



**Evaluación del comportamiento reológico de tres formulaciones de caucho EPDM
aceleradas y almacenadas durante más de 20 días en Extrusiones S.A.**

Jorge Humberto Arrieta Martínez

Informe de práctica académica como requisito para optar al título de Ingeniero de Materiales.

Asesor

Richard Wilson Gallego, Ingeniero Químico

Diego Hernán Giraldo Vásquez, Ingeniero Mecánico, MSc, PhD

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería, Departamento de Ingeniería de Materiales

Ingeniería de Materiales

Medellín, Colombia

2023

Cita	Arrieta Martínez [1]
Referencia	[1] J. H. Arrieta Martínez, “Evaluación del comportamiento reológico de tres formulaciones de caucho EPDM aceleradas y almacenadas durante más de 20 días en Extrusiones S.A.”, Semestre de industria, Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, 2023.
Estilo IEEE (2020)	



Centro de documentación ingeniería (CENDOI)

Repositorio Institucional: <http://bibliotecadigital.udea.edu.co>

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes.

Decano/Director: Julio Cesar Saldarriaga Molina.

Jefe departamento: Francisco Javier Herrera Builes.

El contenido de esta obra corresponde al derecho de expresión de los autores y no compromete el pensamiento institucional de la Universidad de Antioquia ni desata su responsabilidad frente a terceros. Los autores asumen la responsabilidad por los derechos de autor y conexos.

Dedicatoria

Dedico este trabajo a mis padres y hermanos que siempre han sido un soporte fundamental en toda esta etapa universitaria.

Agradecimientos

Mis sinceros agradecimientos a la empresa EXTRUSIONES S.A por la oportunidad y confianza para realizar mi práctica profesional, en especial para todo el equipo de laboratorio Juan, Fredy, Harry y Luis que siempre estuvieron con la mejor disposición, de igual forma a mi asesor externo Richard Gallego.

De la misma forma a el profesor Diego Hernán Giraldo Vásquez quien se desempeñó como mi asesor, por la paciencia y disposición durante todo este proceso.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	9
ABSTRACT	10
I. INTRODUCCIÓN	11
II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.	12
III. OBJETIVOS	13
A. Objetivo general	13
B. Objetivos específicos	13
IV. MARCO TEÓRICO	14
• Vulcanización	14
• Cauchos sintéticos y el caucho EPDM	18
• Reología y análisis reométricos	19
• Efecto del tiempo de almacenamiento de mezclas de caucho	21
• Propiedades mecánicas de elastómeros	23
Compression set:	23
Dureza:	23
Propiedades en tensión:	23
V. METODOLOGÍA	24
• Etapa 1	24
- Reconocimiento de procesos:	24
- Selección de formulaciones:	24
- Zona de almacenamiento:	24
• Etapa 2	25
- Trabajo experimental	25

Análisis reométricos:	25
- Propiedades mecánicas:	26
Tensión y elongación:	26
Compression set:	27
Dureza:	29
• Etapa 3	30
• Resultados y análisis:	30
VI. RESULTADOS Y ANÁLISIS	30
• F1	30
• F2	33
• F3	36
VIII. CONCLUSIONES	38
REFERENCIAS	41
ANEXOS	44

LISTA DE TABLAS

TABLA I RESULTADOS CURVAS F1	32
TABLA II PROPIEDADES MECANICAS DE LA FORMULACIÓN F1	32
TABLA III RESULTADOS CURVA F2	35
TABLA IV PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA FORMULACIÓN F2	35
TABLA V RESULTADOS CURVA F3	37

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1. Esquema de una red polimérica antes y después del proceso de vulcanización. Los círculos representan los enlaces entrecruzados. Tomado de [2].	15
Fig. 2. Historia de la vulcanización con azufre. Tomada de [3]	16
Fig. 4. Peróxidos orgánicos de mayor uso a nivel industrial. Tomado de [4]	18
Fig. 5. Demanda global de cauchos sintéticos en el 2020. Tomado de [6].	19
Fig. 6. Esquema típico de una curva obtenida mediante reometría de vulcanización.	21
Fig. 7. Zona de almacenamiento Extrusiones S.A	25
Fig. 8. RPA ubicado en el laboratorio de calidad de Extrusiones S.A.	26
Fig. 9. Máquina Universal EZ Test EZ-LX ubicada en el laboratorio de calidad de Extrusiones S.A	27
Fig. 10. Ilustración de las especificaciones de la Norma NTC 444 (ASTM D412) para ensayos de tensión y elongación.	27
Fig. 11. Esquema general ensayo <i>compression set</i> .	28
Fig. 12. Horno Binder y molde para realizar la prueba de <i>compression set</i> .	28
Fig. 13. Durómetro ubicado en el laboratorio de calidad Extrusiones S.A	29
Fig. 14. Prensa de vulcanización compuestos de caucho Extrusiones S.A	29
Fig. 15. Curvas reométricas de la fórmula F1 los días 1, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 de almacenamiento.	31
Fig. 16. Curvas reométricas de la fórmula F2 los días 1, 10, 20, 25 y 30 de almacenamiento.	34
Fig. 17. Curvas reométricas de la fórmula F3 los días 1, 5, 15, 25 y 30 de almacenamiento.	36
Fig. 18. Resultados curvas reométricas de la fórmula F1.	44
Fig. 19. Resultados curvas reométricas de la fórmula F2.	45
Fig. 20. Resultados curvas reométricas de la fórmula F3.	45

SIGLAS, ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

RPA	<i>Rubber Process Analyzer</i>
EPDM	Etileno-Propileno-Dieno
NTC	Norma técnica colombiana
F1	Formulación de interés 1
F2	Formulación de interés 2
F3	Formulación de interés 3
Fig.	Figura
S'máx	Torque máximo
Tc90	Tiempo de vulcanización para alcanzar el 90% de grado de vulcanización

RESUMEN

En el presente estudio se evaluó la influencia del tiempo de almacenamiento en el comportamiento reológico de tres formulaciones de EPDM como principal base elastomérica. Estas formulaciones se denotan como F1, F2 y F3 por ser de carácter confidencial para la empresa. F1 y F2 tienen diferentes agentes de vulcanización y son de un alto interés comercial para la empresa por su alta demanda y requerimiento mecánico, mientras que F3 dentro de su composición cuenta con una parte de material post proceso reciclado y es una formulación de bajo costo. Se analizaron los principales parámetros obtenidos a partir de las curvas reométricas obtenidas en el RPA como lo son S' máx, tiempo *scorch* y $Tc90$ y a partir de estos se evaluó el efecto que se tienen al pasar más de 20 días de almacenamiento. De igual forma se llevaron a cabo ensayos mecánicos de dureza, tensión, elongación y *compression set* para las formulaciones F1 y F2 por ser de interés crítico en Extrusiones S.A. Se logró observar un aumento constante del S' máx a medida que aumentaba el tiempo de almacenamiento, caso contrario con el tiempo *scorch* y $Tc90$ que se mantuvieron muy estables. Todas las curvas reométricas obtenidas presentaron buena estabilización del S' máx lo que indica que no se presentaron fenómenos de reversión asociado con la descomposición de alguno de los agentes involucrados en el proceso. Los ensayos mecánicos de la formulación F1 indicaron una disminución en la resistencia a la tensión mientras que la dureza y *compression set* mostraron valores muy estables, mientras que para F2 se obtuvieron resultados no concluyentes por su variabilidad, por lo que se recomendó monitorearlos a futuro.

Palabras clave — EPDM, entrecruzamiento, vulcanización, reometría, *compression set*.

ABSTRACT

In the present study, the influence of storage time on the rheological behavior of three EPDM formulations as the main elastomeric base was evaluated. These formulations are denoted as F1, F2 and F3 because they are of a confidential nature for the company. F1 and F2 have different vulcanization agents and are of high commercial interest for the company due to their high demand and mechanical requirements, while F3 within its composition has a part of recycled post-process material and is a low-cost formulation. The main parameters obtained from the rheometric curves obtained in the RPA were analyzed, such as S'_{max} , scorch time and Tc_{90} and from these the effect that they have when spending more than 20 days of storage was evaluated. In the same way, mechanical tests of hardness, tension, elongation and compression set were carried out for the F1 and F2 formulations as they are of critical interest in Extrusiones S.A. It was possible to observe a constant increase in S'_{max} as the storage time increased, otherwise with the scorch time and Tc_{90} that remained very stable. All the rheometric curves obtained presented good stabilization of S'_{max} , which indicates that there were no reversal phenomena associated with the decomposition of any of the agents involved in the process. The mechanical tests of the F1 formulation indicated a decrease in the tensile strength while the hardness and compression set showed very stable values, while for F2 inconclusive results were obtained due to its variability, so it was recommended to monitor them in the future.

Keywords — EPDM, interlocks, vulcanization, rheometry, compression set.

I. INTRODUCCIÓN

Extrusiones S.A. es una empresa ubicada en Itagüí, Antioquia, dedicada a la fabricación de productos en caucho y plástico con el objetivo de ser un aliado en soluciones de ingeniería. Dependiendo la aplicación o solicitud de un cliente se da inicio a todo el proceso de fabricación del material. Este procedimiento inicia con la recepción y aprobación de las materias primas necesarias por parte del laboratorio de control interno. Luego los cauchos, bien sean sintéticos o naturales, son llevados al proceso de mezclado donde se realiza la homogeneización con los diferentes aditivos necesarios para obtener el producto final; este proceso de mezclado se da a una temperatura entre 130 °C y 150 °C favoreciendo la integración del caucho con los diferentes agentes presentes en el proceso. Al tener una alta temperatura de mezclado la manipulación del caucho es inviable, además, si es dejado a esta temperatura, el caucho empezará a vulcanizar prematuramente, por lo que se hace necesario pasarlo inmediatamente después del mezclado en el molino a un túnel de enfriamiento con agua. En este punto se toman probetas de cada una de las fórmulas mezcladas y se realizan en el laboratorio análisis reológicos y de comprobación de propiedades físicas y mecánicas, con el objetivo de determinar si la fórmula mezclada cumple con los requerimientos técnicos para ser extruida.

Teniendo en cuenta lo anterior, este trabajo tiene como propósito realizar un análisis sobre el comportamiento reológico que presentan tres formulaciones destinadas a diferentes clientes en los sectores: automotriz, industrial, construcción e infraestructura cuyo componente principal es el caucho sintético EPDM, al ser mantenidas en almacenamiento por más de 20 días.

II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.

Una vez se tienen las formulaciones de caucho con sus respectivos sistemas de aceleración y sin vulcanizar son llevadas a una zona de almacenamiento a la espera de su respectiva aprobación por parte del laboratorio de control interno. El laboratorio realiza un análisis reológico para estimar los principales parámetros que se deben tener en cuenta para que el operario de la extrusora pueda procesar el material de la mejor manera, además se realizan pruebas para determinar propiedades mecánicas de tensión, elongación y *compression set* según sea el requerimiento del cliente. Dado que las formulaciones cuentan con un sistema de aceleración, la reacción de vulcanización avanza incluso a temperatura ambiente lo que indica que el comportamiento reológico del material varía a medida que avanza el tiempo de almacenamiento. Generalmente una formulación de caucho en el almacén tarda como máximo 5 días para ser consumida por parte del área de producción, pero se han presentado casos donde por cuestiones logísticas estas alcanzan hasta 15 días para ser procesadas. El área de producción manifiesta la dificultad para procesar formulaciones que estaban almacenadas durante muchos días. De aquí el interés de realizar un análisis del comportamiento reológico que presentan tres formulaciones de caucho sintético EPDM, las cuales se denotaron como F1, F2 y F3. Las formulaciones F1 y F2 son utilizadas para productos terminados en sectores de infraestructura y construcción por lo que deben cumplir normatividad internacional, razón por la cual son sometidas a los diferentes ensayos mecánicos mencionados anteriormente. F3 es una formulación utilizada para el sector arquitectónico y aplicaciones que no requieren comportamientos mecánicos elevados. Es de suma importancia para la empresa determinar los tiempos y variables óptimas para el procesamiento de las diferentes formulaciones, teniendo en cuenta que debido a la contingencia que se vivió hace más de dos años a nivel mundial por la pandemia Covid-19, se han generado cambios en el uso de materias primas debido a aumento en costos y por el desabastecimiento de algunos proveedores. De esta manera se podrán evitar pérdidas de material y tiempo en el área de producción.

III. OBJETIVOS

A. Objetivo general

Evaluar el efecto del tiempo de almacenamiento sobre el comportamiento reológico de tres formulaciones de caucho EPDM procesadas en Extrusiones S.A.

B. Objetivos específicos

Identificar los tiempos de almacenamientos idóneos para el correcto procesamiento de las formulaciones estudiadas.

Definir las condiciones óptimas de temperatura y tiempo para realizar los ensayos reológicos y la vulcanización de las probetas para determinar las propiedades mecánicas.

Socializar los diferentes resultados obtenidos con los líderes de las áreas de producción, calidad y formulaciones de la empresa, para que cuenten con criterios de decisión respecto a formulaciones almacenadas más de 20 días.

IV. MARCO TEÓRICO

Dentro de los materiales poliméricos los elastómeros o cauchos son de gran importancia a nivel industrial debido a sus características elásticas. Según su método de síntesis existen los cauchos sintéticos y los naturales, cada uno de ellos con propiedades únicas para diversas aplicaciones. Una formulación de caucho consta de 5 grandes constituyentes que son: la base elastomérica, los agentes reforzantes, las ayudas de proceso, los aditivos protectores contra la degradación y el sistema de vulcanización [1]. Un proceso de mezclado adecuado garantizará una buena dispersión de cada uno de los componentes de la formulación, y tendrá un efecto directo sobre las propiedades reológicas al generar una historia térmica sobre el material.

- *Vulcanización*

La vulcanización es la reacción química activada térmicamente por medio de la cual las moléculas de los elastómeros se unen mediante enlaces entrecruzados, los cuales restringen el movimiento molecular. En este proceso el caucho aumenta su elasticidad, resistencia mecánica y resistencia a solventes [1]. La figura 1(a) esquematiza las cadenas lineales entrecruzadas de un elastómero sin tratamiento alguno, las cuales a nivel industrial no representan aplicación de interés. Por su parte la figura 1(b) muestra cómo luego del proceso de vulcanización se forma una red tridimensional la cual es responsable del comportamiento elástico y la resistencia al hinchamiento por solventes del elastómero vulcanizado[2].

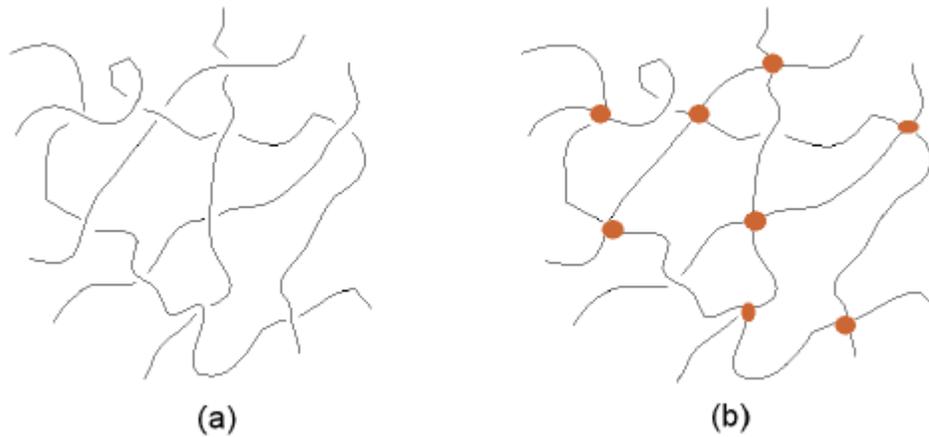


Fig. 1. Esquema de una red polimérica antes y después del proceso de vulcanización. Los círculos representan los enlaces entrecruzados. Tomado de [2].

El azufre es el aditivo que se usa con mayor frecuencia a nivel industrial para llevar a cabo el proceso de vulcanización, esto debido a que presenta la mejor relación entre las propiedades deseadas y costos de operación, además se cuenta con mucha información reportada en la literatura lo que permite un control más claro sobre el proceso. Inicialmente la vulcanización de compuestos de caucho se lograba utilizando azufre elemental pero el proceso era sumamente lento por lo que con el paso de los años y el desarrollo industrial se empezó a evidenciar que con la ayuda de algunos aditivos como el óxido de zinc el tiempo de la reacción se reducía considerablemente[3], por lo que a nivel industrial se volvió indispensable contar con la ayuda de acelerantes y activadores, de esta manera se garantiza que la velocidad de vulcanización sea la ideal para los procesos deseados. La figura 2 esquematiza la línea de tiempo de lo que ha sido el proceso de vulcanización a lo largo de la historia.

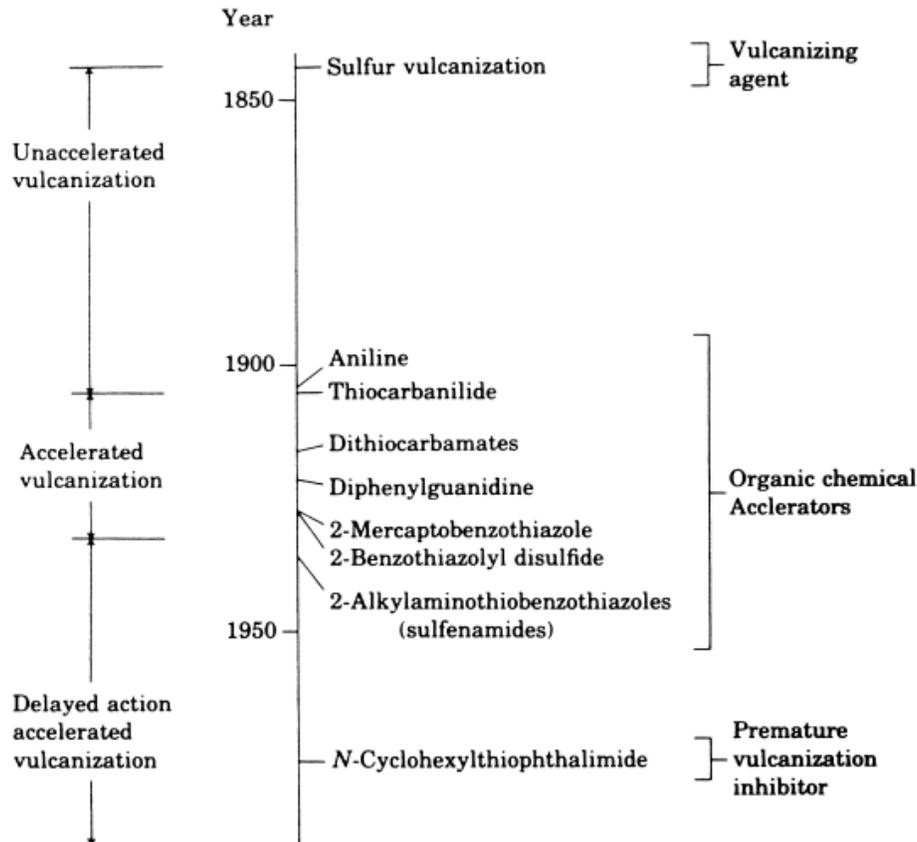


Fig. 2. Historia de la vulcanización con azufre. Tomada de [3]

Para que se efectuó el proceso de vulcanización con azufre es necesario que existan insaturaciones en el caucho que permitan la incorporación del azufre en las cadenas. A pesar de que hoy en día la vulcanización con azufre no acelerada no tiene importancia comercial, su química ha sido objeto de muchas investigaciones y estudios. Muchas reacciones lentas ocurren durante el largo período de vulcanización. Algunos investigadores han indicado que la reacción se da por medio de radicales libres como se muestra en la figura 3 [3]. Otros autores manifiestan que la reacción de vulcanización del azufre se da por medio de mecanismos iónicos.

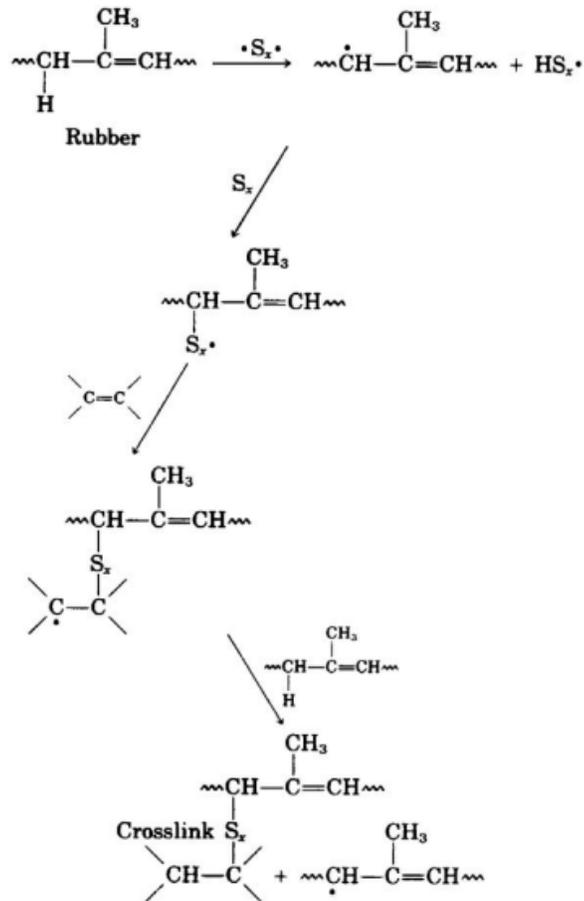


Fig. 3. Reacción de vulcanización del caucho con azufre por medio de radicales libres.

Otra opción para que se dé la vulcanización es el uso de peróxidos orgánicos, en este caso la formación de las cadenas tridimensionales se genera de manera diferente ya que en la mayoría de los casos no se requieren acelerantes en el proceso debido a que la velocidad de reacción depende directamente de la temperatura y su estructura [1]. La mayoría de los elastómeros incluyendo el EPDM pueden vulcanizarse por la acción de peróxidos orgánicos; en la figura 4 se observan los peróxidos más comúnmente usados a nivel industrial para la vulcanización de cauchos [4].

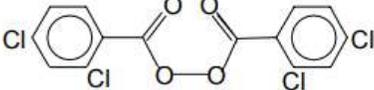
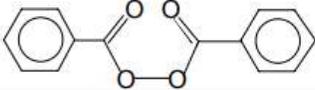
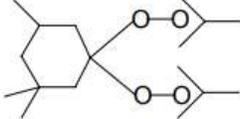
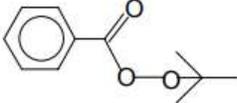
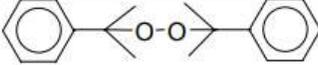
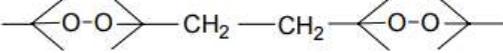
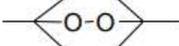
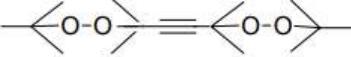
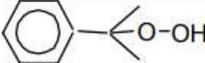
Nombre	Estructura Química
Peróxido Di(2,4-Diclorobenzoilo)	
Peróxido de Benzoilo	
1,1-Bis(t-butilperoxi) 3,3,5-trimetil Ciclohexano	
t-Butil Perbenzoato	
Peróxido de DiCumilo	
Di(t-butil peroxi) diisopropilbenceno	
2,5-Dimetil 2,5-di(t-butilperoxi) Hexano	
Di-t-Butil Peróxido	
2,5-Dimetil 2,5-di(t-butilperoxi) Hexino	
Cumeno Hidroperóxido	

Fig. 4. Peróxidos orgánicos de mayor uso a nivel industrial. Tomado de [4]

- *Cauchos sintéticos y el caucho EPDM*

Dentro de la familia de los cauchos sintéticos los más comercializados son el estireno-butadieno (SBR), los cauchos de nitrilo (NBR), los policloroprenos y el etileno-propileno-dieno (EPDM) como se muestra en la figura 5. La base elastomérica de las tres formulaciones tratadas en este proyecto fue EPDM, el cual se destaca debido a su excelente resistencia al ozono cuando se compara con el caucho natural y cauchos sintéticos como los IR y SBR. Además, el EPDM también puede ser extendido con cargas y plastificantes a niveles extremadamente altos y seguir dando

buena procesabilidad y buenas propiedades en los productos finales, lo cual disminuye costos respecto a otras opciones. Más aún, tiene una excelente resistencia al oxígeno, buenas propiedades eléctricas, absorción mínima de humedad, excelente resistencia al ambiente y a los químicos [5].

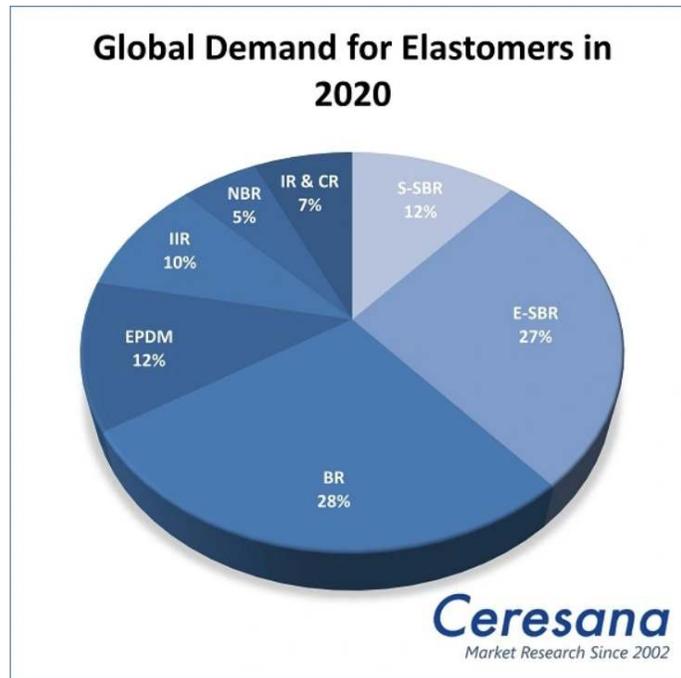


Fig. 5. Demanda global de cauchos sintéticos en el 2020. Tomado de [6].

Más de 11,8 millones de toneladas de elastómeros sintéticos se consumen anualmente en el mundo según la última investigación de mercados realizada por la empresa alemana Ceresana en el año 2022 [6]. Si bien el 54% de la demanda corresponde a la industria de los neumáticos, el EPDM (12%) ocupa el cuarto lugar de mayor demanda debido a que es uno de los más usados en las aplicaciones no-neumáticos, mangueras, cables, juntas, perfiles de ventanas y puertas, soportes de motor o fuelles para amortiguadores son algunas de las incontables aplicaciones que tienen el EPDM.

- *Reología y análisis reométricos*

La reometría se fundamenta en describir los métodos, técnicas e instrumentos utilizados para medir el comportamiento reológico de diversos tipos de sustancias o materiales, entre estos los cauchos.

Por su parte la reología se dedica al estudio de la deformación y el flujo de los materiales bajo la aplicación de esfuerzos y/o presiones [7].

Teniendo en cuenta lo anterior, y una vez se tienen las mezclas de caucho con cada uno de sus componentes es vital en todo proceso de producción de caucho hacer un análisis reológico para conocer los principales parámetros a tener en consideración, como lo son los tiempos de inicio y finalización de la reacción de vulcanización, el torque máximo necesario y la temperatura ideal de vulcanización. Además, se tiene que todo compuesto de caucho, crudo o vulcanizado generalmente presenta simultáneamente un comportamiento elástico y comportamiento plástico [8].

Para este tipo de análisis se pueden aplicar una amplia variedad de pruebas y equipos. Inicialmente el viscosímetro Mooney surgió como un equipo ideal para la determinación de la viscosidad del caucho crudo y la medición del tiempo de quema de la mezcla. Luego se desarrolló el *Oscillating disk Rheometer* o ODR, el cual permitió determinar el estado de cura de la mezcla, a diferencia del viscosímetro Mooney [8]. De la misma forma se han venido desarrollando diferentes equipos para el análisis de caucho ya que estos se han convertido en pilares fundamentales para la industria del caucho al brindar herramientas de control, diagnóstico y prevención de los problemas de manufactura [9]. El reómetro de cizalla sin rotor es conocido comúnmente como analizador de procesos de caucho o RPA (*Rubber Process Analyzer*) por sus siglas en inglés. El RPA puede realizar una caracterización completa del comportamiento reológico de polímeros, caucho y compuestos de caucho en todas las etapas de fabricación con tan solo variar la temperatura y la velocidad de oscilación del equipo.

Por ejemplo, como se mencionó anteriormente uno de los parámetros de proceso más importantes para tener en cuenta en la industria del caucho es el tiempo Scorch o tiempo de inducción de un compuesto de caucho. Este 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 [10]. En la figura 6 se pueden observar el esquema típico de una reometría de vulcanización donde aparecen todas las variables involucradas en el proceso, además puede verse la finalización del proceso de vulcanización con la estabilización del torque, la cual es una curva normal y es la deseada en los compuestos, debido a que su torque se mantiene constante. El aumento del torque es la curva marchante y la disminución del torque es el fenómeno conocido como reversión, fenómeno que es

atribuido a la desulfurización de los compuestos. Dado el caso en el que se tenga alguno de los dos comportamientos no deseados (curva marchante o reversión), pueden ser evitadas sin necesidad de hacer cambios en los aditivos o en la formulación impidiendo que se supere el tiempo óptimo de vulcanización [11].

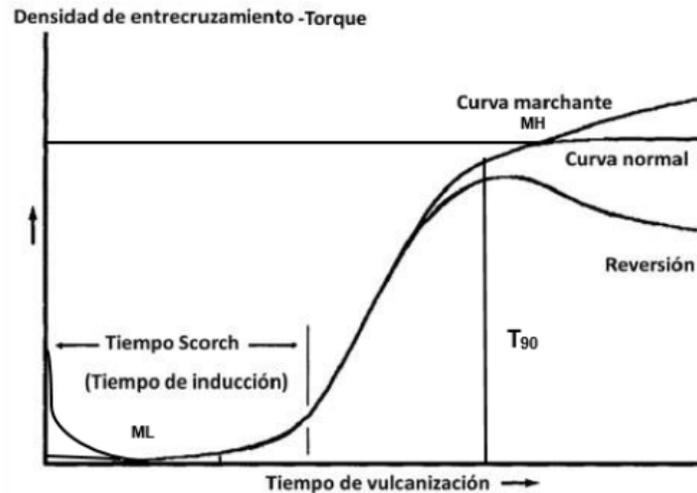


Fig. 6. Esquema típico de una curva obtenida mediante reometría de vulcanización.

Controlar los parámetros mencionados permitirá a la empresa hacer un mejor seguimiento a la calidad de las formulaciones procesadas, evaluar mejoras o cambios al material o al proceso y finalmente ayudará en la toma de decisiones para compras de materias primas y equipos.

- *Efecto del tiempo de almacenamiento de mezclas de caucho*

Ledbury, Richards y Stokoe [12] estudiaron el efecto que tiene el tiempo de almacenamiento sobre la viscosidad y el tiempo Scorch de diferentes mezclas de caucho natural y sintético (EPDM, SBR, nitrilo, policloropreno) destinadas a ser procesadas por inyección y moldeo por compresión. Todas las mezclas fueron almacenadas en forma de pellets a 25 °C y a 40 °C durante 12 meses. Los autores concluyeron que la mayoría de las mezclas de caucho que estudiaron fueron procesables hasta 12 meses después en ambas condiciones de almacenamiento debido a que sus propiedades reológicas no variaron de manera drástica, encontrando que el comportamiento era válido tanto para moldeo por compresión como por inyección. Además, concluyeron que almacenar a mayor

temperatura produce cambios mucho más rápidos en los materiales, para el caso de los cauchos de nitrilo y cloropreno no fue posible procesarlos luego de la semana 16 cuando se almacenaron a 40 °C.

Otro ejemplo es el trabajo realizado por Choi y colaboradores [13], quienes analizaron el efecto de la interacción negro de humo - sílice en el comportamiento reológico de compuestos de caucho natural. En dicho estudio se variaron las composiciones de negro de humo-sílice en las diferentes mezclas y se tomaron mediciones a diferentes tiempos de almacenamiento (hasta 50 días), de esta forma se evaluó el efecto que se generaba en las propiedades reológicas de las diferentes mezclas. Finalmente, los autores concluyen que la viscosidad aumentaba a medida que transcurría el tiempo de almacenamiento y también aumentaba al aumentar el contenido de sílice en el compuesto.

Otro estudio interesante sobre el efecto del tiempo de almacenamiento en una mezcla de caucho es el presentado por Wiśniewska y colaboradores [14], quienes estudiaron cauchos recuperados provenientes de neumáticos (GTR), los cuales fueron modificados con la ayuda de dos aditivos especiales y un proceso de extrusión autotérmica. En el estudio se investigaron los efectos del contenido de cada uno de los agentes de proceso utilizados sobre las propiedades de procesamiento, comportamiento de curado y propiedades de tracción. Además, también se estudió la estabilidad durante el almacenamiento de los materiales preparados. Como resultados de interés los autores concluyen que el método propuesto permite la fabricación de materiales que son estables en almacenamiento durante al menos tres meses con propiedades competitivas, o incluso superiores, a los cauchos recuperados disponibles en el mercado. Además, que el GTR modificado obtenido se puede mezclar fácilmente con una base elastomérica (SBR, NR), lo que dio como resultado una reticulación conjunta entre las dos fases sin necesidad de modificar todo el sistema mediante un curado adicional.

Puede observarse en los estudios mencionados que el mayor interés se centra en el efecto del tiempo de almacenamiento en mezclas compuestas de caucho natural, mientras que se encontró muy poca información relacionada directamente con el caucho EPDM, que ha sido la base elastomérica de interés de este estudio.

Por otra parte, a nivel industrial los componentes de caucho que son fabricados son sometidos a diferentes pruebas mecánicas dependiendo de la aplicación a la cual van dirigidos. Las propiedades mecánicas que se miden con mayor frecuencia son resistencia a la tensión, elongación en la rotura,

dureza y deformación permanente. Todos los ensayos mencionados anteriormente son evaluados de acuerdo con normas estándar internacionales.

- *Propiedades mecánicas de elastómeros*

- Compression set:*

El ensayo *compression set* determina la capacidad que tienen los compuestos de caucho para conservar sus propiedades elásticas y recuperar su forma original después de la acción prolongada de una fuerza de compresión (deformación) constante a unas condiciones de tiempo y temperatura determinada. Un caucho ideal es aquel que una vez se retira la deformación, regresa nuevamente a su forma inicial, es decir se deforma permanentemente un 0%, con lo que se indica que a menores valores de *compression set*, la capacidad para recuperar su forma es mayor [15]. Esta propiedad se evalúa según el procedimiento planteado en la norma técnica colombiana NTC 724.

- Dureza:*

La dureza se define como la resistencia de un material a ser indentado por otro cuerpo rígido. El durómetro es un equipo que funciona bajo el principio de indentación o penetración, en el cual un indentador penetra en el material bajo la acción de una fuerza determinada, durante un tiempo establecido; de tal forma que la distancia que penetra el indentador en el material es relacionada con la dureza de este. Las medidas de dureza en el elastómero se expresan en unidades Shore A o Shore D de acuerdo con los procedimientos de la norma técnica colombiana NTC 467 [16].

- Propiedades en tensión:*

Se denomina fuerza de tensión al máximo esfuerzo de tensión aplicado para estirar una probeta hasta su rotura. La elongación en la rotura es crucial para todo tipo de material, pues representa cuánto puede ser estirada una muestra antes de que se fracture. El comportamiento del material cuando es sometido a una fuerza de tensión se evalúa según los parámetros indicados en la norma ASTM D412 [17].

V. METODOLOGÍA

Para el desarrollo de este proyecto se ejecutaron las siguientes etapas:

- *Etapas*
 - *Reconocimiento de procesos:*

Se realizó un recorrido detallado por toda la planta de producción de Extrusiones S.A. en compañía de cada uno de los líderes de los procesos (calidad, producción, I+D) con el objetivo de reconocer cada uno de los procesos que se llevan a cabo en la empresa, haciendo énfasis en la sección de mezclado y almacenamiento las cuales fueron las de mayor interés en este proyecto.

- *Selección de formulaciones:*

Se seleccionaron tres formulaciones de interés para la empresa de acuerdo con las necesidades planteadas por el asesor de este proyecto por parte de la empresa. Las formulaciones se eligieron debido a su constante procesamiento en la empresa debido al interés comercial. F1 y F2 son formulaciones de interés comercial en la industria de la infraestructura, pero con diferente agente vulcanizante, pues F1 utiliza un peróxido orgánico y F2 azufre. F3 es una fórmula de alta demanda comercial para extrusiones que dentro de su composición incluye un porcentaje importante de material post proceso o reciclado.

- *Zona de almacenamiento:*

Una vez se mezclaron cada una de las formulaciones de interés, de cada una se separaron aproximadamente 3 kilogramos y se almacenaron en la misma zona predestinada por la empresa para las demás formulaciones. Esta zona cuenta con una buena ventilación y la mayor parte del tiempo esta zona está bajo sombra y protegida de las aguas lluvias (figura 7). A un costado de la zona se encuentran la zona de extrusoras por lo que la sensación térmica normalmente está sobre los 30°C.



Fig. 7. Zona de almacenamiento Extrusiones S.A

- *Etapa 2*
 - *Trabajo experimental*

Análisis reométricos:

Extrusiones S.A. cuenta con un RPA (figura 8) marca TA Instruments, el cual es vital para poner a punto diferentes procesos en la industria del caucho. En este proyecto fue utilizado para realizar los diferentes análisis reológicos en cada una de las formulaciones. Se realizaron curvas de vulcanización a 180°C por 10 minutos los días 1, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 de almacenamiento. Se realizaron previamente ensayos a temperaturas inferiores, de 160 °C y 170 °C, pero se identificó que la reacción de vulcanización no se alcanzaba a completar o se tardaba demasiado, mientras que intentarlo a temperaturas mucho más altas que la indicada generó degradación de las muestras. Por estos motivos y teniendo en cuenta la experiencia de los operarios de producción y laboratorio se seleccionaron los parámetros mencionados, y se aplicaron a todas las formulaciones estudiadas. Los ensayos se realizaron siguiendo la norma ASTM D6204-19 [18].



Fig. 8. RPA ubicado en el laboratorio de calidad de Extrusiones S.A.

- *Propiedades mecánicas:*

Se realizaron pruebas de tensión, elongación, *compression set* y dureza a las formulaciones F1 y F2 debido a la importancia que tienen sus aplicaciones a nivel estructural. Con F3 no se tiene un referente en cuanto a sus propiedades mecánicas, ya que cada lote producido presenta una variabilidad importante debido a la presencia de material recuperado dentro de su composición (acelerado previamente) interna, por lo que se definió solo analizarle las curvas reométricas.

Tensión y elongación:

La determinación de las propiedades en tensión y elongación se obtuvieron siguiendo el método A estipulado en la norma técnica colombiana NTC 444 la cual se rige por la norma ASTM D412. Las pruebas se realizaron en una Máquina Universal EZ Test EZ-LX (figura 9).



Fig. 9. Máquina Universal EZ Test EZ-LX ubicada en el laboratorio de calidad de Extrusiones S.A

Se utilizó el troquel 'C' de la Norma NTC 444 (ASTM D412) para cortar los especímenes de las probetas y se empleó una prensa manual, asegurando superficies lisas en el corte.

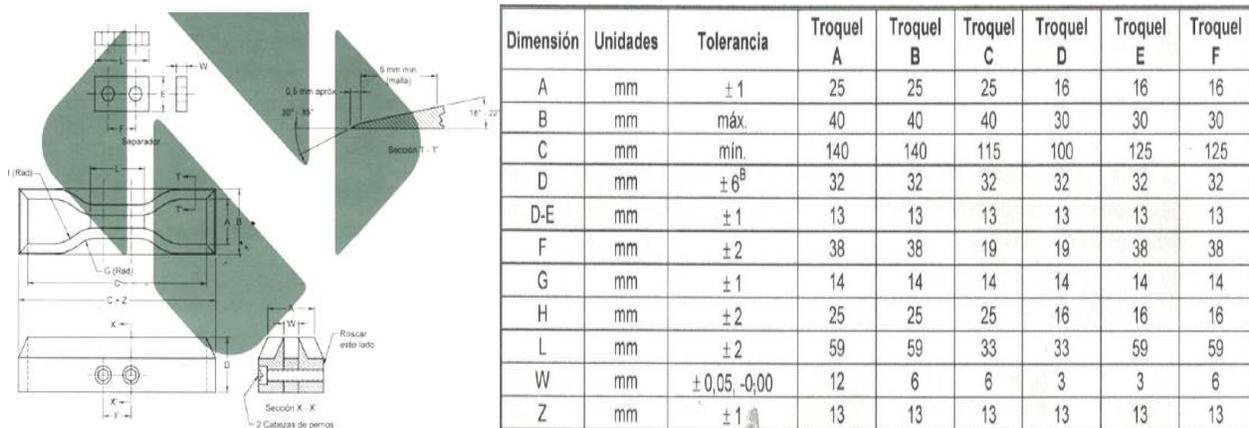


Fig. 10. Ilustración de las especificaciones de la Norma NTC 444 (ASTM D412) para ensayos de tensión y elongación.

Compression set:

Las probetas de *compression set* deben ser de forma cilíndrica y son preparadas según el método de ensayo B establecido en la Norma NTC 724 (equivalente a la ASTM D395). El ensayo consiste en tomar una probeta con un espesor definido, deformarla por compresión un determinado porcentaje y mantenerla bajo esta condición durante un tiempo y una temperatura especificados

como se muestra en la Figura 11, al cabo del cual se libera el sistema, se mide nuevamente la probeta y se calcula cual fue el porcentaje de deformación remanente con el que quedó la probeta.

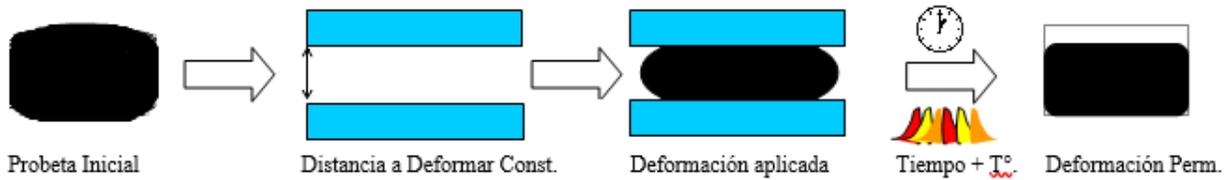


Fig. 11. Esquema general ensayo *compression set*.

Las fórmulas F1 y F2 estuvieron en el horno por un periodo de 22 horas a 70 °C promoviendo así el envejecimiento acelerado. La figura 12 muestra el horno marca BINDER y el molde empleado para la determinación de esta propiedad.



Fig. 12. Horno Binder y molde para realizar la prueba de *compression set*.

Los resultados obtenidos de la prueba de *compression set* se obtienen de la siguiente forma:

$$\%Cset = \frac{(Ei - Ef)}{(Ei - Eb)} * 100 \quad (1)$$

Donde:

Ei: Es el espesor inicial de la probeta.

Ef: Es el espesor de la probeta al finalizar el ensayo.

Eb: Espesor de las barras espaciadoras utilizadas.

Dureza:

Las probetas de dureza se obtienen según lo indica la NTC 467 (equivalente a la ASTM D2240), la cual garantiza que las probetas cumplan con las dimensiones requeridas. Para esta prueba se usó el durómetro que se observa en la figura 13.



Fig. 13. Durómetro ubicado en el laboratorio de calidad Extrusiones S.A

Todas las pruebas mencionadas anteriormente fueron vulcanizadas en la prensa que se muestra en la figura 14, a una temperatura de 180 °C y teniendo en cuenta los tiempos obtenidos en los ensayos reométricos.



Fig. 14. Prensa de vulcanización compuestos de caucho Extrusiones S.A

- *Etapa 3*
 - *Resultados y análisis:*

Luego de obtener las diferentes curvas reométricas y los resultados de las propiedades mecánicas se realizó el respectivo análisis de cada uno de estos.

VI. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Gracias a los años de experiencia que tiene Extrusiones S.A. en la preparación de compuestos de caucho se cuenta con un banco de datos que les ha permitido definir límites superiores e inferiores en las principales variables del proceso como lo son el tiempo *scorch* o de inicio de reacción, el TC90 y el torque máximo o *S'máx*. Esta información fue fundamental ya que permitió tener un parámetro de referencia o contrastar los resultados obtenidos en este trabajo.

A continuación, se describen los resultados obtenidos para cada una de las formulaciones, resaltando que las formulaciones cuentan con la misma base elastomérica, pero sus sistemas de vulcanización, ayudas de proceso y demás agentes del proceso difieren según su aplicación, por solicitud expresa de la empresa estos componentes no pueden ser mencionados en el trabajo.

- *F1*

La figura 15 muestra los resultados de las pruebas de reometría de vulcanización de la formulación F1. Todas las curvas se encuentran dentro de los límites establecidos por el laboratorio de calidad para ser procesables, por lo que el resultado indica de manera preliminar que el tiempo de almacenamiento de hasta 30 días no afecta la formulación. En la TABLA I se pueden observar los resultados obtenidos para las variables de interés. El tiempo scorch presenta una variación casi nula, manteniéndose estable a medida que aumenta el tiempo de almacenamiento.

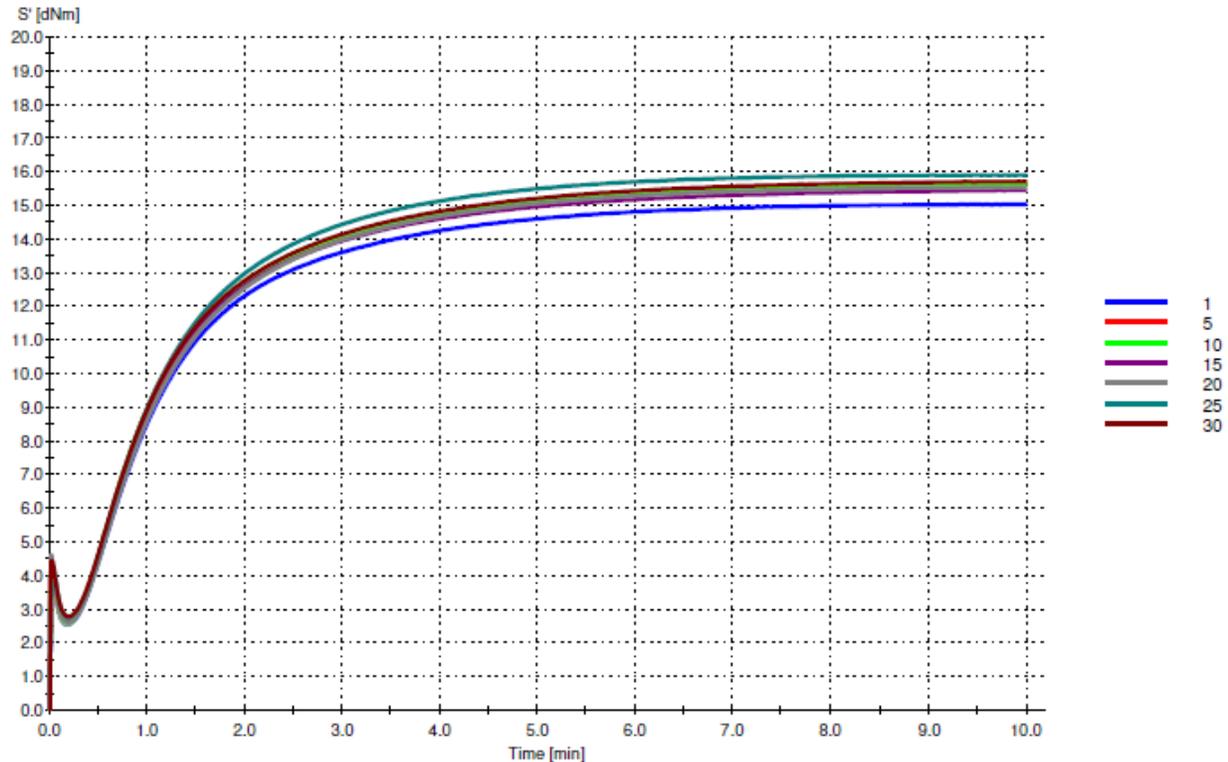


Fig. 15. Curvas reométricas de la fórmula F1 los días 1, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 de almacenamiento.

El torque máximo (S'_{Max}) presenta una leve tendencia al aumento con el paso de los días, así: el día 1 de almacenamiento se registró el menor valor S'_{Max} 15.04 dNm y el día 25 de almacenamiento se tuvo el valor máximo que fue de 15.91 dNm. Hasta el día 25 la tendencia siempre fue en aumento, pero el día de 30 de almacenamiento se obtuvo un valor un poco menor de 15.72 dNm. El S'_{Max} es proporcional a la rigidez del material vulcanizado, y es alcanzado a un tiempo $T_{máx}$. En dicho tiempo la estructura de reticulación es la óptima a efectos de elasticidad del material [2]. Esta variación del S'_{Max} puede verse relacionado con el proceso de mezclado o homogenización, si bien el proceso de mezclado en el Banbury está muy bien automatizado, la parte final del proceso es llevada a cabo por el molinero lo que puede aumentar las probabilidades de una homogenización insuficiente, lo que quiere decir que los diferentes acelerantes o ayudas de proceso pueden quedar con concentraciones diferentes en algunos puntos de la mezcla.

También se pudo evidenciar que ninguna de las curvas presentó reversión lo que indica, que no hay degradación de la formulación con el paso del tiempo, lo cual a su vez se ve reflejado en las propiedades mecánicas del material.

TABLA I
RESULTADOS CURVAS F1

F1	S' Max (dNm)	Scorch time (min)	Tc90 (min)
Límite	14.31-16.76	0.37-0.42	2.84-3.58
Media	15.57	0.40	3.26
Desviación estándar	0.27	0.01	0.06
Mínimo	15.04	0.39	3.15
Máximo	15.91	0.41	3.34

Notas: en la sección de anexos se presentan los resultados completos.

En la TABLA II se presentan los resultados de los ensayos de tensión, elongación, dureza y *compression set* de la formula F1 y los límites definidos por el equipo de calidad que debe cumplir en sus propiedades mecánicas dicha formulación. Cabe destacar que los tiempos para realizar la vulcanización de las probetas utilizadas en cada uno de los ensayos fueron estipulados de acuerdo con la normativa mencionada anteriormente en la metodología.

TABLA II
PROPIEDADES MECANICAS DE LA FORMULACIÓN F1

Día	Tensión (MPa)	Elongación en la rotura (%)	<i>Compression set</i> (%)	Dureza (<i>Shore A</i>)
1	12.73	480	17.14	71
15	12.32	491	17.24	71
30	11.92	503	17.31	70
Límite	12	450	20	70±3

La dureza de F1 en todo el tiempo de almacenamiento se mantuvo muy estable y siempre dentro los límites definidos. El día 30 de almacenamiento se identificó una pequeña disminución que puede estar asociada a varios factores ya sea netamente del proceso como lo puede ser la distribución del agente reforzante como lo es el negro de humo, ya que este es uno de los principales responsables de esta propiedad como se ha reportado en [19] [20]. De igual manera se logró identificar que el durómetro utilizado para la obtención de los resultados posee un porcentaje de error asociado alto a pesar de estar calibrado correctamente.

Los valores de *compression set* muestran un buen comportamiento con el paso de los días de almacenamiento estando siempre muy inferiores al límite permitido para esta formulación.

El ensayo de tensión fue el único que mostró una tendencia en el deterioro de las propiedades mecánicas con el paso del tiempo, de tal manera que incluso el ensayo realizado en el día 30 de almacenamiento estuvo un poco por debajo del límite inferior permitido por el área de calidad. Esto

está directamente relacionado con lo mencionado anteriormente, es decir, una posible prevulcanización que pudo provocar un probable aumento en la densidad de entrecruzamiento del material, como se expone en el trabajo realizado por Urrego y colaboradores [10] en el cual reportan el efecto que tiene la densidad de entrecruzamiento en propiedades del caucho vulcanizado como la dureza, el esfuerzo a la tensión, resistencia al corte, resistencia a la fatiga, rigidez, recuperación elástica, histéresis y deformación permanente, coincidiendo con lo observado en la mezcla almacenada durante 30 días.

- *F2*

La figura 16 muestra las curvas reométricas que se obtuvieron con la formulación F2. La tendencia es similar a lo que se obtuvo con F1, de tal manera que indiferentemente de los componentes de la formulación el tiempo de almacenamiento está generando un aumento significativo en el S'_{Max} . Como se puede observar en la TABLA II el día 1 se registró un valor de 9.31 dNm y el día 30 de almacenamiento se obtuvo un valor máximo de 10.57 dNm. Este aumento en la rigidez puede estar asociado a una posible prevulcanización de la formulación lo que genera un aumento en la rigidez del material, recordando que en el proceso de mezclado se están añadiendo los diferentes componentes de la formulación sean activantes, acelerantes, entre otros; además las temperaturas que se alcanzan cuando se están homogenizando las mezclas en algunos casos supera los 100 °C, y es por esto que una vez la mezcla sale del molino es llevada a un túnel frío y así se trata de evitar la vulcanización prematura del compuesto.

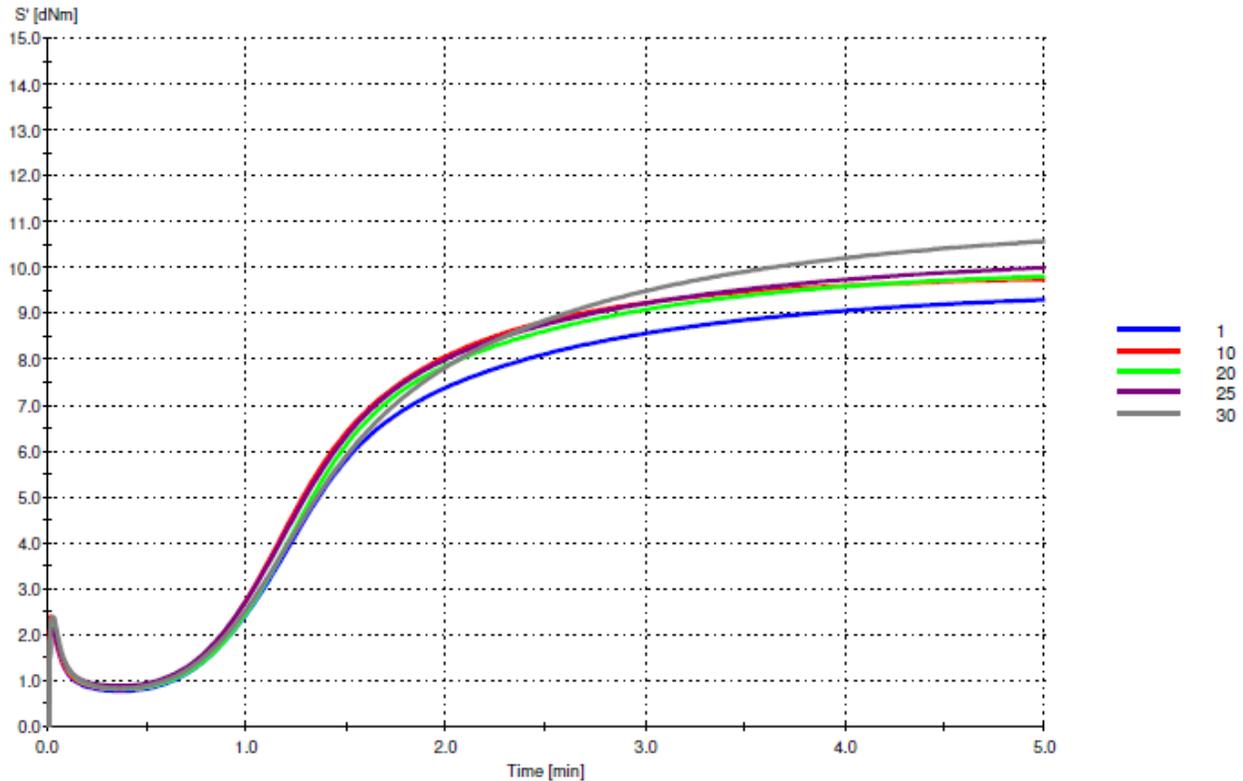


Fig. 16. Curvas reométricas de la fórmula F2 los días 1, 10, 20, 25 y 30 de almacenamiento.

El *scorch time* presentó una tendencia diferente a la de la fórmula F1, pues en la F2 se mantuvo estable con el paso de los días de almacenamiento. Las curvas reométricas para F2 se corrieron a 5 minutos y no a 10 minutos como estaba planeado en el trabajo, dado que la configuración predeterminada que tenía esta formulación en el RPA era de 5 minutos y como se había terminado el contrato de práctica académica no fue posible repetir el ensayo bajo las condiciones planteadas inicialmente. Por lo cual no fue posible determinar con certeza si las curvas conservan estabilidad en el torque o si presentan una posible reversión lo que iría en detrimento de las propiedades mecánicas, un aspecto que se recomendará corregir a futuro en la empresa como se indica posteriormente en este informe.

TABLA III
RESULTADOS CURVA F2

F2	S´Max (dNm)	Scorch time (min)	Tc90 (min)
Límite	7.45-10.74	0.71-0.90	2.14-3.12
Media	9.88	0.86	2.76
Desviación estándar	0.41	0.02	0.21
Mínimo	9.31	0.84	2.51
Máximo	10.57	0.88	3.09

Notas: en la sección de anexos se presentan los resultados completos.

En la TABLA IV se presentan los resultados de los ensayos mecánicos realizados a F2.

TABLA IV
PROPIEDADES MECÁNICAS DE LA FORMULACIÓN F2

Día	Tensión (MPa)	Elongación en la rotura (%)	<i>Compression set</i> (%)	Dureza (<i>Shore A</i>)
1	10.42	607	13.25	56
20	10.30	602	13.75	57
30	10.75	678	13.51	57
Límite	10	600	20	55±3

Los resultados obtenidos de F2 no presentaron una tendencia marcada. El día 1 de almacenamiento se tuvo un valor en el ensayo de tensión de 10.42 MPa, para el día 20 de almacenamiento se registró nuevamente este valor y se obtuvo un valor de 10.30 MPa y finalmente el día 30 se obtuvo el valor máximo en tensión de 10.72 MPa. Caso análogo se presentó con la elongación en la rotura y el ensayo de *compression set* lo que nos permite inferir que el proceso de homogenización no fue el adecuado, recordando que de F2 se mezclaron alrededor de 80 Kg y se separaron alrededor de 3 Kg para realizar los análisis de laboratorio. Otro posible error detectado de forma general es algunas irregularidades y pérdidas de presión durante el proceso en la prensa de vulcanización de la Figura 11, pérdidas de presión que afectan directamente el proceso de vulcanización y la correcta conformación de las probetas.

Se recomienda para un futuro estudio de F2 la evaluación de su comportamiento mecánico y reológico con tiempos de almacenamiento más extensos y realizando los análisis reométricos con tiempos de ensayo también mayores a los empleados en este estudio.

- *F3*

La formulación F3 es de gran interés para Extrusiones S.A debido a que dentro de sus componentes se incluye un alto porcentaje de cauchos provenientes de residuos post proceso.

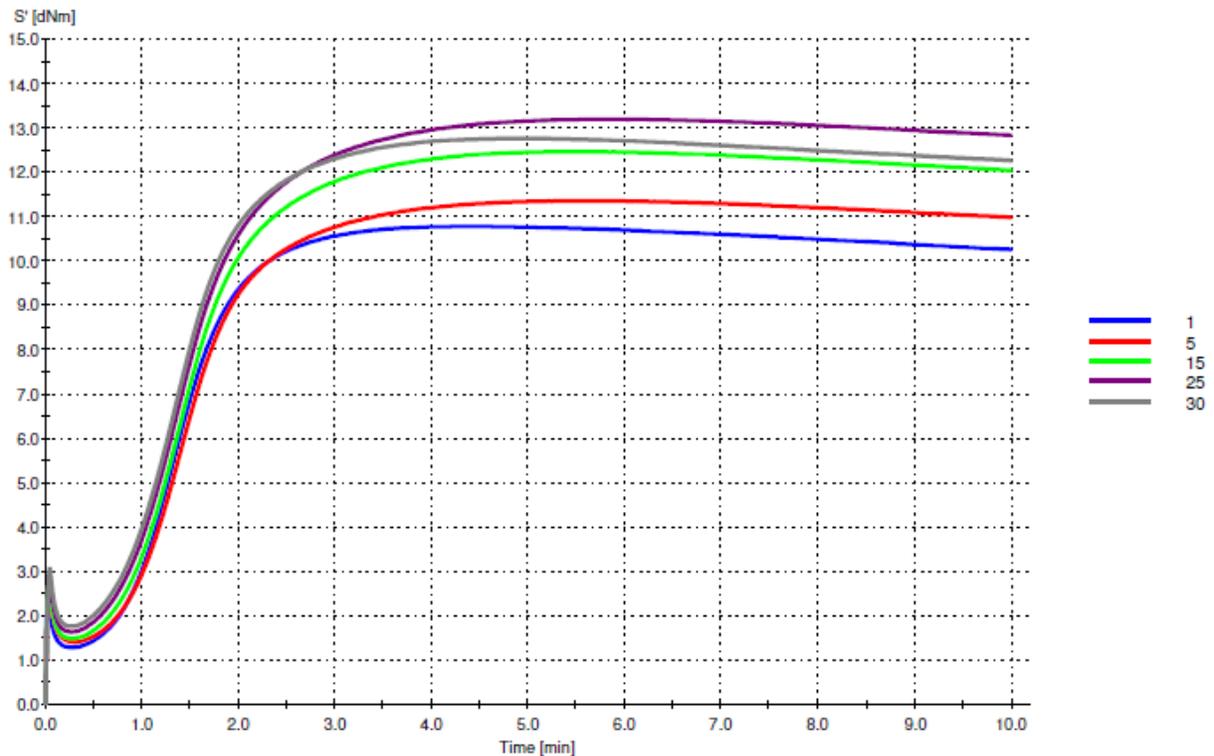


Fig. 17. Curvas reométricas de la fórmula F3 los días 1, 5, 15, 25 y 30 de almacenamiento.

Al tener material recuperado o reciclado dentro sus componentes la formulación F3 requiere de la máxima atención por el área de calidad, si bien es una formulación de la cual no se esperan altas propiedades mecánicas se debe velar por que la procesabilidad sea la mejor cuando se inicie el proceso extrusión. S'_{Max} es la variable que presenta mayor variación a lo largo de los días de almacenamiento como se puede observar en la figura 17, teniendo un valor el día 1 de 10.79 dNm llegando hasta un máximo de 13.20 dNm el día de almacenamiento 25. Determinar límites inferiores y superiores para esta formulación es una tarea compleja debido a que en la mayoría de los casos no se puede controlar la composición del caucho post proceso que se está agregando a la formulación, por lo cual la empresa no le asigna límites a los parámetros reométricos a esta mezcla.

TABLA V
RESULTADOS CURVA F3

F3	S'Max (dNm)	Scorch time (min)	Tc90 (min)
Media	12.12	0.82	2.48
Desviación estándar	1.01	0.05	0.19
Mínimo	10.79	0.76	2.21
Máximo	13.20	0.88	2.67

Notas: en la sección de anexos se presentan los resultados completos.

La recomendación con la fórmula F3 es no dejar que esta sobrepase los 10 días de almacenamiento y si por algún motivo los sobrepasa, antes de iniciar el proceso de extrusión se debe realizar el análisis reométrico nuevamente para garantizar que no se tendrán inconvenientes durante su procesamiento.

VIII. CONCLUSIONES

- En este trabajo se hizo seguimiento del efecto que tiene el almacenamiento durante 30 días en el comportamiento reológico de tres formulaciones denotadas como F1, F2 y F3 las cuales tienen el EPDM como base elastomérica. Con esto se logró eliminar en primera instancia una creencia que se tenía en el área de producción de Extrusiones S.A. donde se creía que las formulaciones mezcladas que se tenían en almacenamiento por más de 10 días no permitían su procesamiento, por lo que eran rotuladas como vencidas y utilizadas con otros fines de poco valor que no generaban ingresos para la empresa.
- Según los resultados obtenidos en las curvas reométricas el parámetro reológico que más se ve alterado es el $S'máx$ o torque máximo, de tal manera que su tendencia siempre fue aumentar a medida que avanzaba el tiempo de almacenamiento. Estos cambios pueden estar asociados a diferentes razones como lo son: la posible prevulcanización o aumento de la densidad de entrecruzamiento luego del proceso de mezclado y la composición propia de la formulación. Los otros parámetros analizados como fue el tiempo *scorch* y Tc90 no presentan variaciones que se consideren alarmantes en el procesamiento de cada una de las formulaciones seleccionadas.
- Se logró identificar el efecto que está teniendo el tiempo del almacenamiento sobre las propiedades mecánicas de F1, observando que si bien se encuentra dentro de los rangos permitidos la tendencia es marcada hacia el deterioro en la resistencia a la tensión del compuesto. Los ensayos de dureza y compression set se mantuvieron estables. F2 presentó un comportamiento particular por lo que se recomendó a la empresa en un futuro estudio monitorear con detalle el comportamiento mecánico de esta formulación, ya que las fluctuaciones que esta presenta serían un riesgo por la criticidad de las aplicaciones en las que se usa.
- En las formulaciones F1 y F2 el tiempo máximo de almacenamiento para que su procesabilidad no se vea afectada puede ser de hasta 1 mes, mientras que con F3, teniendo

en cuenta que dentro de su composición se tiene material recuperado, se recomienda el consumo en el menor tiempo posible y que no supere los 10 días de almacenamiento.

- Los resultados obtenidos fueron socializados con el área operativa y equipo de calidad de la empresa, para que lo incorporen en sus prácticas de manejo de la producción.

IX. RECOMENDACIONES

- Ampliar el estudio a formulaciones con bases elastomérica diferentes al EPDM, incluyendo las siliconas, que también son materias primas usadas en la empresa.
- Con el objetivo de reducir el margen de error en la medición de las propiedades mecánicas y avanzar en la estandarización del laboratorio de calidad de Extrusiones S.A., se recomienda calibración de los moldes de *compression set* y tensión ya que fueron detectadas irregularidades geométricas en algunas de las probetas obtenidas productos del deterioro.
- Si bien una de las políticas a nivel industrial más importantes es fabricar bajo demanda para no generar posibles sobre costos o consumos inadecuados de materias primas, se recomienda ampliar el estudio y detectar efectos de tiempo de almacenamiento de hasta 6 meses.
- Se recomienda que a futuro se elabore un instructivo escrito para formulaciones que tengan más de 20 días de almacenamiento.

REFERENCIAS

- [1] A. J. Giraldo Feo, “Evaluación de la formulación para una suela de caucho traslúcido a partir de la vulcanización con peróxidos orgánicos para la empresa Croydon Colombia S.A.,” Agosto. 2018, [En línea]. Disponible en: <https://repository.uamerica.edu.co/handle/20.500.11839/6931>
- [2] M. A. Mancilla, “Influencia de la microestructura en las propiedades mecánicas y térmicas de mezclas de caucho natural y caucho estireno butadieno. Tesis Doctoral.,” Buenos Aires, 2012. [En línea]. Disponible en: https://bibliotecadigital.exactas.uba.ar/collection/tesis/document/tesis_n5117_Mansilla
- [3] A. Y. Coran, “Vulcanization” in Science and Technology of RUBBER, third edition, 2005, pp. 321-364.
- [4] A. Fernández Torres, “Vulcanización de elastómeros con peróxidos orgánicos,” Tesis doctoral, Madrid, España, 2010. [En línea]. Disponible en: <https://eprints.ucm.es/id/eprint/10597/1/T31825.pdf>
- [5] N. Castaño Ciro, “Incorporación de residuos de caucho vulcanizado pos industrial obtenidos por trituración mecánica a mezclas puras de EPDM,” Medellín, 2012. [En línea]. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10784/240>
- [6] Ceresana, “Informe de mercado de caucho sintético,” Enero, 2022. [En línea]. Disponible en: <https://ceresana.com/en/produkt/synthetic-rubber-market-report>
- [7] D. Giraldo, “Reología de materiales poliméricos, [notas de clase]” Marzo, 2021. Medellín: Universidad de Antioquia.
- [8] L. I. Muñoz Juca and M. J. Cedillo Puma, “Optimización del proceso de mezclado en compuestos primarios en base a la estandarización en el analizador de procesamiento de caucho (RPA 2000) en Continental Tire Andina S. A.,” 2015, [En línea]. Disponible en: <http://dspace.ucuenca.edu.ec/handle/123456789/23009>
- [9] F. A. Navas Torres, “Estudio de ciclos de vulcanización para tres tipos de formulaciones de caucho,” Universidad de los Andes, 2012, [En línea]. Disponible en: <https://repositorio.uniandes.edu.co/handle/1992/24865>
- [10] W. Urrego-Yepes, S. M. Velásquez-Restrepo, D. H. Giraldo-Vásquez, J. Carlos, and P. Correa, “Efecto del sistema de vulcanización en la red entrecruzada y en la reacción química

- de vulcanización del caucho natural,” *Revista EIA*, vol. 14, no. 28, pp. 99–115, Apr. 2017, doi: 10.24050/REIA.V14I28.1144.
- [11] S. N. Ortegáte León, J. C. Pérez García, “Evaluación de una formulación de suela en caucho de acuerdo con la norma NTMD-0099-a5 para Croydon Colombia S.A.,” Feb. 2022, [En línea]. Disponible en: <https://repository.uamerica.edu.co/bitstream/20.500.11839/7786/1/6142351-2020-1-IQ.pdf>
- [12] K. J. Ledbury, R. W. Richards, and A. L. Stokoe, “Storage Life of Fully Compounded Rubber Stocks. Part 2: 12 Months’ Storage Testing. Part 3: Subsequent Ageing Behaviour,” *April*, 1973. <https://apps.dtic.mil/sti/citations/ADA008566>.
- [13] S. S. Choi, C. Nah, S. G. Lee, and C. W. Joo, “Effect of filler-filler interaction on rheological behaviour of natural rubber compounds filled with both carbon black and silica,” *Polymer International*, vol. 52, no. 1, pp. 23–28, Jan. 2003, doi: 10.1002/pi.975.
- [14] P. Wiśniewska, Ł. Zedler, and K. Formela, “Processing, performance properties, and storage stability of ground tire rubber modified by dicumyl peroxide and ethylene-vinyl acetate copolymers,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 22, Nov. 2021, doi: 10.3390/polym13224014.
- [15] P. Oliveros, “Propiedades Elastoméricas: Compression Set – Extrusiones,” *Agosto*, 2020. <https://extrusiones.com.co/2020/08/05/propiedades-elastomericas-compression-set/>
- [16] Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación, “ICONTEC e-Collection,” *NTC 444*, Nov. 21, 2018. <https://ecollection-icontec-org.udea.lookproxy.com/normavw.aspx?ID=3786>.
- [17] ASTM International, “Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension,” Jun. 25, 2021. <https://www.astm.org/d0412-16r21.html>
- [18] ASTM Standard D6204-19a, 2019, "Standard Test Method for Rubber—Measurement of Unvulcanized Rheological Properties Using Rotorless Shear Rheometers," ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019, DOI: 10.1520/D6204-19A, www.astm.org.
- [19] L. Berrie, C. (2004). *The Rheology of Black Carbon Dispersions* (Doctor of Philosophy). Cardiff University.
- [20] W. R. Sánchez Fonseca, F. G. Sierra López “Determinación de la dureza y resistencia a la compresión de mezclas de caucho hevea brasiliensis y hule etileno-propileno-dieno (EPDM),” *Universidad pontificia bolivariana*, 2014, [En línea]. Disponible en:

https://repository.upb.edu.co/bitstream/handle/20.500.11912/10006/digital_26819.pdf?sequence=1

ANEXOS

Reometric Curve

Material PASTA 6361

EXTRUSIONES S.A.

Comments 17 12 2021

50 Hz

Description Reometria vulcanización 180°C - 10min.

	S' Max - S' Min	S' Max	S' Min	Scorch Time (TS 1)	tan.delta@ 90 %Test Time	TC 10	TC 50	TC 90	
Unit	[dNm]	[dNm]	[dNm]	[min]	[rad]	[min]	[min]	[min]	
Nominal	12.95	15.53	2.58	0.40	0.24	0.43	1.04	3.21	
Limit	11.96-13.94	14.31-16.76	2.23-2.94	0.37-0.42	0.21-0.27	0.40-0.46	0.95-1.12	2.84-3.58	
Batch Nb									State
1	12.48	15.04	2.56	0.40	0.25	0.43	1.04	3.21	OK
5	13.12	15.70	2.58	0.39	0.22	0.42	1.04	3.34	OK
10	13.04	15.63	2.59	0.39	0.23	0.42	1.01	3.24	OK
15	12.81	15.46	2.65	0.40	0.25	0.43	1.01	3.25	OK
20	12.93	15.55	2.62	0.41	0.25	0.44	1.06	3.29	OK
25	13.14	15.91	2.77	0.41	0.25	0.44	1.05	3.15	OK
30	12.92	15.72	2.80	0.40	0.25	0.43	1.04	3.31	OK
Count	7	7	7	7	7	7	7	7	
Mean	12.92	15.57	2.65	0.40	0.24	0.43	1.04	3.26	
Median	12.93	15.63	2.62	0.40	0.25	0.43	1.04	3.25	
Std Dev	0.23	0.27	0.10	0.01	0.01	0.01	0.02	0.06	
VarrCoeff	1.76	1.76	3.59	2.04	5.16	1.90	1.84	1.97	
Minimum	12.48	15.04	2.56	0.39	0.22	0.42	1.01	3.15	
Maximum	13.14	15.91	2.80	0.41	0.25	0.44	1.06	3.34	
Cp	1.46	1.49	1.24	1.04	0.80	1.08	1.46	1.93	
Cpk	1.41	1.44	1.01	1.00	0.72	1.03	1.42	1.69	
XQuer +3S	13.60	16.40	2.94	0.42	0.28	0.45	1.09	3.45	
XQuer -3S	12.24	14.75	2.37	0.38	0.21	0.41	0.98	3.06	

Fig. 18. Resultados curvas reométricas de la fórmula F1.

Reometric Curve Material F 2
 EXTRUSIONES S.A. Comments 20 12 2021
 50 Hz Description Reometria Vulcanizacion 180°C

		S' Max - S' Min	S' Max	S' Min	Scorch Time (TS 1)	tan.delta@ 90 %Test Time	TC 10	TC 50	TC 90	
	Unit	[dNm]	[dNm]	[dNm]	[min]	[rad]	[min]	[min]	[min]	
	Nominal	8.25	9.09	0.84	0.81	0.32	0.76	1.25	2.63	
	Limit	6.59-9.91	7.45-10.74	0.72-0.96	0.71-0.90	0.25-0.39	0.68-0.85	1.08-1.42	2.14-3.12	
Batch Nb										State
1		8.52	9.31	0.79	0.87	0.30	0.83	1.36	2.83	OK
10		8.91	9.75	0.84	0.84	0.29	0.81	1.31	2.51	OK
20		8.97	9.82	0.85	0.88	0.28	0.85	1.36	2.77	OK
25		9.09	10.00	0.91	0.85	0.28	0.82	1.35	2.81	OK
30		9.72	10.57	0.85	0.86	0.24	0.85	1.45	3.09	FAIL
	Count	6	6	6	6	6	6	6	6	
	Mean	9.03	9.88	0.86	0.86	0.28	0.83	1.36	2.76	
	Median	8.96	9.83	0.85	0.86	0.28	0.83	1.36	2.79	
	Std Dev	0.39	0.41	0.04	0.02	0.02	0.02	0.05	0.21	
	VarrCoeff	4.33	4.14	4.89	1.91	7.88	2.22	3.93	7.50	
	Minimum	8.52	9.31	0.79	0.84	0.24	0.81	1.30	2.51	
	Maximum	9.72	10.57	0.91	0.88	0.30	0.85	1.45	3.09	
	Cp	1.42	1.34	0.96	1.97	1.08	1.60	1.05	0.79	
	Cpk	0.75	0.70	0.84	0.95	0.38	0.43	0.39	0.58	
	XQuer +3S	10.20	11.11	0.98	0.91	0.34	0.88	1.51	3.39	
	XQuer -3S	7.85	8.65	0.73	0.81	0.21	0.77	1.20	2.14	

Fig. 19. Resultados curvas reométricas de la fórmula F2.

Reometric Curve Material PASTA F3
 EXTRUSIONES S.A. Comments 02 02 2022
 50 Hz Description 180°C 10 MINUTOS

		S' Max - S' Min	S' Max	S' Min	Scorch Time (TS 1)	tan.delta@ 90 %Test Time	TC 50	TC 10	TC 90
	Unit	[dNm]	[dNm]	[dNm]	[min]	[rad]	[min]	[min]	[min]
Batch Nb									
1		9.48	10.79	1.31	0.84	0.39	1.39	0.83	2.21
5		9.94	11.37	1.43	0.88	0.37	1.48	0.87	2.56
15		10.96	12.47	1.51	0.82	0.30	1.47	0.84	2.59
25		11.55	13.20	1.65	0.78	0.29	1.46	0.81	2.67
30		10.99	12.77	1.78	0.76	0.30	1.40	0.78	2.38
	Count	5	5	5	5	5	5	5	5
	Mean	10.58	12.12	1.54	0.82	0.33	1.44	0.83	2.48
	Median	10.96	12.47	1.51	0.82	0.30	1.46	0.83	2.56
	Std Dev	0.85	1.01	0.18	0.05	0.05	0.04	0.03	0.19
	VarrCoeff	8.01	8.29	11.98	5.85	14.05	2.91	4.07	7.47
	Minimum	9.48	10.79	1.31	0.76	0.29	1.39	0.78	2.21
	Maximum	11.55	13.20	1.78	0.88	0.39	1.48	0.87	2.67
	Cp	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	Cpk	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	XQuer +3S	13.13	15.14	2.09	0.96	0.47	1.57	0.93	3.04
	XQuer -3S	8.04	9.10	0.98	0.67	0.19	1.31	0.73	1.93

Fig. 20. Resultados curvas reométricas de la fórmula F3.