



Análisis reométrico de fórmulas preproceso como medida de control para la identificación de una vulcanización temprana

Juan Esteban Vasco Castaño

Informe final semestre de industria para optar al título de Ingeniero de Materiales

Asesores:

Richard Wilson Gallego, Ingeniero Químico

Diego Hernán Giraldo Vásquez, Ingeniero Mecánico, MSc, PhD

Universidad de Antioquia

Facultad de Ingeniería

Ingeniería de Materiales

Medellín

2022

Cita	Vasco Castaño [1]
Referencia	[1] J. E. Vasco Castaño, “Análisis reométrico de fórmulas preproceso como medida de control para la identificación de una vulcanización temprana”, Semestre de industria, Ingeniería de Materiales, Universidad de Antioquia, Medellín, 2022.

Estilo IEEE (2020)



Seleccione biblioteca, CRAI o centro de documentación UdeA (A-Z)

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

Universidad de Antioquia - www.udea.edu.co

Rector: John Jairo Arboleda Céspedes.

Decano: Jesús Francisco Vargas Bonilla.

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

Quiero dedicar este trabajo a mis padres y a mis hermanos, quienes me han apoyado y han guiado mi camino.

Agradecimientos

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a:

La empresa EXTRUSIONES S.A. por haberme permitido desarrollar mi práctica académica para optar al título de ingeniero de materiales.

El profesor Diego Hernán Giraldo Vásquez, quien fungió de asesor interno, por mostrar siempre su disposición al momento de discutir asuntos tanto superficiales como profundos que fuesen pertinentes al proyecto.

Un especial agradecimiento a Richard Wilson Gallego y a todo el equipo del laboratorio de calidad, quienes me guiaron y se mostraron bondadosos con respecto al conocimiento que poseían.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	10
ABSTRACT	11
I. INTRODUCCIÓN	12
II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	15
III. JUSTIFICACIÓN	16
IV. OBJETIVOS	17
Objetivo general	17
Objetivos específicos	17
V. MARCO TEÓRICO	18
Los cauchos	19
Cauchos naturales	20
Cauchos sintéticos	20
Monómero de etileno propileno dieno (EPDM)	20
Silicona	21
Proceso de vulcanización	22
Agentes de vulcanización	22
Sistema de vulcanización basado en el azufre	23
Sistemas de vulcanización no basados en azufre	23
Acelerantes	23
Activador	24
Cargas y refuerzos	24
Aceites de proceso	24
Tangente delta ($\text{Tan } \delta$)	24

Propiedades del caucho vulcanizado	25
VI. METODOLOGÍA	29
Identificación y selección de las fórmulas a monitorear	29
Definición de los tiempos de monitoreo	29
Separación del material de estudio	30
Identificación de la zona de almacenamiento	32
Extracción de muestra y ensayo reométrico	33
Medición de propiedades mecánicas sobre fórmulas de exportación.	35
VII. RESULTADOS Y ANÁLISIS	38
Curvas reométricas (s' vs tiempo)	38
Tangente delta ($\tan \delta$) en TC90	70
Propiedades mecánicas	70
VII. CONCLUSIONES	73
VIII. RECOMENDACIONES	75
REFERENCIAS	75
ANEXOS	80
ANEXO 1: CURVAS DE $\tan \delta$ PARA LAS FÓRMULAS (a) E1, (b) E3, (c) E4, (d) E5, (e) E6, (f) E7, (g) E8, (h) E9, (i) E10, (j) E11, (k) E12, (l) E13, (m) S1 y (n) S2.	80

LISTA DE TABLAS

Tabla I. FÓRMULAS Y TIEMPOS DE EVALUACIÓ	30
Tabla III. CONDICIONES PARA LA EXTRACCIÓN DE LAS MUESTRAS.....	34
Tabla IV. CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL RPA PARA CADA ENSAYO.	34
Tabla V. CONDICIONES PARA ENSAYO COMPRESSION SET SEGÚN FÓRMULA.....	36
Tabla VI. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA E1.....	39
Tabla VII. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA E2.	41
Tabla VIII. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA E3.....	44
Tabla IX. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA E4.....	46
Tabla X. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA E5.....	48
Tabla XI. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA E6.....	50
Tabla XII. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA E7.	52
Tabla XIII. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA E8.....	54
Tabla XIV. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA E9.....	56
Tabla XV. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA E10.	58
Tabla XVI. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA E11.....	60
Tabla XVII. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA E12.	61
Tabla XVIII. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA E13.	64
Tabla XIX. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA S1.....	66
Tabla XX. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA S2.	68
Tabla XXI. DUREZAS DE LAS FÓRMULAS.....	71
Tabla XXIII. ELONGACIÓN A LA ROTURA DE LAS FÓRMULAS.	72

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) Camilla de corte y (b) Carro para el almacenamiento de las fórmulas.	14
Figura 2. Propiedades y precio de termoplásticos, aluminio y cerámica con respecto al acero [1].	19
Figura 4. Estructura molecular de la silicona [4].	21
Figura 5. Curva reométrica típica de un caucho [11].	26
Figura 6. Formato de recolección de las fórmulas.	31
Figura 7. (a) Zona de almacenamiento y (b) ubicación final fórmulas. ¡Error! Marcador no definido.	
Figura 8. Caja para almacenamiento de fórmulas ¡Error! Marcador no definido.	
Figura 9. (a) Muestra previo al montaje en el RPA y (b) RPA.	34
Figura 10. (a) Dinamómetro SHIMADZU y (b) Durómetro SWICK ROELL.	36
Figura 11. (a) Montaje para compression set y (b) horno para ensayo.	37
Figura 12. Curvas reométricas fórmula E1.	40
Figura 13. (a) S' min, (b) S' máx, (c) scorch tiempo y (d) TC90 vs tiempo de monitoreo.	40
Figura 14. Curvas reométricas fórmula E2.	42
Figura 15. (a) S' min, (b) S' máx, (c) scorch tiempo y (d) TC90 vs tiempo de monitoreo.	43
Figura 16. Curvas reométricas fórmula E3.	44
Figura 17. (a) S' min, (b) S' máx, (c) scorch tiempo y (d) TC90 vs tiempo de monitoreo.	45
Figura 18. Curvas reométricas fórmula E4.	46
Figura 19. (a) S' min, (b) S' máx, (c) scorch tiempo y (d) TC90 vs tiempo de monitoreo.	47
Figura 20. Curvas reométricas fórmula E5.	48
Figura 21. (a) S' min, (b) S' máx, (c) scorch tiempo y (d) TC90 vs tiempo de monitoreo.	49
Figura 22. Curvas reométricas fórmula E6.	50
Figura 23. (a) S' min, (b) S' máx, (c) scorch tiempo y (d) TC90 vs tiempo de monitoreo.	51
Figura 24. Curvas reométricas fórmula E7.	52

Figura 25. (a) S'min, (b) S'máx, (c) scorch tiempoy (d) TC90 vs tiempo de monitoreo.	53
Figura 26. Curvas reométricas fórmula E8.	54
Figura 27. (a) S'min, (b) S'máx, (c) scorch tiempoy (d) TC90 vs tiempo de monitoreo.	55
Figura 28. Curvas reométricas fórmula E9.	56
Figura 29. (a) S'min, (b) S'máx, (c) scorch tiempoy (d) TC90 vs tiempo de monitoreo.	57
Figura 30. Curvas reométricas fórmula E10.	58
Figura 31. (a) S'min, (b) S'máx, (c) scorch tiempoy (d) TC90 vs tiempo de monitoreo.	59
Figura 32. Muestra después de ensayo reométrico.	59
Figura 33. Curvas reométricas fórmula E11.	60
Figura 34. (a) S'min, (b) S'máx, (c) scorch tiempoy (d) TC90 vs tiempo.....	61
Figura 35. Curvas reométricas fórmula E12.	62
Figura 36. (a) S'min, (b) S'máx, (c) scorch tiempoy (d) TC90 vs tiempo de monitoreo.	63
Figura 37. Curvas reométricas fórmula E13.	64
Figura 38. (a) S'min, (b) S'máx, (c) scorch tiempoy (d) TC90 vs tiempo de monitoreo.	65
Figura 39. Curvas reométricas fórmula E14.	66
Figura 40. (a) S'min, (b) S'máx, (c) scorch tiempoy (d) TC90 vs tiempo de monitoreo.	67
Figura 41. Curvas reométricas fórmula E14.	68
Figura 42. (a) S'min, (b) S'máx, (c) scorch tiempoy (d) TC90 vs tiempo de monitoreo.	69
Figura 43. Curva tan δ vs tiempo para la fórmula E2.	69

SIGLAS, ACRÓNIMOS Y ABREVIATURAS

EPDM	Ethylene Propylene Diene
SBR	Styrene Butadiene Rubber
NBR	Butadiene Nitrile Rubber
NR	Natural Rubber
RPA	Rubber Process Analyzer
MSc	Magister Scientiae
PhD	Philosophiae Doctor

RESUMEN

Una de las etapas críticas en el proceso de producción del caucho es el almacenamiento de mezclas antes de la vulcanización, ya que durante la etapa previa de mezclado están involucrados, entre otros, ingredientes como agentes activadores y acelerantes, los cuales contribuyen a que el caucho mejore sus propiedades por medio de una reacción de vulcanización. Esta reacción está activa desde el momento en que los ingredientes se han mezclado. Por tanto, a partir de la selección de 15 fórmulas, 13 de ellas base EPDM y 2 de ellas base silicona, se buscó identificar cómo variaba su comportamiento reológico con el tiempo de almacenamiento, e identificar el tiempo en el cual se presentaban valores críticos entre los atributos relevantes que se observan en una curva reométrica como S'_{\min} , S'_{\max} , tiempo scorch y TC90, y así establecer tiempos apropiados para el consumo. De manera general, para los tiempos de almacenamiento definidos se observó que el S'_{\min} y el S'_{\max} tienden a incrementarse en el tiempo, mientras que el tiempo scorch y el TC90 tienden a disminuir. Se llevaron a cabo ensayos mecánicos sobre fórmulas que presentaron incrementos significativos en S'_{\max} , pero que fuesen de exportación. Con el incremento en el tiempo de almacenamiento se observó un aumento en la resistencia a la tensión, mientras que la dureza se conservaba o disminuía. Por otro lado, tanto el porcentaje de elongación en la rotura como la compression set se vieron disminuidas, siendo esta última la propiedad más afectada, dando como resultado valores superiores a los aceptados.

***Palabras clave* — Caucho, reometría oscilatoria de disco, prevulcanización, degradación, viscosidad.**

ABSTRACT

One of the critical stages in the rubber production process is the storage of mixtures before vulcanization, since during the previous mixing stage, ingredients such as activator and accelerator agents are involved, among others, which contribute to making the rubber improve its properties through a vulcanization reaction. This reaction is active from the moment the ingredients have been mixed. Therefore, from the selection of 15 compounds, 13 of them EPDM-based and 2 of them silicone-based, it was sought to identify how their rheological behavior varied with storage time, and to identify the time in which critical values between the relevant attributes that are observed in a rheometric curve such as S'_{min} , S'_{max} , scorch time and TC90, and thus establish appropriate times for consumption. In general, for defined storage times, it was observed that S'_{min} and S'_{max} tend to increase over time, while scorch time and TC90 tend to decrease. Mechanical tests were carried out on compounds that presented significant increases in S'_{max} , but that were for export. With increasing storage time, an increase in tensile strength was observed, while hardness was preserved or decreased. On the other hand, both the elongation at break and the compression set were decreased, the latter being the most affected property, resulting in values higher than those accepted.

***Keywords* — Rubber, oscillatory disc rheometry, prevulcanization, degradation, viscosity.**

I. INTRODUCCIÓN

EXTRUSIONES S.A. es una empresa que ha estado en el mercado durante aproximadamente 40 años, dedicada a la producción piezas con materiales termoplástico, siliconas y cauchos, siendo este último el material más usado en la empresa. Para conformar dichos materiales en productos finales que posteriormente son comercializados, se llevan a cabo procesos de transformación tales como prensado, flocado, inyección y extrusión, siendo este último el proceso de mayor volumen de producción en la compañía.

La empresa está muy focalizada en ofrecer soluciones a nivel general, pero también atiende requerimientos particulares de los clientes, por medio de la producción de perfiles que durante su vida en servicio funcionarán como empaques para tuberías de acueducto y alcantarillado, o simplemente cumplirán funciones para componentes estructurales como ventanas, puertas, entre otros.

Para atender las necesidades que los clientes manifiestan, la empresa cuenta con tres áreas de alta relevancia, las cuales trabajan en conjunto:

- a) **El área de materiales:** Esta área se enfoca en la formulación de diferentes mezclas de cauchos y siliconas, con el fin de solventar las necesidades de los clientes, es decir, partiendo de las materias primas, busca lograr propiedades relevantes para una aplicación en particular, como por ejemplo una alta o baja dureza, una alta o baja elongación en la rotura, entre otras propiedades. Adicionalmente, esta área se encarga de mantener un control de las propiedades de los materiales cuando las materias primas se agotan o se cambian por alguna razón en particular.
- b) **El área de innovación y desarrollo (I + D):** Esta área tiene como foco de atención la creación de boquillas de extrusión basadas en las necesidades de los clientes, todo esto se lleva a cabo por medio de la utilización de un software de modelado 3D (Solid Works) y la posterior producción de la boquilla, lo cual se desarrolla al interior de la planta por medio de equipos de maquinado. Cuando ya se tiene una boquilla el personal de esta área ejecuta ensayos para

comprobar que las piezas extruidas con estas boquillas cumplen con las características dimensionales y funcionales que busca el cliente.

- c) **El área de calidad:** Esta área cumple la función de analizar las fórmulas que diariamente se producen. Para que una fórmula pueda ser utilizada para la fabricación de un perfil o alguna pieza, ya sea por medio de un proceso de inyección, prensado o extrusión, esta debe pasar primero por un proceso de análisis riguroso mediante el cual se evalúan algunas de sus propiedades mecánicas y físicas. En cuanto a las propiedades mecánicas, las de mayor relevancia en las piezas producidas son resistencia a la tracción, elongación en la rotura, dureza y compression set, mientras que la propiedad física de mayor relevancia es la densidad. La medición de estas propiedades se hace mediante ensayos bajo normas internacionales como ISO y ASTM. Adicionalmente, las fórmulas son sometidas a un ensayo reométrico, por medio del cual se puede vislumbrar cuál es el estado de la fórmula, es decir, que no esté quemada o prevulcanizada y que su viscosidad sea la apropiada para que el proceso de conformación se dé de la mejor manera y que no se llegue a presentar un consumo energético innecesario o un daño en alguno de los equipos, como en alguna de las máquinas extrusoras, en las presas o en la maquina inyectora. Sin embargo, este último ensayo no ha sido muy aprovechado para hacer control de la calidad a las fórmulas en diferentes tiempos de almacenamiento, de tal manera que se pueda determinar, por medio del conocimiento del día en que se produjo una mezcla (formulación), si aún está en condiciones para ser transformada por medio de alguno de los procesos usados por la compañía.

En la empresa se producen diariamente ente 8 y 9 toneladas de caucho de entre siete y diez fórmulas, con las cuales posteriormente se fabrica un perfil por medio de alguno de los métodos de procesamiento. Todas las fórmulas, cada una con una cantidad diferente de diversos componentes (cargas reforzantes o de relleno, acelerantes, activadores y caucho), son mezcladas y homogenizadas en un equipo llamado Banbury, en el cual se integran los componentes y se obtiene un producto medianamente homogenizado. Sin embargo, en este proceso de homogenización no hay garantías de un alto nivel de dispersión de los componentes en la pasta producida, es por esto que después este producto debe ser homogenizado en un molino ubicado debajo del Banbury, labor a cargo de un molinero que invierte cierto tiempo, dependiendo de la fórmula y su criticidad, en el

proceso de homogenización/dispersión de los componentes. Con base en lo anterior, es claro que el proceso mediante el cual se da la producción de las fórmulas en la planta es semi-industrial, ya que involucra un equipo (Banbury) y mano de obra humana (el molinero). Acto seguido, las fórmulas producidas, que inicialmente se presentan en forma de lámina continua, son cortadas por medio de unas cuchillas al pasar por una cama cortadora, que se conoce en planta como “camilla”, y es en este punto donde uno de los operarios toma el producto cortado, lo enrolla y lo coloca sobre un carro metálico, donde queda a la espera de un operario que la requiera para la producción de alguna referencia. En la **Figura 1** se puede observar este proceso. La **Figura 1a** corresponde a la etapa donde la fórmula producida es cortada por las cuchillas de la camilla y la **Figura 1b** corresponde al montaje de la fórmula en el carro metálico. En este punto el operario, con ayuda de un cuchillo, corta una muestra de dicha formulación que tenga un tamaño de 5 cm x 5 cm para ser entregada para análisis al laboratorio de calidad.



Figura 1. (a) Camilla de corte y (b) Carro para el almacenamiento de las fórmulas.

II. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En el proceso de producción de los artículos de caucho y silicona que maneja la empresa EXTRUSIONES S.A se tienen varias etapas, una de las cuales es el almacenamiento de las fórmulas; el almacenamiento se realiza en una zona específica de la planta, donde estas quedan a la espera de ser usadas para la fabricación de algún tipo de perfil extruido o algún artículo prensado. Esta etapa de almacenamiento se puede convertir en una etapa crítica del proceso ya que es necesario establecer que cuando la fórmula llega a la zona de almacenamiento esté apta para su uso, es decir, la pasta ha pasado por un proceso de homogenización donde todos los componentes han sido integrados (los activadores, el negro de humo, las cargas, entre otros) de tal manera que el paso a seguir solo sea dar forma a la pasta y someterla a un proceso de vulcanización. Sin embargo, el calentamiento directo no es el único detonante de un proceso de vulcanización, pues el solo hecho de estar a la temperatura ambiente o ligeramente superior a la ambiente es suficiente para que la pasta se vulcanice, aunque la velocidad a la que esta reacción se da sea significativamente menor que la velocidad que se presenta a las temperaturas de proceso [1][2]. Adicionalmente, este proceso de vulcanización previa o prevulcanización no es igual para todas las fórmulas; en otros términos, cada formulación experimenta un proceso de prevulcanización a diferentes velocidades [3]. Cuando la pasta se ha vulcanizado antes de pasar por un proceso de conformación sus características físicas y químicas varían, perdiendo su capacidad de conformabilidad lo cual hace inviable su uso, traducándose en pérdidas económicas. Lo anterior fue experimentado por la empresa en el año 2020, en el inicio de la pandemia, cuando se ordenó el confinamiento; en ese momento, al no poder ingresar a la planta, en la zona de fórmulas quedaron varias toneladas de pasta lista para ser procesada, de tal manera que allí estuvieron aproximadamente 15 días hasta el ingreso del personal. Cada una de las fórmulas fue evaluada, encontrando que varias de las fórmulas ya presentaban altos grados de vulcanización, y por tanto debieron ser desechadas. Lo anterior implicó una pérdida económica para la compañía.

III. JUSTIFICACIÓN

La lectura e interpretación del comportamiento reológico de las fórmulas que se producen en la compañía es de gran relevancia, ya que con esto se pueden llegar a identificar variaciones importantes de las curvas reométricas en el tiempo que permitan hacer predicciones sobre el estado de una fórmula y de esta manera establecer posibles modificaciones en las condiciones del proceso de vulcanización. Con lo anterior, se puede lograr tener un mayor control de la producción evitando que las fórmulas producidas estén expuestas a las condiciones de la zona de almacenamiento más tiempo del que deben y se vean sometidas a procesos de prevulcanización. Adicionalmente, es conveniente la identificación del efecto que puede tener dicho reposo en el comportamiento mecánico de las fórmulas, especialmente en aquellas de tipo exportación, donde dicho comportamiento tiene un carácter crítico. Por tanto, controlar los tiempos de almacenamiento puede evitar pérdidas económicas para la compañía, no solo por el aprovechamiento de la materia prima sino también por la satisfacción generada en los clientes ofreciendo productos cuyas características y propiedades sean las esperadas.

IV. OBJETIVOS

Objetivo general

Identificar los tiempos apropiados para el aprovechamiento de las fórmulas producidas en planta por medio del entendimiento de la variación de su comportamiento reológico bajo condiciones reales de almacenamiento.

Objetivos específicos

- Identificar similitudes o diferencias entre los comportamientos reológicos de las fórmulas basadas en EPDM y siliconas más usadas en la empresa.
- Validar el estado real de las fórmulas objeto de estudio luego de almacenadas para implementar reinspecciones a las que muestren signos de pre-vulcanización.
- Comprobar la relación entre parámetros reométricos de los materiales almacenados para exportación y sus propiedades mecánicas.

V. MARCO TEÓRICO

Los polímeros son materiales que están compuestos por moléculas que al unirse conforman una larga cadena, generalmente conocidas como macromoléculas. Las propiedades únicas que exhiben y la versatilidad en cuanto a los métodos para su procesamiento se atribuyen a su estructura molecular. Para muchas aplicaciones, la densidad relativamente baja y la facilidad con la que se conforman y moldean a temperaturas relativamente bajas en comparación con los materiales tradicionales, como los metales y los cerámicos, convierten a los polímeros en materiales muy buscados [4][5]. Adicionalmente, es el material de preferencia cuando se integran varias partes en un solo componente, un aspecto del diseño que generalmente se denomina consolidación de la pieza. De hecho, a diario se rediseñan piezas y componentes poliméricos que tradicionalmente han sido de madera, metal, cerámica o vidrio. Algunas de sus propiedades superan las propiedades de los materiales más tradicionales, mientras que en otras áreas no se comparan con los materiales de ingeniería convencionales. En la **Figura 2** se comparan los materiales poliméricos (particularmente los termoplásticos) con otros materiales, tomando como material referencia al acero. Es claro que, mientras las propiedades mecánicas del acero, el aluminio y los cerámicos superan claramente a los termoplásticos, los materiales termoplásticos son mucho más livianos, se pueden procesar a temperaturas significativamente más bajas y son excelentes aislantes térmicos [6].

Sin embargo, las propiedades de un producto terminado dependen no solo de la elección del material y los aditivos, sino también del método de procesamiento utilizado para fabricar la pieza. Existe una relación entre el material y el rendimiento del producto, esta se conoce en inglés como las 6 P's: proceso de fabricación (*polymer process*), producto fabricado (*product*), desempeño (*performance*), vida útil posconsumo (*post-consumer life*) y utilidad (*profit*).

Los polímeros, según su estructura y comportamiento cuando se someten a ciclos térmicos, se clasifican en termoplásticos, termoestables y elastómeros. Algunas de las cadenas que conforman la estructura no están reticuladas, lo que significa que cada molécula puede moverse libremente en relación con sus vecinas, pero otras están reticuladas, lo que significa que existen puentes o enlaces químicos que interconectan las moléculas del polímero. Los termoplásticos y los elastómeros no

vulcanizados no presentan reticulación, mientras que los cauchos vulcanizados, o elastómeros, y los termoestables están reticulados [7][8][9].

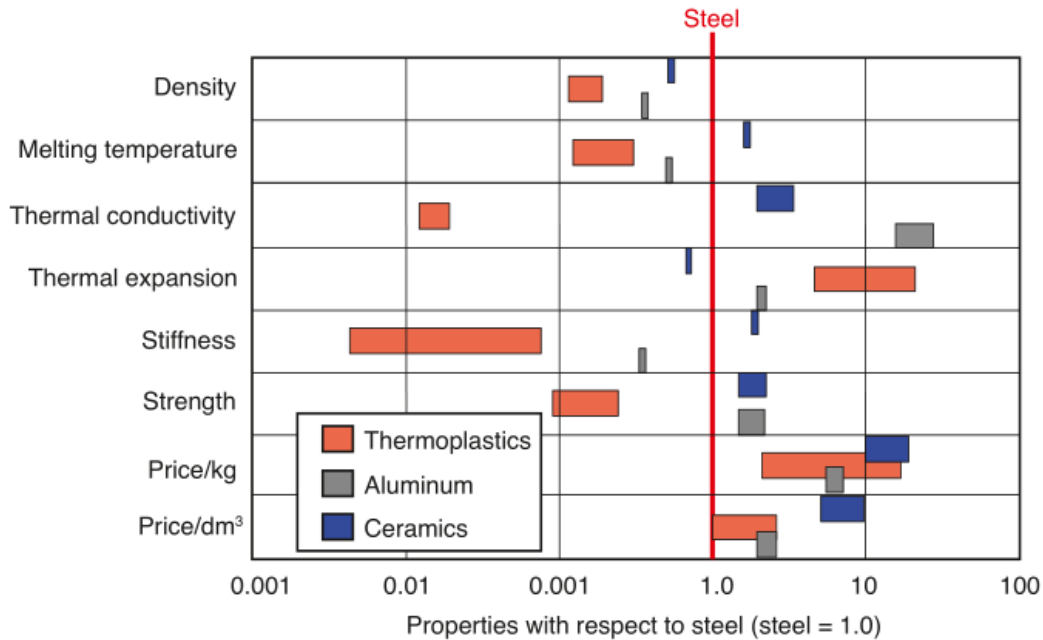


Figura 2. Propiedades y precio de termoplásticos, aluminio y cerámica con respecto al acero [1].

Los cauchos

La palabra caucho es usada para hacer referencia a un material polimérico con estructura reticulada que tiene la capacidad de sufrir grandes deformaciones elásticas, es decir, estirarse considerablemente, y que al retirar la carga aplicada es capaz de volver a su forma original de una manera reversible [10]. Esta capacidad se logra por medio de un proceso que se conoce como vulcanización, que fue desarrollado por Charles Goodyear en 1839 [11]. De acuerdo con su origen, los cauchos se pueden clasificar en dos grupos:

- Cauchos naturales
- Cauchos sintéticos

Cauchos naturales

Entre los diferentes tipos de elastómeros disponibles, el caucho natural (NR) es uno de los más importantes debido a que es la unidad básica en la mayoría de compuestos a base de caucho usados para la fabricación de artículos [12]. Este se extrae en forma de látex de la corteza de un árbol (*Hevea brasiliensis*). Dicho proceso está determinado por una serie de pasos que implican conservación, concentración, coagulación, deshidratación, secado, limpieza y mezcla. Debido a su origen natural, se vende en una variedad de grados según la pureza (color y presencia de materia extraña), viscosidad, estabilidad de la viscosidad, resistencia a la oxidación y velocidad de vulcanización [13].

Cauchos sintéticos

El caucho sintético se puede procesar y vulcanizar de la misma manera que el caucho natural. Estos cauchos son producidos de manera artificial con propiedades diferentes a las del caucho natural. La mayoría se obtienen por polimerización o policondensación de monómeros insaturados. Ha surgido una amplia gama de diferentes cauchos sintéticos con base en las diferentes aplicaciones que se requieren, donde las propiedades químicas y mecánicas son claves. Entre estos se encuentran los cauchos butadieno estireno (SBR), los cauchos de nitrilo butadieno (NBR), siliconas, monómero de etileno propileno dieno (EPDM), entre otros.

Monómero de etileno propileno dieno (EPDM)

Los cauchos de etileno propileno se distinguen por su excelente resistencia al calor, la oxidación, el ozono y el envejecimiento debido a su estructura de polímero estable y saturado. Su compression set es apropiado, particularmente a altas temperaturas, cuando se utilizan sistemas de curado con peróxido o donantes de azufre. Estos polímeros responden bien a una alto contenido de cargas no reforzante y plastificantes, proporcionando compuestos económicos. Pueden desarrollar propiedades de alta resistencia a la tracción y al desgarre, así como excelente resistencia a la abrasión. En la **Figura 3** se muestra la estructura del EPDM [13].

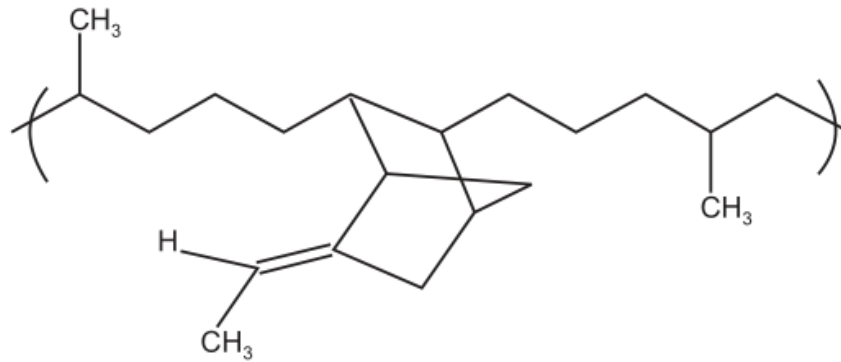


Figura 3. Estructura molecular del EPDM [13].

Silicona

Los cauchos de silicona son polímeros inorgánicos, ya que su estructura de cadena principal no incluye átomos de carbono. La estructura de la silicona se muestra en la **Figura 4**, donde puede apreciarse que los átomos de silicio y oxígeno (grupos siloxano) forman la cadena principal del polímero. Por lo general, también hay algunos grupos funcionales, como grupos metilo, unidos a la cadena polimérica. La masa molar de los cauchos de silicona puede variar en un amplio rango y, en consecuencia, hay disponibles materiales desde una consistencia líquida hasta cauchos tradicionalmente resinosos. Los compuestos de caucho de silicona normalmente se curan con calor en presencia de un peróxido orgánico.

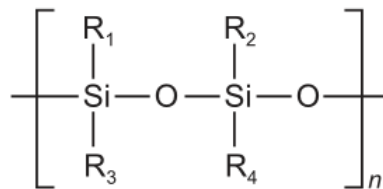


Figura 4. Estructura molecular de la silicona [13].

La estructura química de silicio-oxígeno de la silicona le da al elastómero sus propiedades de rendimiento únicas con respecto a los polímeros cuya estructura está conformada por átomos de carbono, esto es debido a que la energía del enlace Si – O es muy superior a la del enlace C -C y esto permite que la estructura-Si-O de la silicona proporcione a los polímeros mejor estabilidad térmica que los enlaces de carbono [14] [15]. Por tanto, las siliconas soportan una gama más amplia

de temperaturas que casi todos los demás elastómeros y se mantienen estables en un rango de – 59.4 °C a 260 °C. Adicionalmente, poseen buenas propiedades mecánicas, ya que tienen alta resistencia al desgarre y a la tracción, buena elongación, gran flexibilidad y durezas entre 5 y 80 Shore A. Además, también cuentan con una buena resistencia química, mostrando resistencia al agua, la oxidación y muchos productos químicos, incluidos algunos ácidos y soluciones alcalinas.

Proceso de vulcanización

La vulcanización es un proceso mediante el cual la estructura de un material elastomérico se convierte en una red con enlaces químicos entrecruzados que unen cadenas independientes. El producto después de la vulcanización se conoce comúnmente como vulcanizado. Estos vulcanizados retoman su forma original después de que se elimina el esfuerzo mecánico impuesto, como se ha mencionado previamente. Por lo tanto, con la vulcanización se logra reducir la rigidez del material y también la cantidad de deformación permanente. Este proceso se realiza mediante el uso de determinados agentes químicos (azufre, peróxidos, iones metálicos polivalentes, óxidos metálicos, etc.) [16].

Para la producción de un artículo, el caucho base debe ser mezclado con ciertos ingredientes. Comúnmente, a nivel industrial se usa el término phr (en inglés *parts per hundred of rubber*), que significa las partes de cualquier material en el compuesto (que no sea caucho) por cien partes del caucho presente. Hay una gran variedad de ingredientes de los cuales se puede escoger para lograr modificar las propiedades físicas y químicas de un elastómero. Los ingredientes que se usan se pueden clasificar como: acelerantes, activadores, antioxidantes, colorantes, cargas o refuerzos, retardantes, plastificantes, aceites de proceso y agentes vulcanizantes. Estos ingredientes pueden usarse o no dependiendo del tipo de sistema de vulcanización empleado, ya que se tienen dos tipos: sistema de vulcanización basado en azufre y sistema no basado en el azufre [17].

Agentes de vulcanización

Para el caso del caucho, el agente vulcanizante más conocido es el azufre. El formato en que más fácil se encuentra es en polvo, normalmente comercializado en bolsas de polietileno. La adición

del azufre al caucho mejora enormemente sus propiedades, ya que este en principio es pegajoso, se deforma permanentemente frente a un esfuerzo aplicado y es soluble en algunos solventes. Con el azufre el caucho se vuelve tenaz y elástico, siendo esta última la propiedad buscada. Por otro lado, como se mencionó anteriormente, el agente vulcanizante podría ser de otro tipo dependiendo del sistema de curado con el que se esté trabajando.

Sistema de vulcanización basado en el azufre

El azufre es usado para vulcanizar elastómeros con estructuras químicamente insaturadas, entre estos se encuentran los cauchos diénicos: NR, SBR, polibutadieno, nitrilo, policloropreno y poliisopreno y EPDM [18][19][20][21]. Se pueden usar otros agentes con elastómeros insaturados, sin embargo, el azufre es el más empleado por su menor precio, toxicidad, su compatibilidad con otros aditivos compuestos y la capacidad de permitir predecir de una manera muy acertada las propiedades de vulcanización deseadas [16].

Sistemas de vulcanización no basados en azufre

Los elastómeros con estructuras químicamente saturadas no se pueden entrecruzar con azufre y, por lo tanto, requieren agentes de vulcanización alternativos. Los más utilizados son los peróxidos, que también se emplean con elastómeros insaturados. En casos especiales se utilizan óxidos metálicos o compuestos difuncionales [16].

Acelerantes

Los acelerantes cumplen la función de acelerar el proceso de vulcanización, permitiendo que esta se lleve a cabo en menor tiempo, o a bajas temperaturas, o ambas. Adicionalmente, el uso de acelerantes tiene como resultado economizar calor, alta uniformidad en las piezas finales, mejora en las propiedades físicas, en la apariencia, entre otras. Este tipo de aditivos pueden tener un carácter orgánico o inorgánico.

Activador

Los activadores son un ingrediente que le permite al acelerante ejercer su máximo efecto, logrando que la velocidad a la que el azufre reacciona con el polímero insaturado en el proceso de vulcanización se vea incrementada.

Cargas y refuerzos

Las cargas y refuerzos que se usan en los compuestos de caucho pueden ser clasificados en cargas negras o blancas. Aquellos que tienen un efecto en las propiedades tales como la tensión, la resistencia a la abrasión, resistencia a la fatiga, se conocen como agentes reforzantes. Mientras que los aditivos que no tienen una influencia en estas propiedades se conocen como cargas inertes. Sin embargo, estos últimos pueden tener una influencia en otras propiedades como la resistencia al calor, resistencia a los químicos, también pueden afectar al proceso haciendo que este se dé más fácil y que sea más barato, también pueden aumentar la rigidez de la pieza e incrementar su dureza.

Aceites de proceso

Los aceites en las mezclas de caucho generalmente son adicionados al proceso con el objetivo de reducir costos y para garantizar una buena integración de los componentes, es decir, como una ayuda del proceso. Según su naturaleza se clasifican en tres grupos, petroquímicos, naturales y sintéticos. Entre las razones para involucrar aceite en una formulación de cierto caucho se tienen reducir la viscosidad y mejorar la trabajabilidad, reducir la dureza, lograr una buena dispersión de las cargas, entre otras.

Tangente delta ($Tan \delta$)

Una característica distintiva de los polímeros en cuanto a su comportamiento mecánico es la forma en que su respuesta a una tensión o una deformación aplicada depende de la velocidad o del período de tiempo de la carga. Esta dependencia de la velocidad y el tiempo contrasta marcadamente con el comportamiento de los sólidos elásticos como los metales y cerámicos que, al menos a bajas deformaciones, obedecen la ley de Hooke de modo que la tensión es proporcional a la deformación.

Por otro lado, el comportamiento mecánico de los líquidos viscosos depende del tiempo. Es posible representar su comportamiento a bajas velocidades de deformación mediante la ley de Newton, la cual establece que la tensión es proporcional a la velocidad de deformación e independiente de la deformación [41]. Por tanto el caucho, debido a su naturaleza polimérica, tiene propiedades elásticas similares a las de un resorte metálico y tiene propiedades de absorción de energía como las de un líquido viscoso. Estas propiedades le atribuyen al caucho un comportamiento viscoelástico que le permiten conservar la forma después de una deformación, al mismo tiempo que absorbe energía mecánica [22]. Estas propiedades viscoelásticas, inherentes a los compuestos de caucho, han sido medidas por medio de diferentes técnicas desde su estado en verde hasta su estado vulcanizado [23]. Un valor que permite el entendimiento de este comportamiento es la tangente delta ($\tan \delta$), que relaciona la respuesta elástica (S') con la respuesta viscosa (S'') del caucho, como se expresa en la **Ecuación 1** [17].

$$\tan (\delta) = \frac{S''}{S'} \quad (1)$$

Propiedades del caucho vulcanizado

A nivel industrial se llevan a cabo ensayos en el caucho antes y después de su vulcanización. En el estado vulcanizado se llevan a cabo ensayos de dureza, que se hace con base en la norma ASTM 2240 [24], ensayos de tensión con base en la norma ASTM D412 [25], determinación de la densidad usando un densímetro y ensayos de compression set, con base en la norma ASTM D395 [26], con el cual se determina la deformación permanente del caucho bajo ciertas condiciones de carga y temperatura. En el estado en verde el ensayo más común es un ensayo reométrico, que se hace siguiendo la norma ASTM D6204 [27], con lo cual se obtiene una curva reométrica.

Los ensayos reométricos se llevan a cabo en un equipo especialmente diseñado para ese tipo de ensayos, los cuales se conocen como reómetros. Uno de los reómetros que se usa en la industria del caucho en la actualidad, y con el cual cuenta la compañía Extrusiones S.A., es el reómetro de disco oscilante. En este tipo de reómetros se mide el torque contra el tiempo, teniendo en cuenta que el torque que se mide está relacionado con la oscilación que desarrolla un plato sobre la muestra de caucho. A medida que el caucho se va vulcanizando, este va ganando rigidez y viscosidad como

consecuencia del entrecruzamiento entre las cadenas, lo que implica que se va a necesitar un torque mayor para lograr oscilación del rotor [28]. A partir de las curvas de torque versus tiempo que se obtienen se puede estimar la viscosidad del material, el tiempo scorch, la velocidad del curado y el estado del curado de la pasta. Para el desarrollo del ensayo son de vital importancia variables en el equipo tales como la frecuencia de oscilación del disco y la temperatura del ensayo, los cuales vienen programados en el equipo y están definidos con base en la norma. Una curva reométrica típica para un caucho se muestra en la **Figura 5** [28].

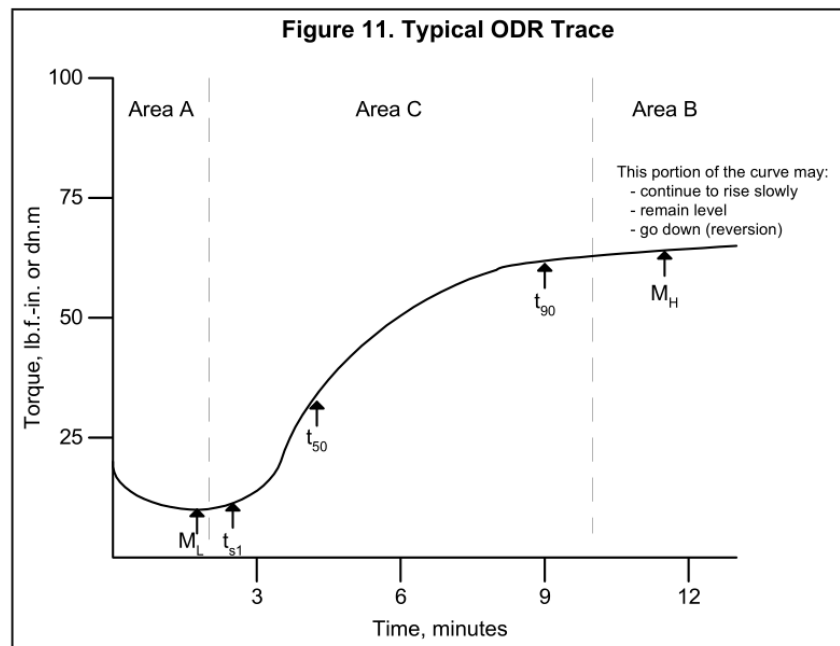


Figura 5. Curva reométrica típica de un caucho [28].

La curva de curado da una imagen completa de la cinética de la vulcanización. Con base en esta se logran observar tres zonas, identificadas en la Figura 5 como zona A, zona B y zona C. La zona A se asocia a la viscosidad del caucho sin vulcanizar. Todas las operaciones de moldeado y procesamiento del caucho generalmente se realizan en esta zona. La zona B corresponde a la región del curado, en esta zona se forman enlaces entrecruzados permanentes, que dependen de la cantidad de agente vulcanizante, su actividad, el tiempo de reacción y la temperatura, de la naturaleza del caucho y los otros ingredientes. La pendiente de la línea en la región de curado da una idea acerca de la velocidad de la reacción. La zona C corresponde a la región donde se define la estabilidad de la red formada. En la curva se tienen dos valores llamados M_L o S'_{min} y M_H o $S'_{máx}$, los cuales

están asociados a los torques ejercidos por el disco sobre la pasta en las diferentes etapas del proceso; el primero es el torque cuando la pasta no ha empezado a vulcanizar, mientras que el segundo es el máximo obtenido como efecto de la vulcanización. Los valores t_{s1} , t_{50} y t_{90} están relacionados con el proceso de vulcanización y la ganancia en viscosidad que experimenta la pasta. El t_{s1} es el tiempo de vulcanización donde el torque aplicado, después de haber llegado a un mínimo (S'_{min}) empieza a aumentar. Por otro lado, t_{50} y t_{90} son los tiempos en los cuales el torque aplicado ha llegado al 50% y al 90%, respectivamente, del torque máximo que puede alcanzar la pasta cuando está completamente vulcanizada. Otro valor que puede ser extraído de la curva es el tiempo de reversión (RT), el cual consiste en el tiempo para el cual el torque medido es reducido a un 98% del torque máximo después de haber pasado por el torque máximo. Este valor es una indicación de la capacidad que tiene el caucho de retener sus propiedades físicas cuando está sometido a calor por cierto periodo de tiempo.

Debido a las diferentes posibilidades que se tienen en cuanto a las fórmulas de cauchos que se pueden fabricar, se tienen diferentes perfiles de curvas reométricas. Ejemplo de esto es lo observado por Ghebremeskel et al. [12] quienes trabajaron en torno al efecto de la proporción de azufre en el desempeño de mezclas de caucho determinadas por EPDM y SBR en diferentes proporciones donde, para etapas tempranas del proyecto, se llevaron a cabo ensayos reométricos por separado tanto en EPDM como en SBR observándose diferencias en las curvas respecto a la velocidad de vulcanización, mostrando el EPDM una velocidad mayor de vulcanización respecto al NBR. Por otro lado, Dewi et al. [13] prepararon diferentes fórmulas de cauchos involucrando diferentes cantidades de un plastificante a base de aceite, usando fórmulas basadas en tres tipos de caucho SBR, caucho natural (NR) y EPDM; encontraron que el efecto de la proporción de aceite en la formulación no sigue una única tendencia, ya que este puede acelerar o ralentizar la vulcanización dependiendo del tipo de caucho, observando por ejemplo que altas proporciones de aceite aceleran la vulcanización cuando el caucho base es NR o NBR pero con el EPDM se observó el efecto contrario. Adicionalmente, variaciones en las condiciones del proceso, como la temperatura, pueden ocasionar variaciones en la reacción de vulcanización. Lo anterior fue observado por Fathurrohman et al. [14], los cuales mostraron interés en la cinética de vulcanización y en las propiedades mecánicas que muestra el EPDM. Ellos reportaron que un incremento en la temperatura logra acelerar el proceso de vulcanización, esto a partir de llevar a cabo ensayos

reométricos de EPDM a 130, 140, 150 y 160 °C. La presencia y proporción de algún tipo de material reforzante en el caucho también puede tener un efecto en la curva reométrica para una formulación específica, como fue identificado por Bartosik et al. [15] que utilizaron carburo de silicio como material reforzante en un formulación de EPDM. Los investigadores observaron que el incremento en la fracción en peso de SiC en la mezcla tenía como resultado una aceleración en el proceso de vulcanización, así como un incremento en la dureza de la pasta evidenciado porque el torque máximo de la curva es mayor que el observado para la pasta sin carga reforzante. Bajo condiciones normales de almacenamiento en planta, donde las temperaturas van desde 25 °C hasta 33.8 °C, el caucho puede experimentar una reacción de vulcanización a una menor velocidad, como fue observado por Sasidharan et al [16] quienes formularon diferentes mezclas de caucho natural con xantato en diferentes proporciones con el objetivo de acelerar el proceso de prevulcanización a temperatura ambiente y ahorrar dinero en un proceso posterior de vulcanización. Encontraron que involucrar grandes cantidades de xantato en la mezcla tiene como resultado acelerar el proceso de prevulcanización mientras que muy bajas cantidades de esa sal ralentizaban dicho proceso.

VI. METODOLOGÍA

Identificación y selección de las fórmulas a monitorear

La identificación y selección de las fórmulas se hizo con base en la representatividad que estas tienen para la compañía y la cantidad que de estas se produce diariamente, ya que estas variantes tienen un gran peso económico. Este proceso se llevó a cabo analizando las cantidades producidas en la planta, lo cual está rigurosamente reportado y almacenado por el área de producción que es el área encargada, labor que se hizo con acompañamiento permanente del director del área de calidad y ambiental. A partir del análisis inicialmente se seleccionaron quince (15) fórmulas, de las cuales trece son caucho EPDM, mientras que las dos restantes son siliconas.

Definición de los tiempos de monitoreo

Luego de identificar las fórmulas objeto de estudio con base en los criterios ya mencionados, se prosiguió con la definición de los tiempos durante los cuales las fórmulas iban a ser monitoreadas. Estos tiempos no fueron establecidos de manera arbitraria ya que se eligieron con base en su representatividad. La **Tabla I** muestra las fórmulas objeto de estudio, su naturaleza y el tiempo destinado para su monitoreo. Los nombres que se le atribuyeron a cada fórmula pretenden identificarlas sin revelar más información, pues por petición de la compañía este informe guarda confidencialidad en cuanto a las fórmulas. La fórmula E1, que es una espuma, es un material nuevo con el cual está incursionando la compañía pero que ha sido de un difícil manejo a la hora de producir piezas de manera continua, y es por esto que se le realizó un monitoreo diario. Para las demás fórmulas se definió un monitoreo cada tres días.

Tabla I. FÓRMULAS Y TIEMPOS DE EVALUACIÓN

Fórmula	Naturaleza	Tiempo total	Fechas (inicial - final)	Días de ensayo
E1	EPDM (Espuma)	3 meses		Diariamente
E2	EPDM	3 meses		Cada tres días
E3	EPDM	3 meses	9 Mayo - 10 agosto	Cada tres días
E4	EPDM	3 meses		Cada tres días
E5	EPDM	3 meses		Cada tres días
E6	EPDM	2 meses		
E7	EPDM	2 meses		
E8	EPDM	2 meses	13 Junio - 12 Agosto	Cada tres días
E9	EPDM	2 meses		
E10	EPDM	2 meses		
E11	EPDM	1 mes		
E12	EPDM	1 mes		
E13	EPDM	1 mes	11 Julio - 11 Agosto	Cada tres días
S1	SILICONA	1 mes		
S2	SILICONA	1 mes		

Separación del material de estudio

Con base en las fórmulas seleccionadas y teniendo en cuenta la programación de las fórmulas que se iban a producir, siendo esta última una información impartida por parte del área de producción, se procedió a separar ciertas cantidades de las diferentes fórmulas que se iban a monitorear. El formato en que estas se recolectaban era en forma de rollos, como se puede observar en la **Figura 6**. En la **TABLA II** se muestran las cantidades iniciales asociadas a los rollos de cada fórmula.

Tabla II. CANTIDADES INICIALES DE CADA FÓRMULA.

Fórmula	Cantidad (Kg)
E1	2,58
E2	2,54
E3	2,34
E4	2,98
E5	2,72
E6	2,55
E7	1,98
E8	2,12
E9	2,35
E10	2,37
E11	1,97
E12	1,95
E13	2,58
S1	1,67
S2	1,68



Figura 6. Formato de recolección de las fórmulas.

Identificación de la zona de almacenamiento

Con el fin de someter las fórmulas a las condiciones bajo las cuales se ven expuestas las diferentes fórmulas que salen del proceso de mezclado, se buscó un lugar estratégico en la zona de almacenamiento donde se cumpliera este requisito, pero que además no presentara ninguna interferencia con las labores que se desarrollan en la zona de almacenamiento y que tampoco se viera en riesgo la integridad de las diferentes fórmulas. En la **Figura 7a-b** se muestra la zona de almacenamiento de los productos obtenidos del proceso de mezclado. Para poder ubicar las fórmulas en la zona acordada, estas fueron colocadas en cajas de tal manera que en cada caja se almacenaban cinco fórmulas, separándolas utilizando láminas de cartón. A cada caja se le colocó un rótulo y, finalmente, sobre cada caja se extendió un plástico con el fin de minimizar la interacción de las fórmulas con los materiales pulverizados que podrían estar en el ambiente circundante, como caolín y negro de humo. En las **Figuras 8** se muestra la forma en que se almacenaban las fórmulas en la caja.



Figura 7. (a) Zona de almacenamiento y (b) ubicación final de las fórmulas.



Figura 8. Caja para almacenamiento de fórmulas

Extracción de muestra y ensayo reométrico

Con base en los tiempos definidos para cada fórmula (**TABLA I**), se definió un intervalo de tiempo en el día para la extracción de las muestras, haciendo cortes con tijeras. Al momento de llevar a cabo este proceso se verificaba la temperatura con un termómetro con el cual se cuenta en la zona de almacenamiento, y se procedía a rotular las muestras. En la **TABLA III** se muestran los tiempos definidos para la extracción y el promedio de las temperaturas leídas día a día. Posteriormente, se llevaban las muestras al laboratorio donde se llevaba a cabo el ensayo reométrico, guardando los resultados obtenidos en el computador del laboratorio. En la **Figura 9a** se muestra cómo se hizo la preparación de las muestras previo al ensayo. Los ensayos reométricos que se llevaron a cabo con base en la norma ASTM D6204 – 19a [27] que especifica que para cada ensayo se debe contar con una cantidad de muestra entre 4.6 y 6.9 gramos. El equipo usado para tales ensayos fue un RPA (*Rubber Process Analyzer*) marca TA Instruments (**Figura 9b**), fijando condiciones de operación, como la frecuencia de oscilación de los discos, la temperatura de ensayo y el tiempo de ensayo; la primera de ellas se definió con base en la norma y las dos últimas según protocolo interno de la empresa. En la **TABLA IV** se muestran las condiciones de operación del equipo para cada ensayo.

Tabla III. CONDICIONES PARA LA EXTRACCIÓN DE LAS MUESTRAS.

Intervalo de tiempo	Temperatura promedio de la zona
1:00 - 2:00 pm	30,62 °C

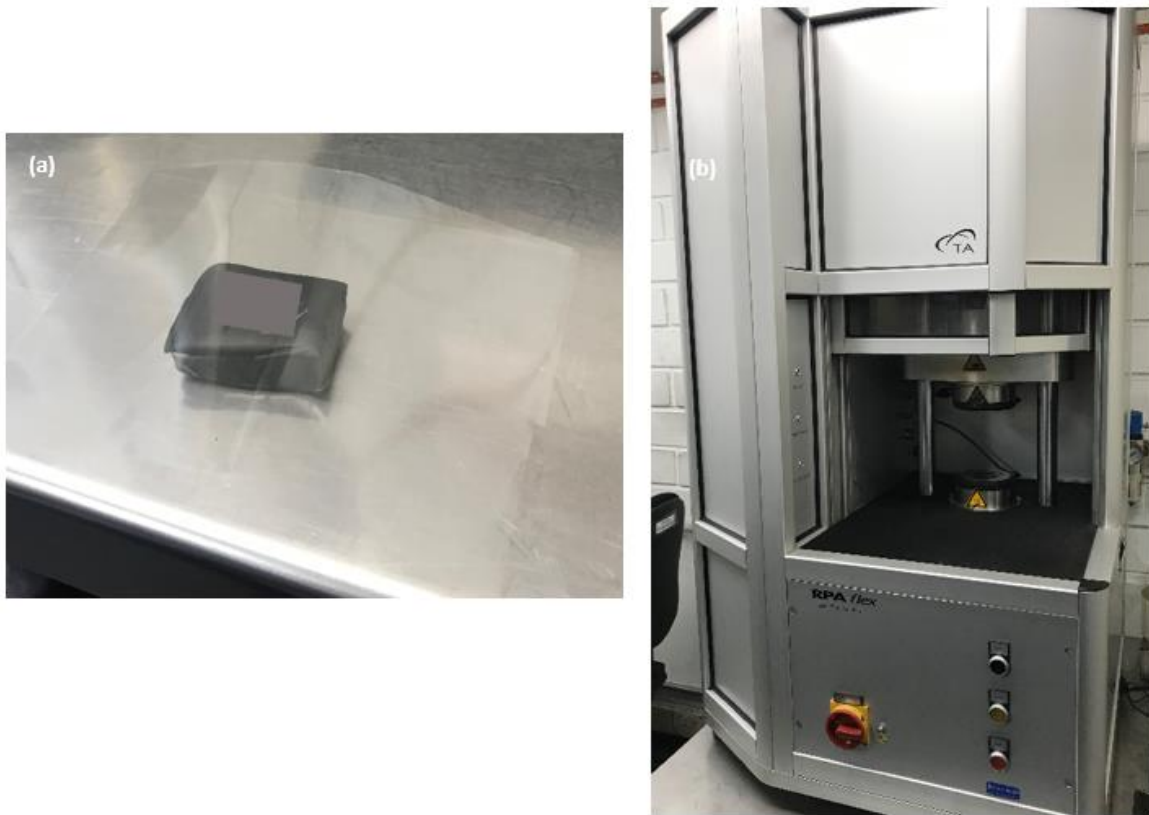
**Figura 9.** (a) Muestra previo al montaje en el RPA y (b) RPA.

Tabla IV. CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL RPA PARA CADA ENSAYO.

Frecuencia de oscilación (Hz)	Temperatura de ensayo (°C)	Tiempo de ensayo (min)
50	160	5
	180	5
	180	10

Medición de propiedades mecánicas sobre fórmulas de exportación.

Con base en las curvas reométricas se seleccionaron 4 fórmulas cuyo comportamiento reológico fuera diferente a los demás, y que fuese una fórmula de tipo exportación, debido a la criticidad de su comportamiento mecánico en servicio. Se midieron propiedades en tensión, dureza y compression set a fórmulas que presentaran aumento en el tiempo de su torque máximo. Los ensayos de tensión realizados se hicieron en un dinamómetro marca SHIMADZU (**Figura 10a**) a probetas fueron tipo C fabricadas con base en la norma ASTM D412 [25]. Por otro lado, los ensayos de dureza se hicieron con base en la norma ASTM D2240 [24], haciendo las mediciones con un durómetro digital marca SWICK ROELL (**Figura 10b**). Las pruebas de compression set se desarrollaron tomando como base la norma ASTM D395 [26], usando un montaje conformado por placas y barras de acero estandarizadas (**Figura 11a**) y un horno (**Figura 11b**). Ya que cada fórmula es diferente, se tienen algunas variaciones de temperatura o de tiempo de ensayo según el tipo de fórmula. La **TABLA V** muestra las condiciones para el ensayo de compression set según la fórmula evaluada y la norma que las justifica.



Figura 10. (a) Dinamómetro SHIMADZU y (b) Durómetro SWICK ROELL.

Tabla V. CONDICIONES PARA ENSAYO COMPRESSION SET SEGÚN FÓRMULA.

Fórmula	Temperatura (°C)	Norma
E2	70	ISO 4633
E6	70	ASTM F477
E11 E12	100	ASTM C864

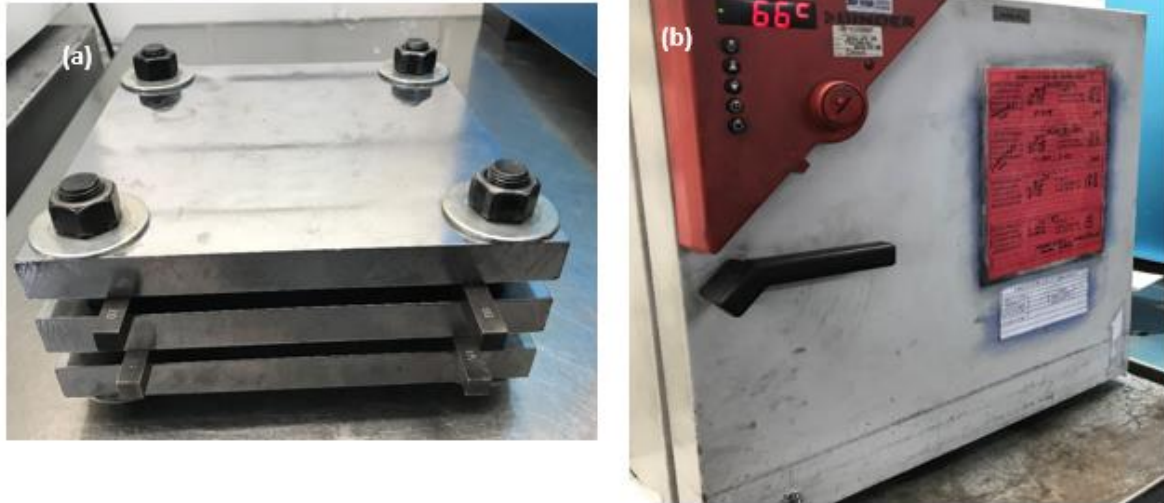


Figura 11. (a) Montaje para compression set y (b) horno para ensayo.

VII. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Curvas reométricas (s' vs tiempo)

- Fórmula E1

En la **Figura 12** se muestran las curvas reométricas asociadas al monitoreo llevado a cabo sobre la fórmula E1 correspondiente a una espuma de EPDM. Es notable que desde el día 10 de mayo hasta el día final del monitoreo se presentó una dispersión muy notable en las curvas obtenidas para esta fórmula. Los puntos de la curva que más se vieron afectados por el reposos prolongado fueron los asociados al S'_{\min} y al S'_{\max} . Particularmente, la variación en el parámetro S'_{\min} está muy relacionada con un proceso de relajación de cadenas. Lo anterior se entiende al analizar el proceso de fabricación de las fórmulas, ya que después de que todos los componentes han sido integrados al material sale como un producto laminado al pasar por el molino, condición que implica una deformación de las cadenas que tiene como resultado la orientación de estas en la dirección la laminación [44]; debido a su condición viscoelástica, las cadenas buscan llegar a su condición de cero esfuerzo, por lo tanto es en este punto donde estas empiezan a aglomerarse causando un incremento de la viscosidad de la fórmula en estado no vulcanizado, es decir, en verde [34][43]. La **Figura 13a** presenta la evolución de este parámetro en el tiempo. El incremento presentado llegó a un valor crítico para el proceso en el día 6 del monitoreo, sobrepasando el límite superior establecido y presentando un valor de 1.10 dNm. En la **TABLA VI** se muestran los límites definidos por parte del laboratorio para esta fórmula. Para efectos de llevar a cabo un buen proceso de extrusión, por parte del área de producción se aceptó este valor de S'_{\min} , teniendo en cuenta algunas modificaciones en el proceso de vulcanización. Tales modificaciones estarían enfocadas en lograr la reacción completa del agente esponjante y en lograr la vulcanización de la matriz sin intervenir el desarrollo de las celdas. Lo anterior se puede lograr bajando la velocidad de la banda en el túnel de vulcanización y bajando la temperatura del túnel de vulcanización, respectivamente.

Tabla VI. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA E1.

S'máx (dNm)	Tiempo scorch (min)	TC90 (min)
9.46-13.86	0.46-0.61	1.03-2.74

Por otro lado, el S'máx presentó un comportamiento muy variante, como se puede observar en la **Figura 13b**. Lo anterior puede estar altamente relacionado con el proceso de homogenización de la fórmula, una etapa del proceso con un componente de labor manual muy influyente y donde una mala homogenización pudo haber generado zonas de la fórmula en verde que estaban con mayor cantidad de acelerante que otras. Sin embargo, a pesar de presentar estas variaciones, para los límites que se tienen preestablecidos por parte del laboratorio, los valores obtenidos en ningún momento sobrepasan dichos límites.

El tiempo scorch se mantuvo dentro de valores aceptados hasta el día 29 del monitoreo (día 6 de julio), pero a partir de esta fecha el valor comenzó a incrementarse como se muestra en la **Figura 13c**. Este comportamiento implica incrementar los tiempos de residencia de la fórmula en el túnel de vulcanización para lograr una reacción completa. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, el carácter espumante que tiene esta fórmula se empieza a perder después del octavo día. Por otro lado, los valores obtenidos para el TC90 se encontraron siempre dentro de los límites a pesar de las variaciones que se presentaron (**Figura 13d**); dichas variaciones podrían estar relacionadas, como se mencionó previamente, con falta de uniformidad en el proceso de mezclado.

Cabe mencionar que los resultados obtenidos para esta fórmula están relacionados con la matriz EPDM, y no tiene en cuenta el comportamiento que presenta el esponjante durante el reposo, el cual contribuye al desarrollo de celdas durante el proceso de vulcanización y que hace que esta fórmula vulcanice formando un material con estructura de espuma, dado que el fabricante estipula que el esponjante usado para esta fórmula tiene un tiempo de vida útil de entre 5 días – 10 días, debido a su inestabilidad.

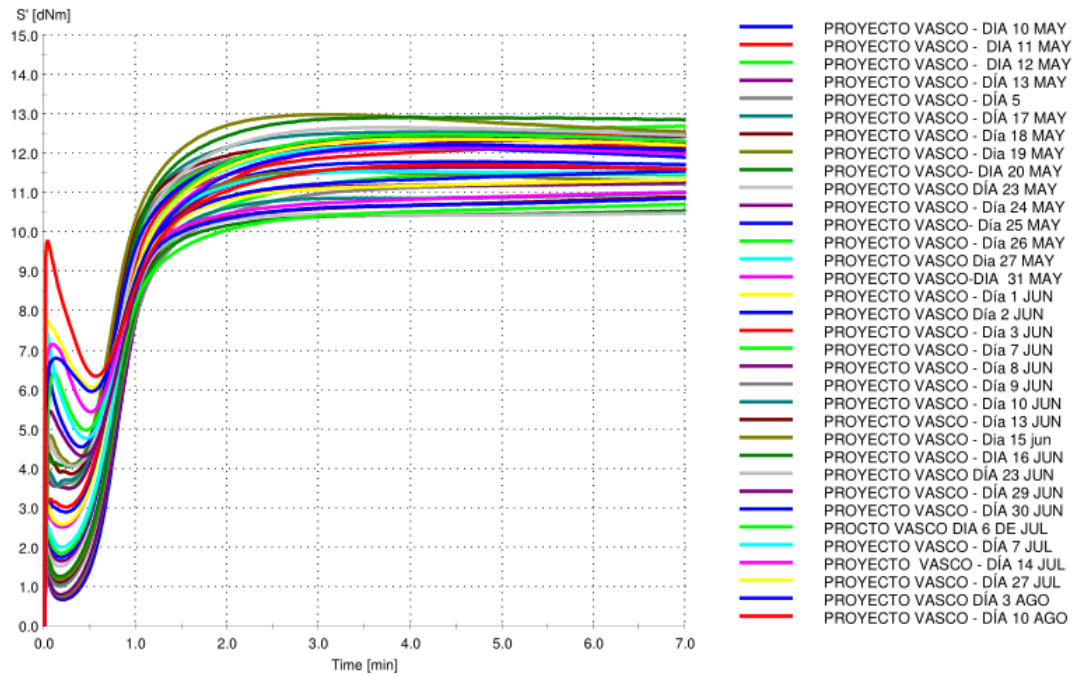


Figura 12. Curvas reométricas de la fórmula E1.

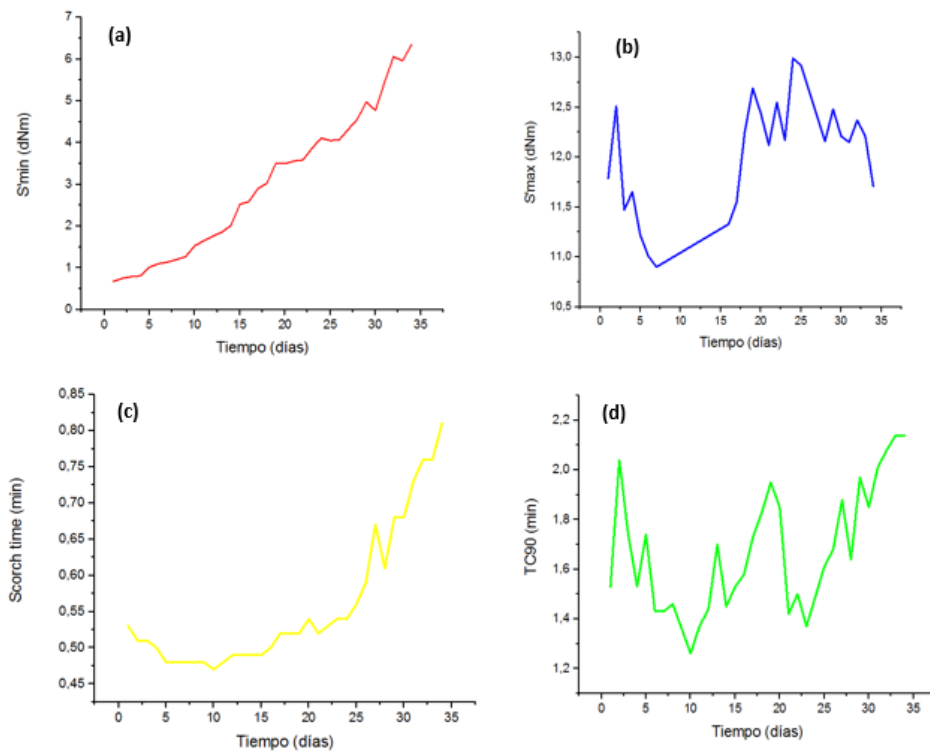


Figura 13. (a) S'_{min} , (b) $S'_{máx}$, (c) tiempo scorch y (d) TC90 vs tiempo de monitoreo para la fórmula E1.

- Fórmula E2

Las curvas obtenidas para la fórmula E2 durante el respectivo tiempo de monitoreo se muestran en la **Figura 14**. En las curvas aparentemente el S'_{\min} se conserva durante todo el tiempo de monitoreo, pero al observar la **Figura 15a**, donde fue aislado este parámetro, es claro que se presentaron variaciones con respecto al día uno del monitoreo, aunque nunca se sobrepasaron los límites establecidos como se presenta en la **TABLA VII**. Lo observado podría estar asociado al tipo de caucho base que se utiliza, el cual es de mucha mejor calidad y más costoso que el de uso más común en la compañía, el cual proviene de México y viene con cierta cantidad de todos los ingredientes (acelerantes, activantes, cargas, etc.); este caucho desde su país de origen es considerado de muy baja calidad y por tanto lo comercializan a bajo costo. Por otro lado, este comportamiento también podría estar asociado a la poca cantidad de cargas negras (negro de humo) que lleva esta fórmula.

Tabla VII. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA E2.

S'_{\max} (dNm)	Tiempo scorch (min)	TC90 (min)
7.65-10.48	0.67-0.90	2.01-3.01

Para el parámetro S'_{\max} se presentaron variaciones con respecto al día uno del monitoreo, encontrando que dichos valores se incrementaron al tercer día y de ahí en adelante; a pesar de la fluctuación que estos presentaban, no llegaron a disminuir hasta los valores obtenidos en la etapa inicial del monitoreo (**Figura 15b**). Este incremento llega a sobrepasar de manera definitiva el límite establecido en el día 13 del monitoreo, donde se alcanza un valor de 12.04 dNm. Respecto a este incremento no se tienen consideraciones por parte del área de producción, a no ser que se vean afectadas las propiedades iniciales de la fórmula y se vuelva una causa de rechazo. Este incremento del S'_{\max} podría estar asociado al proceso de prevulcanización que se está dando en la fórmula durante su almacenamiento ya que durante esta etapa ya la fórmula tiene activantes y acelerantes, lo cual genera una rigidización de la estructura. Otra hipótesis para explicar este comportamiento es que se esté dando algún proceso de cristalización, lo cual se puede dar en EPDM si la fracción asociada al etileno es muy alta. Lo anterior fue demostrado por Bassi, I. W. et al [35],

quienes analizaron mediante difracción de rayos X varias muestras de EPM con diferentes grados de etileno, obteniendo picos más definidos e intensos en aquellas con mayor contenido de etileno.

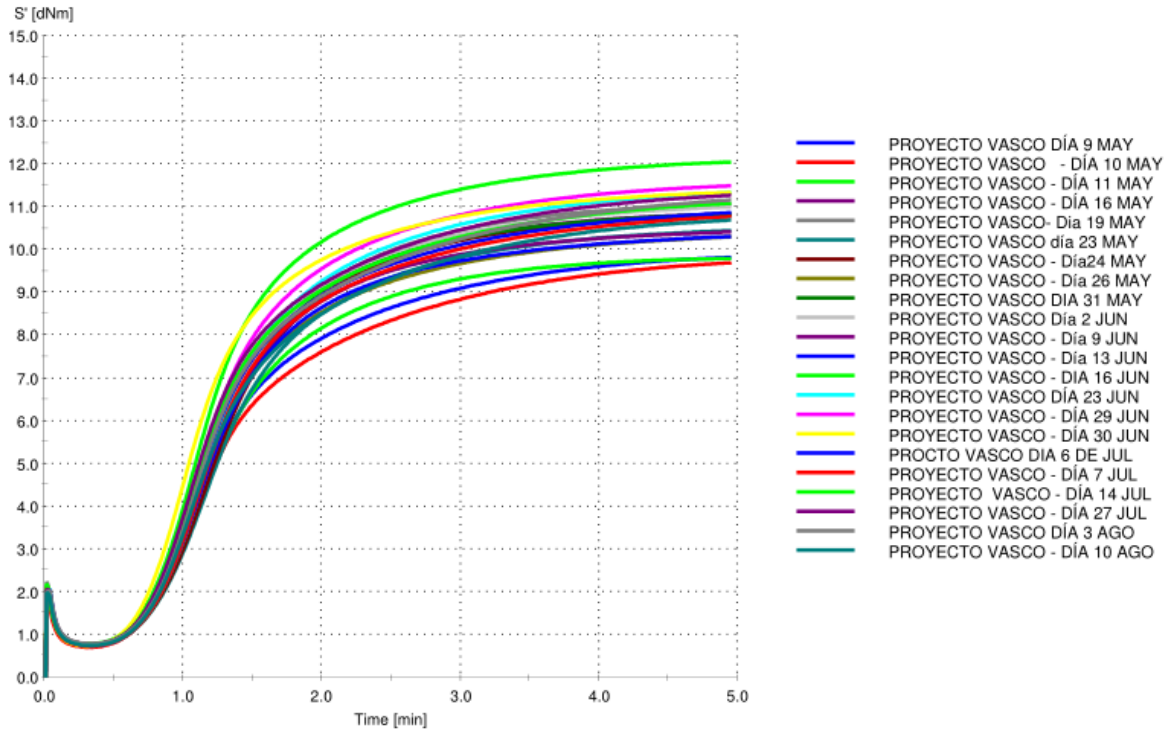


Figura 14. Curvas reométricas de la fórmula E2.

Las **Figuras 15c-d**, muestran la evolución del tiempo scorch y del TC90 en el tiempo para esta fórmula. A pesar de las variaciones que presentaron, ambos parámetros se mantuvieron dentro de los límites (**TABLA VII**), lo cual implica que para un tiempo de almacenamiento de 3 meses las condiciones para el proceso de vulcanización (temperatura y velocidad de túnel) no requieren ser modificadas.

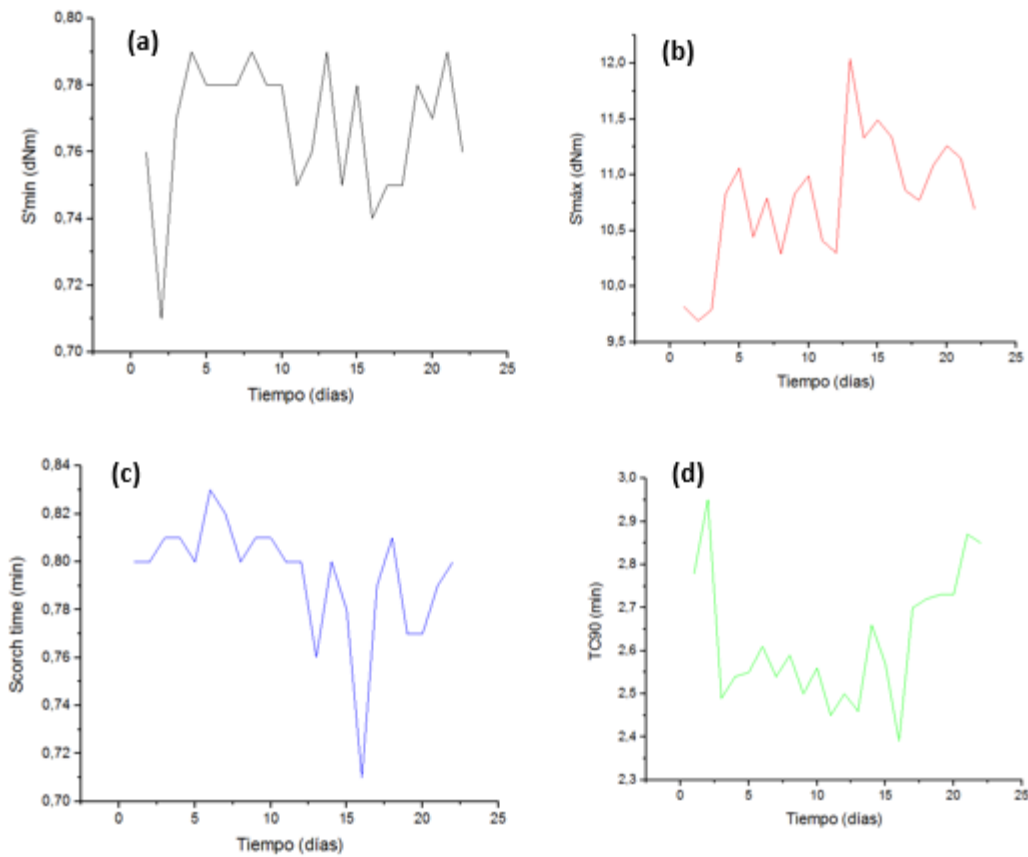


Figura 15. (a) S'_{min} , (b) $S'_{máx}$, (c) tiempo scorch y (d) TC90 vs tiempo de monitoreo para la fórmula E2.

- Fórmula E3

Las curvas reométricas asociadas a la fórmula E3 para el tiempo de monitoreo establecido se muestran en la **Figura 16**. Al igual que con la fórmula E1, la fórmula E3 presentó un incremento progresivo del torque mínimo como se puede observar en la **Figura 17a**. Sin embargo, este incremento no sobrepasó el límite establecido por parte del laboratorio, como se muestra en la **TABLA VIII**. Lo anterior implica que, durante el proceso de extrusión, se espera que no se presente ningún inconveniente.

Tabla VIII. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA E3.

S'máx (dNm)	Tiempo scorch (min)	TC90 (min)
6.08-8.34	0.56-0.93	1.53-2.84

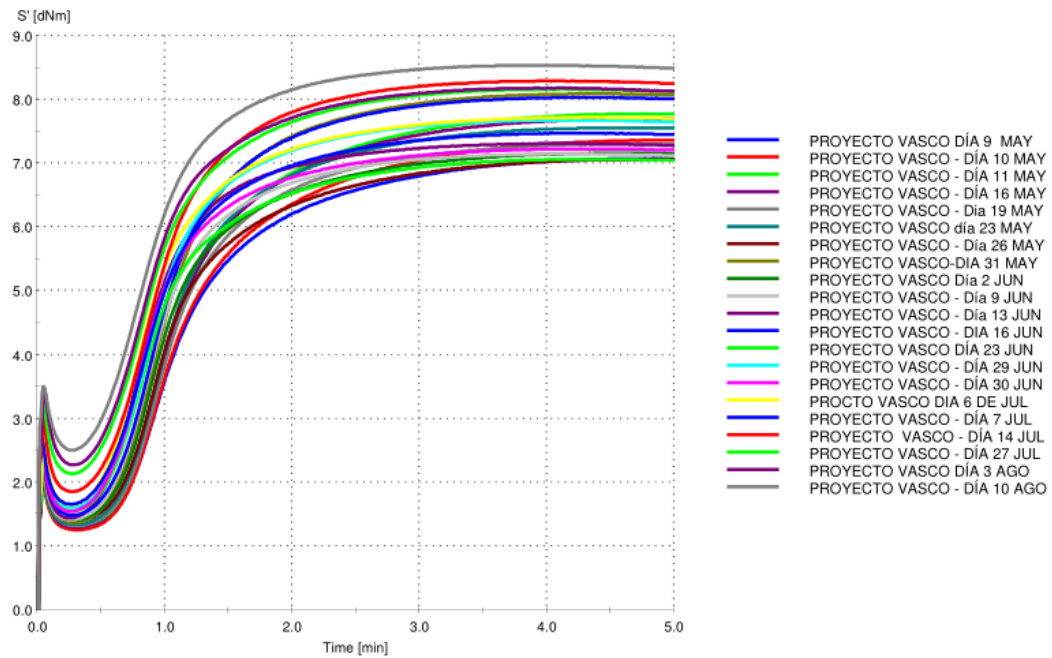


Figura 16. Curvas reométricas de la fórmula E3.

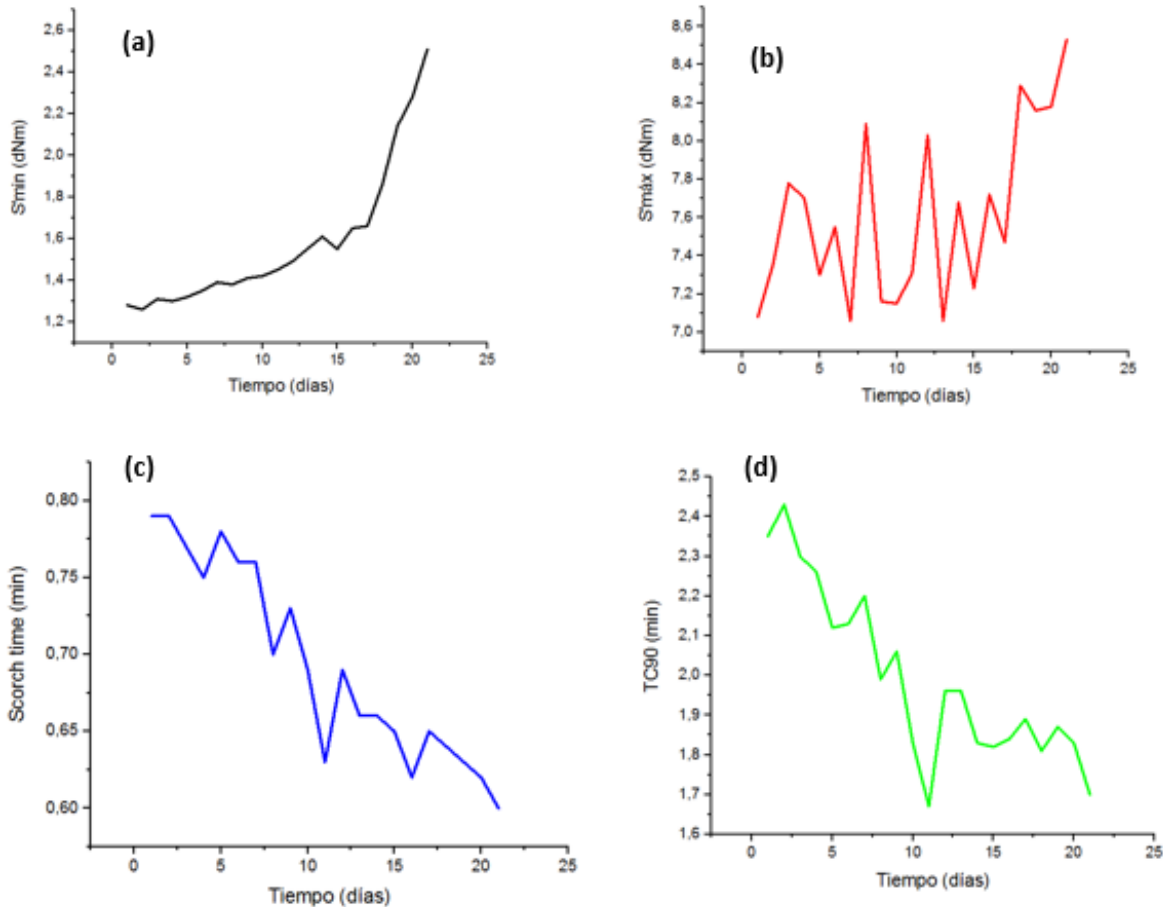


Figura 17. (a) S'_{min} , (b) S'_{max} , (c) tiempo scorch y (d) TC90 vs tiempo de monitoreo para la fórmula E3.

Al igual que con el S'_{min} el S'_{max} mostró un incremento con respecto al día 1, con algunas variaciones pero manteniéndose dentro del límite establecido, como se muestra en la **Figura 17b**. Por otro lado, tanto el tiempo scorch como el TC90 presentaron una disminución en sus valores, como se puede ver en las **Figuras 17c-d**. Sin embargo, a pesar de que ambos valores disminuyeron, estos se mantienen dentro de valores trabajables durante un largo periodo de almacenamiento sin alcanzar un valor crítico. Esta disminución está relacionada con el proceso de vulcanización que se está dando en el reposo, lo que ocasiona que la curva reométrica se desplace hacia la izquierda, como producto de la acción de los activadores y el acelerante.

- Fórmula E4

La **Figura 18** muestra las curvas reométricas de la fórmula E4. Al igual que con la fórmula E3, el comportamiento es claro pues S' min y S' máx tendían a aumentar, mientras que el tiempo scorch y el TC90 tendían a disminuir. Lo anterior se puede observar en las **Figuras 19a-d**. Durante el tiempo de almacenamiento que se monitoreó la fórmula el tiempo scorch, el TC90 y el S' máx se conservaron dentro de los valores estipulados, según la **TABLA IX**. Por otro lado, el S' min llegó a 2.06 dNm el día 11 del monitoreo (13 de junio), un valor que podría considerarse crítico pero que según el área de producción no tiene inconveniente pues incluso puede alcanzar valores de 4 dNm. Con base en lo anterior, y teniendo en cuenta que para el tiempo del monitoreo el valor máximo que alcanza el parámetro S' min es de 3.66 dNm, se esperaría que la fórmula E4 no presentara ningún inconveniente durante todo el ciclo de producción, desde la extrusión hasta la vulcanización del perfil.

Tabla IX. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA E4.

S' máx (dNm)	Tiempo scorch (min)	TC90 (min)
10.83-15.50	0.61-0.88	2.13-2.96

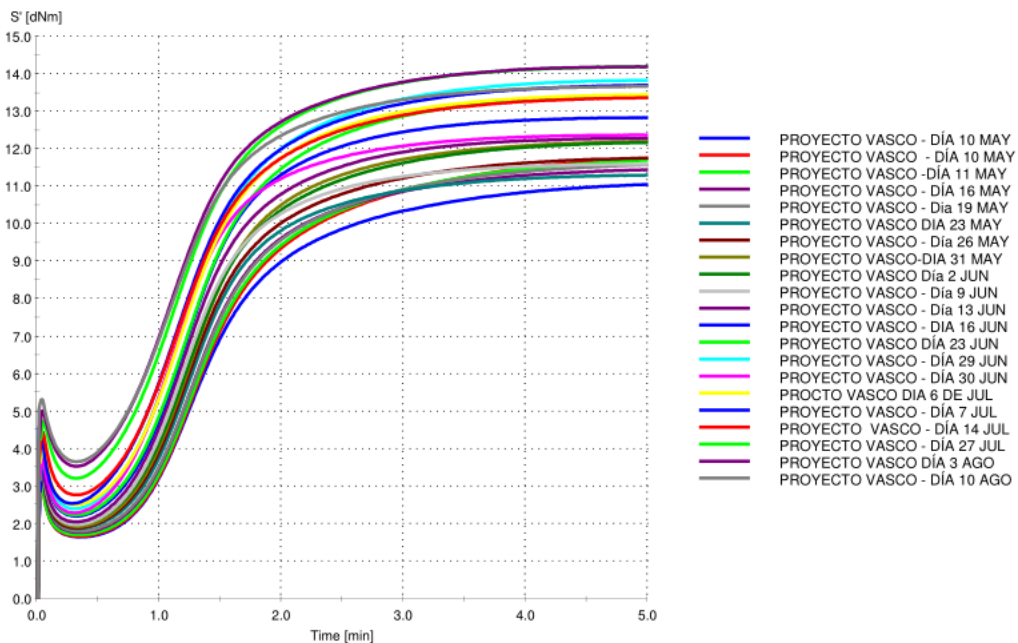


Figura 18. Curvas reométricas de la fórmula E4.

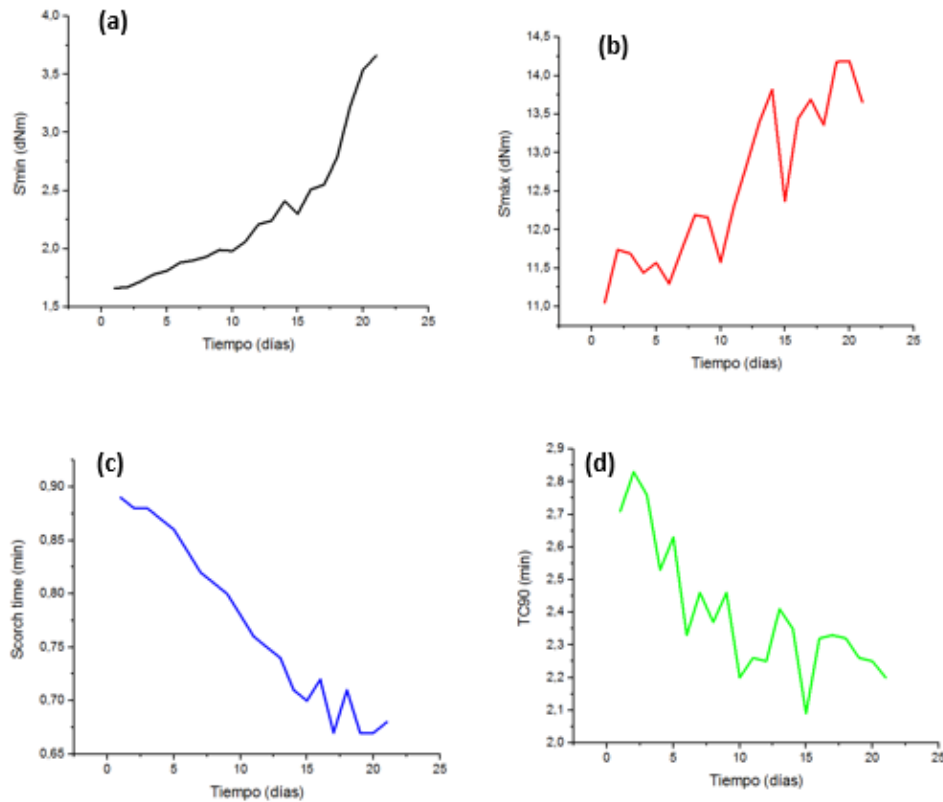


Figura 19. (a) S'_{min} , (b) $S'_{m\acute{a}x}$, (c) tiempo scorch y (d) TC90 vs tiempo de monitoreo para la fórmula E4.

- Fórmula E5

Las curvas reométricas de la fórmula E5 se muestran en la **Figura 20**. Al igual que con la fórmula E4, la dispersión que se observa en las curvas está asociada a un incremento en el tiempo de los valores S'_{min} y $S'_{m\acute{a}x}$, mientras que el tiempo scorch y el TC90 presentaron una tendencia a disminuir, como se observa en la **Figura 21a-d**. Los resultados del $S'_{m\acute{a}x}$, tiempo scorch y el TC90, para el periodo de almacenamiento (3 meses), se mantuvieron dentro de valores aceptados para el proceso, esto según la **TABLA X**. Sin embargo, el S'_{min} llegó a un valor crítico el día 12 del monitoreo (16 de junio), alcanzando un valor de 2.05 dNm que según el área de producción es aceptable como ocurrió con la fórmula E4, y que incluso podría alcanzar un valor de 4 dNm sin consecuencias negativas para el proceso.

Tabla X. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA E5.

S'máx (dNm)	Tiempo scorch (min)	TC90 (min)
10.98-14.05	0.53-1	1.77-3

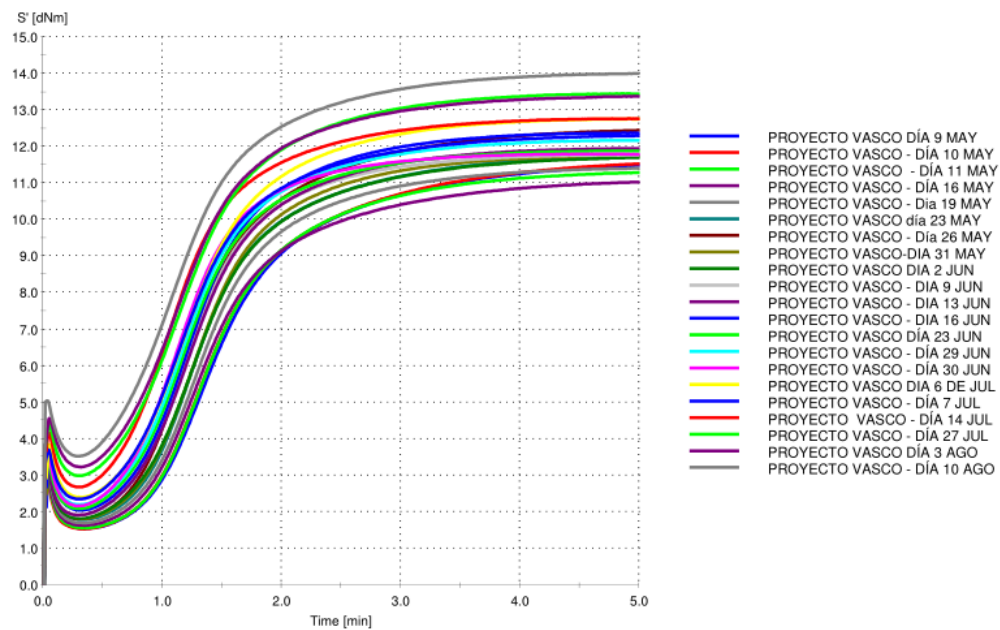


Figura 20. Curvas reométricas de la fórmula E5.

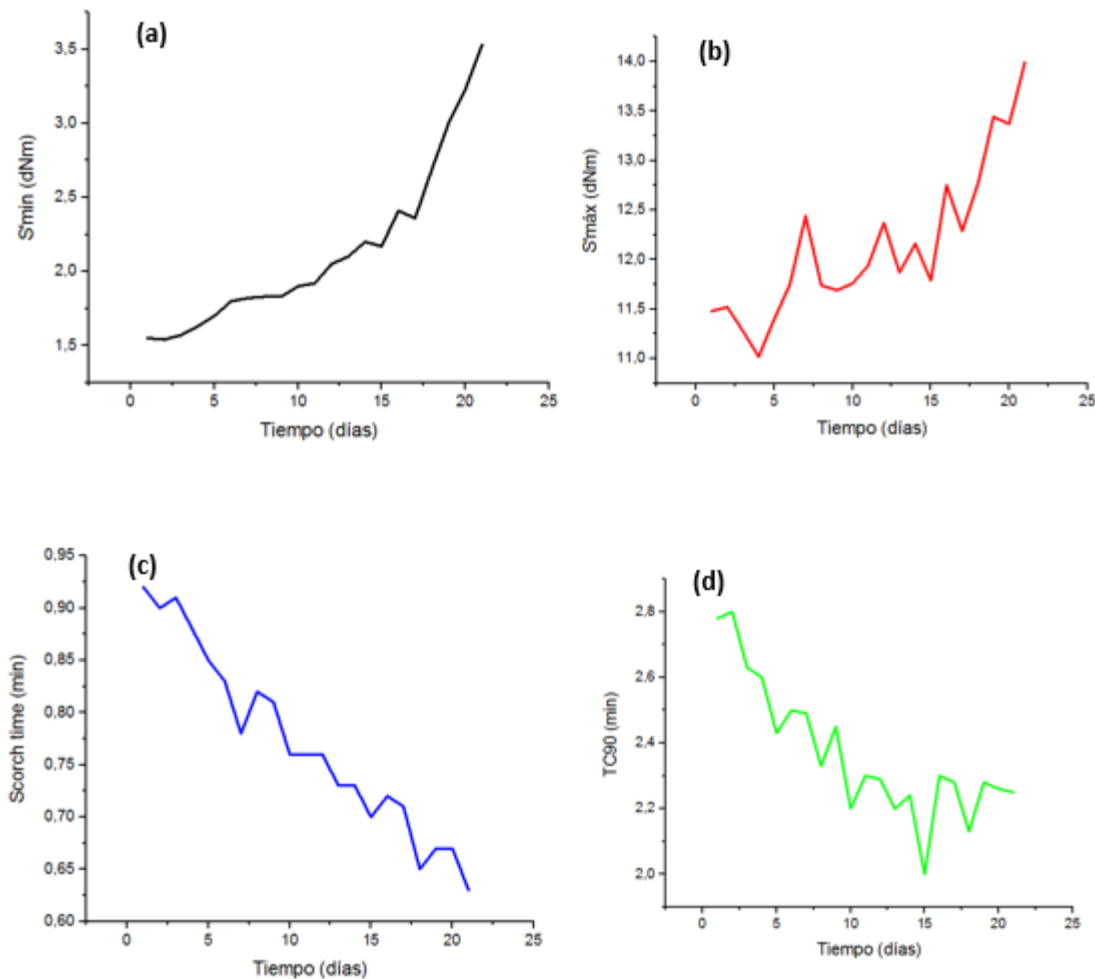


Figura 21. (a) S'_{min} , (b) $S'_{máx}$, (c) tiempo scorch y (d) TC90 vs tiempo de monitoreo para la fórmula E5.

- Fórmula E6

En la **Figura 22** se muestran las curvas reométricas de la fórmula E6. Esta fórmula presentó un comportamiento similar al observado en la fórmula E2, donde el S'_{min} no mostró variaciones considerables durante el tiempo de monitoreo. Lo anterior se puede corroborar con la **Figura 23a**, donde, a pesar de los picos y valles que presenta curva, los valores mostrados por la fórmula no se alejaron mucho y se mantuvieron dentro del rango establecido por el laboratorio. Este comportamiento se asocia, al igual que con la fórmula E2, al tipo de caucho utilizado o a la poca cantidad de carga reforzante (negro de humo). Por otro lado, el $S'_{máx}$, TC90 y tiempo scorch, a pesar de no seguir una tendencia muy clara en cuanto a los valores que mostraron, estos se

mantuvieron dentro de los límites de aceptación para el proceso durante el tiempo de monitoreo definido (TABLA XI).

Tabla XI. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA E6.

S'máx (dNm)	Tiempo scorch (min)	TC90 (min)
7.78-11.37	0.68-0.83	1.94-3.01

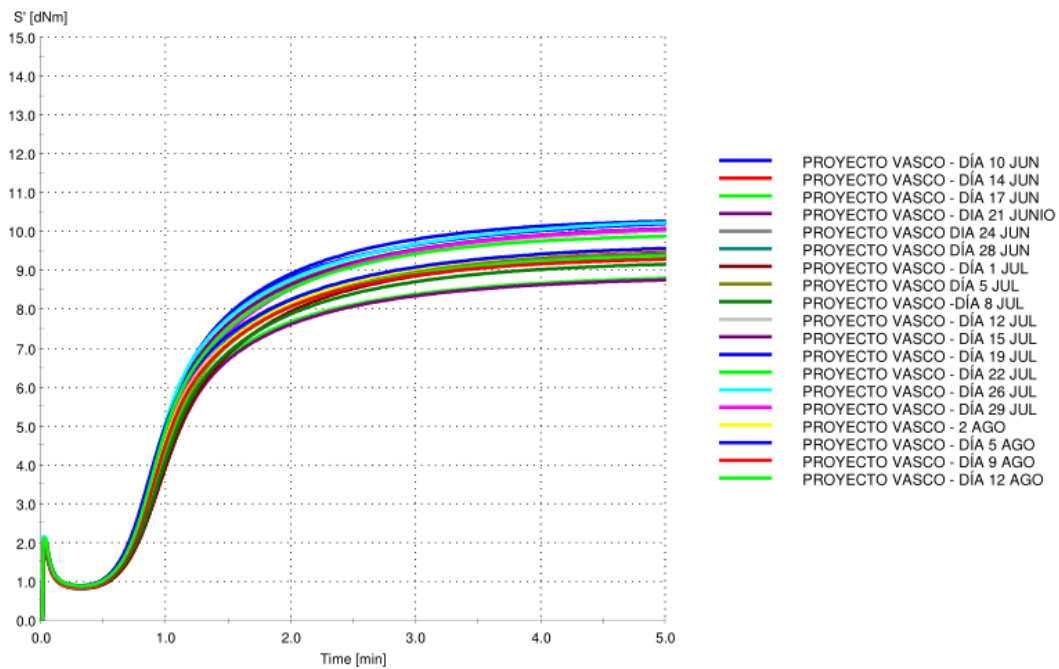


Figura 22. Curvas reométricas fórmula E6.

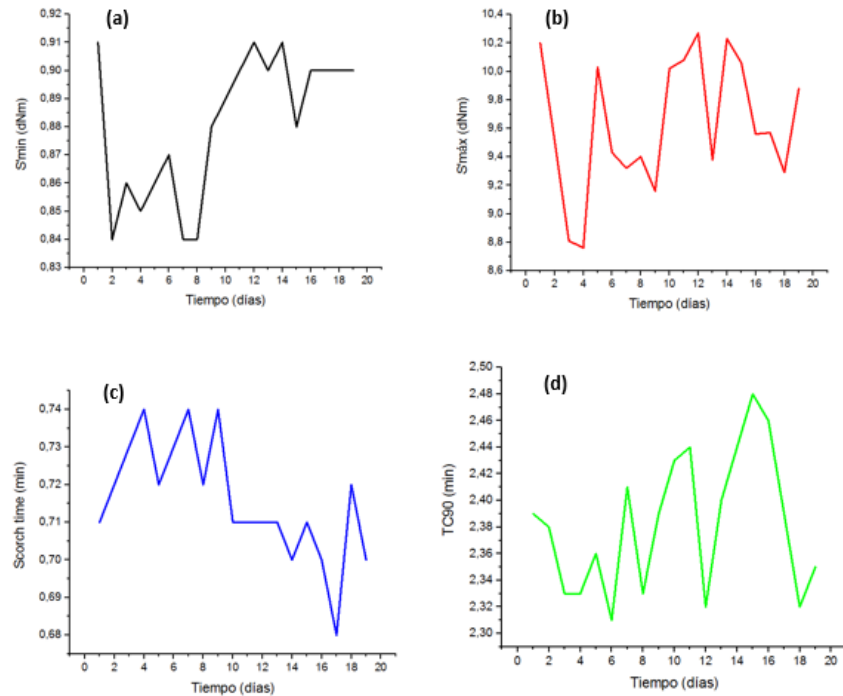


Figura 23. (a) S' min, (b) S' máx, (c) tiempo scorch y (d) TC90 vs tiempo de monitoreo para la fórmula E6

- Fórmula E7

En la **Figura 24** se muestran las curvas reométricas asociadas a la fórmula E7 para el tiempo de monitoreo correspondiente de 2 meses. Es de notar que el atributo que más varió con respecto al valor mostrado en el día 1 fue el S' máx, pasando de un valor de 10.65 dNm a 14.83 dNm, como se muestra en la **Figura 25a**, saliéndose del límite definido el día 15 del monitoreo (29 de julio) con un valor de 14.53 dNm, según la **TABLA XII**, que no es causa suficiente para el rechazo de la fórmula a no ser que las propiedades que se espera exhiba esta se ven afectadas considerablemente. Por otro lado, el resto de los parámetros se mantuvieron dentro de los límites de aceptación a pesar de las tendencias que mostraron, donde el S' min tendía a aumentar, el tiempo scorch tendía a disminuir y el TC90 se mantuvo oscilante. Por tanto, se puede considerar que un tiempo de almacenamiento de 2 meses es aceptable para que se realice un proceso de producción sin alteraciones.

Tabla XII. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA E7.

S'máx (dNm)	Tiempo scorch (min)	TC90 (min)
9.48-14.09	0.36-0.59	1.51-2.31

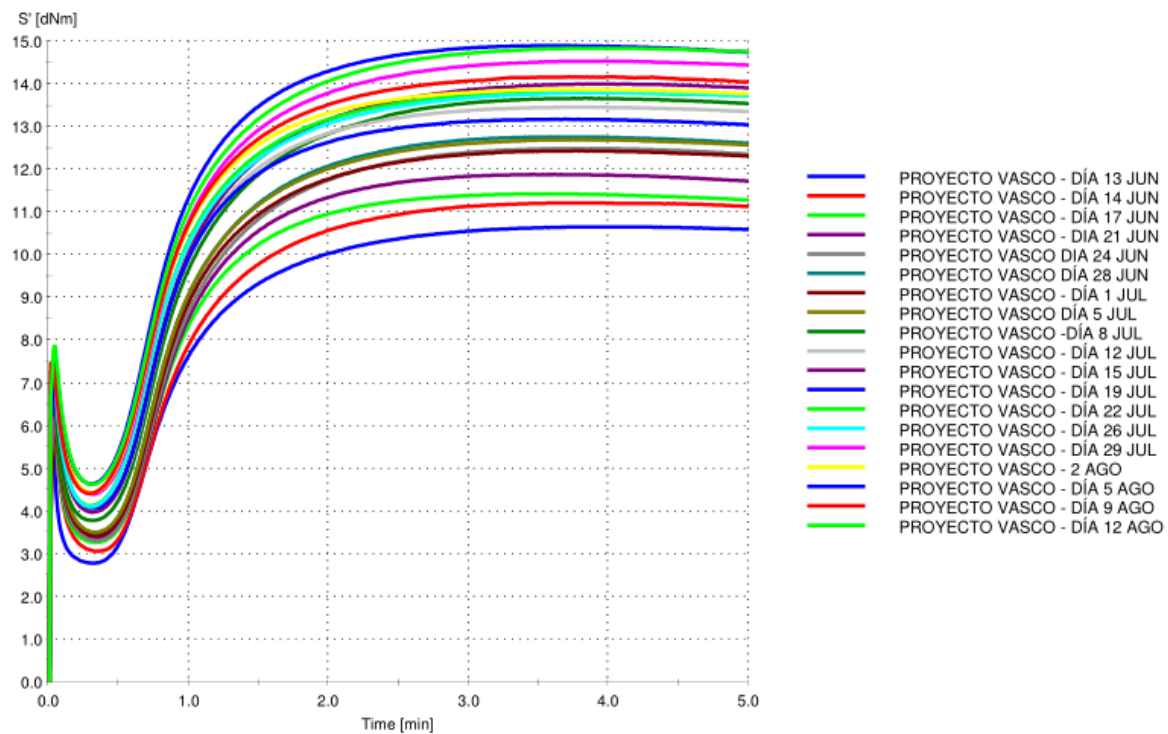


Figura 24. Curvas reométricas fórmula E7.

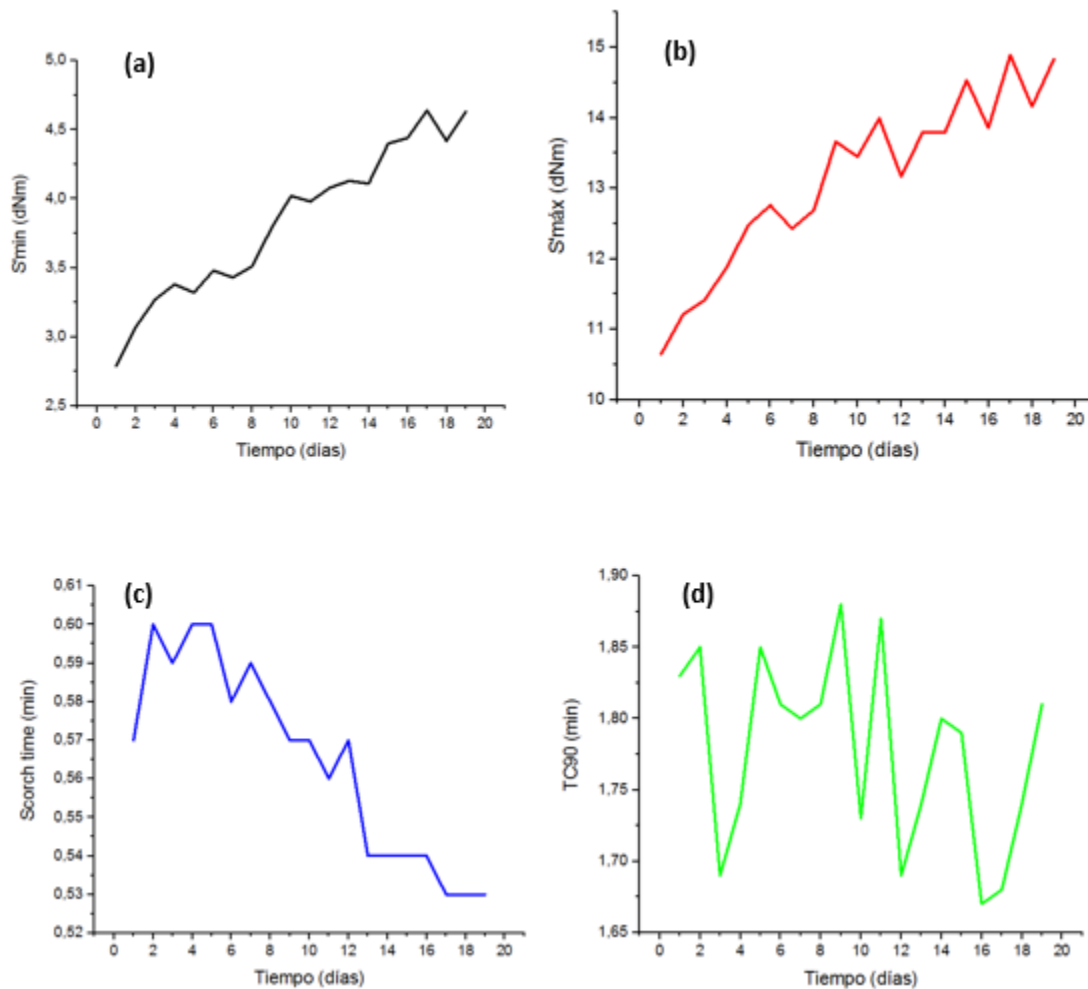


Figura 25. (a) S' min, (b) S' máx, (c) tiempo scorch y (d) TC90 vs tiempo de monitoreo para la fórmula E7.

- Fórmula E8

La **Figura 26** muestra las curvas reométricas para la fórmula E8. El comportamiento que mostró la fórmula durante todo el tiempo de monitoreo es similar al mostrado por las fórmulas E2 y E6, sin embargo, al aislar el S' min es claro que este sigue una tendencia a incrementarse en el reposo, como se evidencia en la **Figura 27a**. Este atributo alcanza un valor crítico de 1.21 dNm en el día 18 del monitoreo (9 de agosto), el cual supera el límite definido según la **TABLA XIII**. El S' máx no mostró una tendencia clara pues se observó una variación sensible en los valores reportados, pero de manera general los valores siempre fueron superiores al reportado para el día 1 y en ningún momento superaron el límite establecido, como se puede observar en la **Figura 27b**. Por otro lado,

mientras el tiempo scorch mostró una tendencia a disminuir, el TC90 estuvo oscilando entre valores altos y bajos, pero siempre superiores al reportado para el día 1 como se aprecia en la **Figura 27c-d**, y dentro de los límites de aceptación.

Tabla XIII. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA E8.

S'máx (dNm)	Tiempo scorch (min)	TC90 (min)
7.14-11.99	0.58-0.83	1.89-2.42

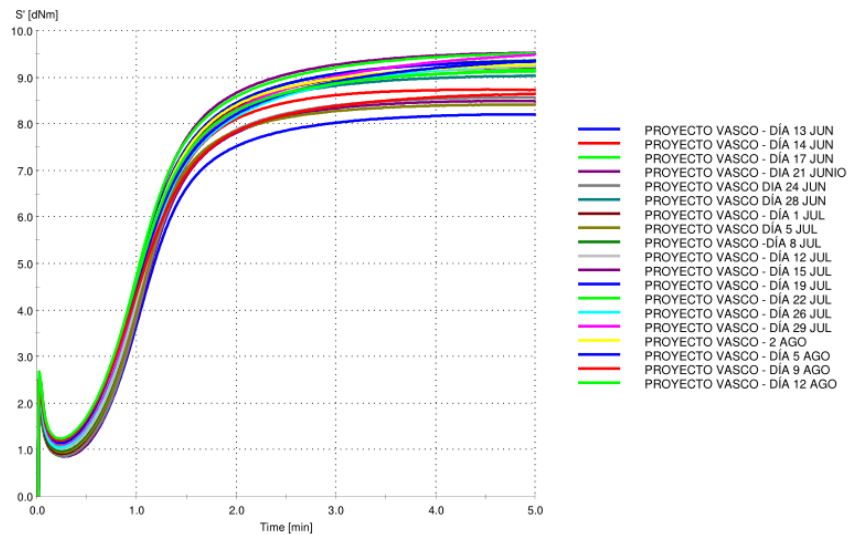


Figura 26. Curvas reométricas de la fórmula E8.

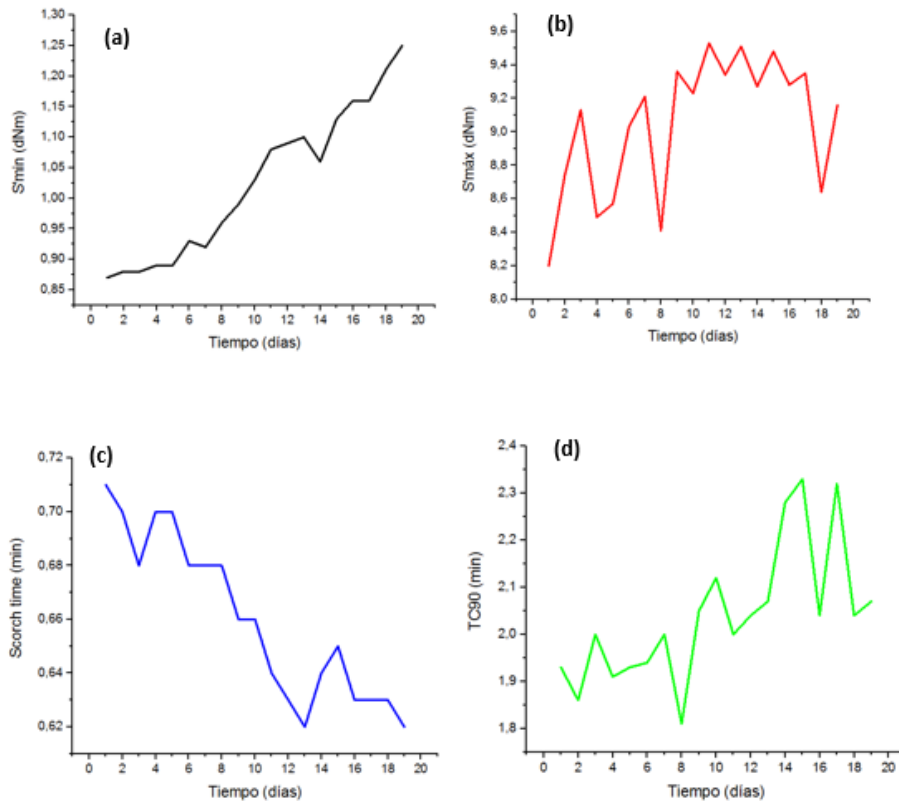


Figura 27. (a) S' min, (b) S' máx, (c) tiempo scorch y (d) TC90 vs tiempo de monitoreo para la fórmula E8.

- Fórmula E9

La **Figura 28** muestra las curvas reométricas para la fórmula E9. Con base en las curvas, se logra evidenciar un comportamiento similar al de la fórmula E7, pues el S' máx fue el atributo que más varió para el tiempo del monitoreo pasando de 9.63 dN.m a 13.04 dN.m desde el día 1 hasta el día 18 (penúltimo día), como se muestra en la **Figura 29a**, alcanzando el valor crítico el día 9 del monitoreo (8 de julio) cuando llegó a 11.17 dN.m. Como se mencionó previamente, el incremento en este valor no es causa de rechazo para una fórmula, a no ser que se vean afectadas sus propiedades mecánicas. De manera general, los demás atributos de la curva mostraron una tendencia muy clara ya que el S' min tendía a aumentar, mientras el tiempo scorch y el TC90 tendían a disminuir, como se observa en la **Figura 29b-d**. El S' min alcanzó un valor crítico de 2.82 dNm el día 13 del monitoreo (22 de julio), el cual se encuentra por fuera del límite establecido para este parámetro en dicha fórmula según la **TABLA XIV**. Sin embargo, según el área de producción, se

podría aceptar un valor máximo de 4 dN.m para este atributo siempre y cuando el tiempo scorch y TC90 se encuentren dentro de los valores aceptados, como sucede en este caso. Por lo tanto, en el tiempo del monitoreo esta fórmula no requiere consideraciones adicionales para su procesamiento.

Tabla XIV. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA E9.

S'máx (dNm)	Tiempo scorch (min)	TC90 (min)
7.24-10.54	0.44-0.87	1.50-2.70

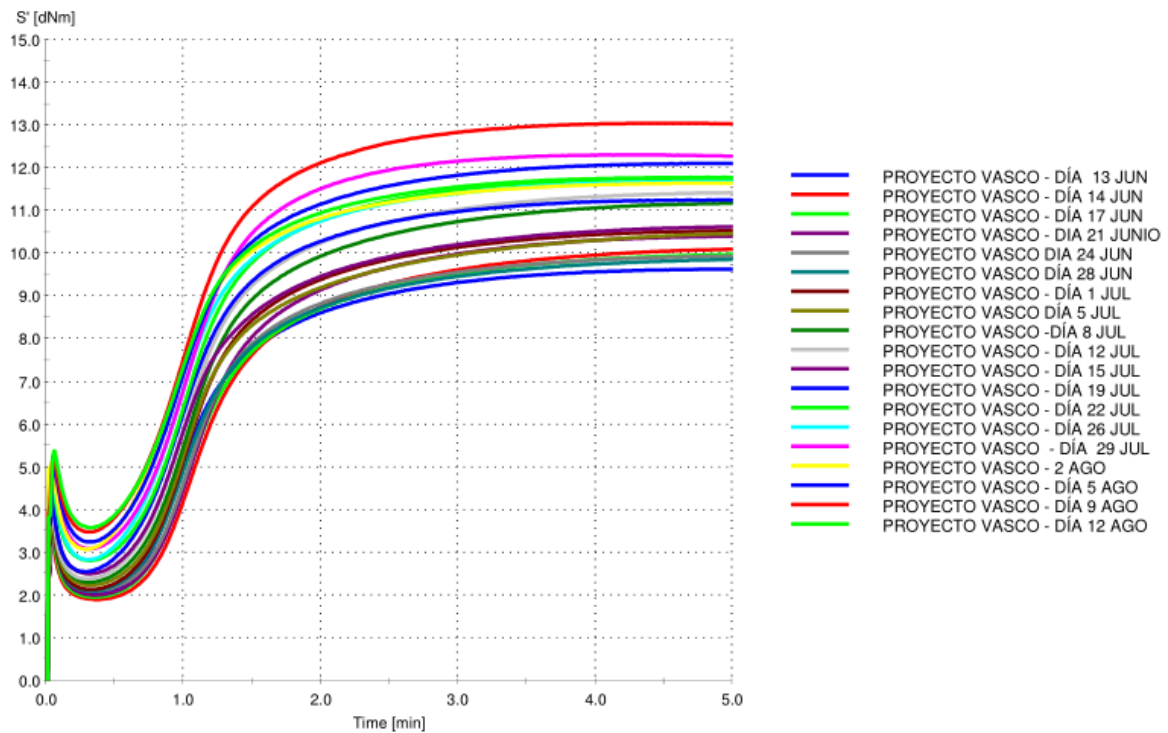


Figura 28. Curvas reométricas de la fórmula E9.

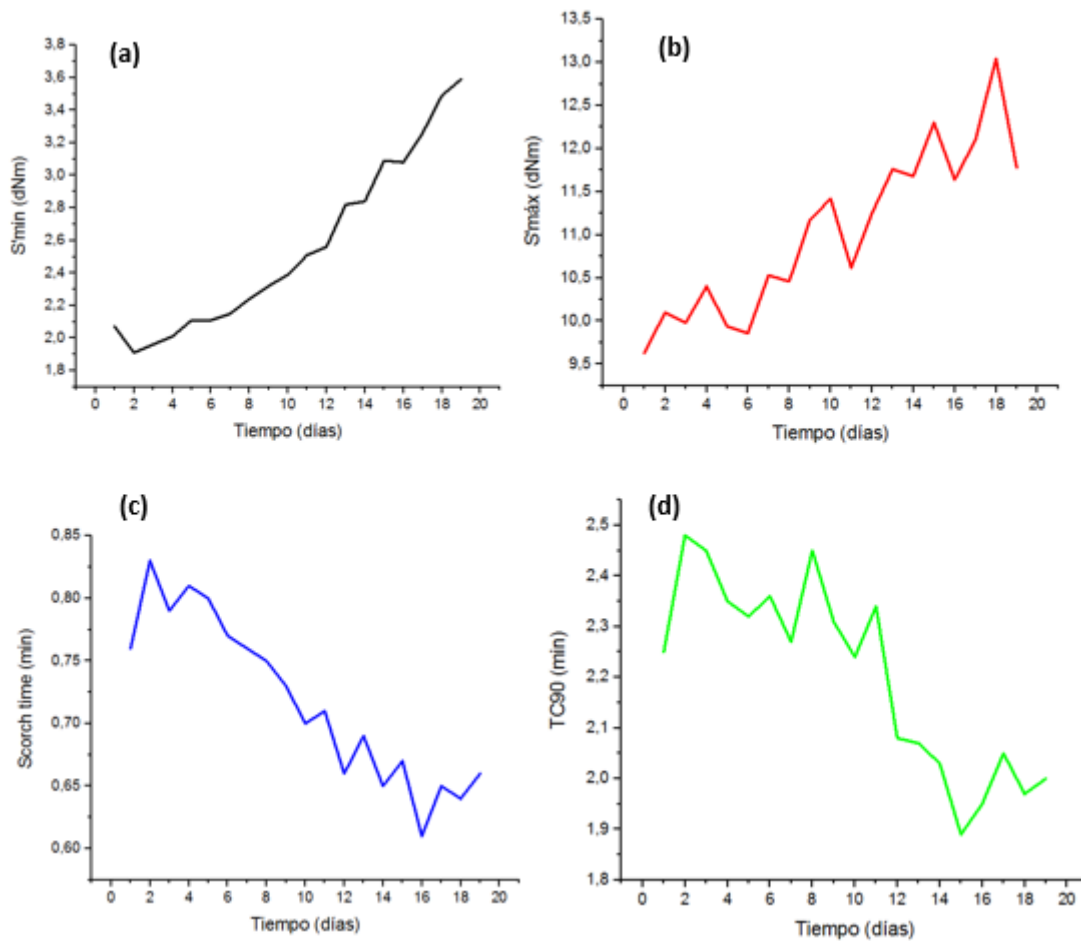


Figura 29. (a) S'_{min} , (b) $S'_{m\acute{a}x}$, (c) tiempo scorch y (d) TC90 vs tiempo de monitoreo de la fórmula E9.

- Fórmula E10

Las curvas reométricas de la fórmula E10 se muestran en la **Figura 30**. De las curvas, es evidente que el S'_{min} y $S'_{m\acute{a}x}$ presentaron incrementos considerables para el tiempo del monitoreo, lo anterior se corrobora al observar la **Figura 31a-b**. El S'_{min} alcanzó un valor crítico el día 2 del monitoreo (14 de junio), reportando un valor de 4.63 dNm, que está por fuera de los valores aceptados para este atributo, según la **TABLA XV**. Este atributo siguió en incremento hasta un valor de 9.51 dNm para el último día del monitoreo de esta fórmula. Según el área de producción se acepta, para este atributo, un valor de 8 dNm, ya que después de este valor, la fórmula presenta problemas por su alta viscosidad. La **Figura 32** muestra cómo queda la muestra después de un ensayo reométrico cuando el S'_{min} es muy alto, la muestra tiende a formar una estructura cóncava.

Por otro lado, el S' máx también tendía a incrementar hasta alcanzar un valor crítico de 18.62 dNm el día 4 del monitoreo (21 de junio) y un valor final de 24.96 dNm para el final del monitoreo. A pesar de que no mostraron una tendencia clara, los valores reportados para el tiempo scorch y el TC90 estaban siempre dentro de los límites aceptados para esta fórmula. Por tanto, con base en la evolución mostrada por el parámetro S' min, lo más apropiado para el aprovechamiento de la fórmula durante el proceso de producción sería no almacenarla más de un mes en la zona de respectiva.

Tabla XV. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA E10.

S' máx (dNm)	Tiempo scorch (min)	TC90 (min)
14.21-18.58	0.48-0.85	1.46-3.10

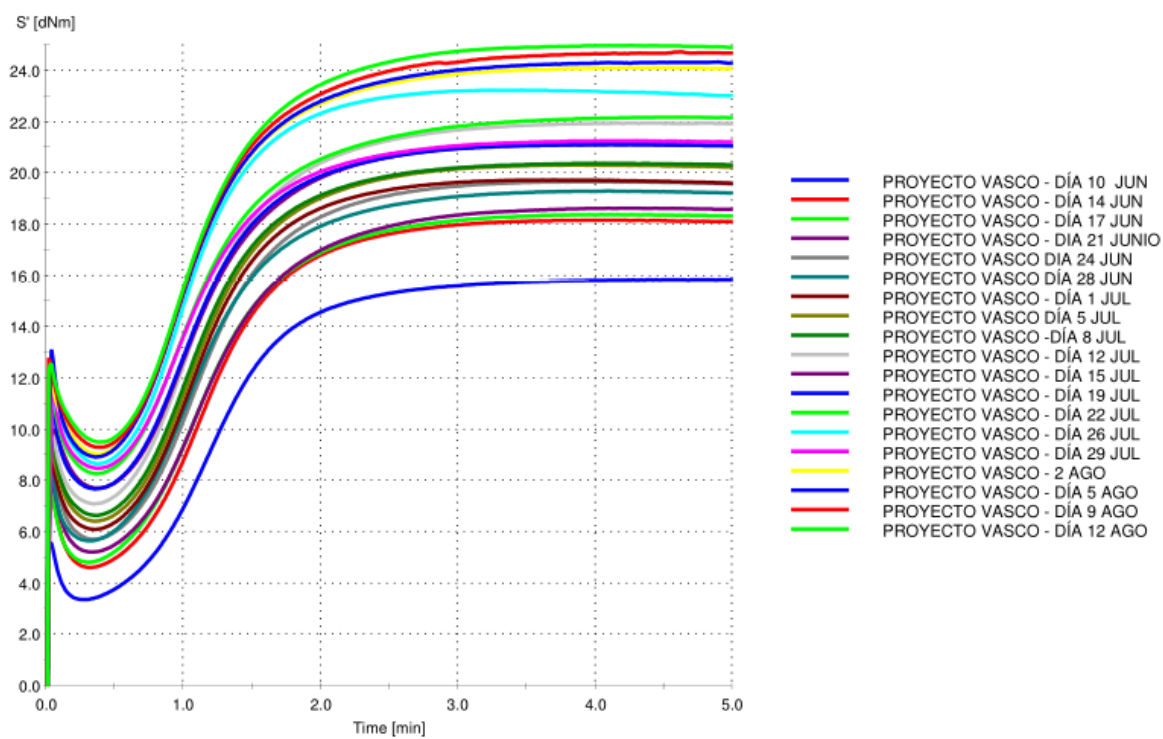


Figura 30. Curvas reométricas de la fórmula E10.

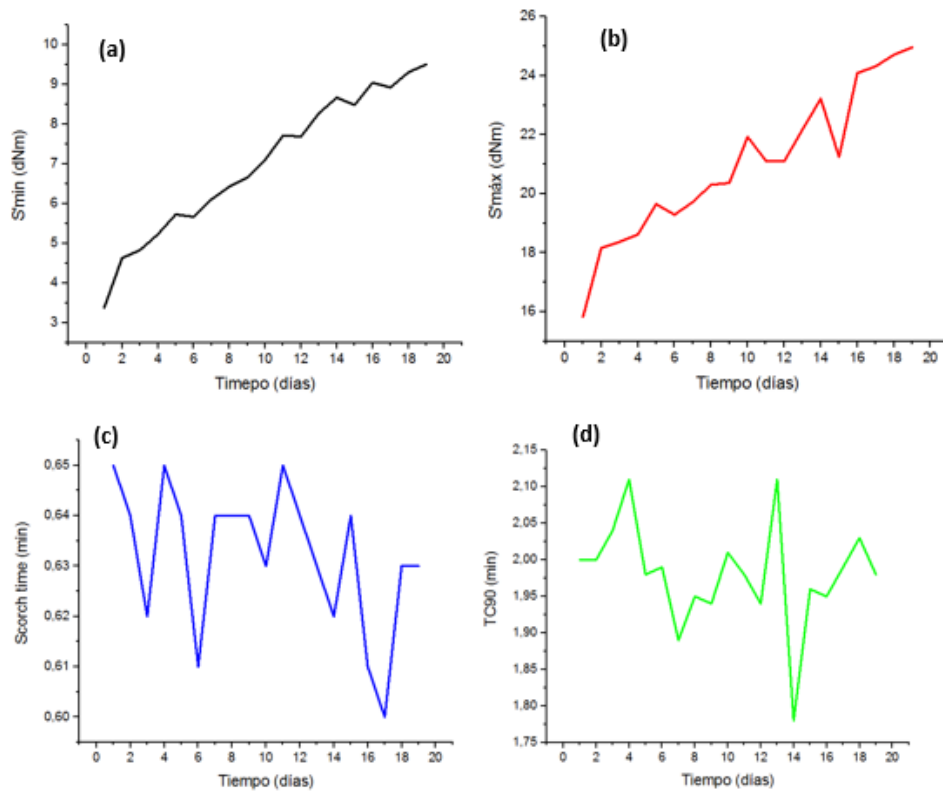


Figura 31. (a) S'_{min} , (b) $S'_{máx}$, (c) tiempo scorch y (d) TC90 vs tiempo de monitoreo de la fórmula E10.



Figura 32. Muestra después de ensayo reométrico.

- Fórmula E11

La **Figura 33** muestra las curvas reométricas de la fórmula E11 para el tiempo definido de monitoreo, que fue 1 mes. A pesar de ser el tiempo de monitoreo más corto, las curvas de esta fórmula presentaron una dispersión importante con respecto al día 1. El atributo que más se vio afectado en ese periodo de tiempo fue el S' min, que tendía a incrementar (**Figura 34a**) y que alcanzó un valor crítico de 1.25 dN.m el día 3 del monitoreo (18 de julio), que estaba por fuera del límite establecido según la **TABLA XVI** hasta llegar a reportar un valor de 2.31 dN.m para el final del monitoreo. S' máx y TC90 no mostraron un tendencia clara, pero los valores reportados se encontraban dentro de los límites aceptados para el proceso.

Tabla XVI. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA E11.

S' máx (dN.m)	Tiempo scorch (min)	TC90 (min)
9.28-13.47	0.83-1.08	2.83-4.14

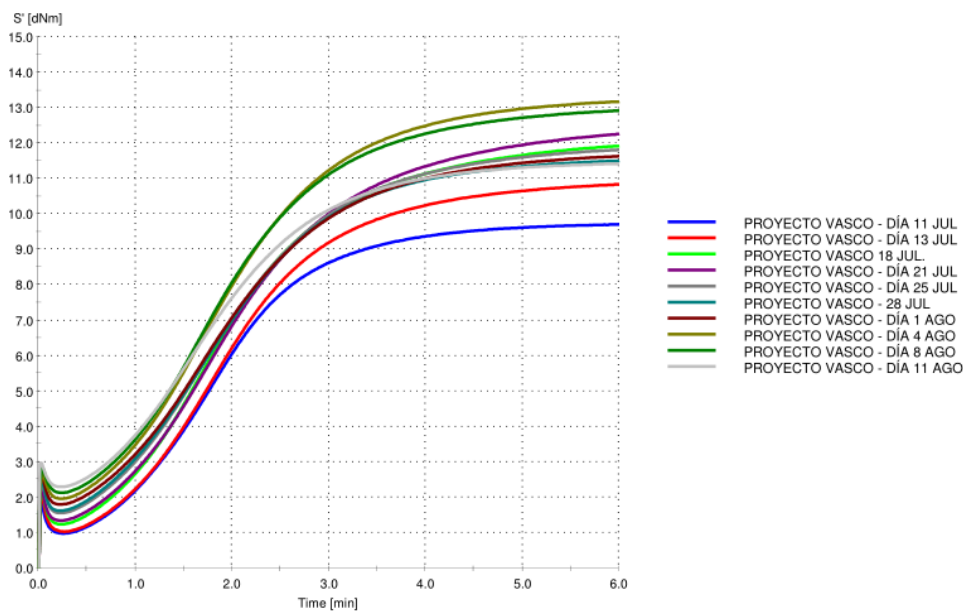


Figura 33. Curvas reométricas de la fórmula E11.

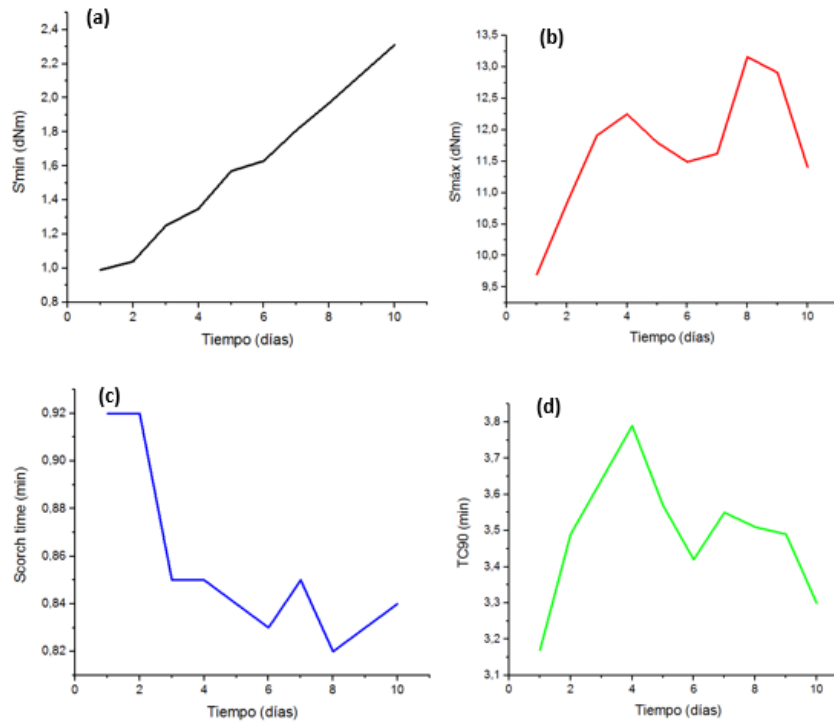


Figura 34. (a) S'min, (b) S'max, (c) tiempo scorch y (d) TC90 vs tiempo de monitoreo para la fórmula E11.

- Fórmula E12

La **Figura 35** muestra las curvas reométricas de la fórmula E12. El atributo que más se vio afectado en esta fórmula durante el tiempo de monitoreo fue el S'min, el cual presentó una tendencia al incremento, como se puede observar en el **Figura 36a**. Este alcanzó un valor crítico de 3.00 dN.m el día 4 del monitoreo (21 de julio), según la **TABLA XVII**. Este incremento se dio hasta alcanzar un valor de 5.51 dN.m el último día del monitoreo, que es tolerable para el proceso de extrusión de esta fórmula según el área de producción. Los demás parámetros, a pesar de su comportamiento (**Figura 36b-d**), se mantuvieron dentro de los límites. Por tanto, para la fórmula E12 no es necesario tener consideraciones especiales respecto al proceso de extrusión y de vulcanización.

Tabla XVII. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA E12.

S'max (d.Nm)	Tiempo scorch (min)	TC90 (min)
13.01-19.15	0.57-0.81	2.57-3.51

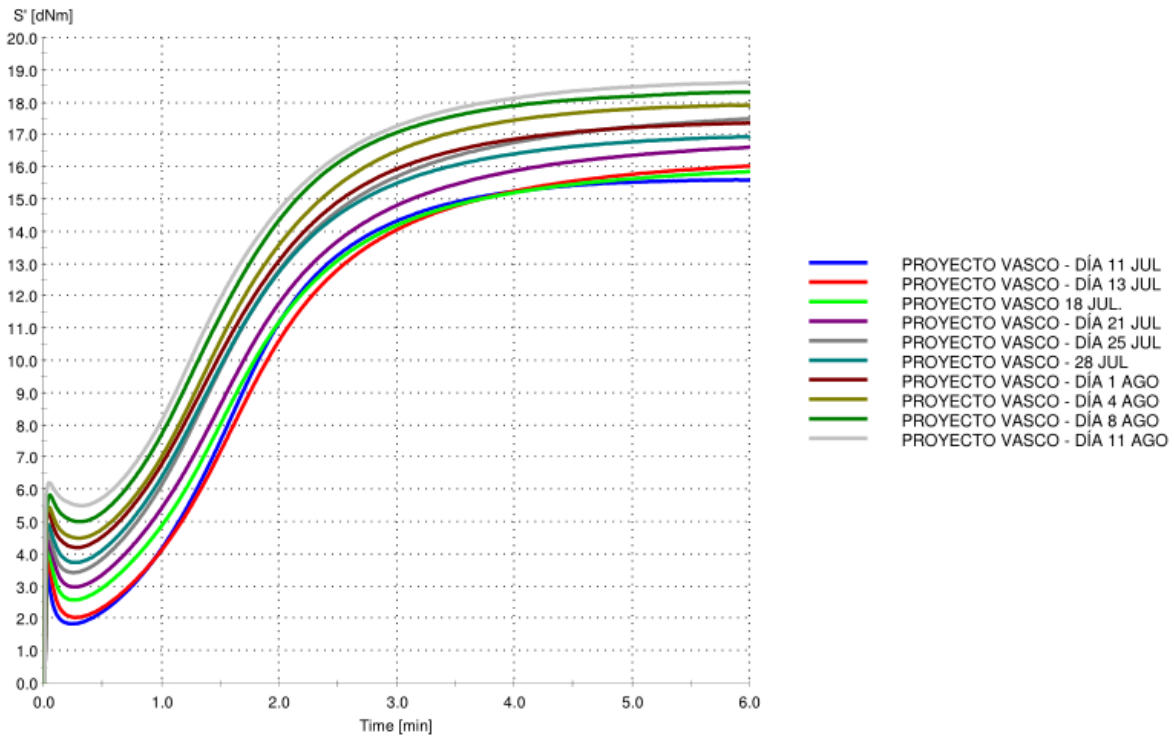


Figura 35. Curvas reométricas de la fórmula E12.

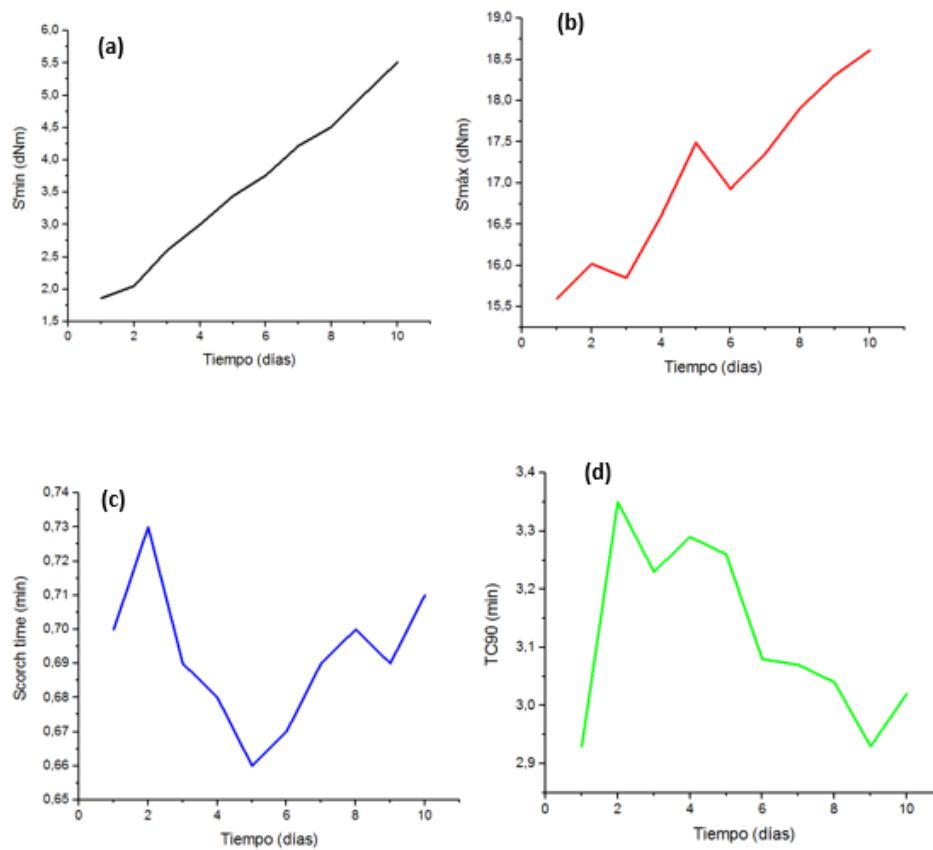


Figura 36. (a) S' min, (b) S' máx, (c) tiempo scorch y (d) TC90 vs tiempo de monitoreo de la fórmula E12.

- Fórmula E13

La **Figura 37** muestra las curvas reométricas de la fórmula E13, evidenciando que el atributo que más dispersión tuvo en el tiempo para esta fórmula fue el S' máx. Lo anterior se puede corroborar al observar la **Figura 38a**, donde no hay una tendencia definida. Caso contrario se observa con los demás atributos, donde el S' min tendía a aumentar, mientras que el tiempo scorch y el TC90 tendían a disminuir como se observa en la **Figura 38b.d**. Sin embargo, a pesar de las variaciones que se observaron, todos los valores estaban dentro de los límites establecidos según la **TABLA XVIII**. Con base en lo anterior, la fórmula E13 para un tiempo de almacenamiento de 1 mes no requiere consideración especial en su procesamiento.

Tabla XVIII. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA E13.

S'máx (dN.m)	Tiempo scorch (min)	TC90 (min)
13.39-17.91	0.42-0.57	1.66-2.60

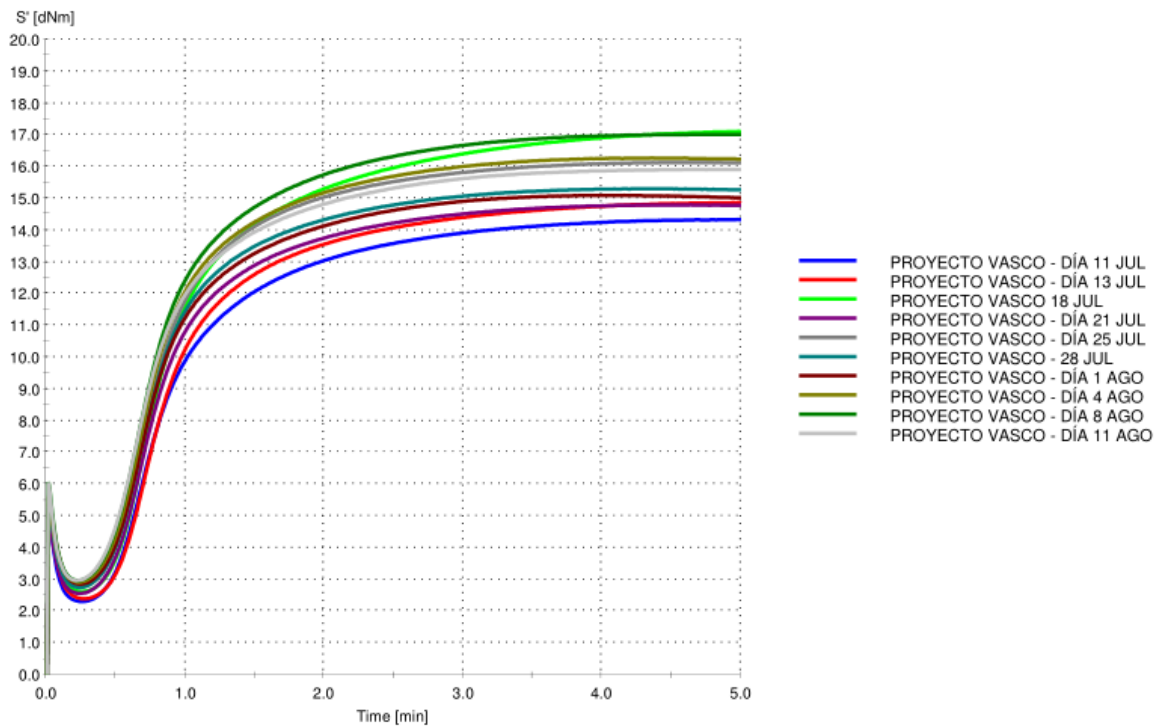


Figura 37. Curvas reométricas de la fórmula E13.

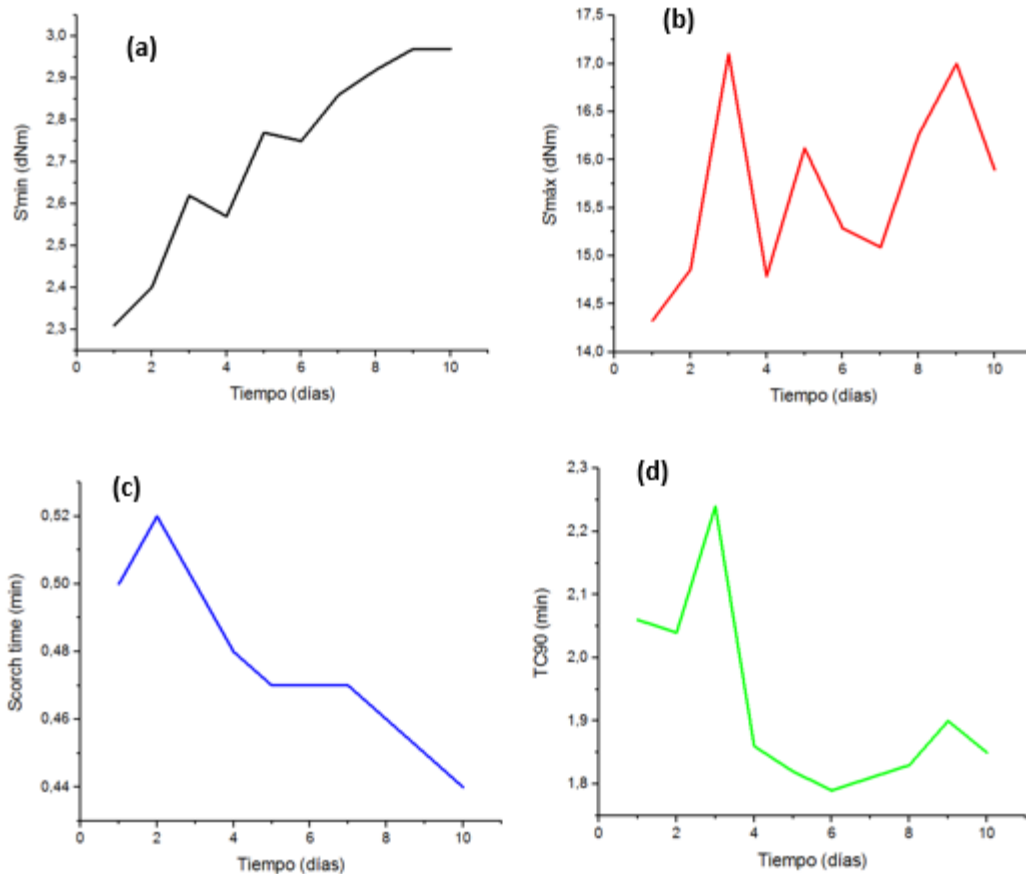


Figura 38. (a) S'_{min} , (b) $S'_{m\acute{a}x}$, (c) tiempo scorch y (d) TC90 vs tiempo de monitoreo para la fórmula E13.

- Fórmula S1

La **Figura 39** muestra las curvas reométricas de la fórmula S1 (silicona). De las curvas se observan los valores elevados que se reportaron para el parámetro S'_{min} , lo cual se puede confrontar con la **Figura 40a**. Esto es debido a la temperatura a la cual se hace el ensayo reométrico y al tipo de peróxido que se utiliza en el proceso de vulcanización, ya que el peróxido utilizado en esta fórmula reacciona a partir de 130 °C, por tanto, al superar esta temperatura el inicio de la vulcanización se ve acelerado. En consecuencia, atributos tales como tiempo scorch y TC90 presentan menores valores, como se muestra en la **TABLA XIX**. Adicionalmente, estos atributos conservan los valores reportados para el día 1 hasta el final del monitoreo, mostrando esto un efecto retardante del peróxido [36], como se muestra en la **Figura 40c-d**. No se observa una tendencia clara del parámetro $S'_{m\acute{a}x}$, pero se conserva dentro de los valores aceptados. Por tanto, no se deben tener

consideraciones especiales para la fórmula S1 durante su procesamiento para un tiempo de almacenamiento de 1 mes.

Tabla XIX. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA S1.

S'máx (dN.m)	Tiempo scorch (min)	TC90 (min)
20.28-28.56	0.08-0.12	0.17-0.22

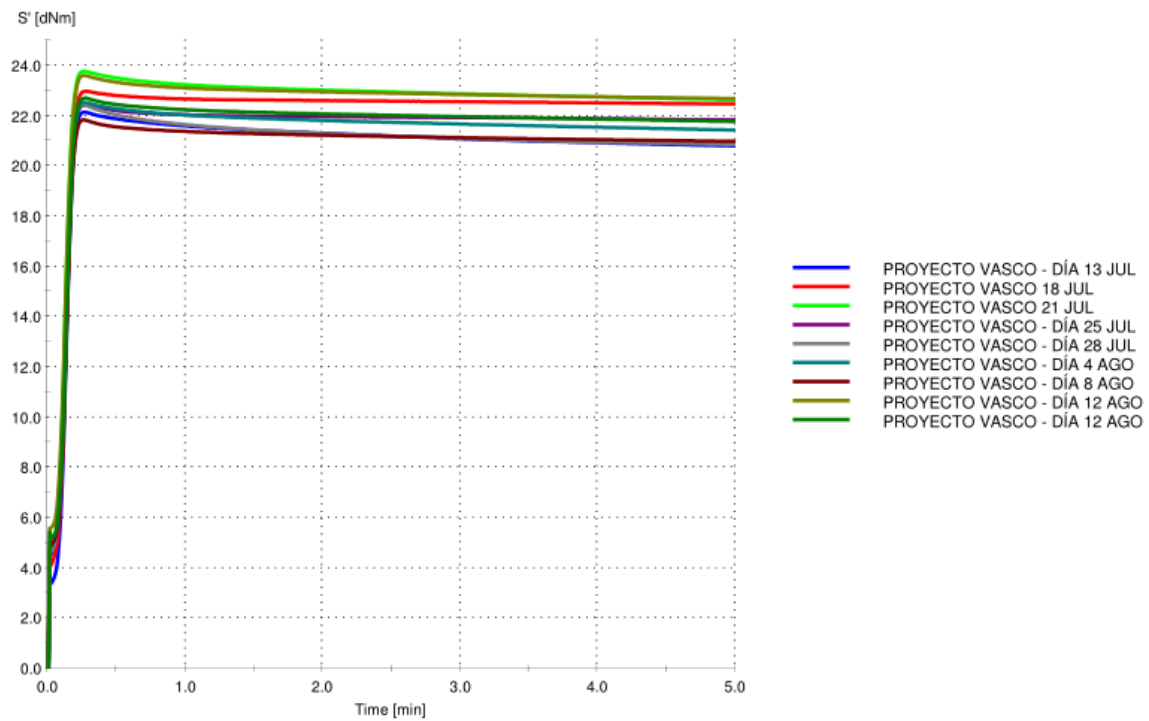


Figura 39. Curvas reométricas de la fórmula S1.

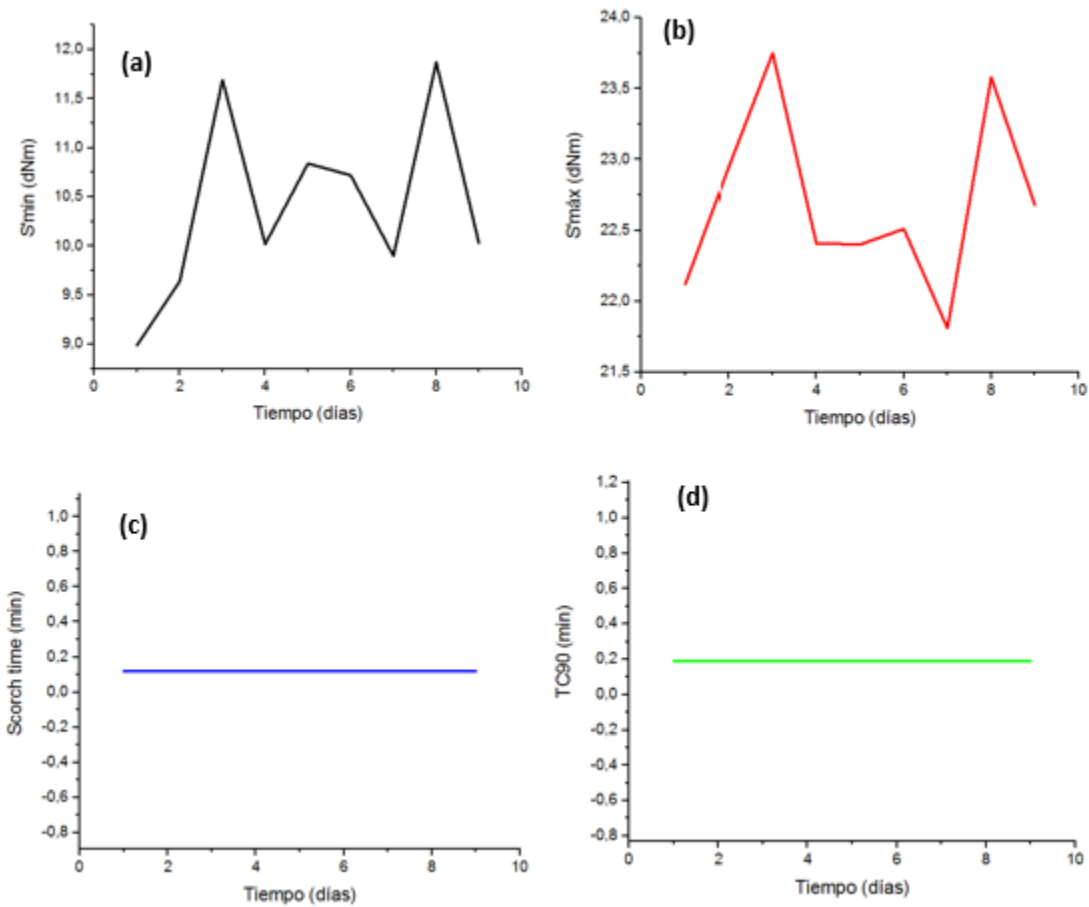


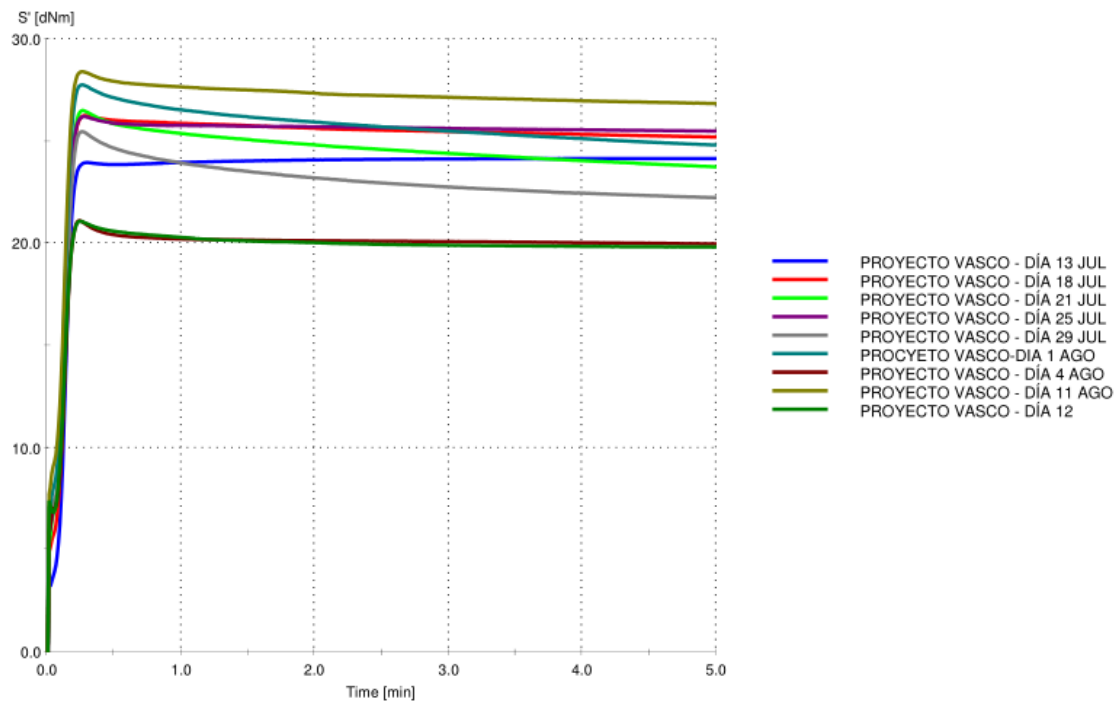
Figura 40. (a) S'_{\min} , (b) S'_{\max} , (c) tiempo scorch y (d) TC90 vs tiempo de monitoreo para la fórmula S1.

- **Fórmula S2**

Las curvas asociadas a la fórmula S2 se muestran en la **Figura 41**. Al igual que con la fórmula S1, el atributo S'_{\min} tuvo valores muy elevados (**Figura 42a**), además de conservar el tiempo scorch mostrado el día 1 (**Figura 42c**), lo cual se atribuye a la misma causa descrita para la Fórmula S1. De la misma manera, el TC90, aunque no se conservó, presentó valores muy cercanos al obtenido para el día 1 durante todo el ciclo del monitoreo como se observa en la **Figura 42d**. Por otro lado, el parámetro S'_{\max} no tuvo una tendencia definida, pero se mantuvo dentro de los valores de aceptación para el proceso, **Figura 42d** y **TABLA XX**. Con base en lo anterior, la fórmula S2 no requiere consideraciones especiales respecto a su procesamiento para un almacenamiento de 1 mes.

Tabla XX. LÍMITES DEFINIDOS PARA LA FÓRMULA S2.

S'máx (dN.m)	Tiempo scorch (min)	TC90 (min)
20.01-35.10	0.08-0.12	0.16-0.21

**Figura 41.** Curvas reométricas de la fórmula S2.

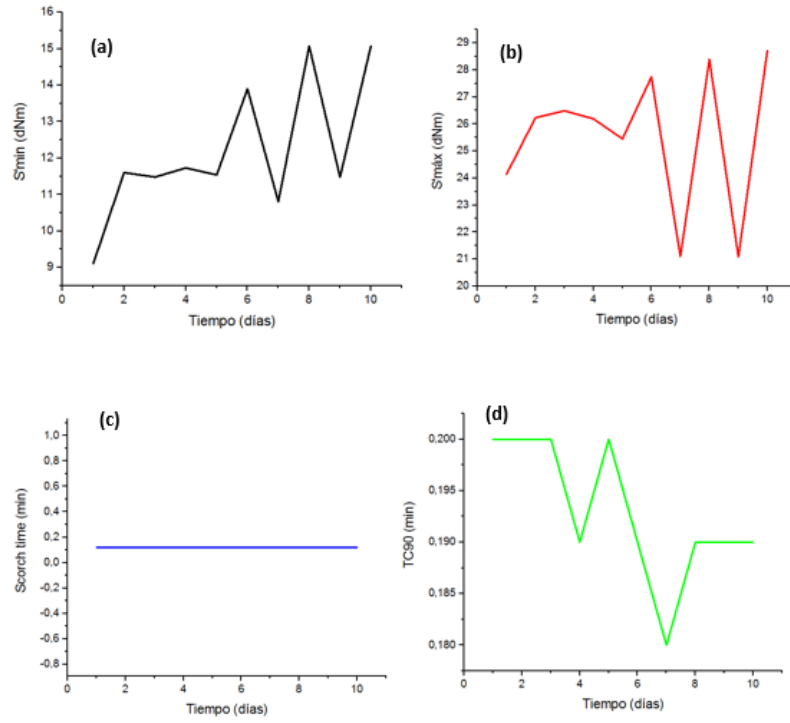


Figura 42. (a) S'_{min} , (b) S'_{max} , (c) tiempo scorch y (d) TC90 vs tiempo de monitoreo de la fórmula S2.

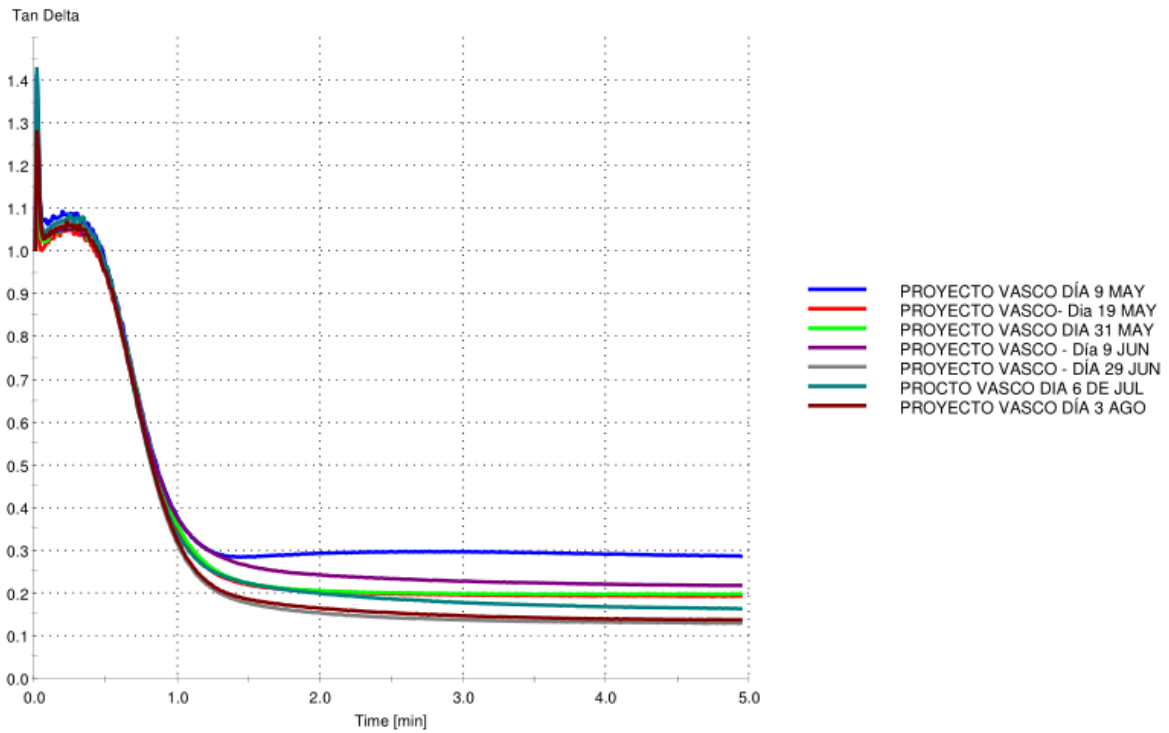


Figura 43. Curva $\tan \delta$ vs tiempo para la fórmula E2.

Tangente delta ($\tan \delta$) en TC90

La **Figura 43** muestra la curva de la $\tan \delta$ vs tiempo de ensayo para la fórmula E2, para el tiempo TC90. De la totalidad de las curvas obtenidas para este atributo se presentan solo algunas relevantes con el objetivo de no saturar el gráfico. Se evidencia en la figura que a mayor tiempo de almacenamiento menor valor de $\tan \delta$, lo que está relacionado con el incremento en la componente elástica del compuesto, ya que, como se muestra en la **Ecuación 1**, a medida que esta componente elástica presenta algún incremento, la $\tan \delta$ delta tiende a disminuir [37]. Es de interés en el proceso de extrusión tener un valor de $\tan \delta$ bajo, ya que con esto se logra contrarrestar el hinchamiento o incremento en dimensiones que presenta el caucho en verde al salir por la boquilla de la extrusora [38], de tal manera que durante el proceso de vulcanización y posterior etapa de enfriamiento este recupera las dimensiones que se espera cumpla para desarrollar su función. Sin embargo, no se tiene un control directo de este parámetro ya que el foco de atención va dirigido hacia los valores S'_{\min} y S'_{\max} los cuales, como se mencionó anteriormente, tienden a aumentar y, en caso de llegar a valores críticos, podría perjudicar el proceso de extrusión de la fórmula o sus propiedades mecánicas. En el **ANEXO 1** se encuentran las demás curvas referentes a la $\tan \delta$ para las demás fórmulas.

Propiedades mecánicas

La **TABLA XXI** muestra los resultados de dureza obtenidos para las fórmulas que mostraron un incremento en el S'_{\max} , pero que además son fórmulas de exportación. En la tabla se establece un comparativo entre las propiedades del día 1 del monitoreo con respecto al día final del monitoreo (1 mes, 2 meses o 3 meses, según sea el caso). Según los resultados, las fórmulas E2 y E6 se mantuvieron muy estables en cuanto a la respuesta en dureza mostrada el último día con respecto al día 1. Por otro lado, las fórmulas E10 y E12 presentaron una disminución en esta propiedad, lo cual puede estar relacionado según por Barrie [39] con una inadecuada dispersión de la carga reforzante (negro de humo) que afecta el proceso de relajación de cadenas durante el almacenamiento, ya que la dureza está relacionada en gran medida con el grado de dispersión de la carga. Coran et al [40] también muestran cómo la calidad en la dispersión del negro de humo está relacionada con una mejor respuesta mecánica.

Tabla XXI. DUREZAS DE LAS FÓRMULAS.

Fórmula	Dureza (Shore A)			Aumento (%)
	Inicial	Final	Nominal	
E2	53	53	55 ± 5	0,00%
E6	57	56	57 ± 5	1,75%
E10	81	76	80 ± 5	6,17%
E12	72	68	70 ± 5	5,56%

En la **TABLA XXII** se pueden observar los resultados obtenidos para los ensayos de tensión. Con base en los valores finales obtenidos para todas las fórmulas, y teniendo en cuenta el valor mínimo aceptado para cada una de ellas, es claro que la resistencia a la tracción mejoró en todas las fórmulas. Este fenómeno, como se mencionó anteriormente, puede estar asociado a la rigidización de la red como producto de la prevulcanización que se está presentando o como resultado de una cristalización relacionada con la fracción de etileno que contenga el EPDM, lo cual no fue verificado en este semestre de estudio pues no hacía parte del alcance del estudio planteado a la empresa, pero se recomienda que la empresa a futuro verifique cuál es el fenómeno que causa la rigidización. Caso contrario se observó con el porcentaje de elongación en la rotura, pues la deformación que presentaron las fórmulas en el último día de reposo fue menor a la deformación a la rotura mostrada el día 1, como se muestra en la **TABLA XXIII**. Por otro lado, los valores resultantes para compression set respecto al día 1 se incrementaron considerablemente, como se presenta en la **TABLA XXIV**. Al observar la columna referente al valor máximo aceptado para esta propiedad, es claro que ninguna de las fórmulas cumple con el requerimiento. Lo anterior no es un detalle menor si se tiene en cuenta que fórmulas como E2 y E6 son orientadas a la fabricación de empaques para tuberías de alcantarillado. Este fenómeno puede estar relacionado con la degradación del agente activador, como lo determinaron Habeeb S. A. et al [41] en su trabajo sobre el efecto del óxido de zinc (ZnO) sobre las propiedades del EPDM. Ellos demostraron que el envejecimiento del EPDM estaba acompañado con una degradación del ZnO, que tiene como resultado un entrecruzamiento insuficiente y, por tanto, una reducción en la capacidad de recuperación del caucho frente a una deformación aplicada.

Tabla XXII. RESISTENCIA A LA TENSIÓN DE LAS FÓRMULAS

Fórmula	Resistencia a la tensión (MPa)			Aumento (%)
	Inicial	Final	Mínima aceptada	
E2	9,95	12,51	9.00	25,73%
E6	10,45	11,15	10.30	6,70%
E10	13,01	14,67	12.4	12,76%
E12	12,68	17,21	12.4	35,73%

Tabla XXIII. ELONGACIÓN A LA ROTURA DE LAS FÓRMULAS.

Fórmula	Elongación en la rotura (%)			Disminución (%)
	Inicial	Final	Mínima aceptada	
E2	865	741	375	14,34%
E6	744	666	400	10,48%
E10	409	405	175	0,98%
E12	458	442	200	3,49%

Tabla XXIV. COMPRESIÓN SET DE LAS FÓRMULAS.

Fórmula	Compression set (%)			Aumento (%)
	Inicial	Final	Máxima aceptada	
E2	14,25	21,91	20	53,75%
E6	12,06	11,12	20	7,79%
E10	29,08	43,22	35	48,62%
E12	27,1	34,56	30	27,53%

VII. CONCLUSIONES

- En este trabajo se llevó a cabo un monitoreo del comportamiento reológico en el tiempo de 15 fórmulas elastoméricas, entre las cuales se tenían 13 fórmulas basadas en EPDM y 2 fórmulas basadas en silicona. Con esto se logró un acercamiento en la identificación de los tiempos apropiados para el almacenamiento de una fórmula antes de su aprovechamiento en el proceso productivo.
- De acuerdo con las curvas reométricas, todas las fórmulas se vieron afectadas por el reposo prolongado. En términos generales, parámetros relevantes de la curva reométrica como el S'_{min} , $S'_{máx}$, tiempo scorch y TC90 presentaron variaciones, donde los dos primeros mostraron una tendencia a aumentar en el tiempo, mientras que los dos últimos tendían a disminuir. Las variaciones en cuanto a los parámetros asociados a las curvas reométricas de las diferentes fórmulas en el tiempo están asociadas a factores que involucran la composición (como el tipo de caucho, de acelerante o de activador que se use), la cantidad de uno o varios ingredientes (una alta o baja cantidad de aceite, de negro de humo y/o activador) y el comportamiento a nivel interno que presente el cacho base (procesos de relajación, cristalización y/o prevulcanización).
- Para las fórmulas E1 y E10 se lograron identificar tiempos apropiados para el consumo de máximo 6 días y 1 mes, respectivamente. Particularmente, para la fórmula E1 se requiere la variación de parámetros tales como velocidad y temperatura del túnel de vulcanización, de tal manera que el esponjante presente en la composición pueda reaccionar y formar la estructura porosa interna, mientras que la vulcanización de la matriz no se dé tan rápidamente e impida el crecimiento de las celdas. Para el resto de las fórmulas monitoreadas no se encontraron novedades importantes en su comportamiento reológico que demanden modificaciones durante el proceso de vulcanización.

-
- Los comportamientos reológicos observados para las diferentes fórmulas de EPDM están, posiblemente, asociados a su composición. De manera particular, las fórmulas E2, E3 y E6 fueron las que presentaron menor incremento en el valor de $S'_{\text{máx}}$, lo cual posiblemente está relacionado con su bajo contenido de cargas y su alto contenido de aceite. Por otro lado, fórmulas como la E7, E10 y E12, que presentaron los valores más altos de $S'_{\text{máx}}$, tienen en común que en su composición la proporción más importante es carga reforzante (negro de humo). De manera general, el incremento en el parámetro S'_{min} , observado en la mayoría de las fórmulas está asociado a un proceso de relajación de cadenas como producto del reposo y la eventual pérdida en la calidad de la dispersión de las cargas. Por otro lado, la estabilidad de este parámetro, como se observó en las fórmulas E2, E6, E8 y E13, está posiblemente relacionada con la calidad del caucho base, la cantidad de aceite involucrado, que es mucho mayor que en las demás fórmulas, y la menor cantidad de cargas que se tiene, lo que las hace menos propensas a fenómenos de aglomeración durante la relajación.
 - El tipo de sistema de vulcanización utilizado, así como al temperatura definida tienen gran efecto en la forma de la curva reométrica obtenida, como se observó con las fórmulas S1 y S2, donde una temperatura superior a la definida para el proceso de vulcanización tiene como resultado que la curva reométrica se desplace considerablemente hacia la izquierda o que el tiempo scorch sea mucho menor.
 - El reposo prolongado tuvo un efecto importante sobre propiedades mecánicas de fórmulas tipo exportación, que deben atender condiciones críticas de servicio. Dicho reposo tuvo como resultado un incremento en los valores de $S'_{\text{máx}}$ en el tiempo, lo cual estuvo relacionado con un aumento de entre 6.70 % hasta 35.73% en la resistencia a la tensión y una disminución en la elongación en la rotura entre 0.98 % y 14.34%. Lo anterior puede deberse a la prevulcanización o un proceso de cristalización. La dureza se mantuvo estable en algunas fórmulas y en otras presentó una disminución en esta propiedad como efecto de la cantidad y la calidad en la dispersión de la carga. Por otro lado, la propiedad que se vio más afectada por el reposo fue la compression set, donde la recuperación observada fue mucho más baja de la que por normativa se exige,

presentado incrementos, con respecto al día 1, de entre 7.79 % a 53.75%, asociado esto a una posible degradación del agente activador. En tal caso, lo más conveniente con el objetivo de no desperdiciar materia prima es aceptar estas fórmulas para fabricación de piezas donde se cumpla una función estructural y no sea un requisito una buena compression set. Adicionalmente, para estas fórmulas, evitar tiempos de almacenamiento iguales o superiores a los considerados en este proyecto se vuelve un aspecto de vital importancia.

VIII. RECOMENDACIONES

- Se recomienda, con el objetivo de darle un mayor peso al estudio del comportamiento reológico de las fórmulas producidas, acompañar los resultados obtenidos por medio de ensayos reométricos con ensayos en planta, donde se compruebe la validez de la información que se reporta en las curvas reométricas y de esta manera emitir un juicio sobre la pertinencia o no de los límites actuales establecidos por parte del laboratorio para los valores asociados al S'min, S'máx, tiempo scorch y TC90.
- Dada la tendencia observada del aumento del S'máx y su relación con las propiedades mecánicas, sería altamente recomendable para la empresa profundizar en torno al fenómeno responsable de dicho comportamiento, ya sea prevulcanización o cristalización. Para esto, se puede partir de un análisis de composición de los diferentes cauchos EPDM que se usan en las fórmulas, específicamente la fracción de etileno que poseen, y posteriormente, por medio de técnicas de caracterización que permitan vislumbrar el grado de organización o cristalinidad del caucho, como la difracción de rayos X, establecer alguna relación entre el aumento en S'máx, la fracción de etileno, grado de cristalinidad y las propiedades mecánicas (resistencia a la tensión y la elongación en la rotura).

REFERENCIAS

-
- [1] Zhang, B. L., Deng, W. Y., Lu, H. X., Chen, M., & Qian, H. L. (2006). Study on effective storage time of raw natural rubber. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(5), 4114–4119. <https://doi.org/10.1002/app.23336>
- [2] Zhang, B., Deng, W., Huang, H., Ding, L., Wang, Y., & Wang, P. Y. (2012). Study on effective storage time of constant viscosity natural rubber. *Advanced Materials Research*, 396–398, 1879–1884. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.396-398.1879>
- [3] Schroeder, C. H. (1952). Storage Stability of Unvulcanized Natural, Nitrile, and GR-S Rubber Compounds. In *Rubber Chemistry and Technology* (Vol. 25, Issue 3, pp. 651–655). <https://doi.org/10.5254/1.3543427>
- [4] Ignatyev, I. A., Thielemans, W., & Vander Beke, B. (2014). Recycling of polymers: A review. *ChemSusChem*, 7(6), 1579–1593. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300898>
- [5] Sen, D., Mohite, B., & Kayande, N. (2019). Review on Polymer. *Int. Journal of Pharmaceutical Sciences and Medicine (IJPSM)*, 4, 1–15. www.ijpsm.com
- [6] Oswald, A. T; Menges, G. (2012). *Material Science of Polymers for Engineers*. HANSER.
- [7] Chen, J., Garcia, E. S., & Zimmerman, S. C. (2020). Intramolecularly Cross-Linked Polymers: From Structure to Function with Applications as Artificial Antibodies and Artificial Enzymes. *Accounts of Chemical Research*, 53(6), 1244–1256. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00178>
- [8] Kim, D. Y., Park, J. W., Lee, D. Y., & Seo, K. H. (2020). Correlation between the crosslink characteristics and mechanical properties of natural rubber compound via accelerators and reinforcement. *Polymers*, 12(9), 1–14. <https://doi.org/10.3390/polym12092020>
- [9] Daniel J. P. Harrison, W. Ross Yates & Julian F. Johnson (1985) Techniques for the Analysis of Crosslinked Polymers, *Journal of Macromolecular Science, Part C*, 25:4, 481-549, DOI: 10.1080/07366578508081963.
- [10] Mark, J., Erman, B., & Eirich, F. (2005). *Science and Technology of RUBBER*, Third edition. California: ELSEVIER Academic Press.
- [11] Kohjiya, S., & Ikeda, Y. (2014). *Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Rubber*. Kidlington: ELSEVIER Academic Press.
- [12] Rodgers, B. (2016). *Rubber Compounding: Chemistry and Applications*. Florida: CRC Press.

- [13] Ciullo, P. E.; Hewitt, N. (1999). *The Rubber Formulary*. Plastic Design Library.
- [14] Sun, Z., Huang, Q., Wang, Y., Zhang, L., & Wu, Y. (2017). Structure and Properties of Silicone Rubber/Styrene-Butadiene Rubber Blends with in Situ Interface Coupling by Thiol-ene Click Reaction. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 56(6), 1471–1477. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04146>
- [15] Liu, Yihan & Costanzo, Samuel. (2016). Chapter 1 Basic Structure and Properties of Silicones. 10.1201/9781315371177-2.
- [16] Ciesielski, A. (1999). *An Introduction to Rubber Technology*. Shropshire: Rapra Technology Limited.
- [17] Bhowmick A. K.; Hall, M. M.; Benarey H. A. (1994). *Rubber Products Manufacturing Technology*. Marcel Dekker.
- [18] Jovanović, V., Samaržija-Jovanović, S., Budinski-Simendić, J., Marković, G., & Marinović-Cincović, M. (2013). Composites based on carbon black reinforced NBR/EPDM rubber blends. *Composites Part B: Engineering*, 45(1), 333–340. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.05.020>
- [19] Mayasari, H. E., & Yuniari, A. (2016). Effect of vulcanization system and carbon black on mechanical and swelling properties of EPDM blends. *Majalah Kulit, Karet, Dan Plastik*, 32(1), 59. <https://doi.org/10.20543/mkcp.v32i1.706>
- [20] Zhou, K. (2019). Study on Increasing Vulcanization Rate of Ethylene-propylene Rubber. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 585(1), 0–5. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/585/1/012045>
- [21] Restrepo-Zapata, N.C., Osswald, T.A. and Hernández-Ortiz, J.P. (2015), Vulcanization of EPDM rubber compounds with and without blowing agents: Identification of reaction events and TTT-diagram using DSC data. *Polym Eng Sci*, 55: 2073-2088. <https://doi.org/10.1002/pen.24049>.
- [22] Roland, C. M. (2011). Viscoelastic Behavior of Rubbery Materials. *Viscoelastic Behavior of Rubbery Materials*, 9780199571574, 1–344. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199571574.001.0001>
- [23] Merheb, B., Deymier, P. A., Jain, M., Alohyna-Lesuffleur, M., Mohanty, S., Berker, A., & Greger, R. W. (2008). Elastic and viscoelastic effects in rubber/air acoustic band gap structures: A

theoretical and experimental study. *Journal of Applied Physics*, 104(6).
<https://doi.org/10.1063/1.2980330>

[24] ASTM Standard D2240-15, 2021, "Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness," ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019, DOI: 10.1520/D2240-15R21, www.astm.org.

[25] ASTM Standard D412-16, 2021, "Standard Test Methods for Vulcanized Rubber and Thermoplastic Elastomers—Tension," ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019, DOI: 10.1520/D0412-16R21, www.astm.org.

[26] ASTM Standard D395-18, 2018, "Standard Test Methods for Rubber Property—Compression Set," ASTM International, West Conshohocken, PA, 2019, DOI: 10.1520/D0395-18, www.astm.org.

[27] 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.

[28] Ciullo, A. P., & Hewitt, N. (1999). *THE RUBBER FORMULARY*. New York: NOYES PUBLICATIONS.

[29] Zhao, J., G. Ghebremeskel, and J. Peasely. 2001. "Effects of Sulfur Accelerators on the Performance of EPDM / SBR Blends." *Elastomer and Plastics* 54(3):84–91.

[30] Indrajati, I. N., and I. R. Dewi. 2017. "Performance of Maleated Castor Oil Based Plasticizer on Rubber: Rheology and Curing Characteristic Studies." *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 223(1). doi: 10.1088/1757-899X/223/1/012001.

[31] Fathurrohman, Mohamad I., Dadi R. Maspanger, and S. Sutrisno. 2015. "Vulcanization Kinetics and Mechanical Properties of Ethylene Propylene Diene Monomer Thermal Insulation." *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis* 10(2):104–110. doi: 10.9767/bcrec.10.2.6682.104-110.

[32] Bartosik, Dominik, Bolesław Szadkowski, Małgorzata Kuśmierk, Przemysław Rybiński, Ulugbek Mirkhodzhaev, and Anna Marzec. 2022. "Advanced Ethylene-Propylene-Diene (EPDM) Rubber Composites Filled with Raw Silicon Carbide or Hybrid Systems with Different Conventional Fillers." *Polymers* 14(7):1383. doi: 10.3390/polym14071383.

- [33] Sasidharan, K. K., Palaty, S., Gopalakrishnan, K. S., George, K. E., & Joseph, R. (2004). Room temperature prevulcanization of natural rubber latex using xanthate. *Journal of Applied Polymer Science*, 94(3), 1164–1174. <https://doi.org/10.1002/app.21025>
- [34] Kong, D. C., Yang, M. H., Zhang, X. S., Du, Z. C., Fu, Q., Gao, X. Q., & Gong, J. W. (2021). Control of Polymer Properties by Entanglement: A Review. *Macromolecular Materials and Engineering*, 306(12), 1–20. <https://doi.org/10.1002/mame.202100536>
- [35] Bassi, I. W., Corradini, P., Fagherazzi, G., & Valvassori, A. (1970). Crystallization of high ethylene EPDM terpolymers in the stretched state. *European Polymer Journal*, 6(5), 709–718. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(70\)90020-0](https://doi.org/10.1016/0014-3057(70)90020-0)
- [36] Henning, S. K., & Costin, R. (2006). Fundamentals of curing elastomers with peroxides and coagents. *Rubber World*, 233(5), 28–35.
- [37] Khimi, S. R., & Pickering, K. L. (2014). A new method to predict optimum cure time of rubber compound using dynamic mechanical analysis. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(6), 1–17. <https://doi.org/10.1002/app.40008>
- [38] Beltrán, M., & Marcilla, A. (2011). Capítulo 4.- Extrusión. *Tecnología de Polímeros.*, 1–48.
- [39] L. Berrie, C. (2004). The Rheology of Black Carbon Dispersions (Doctor of Philosophy). Cardiff University.
- [40] Coran, A. Y., & Donnet, J.-B. (1992). The Dispersion of Carbon Black in Rubber Part I. Rapid Method for Assessing Quality of Dispersion. In *Rubber Chemistry and Technology* (Vol. 65, Issue 5, pp. 973–997). <https://doi.org/10.5254/1.3538655>
- [41] Habeeb, S. A., Alobad, Z. K., & Albozahid, M. A. (2019). Effect of zinc oxide loading levels on the cure characteristics, mechanical and aging properties of the EPDM rubber. *International Journal of Mechanical Engineering and Technology*, 1, 133–141.
- [42] Young J. R. & Lovell, P. A. (2011). *Introduction to Polymers*. CRC Press.
- [43] Bueche, F. (1968). Viscosity of entangled polymers; Theory of variation with shear rate. *The Journal of Chemical Physics*, 48(10), 4781–4784. <https://doi.org/10.1063/1.1668062>
- [44] Gedde, U.W. (1999). Chain Orientation. In: *Polymer Physics*. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-011-0543-9_9

ANEXOS

ANEXO 1: CURVAS DE $TAN \delta$ PARA LAS FÓRMULAS (a) E1, (b) E3, (c) E4, (d) E5, (e) E6, (f) E7, (g) E8, (h) E9, (i) E10, (j) E11, (k) E12, (l) E13, (m) S1 y (n) S2.

