [10] L. Pinchuk, B. Jurkowski, A. Kravtsov, and V. Goldade, "On some variations in rubber charge state during processing," *Eur. Polym. J.*, vol. 37, pp. 2239–2243, 2001.
- [11] A. K. Akinlabi, F. E. Okieimen, F. Egharevba, and D. Malomo, "Investigation of the effect of mixing schemes on rheological and physico-mechanical properties of modified natural rubber blends," *Mater. Des.*, vol. 27, no. 9, pp. 783–788, Jan. 2006.
- [12] D. G. Lloyd, "Additives in rubber processing," *Mater. Des.*, vol. 12, no. 3, pp. 139–146, 1991.
- [13] N. J. Morrison and M. Porter, "Temperature effects on the stability of intermediates and crosslinks in sulfur vulcanization," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 57, no. 1, pp. 63–85, 1984.
- [14] R. Mukhopadhyay and S. K. De, "Effect of vulcanization temperature and vulcanization systems on the structure and properties of natural rubber vulcanizates," *Polymer*, vol. 18, pp. 1243–1249, 1977.
- [15] R. Mukhopadhyay, A. K. Bhowmick, and S. K. De, "Effect of vulcanization temperature and synergism of accelerators on the network and technical properties of efficiently vulcanized natural rubber mixes," *Polymer*, vol. 19, pp. 1176–1180, 1978.

- [16] M. R. Kamal and S. Sourour, "Kinetics and thermal characterization of thermoset cure," *Polym. Eng. Sci.*, vol. 13, no. 1, pp. 59–64, 1973.
- [17] M. A. Mansilla, F. Quasso, and A. J. Marzocca, "CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS VULCANIZADAS DE CAUCHO ESTIRENO BUTADIENO Y CAUCHO NATURAL."
- [18] A. J. Marzocca, "Relación entre la cinética de formación de entrecruzamientos y las propiedades mecánicas de elastómeros vulcanizados," presented at the Jornadas SAM/CONAMET/Simposio materia, 2003, pp. 886–889.
- [19] N. C. R. Zapata, T. A. Osswald, and J. P. H. Ortiz, "CINÉTICA DE CURADO DE UN CAUCHO EPDM Y UNA RESINA EPOXÍDICA ALIFÁTICA. MODELAMIENTO Y ANÁLISIS SIN Y CON DIFUSIÓN," *Rev. Iberoam. Polímeros*, vol. 14, p. 6, 2012.
- [20] A. J. Marzocca, "Evaluation of the polymer–solvent interaction parameter χ for the system cured styrene butadiene rubber and toluene," *Eur. Polym. J.*, vol. 43, no. 6, pp. 2682–2689, Jun. 2007.
- [21] M. A. Mansilla, "Influencia de la microestructura en las propiedades mecánicas y térmicas de mezclas de caucho natural y caucho estireno butadieno."
- [22] A. J. Marzocca, A. L. Rodríguez Garraza, P. Sorichetti, and H. O. Mosca, "Cure kinetics and swelling behaviour in polybutadiene rubber," *Polym. Test.*, vol. 29, no. 4, pp. 477–482, Jun. 2010.
- [23] G. Heinrich, E. Straube, and G. Helms, "Rubber elasticity of polymer networks: Theories," *Adv. Polym. Sci.*, vol. 85, pp. 33–87, 1988.
- [24] A. J. Marzocca, S. Cervený, and R. B. Raimondo, "Analysis of the variation of molecular parameters of NR during vulcanization in the frame of the conformational tube model," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 66, no. 6, pp. 1085–1092, 1997.
- [25] S. Cervený and A. J. Marzocca, "Analysis of variation of molecular parameters of natural rubber during vulcanization in conformational tube model. II. Influence of sulfur/accelerator ratio," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 74, no. 11, pp. 2747–2755, 1999.

- [26] D. S. Campbell and B. Saville, "Current principles and practices in elucidating structure in sulfur-vulcanized elastomers," *Proc Int Rubber Conf Brighton*, p. 1, 1967.
- [27] A. S. Aprem, K. Joseph, T. Mathew, V. Altstaedt, and S. Thomas, "Studies on accelerated sulphur vulcanization of natural rubber using 1-phenyl-2, 4-dithiobiuret/tertiary butyl benzothiazole sulphenamides," *Eur. Polym. J.*, vol. 39, no. 7, pp. 1451–1460, Jul. 2003.
- [28] D. S. Villars, "Studies on carbon black. III. Theory of bound rubber," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 30, no. 1, pp. 157–169, 1957.
- [29] J. Janacek, "Reactions of polymers in bulk I. Influence of fillers on the degree of crosslinking of natural rubber," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 35, no. 3, pp. 563–571, 1962.
- [30] F. Bueche, "Mullins effect and rubber-filler interaction," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 5, no. 15, pp. 271–281, 1961.
- [31] R. L. Fan, Y. Zhang, F. Li, Y. X. Zhang, K. Sun, and Y. Z. Fan, "Effect of high-temperature curing on the crosslink structures and dynamic mechanical properties of gum and N330-filled natural rubber vulcanizates," *Polym. Test.*, vol. 20, no. 8, pp. 925–936, 2001.
- [32] C. M. Roland, "Naval applications of elastomers," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 77, no. 3, pp. 542–551, 2004.
- [33] P. Nallasamy and S. Mohan, "Vibrational spectra of cis-1,4-Polyisoprene," *Arab. J. Sci. Eng.*, vol. 1A, pp. 17–26, 2004.
- [34] A. H. Kuptsov and G. N. Zhizhin, *Handbook of fourier transform Raman and Infrared spectra of polymers*, Elsevier, 1998.
- [35] M. Fernández, N. Gonzáles, A. Mugica, and C. Bernicot, "Pyrolysis-FTIR and TGA techniques as tools in the characterization of blends of natural rubber and SBR," *Thermochem. Acta*, vol. 1, pp. 65–70, 2006.
- [36] W. Urrego, D. Giraldo, and M. Álvarez-Láinez, "Análisis cuantitativo por FTIR y evaluación comparativa de la descomposición térmica de tres variedades de caucho natural Colombiano," presented at the SLAP 2012 XIII Simposio latinoamericano de polímeros, Colombia, 2012.

- [37] B.I Gengrinovich, "Calorific and thermal properties of natural rubber in the oriented and non-oriented states," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 95, no. 3, pp. 571–574, 1954.
- [38] J. S. Dick, *Basic rubber testing selecting methods for a rubber test program*. West Conshohocken, Pa: ASTM International, 2011.
- [39] G. Heideman, *Reduced zinc oxide levels in sulphur vulcanisation of rubber compounds: mechanistic aspects of the role of activators and multifunctional additives*. S.l.: s.n.], 2004.
- [40] G. Heideman, R. N. Datta, J. W. M. Noordermeer, and B. V. Baarle, "Activators in accelerated sulfur vulcanization," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 77, no. 3, pp. 512–541, 2004.
- [41] D11 Committee, "Test Methods for Rubber--Evaluation of NR (Natural Rubber)," ASTM International, 2007.
- [42] J. L. Leblanc, "Rubber-filler interactions and rheological properties in filled compounds," *Prog. Polym.Sci.*, vol. 27, pp. 627–687, 2002.
- [43] B. Saville and A. A. Watson, "Structural characterization of sulfur vulcanized rubber networks," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 36, p. 547, 1963.
- [44] A. C. Peres, L. M. Lopes, L. L. Visconte, and R. C. Nunes, "Uso de DSC na determina\ccãõ de parâmetros de vulcaniza\ccãõ de látex de borracha natural," *Polim. Cienc.E Technol.*, vol. 16, no. 1, p. 61, 2006.
- [45] A. J. Marzocca, C. A. Steren, R. B. Raimondo, and S. Cervený, "Influence of the cure level on the monomeric friction coefficient of natural rubber vulcanizates," *Polym. Int.*, vol. 53, no. 6, pp. 646–655, Jun. 2004.
- [46] E. A. Hauser and M. C. Sze, "Chemical reactions during vulcanization III," *J. Phys. Chem.*, vol. 46, no. 1, pp. 118–131, 1942.
- [47] J. M. Vergnaud and I.-D.Rosca, *Rubber curing and properties*. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis, 2009.
- [48] J. R. Shelton and E. T. McDonel, "Investigation of radical and polar mechanisms in vulcanization reactions," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 33, no. 2, pp. 342–356, 1960.
- [49] N. J. Morrison, "The reactions of crosslink precursors in natural rubber," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 57, no. 1, pp. 86–96, 1984.

- [50] N. J. Morrison, "The formation of crosslink precursors in the sulfur vulcanization of natural rubber," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 57, no. 1, pp. 97–103, 1984.
- [51] M. H. S. Gradwell and M. J. Merwe, "Reaction of 2-t-butylbenzothiazole sulfenamida with sulfur and zinc oxide in the absence of rubber," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 72, no. 1, pp. 55–64, 1999.
- [52] M. H. S. Gradwell and M. J. Merwe, "2-t-butylbenzotiazole sulfenamide accelerated sulfur vulcanization of polyisoprene," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 72, no. 1, pp. 65–73, 1999.
- [53] R. Mayer, *Organic Chemistry of sulfur*, S. OAE. New York: Plenum Press, 1977.
- [54] G. A. Blokh and A. G. Yaroshevich, "The interaction between carbon black and sulfur during vulcanization," *Proceeding Acadmey Sci. USSR Phys Chem Sect*, vol. 116, pp. 583–586, 1957.
- [55] N. J. Morrison and M. Porter, "Crosslinking of rubbers," *Synth. Charact. React. Appl. Polym. G Allen Ed Pergamon Press*, vol. 57, p. 115, 1984.
- [56] D11 Committee, "Test Method for Rubber Property--Vulcanization Using Rotorless Cure Meters," ASTM International, 2012.
- [57] A. Franck, K. Hafner, and W. F. Kern, "The activation energy of vulcanization," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 35, no. 1, pp. 76–91, 1962.
- [58] N. Rabearison, C. Jochum, and J. C. Grandidier, "A cure kinetics, diffusion controlled and temperature dependent, identification of the Araldite LY556 epoxy," *J. Mater. Sci.*, vol. 46, no. 3, pp. 787–796, Aug. 2010.
- [59] Y. Jarny, "SIMULTANEOUS ESTIMATION OF KINETIC PARAMETERS USING GENETIC ALGORITHMS," in *Inverse problems in engineering: theory and practice: presented at the 3rd International Conference on Inverse Problems in Engineering, Theory and Practice, June 13-18, 1999, Port Ludlow, Washington*, 2000, p. 263.
- [60] C. T. Loo, "High temperature vulcanization of elastomers: 3. Network structure of efficiently vulcanized natural rubber mixes," *Polymer*, vol. 15, no. 11, pp. 729–737, 1974.
- [61] P. W. Allen and G. M. Bristow, "The gel phase in Natural Rubber," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 7, pp. 603–615, 1963.

- [62] P. J. Flory, "Constitution of three dimensional polymers and the theory of gelation," *J. Phys. Chem.*, vol. 46, no. 1, pp. 132–140, 1942.
- [63] G. Gee, "The interaction between rubber and liquids II. Thermodynamical basis of the swelling and solution of rubber," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 15, no. 3, pp. 545–552, 1942.
- [64] J. Ferry, G. Gee, and L. R. Treloar, "The interaction between rubber and liquids. VII. The heats and entropies of dilution of natural rubber by various liquids," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 19, no. 1, pp. 1–13, 1945.
- [65] F. T. Wall, "Statistical thermodynamics of rubber," *J. Phys. Chem.*, vol. 10, no. 2, pp. 132–134, 1942.
- [66] F. T. Wall, "Statistical thermodynamics of rubber II," *J. Chem. Phys.*, vol. 10, no. 7, pp. 485–488, 1942.
- [67] P. J. Flory and J. Rehner, "Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity," *J. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 11, p. 512, 1943.
- [68] P. J. Flory and J. Rehner, "Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks II. Swelling," *J. Chem. Phys.*, vol. 11, no. 11, p. 521, 1943.
- [69] L. Mullins, "Determination of degree of crosslinking in natural rubber vulcanizates part I," *J. Polym. Sci.*, vol. 19, no. 92, pp. 225–236, 1956.
- [70] L. Mullins, "Determination of degree of crosslinking in natural rubber vulcanizates part III.," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 2, no. 1, 1959.
- [71] G. Gee, "The interaction between rubber and liquids III. The swelling of vulcanized rubber in various liquids," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 16, no. 2, pp. 263–267, 1943.
- [72] G. Gee, "The interaction between rubber and liquids IX. The elastic behavior of dry and swollen rubbers," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 20, no. 2, pp. 442–456, 1947.
- [73] A. J. Marzocca, W. Salgueiro, and A. Somoza, "Physical Phenomena Related to Free Volumes in Rubber and Blends," in *Advances in Elastomers II*, vol. 12, P. M. Visakh, S. Thomas, A. K. Chandra, and A. P. Mathew, Eds. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2013, pp. 399–426.
- [74] G. Kraus, "Degree of cure in filler-reinforced vulcanizates by the swelling method," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 30, no. 3, pp. 928–951, 1957.

- [75] H. Westlinning and G. Butenuth, "Swelling and network (crosslink) density of carbon black filled natural rubber vulcanizates," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 35, no. 2, pp. 274–283, 1962.
- [76] G. Kraus, "Swelling of filler-Reinforced vulcanizates," *J. Appl. Polym.Sci.*, vol. 7, p. 861, 1963.
- [77] M. Porter, "Structural Characterization of filled vulcanizates part I. Determination of the concentration of chemical crosslinks in natural rubber vulcanizates containing high abrasion furnace black," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 40, no. 3, pp. 866–880, 1967.
- [78] P. G. De Gennes, "Reptation of a polymer chain in the presence of fixed obstacles," *J. Chem. Phys.*, vol. 55, no. 2, pp. 572–579, 1971.
- [79] L. Mullins, "Determination of degree of crosslinking in natural rubber vulcanizates part IV. Stress-strain behavior at large extensions," *J. Appl. Polym.Sci.*, vol. 2, p. 257, 1959.
- [80] A. J. Marzocca and S. Goyanes, "An analysis of the influence of the accelerator/sulfur ratio in the cure reaction and the uniaxial stress–strain behavior of SBR," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 91, no. 4, pp. 2601–2609, 2004.
- [81] A. J. Marzocca, S. Goyanes, and A. L. Rodriguez Garraza, "Influencia de la estructura de reticulación en el coeficiente de interacción de Flory en el sistema polibutadieno/tolueno," *Rev. Latinoam. Metal. Mater.*, pp. 67–72, 2010.
- [82] R. Joseph, K. E. George, D. J. Francis, and K. T. Thomas, "Studies on the cure characteristics and vulcanizate properties of 50/50 NR/BR blend," *Int. J. Polym. Mater.*, vol. 12, no. 1, pp. 53–64, 1987.
- [83] M. L. Studebaker and L. G. Nabors, "Sulfur group analyses in natural rubber vulcanizates," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 32, no. 4, pp. 941–958, 1959.
- [84] C. G. Moore and B. R. Trego, "Structural characterization of vulcanizates. II Use of triphenylphospine to determine the structures of sulfur link-ages in unaccelerated natural rubber-sulfur vulcanizates," *J. Appl. Polym.Sci.*, vol. 5, no. 15, pp. 299–302, 1961.
- [85] C. G. Moore, L. Mullins, and P. M. Swift, "Structural characyerization of vulcanizates I. Crosslinking efficiently of sulfur in unaccelerated natural rubber-sulfur systems," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 5, no. 15, pp. 293–298, 1961.

- [86] D. S. Campbell, "Structural characterization of vulcanizates part X. Thiol-disulfide interchange for cleaving disulfide crosslinks in natural rubber vulcanizates," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 13, pp. 1201–1214, 1969.
- [87] J. Janacek, "Reactions of polymers in bulk II. Influence of crosslink density on the mechanical deformation properties of filled vulcanizates," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 35, no. 3, pp. 572–580, 1962.
- [88] J. Janacek, "Reactions of polymers in bulk III. Influence of specific surface and of filler concentration on deformation behavior," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 35, no. 3, pp. 581–589, 1962.
- [89] J. Janacek, "Reactions of polymers in bulk IV. Influence of structure and agglomeration of carbon black particles on deformation behavior," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 35, no. 3, pp. 590–598, 1962.
- [90] J. I. Cuneen and R. M. Russell, "Occurrence and prevention of changes in the chemical structure of natural rubber tire tread vulcanizates during service," *Rubber Chem. Technol.*, vol. 43, no. 5, pp. 1215–1224, 1970.
- [91] D11 Committee, "Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers--Tension," ASTM International, 2008.
- [92] D11 Committee, "Test Method for Rubber Property--Durometer Hardness," ASTM International, 2010.
- [93] G. Weng, G. Huang, H. Lei, L. Qu, Y. Nie, and J. Wu, "Crack initiation and evolution in vulcanized natural rubber under high temperature fatigue," *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 96, pp. 2221–2228, 2011.