

EVALUACIÓN DE UNA FORMULACIÓN DE SUELA EN CAUCHO DE ACUERDO
A LA NORMA NTMD-0099-A5 PARA CROYDON COLOMBIA S.A.

SERGIO NICOLÁS ORTEGATE LEÓN
JENNY CAROLINA PÉREZ GARCÍA

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.
2020

EVALUACIÓN DE UNA FORMULACIÓN DE SUELA EN CAUCHO DE ACUERDO
A LA NORMA NTMD-0099-A5 PARA CROYDON COLOMBIA S.A.

SERGIO NICOLÁS ORTEGATE LEÓN
JENNY CAROLINA PÉREZ GARCÍA

Proyecto integral de grado para optar por el título de
INGENIERO QUÍMICO

Director
CAMILO ANDRÉS PARRA NAVARRETE
Ingeniero Químico.

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.
2020

Nota De Aceptación

Ingeniero Felipe Correa Mahecha

Ingeniero Orlando Castiblanco

Bogotá D.C, febrero de 2020

DIRECTIVOS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. MARIO POSADA GARCÍA PEÑA

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA – PEÑA

Vicerrectora Académica y de Posgrados (E)

Dra. ALEXANDRA MEJIA GUZMAN

Secretaria General

Dra. ALEXANDRA MEJIA GUZMAN

Decano Facultad de Ingeniería

Dr. JULIO CESAR FUENTES ARISMENDI

Director Programa Ingeniería Química

Ing. LEONARDO DE JESÚS HERRERA GUTIÉRREZ

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente a los autores.

Principalmente a Dios y la Virgen por ser la luz que guio mi camino ayudándome a culminar una etapa tan importante en mi vida, dándome la fortaleza siempre que pensé que no lo lograría, y llenándome de sabiduría para lograr solucionar todos los problemas que se me presentaron, y especialmente por llenarme de bendiciones y salud.

A mis padres que han sido mi motor, y mi gran ejemplo, mi madre Lina por ser una guerrera y sacarme adelante, por enseñarme que a pesar que la vida no es fácil, todo tiene una solución, y por siempre ser una madre amorosa, comprensiva e inigualable que me apoyo y me ayudo en cada momento que lo necesite; y a mi padre Henry, por siempre sacarme una sonrisa y confiar en que podría superarme y ser la mejor en cualquier cosa que hiciera.

A mi compañero de trabajo de grado Sergio por estar durante toda la carrera a mi lado, por ser mi mejor amigo, por escucharme, aconsejarme y ayudarme siempre que lo necesite, por estar para mí a pesar de las peleas o problemas que se nos presentaran, por ser una persona tan especial que me enseñó muchas cosas de la vida y por poder lograr sacar adelante este trabajo de la mejor forma.

A mi novio Julián Beltrán que ha sido mi más grande apoyo en los últimos años de carrera, que me soporto cuando estaba mal y siempre estuvo ahí para darme un abrazo y ayudarme a solucionar mis problemas de la forma más amorosa, por sacarme tantas sonrisas y ser una persona tan especial y única, por sacar lo mejor de mí y volverme una mejor persona, y por estar a mi lado en esta etapa que culmino y en todos los momentos increíbles e inigualables que hemos vivido.

A mi familia que desde lejos o cerca siempre han sido un gran apoyo, que están pendientes de mí, mandándome bendiciones y los mejores éxitos para mi carrera y mi vida, por ser tan especiales y siempre poder contar con ustedes, especialmente mi tía-madrina Vicky y mi primo Joseph.

Y finalmente a mis amigos que son como mi familia, con los que he compartido los mejores momentos y me han sacado infinitas risas, que me han apoyado en los buenos y malos momentos, cada uno sabe que ocupa una parte en mi vida y mi corazón.

Carolina Pérez García

Dedico este proyecto de grado en primera instancia a Dios, por haberme regalado la vida y la sabiduría suficiente para lograr culminar con esta etapa de mi vida y permitirme lograr este sueño de ser ingeniero químico.

A mi madre, por haber estado presente en cada etapa de mi vida y con su amor y cariño haberme llenado de fuerzas y aliento en todo momento, por la confianza depositada en mí y siempre haber estado dispuesta a brindarme su apoyo en todo momento.

A mí padre, por el carácter que me ayudó a forjar a lo largo de mi vida, por los valores y capacidades inculcadas, aunque haya distancia física, sé que está ahí para mí en el momento en que lo necesite, por los consejos y regaños brindados, gracias.

A mi hermana, por el apoyo y cariño que me tiene, quiero que esto sea una motivación para que ella cumpla sus sueños y metas. Eres la persona más inteligente y capaz que conozco, estoy muy orgulloso de ti.

A mí compañera, Carolina, por el excelente equipo que formamos a lo largo de este proyecto, por su comprensión, paciencia y dedicación, por ser un apoyo y la mejor amiga que pude tener, eres una excelente persona y sé que te irá excelente en la vida, te lo mereces.

A Niccole Aguirre, mi chica. Por haberse cruzado en mi camino en el momento preciso, por su amor y apoyo incondicional, por ser esa persona especial que solo aparece una vez en la vida. Soy muy afortunado de caminar de tu mano.

A mis amigos, por siempre haber estado para brindar apoyo, una palabra de aliento o un mal chiste, por enseñarme valores como la sencillez y la humildad, por haberme ayudado a crecer como persona en todo momento, por compartir tanto los días buenos como los malos, ustedes saben bien quiénes son.

Sergio Nicolás Ortegata León

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar queremos agradecer a Dios por darnos la sabiduría y fortaleza necesaria para poder culminar este trabajo de grado, y terminar satisfactoriamente nuestra carrera, finalizando otra etapa de la vida.

A nuestros padres que fueron nuestro mayor apoyo, quienes nos ayudaron a poder sacar adelante nuestra carrera, que nos brindaron los mejores valores para ser las personas que somos hoy en día y quienes han estado para nosotros en cada logro y dificultad que se nos presenta, sin su amor y ayuda no habríamos podido.

A nuestro director de trabajo de grado el Ingeniero Camilo Parra, por brindarnos su conocimiento y sus consejos, por tenernos paciencia y ayudarnos con su orientación para lograr favorablemente este trabajo.

Al Ingeniero Carlos Quintero, la empresa Croydon Colombia S.A y a todos sus trabajadores (en especial al área de laboratorio) por darnos la oportunidad de poder realizar nuestro trabajo de grado en sus instalaciones, y brindarnos de forma incondicional lo necesario para desarrollar este trabajo.

A los orientadores del comité de proyecto de grado de Ingeniería Química, especialmente al Ingeniero Fernando Moreno quien nos brindó incondicionalmente su apoyo, nos colaboró con cada inquietud o dificultad que tuvimos y nos guió todo el camino desde el comienzo de este trabajo.

A todos los maestros que guiaron nuestro aprendizaje, por su colaboración y confianza que depositaron en nosotros, sólo espero que comprendan que estos esfuerzos y logros han sido también suyos.

Y a todas aquellas personas que compartieron con nosotros este triunfo, que estuvieron en cada paso que dimos, a nuestros familiares, parejas y amigos que fueron un gran apoyo y nos ayudaron a sacar de la mejor forma nuestra carrera y que han influenciado para que seamos mejores personas..

CONTENIDO

	pág
GLOSARIO	18
RESUMEN	20
INTRODUCCIÓN	22
OBJETIVOS	23
1. HISTORIA DE CROYDON COLOMBIA S.A	24
2. CONCEPTOS BASE	26
2.1 CAUCHOS	26
2.1.1 Caucho Natural (NR)	29
2.1.2 Caucho Sintético	34
2.1.2.1 Estireno-butadieno (SBR)	35
2.1.2.2 Polibutadieno (PBR)	38
2.2 ADITIVOS	39
2.2.1 Vulcanizadores	40
2.2.2 Acelerantes	40
2.2.3 Activadores	40
2.2.4 Antidegradante	40
2.2.5 Peptizantes	41
2.3 PROPIEDADES FÍSICAS	43
2.3.1 Densidad relativa	43
2.3.2 Dureza	43
2.3.3 Flexión	44
2.3.4 Deformación por compresión	44
2.3.5 Resistencia al desgarre	45
2.3.6 Índice de abrasión	47
3. PRE EXPERIMENTACIÓN	48
3.1 CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS EN CAUCHO PARA SUELAS:	49
3.1.1 Reometría	49
3.1.2 Preparación de probetas	52
3.1.2.1 Densidad relativa	52
3.1.2.2 Dureza	53
3.1.2.3 Resistencia a la flexión	53
3.1.2.4 Resistencia al desgarre	54

3.1.2.5 Índice de Abrasión	54
3.1.2.6 Compresión	55
3.1.3 Evaluación de propiedades físicas	56
3.1.3.1 Densidad relativa	57
3.1.3.2 Dureza	58
3.1.3.3 Resistencia a la flexión	58
3.1.3.4 Resistencia al desgarre	60
3.1.3.5 Abrasión	61
3.1.3.6 Compresión	62
3.1.3.7 Cambio de dureza	63
3.1.4 Resultados	64
3.1.4.1 Densidad Relativa	64
3.1.4.2 Dureza	65
3.1.4.3 Resistencia a la flexión	67
3.1.4.4 Resistencia al desgarre	68
3.1.4.5 Abrasión	70
3.1.4.6 Compresión	71
3.1.4.7 Cambio de dureza	73
4. EXPERIMENTACIÓN	75
4.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	75
4.1.1 Hipótesis	75
4.1.2 Método del diseño experimental	75
4.1.3 Variables	77
4.1.3.1 Factores o variables	78
4.1.3.2 Tratamientos o niveles	78
4.1.3.3 Pruebas o variables de respuesta	78
4.1.3.4 Factores no controlables	79
4.1.4 Matriz	79
4.2 DESARROLLO DE EXPERIMENTACIÓN	80
4.2.1 Mezcla	81
4.2.2 Reometría	83
4.2.3 Densidad relativa	85
4.2.4 Dureza	87
4.2.5 Resistencia a la flexión	88
4.2.6 Resistencia al desgarre	90
4.2.7 Abrasión	91
4.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE EXPERIMENTACIÓN	93
4.3.1 Densidad	94
4.3.2 Dureza	95
4.3.3 Resistencia a la flexión	96
4.3.4 Resistencia al desgarre	97
4.3.5 Abrasión	98
5. PROTOTIPO DE SUELA	107

5.1 OBTENCIÓN DE LA SUELA	107
5.2 RESULTADOS	111
5.3 Análisis de resultados	112
5.4 Costos	113
6. CONCLUSIONES	115
7. RECOMENDACIONES	116
BIBLIOGRAFIA	117
ANEXOS	120

LISTA DE ANEXOS

	pág
Anexo A. Reometrías formulaciones de caucho	121
Anexo B. Normas tecnicas colombianas complementarias	137
Anexo C. Resultados de propiedades fase de pre experimentación	139
Anexo D. Diseño de experimentos	142
Anexo E. Resultados de propiedades fase de experimentación	143

LISTA DE FIGURAS

	pág
Figura 1. Tipos de estructuras A) Estructura Cristalina. B) Estructura Amorfa- Estructura de solidos amorfos.	27
Figura 2. Cadena de polímeros del caucho natural.	31
Figura 3. Formula química del SBR.	35
Figura 4. Formula química del Polibutadieno de forma trans.	38
Figura 5. Proceso de vulcanización.	42
Figura 6. Ejemplo de curva reométrica	49
Figura 7. Factores de identificación de variables del proceso.	78
Figura 8. Composiciones de los 3 cauchos según los tratamientos.	80
Figura 9. Proceso del caucho nivel laboratorio.	82
Figura 10. Diagrama para obtención de curva reológica.	83
Figura 11. Obtención de la densidad relativa.	86
Figura 12. Obtención de dureza.	87
Figura 13. Obtención de la flexión.	89
Figura 14. Obtención de resistencia al desgarre.	90
Figura 15. Obtención del índice de abrasión.	92
Figura 16. Bosquejo de prototipo de suela en norma NTMD-0099-A5.	108

LISTA DE TABLAS

	pág
Tabla 1. Principales polímeros del caucho.	28
Tabla 2. Uso a nivel mundial de caucho natural.	32
Tabla 3. Producción mundial de caucho natural.	33
Tabla 4. Clasificación de E-SBR según el IISR.	36
Tabla 5. Parámetros estándar según la norma NTMD-0099-A5	48
Tabla 6. Datos de reometrías de las formulaciones Z-8 y Z-24R	52
Tabla 7. Resumen resultados de pre-experimentación	74
Tabla 8. Matriz de experimentos según la composición de caucho.	79
Tabla 9. Datos de las reometrías de las 14 formulaciones.	85
Tabla 10. Formulaciones finales.	103
Tabla 11. Resultados de la mezcla final y la réplica.	105
Tabla 12. Comparación entre resultados probeta y prototipo de suela.	112
Tabla 13. Costos formulación final a nivel laboratorio.	113
Tabla 14. Costos formulaciones de Croydon y nueva formulación a nivel laboratorio.	114

LISTA DE IMAGENES

	pág
Imagen 1. Probeta tipo pantalón	45
Imagen 2. Probeta tipo angular.	46
Imagen 3. Probeta tipo media luna.	46
Imagen 4. Probeta tipo Delft.	47
Imagen 5. Reómetro Monsanto-100.	50
Imagen 6. Probeta de densidad.	53
Imagen 7. Probeta de dureza.	53
Imagen 8. Probeta de flexión.	53
Imagen 9. Troquel probeta tipo C.	54
Imagen 10. Probeta de desgarre.	54
Imagen 11. Probeta de abrasión.	55
Imagen 12. Probeta de compresión.	55
Imagen 13. Máquina de troquelado.	56
Imagen 14. Prensa de vulcanización.	56
Imagen 15. Balanza analítica Mettler.	57
Imagen 16. Durómetro	58
Imagen 17. Horno Memmert 100.	59
Imagen 18. Flexómetro de suelas Satra Ross.	59
Imagen 19. Dinamómetro ELECAV MCIL-4.	60
Imagen 20. Sección reducida probeta tipo corbatín.	61
Imagen 21. Abrasímetro de suela Zwick.	62
Imagen 22. Montaje de compresión.	63
Imagen 23. Formula de celda objetivo SOLVER	100
Imagen 24. Parámetros de SOLVER	102
Imagen 25. Molde para suela tomado de Croydon Colombia.	108
Imagen 26. Prensa de moldeo por vulcanización.	109
Imagen 27. Prototipo de suela final.	111

LISTA DE ECUACIONES

	pág
Ecuación 1. Ecuación de Densidad.	43
Ecuación 2. Ecuación de Compresión.	45
Ecuación 3. Ecuación de Densidad.	57
Ecuación 4. Ecuación de resistencia al desgarre.	61
Ecuación 5. Ecuación de índice de abrasión.	62
Ecuación 6. Ecuación de compresión.	63
Ecuación 7. Ecuación método simplex reticular.	76
Ecuación 8. Ecuación Regresión multilínea.	77
Ecuación 9. Ecuación de variabilidad de los datos.	93
Ecuación 10. Regresión lineal de la densidad.	94
Ecuación 11. Regresión lineal de dureza.	96
Ecuación 12. Regresión lineal de la flexión.	97
Ecuación 13. Regresión lineal de la resistencia al desgarre.	97
Ecuación 14. Regresión lineal de la abrasión.	99
Ecuación 15. Restricción de dureza.	100
Ecuación 16. Restricción de abrasión.	101
Ecuación 17. Restricción de densidad.	101
Ecuación 18. Restricción de resistencia al desgarre.	101
Ecuación 19. Restricción de resistencia a la flexión.	101
Ecuación 20. Composiciones en fracción másica de caucho	102

LISTA DE GRPÁFICAS

	pág
Gráfica 1 Reometría Z-29.	51
Gráfica 2. Densidad en las formulaciones Z-29, Z-8 y Z24R.	64
Gráfica 3. Mediana de la densidad en las formulaciones Z-29, Z-8 y Z24R.	65
Gráfica 4. Dureza en las formulaciones Z-29, Z-8 y Z24R.	66
Gráfica 5. Mediana de la dureza en las formulaciones Z-29, Z-8 y Z24R.	66
Gráfica 6. Resistencia a la flexión en las formulaciones Z-29, Z-8 y Z24R.	67
Gráfica 7. Mediana de la flexión en las formulaciones Z-29, Z-8 y Z24R.	68
Gráfica 8. Resistencia al desgarre en las formulaciones Z-29, Z-8 y Z24R.	69
Gráfica 9. Mediana de la resistencia al desgarre en las formulaciones Z-29, Z-8 y Z24R.	69
Gráfica 10. Índice de abrasión en las formulaciones Z-29, Z-8 y Z24R.	70
Gráfica 11. Mediana del índice de abrasión en las formulaciones Z-29, Z-8 y Z24R.	71
Gráfica 12. Deformación por compresión en las formulaciones Z-29, Z-8 y Z24R.	72
Gráfica 13. Mediana de la compresión en las formulaciones Z-29, Z-8 y Z24R.	72
Gráfica 14. Cambio de dureza en las formulaciones Z-29, Z-8 y Z24R.	73
Gráfica 15. Mediana del cambio de dureza en las formulaciones Z-29, Z-8 y Z24R.	73
Gráfica 16. Reometría mezcla 1.	84
Gráfica 17. Resultados de densidad de las formulaciones en caucho.	86
Gráfica 18. Resultados de la dureza de las formulaciones en caucho.	88
Gráfica 19. Resultados de flexión de las formulaciones en caucho.	89
Gráfica 20. Resultados de resistencia al desgarre de las formulaciones en caucho.	91
Gráfica 21. Resultados de abrasión de las formulaciones en caucho.	92
Gráfica 22. Resultados abrasión formulas finales.	103
Gráfica 23. Resultados desgarre formulas finales.	104
Gráfica 24. Reometría compuesto final.	110

GLOSARIO

ADITIVOS: son los compuestos que se le agregan a las formulaciones en bajas cantidades para mejorar las características de la mezcla, esto sin afectar las propiedades de forma negativa.

BANBURY: equipo que sirve como mezclador interno, se compone de dos rotores que giran en sentidos contrarios dentro de una cámara cerrada, en la parte superior del centro del equipo tiene una abertura por la cual ingresan el caucho y los demás componentes de mezcla, por medio de una tolva.

DIRECCIÓN DEL GRANO: en el momento en que la formulación de caucho es mezclada en mezcladores de cilindros, sus partículas van tomando una dirección, y sus propiedades se ven afectadas por dicha dirección de homogenización, esta dirección en la cual la lámina de caucho está siendo cortada y puesta verticalmente nuevamente en los rodillos es la llamada “dirección de grano”.

ELASTÓMERO: se define como polímeros que tienen la principal característica de poderse estirar y recuperar su forma original y sus dimensiones sin ningún tipo de deformación permanente, logrando restituir la energía almacenada durante la deformación, este comportamiento se debe a la presencia de reticulaciones físicas o químicas entre cadenas.

ENVEJECIMIENTO ACELERADO: el envejecimiento se denomina como el tiempo en el que se pueden afectar las propiedades físicas y mecánicas de los materiales. Este se puede acelerar cuando se deja expuesto a condiciones adversas como altas temperaturas, dejar a intemperie o condiciones extremas, esto con el fin de no requerir tanto tiempo para cambiar las propiedades.

INDENTADOR: es un instrumento que se usa para medir la profundidad de los materiales por medio del nivel de penetración que se pueda lograr en los mismos, puede tener diversas formas geométricas como cono, pirámide, bola y distintos materiales resistentes como acero o diamante.

PROBETAS: son muestras que tienen generalmente una determinada forma, que se les realizan a los materiales como caucho, metal, cerámica, etcétera, para evaluar algunas de sus propiedades físicas y químicas como: dureza, Flexión, elasticidad entre otras.

REOMETRÍA: establece por medio de un equipo (reómetro) el comportamiento que tendrán los compuestos de caucho durante el proceso de vulcanización, en este proceso el caucho primero se vuelve líquido para que al finalizar logre tomar la forma del molde con propiedades del vulcanizado.

VULCANIZACIÓN: se basa en la transformación de un material que se comporte como plástico o materiales similares a este, como caucho crudo, volviéndose un material altamente elástico como las gomas o cauchos vulcanizados, es necesario el uso de un agente vulcanizante el cual generalmente es azufre debido a sus propiedades y características.

RESUMEN

Este trabajo de grado tiene como finalidad realizar la evaluación del desarrollo de una nueva formulación de suela en caucho basado en las exigencias de la norma NTMD-0099-A5 del Ministerio de Defensa Nacional. Para dicho objetivo se desarrollaron 3 capítulos principales que se dividirán en las etapas más importantes del proceso que son: pre-experimentación, experimentación y desarrollo de un prototipo de suela con la mezcla final.

En el primer capítulo se encuentra un breve resumen de la historia de la empresa Croydon Colombia, sus cambios de dueño y su progreso al pasar de los años. En el segundo capítulo están los conceptos claves necesarios para la investigación, la explicación de los materiales que se usarán y las propiedades que se evaluarán.

El tercer capítulo contiene una de las principales etapas del proceso que es la pre-experimentación, en este se evaluarán los 3 combinaciones de caucho existentes en la empresa Croydon Colombia S.A. para suelas de botas que se nombran según su nomenclatura interna: Z-29, Z-24R y Z-8, de las cuales se obtuvieron probetas y se le medirán las propiedades de: abrasión, flexión, dureza, deformación al patín por compresión, densidad relativa y resistencia al desgarre, que son las establecidas por la norma y se determinó cuál de estas formulaciones tiene mejores propiedades.

En el cuarto capítulo se encuentra la etapa de experimentación, donde se observa cuál es la mejor formulación y se establece qué compuestos de ésta logran las mejores propiedades, de esta forma se realizó el diseño de experimentos basado en el método Simplex Reticular con 15 nuevas formulaciones. Se probaron diferentes composiciones de caucho y se evaluó nuevamente las propiedades ya mencionadas, finalmente por medio de la regresión multilínea del diseño se escogen las composiciones de caucho adecuadas para la mezcla final, se sacaron probetas y se verifica el cumplimiento de las propiedades según exigencias de la norma.

Por último, en el quinto capítulo se encuentra la etapa final que corresponde al desarrollo del prototipo de suela. Teniendo la combinación final se realiza el moldeo de la suela en una prensa, donde se utilizó un molde ya existente de la entidad para poder sacar probetas de éste y volver a medir las propiedades ya descritas. Se realiza la comparación de los resultados entre las probetas normales y las hechas de suela, y se comprueba el cumplimiento de la norma NTMD-0099-A5. Para concluir, se encuentra el análisis de costos a escala laboratorio para determinar si la propuesta es viable económicamente.

PALABRAS CLAVE: Caucho - Formulación - Propiedades físicas- NTMD-0099-A5 – Vulcanización – Probetas

ABSTRACT

The purpose of this degree work is to evaluate the development of a new rubber sole formulation based on the requirements of the NTMD-0099-A5 standard of the Ministry of National Defense. For this purpose, 3 main chapters were developed that will be divided into the most important stages of the process, which are: pre-experimentation, experimentation and development of a prototype sole with the final mixture.

In the first chapter there is a brief summary of the history of the Croydon Colombia company, its changes in ownership and its progress over the years. In the second chapter are the key concepts necessary for the investigation, the explanation of the materials that will be used and the properties that will be evaluated.

The third chapter contains one of the main stages of the process that is the pre-experimentation, in this the 3 combinations of rubber existing in the Croydon Colombia company will be evaluated for soles of boots that are named according to their references: Z-29, Z-24R and Z-8, these specimens will be taken and the properties of: abrasion, flexion, hardness, deformation to the skate by compression, relative density and tear resistance, which are those established by the normal one, will be determined and which will be determined of these formulations has better properties.

In the fourth chapter is the experimentation stage, where it is observed which is the best formulation and it is established that compounds of this achieve the best properties, in this way the design of experiments based on the Simplex Reticular method with 15 new formulations is carried out. Different rubber compositions are tested and the aforementioned properties are reassessed, finally, through the multilinear regression of the design, the rubber compositions suitable for the final mixture are chosen, specimens are taken out and the compliance of the properties is rectified according to the requirements of the rule.

Finally, in the fifth chapter is the final stage that corresponds to the development of the sole prototype. Having the final combination, the sole is molded into a press, where an existing mold will be taken in the company to be able to take samples from it and re-measure the properties already mentioned. The results are compared between normal and sole-made test specimens, and compliance with NTMD-0099-A5 is checked. To conclude, we find the cost analysis at laboratory scale to determine if the proposal is economically viable.

KEY WORDS: Rubber - Formulation - Physical Properties- NTMD-0099-A5 - Vulcanization - Test tubes

INTRODUCCIÓN

Colombia es un país que tiene diversos climas y entornos adversos de temperatura, humedad, terrenos rocosos, entre otras, en donde los habitantes de esta deben soportar estas condiciones, principalmente los soldados del Ejército Nacional que se encargan vigilar y velar por el bienestar de los colombianos. Por dicha razón los soldados deben tener la mejor indumentaria, que les ofrezca la máxima protección posible, por esto los materiales usados han ser de la más alta calidad y cumplir con todos los estándares y normas establecidos para tal fin.

La empresa Croydon se caracteriza por realizar cualquier tipo de zapatos de alta calidad, que cuente con propiedades mecánicas como elasticidad, dureza, resistencia a la flexión, entre otras, que satisfagan a los clientes. Actualmente, el Ejército está requiriendo la elaboración de un calzado especializado para sus actividades de servicio, la cual se debe regir por la norma NTMD 0099-A5, que establece los requisitos y ensayos que se deben realizar a las botas de combate de media caña en cuero con sistema vulcanizado e inyección directa¹, sin embargo, no existe ninguna formulación en la empresa que cumpla a cabalidad con lo estipulado en esta norma, por lo cual es necesario tomar la mejor formulación como punto de partida y desarrollar una nueva que cumpla con las exigencias señaladas en ella.

Una buena investigación y el desarrollo de esta formulación en caucho ayudarán en abrir un nuevo nicho de mercado para que participe la empresa, generando empleo y nuevas oportunidades, teniendo en cuenta que los costos de producción no deben ser desproporcionados para que el producto sea competitivo en el mercado. Para este propósito es necesario identificar los distintos tipos de cauchos existentes en la industria (natural y sintético), sus propiedades, características y el beneficio que trae cada uno.

Este trabajo explica los distintos tipos de aditivos, cauchos y materiales usados para las formulaciones de caucho en suela, al igual que el procedimiento que se debe seguir para realizar las mezclas y las propiedades que se deben evaluar para garantizar una suela de calidad, en este caso basado en la norma ya mencionada.

Por medio de un diseño de experimentos y un exhaustivo análisis de las formulaciones elaboradas, se podrá realizar la combinación correcta y evaluar las propiedades para garantizar el cumplimiento de la norma, además de estimar la viabilidad económica de la nueva formulación, determinando si es adecuada para la producción a nivel industrial en la empresa.

¹ MINISTERIO DE DEFENSA NACIONAL. Norma técnica "BOTA DE COMBATE MEDIA CAÑA EN CUERO SISTEMA VULCANIZADO E INYECCIÓN DIRECTA". Bogotá. 2012. 45p. (NTMD-0099-A5)

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar una formulación de suela en caucho de acuerdo a la norma NTMD-0099-A5 para Croydon Colombia S.A.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Determinar las propiedades de las formulaciones actuales de caucho para suela.
2. Seleccionar la formulación de caucho con mejores propiedades en probeta según la norma por medio de un desarrollo experimental.
3. Determinar el cambio de propiedades de la formulación seleccionada, al ser evaluadas en el prototipo de suela.

1. HISTORIA DE CROYDON COLOMBIA S.A

CROYDON COLOMBIA S. A es una empresa pionera en calzado reconocida nacionalmente que fue creada hace 82 años aproximadamente en el año 1937 con el nombre de CROYDON DEL PACIFICO S.A por 3 extranjeros: E.A. Leupin y Eric Straessle, suizos, y Anthony C. Straessle, canadiense, teniendo la sede principal en Cali (Valle). En esta empresa se fabricaban abrigos y capotes para las fuerzas armadas, pero en 1942 empezó la producción de calzado.

Un año después en 1943 Croydon empieza negociaciones con la empresa multinacional americana Rubber Export Co, (UNIROYAL INC.) la tercera compañía más grande en la industria mundial de caucho, que se dedica a la producción de llantas. Por medio de la amplia tecnología que poseía dicha empresa y su experiencia en la industria y el manejo del capital, Croydon decide asociarse a esta y cambia su nombre a Croydon Uniroyal logrando en 1945 la producción de más de 100 artículos entre calzado y repuestos industriales.²

Años después en 1960 Croydon Uniroyal compra la compañía de cauchos Seiberling que fabricaba llantas desde hace 4 años en Bogotá, logrando un crecimiento en la producción de llantas y calzado, evidenciándose en el aumento de las ventas por parte de la empresa. Además, en el mismo año se presenta un suceso importante debido a la muerte del presidente y gerente de la compañía E.A. Leupin cediendo su puesto a Eric Straessle. El año siguiente la empresa se ve reconocida al patrocinar a Elsa Rodríguez en el campeonato nacional de tenis.³

En los años 80 la compañía decide vender su participación a la empresa que fabrica las llantas, estableciendo su planta en Bogotá. Los dueños de la productora en Cali deciden importar nueva tecnología, transformando las líneas de calzado deportivo y aumentando la producción tanto en mercados nacionales como internacionales, exportando a países tales como Estados Unidos, Europa, Asia, Japón, América Latina etc.

Llegando a los años 90 empieza la apertura económica como idea del Presidente de Colombia, Cesar Gaviria, el cual propone la entrada de productos manufacturados al país como calzado y textiles, debido a esto, la compañía se ve afectada perdiendo competitividad, bajando considerablemente su producción y ventas, porque no tenían como enfrentar a los mercados extranjeros como los chinos que cuentan con materiales y mano de obra más económica e ingresaban productos de contrabando al país. A causa de esto, las empresas de Colombia

² CROYDON COLOMBIA, Quienes somos [En línea]. [Consultado el 5 de octubre de 2019] Disponible en: <https://www.croydon.com.co/quienes-somos/>.

³ Ibid.

buscan nuevas soluciones empleando ingeniería novedosa y empezándose a regir bajo normas ISO que son reconocidas internacionalmente y ayudan a la calidad del producto.

Después de pasar por esta recesión económica, Croydon se ve obligada a liquidar en 1996, parando su producción y cerrando totalmente la empresa, debido a los problemas mencionados y al nulo manejo que se le dio al sindicato que tenía la empresa. En 1997 la compañía logra abrir de nuevo por medio de otra empresa y los empleados vuelven a sus actividades laborales, se firma contratos de licencia de uso de marcas con la empresa SYX FOOTWEAR S.A para mantener en línea algunas marcas reconocidas, además de que esta toma las instalaciones y las máquinas de producción, para seguir con los productos de Croydon garantizando la calidad, la experiencia de más de 70 años y fabricando bajo el mismo sistema de producción basado en la vulcanización en autoclave y capelladas en lona 100% algodón logrando un mejor confort para los clientes. ⁴

Tras años de reestructuraciones, pérdidas, ganancias, inversiones y sacrificios, Croydon logro volverse a establecer como una empresa reconocida a nivel nacional y pudo retomar su nombre de Croydon Colombia S.A, en la actualidad tiene algunas marcas distinguidas como Los Gomosos (línea infantil), Discovery (línea juvenil), Croydon Evolution (línea Deportiva), La Macha y Workman (línea industrial) que ofrecen productos de alta calidad y excelente diseño, además de dar un excelente servicio a todos sus clientes.

⁴ CROYDON, Op. Cit.

2. CONCEPTOS BASE

Para realizar los objetivos de este trabajo de grado, es necesario tener claros algunos conceptos que ayudan a profundizar la investigación de la nueva suela. El objetivo principal se basa en la formulación de una nueva mezcla, para esto es importante tener claro que es un caucho, los tipos y sus características, enfocado en la industria del caucho, además que aditivos son utilizados usualmente y cuál es su funcionamiento, y como se realiza la vulcanización y que factores deben ser tenidos en cuenta.

También es importante saber cuál es el proceso que se usa para realizar el mezclado, cuál es su orden y que tiempos se deben tener en cuenta. Por ultimo una breve explicación de cómo se debe realizar cada prueba física establecida en la norma, basándose en las otras normas mencionadas, teniendo en cuenta para que sirve cada propiedad y como se realiza la prueba.

2.1 CAUCHOS

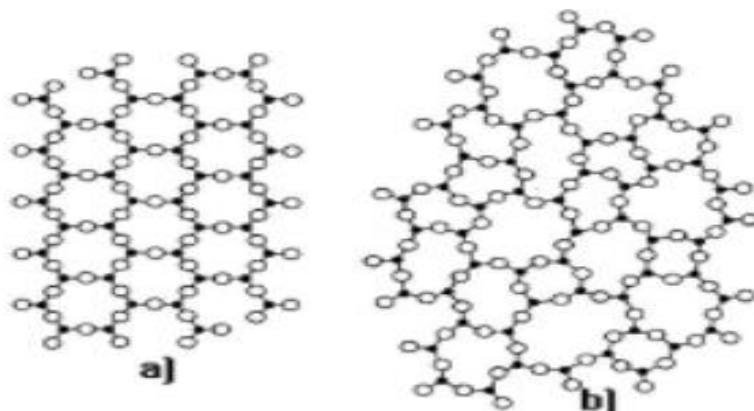
El caucho es principalmente caracterizado por su buena elasticidad, esta propiedad es muy importante y común en todos los materiales con la naturaleza polimérica que tienen los elastómeros. La elasticidad logra que un material pueda experimentar deformaciones considerables con cualquier esfuerzo y al cesar esta fuerza, rápidamente recuperar su forma y dimensiones originales, logrando restituir la energía almacenada durante la deformación, este comportamiento se debe a la presencia de reticulaciones físicas o químicas entre cadenas moleculares contiguas.⁵

Los cauchos son polímeros que se caracterizan por su estructura macromolecular, al igual que distintos materiales como pegamentos, plásticos, resinas, entre otros, esta estructura no es muy distinta a la de cualquier molécula orgánica, pero se diferencia especialmente por su elevado peso molecular ya que puede llegar de un peso de 10^4 hasta 10^{10} . El caucho se diferencia de los demás materiales, porque tiene una estructura amorfa y no cristalina (véase figura 1). Las estructuras amorfas son aquellas que su forma macromolecular presentan agrupaciones lineales o ramificadas pero no tiene un orden con respecto a las cadenas o también se definen como estructuras reticuladas que tienen formas de cadenas irregulares logrando que estas sean más flexibles debido a sus débiles interacciones⁶.

⁵GARCIA BELLAS, Rosa María. Formulación y Caracterización de Materiales Compuestos Integrados por una Matriz de Caucho Estireno-Butadieno (SBR) Reforzada con Nanoarcilla. Tesis Doctoral. Universidad Da Coruña. Departamento de Física, Grupo de Polímeros, 2012. p. 4

⁶ BENAVENTE, R. Polímeros amorfos, semi-cristalinos, polímeros. Madrid. p. 51

Figura 1. Tipos de estructuras A) Estructura Cristalina.
B) Estructura Amorfa- Estructura de solidos amorfos.



Fuente: BENAVENTE, R. Polímeros amorfos, semi-cristalinos, polímeros. Madrid. p. 51

En algunas ocasiones no se cumple la definición de elasticidad donde el elastómero vuelve a su forma original después de aplicarle una fuerza como ocurre con los cauchos, esto se debe a que cuando se ejerce una gran fuerza continuamente durante un periodo de tiempo y a temperaturas altas se genera un desvío entre cadenas moleculares provocando una deformación plástica, para esto se usan los retículos en la unión de cadenas moleculares los cuales ayudan a que la elasticidad sea mejor.⁷

- **Tipos de caucho.** En la actualidad el caucho es usado de diversas formas en especial en las industrias manufactureras, para el caso de la industria del calzado al igual que en otras, se usa de forma general dos tipos de caucho, el natural y el sintético, estos poseen características especiales que los diferencian y logran que tengan mejores propiedades según el caucho que se use.

Existe un único caucho natural que como su nombre lo dice, se obtiene de forma natural a partir de un árbol, pero existen diferentes cauchos sintéticos que se obtienen de forma artificial por medio de la combinación de diferentes polímeros, sus usos pueden ser innumerables según la necesidad y el producto que se quiera elaborar. Algunas de las características de dichos cauchos se pueden observar en la siguiente tabla (véase Tabla 1) en donde se demuestra como el caucho ha tenido un proceso de industrialización mundial, debido a que la mayor parte de mano de obra esta principalmente en los países en desarrollo”⁸

⁷ ROYO, Joaquín. Manual de tecnología del caucho: Ingredientes de las mezclas de caucho. 2da edición. Barcelona: Consorcio Nacional de Industriales del Caucho, 1989. p.1

⁸ FAJEN, John y BELICZKY, Louis D. ENCICLOPEDIA DE SALUD Y SEGURIDAD EN EL TRABAJO: INDUSTRIAS QUIMICAS. Madrid: Chantal Dufresne, BA, 1998. p. 80.1-80.2.

Tabla 1. Principales polímeros del caucho.

Tipo de caucho/ elastómero	Producción (en Miles de toneladas en 1993)	Propiedades	Usos comunes
Caucho natural	Tailandia 1.501 Indonesia 1.353 Malasia 923 India 426	Usos generales; no resistente al aceite, se hincha con los disolventes, no resistente al oxígeno, ozono o luz UV.	Neumáticos, soportes elásticos, acoplamientos, soportes de puentes y para la construcción, calzado, mangueras, correas transportadoras, productos moldeados, revestimientos, rodillos, guantes, preservativos, dispositivos sanitarios, pegamentos, tejidos de fondo para alfombras, hilos, espuma.
Polisopreno (IR)	EE.UU. 47 Europa occidental 15 Japón 52	Usos generales; caucho natural sintético, propiedades similares.	Véase caucho natural (párrafo anterior)
Estireno-Butadieno (SBR)	EE.UU. 920 Europa occidental 1.117 Japón 620	Usos generales; sustituyó el caucho natural durante la segunda Guerra mundial; baja resistencia al aceite y disolventes.	Neumáticos (75%), correas transportadoras, esponjas, productos moldeados, calzado, mangueras, recubrimientos de rodillos, pegamentos, productos impermeables, forros de alfombra látex, productos de espuma.
Polibutadieno (BR)	EE.UU. 465 Europa occidental 297 Japón 215 Europa Oriental 62	Baja resistencia al aceite y disolventes; no resistente a la intemperie, alta resiliencia, resistente a la abrasión y flexibilidad a baja temperatura.	Neumáticos, calzados, correas transportadoras, correas de transmisión, pelotas de juguete.
Butilo (IIR)	EE.UU. 130 Europa occidental 168 Europa Oriental 90 Japón 83	Baja permeabilidad al gas; resistente al calor, ácidos y líquidos polares; no resistente al aceite y disolventes; resistencia moderada a la intemperie.	Interior de tubos, cámaras de vulcanizados de neumáticos y selladores, aislamiento de cables, aisladores vibraciones, revestimientos protectores de estanques y membranas para tejados, correas transportadoras y mangueras para alta temperatura.
Etilenpropilen o/ Etilen-Propilen-Dieno-	EE.UU. 261 Europa occidental 201 Japón 124	Flexibilidad a baja temperatura; resistente a la intemperie y al calor pero no al aceite, o a los disolventes; excelentes propiedades eléctricas.	Recubrimientos de cables; desfibradores y burletes extruidos, productos moldeados, recubrimientos para sillas, tejados, estanques, zanjas y vertederos controlados.
Poli cloropreno(CR) / (Neopreno)	EE.UU. 105 Europa occidental 102 Japón 74	Resistente al aceite, calor, llamas e intemperie.	Recubrimientos de cables, mangueras, correas transportadoras, calzados, ropa impermeable, tejidos recubiertos y productos inflables, extruidos, pegamentos, soportes de puente, revestimientos, juntas de esponjas, productos de esponja de látex.

Tabla 1. (Continuación)

Tipo de caucho/ elastómero	Producción (en Miles de toneladas en 1993)	Propiedades	Usos comunes
Nitrilo (NBR)	EE.UU. 64 Europa 108 occidental 70 Japón 30 Europa Oriental	Resistencia al aceite, disolventes y aceite vegetal; se hincha con disolventes polares como las cetonas.	Sustancias taponadoras, recubrimientos y juntas para mangueras resistentes al combustible, camisas de rodillos, correas transportadoras, suelas de zapatos, guantes, pegamentos, equipos de perforación para pozos petrolíferos.
Silicona (MQ)	EE.UU. 95 Europa 107 occidental 59 Japón	Estable a temperaturas altas y bajas, resistente al aceite, disolventes e intemperie; fisiológica y químicamente inerte.	Aislamiento de cables, burletes, pegamentos, juntas, productos moldeados y extruidos, mascarillas de gas y respiradores, tubos para alimentación y sanitaria, implantes quirúrgicos.
Polisulfuros (OT)	EE.UU. 20 Europa 0 occidental 3 Japón	Resistente al aceite, disolventes, bajas temperaturas e intemperie, baja permeabilidad al gas.	Camisas de rodillos, revestimientos de mangueras, juntas, productos moldeados, taponadores, diafragmas para gasómetros, selladores de vidrio, aglomerante sólido de combustible para cohetes.
Caucho reciclado	-	Cadenas poliméricas más cortas, mayor facilidad de procesamientos; menor tiempo de mezclado y menor consumo de energía; menor resistencia a la tracción y menor coste.	Neumáticos, interior de tubos, productos mecánicos, pegamentos, asfalto cauchutado.

Fuente: FAJEN, John y BELICZKY, Louis D. ENCICLOPEDIA DE SALUD Y SEGURIDAD EN EL TRABAJO: INDUSTRIAS QUIMICAS. Madrid: Chantal Dufresne, BA, 1998. p. 80.1

2.1.1 Caucho Natural (NR). El caucho natural es conocido desde hace muchos años en América, en donde los Mayas y Aztecas jugaban con un balón que estaba construido con la goma de un árbol y los conquistadores averiguaron acerca de este. Después de este descubrimiento, los indígenas empezaron a usarlo más industrialmente como pegante o para fabricar vasijas, lo que llevo a que muchos países desearan investigarlo y buscarle distintos usos.⁹

Este tipo de caucho se obtiene a partir del sangrado de la corteza o leche de corteza, de algunos tipos de moráceas y euforbiáceas intertropicales, principalmente la

⁹ AMORTEGÜI FERRO, Ignacio. El cultivo del caucho. Ibagué. EL POIRA Editores e Impresores S.A, 2001, p. 5.

Hevea Brasiliensis.¹⁰ Este tipo de corteza nace generalmente en la zona ecuatorial de Suramérica, algunas plantas originales se encuentra en la cuenca del Rio Amazonas lo que abarca países como Brasil, Perú, Ecuador, Colombia, Bolivia y Venezuela.

El caucho natural es un polímero que se obtiene a partir de las repeticiones de monómeros de isopreno (2 metilbutadieno) con uniones regulares entre el primer y el cuarto carbono (cabeza- cola), su configuración es dada por un isómero geométrico llamado cis, y basado en esto su fórmula química es cis-1,4-polisopreno, como se observa en la figura 2 en su forma polimérica. Como se había mencionado anteriormente este tipo de caucho es de origen biológico, esto significa que sus macromoléculas han sido biosintetizadas por medio de reacciones enzimáticas, las cuales actúan como catalizadores altamente especializados y pueden formar cadenas macromoleculares con elevados pesos moleculares, como se caracteriza este tipo de moléculas.¹¹

Como se había mencionado anteriormente el caucho natural es un isopreno lo que significa que es altamente sensible al calor, por eso las propiedades del caucho son diferentes al estar este vulcanizado o sin vulcanizar (caucho bruto), donde en el primer caso se tendrá un material más tenaz y duradero además de adquirir mayor elasticidad en cambio en el segundo caso se tendrá un material que será viscoso y blando en caliente, y duro y quebradizo en frío pero con la propiedad de volverse a unir con solo presionar un caucho contra otro.¹²

Existen otras formas de este caucho dadas a partir de diferentes árboles de los cuales se pueden obtener caucho natural trans-1,4-polisopreno conocido como gutapercha o balata el cual también se puede ver en la figura 2, algunos ejemplos de este son el Ficus elástica y otras plantas africanas cultivadas en Costa de Marfil, Madagascar, Senegal y Sierra Leona. Su principal diferencia es que el primero presenta una mejor pureza con respecto al segundo, pero en general el caucho natural se caracteriza por tener cadenas largas y flexibles para cumplir con la propiedad de elasticidad, y poseer enlaces cruzados ocasionales con fuerzas intermoleculares débiles.¹³

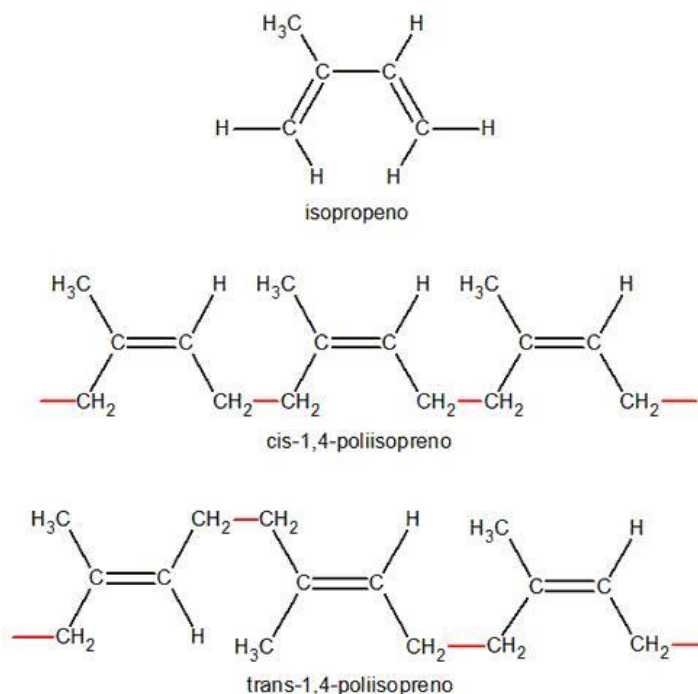
¹⁰ DEPARTAMENTO NACIONAL DE PLANEACIÓN. Petroquímica-Caucho. [en línea]. [Consultado el 15 de octubre de 2019]. p. 328. Disponible en: <https://colaboracion.dnp.gov.co/CDT/Desarrollo%20Empresarial/Caucho.pdf>.

¹¹ BRASERO ESPADA, Justo. Desarrollo de nuevas formulaciones de látex de caucho natural libres de n-nitrosaminas, hipoalergénicas y ecológicas, y su caracterización por RMN de campo bajo. Tesis Doctoral. Madrid. UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, 2017. p. 10

¹² CASTRO, Guillermo. Materiales y compuestos para la industria del neumático [en línea]. Diciembre de 2008, p.19. [Consultado el 11 de febrero de 2020]. Disponible en: https://campus.fi.uba.ar/file.php/295/Material_Complementario/Materiales_y_Compuestos_para_la_Industria_del_Neumatico.pdf

¹³ FAJEN, Op. Cit., p. 80.3.

Figura 2. Cadena de polímeros del caucho natural.



Fuente: BEKKEDAHL, Norman. Caucho natural y Caucho Sintético. [en línea]. p.56 [Consultado el 18 de octubre de 2019]. Disponible en: <http://www.bdigital.unal.edu.co/32696/1/32262-119418-1-PB.pdf>.

El caucho vulcanizado tiene muchas aplicaciones debido a su resistencia a la abrasión, flexibilidad, elasticidad, resistencia a la electricidad e impermeabilidad, pero existen algunos cauchos sintéticos que pueden ser mejores en algunas de estas propiedades o viceversa, por ejemplo el caucho natural presenta una resistencia a la tracción entre 2.5 - 3.5 PSI, en cambio el SBR puede estar desde 0.2 a 3.5 PSI, también para el porcentaje de elongación, el caucho natural tiene un mejor comportamiento obteniéndose resultados de 750 a 850%, en cambio el SBR solo presenta una elongación de 400 a 600%.¹⁴

El caucho natural posee cadenas largas y flexibles lo que ocasiona fuerzas intermoleculares débiles y enlaces ocasionales, esto produce que el caucho sea cristalino dando mejores propiedades de ruptura con respecto a SBR que requiere altos volúmenes de carga reforzante (negro humo).¹⁵

¹⁴ CASTRO, Op. Cit., p. 6

¹⁵ Ibid, p. 38

- **Usos.** El caucho natural se ha dado a conocer debido a las diversas aplicaciones que tiene a nivel mundial en el sector industrial, especialmente para la producción de artículos, teniendo un mayor aprovechamiento de sus propiedades como material ingenieril para la producción de calzado, llantas, preservativos, adhesivos, sector de la medicina y productos relacionados. En la tabla 2 se encuentra un resumen de los usos que se le dan al caucho a nivel mundial.¹⁶

Para realizar los productos y aplicaciones que se derivan del caucho natural es importante que este se encuentre vulcanizado, por lo cual esta es la reacción más importante que ocurre en el proceso de elaboración de un producto. Esta reacción puede ocurrir debido a que el caucho tiene una gran reactividad química, lo que hace posible su reticulación por cualquier sistema de vulcanización, como lo es el azufre/acelantes, peróxidos, azidas, radiación y otros.¹⁷

Tabla 2. Uso a nivel mundial de caucho natural.

USO	PORCENTAJE
Llantas	67
Látex	11
Automotriz	8
Calzado	5
Adhesivos	3
Médico	2
Otros	4
TOTAL	100%

Fuente: MINISTERIO AGRICULTURA. Comportamiento del caucho natural en Colombia y en el mundo. [en línea]. p. 5. [Consultado el 22 de octubre de 2019]. Disponible en: http://bibliotecadigital.agronet.gov.co/bitstream/11348/5378/1/20084915429_Bullets_Caucho_2008.pdf

¹⁶ MINISTERIO AGRICULTURA. Comportamiento del caucho natural en Colombia y en el mundo. [en línea]. p. 5. [Consultado el 22 de octubre de 2019]. Disponible en: http://bibliotecadigital.agronet.gov.co/bitstream/11348/5378/1/20084915429_Bullets_Caucho_2008.pdf

¹⁷ BRASERO, Op. Cit., p. 11

- **Producción y consumo.** Aunque originalmente el caucho natural se sacaba de los árboles situados en Suramérica, en la actualidad la mayor parte del caucho natural del mundo se encuentra en el continente asiático, teniendo la mayor concentración en Tailandia, Indonesia y Malasia, seguido por países como China, África y finalmente Guatemala y México quienes están logrando un desarrollo en este mercado, la producción del periodo del 2007 a 2020 a nivel mundial de caucho natural se puede ver en la tabla 3, donde se observan los mayores productores y sus variaciones en la producción¹⁸.

Tabla 3. Producción mundial de caucho natural.

Producción Mundial de Caucho Natural Nov-2007-							
País	2002	2003	2004	2005	2006	2007	Participación (%)
Tailandia	2.615	2.873	2.984	2.832	3.137	2.970	31%
Indonesia	1.63	1.792	2.066	2.270	2.637	2.791	29%
Malasia	889	985	1.168	1.126	1.284	1.215	13%
India	640	707	742	771	853	810	8%
Vietnam	373	384	415	509	554	608	6%
China	468	480	486	428	533	577	6%
Otros	723	758	783	764	682	714	7%
Total	6.965	7.979	8.644	8.700	9.680	9.685	100%

Fuente: MINISTERIO AGRICULTURA. Comportamiento del caucho natural en Colombia y en el mundo. [en línea]. p. 5. [Consultado el 22 de octubre de 2019]. Disponible en: http://bibliotecadigital.agronet.gov.co/bitstream/11348/5378/1/20084915429_Bullet_s_Caucho_2008.pdf

Es importante resaltar que basados en la tabla anterior se evidencia que los países con mayor producción también son aquellos que realizan el mayor procesamiento del caucho, logrando que se encuentren dentro de los países importadores de dicha materia prima, ayudando al desarrollo industrial de la misma.

Colombia, aunque no es una potencia mundial en la producción de caucho, si usa en gran proporción esta materia prima, teniendo una producción de 1000 toneladas anuales en 8000 hectáreas que tienen de árboles, ubicados en distintas partes del país, pero usando un 96% de caucho natural obtenido por importaciones de Guatemala y México.¹⁹ Cabe resaltar que la producción de caucho hecha en Colombia se da en distintas presentaciones como lo es el látex, el caucho en lámina, el caucho ripio y el caucho granulado.

¹⁸ MINISTERIO AGRICULTURA, Op. Cit., p.4

¹⁹ AMORTEGÜI, Op, Cit., p. 8

- **Tipos de caucho natural.** El caucho natural como se había mencionado anteriormente, solo se obtiene a partir de la corteza de un árbol, pero se puede transformar logrando distintas presentaciones o propiedades según el uso que se le dará, algunos de estos son: las planchas estriadas ahumadas (Tailandia), el caucho de especificación técnica que se caracteriza por su pureza y elasticidad, y puede ser presentado en bloque (Indonesia, Malasia y Tailandia), los crepés que no son utilizados comúnmente, el látex, el caucho natural epoxidizado que puede ser un sustituto de cauchos sintéticos y el caucho natural termoplástico que aún se encuentra en investigación.”²⁰.

2.1.2 Caucho Sintético. Se dice que el caucho sintético es toda sustancia elaborada artificialmente que presenta gran similitud con el caucho natural, existen distintas formas para obtenerse a partir de hidrocarburos insaturados basadas en reacciones químicas como por ejemplo la condensación o la polimerización.²¹

El caucho sintético fue desarrollado durante la segunda guerra mundial, puesto que antes de esta, no se tenía ningún conocimiento acerca de este caucho. En el periodo de tiempo del año 1940 a 1978 se tuvo una disminución del uso del caucho natural del 100% al 30%, debido al aumento del uso del caucho sintético, sin embargo, en la actualidad pudo aumentar en un 10% gracias a la fabricación de neumáticos radiales. ²²

El origen del caucho sintético se dio con el descubrimiento del isopreno que tiene como fórmula química $CH_2C(CH_3)CHCH_2$ (2-methy l-butadieno-1-3.), logrando que muchos investigadores se enfocaran en este compuesto. William Tilden fue uno de los pioneros con este material ya que realizó algunos experimentos que lo llevaron a encontrar que este compuesto podría obtenerse a partir de la turpentina, para posteriormente polimerizarla y tener como resultado el caucho deseado. La polimerización del isopreno no es considerada realmente como una síntesis, esta se puede hacer a materiales similares al caucho que tengan mejores o peores propiedades, y puede ser junto a elementos como hidrocarburos o derivados de este, los más usados comúnmente son: Butadieno, dimetil-butadieno, cloropreno y butenos. ²³

El proceso a seguir en la obtención de este caucho empieza por la refinación petroquímica producción de olefinas y aromáticos, que serán la base para la creación del etil-benceno, el estireno y el acrilonitrilo. A continuación, los productos elaborados se usarán para la fabricación de los diferentes tipos de cauchos existentes tales como: el estireno butadieno (SBR), el Polibutadieno (PBR), el butilo,

²⁰ FAJEN, Op. Cit., p. 80.4

²¹ CASTRO, Op. Cit., p. 34

²² BRASERO, Op. Cit., p. 22

²³ GAVIRIA G, William. Caucho Sintético. p. 368.

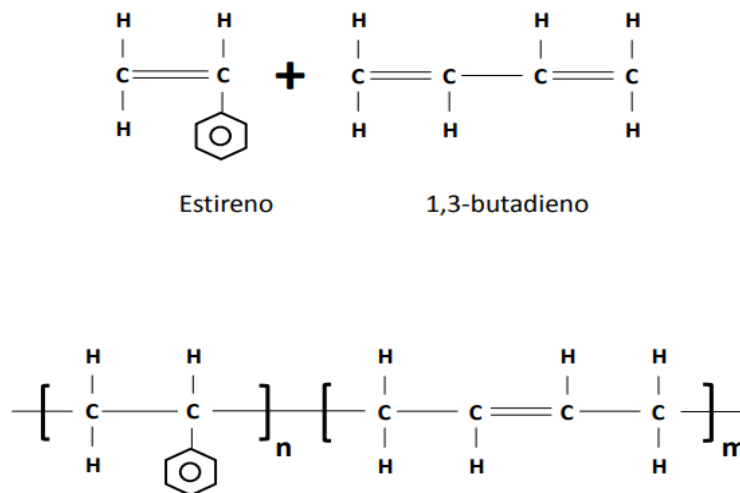
el clorobutadieno, el acrilonitrilo butadieno, el isopreno y el etil-propileno-dieno (EPDM), entre otros.²⁴

Muchos de los cauchos sintéticos tienen cualidades mecánicas mejores que el caucho natural como el “neopreno”, “el Buna 85”, “el Buna S”, entre otros. Uno de los elastómeros más importantes es el SBR que como se había mencionado anteriormente es un copolímero del butadieno y el estireno.²⁵

- **Tipos de cauchos sintéticos.** En la actualidad existen gran variedad de cauchos sintéticos creados de diversos compuestos y usando distintos métodos, cada caucho posee propiedades que los caracteriza y benefician o afecta al producto que se desee hacer con este, algunos de los cauchos más utilizados por sus buenas propiedades son:

2.1.2.1 Estireno-butadieno (SBR). El caucho de estireno butadieno, llamado comúnmente como caucho SBR, es un polímero que se hace por medio de la polimerización de mezclas que tengan dos o más comonómeros (estireno y el 1,3 – butadieno), a este tipo de polímeros se les llama copolímero y se observa en la figura 3 de forma química.

Figura 3. Formula química del SBR.



Fuente: DEPARTAMENTO NACIONAL DE PLANEACIÓN. Petroquímica-Caucho. [en línea]. [Consultado el 15 de octubre de 2019]. Disponible en: <https://colaboracion.dnp.gov.co/CDT/Desarrollo%20Empresarial/Caucho.pdf>

²⁴ DEPARTAMENTO NACIONAL DE PLANEACIÓN, Op. Cit., p. 328

²⁵ CASTRO, Op. Cit., p. 38

Al principio la producción de caucho SBR se hacía por medio de polimerizaciones a temperaturas altas (41°C) y eran llamados E-SBR “calientes”, este proceso consistía en agregar emulsionantes al agua, seguido del copolímero y finalmente el iniciador de la polimerización, de esta forma la viscosidad permanecía constante gracias a que el calor de reacción se lograba evacuar a través del medio acuoso. Por este método se consumen todos los monómeros por medio de la reacción, provocando que el monómero crezca de forma ramificada, para evitar eso, al polimerizarse el 70-75% del butadieno/estireno se interrumpe el proceso añadiendo inhibidores, obteniendo el producto final en forma de látex.²⁶

Alguno años después, en 1947 se descubrió una nueva forma de realizar el caucho SBR, lo que aparto al antiguo método, en donde la polimerización se realiza a temperaturas más bajas (5°C) y se denomina como cauchos E-SBR “en frío”. Este se caracteriza por usar iniciadores basados en el sistema redox lo que logra mayores pesos moleculares (250.000) y mejores velocidades de polimerización, además de no generar tantas ramificaciones.²⁷

Cada uno de las formas para hacer SBR tiene ventajas y desventajas, por ejemplo, el E-SBR caliente es más fácil la preparación de la mezcla, además de poseer mayor elasticidad y resistencia a la fatiga, por otro lado, los E-SBR fríos tienen más resistencia a la tracción, al desgarrar y a la abrasión. Para identificar qué tipo de caucho se usa, el IISRP (Instituto Internacional de Productores de Caucho Sintético) los clasifican por números según la tabla 4 que se muestra a continuación:²⁸

Tabla 4. Clasificación de E-SBR según el IISR.

Serie	Características
1000 a 1099	SBR de polimerización en caliente
1099 a 1199	SBR de polimerización en caliente con negro de carbono
1500 a 1599	SBR de polimerización en frío no extendido en aceite
1600 a 1699	SBR de polimerización en frío no extendido en aceite con negro de carbono
1700 a 1799	SBR fríos extendidos con aceite
1800 a 1899	SBR fríos extendidos con aceite y negro de carbono
1900	Resinas de alto contenido de estireno

Fuente: GARCIA BELLAS, Rosa María. Formulación y Caracterización de Materiales Compuestos Integrados por una Matriz de Caucho Estireno-Butadieno (SBR) Reforzada con Nanoarcilla. Tesis Doctoral. Universidad Da Coruña. Departamento de Física, Grupo de Polímeros, 2012. p. 6

²⁶ GARCIA, Op. Cit., p. 5

²⁷ *Ibíd.*, p. 5

²⁸ *Ibíd.*, p. 5

En los últimos años se ha encontrado una forma distinta de realizar el SBR, que es por medio de polimerización en solución, y se denomina como S-SBR, esta consiste en que en los monómeros disueltos se hará la síntesis por medio de un disolvente orgánico que a su vez será el disolvente del caucho, de esta forma logrará una disolución del caucho obteniendo el producto final a través de la evaporación del disolvente. Con este método la polimerización dará mejores resultados en cuanto a saber las características del caucho como: la distribución de peso molecular, proporción de estructuras trans, cis y vinilo en la fracción de butadieno, y como las moléculas de butadieno y estireno se distribuyen en las cadenas.²⁹

Realizando una comparación entre los cauchos S-SBR y los E-SBR, el primero al ser más reciente no es tan usado como el segundo, pero tiene ventajas al tener mayor flexibilidad desde la parte sintética, además de que se están realizando grandes investigaciones para mejorar su procesabilidad por medio de la modificación de la macroestructura del polímero.³⁰

Los cauchos SBR necesitan menos azufre para su vulcanización, pero mayor cantidad de acelerador, además que requieren mayor cantidad de negro carbón para mejorar sus propiedades. Este tipo de caucho tiene algunas propiedades superiores al caucho natural, entre estas se encuentran la permeabilidad, envejecimiento, resistencia al calor y desgaste, pero otras son inferiores como resistencia a la atracción, a la rotura, adherencia y calentamiento interno.³¹

El SBR tiene mejor abrasión debido a su resistencia al desgaste, y este se da mejor en aquellos cauchos de tipo SBR que responden más a mecanismos de fatiga por rozamiento. Esta propiedad se puede incrementar con ayuda de determinada cantidad y el tipo de negro humo. Con respecto a la degradación, también se presenta un mejor comportamiento referente a la resistencia al ozono y el envejecimiento oxidativo logrando usar este tipo de caucho para productos que se vayan a exponer a la intemperie. Como se había mencionado anteriormente el SBR posee propiedades relativamente bajas de rupturas lo que ocasiona que no resista el crecimiento de grietas o cortes, pero si tiene un buen comportamiento con respecto al fenómeno de fatiga.³²

Es importante resaltar que en general el caucho sintético SBR es el más usado mundialmente puesto que maneja un 60 % aprox. de la producción total de cauchos sintéticos, utilizándose principalmente para la industria del neumático. Otras aplicaciones comunes son para la elaboración de espumas, empaques, suelas para zapatos, aislamiento de alambres y cables eléctricos, y mangueras.³³

²⁹ GARCIA, Op. Cit., p. 6

³⁰ *Ibíd.*, p. 6

³¹ CASTRO, Op. Cit., p. 35

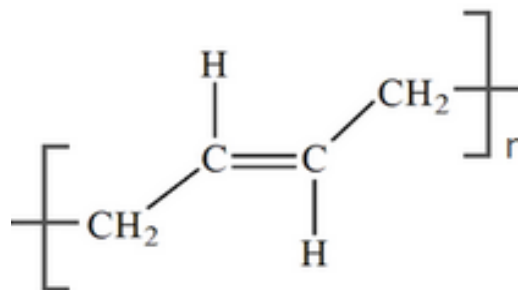
³² *Ibíd.*, p. 38

³³ JUÁREZ, David; BALART, Rafael; FERRÁNDIZ, Santiago y GARCÍA, David. Estudio y análisis de los polímeros derivados del estireno-butadieno. Área de Innovación y Desarrollo, 2013, p. 9

Se evidencia que cada tipo de caucho puede tener ventajas y desventajas en diversas propiedades, pero estas se pueden mejorar combinando las cualidades de los distintos cauchos por medio de una mezcla, usando cantidades que dependan de las condiciones en las cuales estará dicho producto.³⁴

2.1.2.2 Polibutadieno (PBR). El Polibutadieno, más conocido como butadieno es un caucho sintético de uso general que tiene la fórmula $[CH_2 - CH = CH - CH_2]$ como se observa en la figura 4, basada en la fórmula del 1,3 butadieno $[CH_2 = CH - CH = CH_2]$, la cual se polimeriza por adición o por solución. Para la polimerización por adición existen distintas fórmulas que se pueden unir al butadieno, entre estas se encuentran: Trans-1,4 adición, Cis-1,4 adición, Vinilo-1,2 sindiotáctico adición, Vinilo-1,2 isotáctico adición, Vinilo-1,2 heterotáctico o atáctico adición.³⁵

Figura 4. Fórmula química del Polibutadieno de forma trans.



Trans 1.4 - polibutadieno

Fuente: GAVIRIA G, William.
Caucho Sintético. p. 368.

Las principales características de este caucho se basan en que: tiene mayor elasticidad que el caucho natural después de ser vulcanizado, influyendo en que se presentará una histéresis limitada, y ayudará a que la flexibilidad y la resistencia a la abrasión tendrá mejor comportamiento a temperaturas bajas, el Polibutadieno tiene mayor resistencia al calor que el NR y el SBR vulcanizados. En cambio, por otro lado, el BR no tiene buenas propiedades de adherencia, por lo cual no se sugiere que se usen para estos fines, y tampoco de la tensión pues que posee características inferiores que el NR y SBR. Es posible mejorar algunas propiedades al realizar mezclas entre NR, SBR y PBR para obtener una mayor calidad del caucho, a estas combinaciones se le pueden agregar grandes cantidades de negro

³⁴ CASTRO, Op. Cit., p. 39

³⁵ TADAKI, T. Recent advances in polybutadienes. [en línea]. p. 5. [Consultado el 4 de noviembre de 2019]. Disponible en: <http://www.polymerjournals.com/pdfdownload/933590.pdf>

carbono y aceite, logrando una mejor extrusión, tensión de rotura y flexibilidad a bajas temperaturas.³⁶

Con respecto a las distintas formas de unión del PBR con otras formulaciones, estas le pueden favorecer o desfavorecer algunas propiedades, por ejemplo, al usar cis-1,4 BR de forma pura, ayudara a que el caucho tenga una mejor abrasión, pero eso directamente bajara la tracción, por otro lado, si se agrega vinilo 1,2 ocurrirá lo contrario donde la abrasión bajara y la tracción mejorara, por lo cual es necesario entender que se necesita para saber que agregar.³⁷

Estos cauchos sintéticos generalmente se derivan de monómeros obtenidos por el craqueo de la nafta mediante el vapor, lo que logra una doble ligadura residual en este tipo de elastómeros favoreciendo la vulcanización, esta característica le da mayor resistencia de abrasión, mejora la resistencia a baja temperatura y ayuda con el comportamiento del envejecimiento en este tipo de cauchos.³⁸

Algunas de las aplicaciones más comunes de este tipo de caucho se dan para la elaboración de neumáticos para carros, aunque también tiene otros propósitos como aportar propiedades mecánicas a compuestos como el poliestireno, donde al tener un 7% aprox. del Polibutadieno ayuda a que pase de ser un material frágil a uno resistente y dúctil, y también a compuestos como el ABS pueden añadirse para mejorar los productos.³⁹

2.2 ADITIVOS

Los aditivos se definen como los materiales que le agregan a las mezclas en bajas cantidades, para mejorar sus características, pero sin afectar sus propiedades, dependiendo de lo que se quiera obtener. Generalmente se usan mezclas de caucho sintético y natural, y se agregan estos tipos de aditivos logrando formar semi-productos para que al vulcanizarse se podrá obtener un producto final. Los aditivos deben ayudar a que la mezcla se homogenice y deben ayudar a que todos los materiales se incorporen fácilmente.⁴⁰ El humo negro es usado para dar dureza al producto final, también se pueden usar otros aditivos como el óxido de cinc y ciertas arcillas. El carbonato de calcio o el sulfato de bario pueden ser usados para mejorar la elasticidad, pero bajar la dureza⁴¹. Existen distintitos tipos de aditivos, los cuales se agregan según la característica o propiedad que se desee o el producto que se quiere lograr, algunos de los más comunes son:

³⁶ GAVIRIA G, William. Caucho Sintético. p.367

³⁷ CHAPTER 5: 1,3-BUTADIENE [en línea], Europe: Copenhagen, Denmar, 2000, p. 3. [Consultado el 8 de noviembre de 2019]. Disponible en: http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0018/123057/AQG2ndEd_5_3butadiene.pdf?ua=1

³⁸ CASTRO, Op. Cit., p. 36

³⁹ TADAKI, Op. Cit., p.6

⁴⁰ STRUKTOL. Manual del Caucho. p. 3.

⁴¹ CASTRO, Op. Cit., p. 29

2.2.1 Vulcanizadores. Los vulcanizadores o más comúnmente llamados como agentes vulcanizante son aquellos compuestos que se usan para hacer efectiva la vulcanización, estos deben ser solubles en el caucho o la mezcla a usar y deben poderse homogenizar fácilmente. El agente más común usado en la actualidad es el azufre, aunque existen otros que pueden ser efectivos, este es el agente más utilizado por sus propiedades y características, entre estas se encuentran su bajo costo, facilidad de conseguir, no afectar otros compuestos de la mezcla, vulcanizaciones con buenas propiedades y gran rapidez, además al añadir acelerantes se puede configurar velocidades y propiedades finales.⁴²

2.2.2 Acelerantes. Estos aditivos son aquellas sustancias que se agregan para aumentar la velocidad de reacción con la que ocurre la vulcanización ya que sin esta la reacción es muy lenta, y es usada en pequeñas cantidades. Además de aumentar la velocidad también es usado por otro tipo de ventajas como disminuir la cantidad de azufre usado, facilita el envejecimiento, y en general mejora las propiedades mecánicas que se quieren obtener del producto final. Existen distintas clasificaciones para los acelerantes la primera se da según la velocidad de vulcanización dividida en: lentos, medios, rápidos y ultra-rápidos, y por otro lado se encuentra la clasificación según el curado el cual se divide en primario que son los que retrasan el “scorch” logrando curados rápidos o medios, y los secundarios que ayudan a mejorar las velocidades de curado.⁴³

2.2.3 Activadores. Los activadores son unos aditivos similares a los acelerantes y deben trabajar en conjunto, ya que los acelerantes orgánicos necesitan de activadores inorgánicos u orgánicos para tener un mejor comportamiento. Los activadores ayudan en el proceso de vulcanización acelerando el curado, aunque también tienen otras ventajas como la mejora en la incorporación y dispersión de la carga, y que tiene un gran efecto con poca cantidad. Algunos de los activadores orgánicos son el ácido palmítico, el laurico y sales de zinc, por otro lado, el más importante activador inorgánico es el óxido de zinc y es el más usado en la industria actualmente.⁴⁴

2.2.4 Antidegradante. Este tipo de aditivo tiene como principal función evitar que las propiedades varíen a lo largo de la vida útil del producto, sea por oxidación o por degradación por el ozono. Al momento de escoger el Antidegradante es importante tener en cuenta que se prefiere que este sea soluble en el caucho, pero no en los componentes líquidos, para disminuir las pérdidas, además que sea económico, estable al calor, al oxígeno y factores externos y se debe saber en qué producto será usado. Este aditivo se divide en dos principalmente, en antioxidantes y antiozonantes, como su nombre lo dice el primero es usados para prevenir la

⁴² BRASERO, Op. Cit., p .41

⁴³ Ibíd., p .41

⁴⁴ STRUKTOL, Op. Cit., p. 43

degradación por oxidación y el segundo es usado para prevenir la degradación cuando el caucho es expuesto al ozono.⁴⁵

2.2.5 Peptizantes. Los Peptizantes son usados para reducir la viscosidad del caucho logrando facilitar la masticación, la cual se refiere a la rotura termo-mecánica del caucho en presencia de bajas temperaturas. Las ventajas que se presentan con este aditivo son una mejor dispersión de compuestos, uso de menores temperaturas, facilidad para incorporar la carga, mejor calandrado y moldeado, y buena pegajosidad, entre otras que dependerá con que aditivos y cauchos sea combinado. Existen dos partes de la peptización: la parte química que se realiza a temperaturas elevadas y se hace la rotura termo-oxidativa y catalizada, y después la baja viscosidad ayuda a incorporar todos los compuestos de la mezcla logrando una elaboración más fácil del producto con menor tiempo y energía.⁴⁶

2.2.6 Colorantes. Los colorantes o también llamados pigmentos son los aditivos usados para dar la tonalidad que se desee a la mezcla o formulación, su funcionamiento se basa en que el color se adhiere al material por medio de absorción, retención mecánica o enlace iónico o covalente, pero es necesario que primero se tenga una base blanca por medio de litopón o el dióxido de titanio. Existen muchos colorantes en la actualidad, estos se obtienen a partir de alquitrán de hulla, hidrocarburos bencénicos, fenoles, etc. Uno de los colorantes más usados en la industria del caucho es el negro humo, que como su nombre lo dice proporciona el color negro a la mezcla, pero además le da propiedades de resistencia a la abrasión y tensión.⁴⁷

2.2.7 Vulcanización. La vulcanización es un procedimiento que existe hace cientos de años dado gracias a investigaciones hechas por Charles Goodyear, al experimentar con cauchos. Después de muchas exploraciones, se descubrió que el azufre era uno de los elementos que mejor funcionaban como agente vulcanizante y aun después de años sigue siendo uno de los más usados. La vulcanización como se observa en la figura 5, se realiza a compuestos elastomericos para poder pasar de un material plástico a uno elástico por medio de la unión de varias cadenas poliméricas logrando que no se logre el deslizamiento de las cadenas cuando el material se someta a un esfuerzo y recuperando su forma original.⁴⁸

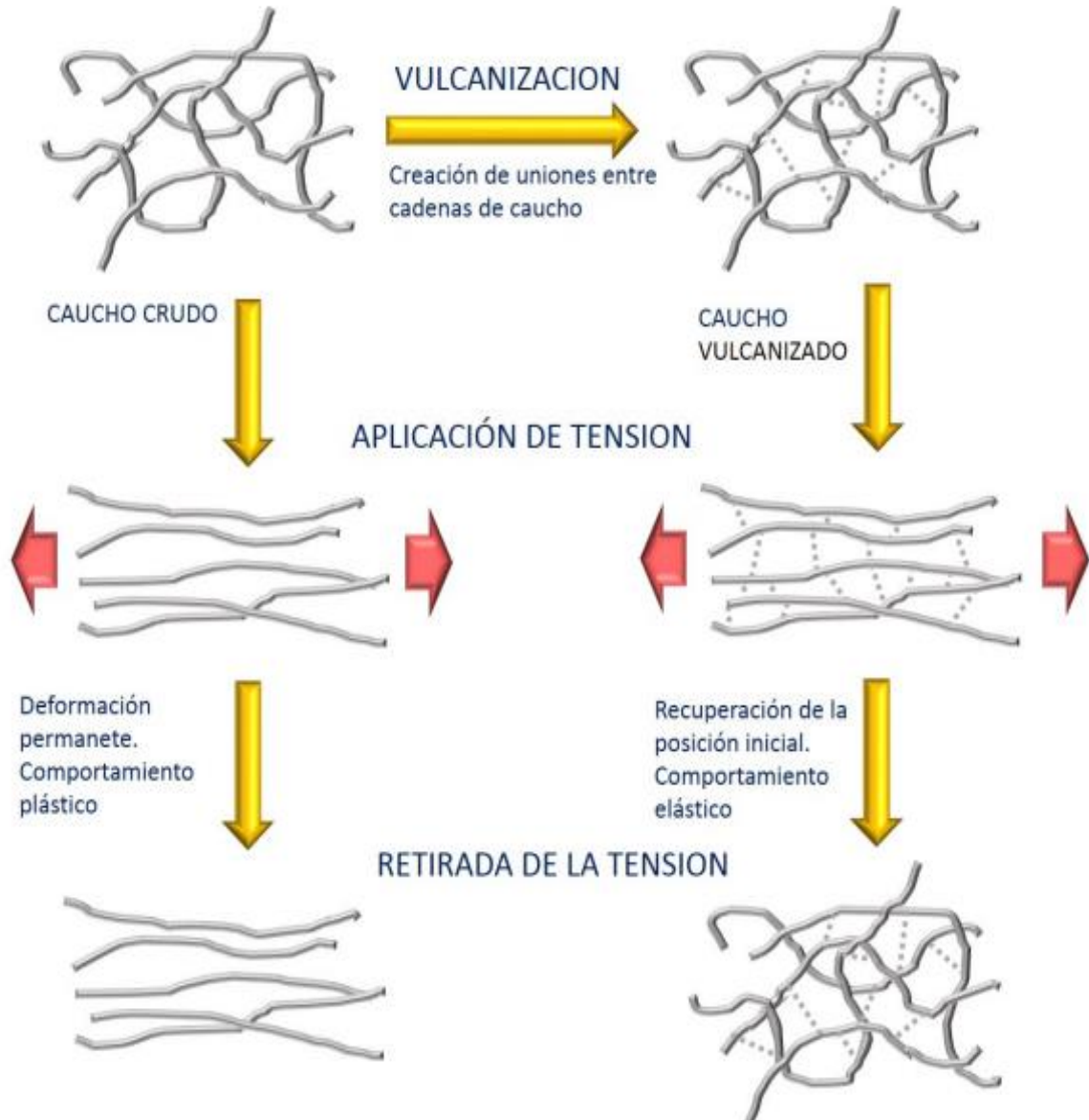
⁴⁵ GONZÁLEZ CANTÚ, María Concepción. Componentes involucrados en la formulación de caucho. [en línea]. (15 septiembre 2003). [Consultado el 8 de noviembre de 2019]. Disponible en: <http://www.interempresas.net/Plastico/Articulos/6744-Componentes-involucrados-en-la-formulacion-de-caucho.html>

⁴⁶ STRUKTOL, Op. Cit., p. 18

⁴⁷ GONZÁLEZ, Op. Cit.

⁴⁸ BRASERO, Op. Cit., p. 40

Figura 5. Proceso de vulcanización.



Fuente: BRASERO ESPADA, Justo. Desarrollo de nuevas formulaciones de látex de caucho natural libres de n-nitrosaminas, hipoalérgicas y ecológicas, y su caracterización por RMN de campo bajo. Tesis Doctoral. Madrid. UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, 2017. p. 40

Es importante resaltar que además del azufre se pueden usar más compuestos como, peróxidos, azidas, isocianatos, y que existen otras formas de hacer la vulcanización como por ejemplo por medio de radiación.

2.3 PROPIEDADES FÍSICAS

2.3.1 Densidad relativa. Se define la densidad relativa o de forma más común llamada gravedad específica, como una propiedad intensiva, donde esta se comporta como un número adimensional que relaciona la densidad de una sustancia con respecto a otra que se toma como referencia, usando generalmente el agua como la sustancia por excelencia ($\rho = 1 \text{ g/cm}^3$ a 4°C) para sustancias líquidas o sólidas. Esta propiedad se calcula por medio de la siguiente fórmula: ⁴⁹

Ecuación 1. Ecuación de Densidad.

$$\rho_r = \frac{\rho}{\rho_{H_2O}}$$

Fuente: TAIPE, Gumercindo Huamani. Densidad en líquidos: Método del Picnómetro. [en línea]. <<http://www.geocities.ws/todolostrabajossalto/fico4.pdf>>. [citado en 20 de marzo del 2019]

2.3.2 Dureza. Esta propiedad es dada a los materiales que resisten rayados y penetrados, no es una característica propia del material, pero según los compuestos usados puede generarse. Existen distintas formas de medir la dureza, comúnmente se basan en realizar una deformación local sobre el material evaluándose a través de un indentador bajo carga.⁵⁰

De forma general existen dos formas de clasificar los métodos de obtención de la dureza basados en la aplicación de carga:

- El primero se denomina ensayos estáticos y su funcionamiento se basa en que la carga se aplica de forma estática o cuasi-estática como su nombre lo dice, para este método se toma un indentador que presiona de forma lenta contra la superficie de ensayo, el resultado de este ensayo se da a partir del cociente de la carga aplicada y el área de la huella que deja el indentador en la superficie, como se describe en el método Brinell, Vickers y Knoop, o bien es una medida de la profundidad de la indentación como en el ensayo Rockwell⁵¹.
- El segundo método se llama ensayos dinámicos, en este caso la carga se aplicará en forma de impacto en donde el indentador es lanzado sobre la

⁴⁹ TAIPE, Gumercindo Huamani. Densidad en líquidos: Método del Picnómetro. [en línea]. [Consultado el 15 de noviembre de 2019]. Disponible en: <http://www.geocities.ws/todolostrabajossalto/fico4.pdf>

⁵⁰ VERGARA, Fernando y MARTINEZ, Norma. Ciencia de los materiales. [en línea]. INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL, 2008. [Consultado el 11 de noviembre de 2019]. Disponible en: <https://chirinosilvaroger.files.wordpress.com/2015/10/apuentes-de-ciencia-de-materiales-ii.pdf>

⁵¹ ENSAYO DE DUREZA. [en línea]. [Consultado en 10 de noviembre de 2019]. Disponible en: <http://190.105.160.51/~material/materiales/presentaciones/ApunteDureza.pdf>

superficie a ensayar con una determinada energía y el valor de dureza se obtiene a partir de la energía de rebote del penetrador después de impactar en la muestra, como se demuestra en el método de Shore y en el de Leeb, los cuales fueron conocidos como métodos de dureza por rebote.⁵²

2.3.3 Flexión. La flexión es dada por el movimiento que se provoca por los esfuerzos resultantes de aplicar fuerzas en la sección genérica de forma perpendicular al eje principal,⁵³ este movimiento provoca que en la parte cóncava halla compresión y en la convexa, tracción. Existen diferentes clases de flexión dependiendo de cómo y en donde se aplique el esfuerzo, estas son:

- Flexión Compuesta
- Flexión Simple
- Flexión Pura

Esta propiedad se instaura como un ensayo de fatiga que es realizado a las probetas planas, a las cuales se les debe hacer una incisión en el centro para que se puedan flectar a 90° en el equipo de flexión a una velocidad establecida observando cómo se propaga la incisión evaluando el comportamiento en la suela.⁵⁴

2.3.4 Deformación por compresión. La compresión es una propiedad donde se aplica un aplastamiento al material sin observar alguna variación en el volumen, pero se debe lograr una disminución en el espesor proporcionalmente a lo que se expande lateralmente, si no se logra esa expansión lateral, significa que el material tiene características de un compuesto rígido.⁵⁵

Es importante tener en cuenta la superficie para saber el comportamiento de la compresión, ya que pueden ocurrir dos situaciones, una donde se puede deslizar libremente la distribución de esfuerzos y las formaciones estarán de manera homogénea arrojan dando resultados independientes a la probeta, por otro lado, también se puede presentar un deslizamiento impedido lo que provocara un abombamiento de las paredes laterales libres, por lo cual la compresión dependerá de la rigidez, forma y dimensiones de la probeta. Estas comparaciones se han hecho a partir del módulo efectivo de comparación que es basado en el módulo de Young, su constante y el factor de forma,⁵⁶ este módulo se basa en la relación que existe

⁵²ENSAYO DE DUREZA. Op, Cit., p.10

⁵³BENEYTO, Pablo. Capítulo VI: Flexión. [en línea]. [Consultado el 16 de noviembre de 2019]. Disponible en: http://ing.unne.edu.ar/mecap/Apuntes/Estabilidad_2/Cap06-Flexion.pdf

⁵⁴ ROYO. Op, Cit., p.310-311

⁵⁵Ibíd., p. 299

⁵⁶ MEDINA, Hugo. Capítulo 1: Elasticidad. [en línea] [Consultado el 2 de noviembre]. Disponible en: http://repositorio.pucp.edu.pe/index/bitstream/handle/123456789/7140/Medina_Fisica2_Cap1.pdf?sequence=2

entre el esfuerzo y la deformación unitaria, teniendo en cuenta la dirección en la que se aplica la fuerza y se calcula con la siguiente formula:

Ecuación 2. Ecuación de Compresión.

$$Y = \frac{F/A}{\Delta\ell/\ell} = \frac{S}{\delta}$$

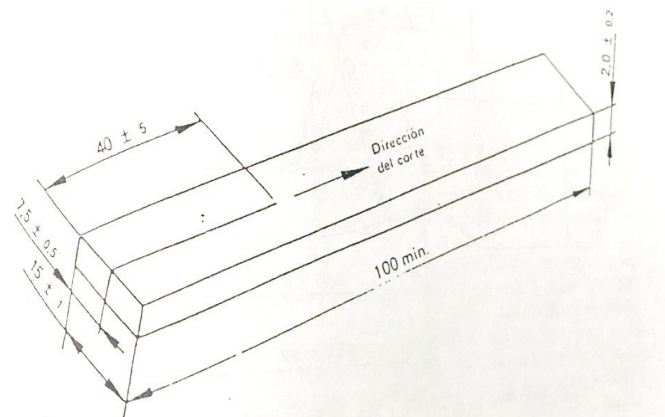
Fuente: ROYO, Joaquín. Manual de tecnología del caucho: Ingredientes de las mezclas de caucho. 2da edición. Barcelona: Consorcio Nacional de Industriales del Caucho, 1989.

2.3.5 Resistencia al desgarre. La resistencia al desgarre es una propiedad física descrita como la fuerza que se necesita para prolongar una grieta, abertura o interrupción penetrante producida involuntariamente en la probeta en dirección longitudinal a esta. Según el método de ensayo y la geometría de la probeta, resultan diferentes valores de desgarro⁵⁷

Según el método que se usara, existen distintos tipos de análisis que se aplicaran en la probeta, algunos ejemplos se muestran a continuación:

- Método A: Probeta tipo pantalón

Imagen 1. Probeta tipo pantalón

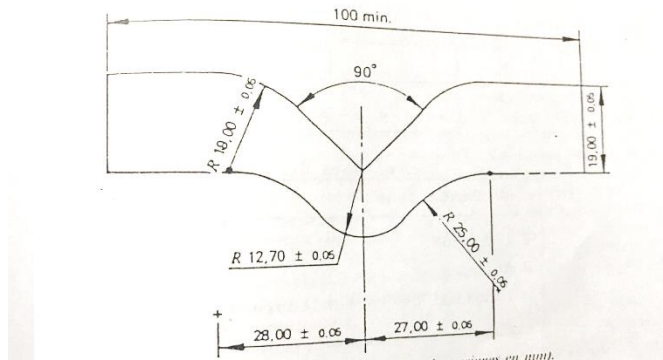


Fuente: ROYO, Joaquín. Manual de tecnología del caucho: Ingredientes de las mezclas de caucho. 2da edición. Barcelona: Consorcio Nacional de Industriales del Caucho, 1989. p.303

⁵⁷INESCOP. Laboratorios. Suelas y plantillas: Resistencia al desgarro. [en línea]. [Consultado el 6 de noviembre de 2019]. Disponible en: https://www.ctcr.es/attachments/article/104/CATALOGO_LABORATORIO.pdf

- Método B: Probeta Angular
 - a) Con hendidura
 - b) Sin hendidura

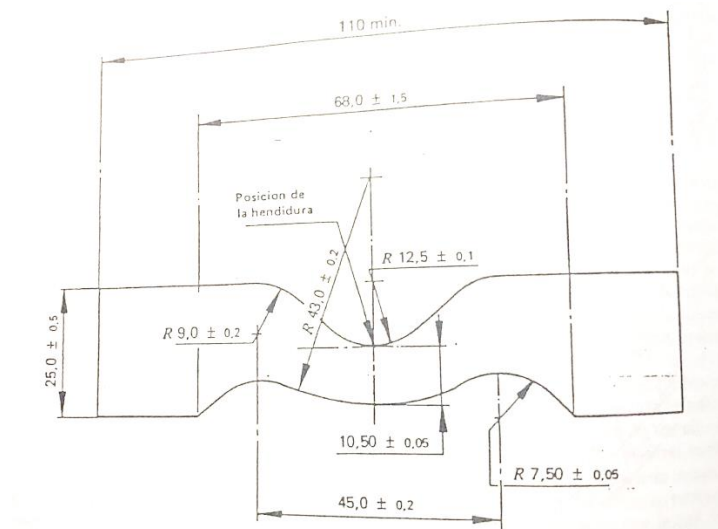
Imagen 2. Probeta tipo angular.



Fuente: ROYO, Joaquín. Manual de tecnología del caucho: Ingredientes de las mezclas de caucho. 2da edición. Barcelona: Consorcio Nacional de Industriales del Caucho, 1989. p.303

- Método C: Probeta de media luna

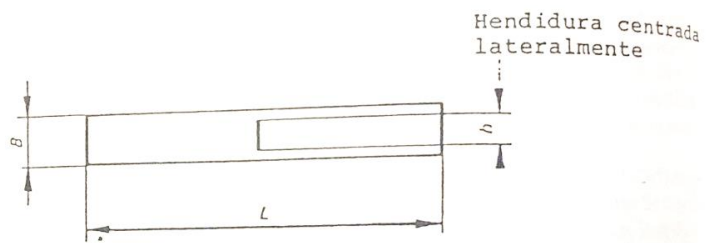
Imagen 3. Probeta tipo media luna.



Fuente: ROYO, Joaquín. Manual de tecnología del caucho: Ingredientes de las mezclas de caucho. 2da edición. Barcelona: Consorcio Nacional de Industriales del Caucho, 1989. p.303

- Probeta Delft

Imagen 4. Probeta tipo Delft.



Fuente: ROYO, Joaquín. Manual de tecnología del caucho: Ingredientes de las mezclas de caucho. 2da edición. Barcelona: Consorcio Nacional de Industriales del Caucho, 1989. p.303

2.3.6 Índice de abrasión. La abrasión es la pérdida de material que se produce por la fricción que existe de cualquier materia contra otra superficie, esta puede ver afectada por otras propiedades físicas externas como el desgarro, fatiga, tracción, entre otras, provocando variaciones en los resultados, por dicha razón, se debe tener claridad que los ensayos a nivel laboratorio no pueden dar resultados ciertos de cómo se comportara el material a nivel industrial.⁵⁸

Para poder encontrar el índice de abrasión, se deben realizar una serie de pruebas donde se hallará la cantidad de pérdida de peso dividida en la densidad del material dando como resultado la pérdida en mm^3 , de esta forma se podrá hacer una comparación entre distintos cauchos donde se establezca que porcentaje de pérdida representa cada uno.

⁵⁸ ROYO, Op. Cit., p. 306

3. PRE EXPERIMENTACIÓN

Teniendo como base los conceptos presentados en el capítulo dos, es posible dar inicio a la evaluación de los compuestos en caucho para suelas existentes en la empresa Croydon Colombia S.A. De esta forma, se tendrá un punto de partida para establecer los principales componentes que influyen directamente en las propiedades físicas de interés en las formulaciones de caucho.

Actualmente, en la empresa existen tres formulaciones de suela en caucho, cada una con su respectivo nombre interno: Z-29, Z-8 y Z-24-R (por razones de simplicidad, manejaremos estos nombres para este documento). A estos compuestos ya estipulados se les realizará la respectiva caracterización de las propiedades físicas establecidas en la norma NTMD-0099-A5⁵⁹, dichas características son: dureza, resistencia a la abrasión, resistencia a la flexión, resistencia al desgarre, densidad relativa, cambio de dureza y deformación al patín por compresión, los estándares que se deben cumplir para lograr la suela concorde a la norma NTMD-0099-A5⁶⁰ se observan en la tabla 5. Cada uno de estos requisitos serán evaluados bajo una norma específica (Anexo B), que dictamina el procedimiento correcto y cada uno de los parámetros necesarios para desarrollar adecuadamente cada prueba.

Tabla 5. Parámetros estándar según la norma NTMD-0099-A5

PROPIEDAD	ESTÁNDAR
DUREZA (Shore A)	65+/-5
CAMBIO DE DUREZA LUEGO DE ENVEJECIMIENTO (Shore A)	De 0 a +5
ABRASIÓN	Max 128
DENSIDAD	1,08-1,25
RESISTENCIA AL DESGARRE (Kgf/m)	Min 7500
DEFORMACIÓN POR COMPRESIÓN (%)	Max 34 %
FLEXION (mm)	Max 16,5-200 Kilociclos

Fuente. MINISTERIO DE DEFENSA NACIONAL. Norma técnica “BOTA DE COMBATE MEDIA CAÑA EN CUERO SISTEMA VULCANIZADO E INYECCIÓN DIRECTA”. Bogotá. 2012. 45p. (NTMD-0099-A5)

⁵⁹ MINISTERIO DE DEFENSA NACIONAL. Norma técnica “BOTA DE COMBATE MEDIA CAÑA EN CUERO SISTEMA VULCANIZADO E INYECCIÓN DIRECTA”. Bogotá. 2012. 45p. (NTMD-0099-A5)

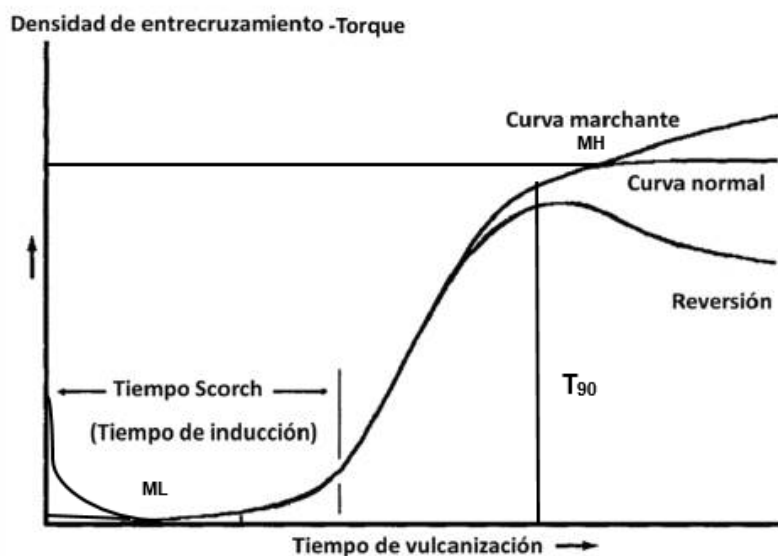
⁶⁰ *Ibíd.* p.20

3.1 CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS EN CAUCHO PARA SUELAS

Las caracterizaciones de los compuestos en caucho son realizadas mediante probetas, que son obtenidas a partir de la vulcanización en molde o troquelando la muestra ya vulcanizada, por esto es menester conocer el tiempo óptimo de vulcanización de cada mezcla a una temperatura determinada. Un estudio reológico a cada formulación de caucho dará como resultado una curva reológica en la cual se observará éste tiempo de vulcanización.

3.1.1 Reometría. El instrumento usado para realizar el estudio reológico en Croydon es el reómetro Monsanto-100 (ver imagen 5), el cual es utilizado para saber la curva de todos los compuestos en caucho de la empresa. El procedimiento que se debe seguir para obtener dicha curva es, en primera instancia pesar de diez a doce gramos de la muestra a analizar, a continuación, se lleva a la cámara colocándola sobre el rotor, el cual se encuentra programado a condiciones pre-establecidas de temperatura, presión y tiempo (150°C en ambos platos y presión de mínimo 16 psia), en cuanto al tiempo, está condicionado por la temperatura y las características de vulcanización propias de la mezcla. El rotor girará y hará un esfuerzo de torque que es directamente proporcional a la rigidez del polímero, aumentando a medida que avanza la cura del compuesto, es decir, mientras se va vulcanizando hasta que llega a un esfuerzo máximo o éste es estable. Finalmente dará como resultado la curva reológica o curva de cura en donde se evidencian distintos parámetros como el tiempo óptimo de vulcanización a una temperatura dada, el comportamiento al fluir, las propiedades mecánicas del caucho en estado fundido, los parámetros visco-elásticos, el tiempo Scorch entre otros, a continuación, se muestra la figura 6 en donde se evidencian estos parámetros.

Figura 6. Ejemplo de curva reométrica



Fuente: elaboración propia

En la figura 6 se evidencia los principales parámetros presentes en una curva de curado, entre ellos el tiempo Scorch, el cual es el tiempo que el operario puede durar procesando el caucho antes de la vulcanización del mismo, el ML se refiere al torque mínimo de la mezcla, análogamente, MH se refiere al torque máximo que alcanza la formulación, cabe aclarar que el torque es la fuerza que aplica el rotor sobre la muestra de caucho mientras gira y es directamente proporcional a la rigidez del compuesto. En cuanto al T90 es el tiempo óptimo requerido para la vulcanización de la mezcla, éste es el parámetro que se tomará en cuenta en el momento en que se realicen las probetas para desarrollar los análisis requeridos.⁶¹

La finalización del proceso de vulcanización se puede evidenciar con la estabilización del torque, la cual es una curva normal y es la deseada en los compuestos, debido a que su torque se mantiene constante. El aumento del torque es la curva marchante y la disminución del torque es el fenómeno conocido como reversión, esto es atribuido a la desulfurización de los compuestos. Dado el caso en el que se tenga alguno de los dos comportamientos no deseados (curva marchante o reversión), pueden ser evitadas sin necesidad de hacer cambios en los aditivos o en la formulación impidiendo que se supere el tiempo óptimo de vulcanización.

Teniendo la curva reológica es posible proceder a la preparación de probetas que se harán de distintas formas, tamaños y dimensiones de acuerdo a la prueba a realizar, estos parámetros están basados en lo estipulado por cada una de las normas que rigen estos ensayos.

Imagen 5. Reómetro Monsanto-100.



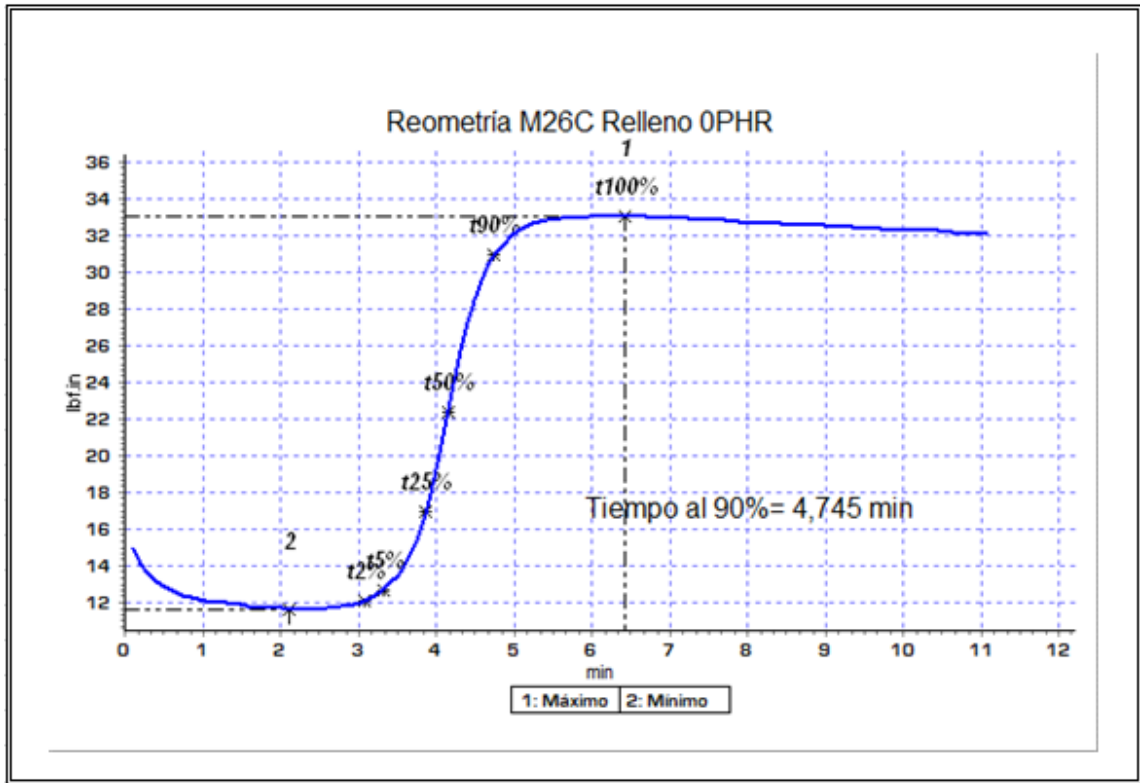
Fuente: elaboración propia.

⁶¹ GARCIA, Op. Cit., p. 54

Para observar el comportamiento de cada uno de los compuestos, se lee la curva reológica de cada uno de las formulaciones en caucho existentes en la empresa, los resultados se evidencian en las gráficas que se ilustran a continuación:

Gráfica 1 Reometría Z-29.

Codigo	Z-29	Responsable CAMILO PARRA					
Lote	120219						
Muestra	ML (lbf/in)	MH (lbf/in)	TpU °C	TpL °C	t2% (min)	t50% (min)	t90% (min)
1	12	33	149	150	3,06	4,15	4,75



Fuente: elaboración propia.

En la figura 6 se establecieron los principales parámetros que se evidencian en una curva reológica, con base en esto es posible leer las diferentes reometrías de cualquier tipo de caucho. En la gráfica 1 se observa la curva de cura para el compuesto Z-29, los dos ítems con mayor importancia en el momento de realizar las probetas por medio de vulcanización por moldeo que se usaran para analizar este compuesto, son el tiempo óptimo de vulcanización a una temperatura dada y el tipo de curva que presenta (de aquí en adelante, éstos son los dos datos que serán extraídos para todas las formulaciones que se les realice un análisis reológico para esta investigación).

Se evidencia una curva con un poco de reversión, sin embargo, es aceptable debido a que el torque máximo disminuye tan solo 1 lbf/in, en el caso en que se desee evitar esta pérdida de rigidez del polímero, basta con no sobrepasar el tiempo de vulcanización en el que la mezcla llegó a su máximo. A su vez, se obtiene el tiempo óptimo de vulcanización a una temperatura de 150°C (el instrumento fue puesto a condiciones pre-establecidas con esta temperatura en ambos platos, este dato se puede leer en la tabla como TpU y TpL, tienden a ser constantes pero pueden existir pequeñas variaciones entre mezclas), que para este caso en específico es 4,745 min, este dato es posible leerlo en la gráfica como “Tiempo al 90%”, es evidente que dejar la mezcla vulcanizando con esta exactitud es complejo, por ende, se redondea el dato de tiempo hacia arriba de esta forma se asegura que habrá una vulcanización completa, por consiguiente, el tiempo óptimo de vulcanización es de cinco minutos a una temperatura de 150°C para esta formulación.

Para las otras dos formulaciones se presenta la tabla 6 donde se podrá observar los valores de la curva, principalmente el tiempo óptimo de vulcanización que es nuestra variable de interés, además en el ANEXO A se encontraran las gráficas de las curvas de cada formulación, para estas curvas se les realiza el mismo análisis ya que todas se comportan de forma similar.

Tabla 6. Datos de reometrías de las formulaciones Z-8 y Z-24R

FORMULACIÓN	MUERSTRA	ML (Lbf/in)	MH (lbf/in)	TpU °c	TpL °C	t2 % (min)	t50% (min)	t90% (min)
Z-8	1	6	31	148	150	3,79	5,08	6,51
Z-24-R	1	10	40	149	150	4,4	5,96	7,01

Fuente: elaboración propia

3.1.2 Preparación de probetas. Según las pruebas físicas que se realizaran, existen diferentes prototipos de moldes que darán las figuras y dimensiones establecidas para cada tipo de ensayo a realizar acorde a su norma asociada.

3.1.2.1 Densidad relativa. Según la NTC 456⁶² no se establece un tipo de molde específico para realizar esta prueba, no obstante, se requiere que la muestra sea un caucho con superficies lisas, libre de grietas y polvos y debe tener un peso mínimo de 2,5g, tal como se muestra en la imagen 6.

⁶² INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Caucho vulcanizado, determinación de densidad. Bogotá: ICONTEC, 2004. 10p. (NTC 456)

Imagen 6. Probeta de densidad.



Fuente: elaboración propia.

3.1.2.2 Dureza. Según la NTC 367⁶³ se determina que las probetas para medir la dureza de un caucho deben ser cilíndricas y tener unas dimensiones de 6mm de espesor mínimo y un diámetro de 12mm, además de tener superficies planas, lisas y parejas como se evidencia en la imagen 7 (Para cambio de dureza se toman las mismas probetas ya mencionadas, pero con un envejecimiento de 24 horas a 100°C).

Imagen 7. Probeta de dureza.



Fuente: elaboración propia.

3.1.2.3 Resistencia a la flexión. Según la NTC 632⁶⁴ las probetas para realizar la prueba de resistencia a la flexión deben ser en forma de tira y en la mitad una hendidura que al doblarla permita formar un ángulo de 90°, sus dimensiones corresponden a 25mm \pm 1mm de ancho, 152mm de longitud mínima y 6,35mm \pm 0,03mm de espesor como se observa en la imagen 8. Se le debe realizar una perforación a 7mm \pm 0,3mm desde su base de soporte.

Imagen 8. Probeta de flexión.



Fuente: elaboración propia.

⁶³ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Propiedades del caucho, determinación de dureza con durómetro. Bogotá: ICONTEC, 2006. 40p. (NTC 467)

⁶⁴ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Método de ensayo para medir el deterioro del caucho. Crecimiento del corte por medio del equipo de flexión de Ross. Bogotá: ICONTEC, 2017. 10p. (NTC 632)

3.1.2.4 Resistencia al desgarre. Según la NTC 445⁶⁵ existen distintos tipos de probetas para realizar esta caracterización, debido a que el troquel existente en la empresa era de tipo C como se muestra en la imagen 9 fue el tipo de probeta seleccionada para realizar las pruebas. Ésta es llamada “en forma de corbatín” o “probeta sin arco” como se observa en la imagen 10 y debe formar un ángulo de 90° en la mitad. Tiene unas dimensiones de 2,3mm ± 1mm de espesor.

Imagen 9. Troquel probeta tipo C.



Fuente: elaboración propia.

Imagen 10. Probeta de desgarre.



Fuente: elaboración propia.

3.1.2.5 Índice de Abrasión. Según la NTC 4811⁶⁶ que establece los parámetros para medir el índice de abrasión, las probetas deben ser cilíndricas con un diámetro de 16mm y un espesor mínimo de 6mm, las muestras obtenidas son las que se ilustran en la imagen 11.

⁶⁵ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Determinación de la resistencia al desgarre del caucho vulcanizado convencional y de elastómeros termoplásticos. Bogotá: ICONTEC, 2006. 40p. (NTC 445)

⁶⁶ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Determinación de la resistencia a la abrasión del caucho y elastómeros. Santafé de Bogotá: ICONTEC, 2000. 20p. (NTC 4811)

Imagen 11. Probeta de abrasión.



Fuente: elaboración propia.

3.1.2.6 Compresión. Según la NTC 724⁶⁷ existen dos tipos de probetas para realizar esta prueba según el método que se desea aplicar, se usa el espécimen tipo 1 debido que funciona con todos los métodos, sus dimensiones son de 12,5 mm \pm 0,5mm de espesor y 29mm \pm 0,5mm de diámetro tal como se muestra en la imagen 12.

Imagen 12. Probeta de compresión.



Fuente: elaboración propia.

Todas las probetas son hechas con moldes en una prensa de vulcanización (ver imagen 14), a excepción de la de resistencia al desgarre que se realiza por medio del troquelado (ver imagen 13) de una lámina previamente vulcanizada y obtenida de un molde específico que asegura el espesor mínimo de la probeta. A su vez en la obtención de estas probetas es necesario tener en cuenta la dirección del grano al igual que en las probetas que se necesitan para medir la resistencia a la flexión. Todas las probetas deben ser dejadas en reposo por un periodo de tiempo de 16 a 96 horas para asegurar sus propiedades, al igual, algunas probetas dependiendo de la naturaleza del ensayo es necesario que atraviesen un periodo de envejecimiento a condiciones controladas de presión, temperatura, tiempo y humedad entre otras; no obstante, se profundizará en esto cuando se especifique cada uno de los ensayos y métodos a utilizar.

⁶⁷ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Métodos estándar para determinar la deformación del caucho por compresión. Bogotá: ICONTEC, 2018. 20p. (NTC 724)

Imagen 13. Máquina de troquelado.



Fuente: elaboración propia.

Imagen 14. Prensa de vulcanización.



Fuente: elaboración propia.

3.1.3 Evaluación de propiedades físicas. Al tener las probetas moldeadas y vulcanizadas con las formas y dimensiones estipuladas para cada tipo de ensayo, es posible proceder con la caracterización de cada una de las propiedades físicas de los compuestos en caucho, a continuación, se describirá la metodología para

realizar cada uno de los ensayos que permitirán determinar las propiedades actuales de las formulaciones en caucho para suela existentes en Croydon.

3.1.3.1 Densidad relativa. Para llevar a cabo este ensayo se toman las muestras mencionadas anteriormente y son llevadas a una balanza de precisión previamente tarada, obteniendo el valor denominado “ M_s ”; luego se realiza el respectivo montaje como se ilustra en la imagen 15, en donde el filamento debe estar a una distancia aproximada de 25 mm del fondo del vaso precipitado, se tara y se obtiene el valor “ M_h ”. Cabe aclarar que para obtener los valores anteriormente nombrados es necesario dar un tiempo de espera en donde la balanza estabilice el valor arrojado.

Imagen 15. Balanza analítica Mettler.



Fuente: elaboración propia.

Para obtener el valor de la densidad relativa es usada la ecuación 3:

Ecuación 3. Ecuación de Densidad.

$$\rho = \frac{M_s}{M_s - M_h} * \delta_{H_2O}$$

Fuente: INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Caucho vulcanizado, determinación de densidad, NTC 456. Bogotá: ICONTEC, 2004. 10p.

En donde:

ρ = Densidad del caucho a analizar (g/cm^3)

M_s = Peso neto de la muestra objeto de análisis (g)

M_h = Masa de volumen igual de agua (g)

δ_{H_2O} = Densidad de agua a temperatura ambiente (g/cm^3)

3.1.3.2 Dureza. En cuanto a la caracterización de la dureza para las formulaciones en caucho es utilizado un durómetro, en este caso, Croydon posee un durómetro Shore A (Ver imagen 16). El procedimiento consiste en colocar la probeta sobre el plato soporte a $25,4 \text{ mm} \pm 2,5 \text{ mm}$ de la punta de penetración y accionar la palanca, al realizar esta acción la aguja penetra en el material y arroja una lectura de la dureza que posee el compuesto. Este procedimiento se debe realizar en cinco partes diferentes para cada probeta obteniendo un resultado que se determina mediante un promedio aritmético.

Imagen 16. Durómetro



Fuente: elaboración propia.

Cabe aclarar que se deben contabilizar quince segundos desde el momento en que la aguja penetra el material hasta la lectura de dureza arrojada por el instrumento.

3.1.3.3 Resistencia a la flexión. Para realizar este procedimiento, es necesario en primera instancia realizar un envejecimiento de las probetas a una temperatura y tiempo determinados (100°C y 24 horas), para esto en la empresa es usado un horno con circulación memmert (ver imagen 17) que satisface lo estipulado por la norma ASTM D 573, la cual establece el método estándar para el deterioro de caucho en un horno de aire. Seguido al envejecimiento es necesario dejar reposar

en las condiciones de humedad y temperatura propias del laboratorio un periodo de 16 a 96 horas.

Imagen 17. Horno Memmert 100.



Fuente: elaboración propia.

Al realizar el procedimiento anteriormente mencionado, las muestras son introducidas en el instrumento que las hará flexionar, para esto es usado un flexómetro Ross (Ver imagen 18) en él se aprietan las muestras de forma tal que la hendidura de la probeta quede en todo el ángulo de flexión de 90°, (cada vez que se cumple este proceso se denomina “ciclo”) en ese punto se realiza la incisión inicial la cual a medida que el ensayo avance se irá propagando a lo largo de la probeta. El ensayo se finaliza en el momento en el que cumpla los 200 kilociclos o la punción se propague por más de 2/3 del ancho total de la probeta.

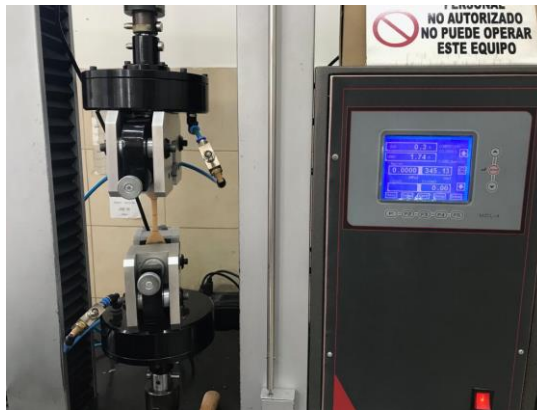
Imagen 18. Flexómetro de suelas Satra Ross.



Fuente: elaboración propia.

3.1.3.4 Resistencia al desgarre. Para obtener los datos de los compuestos en caucho relacionados a esta propiedad, en Croydon es usado el dinamómetro ELECAV MCIL-4 (ver imagen 19) el cual posee dos mordazas con cierre neumático que proporcionan una presión firme y uniforme a lo largo de los extremos de la probeta que es donde se sujeta, garantizando que la separación de las mordazas se dé sin inconvenientes ni deslizamiento de la probeta, de lo contrario provocaría errores de medición.

Imagen 19. Dinamómetro ELECAV MCIL-4.

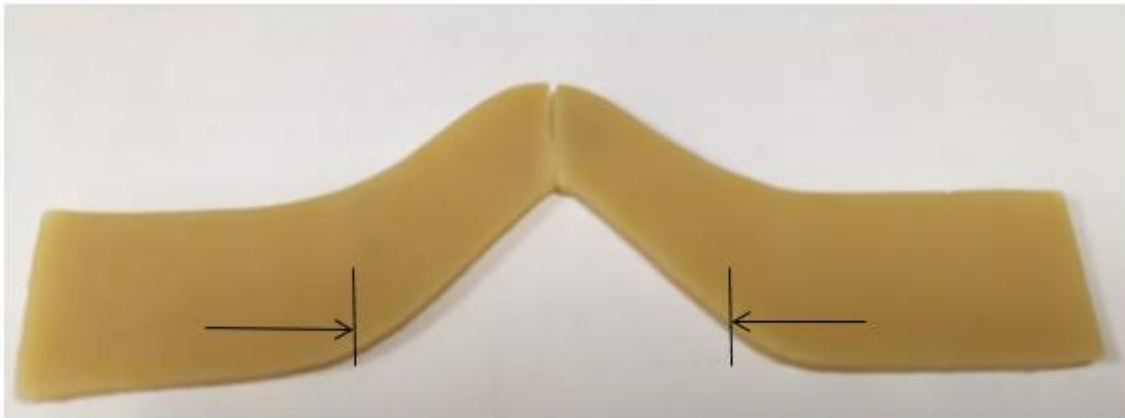


Fuente: elaboración propia.

La velocidad de separación de las mordazas es de $500 \frac{mm}{min} \pm 50 \frac{mm}{min}$, y la separación entre ellas debe ser de 75mm, cerciorando que en cada mordaza se tenga el mismo espacio de probeta.

La resistencia al desgarre en este tipo de probetas es medida por la fuerza máxima por unidad de espesor de probeta, que es necesaria para producir una ruptura en la muestra. En cuanto al espesor se deben tomar tres medidas a lo largo de la probeta en la sección reducida (ver imagen 20) y el valor que es usado para el cálculo es la mediana entre los tres.

Imagen 20. Sección reducida probeta tipo corbatín.



Fuente: elaboración propia.

La ecuación que relaciona las variables nombradas se muestra a continuación:

Ecuación 4. Ecuación de resistencia al desgarre.

$$T_s = f/d$$

Fuente: INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Determinación de la resistencia al desgarre del caucho vulcanizado convencional y de elastómeros termoplásticos, NTC 445. Bogotá: ICONTEC, 2006. 40p.

En donde:

$$\begin{aligned} T_s &= \text{Resistencia al desgarre (KgF/mm)} \\ f &= \text{Fuerza máxima (KgF)} \\ d &= \text{Espesor medio de cada probeta (mm)} \end{aligned}$$

3.1.3.5 Abrasión. Para la obtención del índice de abrasión primero se debe tomar las probetas ya especificadas y hallar la densidad por medio del método del numeral 3.1.3.1, se prosigue a calcular el peso seco de cada probeta antes de ponerse en el abrasímetro de suelas Zwick mostrado en la imagen 21. Después se toma la probeta y se introduce en el abrasímetro, se asegura de manera adecuada dejando $2\text{mm} \pm 0,2\text{ mm}$ sobresalgan de la cavidad. Se realiza una corrida (desplazamiento de la probeta a lo largo de un instrumento cilíndrico giratorio que lo cubre una tela abrasiva de 40m) por probeta, la cual tendrá un desgaste, es decir una pérdida de masa por la fricción con la lija. Luego se recupera la probeta desgastada y vuelve a ser pesada en la balanza analítica obteniendo el nuevo peso.

Imagen 21. Abrasímetro de suela Zwick.



Fuente: elaboración propia.

El índice de abrasión se halla por medio de la ecuación 5, donde se relaciona las diferencias de pesos y densidades calculadas de cada probeta, con el factor de corrección del equipo que será constante, y el factor de la lija que cambiará según la lija que se use (se debe tener en cuenta que debe ser el mismo durante toda la experimentación para no afectar los resultados).

Ecuación 5. Ecuación de índice de abrasión.

$$A = \frac{\Delta m * S_o}{\rho * S}$$

Fuente: INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Determinación de la resistencia a la abrasión del caucho y elastómeros, NTC 4811. Santafé de Bogotá: ICONTEC, 2000. 20p.

En donde:

A =Abrasión (mm^3)
 Δm = Diferencia de pesos (g)
 ρ = Densidad de probeta (g/cm^3)
 S = Factor de lija
 S_o =Factor de corrección (200)

3.1.3.6 Compresión. Para hallar la deformación del patín por compresión es necesario el instrumento ilustrado en la imagen 22 el cual permite ejercer una fuerza uniforme a lo largo de toda la placa, asegurando que cada una de las probetas estén sometidas a la misma presión. Antes de llevar las probetas al artefacto se debe tomar el espesor de estas, con una aproximación de 0,02 mm, midiendo tres veces y dejando como base para los cálculos el dato de la mediana. Se lleva al instrumento, se comprime totalmente y luego es introducido a un horno con circulación de aire (en este caso es usado el horno memmert ilustrado en la imagen

17), se ajusta las condiciones de temperatura a 70°C y es dejado por 22 horas para que se produzca un deterioramiento del caucho y observar el porcentaje de deformación que se produce en la muestra. Al cumplirse el tiempo de envejecimiento, la muestra es extraída y es dejada sobre una superficie poco conductiva por treinta minutos para que se enfríe naturalmente.

Imagen 22. Montaje de compresión.



Fuente: elaboración propia.

Luego del periodo de enfriamiento se vuelven a medir los espesores de las probetas del mismo modo que fue descrito anteriormente, con el nuevo valor tomado es posible calcular el porcentaje de deformación del patín con la siguiente formula:

Ecuación 6. Ecuación de compresión.

$$C_A = \left[\frac{(t_0 - t_1)}{t_0} \right] * 100$$

Fuente: INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Métodos estándar para determinar la deformación del caucho por compresión, NTC 724. Bogotá: ICONTEC, 2018. 20p.

En donde:

C_A = Deformación por compresión (%)

t_0 = Espesor inicial (mm)

t_1 = Espesor final (mm)

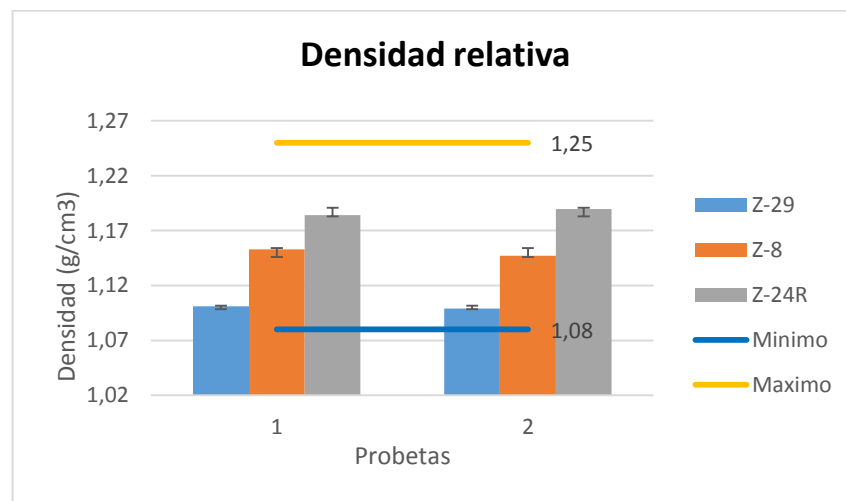
3.1.3.7 Cambio de dureza. Para determinar cómo cambia la dureza luego de un periodo de envejecimiento, se utiliza el mismo método explicado anteriormente en el numeral 3.1.3.3 para el deterioro de las probetas de caucho, debido a que está basado bajo la misma norma ASTM D 573 (es importante indicar que las probetas que serán expuestas a estas condiciones serán las mismas que fueron usadas para

hallar la dureza en el numeral 3.1.3.2). A continuación, se sigue el mismo procedimiento especificado en el numeral 3.1.3.2 para hallar el cambio de dureza de las probetas.

3.1.4 Resultados. Al llevar acabo la metodología de cada una de las pruebas nombradas anteriormente, fueron obtenidos los datos que determinan las características de las formulaciones en caucho para suela de Croydon, dichos resultados fueron tabulados y posteriormente graficados para su fácil lectura (las tablas de los datos obtenidos así como cada parámetro que se usó en las ecuaciones se encuentran en el ANEXO C), de esta forma se concluirá, dependiendo de la composición de cada formulación (Z-29, Z-8, Z-24R) que compuestos son los de mayor peso e importancia en cada propiedad física de interés, obteniendo así una base para el desarrollo de esta investigación y caracterizando los compuestos actuales.

3.1.4.1 Densidad Relativa. Según la NTC 456⁶⁸ para el correcto desarrollo de esta prueba eran necesario mínimo dos ensayos, los cuales arrojaron los resultados mostrados en la gráfica 4 en donde están las tres formulaciones en caucho evaluadas. El mejor valor es aquel que esté en el rango estipulado por la norma NTMD-00-90-A5⁶⁹(1,08-1,25) como se muestra en la tabla 5.

Gráfica 2. Densidad en las formulaciones Z-29, Z-8 y Z24R.



Fuente: elaboración propia.

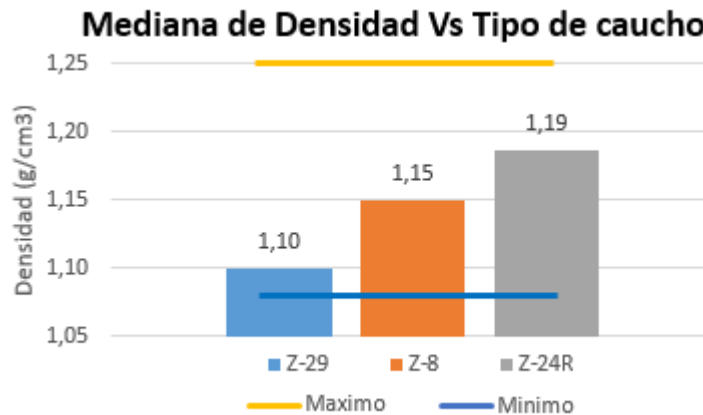
Al observar la gráfica 2 se evidencia que se presenta una desviación estándar mínima, especialmente para en la formulación Z-29, lo que significa que habrá una baja variación entre los dos ensayos de la misma formulación. Según la norma NTC 456 se debe hallar la mediana de los datos tabulados anteriormente y los resultados

⁶⁸ ICONTEC. Op, Cit. 10p.

⁶⁹ MINISTERIO DE DEFENSA NACIONAL. Op, Cit. p.20

se grafican para evidenciar que formulación en caucho cumple con los estándares establecidos por la norma ya mencionada.

Gráfica 3. Mediana de la densidad en las formulaciones Z-29, Z-8 y Z24R.



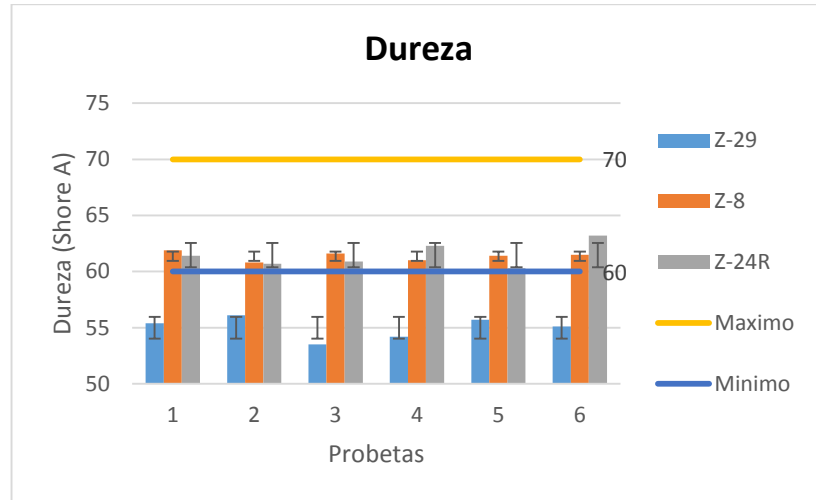
Fuente: elaboración propia.

En la gráfica 3 se observa el valor de la mediana de los resultados obtenidos respecto a la densidad relativa para cada una de las formulaciones en caucho, objeto de análisis. Es evidente afirmar que los tres compuestos se encuentran dentro del rango de aceptación cumpliendo con los requisitos referidos a densidad relativa. No obstante, la formulación Z-8 es la que se encuentra lejos de los límites inferior y superior estipulados.

3.1.4.2 Dureza. Esta propiedad es determinada mediante la metodología descrita en la NTC 467⁷⁰, la cual establece que es necesario mínimo tres ensayos con su respectiva replica, a cada uno de estos se le deben realizar cinco mediciones, los valores hallados se evidencian en la gráfica 4, los valores deseados están en el rango [60-70] según la norma base.

⁷⁰ ICONTEC. Op, Cit. 40p.

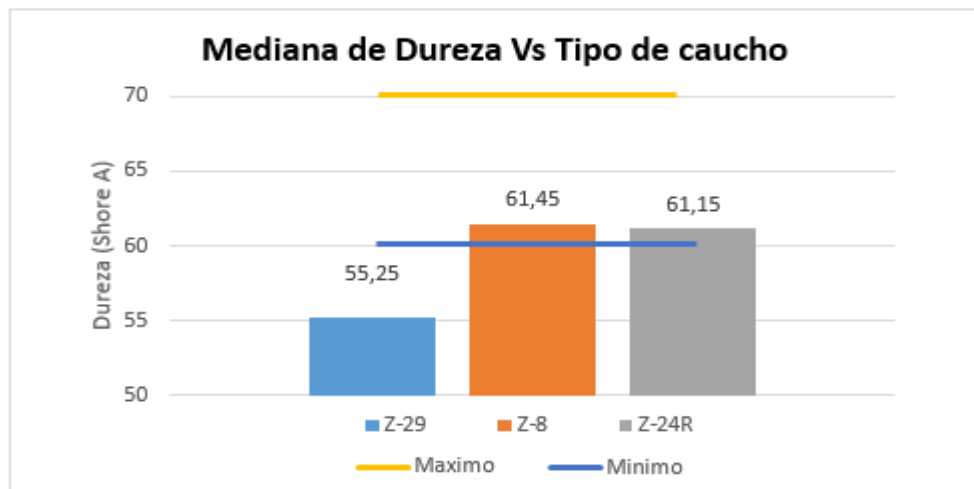
Gráfica 4. Dureza en las formulaciones Z-29, Z-8 y Z24R.



Fuente: elaboración propia.

Para el caso de la gráfica 4 se puede observar que la formulación con menor desviación es la Z-8 lo que significa que todos sus datos están cercanos a la media, por otro lado, las formulaciones Z-29 y Z-24R se encuentran con una desviación similar, la cual no es muy alta y se presenta entre los distintos ensayos (1,2 y 3), ya que en el caso de las réplicas (4,5 y 6) con respecto al el ensayo la desviación es mínima. Como fue descrito en la propiedad anterior, es hallado el valor de la mediana y este es el reportado según lo estipulado por la norma, de aquí en adelante, este proceso se realiza con todas las propiedades.

Gráfica 5. Mediana de la dureza en las formulaciones Z-29, Z-8 y Z24R.

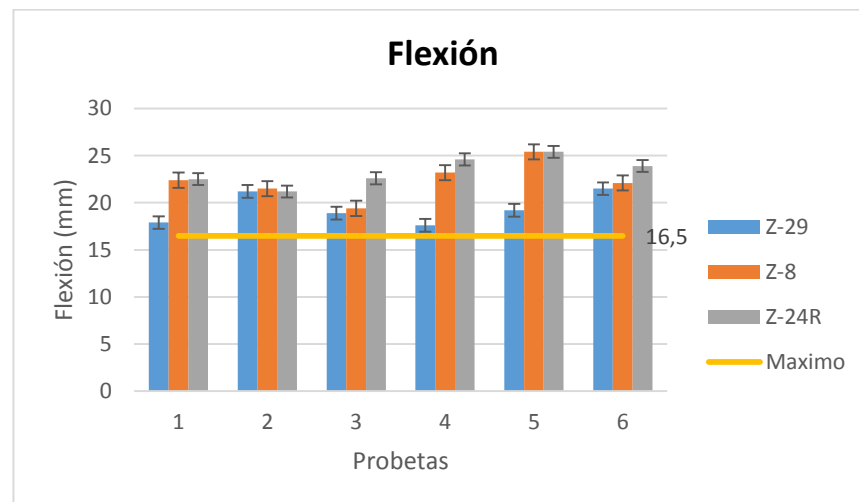


Fuente: elaboración propia.

De la gráfica 5 se puede evidenciar que el compuesto Z-29 es el único que no se encuentra en el rango establecido por la norma con un error del 7,91%, no obstante, los dos compuestos que están cumpliendo están muy cercanos al límite inferior estipulado, por consiguiente, es una propiedad que debe ser evaluada y tomada en cuenta en el momento de realizar la experimentación.

3.1.4.3 Resistencia a la flexión. La NTC 632⁷¹ que describe los parámetros a tener en cuenta en el momento de caracterizar esta propiedad de los compuestos en caucho, se estipula que mínimo se deben realizar dos ensayos, a continuación, se muestran los resultados con sus réplicas, en cuanto a esta prueba, el valor deseado es en el que la propagación de la incisión inicial no supere el 67% del ancho de la probeta, lo cual equivale a aproximadamente 16mm.

Gráfica 6. Resistencia a la flexión en las formulaciones Z-29, Z-8 y Z24R.

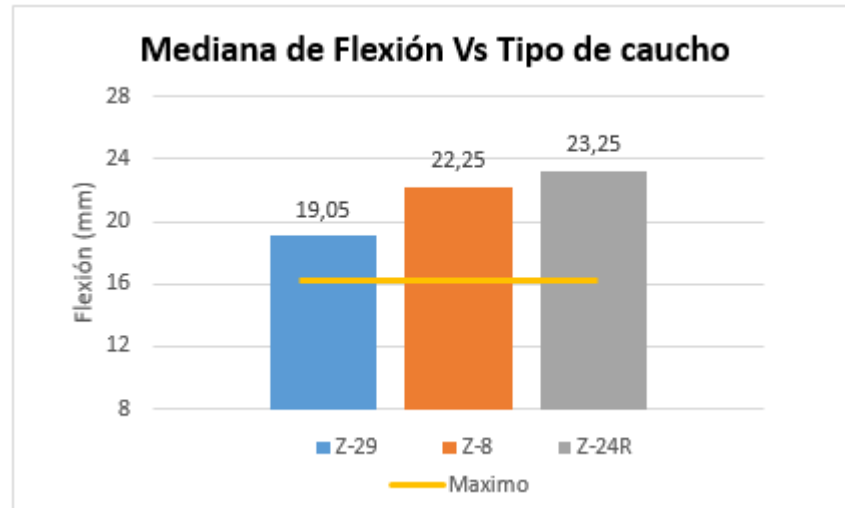


Fuente: elaboración propia.

En la gráfica 6 se determina un mínimo de desviación estándar para las 3 formulaciones, tanto en los ensayos (1,2 y 3) como en sus respectivas replicas (4,5 y 6), sin embargo, se observa que la formulación que presenta mayor desviación es la de la Z-8. Se procede a encontrar el valor de la mediana y el resultado es mostrado en la gráfica 9

⁷¹ ICONTEC. Op, Cit. 10p.

Gráfica 7. Mediana de la flexión en las formulaciones Z-29, Z-8 y Z24R.



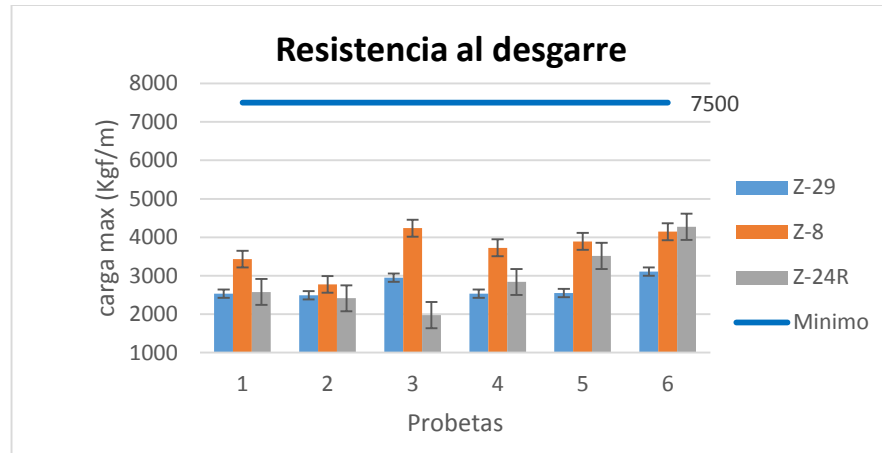
Fuente: elaboración propia.

Como se evidencia en la gráfica anterior, ninguna de las 3 formulaciones actuales para suelas de Croydon cumple con el requisito establecido por la NTMD 0099-A5, debido a que supera el rango establecido de 16mm (o 2/3 del ancho total de la probeta), por lo cual esta propiedad es considerada crítica y se debe tener aún más en cuenta que las dos anteriores.

3.1.4.4 Resistencia al desgarre. Como ya se mencionó, esta propiedad está regida por lo estipulado en la NTC 445⁷², ésta determina el uso de 3 probetas y realizar una réplica del ensayo como mínimo, de éstos datos se calcula la mediana y es el dato a reportar, a continuación, se muestran los datos obtenidos en la gráfica 8 y el valor de la mediana hallado y reportado (Gráfica 9).

⁷² ICONTEC. Op, Cit. 40p. (NTC 445)

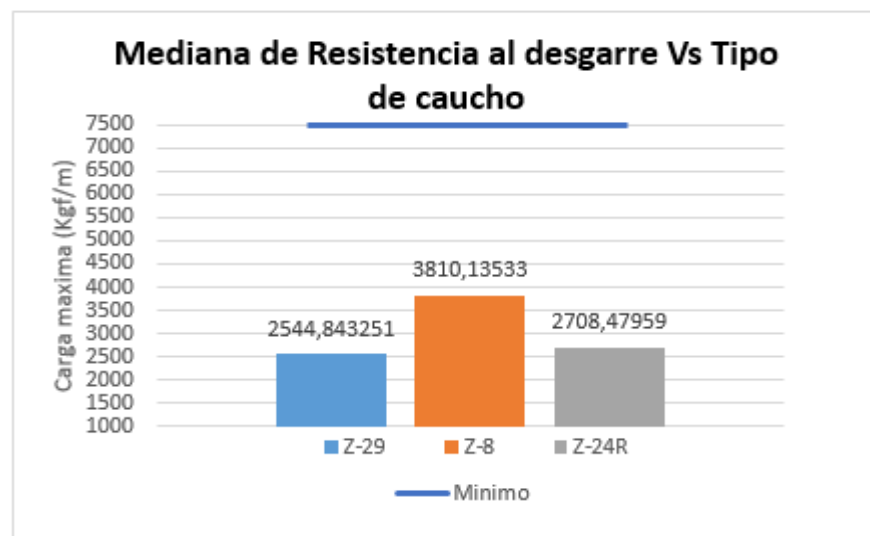
Gráfica 8. Resistencia al desgarre en las formulaciones Z-29, Z-8 y Z24R.



Fuente: elaboración propia.

La propiedad de resistencia al desgarre es una de las propiedades más críticas para poder realizar la nueva formulación ya que esta no cumple ni se acerca a los estándares, además que presenta las desviaciones más altas de todas las propiedades, teniendo en cuenta que en la mayoría de los casos no se obtienen resultados similares entre el ensayo y su réplica como se observa en la gráfica 8 para la formulación Z-24R, esto puede deberse a distintos aspectos como lo es una mala fabricación de las probetas, donde algunas pueden presentar un espesor más pequeño o más grande, un mal funcionamiento del instrumento, o error humano.

Gráfica 9. Mediana de la resistencia al desgarre en las formulaciones Z-29, Z-8 y Z24R.

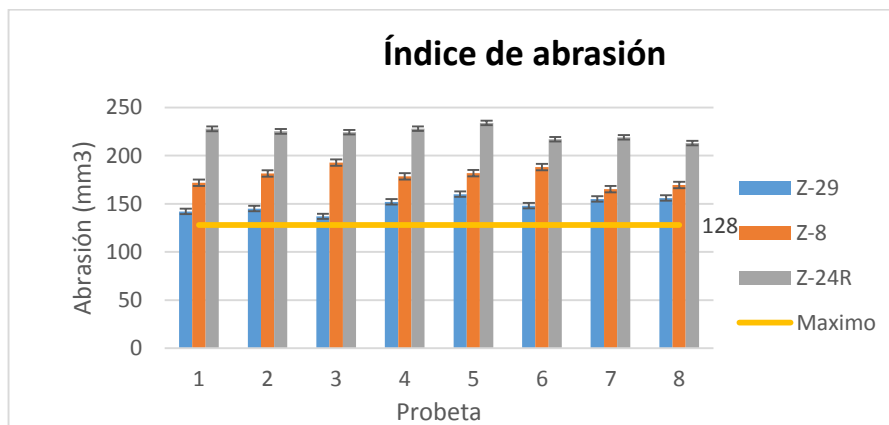


Fuente: elaboración propia.

El resultado deseado en esta prueba es de 7500 Kg/Cm² mínimo, en la gráfica 9 se ve claramente que las formulaciones existentes no están cerca de llegar a dicho valor teniendo un error del 49,2% aproximadamente, la Z-8 es la que tiene una mejor respuesta a este tipo de esfuerzo, llegando a soportar aproximadamente 3810 kg/Cm² por lo que la composición en cauchos de esta formulación será de gran importancia y será tomada en cuenta para la evaluación de la formulación final.

3.1.4.5 Abrasión. Según la NTC 4811⁷³ para el adecuado desarrollo de esta prueba son necesarios mínimo cuatro ensayos, los cuales arrojaron los resultados mostrados (y su respectiva réplica 5, 6, 7 y 8) en la gráfica 10 en donde están las tres formulaciones en caucho evaluadas. El mejor valor es aquel que esté por debajo del máximo establecido por la norma NTMD-00-90-A5 (Max 128 mm³).

Gráfica 10. Índice de abrasión en las formulaciones Z-29, Z-8 y Z24R.

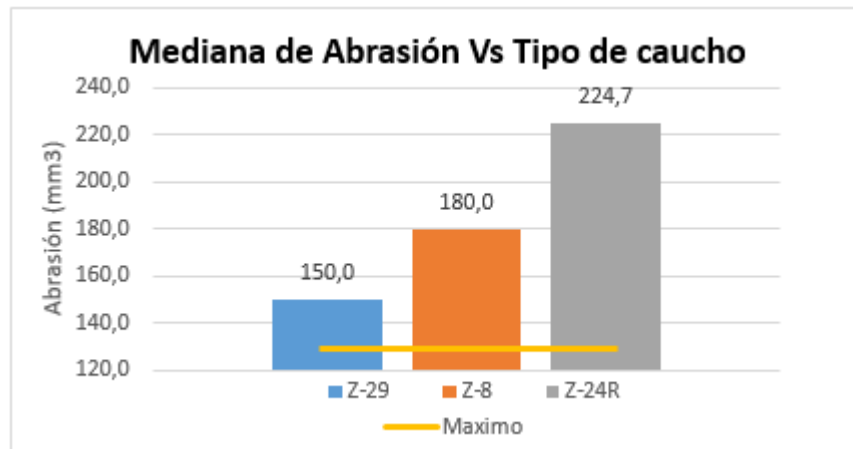


Fuente: elaboración propia.

En la gráfica 10 se observa el comportamiento de las distintas formulaciones con respecto al índice de abrasión, se puede evidenciar que ninguna tiene una desviación estándar alta y entre los ensayos (1,2,3 y 4) y las réplicas (5,6,7 y 8) se obtuvieron resultados similares, lo que puede sugerir que el instrumento se comportó de forma correcta y se minimizaron los errores humanos.

⁷³ ICONTEC. Op, Cit. 20p. (NTC 4811)

Gráfica 11. Mediana del índice de abrasión en las formulaciones Z-29, Z-8 y Z24R.



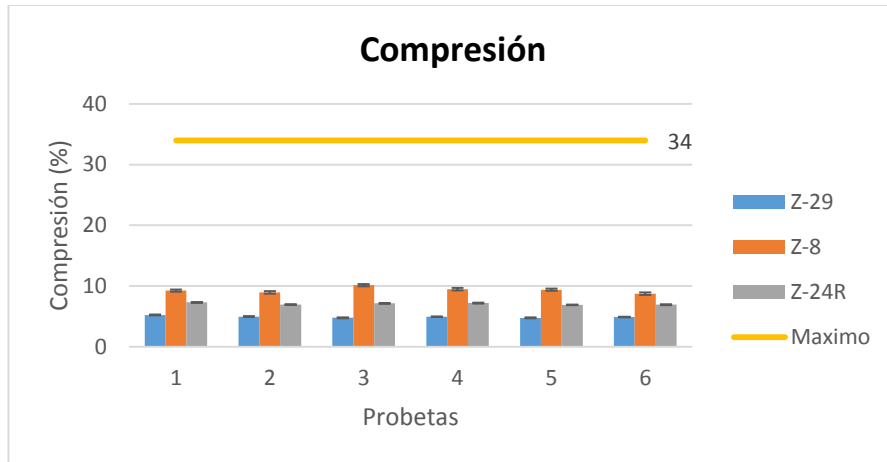
Fuente: elaboración propia.

Luego de hallar el valor de la mediana de las pruebas realizadas, los resultados se encuentran plasmados en la gráfica 11, al analizar los mismos, se concluye que en cuanto a esta propiedad se refiere, la fórmula con mejores resultados es la Z-29 debido a que es la más cercana a lo estipulado en la norma pero no cumple, por ende, es necesario tomar en cuenta esta propiedad al momento de la evaluación del nuevo compuesto en el siguiente capítulo, esto basado también en el hecho en el que las tres formulaciones no están en el rango establecido con un error del 14,66% (Z-29), 40,625% (Z8) y 43,03% (Z-24R).

3.1.4.6 Compresión. Según lo establecido por la norma NTC 724⁷⁴, para el desarrollo de la caracterización de esta propiedad es necesario realizar 3 ensayos, es decir, analizar tres probetas, en la gráfica 12 se encuentran los resultados obtenidos por cada formulación (objeto de análisis) y su respectiva réplica (valores de las probetas 4, 5 y 6):

⁷⁴ ICONTEC. Op, Cit. 20p. (NTC 724)

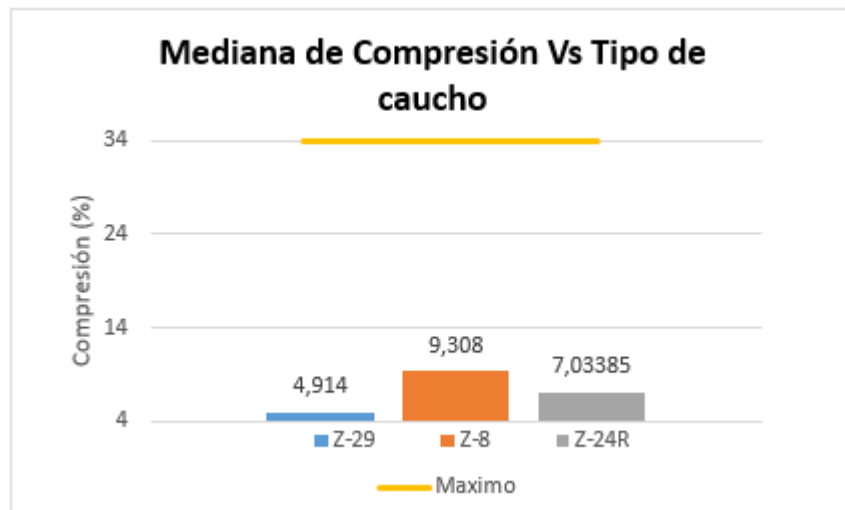
Gráfica 12. Deformación por compresión en las formulaciones Z-29, Z-8 y Z24R.



Fuente: elaboración propia.

Para la propiedad de deformación por compresión se pudo evidenciar la poca dispersión que existían entre los datos debido a que como se muestra en la gráfica 12 la desviación de las formulaciones Z-29 y Z-24R es insignificante, y la Z-8 aunque presenta una mayor desviación, es mínimo en comparación a otras propiedades. Se procede con el cálculo de la mediana de los datos obtenidos anteriormente, el resultado es mostrado en la gráfica 13:

Gráfica 13. Mediana de la compresión en las formulaciones Z-29, Z-8 y Z24R.

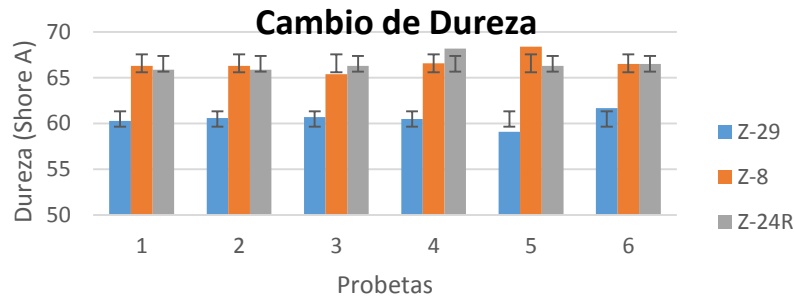


Fuente: elaboración propia.

De la gráfica 13 se deduce que esta propiedad no tendrá gran problema en el momento de obtener la formulación final, sin embargo, debe ser tomada en cuenta al momento de escoger la formulación, se concluye que es una característica poco crítica debido al gran margen que se tiene con respecto al valor de referencia el cual dictamina la norma base (Max 34%)

3.1.4.7 Cambio de dureza. Aunque esta propiedad está regida bajo la norma NTC 447⁷⁵, la cantidad de ensayos a realizar son los mismos que los estipulados para hallar la dureza, y es lógico debido a que esta propiedad es hallada con las mismas probetas usadas anteriormente. El valor de aceptación de esta característica es un incremento no mayor a 5 Shore A del valor inicial de dureza.

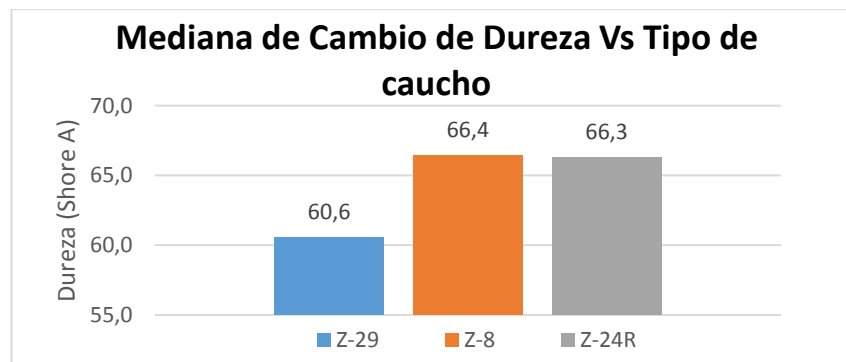
Gráfica 14. Cambio de dureza en las formulaciones Z-29, Z-8 y Z24R.



Fuente: elaboración propia.

Hallando el valor de la mediana de los datos mostrados anteriormente se encuentra la siguiente gráfica:

Gráfica 15. Mediana del cambio de dureza en las formulaciones Z-29, Z-8 y Z24R.



Fuente: elaboración propia.

⁷⁵ ICONTEC. Op, Cit.20p. (NTC 447)

Para realizar un correcto análisis de esta propiedad, es necesario tener en cuenta los datos hallados en el numeral 3.1.4.2 en el cual se encuentran los resultados de la dureza, debido a que lo establecido en la norma se refiere a un aumento en la dureza luego de un periodo de envejecimiento, al comparar los resultados se encuentra que dos de las tres formulaciones se encuentran en un estado de no conformidad, las cuales son la z-29 y la z-24r con aumento de 5,35 y 5,15 respectivamente. La formulación z-8 aunque se encuentra dentro del rango de aumento (0-5) está en el límite (aumentó 4,95) por lo cual se podría afirmar que es una propiedad que se debe tener en cuenta en el momento de hacer la elección de la formulación final.

En la tabla 7 se evidencia un breve resumen de los cauchos evaluados durante la pre-experimentación, en esta se observa que los resultados que se encuentran resaltados no cumplen con lo estipulado en la norma, y se determina que las propiedades críticas son la abrasión, resistencia al desgarre y resistencia a la flexión.

Tabla 7. Resumen resultados de pre-experimentación

PROPIEDAD	RESULTADO Z-29	RESULTADO Z-8	RESULTADO Z-24R	ESTÁNDAR (NORMA NTMD-0099-A5)
DUREZA (Shore A)	55,25	61,45	61,15	65+/-5
CAMBIO DE DUREZA LUEGO DE ENVEJECIMIENTO (Shore A)	60,6	66,4	66,3	De 0 a +5
ABRASIÓN(mm ³)	150,0	180,0	224,7	Max 128
DENSIDAD (g/cm ³)	1,10	1,15	1,19	1,08-1,25
RESISTENCIA AL DESGARRE (kgf/m)	2544,8	3810,1	2708,5	7500
COMPRESION (%)	4,914	9,308	7,03385	Max 34 %
FLEXION (mm)	19,05	22,25	23,25	Max 16,5 mm

Fuente: elaboración propia.

4. EXPERIMENTACIÓN

Teniendo como base el capítulo anterior, se prosigue a realizar la experimentación para encontrar la formulación final, para esto es necesario hacer un diseño de experimentos que ayude a hallar las combinaciones que tengan un comportamiento óptimo, evaluado a partir del cumplimiento de los estándares estipulados en la norma para cada una de las propiedades, por consiguiente se tomarán 15 formulaciones base, con estas y las regresiones lineales se sabrá de forma teórica que formulación podría cumplir con las exigencias estipuladas, y finalmente se le realizarán las pruebas para rectificar dicho cumplimiento de la norma.

4.1 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

En el capítulo anterior se desarrolló la pre-experimentación de los cauchos que se encuentran actualmente disponibles para suelas de botas en la empresa Croydon Colombia, por medio de esta experimentación se pudo observar cómo se comportaban los cauchos, evaluando algunas de sus propiedades físicas ya mencionadas, observando cuales compuestos tienen el mejor comportamiento con respecto a lo requerido por la norma. A continuación, se presentará la explicación del diseño de experimentos, con su respectivo método y los resultados obtenidos para proseguir a la experimentación de la formulación final, donde se usarán las mismas pruebas realizadas en el capítulo 3 pero en otras mezclas.

4.1.1 Hipótesis. Cada mezcla de caucho posee distintas propiedades físicas que son afectadas según la combinación y composición de los cauchos base.

4.1.2 Método del diseño experimental. Para el desarrollo del diseño experimental se usó el método simplex reticular el cual se basa en dos variables principales llamadas $\{q, m\}$, en donde “q” se refiere a los componentes y “m” es el orden que usara para ajustar el modelo estadístico. El diseño funciona realizando todas las posibles combinaciones que podría haber entre componentes que se forman, teniendo en cuenta que al considerar que se pueden tomar fracciones de $m + 1$ (valores entre cero y uno), encontrando el valor más adecuado para lo requerido dentro de las fracciones obtenidas. Este método se basa en la evaluación de varios factores con ciertas restricciones:

Al ser un diseño de experimentos referido a una mezcla, se tienen diferentes componentes denominados “q”, si estos se nombran como $x_1, x_2, x_3 \dots x_q$ se deben cumplir lo siguiente:⁷⁶

⁷⁶ GUTIÉRREZ PULIDO, Humberto y DE LA VARA SALAZAR, Román. Análisis y diseño de experimentos. 2 ed. México: McGraw-Hill/INTERAMERICANA EDITORES, S.A. de C.V., 2008. p. 483

Ecuación 7. Ecuación método simplex reticular.

$$0 \leq x_i \leq 1, \text{ para cada componente } i$$

$$\sum_{i=1}^q x_i = x_1 + x_2 + \dots + x_q = 1$$

Fuente: GUTIÉRREZ PULIDO, Humberto y DE LA VARA SALAZAR, Román. Análisis y diseño de experimentos. 2 ed. México: McGraw-Hill/INTERAMERICANA EDITORES, S.A. de C.V., 2008. p. 483

Extendiendo esto en prosa, la primera indica que cada componente debe ser cantidades entre cero y uno, debido a que es imposible poner una cantidad en masa negativa y no es posible que sea más de uno, porque esto anularía la siguiente restricción que muestra como las proporciones de cada "q" deben sumar la unidad, esto a su vez nos determina que los niveles de las variables son dependientes los unos de los otros, es decir, están relacionados entre sí.

Otra restricción que se presenta es la de no repetir valores dentro de las mezclas, por lo cual al ser un modelo (3,4) significa que habrá tres componentes y cuatro tratamientos que ayudaran a ajustar el modelo estadístico, dichos tratamientos será las composiciones que podrán tener cada uno de los componentes, las posibles composiciones corresponden a: 25%(1/4), 50%(1/2), 75%(3/4) y 100%(1) y sus posibles combinaciones podrán ser: (0,0,1);(1,0,0); (0,1,0); (0,1/2, 1,2); (1/2,1/2,0); (1/2,0,1/2); (1/4,1/4,1/2); (1/4,1/2, 1/4); (1/2, 1/4, 1/4); (3/4, 1/4, 0); (3/4, 0, 1/4); (0, 3/4, 1/2); (1/2, 3/4, 0); (0, 1/2, 3/4); (1/2, 0, 3/4).

Después de saber las combinaciones, se procede a realizar la experimentación de las mezclas estipuladas, en donde se le hará las pruebas físicas realizadas en el capítulo anterior y se tabularan los valores dados para poder efectuar la regresión y saber cuál es la mezcla ideal.

La regresión lineal múltiple se basa en que se tienen diferentes variables independientes, las cuales se cree que pueden influir, todas o algunas, en la variable de respuesta Y, y por lo tanto serán importantes para entender cómo se comporta Y. Este modelo matemático puede ser usado para predecir los valores de la variable respuesta Y cambiando los datos de las variables X.

Sea X_1, X_2, \dots, X_k las variables independientes y se toma a Y como una variable de respuesta, entonces se presentará un modelo de regresión lineal múltiple con k variables independientes en el siguiente polinomio de primer orden⁷⁷:

⁷⁷ GUTIÉRREZ, Op. Cit., p.361

Ecuación 8. Ecuación Regresión multilíneal.

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \dots + \beta_k X_k + \varepsilon$$

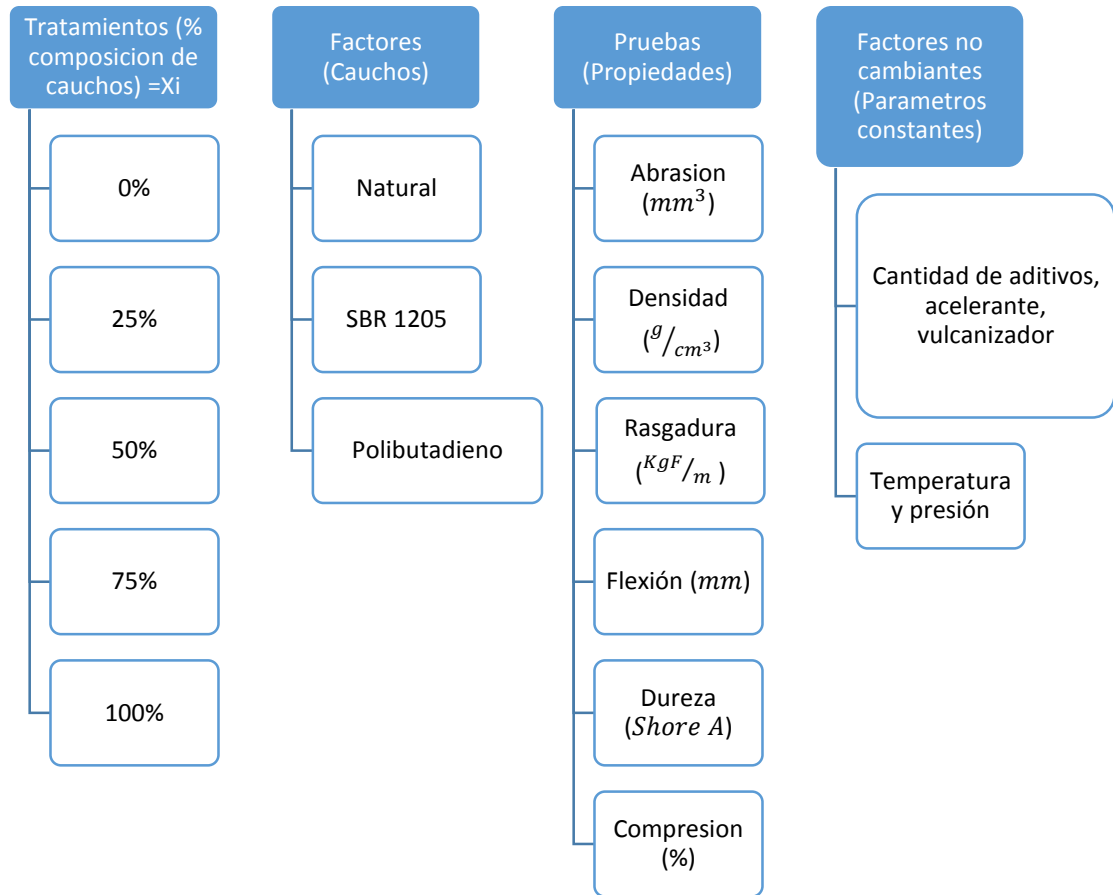
Fuente: GUTIÉRREZ PULIDO, Humberto y DE LA VARA SALAZAR, Román. Análisis y diseño de experimentos. 2 ed. México: McGraw-Hill/INTERAMERICANA EDITORES, S.A. de C.V., 2008. p. 361

Donde los β_k son parámetros de la regresión que se llaman coeficientes de regresión y ε es el error aleatorio, con media cero. En este trabajo Y serán las pruebas físicas realizadas a cada uno de los cauchos y X será la composición de los cauchos. A su vez, para el correcto funcionamiento de este modelo matemático, se realizaron suposiciones a partir de la naturaleza de la ecuación de regresión lineal, en primera instancia no se plantea una interacción entre las variables, también se asumió que cada β_j mide la variación esperada en la variable independiente Y por cada cambio individual en X_j cuando el resto de variables se mantienen constantes. Por último, se supuso que Y se relaciona de manera lineal con todas las variables independientes.⁷⁸

4.1.3 Variables. Se identificaron las variables claves para el desarrollo del diseño de experimentos, las cuales se observan en la figura 7.

⁷⁸ Ibid, Op. Cit., p.361

Figura 7. Factores de identificación de variables del proceso.



Fuente: elaboración propia.

4.1.3.1 Factores o variables. En este trabajo se presentan tres factores claves que se refiere a los tipos de caucho usados, lo cuáles serán las variables del proceso que se cambiarán para lograr el objetivo principal de encontrar una mezcla que cumpla con todo lo establecido en la norma.

4.1.3.2 Tratamientos o niveles. Los tratamientos o niveles se refieren a los porcentajes que se tomaran de cada caucho o factor para encontrar una combinación ideal, es importante tener en cuenta que la suma de estas combinaciones de los 3 cauchos siempre debe dar 100%, y las combinaciones que usaremos son las mostradas anteriormente, pero al completar el diseño de experimentos puede dar unos porcentajes de caucho diferentes como la mezcla final, siempre que cumpla lo descrito con respecto a la suma.

4.1.3.3 Pruebas o variables de respuesta. Las pruebas a ejecutar son las realizadas en la pre-experimentación que se pueden observar en el capítulo 3, estas son las variables más importantes del diseño de experimentos debido a que son las

que se estipulan directamente por la norma y deben cumplirse a cabalidad para lograr la combinación ideal.

4.1.3.4 Factores no controlables. Estos factores son aquellos que no se tienen en cuenta al momento de realizar las combinaciones o mezclas, puesto que son factores ya determinados por la maquinaria usada o las mezclas bases de la empresa, por lo cual no se podrán variar y solo se le podrán hacer modificaciones en base a esta información.

4.1.4 Matriz. Basado en el modelo expuesto anteriormente se realiza la matriz del diseño de experimentos mostrada a continuación:

Tabla 8. Matriz de experimentos según la composición en fracción másica de caucho.

N° Experimento	A	B	C
1	1	0	0
2	0,75	0,25	0
3	0,5	0,5	0
4	0,25	0,75	0
5	0	0	1
6	0,75	0	0,25
7	0,5	0	0,5
8	0,25	0	0,75
9	0	1	0
10	0	0,75	0,25
11	0	0,5	0,5
12	0	0,25	0,75
13	0,25	0,25	0,5
14	0,5	0,25	0,25
15	0,25	0,5	0,25

Fuente: elaboración propia.

Donde:

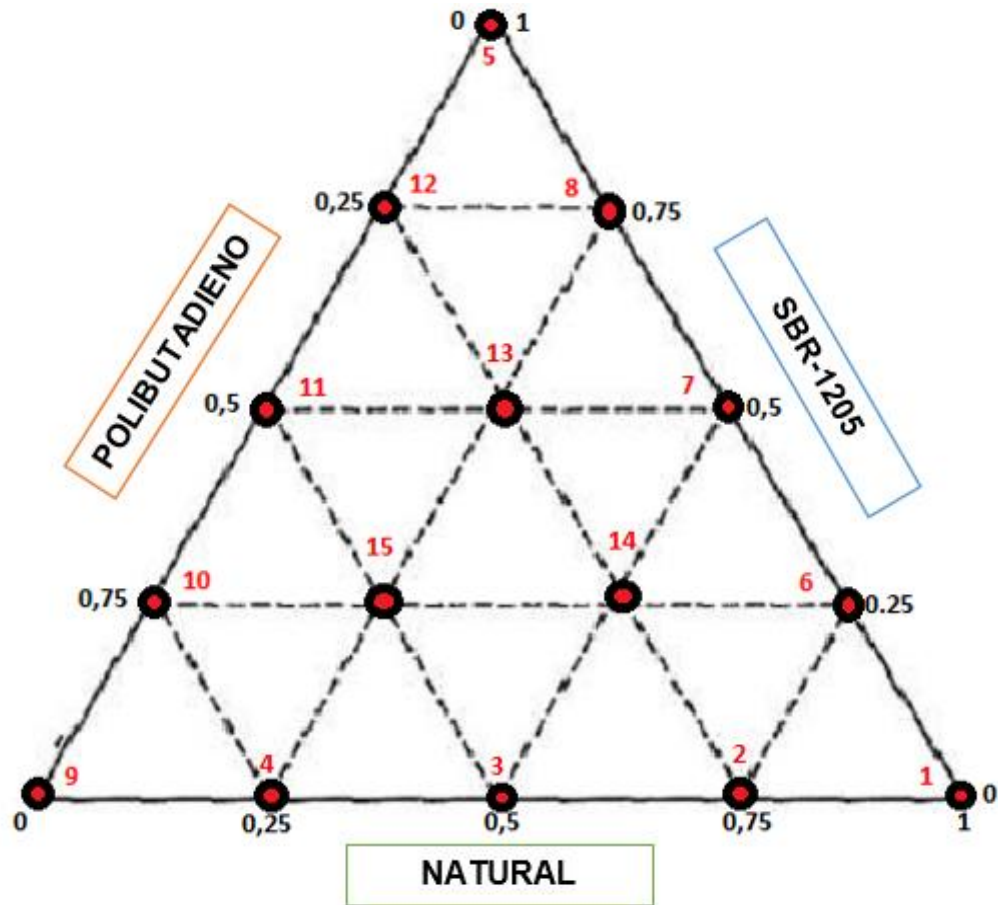
- A= Natural
- B= Polibutadieno
- C= SBR-1205

Existe un tipo de arreglo que representa la región experimental, estas se denominan “*simplejos*” los cuales consisten en figuras geométricas donde se pueden mostrar los “q” componentes. Estos complejos son dibujados con q-1 dimensiones, en cuanto a lo que compete en este trabajo, tenemos tres componentes, es decir q=3, por lo cual su representación mediante un simplejo, según la formula se da en dos dimensiones que satisfacen la restricción mencionada anteriormente en donde $x_1 +$

$x_2 + x_3 = 1$, por lo cual la figura geométrica que lo representa es un triángulo equilátero.⁷⁹

A continuación, se muestra la figura en donde están representadas las distintas composiciones en caucho, debido a los niveles y variables estipuladas anteriormente:

Figura 8. Composiciones de los 3 cauchos según los tratamientos.



Fuente: elaboración propia.

4.2 DESARROLLO DE EXPERIMENTACIÓN

Para realizar la experimentación de las 15 mezclas se tomaron como base las pruebas establecidas en el capítulo 3, bajo la norma ya mencionada, no obstante, en este caso se decidió realizar la caracterización de las propiedades de mayor interés y más críticas, según lo evidenciado en el capítulo anterior de pre-experimentación, por lo cual dos pruebas no fueron llevadas a experimentación en

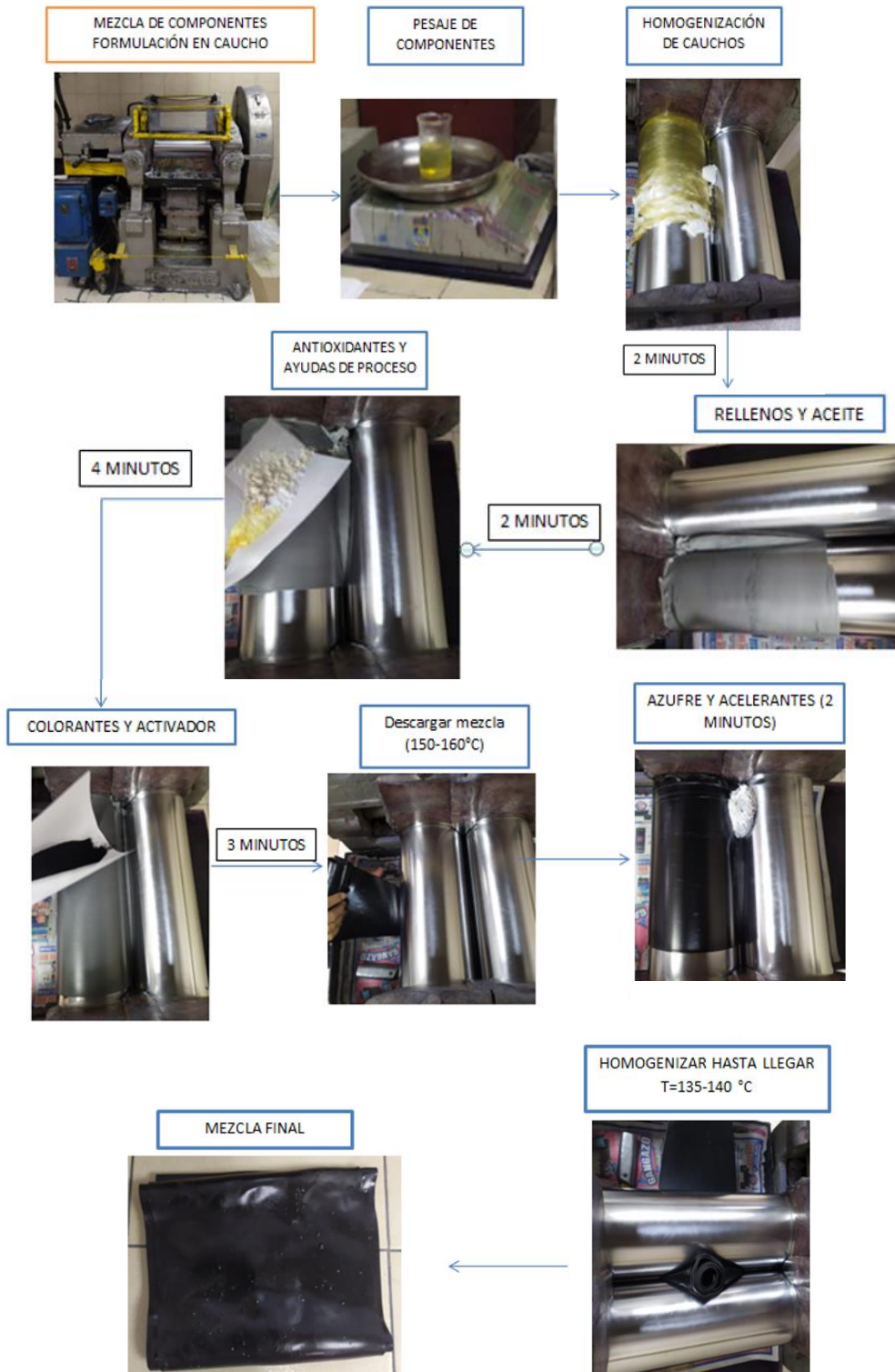
⁷⁹ GUTIÉRREZ, Op. Cit., p. 484

el diseño de experimentos, puesto que, se encontró que la deformación por compresión fue una prueba que estaba muy lejos de los límites establecidos por la norma, por lo cual no eran una prueba crítica, por otro lado, el cambio de dureza es una propiedad que solo se evaluara en la formulación final debido a que es fácil de controlar; las otras propiedades como dureza, resistencia a la flexión, resistencia al desgarre, abrasión y densidad relativa fueron hechas y analizadas con la diferencia en que se hace el proceso completo: desde el pesaje de la formulación, mezclado hasta la experimentación. En el presente capítulo se mostrará un breve resumen de los métodos usados, con los resultados y sus respectivos análisis, determinando cual es la fórmula más óptima según la norma, para proseguir a la experimentación final que estará en el siguiente capítulo.

4.2.1 Mezcla. Para obtener la formulación en caucho, es necesario combinar una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos, que darán como resultado mezclas con propiedades específicas. Según las características deseadas en el producto final, se agregan distintos tipos de aditivos, cauchos y ayudas de proceso que lograrán el fin esperado. Para esto y la correcta interacción de los componentes es necesario tener en cuenta el orden de mezclado, debido a que esto afecta la homogenización y el comportamiento de cada componente.

Como se mencionó anteriormente, existe un orden de mezcla el cual se ilustra en la figura 6, los tiempos y equipos mencionados son los estipulados por la empresa para realizar las formulaciones en caucho.

Figura 9. Proceso del caucho nivel laboratorio.

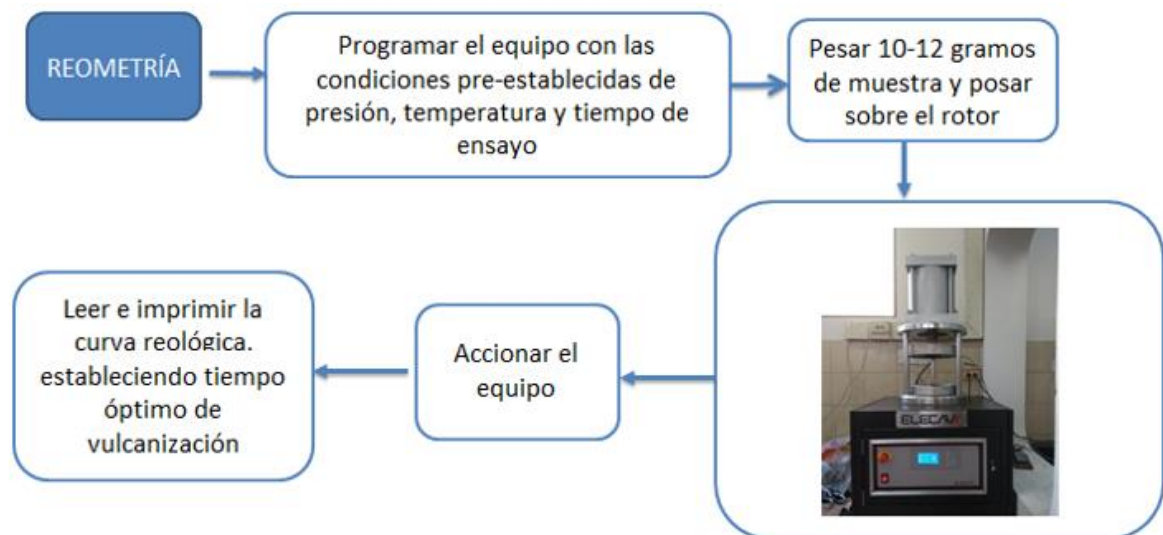


Fuente: elaboración propia.

4.2.2 Reometría. Como se expuso en el capítulo anterior, esta propiedad es de gran importancia para la caracterización de los compuestos en caucho, por esto fue necesario realizar el mismo procedimiento que fue mencionado en el numeral 3.1.1 para cada una de las 15 formulaciones en caucho descritas en el diseño de experimentos, encontrando el tiempo óptimo de vulcanización de las formulaciones y con éste tiempo a una temperatura determinada, se procedió a obtener las probetas necesarias para obtener los resultados de cada una de las propiedades de interés (abrasión, dureza, resistencia a la rasgadura, entre otros).

A razón de simplicidad, en lugar de describir nuevamente todo el proceso, se hará un resumen del mismo mediante un diagrama con los pasos a seguir, el cual es mostrado a continuación:

Figura 10. Diagrama para obtención de curva reológica.

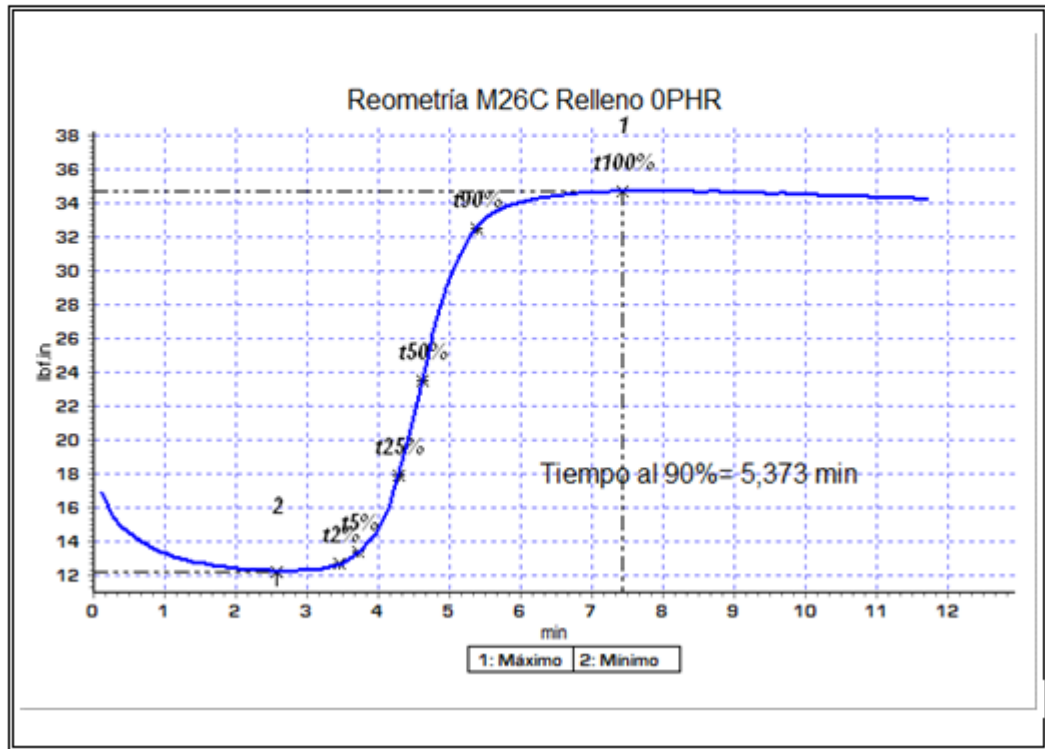


Fuente: elaboración propia.

Los resultados obtenidos del análisis reológico de las quince formulaciones se presentan a continuación en las gráficas 18 a la 32, como se evidencia todas fueron analizadas a una temperatura constante de 150°C y una presión constante de 16 Psia.

Gráfica 16. Reometría mezcla 1.

Codigo	Tesis Caro-Ser			Responsable CAMILO PARRA				
Lote	240719							
Muestra	ML (lbf/in)	MH (lbf/in)	TpU °C	TpL °C	t2% (min)	t50% (min)	t90% (min)	
1	12	35	156	150	3,43	4,61	5,37	



Fuente: elaboración propia.

Al igual que las reometrías efectuadas en el primer objetivo, se le realizarán reometrías a las 15 formulaciones anteriormente mencionadas, las cuales se explicarán por medio de los datos que se observan en figura 6. En la gráfica 16 se observa la curva de cura para la formulación 1, donde se tendrá en cuenta principalmente dos ítems: el tiempo óptimo de vulcanización a una temperatura dada y el tipo de curva que presenta, debido a que son los necesarios para saber cómo hacer la vulcanización del caucho y poder realizar las respectivas probetas.

Se observa una curva con una ligera reversión, sin embargo, es aceptable debido a que el torque máximo disminuye menos de 1lbf/in, en el caso en que se desee evitar esta pérdida de rigidez del polímero, basta con no sobrepasar el tiempo de vulcanización en el que la mezcla llegó a su máximo. A su vez, se obtiene el tiempo óptimo de vulcanización a una temperatura de 150°C (el instrumento fue puesto a condiciones pre-establecidas con esta temperatura en ambos platos, este dato se

puede leer en la tabla como TpU y TpL, tienden a ser constantes pero pueden existir pequeñas variaciones entre mezclas), que en este caso equivale a un valor de 5,373 min, y se lee a partir de la gráfica como “Tiempo al 90%”, se evidencia que es difícil lograr total exactitud al momento de realizar la vulcanización de la mezcla, por ende, se redondea el dato de tiempo hacia arriba de esta forma se asegura que habrá una vulcanización completa, logrando obtener para esta formulación un tiempo óptimo de vulcanización de seis minutos a una temperatura de 150°C.

Para las otras 14 formulaciones se presenta la tabla 9 donde se podrá observar los valores de la curva, principalmente el tiempo óptimo de vulcanización que es nuestra variable de interés, además en el ANEXO A se encontraran las gráficas de las curvas de cada formulación, para estas curvas se les realiza el mismo análisis ya que todas se comportan de forma similar.

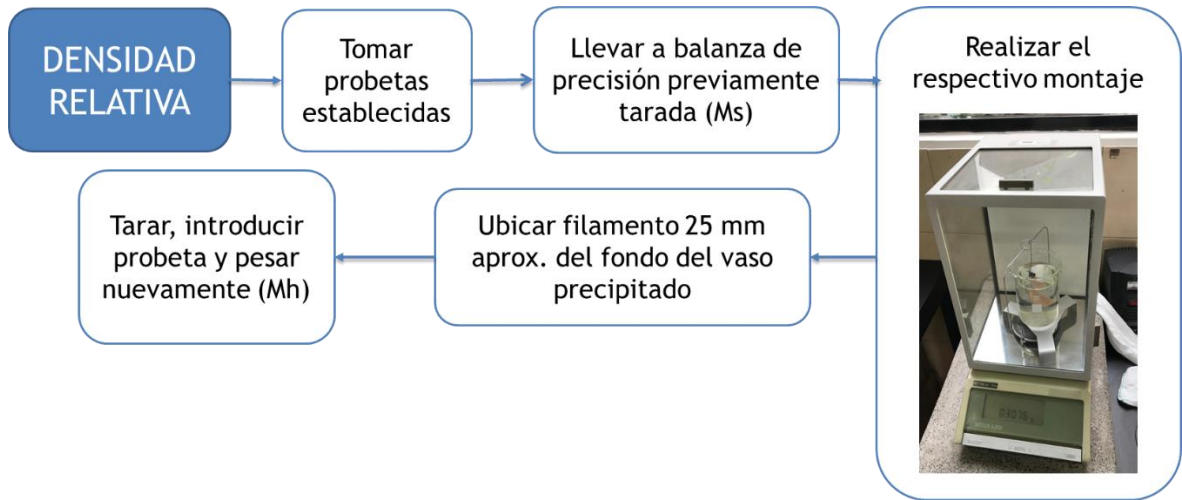
Tabla 9. Datos de las reometrías de las 14 formulaciones.

FORMULACIÓN	MUERSTRA	ML (Lbf/in)	MH (lbf/in)	TpU °c	TpL °C	t2 % (min)	t50% (min)	t90% (min)
2	2	5	28	149	150	2,96	4,16	5,11
3	3	4	25	156	150	2,98	4,04	4,82
4	4	6	28	149	150	3,07	4,24	5,35
5	5	13	35	155	150	2,53	3,61	4,67
6	6	8	30	149	150	1,96	2,78	3,41
7	7	10	32	155	150	2,22	3,06	3,78
8	8	11	30	149	150	2,88	4,23	5,74
9	9	5	24	157	150	3,53	4,84	6,18
10	10	6	23	149	150	4,08	6,16	8,33
11	11	8	23	157	150	4,11	5,92	7,95
12	12	9	28	149	150	3,59	5,4	7,51
13	13	8	25	156	150	3,83	5,46	7,33
14	14	7	28	149	150	3,28	4,62	5,83
15	15	6	24	156	150	3,96	5,57	7,28

Fuente: elaboración propia

4.2.3 Densidad relativa. Esta es una de las cinco propiedades que fueron evaluadas en las quince formulaciones obtenidas a partir del diseño de experimentos, su procedimiento fue descrito en el capítulo anterior, a continuación, se muestra un resumen de su metodología:

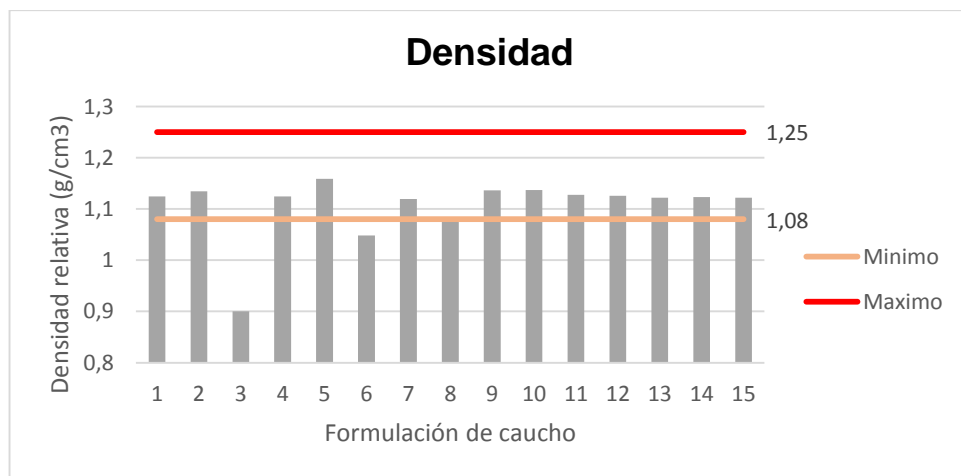
Figura 11. Obtención de la densidad relativa.



Fuente: elaboración propia.

Tal como lo establece la norma NTC 456⁸⁰, es necesario realizar mínimo dos ensayos para obtener el valor de esta propiedad, por esto, para cada formulación en caucho fue necesario tener dos probetas con las cuales se halló el valor de la densidad relativa, posteriormente se encontró la mediana, y este es el valor que se reporta en el gráfico 33, cabe aclarar que los valores obtenidos de “Ms” y “Mh” que fueron usados en la ecuación 3 para encontrar la densidad relativa, así como los distintos datos de densidad que fueron usados para determinar la mediana de la misma, están incluidos en el ANEXO D de este documento.

Gráfica 17. Resultados de densidad de las formulaciones en caucho.



Fuente: elaboración propia.

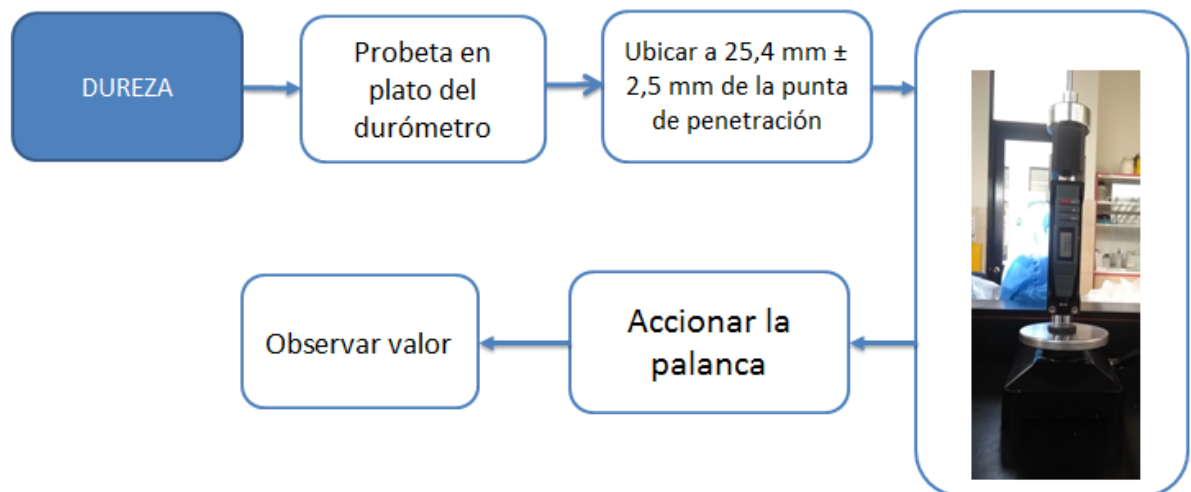
⁸⁰ ICONTEC. Op, Cit. 10p.

Las distintas formulaciones en caucho que se encuentran en el eje x, son los experimentos que se realizaron y su composición se encuentra en la matriz de experimentos (en todas las gráficas de aquí en adelante en las cuales se encuentre en el eje x el nombre “formulaciones en caucho” hace referencia a esta composición que se encuentra en la matriz de experimentos).

Como se observa en la gráfica 17 la mayoría de formulaciones cumplen con lo establecido en la norma, exceptuando las formulaciones 3, 6 y 8, esto se puede deber a las composiciones de cauchos en las formulaciones o la interacción que logran entre ellos, sin embargo, es una propiedad poco crítica debido a su alto porcentaje de aprobación y que existe mayor variación de resultados entre las propiedades.

4.2.4 Dureza. El procedimiento para determinar esta propiedad en las formulaciones de caucho está descrito por el siguiente diagrama:

Figura 12. Obtención de dureza.



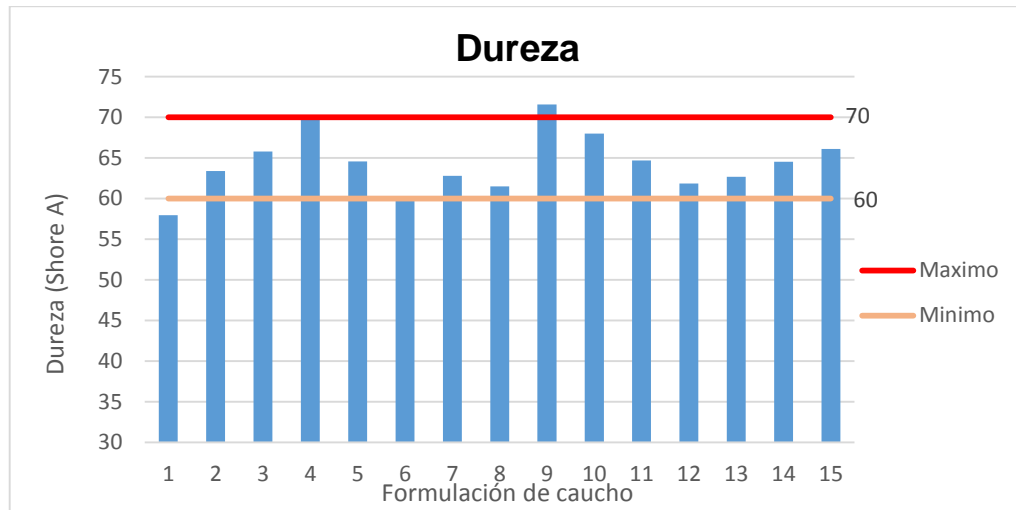
Fuente: elaboración propia.

La norma NTC 467⁸¹ estipula que para determinar esta propiedad es necesario tener tres probetas, y a cada una de ellas hacerle cinco mediciones, el valor se determina haciendo el promedio aritmético de los cinco datos, así se encuentra el valor de cada probeta. El valor a reportar es la mediana encontrada entre las tres muestras y es el que se encuentra mostrado en la gráfica 18.

De manera análoga, con la característica anterior, los datos de las cinco mediciones y con los que se halló la mediana se encuentran en el ANEXO D de este documento.

⁸¹ ICONTEC. Op, Cit. 40p.

Gráfica 18. Resultados de la dureza de las formulaciones en caucho.

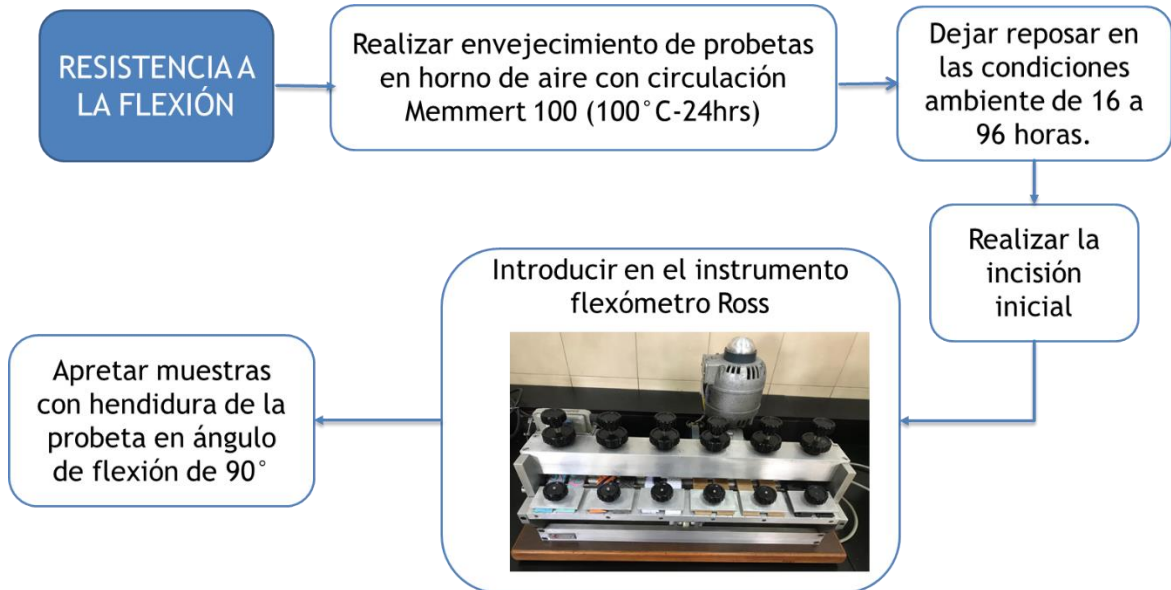


Fuente: elaboración propia.

Se evidencia en la gráfica 18 que aproximadamente el 90% de las formulaciones tienen un buen comportamiento con respecto a la propiedad de dureza, además que la variación de estas es mínima, por esta razón se considera que es una propiedad poco crítica, puesto que la mayoría de combinaciones de composiciones podría obtenerse resultados que estén dentro del rango estipulado.

4.2.5 Resistencia a la flexión. La metodología con la cual es posible determinar esta característica de los cauchos se muestra a continuación:

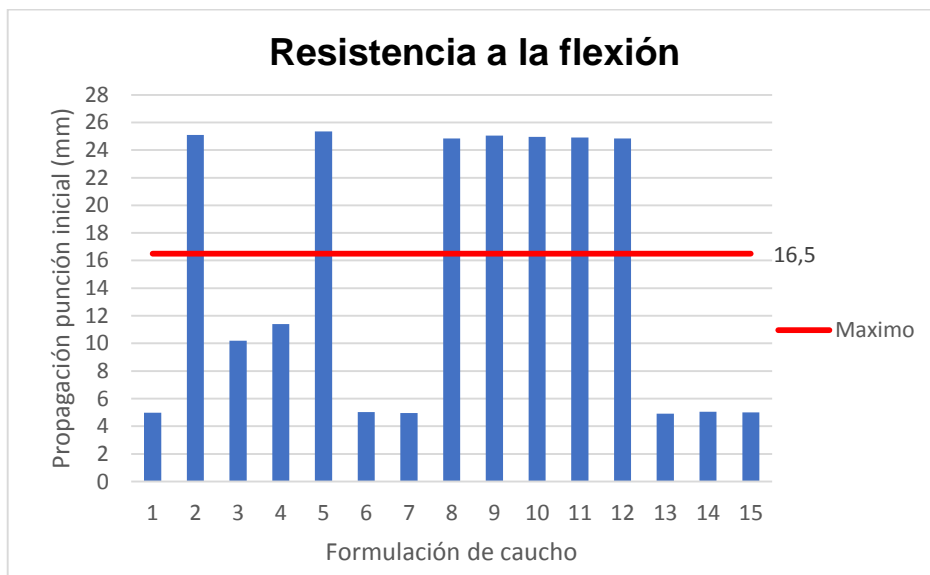
Figura 13. Obtención de la flexión.



Fuente: elaboración propia.

En cuanto a esta propiedad que es realizada bajo los dictámenes de la norma NTC 632, es realizada con dos probetas y a estas se les halla la mediana, los resultados se muestran a continuación:

Gráfica 19. Resultados de flexión de las formulaciones en caucho.

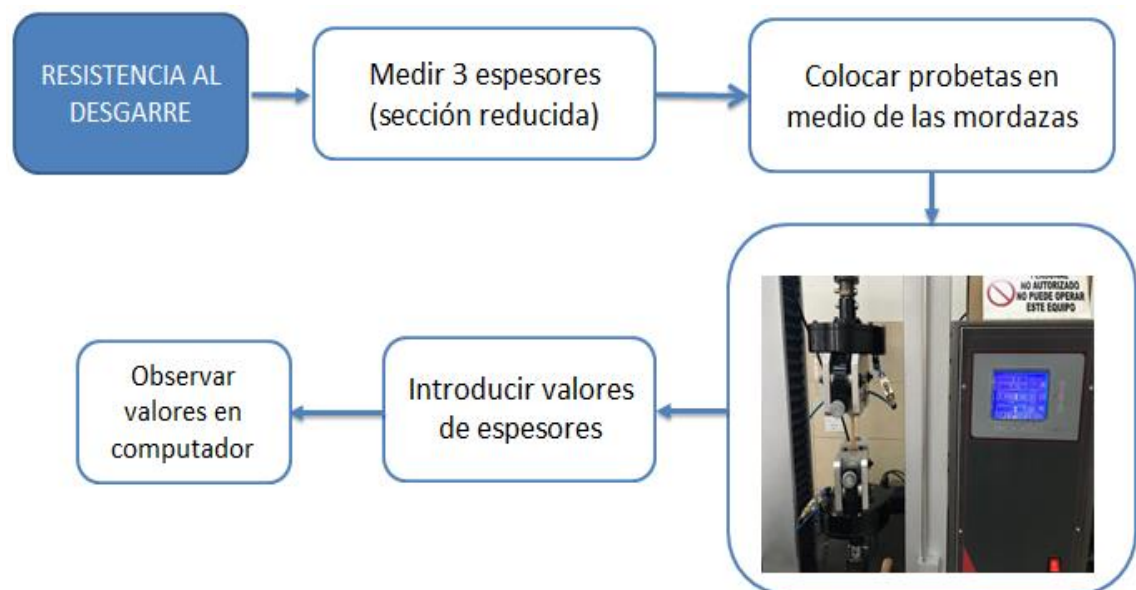


Fuente: elaboración propia.

En la gráfica 19 se observa como esta propiedad se puede catalogar como crítica debido a que sólo 8 de las 15 formulaciones lograron superar el estándar establecido por el ejército, a su vez se puede afirmar que es una propiedad volátil en donde las formulaciones que lograron superar la prueba se encuentran muy por debajo del máximo establecido y las que no lo lograron, arrojaron resultados muy alejados del estándar, por consiguiente se empieza a evidenciar una alta influencia de la composición de los cauchos y la interacción entre ellos, más adelante en el análisis de resultados se profundizará en esto.

4.2.6 Resistencia al desgarre. En la figura 14 se evidencia el resumen de la metodología utilizada para determinar esta propiedad de los cauchos y el instrumento a utilizar:

Figura 14. Obtención de resistencia al desgarre.

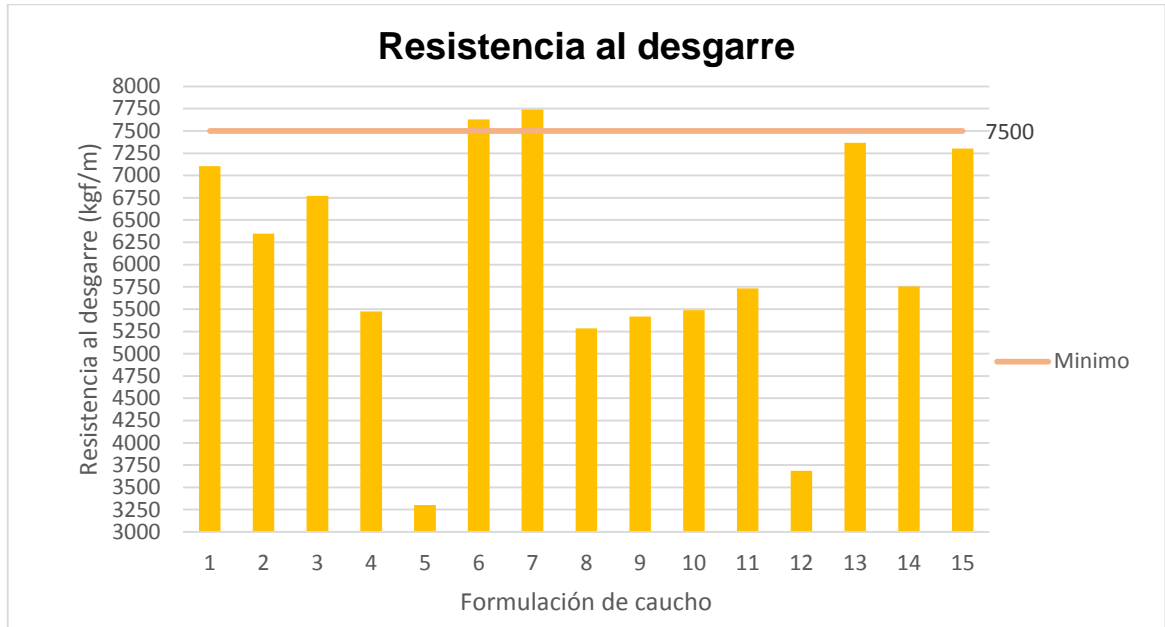


Fuente: elaboración propia.

De acuerdo a lo establecido por la norma NTC 445⁸², para la determinación de la resistencia al desgarre del caucho vulcanizado convencional y de los elastómeros termoplásticos, es necesario utilizar tres probetas y de estas se toma el valor de la mediana, los resultados de esta prueba se muestran en la gráfica 20. Los resultados con los que se halló la mediana se encuentran en el anexo del documento.

⁸²CONTEC. Op, Cit. 40p.

Gráfica 20. Resultados de resistencia al desgarre de las formulaciones en caucho.

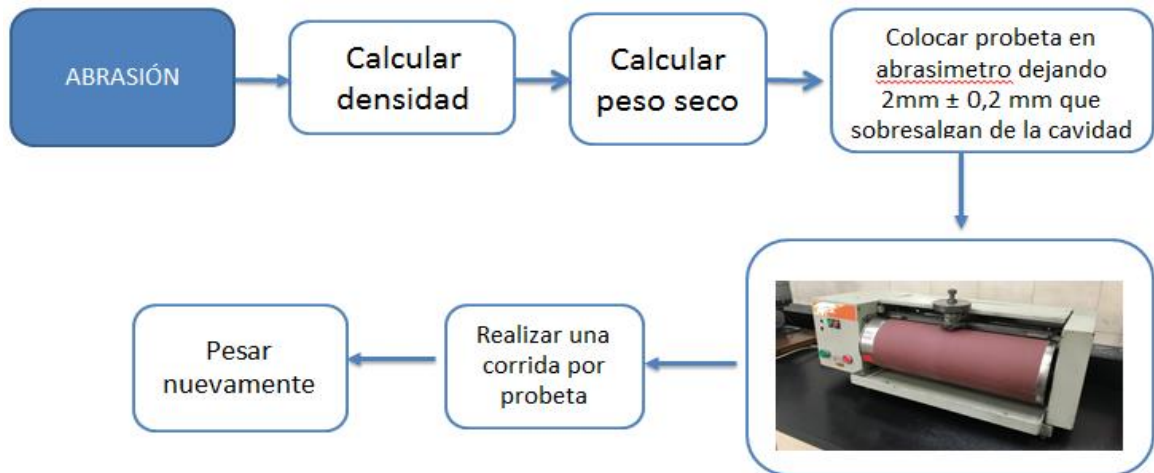


Fuente: elaboración propia.

Es evidente que esta propiedad es la más crítica de las analizadas en este proyecto, en primera instancia ninguna de las tres formulaciones existentes logró sobrepasar el mínimo establecido, luego, como se evidencia en la gráfica 20, solo dos de las quince formulaciones superaron el límite de los 7500 KgF/m, por ende, es válido afirmar que los cauchos y/o aditivos usados en estas formulaciones no tienen un buen comportamiento frente a esta propiedad, en el análisis de resultados se ahondará en estos conceptos.

4.2.7 Abrasión. El resumen del desarrollo metodológico de esta propiedad es descrito a continuación:

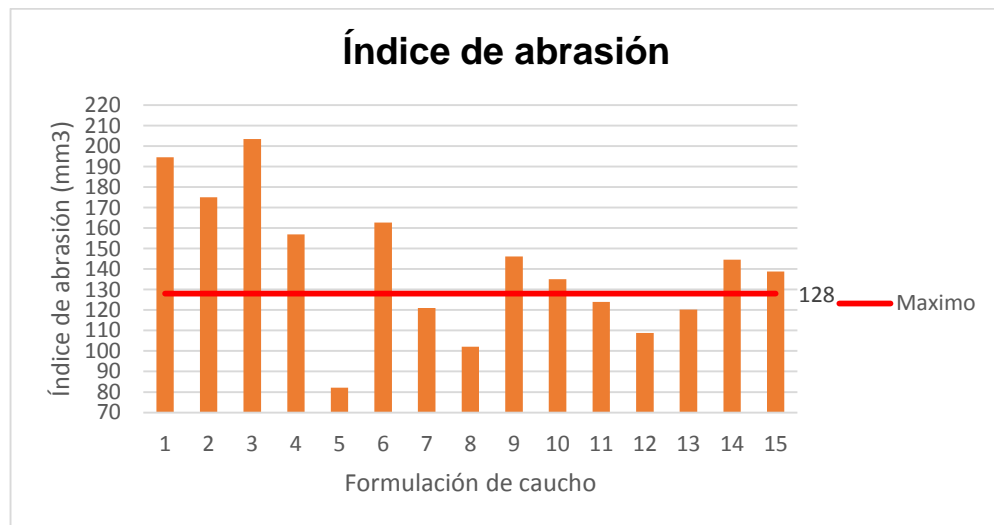
Figura 15. Obtención del índice de abrasión.



Fuente: elaboración propia.

En este caso, la NTC 4811⁸³ menciona que para llevar a cabo la caracterización de esta propiedad en los compuestos en caucho es necesario hacer 4 corridas por formulación, es decir utilizar cuatro probetas, de las cuales se hallará la mediana y se reportará este valor. En cuanto a los valores de masa inicial, masa final, entre otros están reportados en el anexo C del documento. Los valores que se reportan de acuerdo a la norma se evidencian en la gráfica 21.

Gráfica 21. Resultados de abrasión de las formulaciones en caucho.



Fuente: elaboración propia.

⁸³ ICONTEC. Op, Cit. 20p.

Como se había mencionado en los resultados del objetivo 1 se considera el índice de abrasión como una de las propiedades más críticas junto a la resistencia al desgarre, esto se puede evidenciar en la gráfica 21 donde se presentan los resultados obtenidos de las 15 formulaciones, y en la cual solo 6 se encuentran dentro de los estándares de la norma NTMD-0099-A5, para esto es importante tener en cuenta que formulaciones fueron las que tuvieron mejores resultados y cuales peores, para tener un concepto más claro de que cauchos benefician a la formulación.

Teniendo todos los resultados tabulados y graficados, se procede a realizar el respectivo análisis por cada una de las pruebas y posteriormente, escoger la combinación de cauchos final, determinar sus propiedades y observar si están acorde a lo estándares estipulado por la norma NTMD-0099-A5 que se encuentran en la tabla 5.

4.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE EXPERIMENTACIÓN

En el momento en que se linealiza cualquier tipo de datos, se utiliza el indicador R^2 para evidenciar si la calidad del ajuste es satisfactoria. Sabiendo que $0 < R^2 < 1$ debido a que este valor se interpreta como la “proporción de la variabilidad en los datos (Y) que es explicada por el modelo”⁸⁴, es decir, la relación entre X y Y en donde se tiene que:

Ecuación 9. Ecuación de variabilidad de los datos.

$$R^2 = \frac{\text{Variabilidad explicada por el modelo}}{\text{Variabilidad total}}$$

Fuente: GUTIÉRREZ PULIDO, Humberto y DE LA VARA SALAZAR, Román. Análisis y diseño de experimentos. 2 ed. México: McGraw-Hill/INTERAMERICANA EDITORES, S.A. de C.V., 2008. p. 351

Si la relación entre la variabilidad explicada por el modelo y la variabilidad total está en, por ejemplo: 0,95 indica que el 95% de la variación observada es explicada por el modelo (línea recta), esta es la forma de determinar si el modelo se ajusta de manera idónea a los resultados y es el indicador que será aplicado a cada una de las propiedades físicas examinadas.

En el momento en que se realiza la regresión lineal múltiple, se obtienen distintos parámetros (coeficientes) que acompañan a cada una de las variables anteriormente descritas, estos coeficientes serán de ayuda en el momento de

⁸⁴ GUTIÉRREZ, Op. Cit., p. 351

identificar la significancia estadística de cada caucho y ver su influencia en la respuesta de las variables dependientes.

Al revisar las gráficas obtenidas con cada una de las propiedades, se puede determinar que las propiedades más críticas en cuanto al cumplimiento de la norma se refieren a las de abrasión y desgarre, viendo que solo seis de quince de las formulaciones y dos de las quince cumplen con los requisitos, respectivamente. Por el contrario, en las otras pruebas la mayoría cumple con los requisitos, viendo esto en más detalle se tiene que:

4.3.1 Densidad. Esta propiedad se muestra como la característica menos crítica, en donde tres de las quince formulaciones no están dentro del intervalo establecido por la norma NTMD-0099-A5⁸⁵ (1.08 g/Cm³ - 1,25 g/Cm³) los cuales se encuentran en la tabla 5, éstas son las formulaciones 3,6 y 8, a su vez, es válido afirmar que la densidad es una propiedad que no es influenciada en gran medida por la composición en caucho, esto debido a que en la mayoría de formulaciones el valor es de [1,12-1,14] g/Cm³ lo cual indica que es un valor que poco varía entre los distintos tipos de composiciones.

Al linealizar los datos obtenidos en esta propiedad, se obtiene el siguiente modelo con sus respectivos coeficientes:

Ecuación 10. Regresión lineal de la densidad.

$$Y = 1,06 X_1 + 1,11 X_2 + 1,13 X_3$$

Fuente: elaboración propia.

En esta ecuación el X_1 corresponde al caucho natural, X_2 al Polibutadieno y el restante X_3 es el SBR 1205 (En adelante cada vez que se encuentre esta notación, corresponderá a lo especificado en este párrafo).

Con este modelo matemático se puede evidenciar que el caucho de menor influencia estadística corresponde al caucho natural, el cual tiene el menor coeficiente en la ecuación, mientras que los otros dos se podría afirmar que tienen el mismo nivel de significancia y esto corrobora la teoría descrita al inicio de este numeral la cual sostiene que la densidad es una propiedad que no es influenciada en gran medida por la composición de cada tipo de caucho.

En cuanto al R^2 obtenido a partir de este modelo se encontró un valor de:

$$R^2 = 0.914$$

⁸⁵ MI MINISTERIO DE DEFENSA NACIONAL. Op, Cit. p.20

Por ende, se confirma que el modelo tiene una calidad de ajuste satisfactorio superior al 90%. Aunque es un porcentaje elevado, en el campo de la ingeniería no es el esperado, debido a que los datos se ajustan en un noventa por ciento, el otro diez por ciento restante es un margen de error considerable, lo ideal sería un ajuste del 95% de los datos mínimo, con esto se tendría un 0,5% de posibilidad de error.

Según Gutiérrez y de la Vara⁸⁶ el problema de este dato radica en que puede llegar a confundir debido a que el “R²” se incrementa con cada término que se agrega al modelo, por esto es más acertado utilizar el coeficiente de determinación ajustado (R_{aj}^2) el cual se comporta de manera opuesta, en donde disminuye su valor en el momento en que se agrega un término que no aporta nada a la explicación de la respuesta, por dicha razón “para fines de predicción se recomienda un coeficiente de determinación ajustado superior al 0,70”.

Para este proyecto, en ningún momento se agregó un término extra al modelo, por consiguiente, se asumirá que $R^2 \approx R_{aj}^2$, por esto los datos del coeficiente de determinación obtenidos en estos documentos superiores al 70% se considerarán que tienen un ajuste aceptable.

4.3.2 Dureza. Al realizar el análisis de esta propiedad, se evidencia que no es una prueba que se pueda considerar crítica, se observa que 12 de las 15 formulaciones han cumplido con lo establecido por la norma (65 +/- 5 shore A), las formulaciones que no lograron entrar en este rango fueron la 1, 4 y la 9; no obstante, aunque hayan cumplido hubo algunas formulaciones que quedaron en los extremos del rango establecido, es decir tienen poco margen de maniobrabilidad.

En este caso aunque de forma menos notoria respecto a la propiedad anteriormente descrita, tampoco se evidencia una gran influencia de la composición de los cauchos en el cambio de esta característica, debido a que la mayoría de las formulaciones se mueven en un rango de [62-66] Shore A, no obstante, hay una mayor influencia basándose en que las formulaciones en caucho con mayor composición de Polibutadieno tienen un mayor valor de dureza, por ejemplo las muestras 9 y 4 no están dentro del rango debido a que están por encima del mismo (71,6 y 70,3 Shore A respectivamente) y al revisar la matriz de experimentos, estas dos formulaciones tienen mayor cantidad de este caucho (75% y 100% respectivamente) esto se describe de forma más clara en el momento de analizar el modelo encontrado con la linealización:

⁸⁶ GUTIÉRREZ, Op. Cit., p. 178

Ecuación 11. Regresión lineal de dureza.

$$Y = 59,97 X_1 + 71,14 X_2 + 62,07 X_3$$

Fuente: elaboración propia.

Efectivamente, al analizar el modelo matemático se comprueba que la variable de mayor significancia estadística (debido a su parámetro) es el polibutadieno, siendo el de mayor valor, en este orden de ideas, el de menor significancia estadística es el caucho natural. Nótese que la diferencia en cuanto al valor de significancia estadística entre el caucho natural y el SBR 1205 es mínimo, con esto se explica la baja variabilidad de los resultados y observándose el comportamiento descrito anteriormente en el que la mayoría de las formulaciones se mueven en un rango mínimo de [62-66] Shore A.

Al revisar la literatura, los resultados obtenidos en este proyecto que sugieren que el polibutadieno ofrece mayor dureza al material en caucho concuerdan con lo descrito por Castro⁸⁷ en donde se afirma que dependiendo de la cantidad de negro de humo agregado combinado con este caucho aumenta en gran medida esta propiedad, por otro lado, este autor muestra una comparativa de esta característica entre el SBR1205 y el caucho natural, en donde se observa que manejan un rango muy parecido (20-90 para el caucho natural y de 40-90 para el SBR 1205), esto explica por qué los coeficientes en la ecuación linealizada de estos dos cauchos tienen un valor similar y, por lo tanto, una significancia estadística casi igual.

Al revisar el R^2 referido a este modelo matemático se halla un valor de:

$$R^2 = 0,916$$

Con lo cual es válido afirmar que los datos se ajustan de manera confiable al modelo lineal y los valores obtenidos son confiables.

4.3.3 Resistencia a la flexión. En esta propiedad se empieza a observar una fuerte influencia de los cauchos utilizados en cuanto a la respuesta a esta propiedad, a su vez, se observa que esta propiedad es más crítica que las dos anteriormente descritas, en esta se evidencia que solo el 40% de las formulaciones logran superar lo establecido por la norma en donde la incisión inicial no aumenta su tamaño en más de 2/3 del total del ancho de la probeta, esto corresponde a 6 de las 15 formulaciones realizadas, al observar cual fue el caucho dominante o en mayor composición en estas formulaciones es el caucho natural, por lo cual se intuye que este caucho es el que mejor responde a esta característica. La ecuación que modela

⁸⁷ CASTRO, Op. Cit., p. 39

el comportamiento de esta propiedad respecto a la composición de los cauchos y que ayudará a entender lo descrito aquí es:

Ecuación 12. Regresión lineal de la flexión.

$$Y = 5,57 X_1 + 26,09 X_2 + 19,29 X_3$$

Fuente: elaboración propia.

En este caso, es necesario saber interpretar los datos, debido a que en las propiedades anteriores el caucho de menor significancia estadística pertenecía al que tuviera el menor coeficiente en el modelo, en este caso, al tratarse de minimizar la longitud de la incisión inicial, el de mayor significancia estadística corresponde al parámetro con menor valor, es decir al caucho natural, esto explica por qué las formulaciones que lograron superar la prueba correspondían a las que contenían un mayor porcentaje de Caucho natural. Utilizando el criterio, el de menor significancia estadística corresponde al polibutadieno, al tener el mayor valor en el modelo.

El R^2 Encontrado en este modelo de linealización fue:

$$R^2 = 0,895$$

Esto indica que está por debajo de la media y que solo el 89% de la variabilidad total es descrita por el modelo, no obstante, es una aproximación aceptable viendo la desviación de los datos.

4.3.4 Resistencia al desgarre. En el momento en que se observa la gráfica de los valores obtenidos de esta propiedad, se evidencia que es la propiedad más crítica de todas, en donde solo dos de las quince formulaciones lograron superar el valor establecido por la norma base⁸⁸ (7500 Kg/Cm²), así mismo, se encuentra una gran variabilidad de los datos respecto a la composición en caucho, encontrando que es una propiedad muy sensible a cualquier cambio en la composición de la formulación, en lo más destacado se encuentra que el caucho con mejor respuesta a esta característica es el caucho natural, esto se ve claramente en el modelo matemático obtenido:

Ecuación 13. Regresión lineal de la resistencia al desgarre.

$$Y = 7830 X_1 + 5659 X_2 + 4591 X_3$$

Fuente: elaboración propia.

Es claro que el caucho natural es el caucho con mayor significancia estadística, teniendo un valor bastante elevado en comparación de los otros dos tipos de

⁸⁸ MINISTERIO DE DEFENSA NACIONAL. Op, Cit. p.20

caucho, a su vez, se observa que el de menor significancia estadística es el SBR 1205, no obstante, la diferencia con respecto al polibutadieno es mínima, lo cual indica que estos dos cauchos no tienen una buena respuesta a esta propiedad y es apenas lógico pensar en este argumento como válido, con el solo hecho de analizar que solo dos formulaciones lograron superar el mínimo establecido y requerido por el ejército.

El tipo de caucho polibutadieno usado en esta formulación es de tipo 1,4 de alto contenido cis, este tipo de unión del PBR (por sus siglas en inglés, PoliButadiene rubber) ayuda a mejorar en gran medida la abrasión, por esto directamente disminuye la tracción, por lo tanto, se corrobora que este tipo de caucho tiene una mala respuesta a esta propiedad. Análogamente, según Castro⁸⁹, los cauchos de tipo SBR poseen una estructura molecular que impide su cristalización, por esta razón, tienen un mal comportamiento en propiedades de ruptura, siendo menor a la del caucho natural y pudiéndose mejorar con cargas reforzantes especiales (por ejemplo, negro de humo con tamaño de partícula pequeño). Al basarse en estos argumentos, se respalda la idea en la que se afirma que tanto el polibutadieno y el SBR 1205 son dos tipos de cauchos que tienen una floja respuesta a los esfuerzos de tracción y, por consiguiente, a la resistencia al desgarre.

El valor del R^2 que se encontró fue:

$$R^2 = 0,889$$

Es al igual que en la propiedad escrita anteriormente un valor aceptable pero no del todo confiable ya que el modelo que fue establecido representa el 89% de la variación observada de la resistencia al desgarre es explicada por el modelo.

4.3.5 Abrasión. Al igual que con la propiedad anteriormente descrita, esta es una propiedad considerada crítica, de las quince formulaciones evaluadas solo seis logran satisfacer los requerimientos establecidos por la norma (Max 128 mm³). Al observar la gráfica se puede interpretar que el natural es el que mejor respuesta tiene a esta característica, de la misma forma se intuye que la combinación polibutadieno-SBR 1205 disminuye en gran medida su capacidad para evitar la pérdida de masa de la formulación en caucho a analizar, es decir, no responde de la mejor manera a este desgaste y por lo tanto el valor de la abrasión sube en gran medida, también se muestra que la combinación de caucho natural-polibutadieno es la que mejor podría responder a esta propiedad, todo esto está basado en lo

⁸⁹ CASTRO, Op. Cit., p. 39

determinado por la gráfica y a su vez la matriz de experimentación. Esto se muestra con mayor claridad analizando el modelo obtenido y sus parámetros:

Ecuación 14. Regresión lineal de la abrasión.

$$Y = 189,78 X_1 + 154,87 X_2 + 78,39 X_3$$

Fuente: elaboración propia.

Se observa el modelo matemático obtenido, en el cual se evidencia que la variable de mayor significancia estadística es el caucho SBR 1205 (utilizando el mismo criterio que en la resistencia a la flexión, en esta propiedad también se desea minimizar el valor obtenido, por ende, el de mayor significancia estadística corresponderá al que menor coeficiente tenga en la ecuación), el cual tiene el menor valor del coeficiente en la ecuación con 78,39. En el mismo orden de ideas, el de menor influencia estadística es el caucho natural, comparado con los otros dos tipos de caucho con un valor de 189,78.

Al analizar la propiedad de resistencia al desgarre, el tipo de polibutadieno usado en estas formulaciones fue el 1,4 de alto contenido cis el cual tiene una muy buena respuesta a la resistencia a la abrasión, a su vez, Castro⁹⁰ afirma que el SBR 1205 ofrece gran resistencia al desgaste, y en mayor medida cuando se realiza por mecanismos de fatiga por rozamiento (este es el método al cual fueron sometidas las formulaciones en el abrasímetro de suelas Zwick), por esto se comporta mejor que el caucho natural en esta propiedad, esto explica su gran influencia estadística hallada en el modelo matemático, sin contar que, la respuesta del caucho SBR a esta característica mejora si es mezclado con caucho polibutadieno. Esta información será de gran ayuda en el momento de encontrar la formulación final, tomando en cuenta que una gran cantidad de polibutadieno desmejoraría otras propiedades como la resistencia al desgarre.

El valor obtenido de R^2 fue:

$$R^2 = 0,90$$

Esto indica que el modelo obtenido tiene un alto nivel de confiabilidad y el noventa por ciento de la variabilidad de los datos es descrita por el mismo, por consiguiente, la calidad de ajuste del modelo a los datos encontrados es satisfactoria.

Debido a que el objetivo de este proyecto está fundamentado en evaluar una formulación en caucho que satisfaga los parámetros establecidos por la norma NTMD-0099-A5⁹¹ y que los modelos linealizados que se obtuvieron tienen una

⁹⁰ CASTRO, Op. Cit., p. 35

⁹¹ MINISTERIO DE DEFENSA NACIONAL. Op, Cit. p.20

calidad de ajuste satisfactoria, se procede a encontrar un modelo que cumpla el objetivo de mejorar las propiedades descritas en la norma militar.

Modelo de análisis. Para encontrar una nueva formulación de caucho se usó SOLVER como modelo de análisis, este funciona como una herramienta de Microsoft Excel que permite calcular el valor óptimo para determinada formula, denominada celda objetivo, mediante cálculos matemáticos y variando los parámetros incluidos en la formula, denominados celdas variables de decisión, cabe resaltar que dichos parámetros deben cumplir algunas limitaciones y/ o restricciones que se plantean en el modelo matemático.⁹²

Para desarrollar el SOLVER se tuvo en cuenta los distintos coeficientes encontrados en cada una de las regresiones lineales, formándose una regresión multilineal como se mencionó anteriormente. Se eligió como celda objetivo la fórmula que incluye todas las propiedades, como se muestra en la imagen 23, en donde se evidencia que las propiedades que se suman son las que se quieren maximizar y las que restan son las que se desean minimizar.

Imagen 23. Formula de celda objetivo SOLVER

	P	Q	R	S	T	U	V	W	X	Y
17										
18										
19			5918,81435							

Fuente: elaboración propia

Para poder realizar el SOLVER se deben tener en cuenta las restricciones que se establecerán, las cuales serán llamadas inecuaciones del modelo de análisis, para cada una de las propiedades existe una inecuación que es la misma ecuación de la regresión lineal de cada propiedad, de esta forma obtendremos las siguientes inecuaciones:

Ecuación 15. Restricción de dureza.

$$60 \leq (Y_1 = 59,97X_1 + 71,14X_2 + 62,07X_3) \leq 70$$

Fuente: elaboración propia.

⁹² MICROSOFT. Definir y resolver un problema con Solver [en línea], 2019. [Consultado el 11 de febrero de 2020]. Disponible en: <https://support.office.com/es-es/article/definir-y-resolver-un-problema-con-solver-5d1a388f-079d-43ac-a7eb-f63e45925040>

Ecuación 16. Restricción de abrasión.

$$(Y_2 = 189,78X_1 + 154,87X_2 + 78,39X_3) \leq 128$$

Fuente: elaboración propia.

Ecuación 17. Restricción de densidad.

$$1,08 \leq (Y_3 = 1,06X_1 + 1,11X_2 + 1,13X_3) \leq 1,25$$

Fuente: elaboración propia.

Ecuación 18. Restricción de resistencia al desgarre.

$$(Y_4 = 7830X_1 + 5659X_2 + 4591X_3) \geq 7500$$

Fuente: elaboración propia.

Ecuación 19. Restricción de resistencia a la flexión.

$$(Y_5 = 5,57X_1 + 26,09X_2 + 10,29X_3) \leq 16,5$$

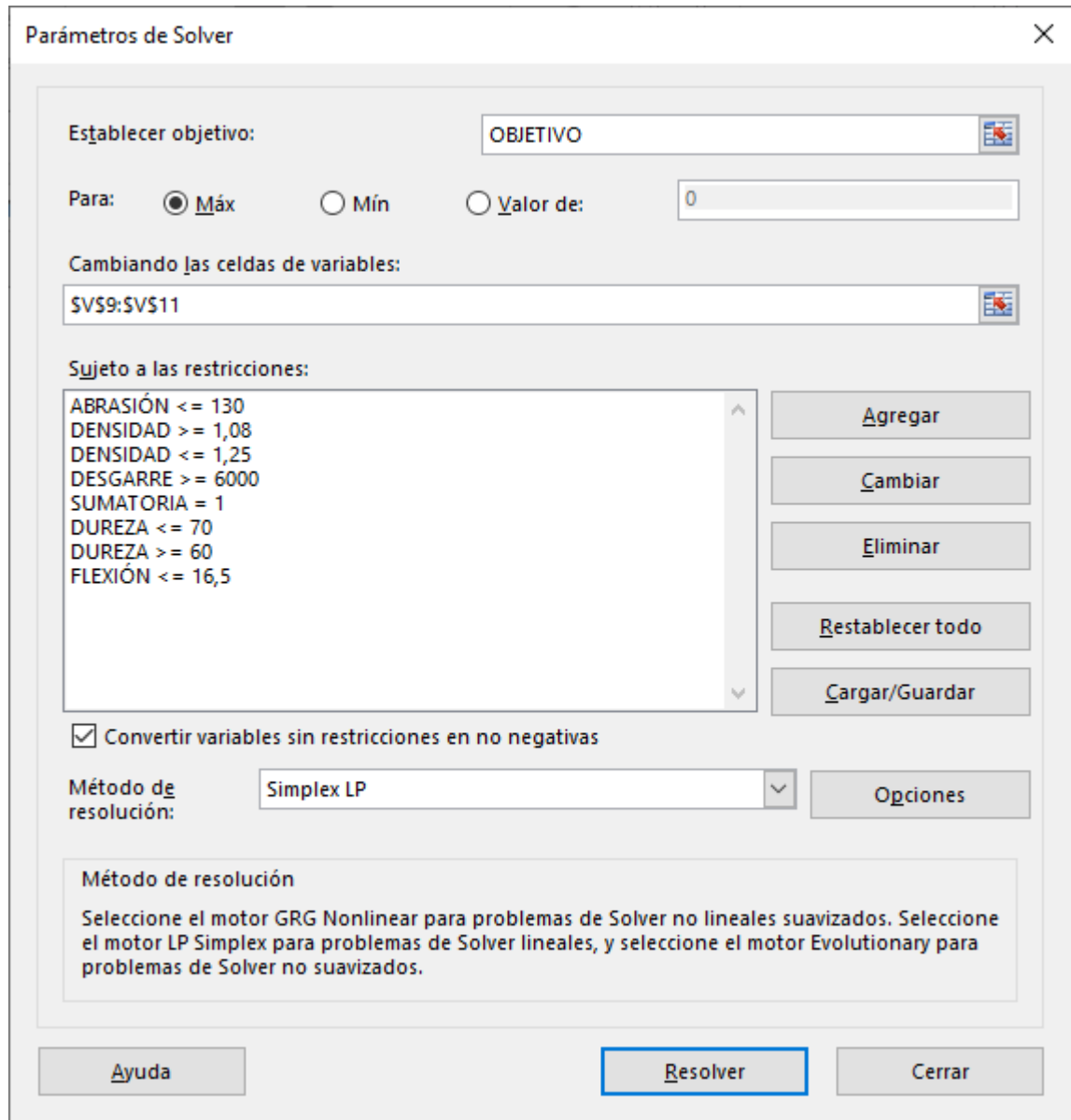
Fuente: elaboración propia.

En la siguiente imagen se observa cómo se realiza el SOLVER para el diseño planteado, primero se escoge la celda objetivo que es la mencionada anteriormente, después se establece si se desea maximizar o minimizar el objetivo, en este caso la sumatoria de los estándares establecidos en la norma NTMD-0099-A5⁹³ da aproximadamente 7400, por lo cual se desea maximizar la fórmula para poder cumplir con dicho valor, a continuación se eligen las celdas que se variaran, en este caso sería las X que corresponden a los % de las composiciones de caucho, las cuales son las variables independientes, y que se relacionan directamente con los coeficientes como se evidencia en las regresiones lineales para cada propiedad. Posteriormente se determinan cuáles serán las restricciones a usar en este modelo, para este caso se emplean los estándares establecidos en la norma NTMD-0099-A5⁹⁴ para cada una de las propiedades. Finalmente se escoge el método de resolución que usará SOLVER para encontrar la mejor combinación, para este modelo se usará el método Simplex ya que resuelve problemas lineales y complejos, además de ser especializado para maximizar o minimizar la celda objetivo.

⁹³ MINISTERIO DE DEFENSA NACIONAL. Op, Cit. p.20

⁹⁴ *Ibíd.*, p.20

Imagen 24. Parámetros de SOLVER



Fuente: elaboración propia

Con los datos encontrados se procede a realizar la nueva formulación en caucho que satisface todas las propiedades evaluadas, se encuentra que la composición en caucho estaría dada por:

Ecuación 20. Composiciones en fracción másica de caucho

$$X_1 = 0,41 \quad X_2 = 0,08 \quad X_3 = 0,52$$

Fuente: elaboración propia.

En donde se observa la nueva formulación en caucho con 41% de caucho natural, 8% de polibutadieno y 51% de SBR 1205 que se obtuvo a partir de la regresión multilínea y desarrollo del SOLVER, por razones de simplicidad y de evitar tener en cuenta el error humano al momento del pesaje, se redondean los valores y se obtienen dos formulaciones nuevas, las cuales se describen en la tabla 10, se procede a realizar todo el proceso realizado anteriormente, desde la mezcla de los cauchos y aditivos hasta la realización de las pruebas, no obstante, al determinarse las dos propiedades críticas como objeto de optimización, se realizan solo estas dos pruebas para comparar las dos formulaciones analizadas para escoger solo una y esta ser evaluada con todas las propiedades.

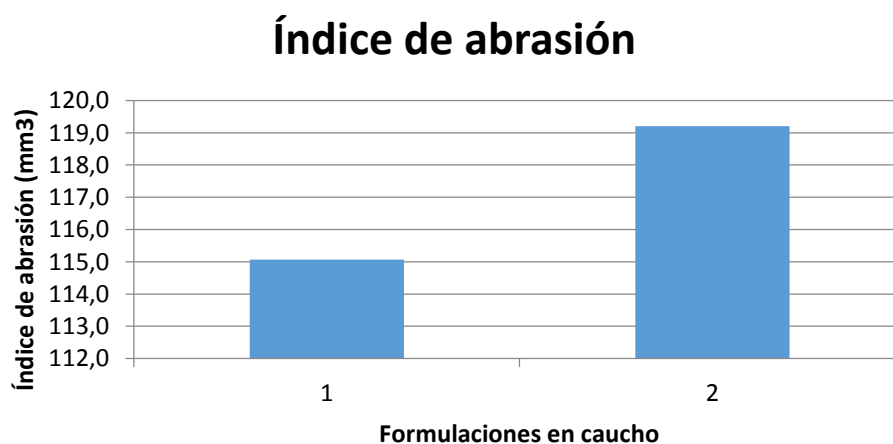
Tabla 10. Formulaciones finales.

Número de formulación	Composición
1	45% caucho natural-5% polibutadieno-50% SBR 1205
2	40% caucho natural-10% polibutadieno-50% SBR 1205

Fuente: elaboración propia.

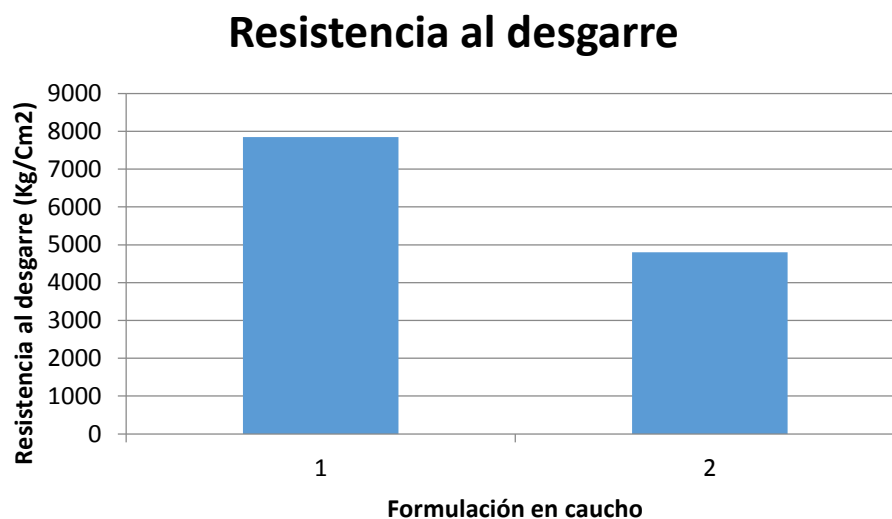
Al comparar los resultados de abrasión y resistencia a la rasgadura de estas dos formulaciones, se encuentran los resultados descritos en las gráficas 22 y 23. Como se describió anteriormente, en la tabla 10 se evidencia el ajuste de las composiciones a las nuevas formulaciones en caucho, a estas dos formulaciones se le realizan las pruebas con el mismo procedimiento descrito en el capítulo anterior y se tabulan y grafican los resultados encontrados.

Gráfica 22. Resultados abrasión formulas finales.



Fuente: elaboración propia.

Gráfica 23. Resultados desgarre formulas finales.



Fuente: elaboración propia.

Al observar los valores encontrados para las dos formulaciones en cauchos se corrobora lo establecido en el numeral 4.3.4 en donde se afirma que el caucho natural es el de mayor influencia estadística en la resistencia al desgarre, al disminuir la composición de este caucho se ve afectada esta propiedad (formulación 2).

Se evidencia que la formulación 1 está cumpliendo con los valores que se pueden observar en la tabla 5, que son los estipulados en la norma del ejército NTMD-0099-A5⁹⁵, para las dos pruebas que se establecieron como críticas, por consiguiente, se procede con la evaluación del resto de las propiedades para caracterizar por completo la formulación en caucho y determinar si está cumpliendo a cabalidad con los requisitos, de esta forma se habrá encontrado la mezcla final.

Cabe aclarar que es lógico evidenciar el bajo porcentaje de caucho polibutadieno en la formulación final debido a su baja respuesta a los esfuerzos de tracción, no obstante, se observa que es importante en la mezcla final por su buen comportamiento frente al índice de abrasión y la notable mejoría del SBR 1205 frente a esta propiedad al ser combinado con este tipo de caucho. A su vez, la gran cantidad de caucho natural ayudará al correcto comportamiento del caucho frente a propiedades como la resistencia al desgarre o resistencia a la flexión en donde se evidenció era el que mejor respondía y mayor influencia estadística tenía a estas propiedades.

⁹⁵ MINISTERIO DE DEFENSA NACIONAL. Op, Cit. p.20

A continuación, se muestra la tabla 11 en la cual están registrados los valores de todas las propiedades evaluadas (con su réplica) para la formulación en caucho con composición igual a: 45% caucho natural, 5% polibutadieno y 50% SBR 1205, la cual se tiene como nombre de referencia nueva formulación.

Tabla 11. Resultados de la mezcla final y la réplica.

PROPIEDAD	RESULTADO MUESTRA	RESULTADO MUESTRA REPLICA	ESTÁNDAR (NORMA NTMD-0099-A5)
DUREZA (Shore A)	68,2	68,6	65+/-5
CAMBIO DE DUREZA LUEGO DE ENVEJECIMIENTO (Shore A)	71,9	71,6	De 0 a +5
ABRASIÓN (mm³)	115,1	119,2	Max 128
DENSIDAD (g/cm³)	1,121	11,204	1,08-1,25
RESISTENCIA AL DESGARRE (Kgf/m)	8,388,232,775	8,345,575,448	7500
COMPRESION (%)	7,235	7,38	Max 34 %
FLEXION (mm)	9,54	9,02	Max 16,5 mm

Fuente: elaboración propia.

Como se explicó con anterioridad, se esperaba que características como la dureza y la densidad estuviesen dentro del rango estipulado, debido a que no se ven influenciadas en gran medida por el porcentaje de cauchos ni la interacción entre ellos, en cuanto a la abrasión en donde se evidencia una disminución alta del valor final obtenido (menor a 120 mm³) es debido a lo estipulado por Castro respecto al gran comportamiento del SBR frente al desgaste por mecanismos de fatiga de rozamiento y a su notable mejoría al ser combinado con polibutadieno, es el resultado esperado debido al gran contenido de SBR 1205 (50%) en la formulación final.

Además, el excelente valor obtenido respecto a la resistencia al desgarre, se atribuye al alto contenido de caucho natural en la mezcla (45%) y al bajo contenido de polibutadieno (tan solo 5%), esto respaldado por lo enunciado por Gaviria en donde afirma que el polibutadieno de tipo 1,4 de alto contenido Cis disminuye la capacidad de las formulaciones en caucho frente a esfuerzos de tracción.

Al comparar los resultados obtenidos de la formulación descrita anteriormente con el estándar, se evidencia que la formulación en caucho cumple a cabalidad con los requisitos establecidos referente al caucho de la suela en la NTMD-0099-A5⁹⁶, por

⁹⁶ MINISTERIO DE DEFENSA NACIONAL. Op, Cit. p.20

consiguiente, es válido afirmar que se ha encontrado una formulación adecuada para realizar la suela de las botas de combate media caña en cuero para el ejército nacional. Basado en estos resultados, se podrá llevar a cabo la realización de la suela para determinar el cambio de propiedades de esta con respecto a las probetas.

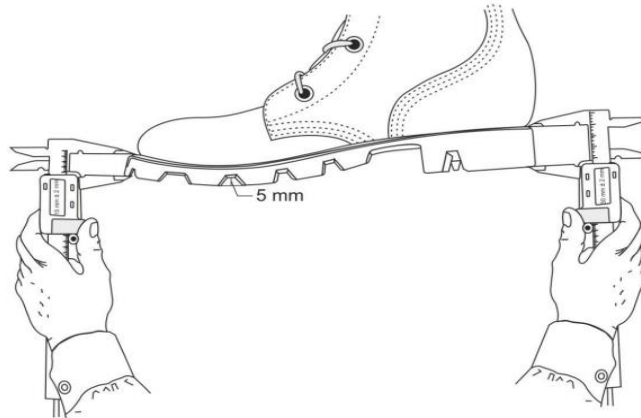
5. PROTOTIPO DE SUELA

En el capítulo anterior se obtuvo la formulación en caucho que cumplía con los requisitos de la norma NTMD-0099-A5, todas las propiedades exigidas por la norma han sido evaluadas a partir de probetas que se obtuvieron vulcanizadas por moldeo o troqueladas, en este capítulo se evaluarán dichas características en un prototipo de suela, sin embargo, se determinará el cambio de propiedades las cuales, la naturaleza de las probetas permitan su obtención a partir de la suela, es decir, la resistencia al desgarrar y deformación al patín por compresión, son dos pruebas que no se realizarán debido a lo mencionado en los numerales 3.1.2.4 y 3.1.2.6 en donde se describe las dimensiones y formas que deben tener las probetas para llevar a cabo estos ensayos, es evidente que a partir de una suela no es posible obtener probetas de esta índole. Por otro lado, las demás propiedades (densidad, dureza, cambio de dureza, índice de abrasión y resistencia a la flexión) son halladas a partir de probetas que debido a su naturaleza pueden ser troqueladas de la suela, esta es la razón por la cual se evaluarán sólo estas propiedades en el prototipo final.

5.1 OBTENCIÓN DE LA SUELA

En primera instancia, se hizo una revisión de la norma encontrando la forma adecuada y el diseño que debían llevar las suelas (ver figura 16), esto con el fin de seleccionar el molde de suelas existente en Croydon que se ajustara en mejor medida a las dimensiones estipuladas. Se encontró un molde (ver imagen 25) que cumplía con las dimensiones de altura en el tacón y en la punta de la suela, no obstante, esta horma no tenía exactamente el mismo labrado observado en la figura 16, a razón de la evaluación de las propiedades, este modelo presenta suficientes similitudes respecto a lo estipulado por la norma base, siendo apta para realizar un prototipo inicial de suela y con este, determinar las propiedades de la misma.

Figura 16. Bosquejo de prototipo de suela en norma NTMD-0099-A5.



Fuente: MINISTERIO DE DEFENSA NACIONAL. Norma técnica “BOTA DE COMBATE MEDIA CAÑA EN CUERO SISTEMA VULCANIZADO E INYECCIÓN DIRECTA”. Bogotá. 2012. 45p. (NTMD-0099-A5)

Imagen 25. Molde para suela tomado de Croydon Colombia.



Fuente: elaboración propia.

Luego de tener seleccionado el molde, se procede a realizar nuevamente la mezcla con las composiciones en caucho y aditivos escogidos en el capítulo anterior (45% caucho natural, 5% polibutadieno, 50% SBR 1205). Teniendo la formulación, se procede a introducir el molde en la prensa de vulcanización por moldeo (ver imagen 26), con el molde tomado de Croydon (ver imagen 25), se llena por completo el molde con la formulación escogida y con ayuda de la reometría de dicha formulación (ver Gráfica 24) se determina el tiempo de vulcanización que se debe programar en la prensa a la temperatura determinada (en este caso 150 °C).

Imagen 26. Prensa de moldeo por vulcanización.



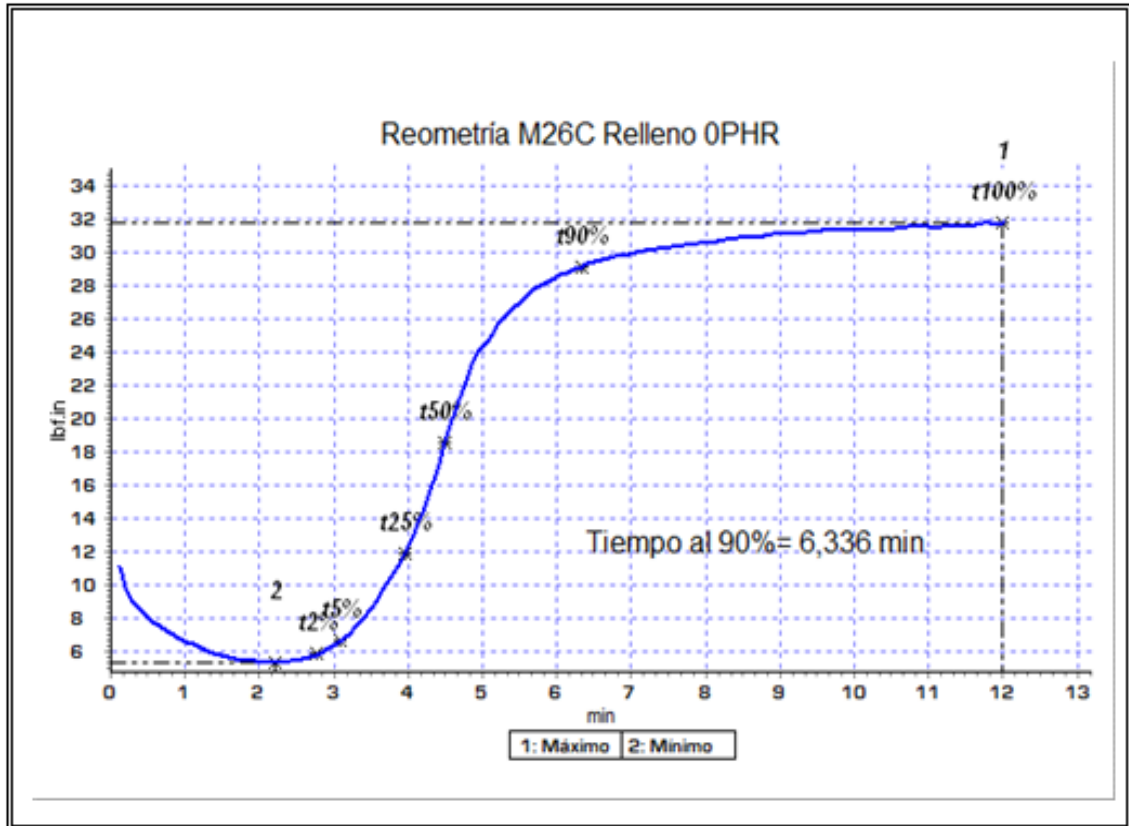
Fuente: elaboración propia.

Gráfica 24. Reometría compuesto final.

Codigo Tesis Caro-Ser
 Lote 251019-2

Responsable CAMILO PARRA

Muestra	ML (lbf/in)	MH (lbf/in)	TpU °C	TpL °C	t2% (min)	t50% (min)	t90% (min)
Comp. Fina	5	32	149	150	2,78	4,5	6,34



Fuente: elaboración propia.

Al igual que las reometrías efectuadas en los dos objetivos anteriores, se realizará la reometría para la formulación final, la cual se podrá analizar a partir de la figura 6. En la gráfica 24 se tiene la curva de cura para la formulación final, en esta se observa principalmente el tiempo óptimo de vulcanización a una temperatura dada y el tipo de curva que presenta, debido a que son los necesarios para saber cómo hacer la vulcanización del caucho y poder realizar las respectivas probetas

De la gráfica 24 se puede deducir que es una curva sin ninguna reversión, donde se obtiene el tiempo óptimo de vulcanización a una temperatura de 150°C (el instrumento fue puesto a condiciones pre-establecidas con esta temperatura en ambos platos, este dato se puede leer en la tabla como TpU y TpL, tienden a ser

constantes pero pueden existir pequeñas variaciones entre mezclas), que en este caso equivale a un valor de 6,336 min, y se lee a partir de la gráfica como “Tiempo al 90%”, se evidencia que es difícil lograr total exactitud al momento de realizar la vulcanización de la mezcla, por ende, se redondea el dato de tiempo hacia arriba de esta forma se asegura que habrá una vulcanización completa, logrando obtener para esta formulación un tiempo óptimo de vulcanización de siete minutos a una temperatura de 150°C. También se pueden tener en cuenta otros aspectos como lo es el ML y MH que indicando cual es el mínimo y máximo torque respectivamente, que en este caso sería de 5 y 32 (lbf/in) los cuales son importantes al realizar una reometría.

Luego de realizar este proceso y esperar el tiempo requerido para llevar a cabo la vulcanización del compuesto, se retira la suela moldeada evidenciando que haya llenado por completo el molde, que al retirarla no se rasgue, que tenga bien grabado el labrado y que salga sin grietas o fisuras. El comportamiento del compuesto fue el esperado estando conforme a las especificaciones internas de Croydon respecto a las características ya mencionadas, a continuación, en la imagen 27 se presenta la suela final obtenida por este método de vulcanización por moldeo después de haber retirado la rebaba que se produjo.

Imagen 27. Prototipo de suela final.



Fuente: elaboración propia.

5.2 RESULTADOS

Posterior a la obtención de la suela, se procede a realizar el troquelado de las distintas probetas necesarias para determinar las propiedades de la suela, el cual será ejecutado a partir de troqueles que tiene la empresa, y el procedimiento llevado

a cabo será el indicado por Croydon Colombia S.A, de esta forma poder comparar los resultados con los conseguidos en el capítulo anterior. Luego de realizar el troquelado y obtención de las probetas para evaluar las propiedades, se desarrollan las pruebas como ya se había mencionado, los resultados obtenidos son comparados con los anteriormente mostrados y los errores son presentados en la tabla 12:

Tabla 12. Comparación entre resultados probeta y prototipo de suela.

PROPIEDAD	RESULTADO SUELA	RESULTADO PROBETA	DIFERENCIA (%)
DUREZA (Shore A)	67,9	68,2	0,440
CAMBIO DE DUREZA LUEGO DE ENVEJECIMIENTO (Shore A)	70,7	71,9	1,669
ABRASIÓN (mm ³)	119,7	115,1	3,996
DENSIDAD (g/cm ³)	1,119	1,1221	0,276
RESISTENCIA AL DESGARRE (kgf/m)	N/A	8,388,233	N/A
COMPRESION (%)	N/A	7,235	N/A
FLEXION (mm)	7,20	9,54	24,528

Fuente: elaboración propia.

5.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

Al revisar el margen de error, el cual es el indicador que se usará para determinar el cambio de propiedades en el prototipo de suela, se evidencia claramente que la propiedad que tuvo el mayor cambio fue la flexión, se deduce que este cambio tan notorio (24,52%) radica en el labrado de la suela, al tener estas hendiduras la flexión se hace con menor esfuerzo lo que ayuda a evitar la propagación de la incisión inicial, por consiguiente es válido afirmar que la flexión es una propiedad característica del caucho que mejora dependiendo de la forma de la probeta y que al ser evaluada en la suela reporta mejores resultados, lo cual es óptimo para los objetivos de este proyecto que son principalmente el cumplimiento de la norma del ejército.

En cuanto a las demás propiedades evaluadas, es claro que la desviación es mínima, en donde el error no supera el 4%, esto debido a que, en cuanto a la dureza y abrasión, solo son necesarias probetas con superficies lisas, y cilíndricas, y son de fácil obtención a partir del troquelado de la suela, por ende, no es afectada en gran medida la característica bien sea realizada en suela o en probeta.

Cabe aclarar (y por esta razón se analiza por aparte) que la densidad es la propiedad que no debe variar en un porcentaje mayor al 1%, el error tan mínimo se

debe a que en el momento de hacer una licitación, la forma en que se evalúa el cumplimiento de la norma es analizando el compuesto en caucho, mediante probetas y la suela vulcanizada por moldeo, la forma en que se determina que la suela es hecha efectivamente del compuesto en caucho que es evaluado, es con la densidad, la cual debe ser igual, en ambos casos, por ende, es válido afirmar que esta es una propiedad crítica al ser evaluada en la suela, y como se observa en la tabla 9, el margen de error es mínimo (menos del 0,2%) y claramente está alejado del máximo establecido, esto es apenas normal ya que la densidad es una propiedad que no se ve afectada por la forma o tamaño de la muestra objeto de análisis, por esto la desviación (siempre y cuando el procedimiento se haga adecuadamente) siempre será mínima y estará condicionada por error humano o del equipo y no por las propiedades del compuesto.

5.4 COSTOS

Para finalizar, aunque este proyecto no contempla la opción de escalar a nivel industrial, se ha decidido realizar un análisis de costos a nivel laboratorio, comparando las formulaciones existentes con la obtenida experimentalmente, de esta forma se tendrá una idea del costo aproximado y la viabilidad económica de llevar al mercado esta nueva formulación.

Al realizar este análisis de costos a escala laboratorio, no se toma en cuenta el gasto energético que conllevan los equipos de mayor envergadura ni el posible ahorro en el costo unitario de las materias primas al ser compradas en mayores cantidades, sólo se toma en cuenta el costo por kilogramo de cada compuesto usado y la cantidad necesaria en cada formulación, se determina el costo que conlleva realizar 1kg de cada mezcla, en la tabla 13 se muestran los resultados obtenidos:

Tabla 13. Costos formulación final a nivel laboratorio.

Material	Cantidad (g)	costo \$/g	Costo unitario
Caucho natural	208,7	8,604	1795,83
SBR 1205	232	12,527	2905,15
Polibutadieno	23,2	10,780	250,00
Aceite	139,1	6,294	875,79
Antioxidantes-antiozonantes	18,5	74,867	1388,99
Ayudas de proceso	34,8	119,470	4155,94
Colorante	139,1	6,889	958,58
Activadores sílica	6	12,141	73,21
Activadores caucho	13	54,861	712,48
Relleno	162,3	6,945	1127,43
Aditivos extras	23,3	40,000	927,64
Sumas	1000		\$ 15.171,054

Fuente: elaboración propia.

Por último, al tener el costo por kilogramo de la nueva formulación en caucho, se procede a comprar este valor con el de las tres formulaciones existentes en la empresa y de esta forma determinar la viabilidad económica de este compuesto a escala laboratorio. A continuación, en la tabla 14 se muestra la comparativa de las cuatro formulaciones:

Tabla 14. Costos formulaciones de Croydon y nueva formulación a nivel laboratorio.

Formulación	Costo \$/Kg
Z-29	10.235,55
Z-8	9.862,52
Z-24R	13.073,83
Nueva formulación	15.171,054

Fuente: elaboración propia.

Es claro que la formulación obtenida a partir de este proyecto tiene un costo mayor respecto a las formulaciones ya establecidas en la empresa, el gran valor puede ser atribuido por la mayor cantidad de caucho SBR-1205 utilizado en la nueva mezcla, no obstante, no es posible concluir la viabilidad económica de este proyecto debido a que aún no está determinado el beneficio económico ni el precio final de las botas media caña en cuero, por ende, no se puede descartar la formulación aún. A su vez, como se puntualizó anteriormente, este costo podría disminuir al realizarse a escala piloto, en este caso se podría realizar un análisis más exhaustivo de este ítem.

6. CONCLUSIONES

- Se desarrolló un nuevo compuesto en caucho con características idóneas para el cumplimiento de lo estipulado en la norma NTMD-0099-A5, con composiciones en cauchos iguales a 45% caucho natural, 5% polibutadieno y 50% SBR 1205 destacando su alta resistencia al desgarre (8388,233 kgF/m) y su bajo índice de abrasión (119,7 mm^3), teniendo en cuenta que su costo final es mayor comparado con las formulaciones existentes en la empresa, pero la viabilidad económica estará determinada por el precio total del producto final en donde se podrá hacer un análisis económico más robusto con el indicador costo/beneficio.
- Se determinó que las formulaciones existentes en la empresa Croydon Colombia S.A. no cumplen con requisitos tan estrictos como los estipulados en normas del ministerio de defensa, sin embargo, cada una presenta mejor comportamiento en ciertas propiedades, como la Z-29 en abrasión o la Z-8 en resistencia al desgarre, lo cual permite identificar la influencia de los cauchos (naturales y sintéticos), que al combinarlos en diferentes composiciones se podrán obtener mejores propiedades en conjunto.
- Propiedades como la densidad o la dureza no son influenciadas en gran medida por la composición de los cauchos usados en este proyecto (Aproximadamente el 90% de formulaciones realizadas se encuentran en el rango de 1,12-1,14 g/mm^3 y de 62-66 Shore A, respectivamente), no obstante, otras características como la abrasión, la resistencia al desgarre o la resistencia a la flexión se ven altamente afectadas por la composición de los cauchos y la interacción entre ellos, en donde el polibutadieno afecta en mayor proporción la primera propiedad como se muestra en el diseño de experimentos dando un coeficiente de 154,87, que indica una alta influencia estadística y el caucho natural proporciona mejores resultados en las otras dos propiedades mencionadas (con coeficientes de 5,57 para la resistencia a la flexión y 7830 en cuanto a la resistencia al desgarre).
- Se demostró que las propiedades de la formulación en caucho no tienen una variación significativa al ser evaluadas a partir de probetas vulcanizadas por moldeo o en probetas obtenidas del troquelado de la suela (variación menor al 4%), con excepción de la resistencia a la flexión (variación del 24,5%), en la cual el labrado de la suela influye de manera positiva, mejorando su capacidad para flexar y, por consiguiente, obteniendo mejores resultados de esta característica al ser evaluadas en el prototipo de suela.

7. RECOMENDACIONES

Llegado el caso en el cual el presente proyecto sea tomado como referencia para una futura investigación, se recomienda estudiar los siguientes aspectos:

- Realizar el proyecto a una escala piloto o incluso llevarlo a nivel industrial, de esta forma se podría hacer un análisis de costos mucho más real y confiable.
- Determinar la influencia de otros tipos de cauchos sintéticos como el SBR 1502, cloroprenos o neoprenos en la elaboración de suelas en caucho y como afectan las propiedades aquí evaluadas.
- Evaluar la incorporación o cambio de aditivos como el aceite, silanos, rellenos, entre otros en la formulación en caucho, para evidenciar su influencia en las propiedades y costo final.
- Realizar una optimización en función de los costos empleando las funciones de restricción obtenidas a partir de este trabajo o futuras investigaciones.
- Se recomienda a Croydon Colombia S.A. realizar una producción inicial de la formulación en caucho evaluada en este proyecto, donde se efectúe un especial seguimiento para comprobar que las propiedades sean constantes y determinar su comportamiento en campo.

BIBLIOGRAFIA

AMORTEGÜI FERRO, Ignacio. El cultivo del caucho. Ibagué. EL POIRA Editores e Impresores S.A, 2001, p. 5.

BEKKEDAHN, Norman. Caucho natural y Caucho Sintético. [en línea]. p.56 [Consultado el 18 de octubre de 2019]. Disponible en: <http://www.bdigital.unal.edu.co/32696/1/32262-119418-1-PB.pdf>.

BENAVENTE, R. Polímeros amorfos, semicristalinos, polímeros. Madrid. p. 51
BENEYTO, Pablo. Capítulo VI: Flexión. [en línea]. [Consultado el 16 de noviembre de 2019]. Disponible en: http://ing.unne.edu.ar/mecap/Apuntes/Estabilidad_2/Cap06-Flexion.pdf

BRASERO ESPADA, Justo. Desarrollo de nuevas formulaciones de látex de caucho natural libres de n-nitrosaminas, hipoalergénicas y ecológicas, y su caracterización por RMN de campo bajo. Tesis Doctoral. Madrid. UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID, 2017.

CASTRO, Guillermo. Materiales y compuestos para la industria del neumático [en línea]. Diciembre de 2008. [Consultado el 11 de febrero de 2020]. Disponible en: https://campus.fi.uba.ar/file.php/295/Material_Complementario/Materiales_y_Compuestos_para_la_Industria_del_Neumatico.pdf

CHAPTER 5: 1,3-BUTADIENE [en línea], Europe: Copenhagen, Denmar, 2000, p. 3. [Consultado el 8 de noviembre de 2019]. Disponible en: http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0018/123057/AQG2ndEd_5_3butadiene.pdf?ua=1

CROYDON COLOMBIA, Quienes somos [En línea]. [Consultado el 5 de octubre de 2019] Disponible en: <https://www.croydon.com.co/quienes-somos/>.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE PLANEACIÓN. Petroquímica-Caucho. [en línea]. [Consultado el 15 de octubre de 2019]. Disponible en: <https://colaboracion.dnp.gov.co/CDT/Desarrollo%20Empresarial/Caucho.pdf>

ENSAYO DE DUREZA. [en línea]. [Consultado en 10 de noviembre de 2019]. Disponible en: <http://190.105.160.51/~material/materiales/presentaciones/ApunteDureza.pdf>

FAJEN, John y BELICZKY, Louis D. ENCICLOPEDIA DE SALUD Y SEGURIDAD EN EL TRABAJO: INDUSTRIAS QUIMICAS. Madrid: Chantal Dufresne, BA, 1998. p. 80.1

GARCIA BELLAS, Rosa María. Formulación y Caracterización de Materiales Compuestos Integrados por una Matriz de Caucho Estireno-Butadieno (SBR) Reforzada con Nanoarcilla. Tesis Doctoral. Universidad Da Coruña. Departamento de Física, Grupo de Polímeros, 2012. 208 p.

GAVIRIA G, William. Caucho Sintético. p. 368.

GONZÁLEZ CANTÚ, María Concepción. Componentes involucrados en la formulación de caucho. [en línea]. (15 septiembre 2003). [Consultado el 8 de noviembre de 2019]. Disponible en: <http://www.interempresas.net/Plastico/Articulos/6744-Componentes-involucrados-en-la-formulacion-de-caucho.html>.

GUTIÉRREZ PULIDO, Humberto y DE LA VARA SALAZAR, Román. Análisis y diseño de experimentos. 2 ed. México: McGraw-Hill/INTERAMERICANA EDITORES, S.A. de C.V., 2008. 564 p.

INESCOP. Laboratorios. Suelas y plantillas: Resistencia al desgarro. [en línea]. [Consultado el 6 de noviembre de 2019]. Disponible en: https://www.ctcr.es/attachments/article/104/CATALOGO_LABORATORIO.pdf

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Compendio de normas para trabajos escritos NTC-1486-6166. Bogotá D.C: El instituto, 2018. ISBM. 9789588585673. 153p.

JUÁREZ, David; BALART, Rafael; FERRÁNDIZ, Santiago y GARCÍA, David. Estudio y análisis de los polímeros derivados del estireno-butadieno. Área de Innovación y Desarrollo, 2013, p. 9.

MARTIN CAMARGO, Jhoan; REALPE JIMENEZ, Mónica. Desarrollo de un compuesto en caucho para Croydon Colombia S.A. según las exigencias de la norma NTMD-0090-A4. Proyecto de grado. Bogotá, 2013, 120 p. Trabajo de grado (Ingeniero Químico) Fundación Universidad de América. Facultad de ingeniería.

MEDINA, Hugo. Capítulo 1: Elasticidad. [en línea] [Consultado el 2 de noviembre]. Disponible en: http://repositorio.pucp.edu.pe/index/bitstream/handle/123456789/7140/Medina_Fisica2_Cap1.pdf?sequence=2

MINISTERIO AGRICULTURA. Comportamiento del caucho natural en Colombia y en el mundo. [en línea]. [Consultado el 22 de octubre de 2019]. Disponible en: http://bibliotecadigital.agronet.gov.co/bitstream/11348/5378/1/20084915429_Bulletins_Caucho_2008.pdf

MINISTERIO DE DEFENSA NACIONAL. Norma técnica “BOTA DE COMBATE MEDIA CAÑA EN CUERO SISTEMA VULCANIZADO E INYECCIÓN DIRECTA”. Bogotá. 2012. 45p. (NTMD-0099-A5)

ROYO, Joaquín. Manual de tecnología del caucho: Ingredientes de las mezclas de caucho. 2da edición. Barcelona: Consorcio Nacional de Industriales del Caucho, 1989. p.1

STRUKTOL. Manual del Caucho.

TADAKI, T. Recent advances in polybutadienes. [en línea]. p. 5. [Consultado el 4 de noviembre de 2019]. Disponible en: <http://www.polymerjournals.com/pdfdownload/933590.pdf>

TAIPE, Gumercindo Huamani. Densidad en líquidos: Método del Picnómetro. [en línea]. [Consultado el 15 de noviembre de 2019]. Disponible en: <http://www.geocities.ws/todolostrabajossalofico4.pdf>

VERGARA, Fernando y MARTINEZ, Norma. Ciencia de los materiales. [en línea]. INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL, 2008. [Consultado el 11 de noviembre de 2019]. Disponible en: <https://chirinoasilvaroger.files.wordpress.com/2015/10/apuentes-de-ciencia-de-materiales-ii.pdf>

ANEXOS

ANEXO A. REOMETRÍAS FORMULACIONES DE CAUCHO

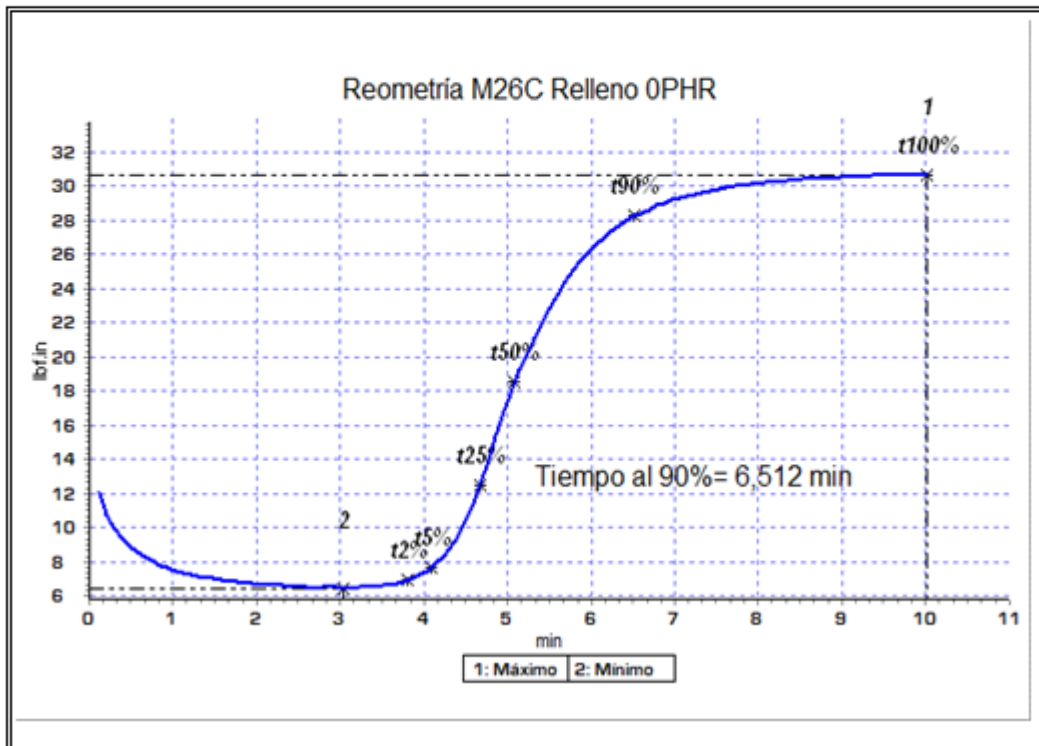
Gráfica A1. Reometría Z-8.

Codigo Z 8

Responsable CAMILO PARRA

Lote 130219

Muestra	ML (lbf/in)	MH (lbf/in)	TpU °C	TpL °C	t2% (min)	t50% (min)	t90% (min)
1	6	31	148	150	3,79	5,08	6,51

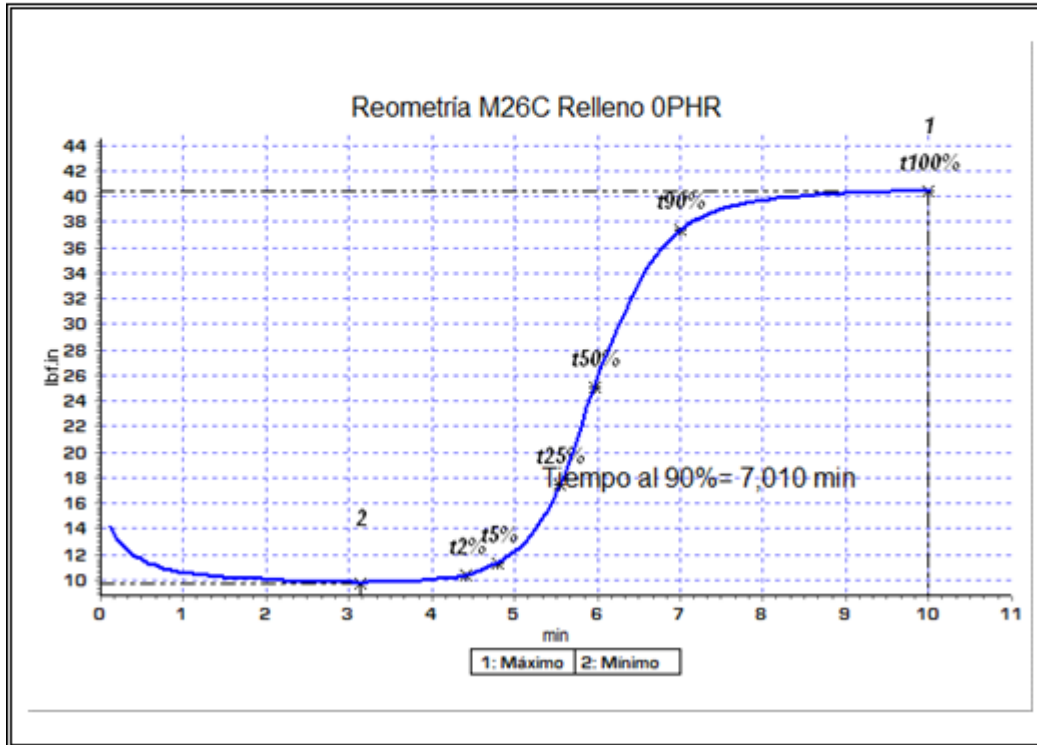


Fuente: elaboración propia.

Gráfica A2. Reometría Z-24-R.

Código Z-24R Responsable CAMILO PARRA
 Lote 130219

Muestra	ML (lbf/in)	MH (lbf/in)	TpU °C	TpL °C	t2% (min)	t50% (min)	t90% (min)
1	10	40	149	150	4,4	5,96	7,01



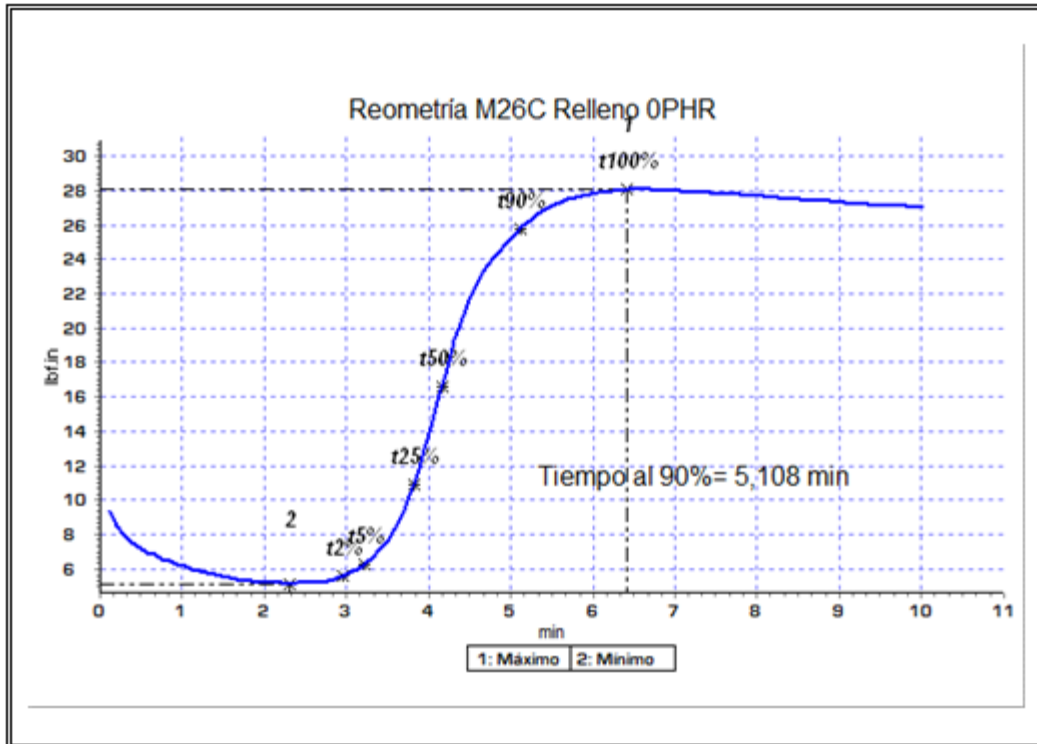
Fuente: elaboración propia.

Gráfica A3. Reometría mezcla 2.

Código Tesis Caro-Ser
 Lote 240719

Responsable CAMILO PARRA

Muestra	ML (lbf/in)	MH (lbf/in)	TpU °C	TpL °C	t2% (min)	t50% (min)	t90% (min)
2	5	28	149	150	2,96	4,16	5,11



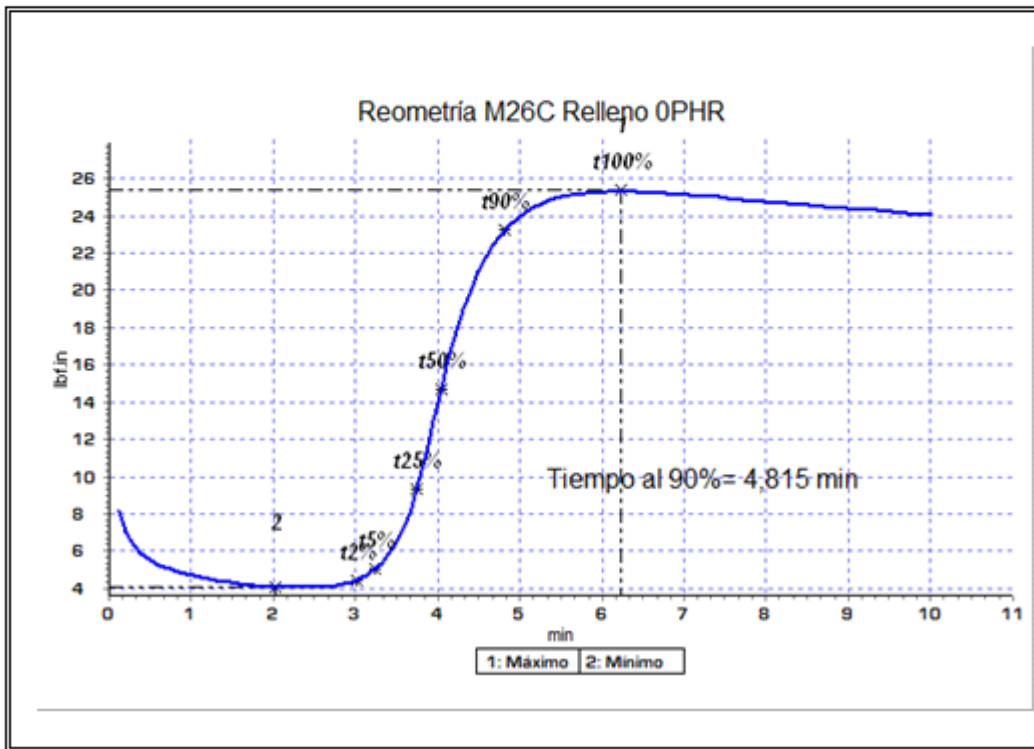
Fuente: elaboración propia.

Gráfica A4. Reometría mezcla 3.

Codigo Tesis Caro-Ser
 Lote 240719

Responsable CAMILO PARRA

Muestra	ML (lbf/in)	MH (lbf/in)	TpU °C	TpL °C	t2% (min)	t50% (min)	t90% (min)
3	4	25	156	150	2,98	4,04	4,82



Fuente: elaboración propia.

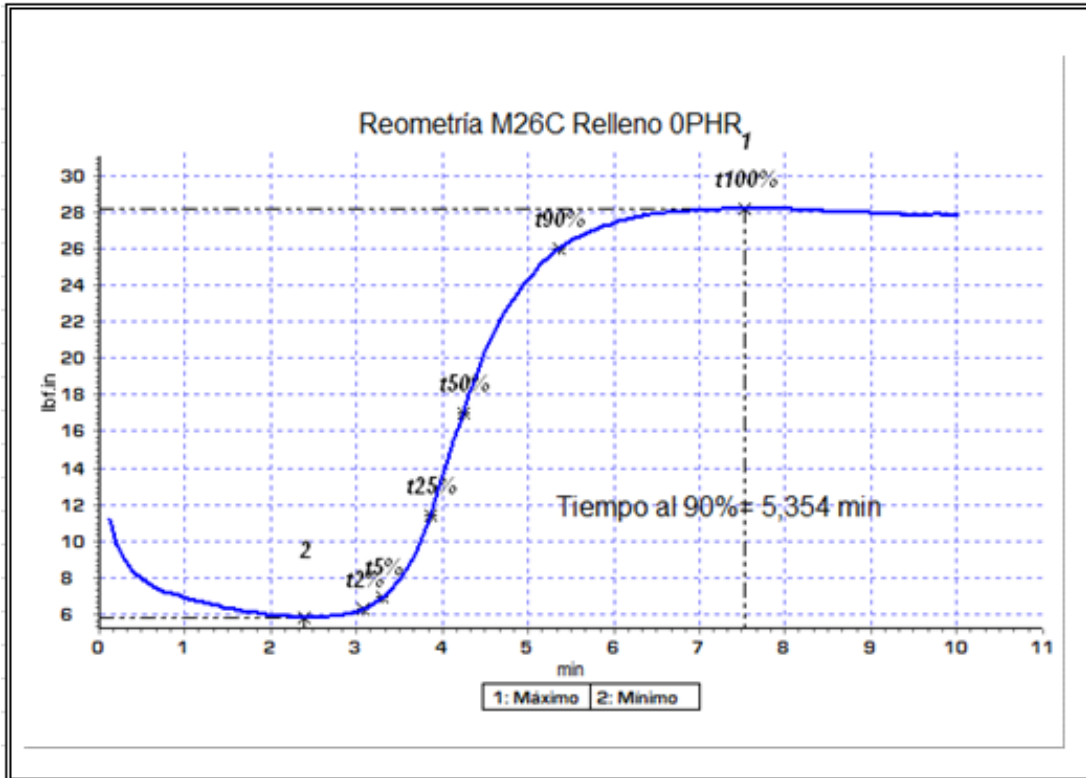
Gráfica A5. Reometría mezcla 4.

Codigo Tesis Caro-Ser

Lote 240719

Responsable CAMILO PARRA

Muestra	ML (lbf/in)	MH (lbf/in)	TpU °C	TpL °C	t2% (min)	t50% (min)	t90% (min)
4	6	28	149	150	3,07	4,24	5,35



Fuente: elaboración propia.

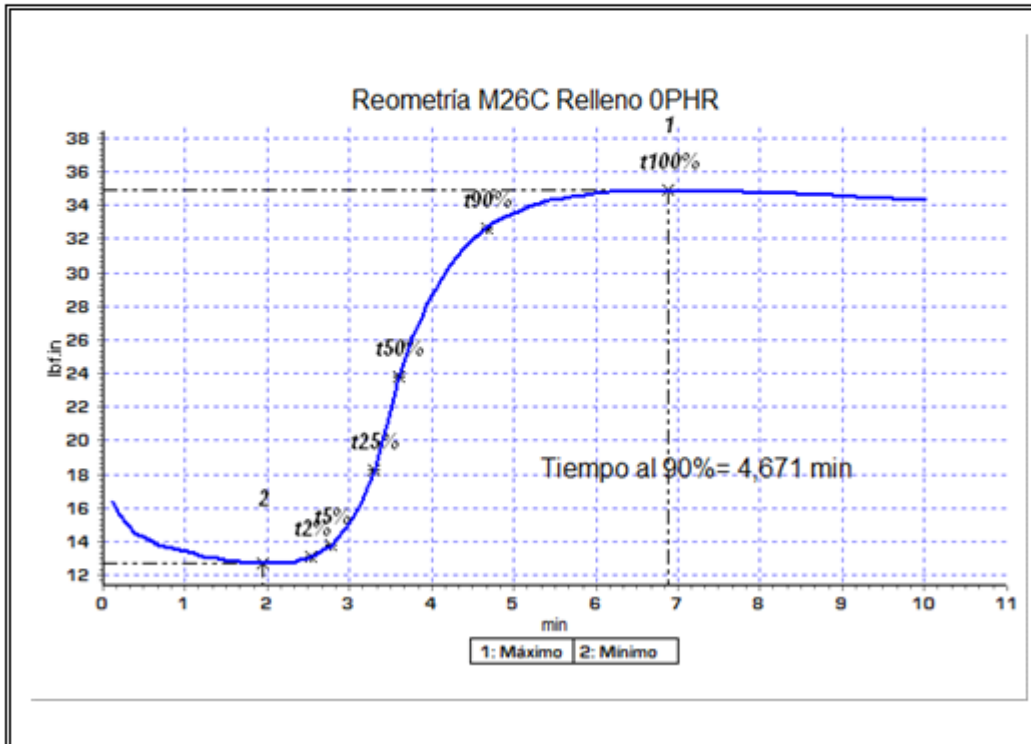
Gráfica A6. Reometría mezcla 5.

Codigo Tesis Caro-Ser

Lote 240719

Responsable CAMILO PARRA

Muestra	ML (lbf/in)	MH (lbf/in)	TpU °C	TpL °C	t2% (min)	t50% (min)	t90% (min)
5	13	35	155	150	2,53	3,61	4,67



Fuente: elaboración propia.

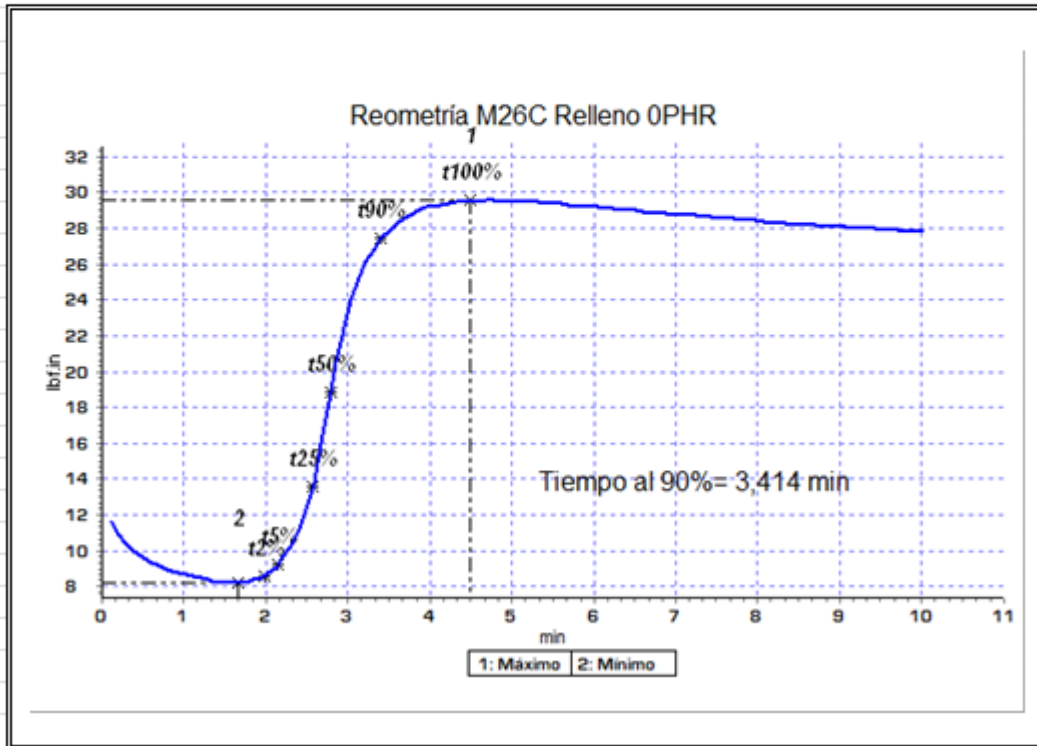
Gráfica A7. Reometría mezcla 6.

Codigo Tesis Caro-Ser

Lote 240719

Responsable CAMILO PARRA

Muestra	ML (lbf/in)	MH (lbf/in)	TpU °C	TpL °C	t2% (min)	t50% (min)	t90% (min)
6	8	30	149	150	1,96	2,78	3,41



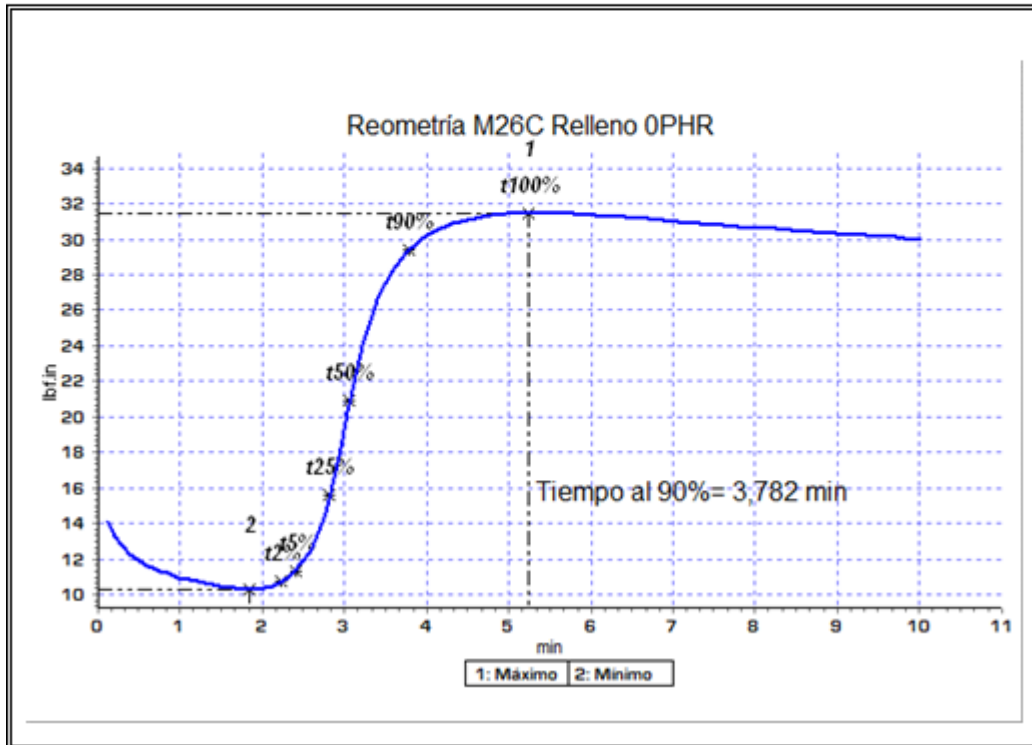
Fuente: elaboración propia.

Gráfica A8. Reometría mezcla 7.

Código Tesis Caro-Ser
 Lote 240719

Responsable CAMILO PARRA

Muestra	ML (lbf/in)	MH (lbf/in)	TpU °C	TpL °C	t2% (min)	t50% (min)	t90% (min)
7	10	32	155	150	2,22	3,06	3,78



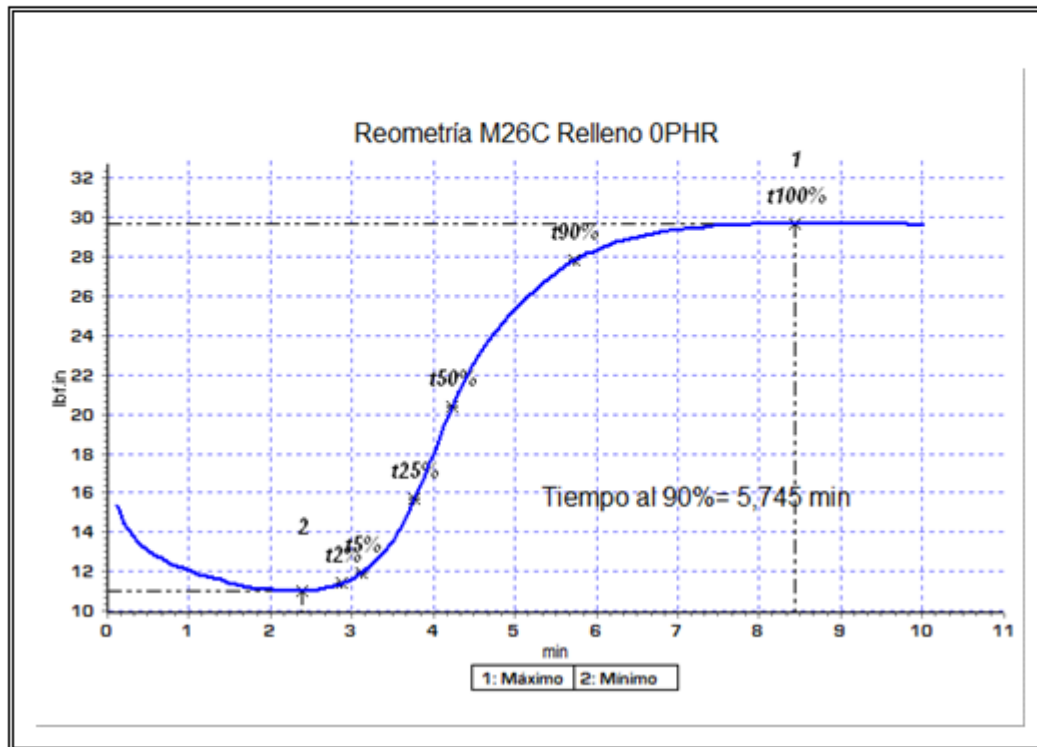
Fuente: elaboración propia.

Gráfica A9. Reometría mezcla 8.

Codigo Tesis Caro-Ser
 Lote 240719

Responsable CAMILO PARRA

Muestra	ML (lbf/in)	MH (lbf/in)	TpU °C	TpL °C	t2% (min)	t50% (min)	t90% (min)
8	11	30	149	150	2,88	4,23	5,74



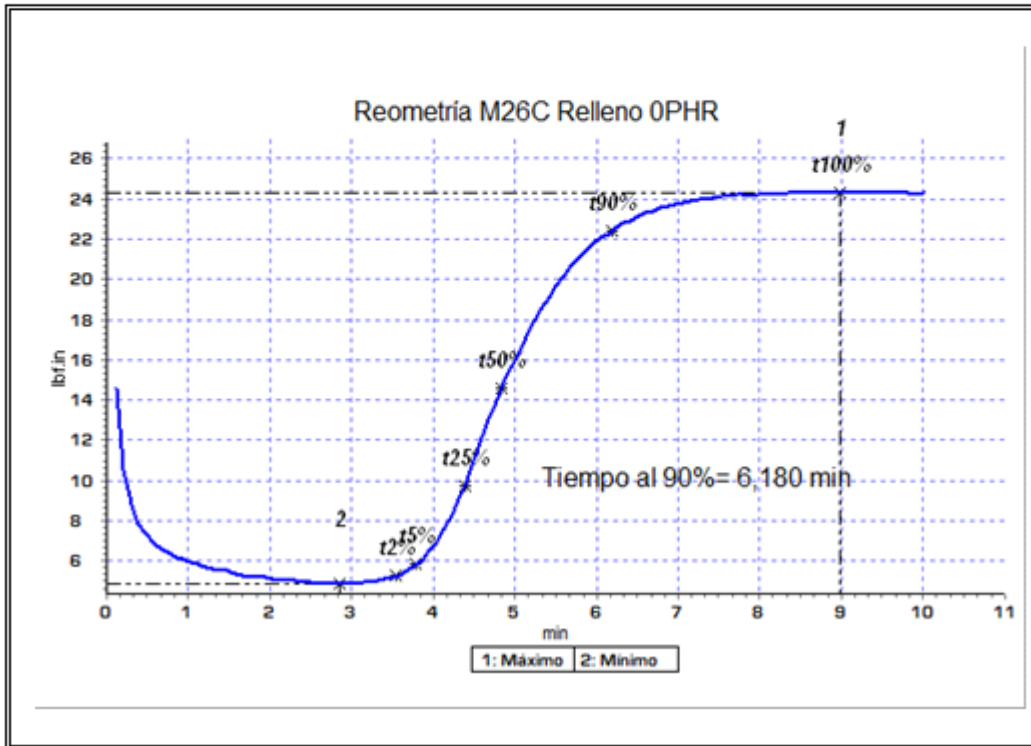
Fuente: elaboración propia.

Gráfica A10. Reometría mezcla 9.

Codigo Tesis Caro-Ser
 Lote 240719

Responsable CAMILO PARRA

Muestra	ML (lbf/in)	MH (lbf/in)	TpU °C	TpL °C	t2% (min)	t50% (min)	t90% (min)
9	5	24	157	150	3,53	4,84	6,18



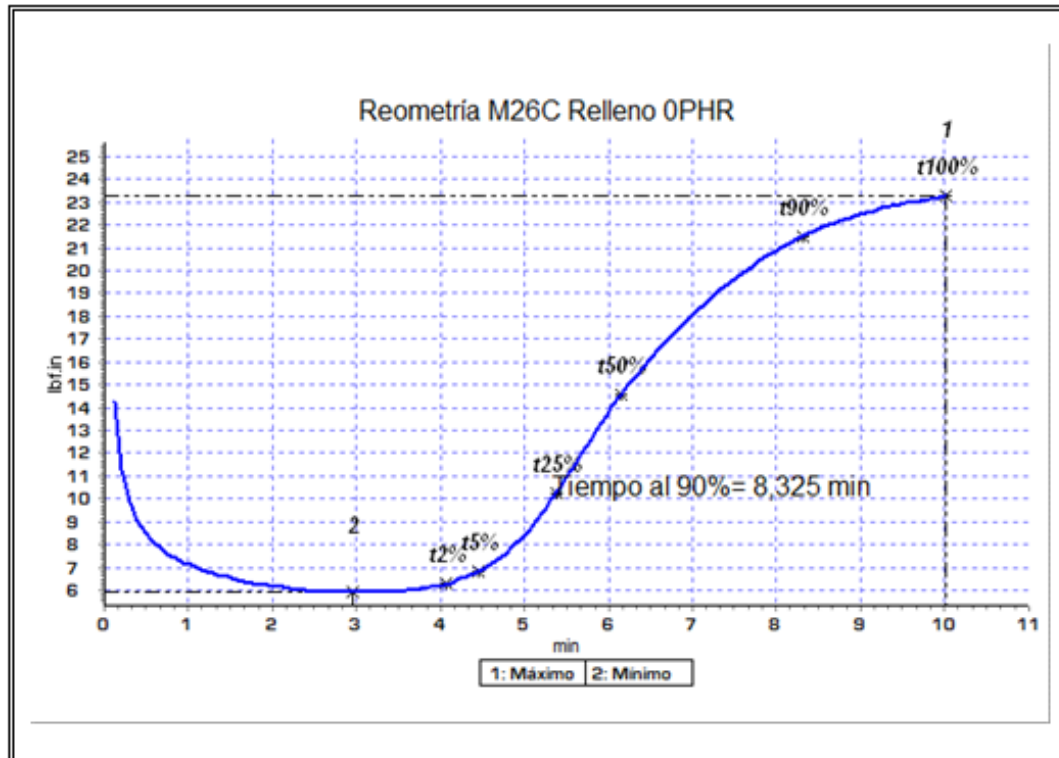
Fuente: elaboración propia.

Gráfica A11. Reometría mezcla 10.

Codigo Tesis Caro-Ser
 Lote 240719

Responsable CAMILO PARRA

Muestra	ML (lbf/in)	MH (lbf/in)	TpU °C	TpL °C	t2% (min)	t50% (min)	t90% (min)
10	6	23	149	150	4,08	6,16	8,33



Fuente: elaboración propia.

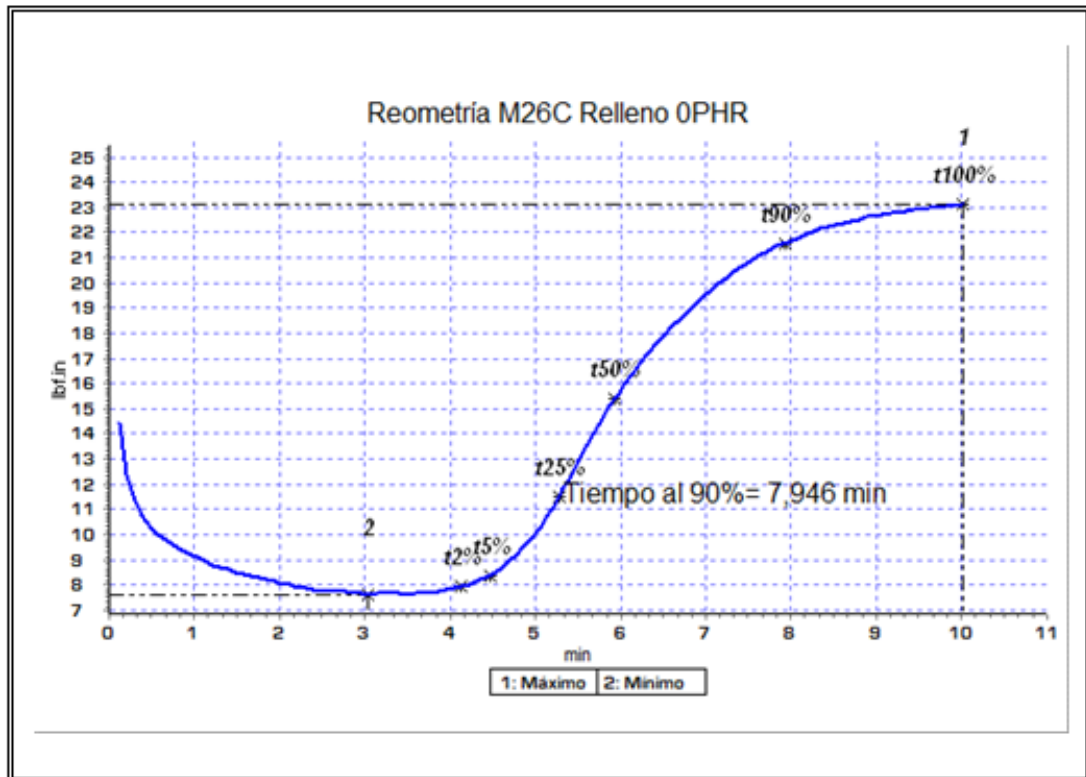
Gráfica A12.Reometría mezcla 11.

Codigo Tesis Caro-Ser

Lote 240719

Responsable CAMILO PARRA

Muestra	ML (lbf/in)	MH (lbf/in)	TpU °C	TpL °C	t2% (min)	t50% (min)	t90% (min)
11	8	23	157	150	4,11	5,92	7,95



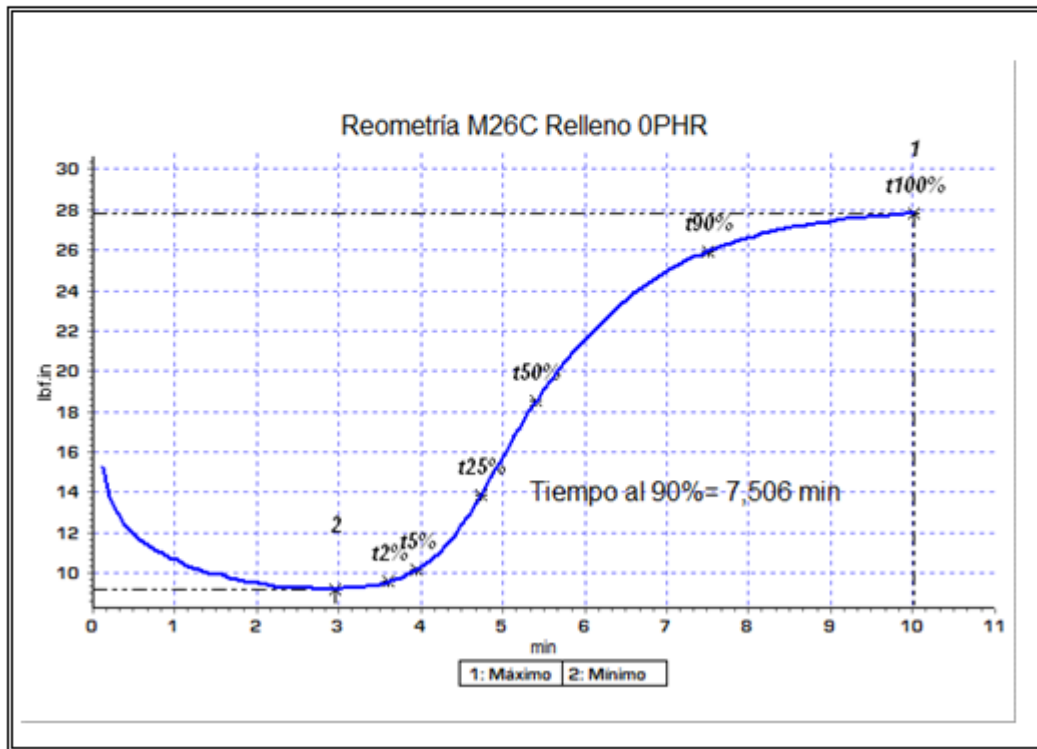
Fuente: elaboración propia.

Gráfica A13. Reometría mezcla 12.

Codigo Tesis Caro-Ser
 Lote 240719

Responsable CAMILO PARRA

Muestra	ML (lbf/in)	MH (lbf/in)	TpU °C	TpL °C	t2% (min)	t50% (min)	t90% (min)
12	9	28	149	150	3,59	5,4	7,51



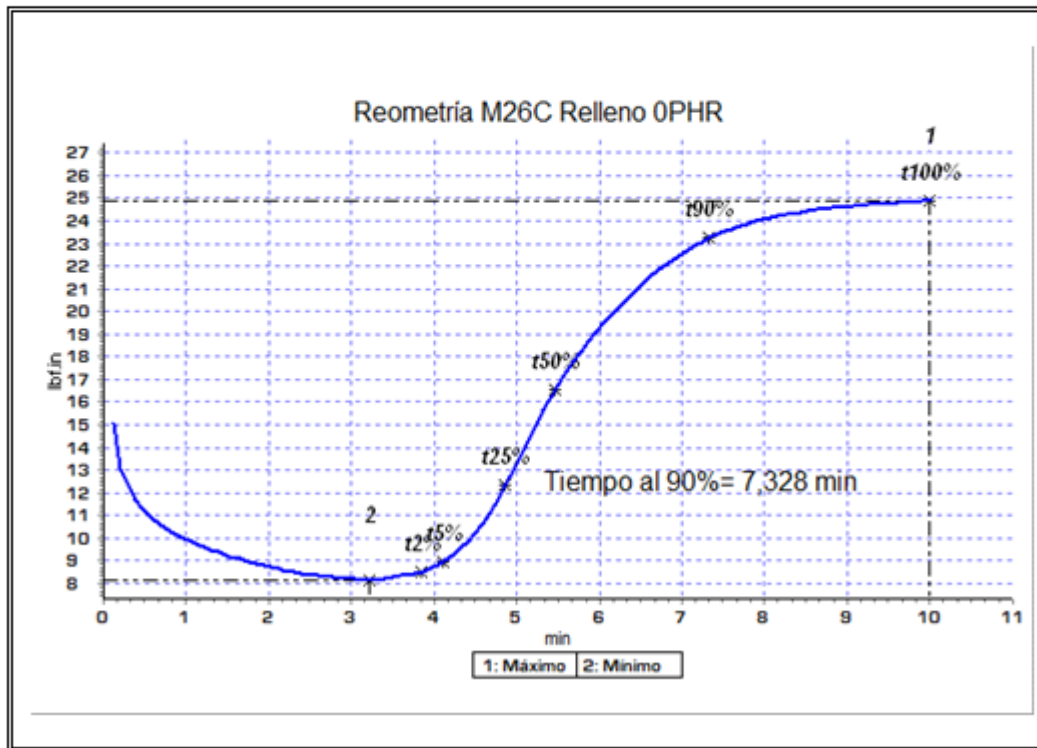
Fuente: elaboración propia.

Gráfica A14. Reometría mezcla 13.

Codigo Tesis Caro-Ser
 Lote 240719

Responsable CAMILO PARRA

Muestra	ML (lbf/in)	MH (lbf/in)	TpU °C	TpL °C	t2% (min)	t50% (min)	t90% (min)
13	8	25	156	150	3,83	5,46	7,33



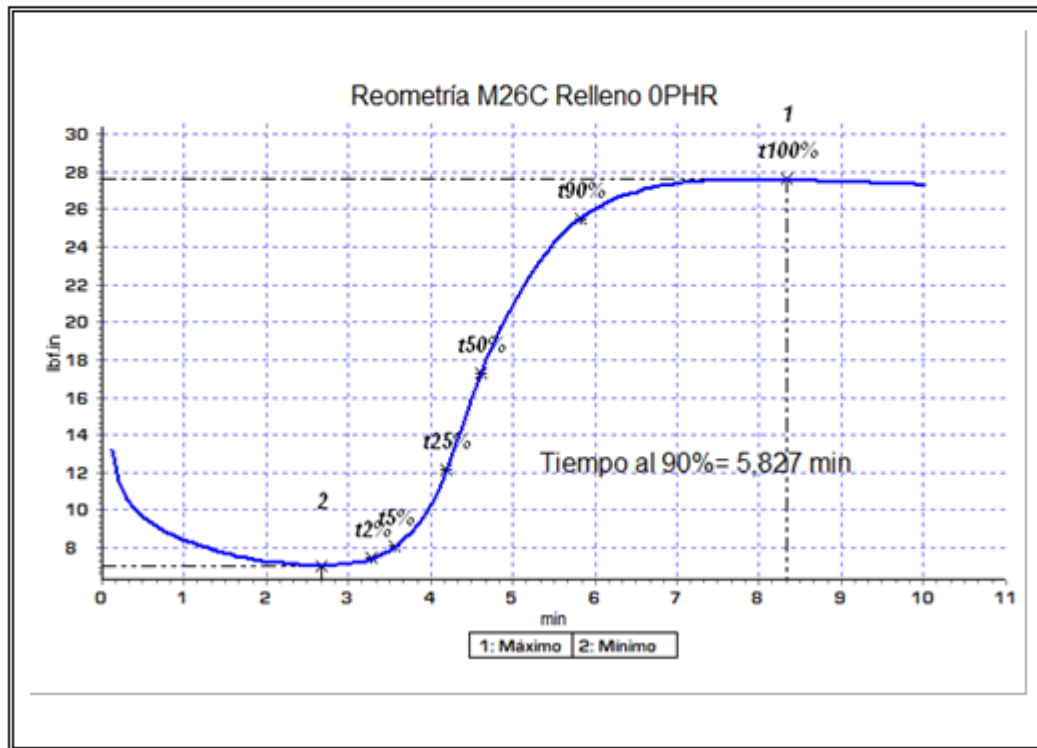
Fuente: elaboración propia.

Gráfica A15. Reometría mezcla 14.

Codigo Tesis Caro-Ser
 Lote 240719

Responsable CAMILO PARRA

Muestra	ML (lbf/in)	MH (lbf/in)	TpU °C	TpL °C	t2% (min)	t50% (min)	t90% (min)
14	7	28	149	150	3,28	4,62	5,83



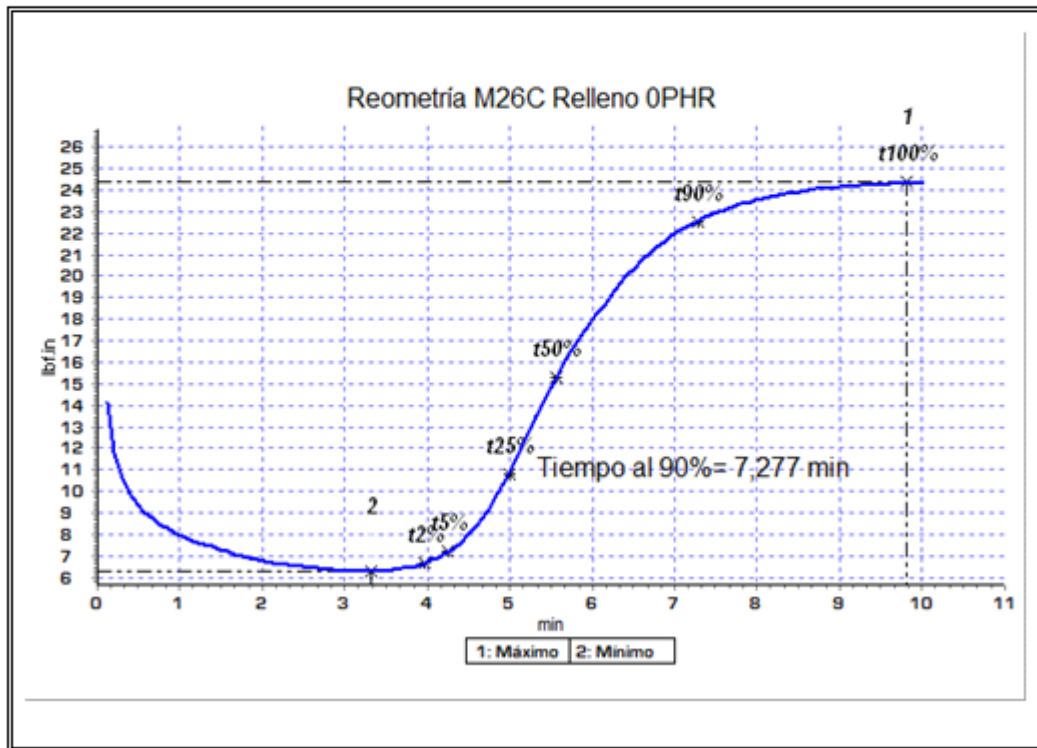
Fuente: elaboración propia.

Gráfica A16. Reometría mezcla 15.

Codigo Tesis Caro-Ser
 Lote 240719

Responsable CAMILO PARRA

Muestra	ML (lbf/in)	MH (lbf/in)	TpU °C	TpL °C	t2% (min)	t50% (min)	t90% (min)
15	6	24	156	150	3,96	5,57	7,28



Fuente: elaboración propia.

**ANEXO B.
NORMAS TECNICAS COLOMBIANAS COMPLEMENTARIAS**

Tabla B1. Resumen normas técnicas colombianas complementarias

NORMA	NOMBRE	RESUMEN
NTC 456	Determinación de la densidad relativa	“Especifica dos métodos de ensayo para determinar la densidad de caucho sólido vulcanizado” ⁹⁷ Según ICONTEC ⁹⁸ esta norma estipula doce tipos de dispositivos para medición
NTC 467	Determinación de la dureza	de dureza y además describe el procedimiento para determinar la dureza por indentación para cauchos vulcanizados entre otros
NTC 632	Determinación de la resistencia a la flexión	“este método cubre el ensayo para medir el crecimiento del corte a cauchos vulcanizados sometidos a flexión por doblado repetida” ⁹⁹ Según ICONTEC ¹⁰⁰ esta norma describe el procedimiento para determinar la
NTC 447	Determinación del cambio de dureza	influencia sobre las propiedades físicas por la exposición a una temperatura elevada del caucho vulcanizado, luego de esto aplicar norma NTC 467
NTC 724	Determinación de la deformación de compresión	“Estos métodos cubren los ensayos que se realizan al caucho, destinado para uso en aplicaciones, en las que el caucho estará sometido a esfuerzos de

⁹⁷ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Caucho vulcanizado, determinación de densidad. Bogotá: ICONTEC, 2004. 10p. (NTC 456)

⁹⁸ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Propiedades del caucho, determinación de dureza con durómetro. Bogotá: ICONTEC, 2006. 40p. (NTC 467)

⁹⁹ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Método de ensayo para medir el deterioro del caucho. Crecimiento del corte por medio del equipo de flexión de Ross. Bogotá: ICONTEC, 2017. 10p. (NTC 632)

¹⁰⁰ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Método estándar para determinar el deterioro del caucho vulcanizado en una cámara de aire (Air Oven). Bogotá: ICONTEC, 2005. 20p. (NTC 447)

compresión en aire o en un medio líquido”¹⁰¹

Tabla B1. (Continuación)

NTC 445	Determinación de la resistencia al desgarre del caucho vulcanizado convencional y de los elastómeros termoplásticos	“describe los procedimientos para medir una propiedad del caucho vulcanizado convencional y de elastómeros termoplásticos llamada resistencia al desgarre” ¹⁰²
NTC 4811	Determinación del índice de abrasión	“especifica el método de ensayo para evaluar la abrasión de elastómeros sometidos a desgaste por acción abrasiva” ¹⁰³

¹⁰¹ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Métodos estándar para determinar la deformación del caucho por compresión. Bogotá: ICONTEC, 2018. 20p. (NTC 724)

¹⁰² INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Determinación de la resistencia al desgarre del caucho vulcanizado convencional y de elastómeros termoplásticos. Bogotá: ICONTEC, 2006. 40p. (NTC 445)

¹⁰³ INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Determinación de la resistencia a la abrasión del caucho y elastómeros. Santafé de Bogotá: ICONTEC, 2000. 20p. (NTC 4811)

**ANEXO C.
RESULTADOS DE PROPIEDADES FASE DE PRE EXPERIMENTACIÓN**

Tabla C1. Datos de pre-experimentación formulación Z-29

DUREZA			ABRASIÓN		DENSIDAD		COMPRESIÓN	
Probeta	Valor (Shore A)	Envejecimineto	Probeta	Valor (mm^3)	Probeta	Valor (g/cm^3)	Probeta	Valor (%)
1	55,4	60,3	1	142	1	1,1011	1	5,2101
2	56,1	60,6	2	145	2	1,099	2	4,9538
3	53,5	60,7	3	137			3	4,7635
4	54,2	60,5	4	152			4	4,941
5	55,7	59,1	5	160			5	4,7337
6	55,1	61,7	6	148			6	4,887
			7	155				
			8	156				

RESISTENCIA AL DESGARRE						FLEXION	
Probeta	Valor (Kgf/m) max	N max	KgF max	Espesor (mm)	Espesor (m)	PROBETA	Valor (mm)
1	2533,968403	47,0408	4,796802186	1,893	0,001893	1	17,9
2	2491,660931	46,7441	4,76654736	1,913	0,001913	2	21,2
3	2949,50155	58,7175	5,987488146	2,03	0,00203	3	18,9
4	2537,675512	49,6729	5,065200322	1,996	0,001996	4	17,6
5	2552,01099	50,2288	5,121886057	2,007	0,002007	5	19,2
6	3109,438059	57,114	5,823977485	1,873	0,001873	6	21,5

Conversión: 9,8067

Tabla C2. Datos de pre-experimentación formulación Z-8

DUREZA		
Probeta	Valor (Shore A)	Envejecimineto
1	61,9	66,3
2	60,8	66,3
3	61,6	65,4
4	61	66,6
5	61,4	68,4
6	61,5	66,5

ABRASIÓN	
Probeta	Valor (mm^3)
1	171,818
2	181,588
3	192,678
4	178,4194
5	181,764
6	188,1896
7	165,304
8	169,353

DENSIDAD	
Probeta	Valor (g/cm^3)
1	1,1528
2	1,1472

COMPRESIÓN	
Probeta	Valor (%)
1	9,234
2	8,945
3	10,129
4	9,483
5	9,382
6	8,7293

RESISTENCIA AL DESGARRE						
Probeta	Valor (Kgf/m) max	N max	KgF max	Espesor (mm)	Espesor (m)	
1	3432,535347	62,4986	6,37305108	1,85666	0,00185666	
2	2775,552071	45,002	4,5889035	1,65333	0,00165333	
3	4236,079901	77,8081	7,93417765	1,873	0,001873	
4	3727,294399	63,7219	6,49779233	1,7433	0,0017433	
5	3892,97626	68,8374	7,01942549	1,8031	0,0018031	
6	4147,410724	67,2437	6,85691415	1,6533	0,0016533	
Conversion	9,8067					

FLEXION	
PROBETA	Valor (mm)
1	22,4
2	21,5
3	19,4
4	23,2
5	25,4
6	22,1

Tabla C3. Datos de pre-experimentación formulación Z-24R

DUREZA			ABRASIÓN		DENSIDAD		COMPRESIÓN	
Probeta	Valor (Shore A)	Envejecimineto	Probeta	Valor (mm ³)	Probeta	Valor (g/cm ³)	Probeta	Valor (%)
1	61,4	65,9	1	227,889				
2	60,7	65,9	2	225,1606	1	1,184	1	7,2834
3	60,9	66,3	3	224,307	2	1,1896	2	6,9384
4	62,3	68,2	4	227,9744			3	7,1293
5	60,3	66,3	5	234,03			4	7,1827
6	63,2	66,5	6	216,97			5	6,874
			7	218,934			6	6,9213
			8	213,05				

RESISTENCIA AL DESGARRE						
Probeta	Valor (Kgf/m) max	N max	KgF max	Espesor (mm)	Espesor (m)	
1	2579,061594	48,5608	4,95179826	1,92	0,00192	
2	2414,860744	64,7224	6,59981441	2,733	0,002733	
3	1977,324626	39,5577	4,03374224	2,04	0,00204	
4	2837,897586	54,2693	5,53390029	1,95	0,00195	
5	3515,942541	73,5454	7,49950544	2,133	0,002133	
6	4271,823097	84,2039	8,58636442	2,01	0,00201	
conversion	9,8067					

FLEXION	
PROBETA	Valor (mm)
1	22,5
2	21,2
3	22,6
4	24,6
5	25,4
6	23,9

**ANEXO D.
DISEÑO DE EXPERIMENTOS**

Tabla D1. Combinaciones para diseño de experimentos

N° Experimento	A	B	C	1f	2f	3f	5f	6f	
1	1	0	0	57,96	248,671319	1,12	7106,32	4,98	1f Dureza
2	0,75	0,25	0	63,4	222,099367	1,13	6347,47	25,1	2f Abrasion
3	0,5	0,5	0	65,8	256,291781	0,9	6770,98	24,95	3f Densidad
4	0,25	0,75	0	70,3	197,146432	1,12	5475,04	24,91	4f Resistencia a la tension
5	0	0	1	64,6	94,8410948	1,15	3303,07	25,34	5f Resistencia al desgarre
6	0,75	0	0,25	60,1	203,545711	1,04	7629,6	5,02	6f Resistencia a la flexion
7	0,5	0	0,5	62,8	147,568789	1,12	7740,84	4,95	x1 Caucho natural
8	0,25	0	0,75	61,5	120,86993	1,07	5284,85	24,83	x2 Caucho polibutadieno
9	0	1	0	71,6	182,451222	1,14	5417,98	25,05	x3 Caucho SBR-1205
10	0	0,75	0,25	68	167,164409	1,14	5489,09	24,95	y1 Dureza
11	0	0,5	0,5	64,7	151,785887	1,13	5732,22	24,91	y2 Abrasión
12	0	0,25	0,75	61,85	130,996679	1,13	3686,05	24,83	y Densidad
13	0,25	0,25	0,5	62,7	146,549644	1,12	7365,17	4,91	y4 Desgarre
14	0,5	0,25	0,25	64,55	179,987159	1,12	5755,47	5,05	y5 Flexión
15	0,25	0,5	0,25	66,1	172,021326	1,12	7302,24	5,01	

Suma	1
x1	0,40870682
x2	0,07955771
x3	0,51173547
y1	61,9363457
y2	130
y3	1,10402866
y4	6000
y5	14,2260293

	y1	y2	y3	y4	y5
Variable X 1	59,9737143	189,777554	1,06142857	7830,12314	5,57114286
Variable X 2	71,1462857	154,872525	1,11171429	5659,94943	26,0934286
Variable X 3	62,072	78,3907285	1,13685714	4591,20543	19,2934286

ANEXO E.
RESULTADOS DE PROPIEDADES FASE DE EXPERIMENTACIÓN

Tabla E1. Resultados de las propiedades de las 15 formulaciones

	Dureza	Abrasión			Densidad	Resistencia al desgarre					Flexión
Probeta	Valor Shore A	Valor (mm ³)	Peso 1	Peso 2	Valor (g/cm ³)	Valor (KgF/m) max	N max	KgF max	Espesor (mm)	Espesor (m)	Valor (mm)
1	57,966	194,51				7106,3157					4,98
	59,1	194,51	1,759	1,471	1,1248	7152,35748	116,4	11,9	0,166	0,0017	
	57,966	183,2	1,739	1,467		6813,186704	109,6	11,2	0,164	0,0016	
	53,8	200,17	1,75	1,453		7106,3157	112,9	11,5	0,162	0,0016	
2	63,4	175,05				6347,473588					25,1
	62,55	166,44	1,766	1,517	1,1343	6347,473588	80,92	8,25	0,13	0,0013	
	64,45	175,05	1,773	1,511		5785,510848	73,76	7,52	0,13	0,0013	
	63,4	179,79	1,762	1,493		7281,032004	103,5	10,6	0,145	0,0015	
3	65,8	203,42				6770,983788					10,2
	65,45	209,48	1,737	1,488	0,9001	6770,983788	98,94	10,1	0,149	0,0015	
	65,8	186,17	1,744	1,523		6677,20451	107,4	11	0,164	0,0016	
	65,8	203,42	1,744	1,502		6939,607315	115,7	11,8	0,17	0,0017	
4	70,3	157				5475,040072					11,4
	70,1	161,24	1,749	1,51	1,1248	5475,040072	85,37	8,71	0,159	0,0016	
	70,3	157	1,727	1,494		5612,616005	79,81	8,14	0,145	0,0015	
	70,8	150,74	1,731	1,507		5172,004793	84,7	8,64	0,167	0,0017	
5	64,6	82,124				3303,067929					25,34
	64,6	80,947	1,768	1,644	1,1586	6074,347367	102,5	10,4	0,172	0,0017	
	62,6	82,124	1,778	1,652		2904,316314	56,68	5,78	0,199	0,002	
	65,4	84,217	1,77	1,641		3303,067929	69,32	7,07	0,214	0,0021	
6	60,1	162,64				7629,595878					5,02
	60,05	157,73	1,711	1,493	1,048	7629,595878	142,2	14,5	0,19	0,0019	
	60,5	162,64	1,709	1,484		6661,670083	111,1	11,3	0,17	0,0017	
	60,1	163,22	1,718	1,492		8970,284488	150,4	15,3	0,171	0,0017	
7	62,8	120,97				7740,845263					4,95
	64	120,97	1,715	1,536	1,1198	6087,532468	102,7	10,5	0,172	0,0017	
	60,55	125,36	1,712	1,526		7740,845263	123,7	12,6	0,163	0,0016	
	62,8	120,9	1,722	1,543		8665,515161	158,1	16,1	0,186	0,0019	
8	61,5	102,07				5284,847934					24,83
	61,6	101,22	1,729	1,585	1,077	5284,847934	82,4	8,4	0,159	0,0016	
	61,5	104,03	1,725	1,578		3190,446561	68,21	6,96	0,218	0,0022	

9	60,35	102,07	1,718	1,573		5516,419897	86,56	8,83	0,16	0,0016	25,05
	71,6	146,17				5417,982692					
	71,6	149,83	1,742	1,517	1,1361	5128,961577	80,48	8,21	0,16	0,0016	
	71,6	144,17	1,747	1,53		5868,22296	82,29	8,39	0,143	0,0014	
10	72	146,17	1,738	1,519		5417,982692	86,07	8,78	0,162	0,0016	24,95
	68	135,02				5489,091876					
	68	135,02	1,768	1,565	1,1373	5489,091876	87,74	8,95	0,163	0,0016	
	68,4	134,82	1,765	1,563		5340,084438	86,41	8,81	0,165	0,0017	
11	65,75	144,55	1,767	1,55		6470,28439	92,01	9,38	0,145	0,0015	24,91
	64,7	123,94				5732,227487					
	64,7	127,3	1,736	1,547	1,1277	5278,86709	89,56	9,13	0,173	0,0017	
	64,5	118,97	1,738	1,561		5732,227487	95,56	9,74	0,17	0,0017	
12	65,85	123,94	1,731	1,546		5790,656277	94,27	9,61	0,166	0,0017	24,83
	61,85	108,83				3686,050166					
	61,85	108,83	1,723	1,561	1,1256	3411,800758	51,53	5,25	0,154	0,0015	
	61,55	110,18	1,737	1,573		3686,050166	61,09	6,23	0,169	0,0017	
13	62,7	105,87	1,728	1,571		6285,320833	106	10,8	0,172	0,0017	4,91
	62,7	120,2				7365,172465					
	62,7	108,31	1,731	1,571	1,1219	6744,424521	96,57	9,85	0,146	0,0015	
	62,95	124,79	1,732	1,547		7365,172465	117,7	12	0,163	0,0016	
14	62,15	120,2	1,738	1,56		7607,512333	118,6	12,1	0,159	0,0016	5,05
	64,55	144,52				5755,473299					
	64,65	144,52	1,746	1,531	1,1233	5454,600213	92,01	9,38	0,172	0,0017	
	64,55	141,35	1,736	1,526		5755,473299	84,66	8,63	0,15	0,0015	
15	63,3	144,79	1,723	1,509		6168,367885	81,66	8,33	0,135	0,0014	5,01
	66,1	138,74				7302,243272					
	66,4	138,74	1,722	1,517	1,1221	7302,243272	110,3	11,2	0,154	0,0015	
	66,1	140,63	1,723	1,515		7368,122783	95,38	9,73	0,132	0,0013	
	65,95	135,97	1,73	1,529		5885,265493	87,15	8,89	0,151	0,0015	

Tabla E2. Resultados de formulación final

PROPIEDAD	RESULTADO MUESTRA	RESULTADO MUESTRA R	ESTÁNDAR
DUREZA (Shore A)	68,6	68,2	65+/-5
ENVEJECIMIENTO (Shore A)			
(mm^3)	72,8	71,6	De 0 a +5
ABRASIÓN	115,1	119,2	Max 128
DENSIDAD (g/cm^3)	1,12	1,12075	1,08-1,25
RESISTENCIA AL DESGARRE (Kgf/m)	8388,232775	8345,575448	7500
COMPRESION (%)	7,235	7,38	Max 34 %
FLEXION (mm)	9,54	9,02	Max 16,5 mm

ABRASIÓN				
Probeta	Valor (mm^3)	Peso 1	Peso 2	Densidad (g/cm^3)
1	115,0662809			
	115,0662809	1,7614	1,6246	1,12
	118,5149048	1,7554	1,6145	1,12
	109,9354014	1,7628	1,6321	1,12
2	119,2018731			
	115,0164141	1,7531	1,6157	1,1254
	120,4575109	1,7612	1,6173	1,1254
	119,2018731	1,7618	1,6194	1,1254

DUREZA					
Medición	Probeta 1- (Shore A)	Envejecimineto	Probeta 2 - (Shore A)	Envejecimineto	
1	68,6	71,4	69,2	72,4	
2	69,3	73,1	69,3	72,3	
3	67,8	71,2	68,2	71,6	
4	68,2	72,8	66,7	69,5	
5	69,5	73,5	67	71,5	

DENSIDAD		
Probeta	Valor (g/cm^3)	Valor (g/cm^3)
1	1,1229	1,1211
2	1,1234	1,1204

RESISTENCIA A LA FLEXIÓN		
Probeta	Valor (mm)	Valor (mm)
1	8,92	9,02
2	9,54	8,96
3	10,2	10,5

COMPRESIÓN		
Probeta	Valor(%)	Valor (%)
1	8,92	7,38
2	6,912	6,956
3	7,235	8,12

RESISTENCIA AL DESGARRE					
Probeta	Valor (KgF/m) max	N max	KgF max	Espesor (mm)	Espesor m
1	8388,232775				
	7923,520429	101,7917	10,37981176	1,31	0,00131
	9182,01364	142,2715	14,50758155	1,58	0,00158
	8388,232775	111,8748	11,40799657	1,36	0,00136
2	8345,575448		0		0
	8345,575448	112,1243	11,43343836	1,37	0,00137
	7422,846365	74,2495	7,571303293	1,02	0,00102
	10693,80527	122,699	12,51175217	1,17	0,00117