

Tesis de Posgrado

Estudio analítico tecnológico del caucho de Guayule

Volpe, Zaida Eulalia

1949

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Volpe, Zaida Eulalia. (1949). Estudio analítico tecnológico del caucho de Guayule. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0605_Volpe.pdf

Cita tipo Chicago:

Volpe, Zaida Eulalia. "Estudio analítico tecnológico del caucho de Guayule". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1949.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0605_Volpe.pdf

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS FÍSICAS Y NATURALES

TESIS
presentada por
ZAIDA HELENA VOLPE
para optar al título
de
DOCTOR EN QUÍMICA

SOBRE
ESTUDIO ANALÍTICO TECNOLÓGICO DEL
CAUCHO DE GUAYULE

AÑO 1949

Tesis: 6000

Agradezco a los doctores Eduardo D. García y Horacio A. Lombardi, la colaboración prestada en la realización y presentación de este trabajo y al Dr. Eusebio Catalano la delicada atención que tuvo al efectuar la lectura previa a la redacción final.

Bajo constar mi agradecimiento al Director principal de Laboratorios de Obras Sanitarias de la Nación, Dr. Rogelio A. Tralles por haberme facilitado la realización de la parte analítica en los laboratorios que dirige y a la Dirección de la "Fábrica" "Fante" por haberme permitido realizar en su establecimiento la parte tecnológica del presente trabajo.

P L A N

	pág.
I.- Introducción y consideraciones generales.	1
II.- Análisis químico	6
III.- Ensayos físicos	49
IV.- Aplicación tecnológica	95
V.- Resumen y conclusiones	100
VI.- Bibliografía	103

I - INTRODUCCION

Es de gran importancia para la economía de nuestro país poder contar con una fuente permanente de caucho. Con este fin se han realizado estudios tecnológicos comparativos en plantas autóctonas (curupí, maroma) y especies cultivadas (exóticas), como *Cryptostegia*, *Kok-saghyz* y *Guayule* y se ha comprobado que se cuenta con varias zonas aptas para el cultivo de plantas caucheras, siendo el *guayule* una de las especies que mejor se adapta a nuestro medio por no requerir terrenos especiales que pueden dedicarse a otros cultivos, desarrollándose bien en terrenos áridos con ciertas especificaciones.

El objeto de este trabajo es encontrar el valor técnico del *guayule* y su aplicación tecnológica, mediante los resultados del análisis químico y de los ensayos físicos comparativos con cauchos de *Hevea brasiliensis*.

DESCRIPCION DE LA PLANTA

El *guayule* pertenece a la familia de las Compositas, tribu de las Helintheae, género *Parthenum*, especie *Parthenum argentatum*.

Es un arbusto perenne de abundante ramificación que crece naturalmente en el centro y norte de México y parte del territorio de Estados Unidos, en la región Big Bend en Texas.

Tiene una vida de unos cuarenta o cincuenta años.

Ha llamado la atención del Dr. Spence (1) la gran concentración de caucho puro referido al peso seco de la planta. Hay cientos de variedades de guayule que difieren en sus características botánicas y contenido de caucho.-

El contenido de caucho de la planta varía con la edad, características del suelo en que crece y época del año en que se cosecha.-

En variedades tomadas al azar se han encontrado rendimientos en caucho de 10 a 12%.-

En ciertas variedades seleccionadas encontró el Dr. McCallum (2) un porcentaje de caucho puro de 22%.-

El caucho se encuentra en la planta más o menos en la forma en que es luego aislado; sin embargo parece ser que sufre en las células ciertos cambios.-

Estos cambios que ocurren gradualmente en el caucho en el arbusto verde, después de la extracción, pueden compararse con los cambios ocurridos por la coagulación espontánea del látex, y así como las condiciones de coagulación del látex afectan la calidad del caucho resultante, el tratamiento de la planta influye en las características del caucho de guayule.-

Contiene la planta una gran cantidad de resinas, (sustancias extraíbles por acetona) que se incorporan en los procesos de extracción.

La cantidad de estas sustancias extraíbles por acetona varía con la planta, con su edad, y principalmente con el método y tiempo de extracción.

De acuerdo a estudios realizados en E.U., el porcentaje de caucho-resina, en distintas edades es el que figura en el cuadro N° 1

CUADRO N° 1 (3)

Edad años	% caucho-resina	caucho desresinado con hasta 5% de resina
1	6	4,8
2	9	7,2
3	13	10,4
4	16,5	13,2
5	18	14,4
6	19,25	16,4
7	20	16,0
8	20	16,0
9	20	16,0
10	20	16,6

La variación de extracto acetónico con la variedad y edad en muestras de guayule de procedencia argentina (4) figura en el cuadro N° 2 (ver página siguiente).

HISTORIA

El guayule fué descubierto por J.M. Bigelow en 1852(7).
En el año 1876 con motivo de la Centennial Exposition

en Nueva York se prepararon las primeras muestras de caucho. en 1900 una cantidad de este material fué aislado para prueba. en 1902 se comenzaron las operaciones comerciales en Méjico. Se empleó para su extracción solventes y posterior precipitación. en nuestro país se introdujo la planta por primera vez en el año 1923, sembrándola en la Estación Experimental Agrícola de Tucumán (5).-

Cuadro N° 2

porcentajes obtenidos de resina y caucho de tres plantas de *Caayule* expresados sobre sustancia seca (6)

Grupo N°	Caracte- rística	Edad años	Humedad	Prome- dio	Extrac- to acé- tónico	Prome- dio	Extrac- to ben- zólico	Prome- dio
1	Latifolia	1	5,10 5,09	5,095	3,70 4,30	4,000	1,81 alterado	1,81
2	latifolia	2	5,17 5,36	5,165	4,80 5,10	4,950	3,88 3,95	3,915
3	angusti- folia	2	7,59 7,55	7,570	5,50 5,70	5,600	1,39 1,44	2,830

En diciembre de 1942 el botánico norteamericano Harry H. Bertlett trajo semillas con las que se realizaron ensayos en Salta, Catamarca, Mendoza y San Juan. -

La Corporación Nacional para la Producción del Caucho vegetal ha procedido a la extracción y purificación del caucho del *caayule*. -

en el cuadro n° 3 se puede ver el rendimiento en caucho obtenido en un grupo de muestras. -

Quadro nº 3

porcentajes de caucho de guayule privado de bagazo, obtenido por molienda

grupo	Característica	edad de planta años	peso de planta molida	Caucho obtenido g	rendimiento en caucho %
1	Latifolia	1	250 "	5	2
2	Latifolia	2	700 "	32	4,57
3	angustifolia	2	700 "	3,6	0,51
4	muestra conjunto	1	600 "	9,93	1,66
5	muestra conjunto	2	700 "	20,31	2,96
6	angustifolia	1	500 "	12,30	2,46

II.- ANÁLISIS QUÍMICO

El caucho crudo no es una sustancia pura, pues contiene además del hidrocarburo caucho, las llamadas "resinas" del caucho (extraíbles por acetona), proteínas y materia mineral.

Las cantidades relativas de estos constituyentes dependen de la especie de la planta; la edad de la misma, método de extracción y otras variables secundarias.

Lo más importante en el estudio analítico es determinar la cantidad de hidrocarburo caucho puro. Esto se realiza generalmente por diferencia, valorando los constituyentes no caucho.

Para juzgar sobre el valor tecnológico de un caucho no es suficiente el análisis químico, sino que además deben realizarse determinaciones físicas.

De especial interés en este sentido, son las propiedades mecánicas del producto vulcanizado pues de ellas depende su posible aplicación en diversos usos.

Los ensayos más importantes son los de vulcanización y los ensayos mecánicos del producto vulcanizado.

Además como es importante en el uso del producto manufacturado su comportamiento en el envejecimiento, por ello es de mucho interés la determinación de sus propiedades mecánicas después del envejecimiento.

Las determinaciones químicas que se realizan usualmente son; extracto acetónico, nitrógeno proteico y cenizas.-

EXTRACTO ACETONICO

La acetona extrae en el caucho crudo las llamadas resinas del caucho, que están constituidas por ácidos grasos libres, ésteres, esteroides, etc.-

Esta determinación es de gran importancia porque las resinas del caucho tienen una marcada influencia sobre la cura y envejecimiento de los materiales a base de caucho.-

A este respecto son muchos los estudios realizados con diversos tipos de caucho y variadas son las opiniones de los investigadores.-

En el año 1916 Dubosc (8) estudió la acción de las resinas durante la vulcanización. Según él, las resinas actúan con el azufre para producir ácido sulfhídrico, el cual se descompone durante la vulcanización produciendo azufre coloidal en cuyo estado el azufre es capaz de combinarse con el caucho.-

En el mismo año L.E. Veber (9) observó en mezclas con diferentes cargas un decrecimiento en el contenido de las resinas durante la vulcanización. Lo atribuyó a la acción de los óxidos metálicos sobre las resinas saponificables con formación de resinosos metálicos insolubles en acetona. Además, junto con Stevens encontró que el litargirio tiene poca

o ninguna acción acelerante en ausencia de resinas.-

Rubosc (10) continuó los estudios observando que en las curas con vapor hay incremento en el extracto acetónico. En este caso la temperatura del vapor debía ser tal que causara la descomposición de los resinatos. Rubosc pensó que en el caso de cauchos de otro origen que los Hevea, que tienen resinas no saponificables, como acetatos de colesterol, alfa y beta amirina, lípcol, etc, en presencia de óxidos metálicos podrían ser descompuestos liberando colesterol y formando acetatos metálicos, o, más probablemente podrían formarse acetatos dobles de colesterol y metal, solubles en acetona.-

Esto podría explicar el incremento en extracto acetónico observado frecuentemente después de la vulcanización en tales cauchos.-

En 1923 (11) Whitby determinó la naturaleza de las resinas del caucho Hevea encontrando que están formadas por: ácidos no saturados, un ácido graso sólido, el ácido heveico, un glucósido del fitoesterol, un éster del mismo y fitoesterol libre.-

En 1924 Redford y Winkelmann (12) notaron que los jabones de plomo resultantes de la reacción del litargirio con las resinas, son solubles en caucho y que el óxido de cinc activa la cura debido a su reacción con los ácidos resínicos.-

Según Whitby (13) los ácidos resínicos tienen una marcada influencia en la vulcanización del caucho en presen-

cia de aceleradores. El contenido total en ácidos resínicos de varias muestras de caucho varía mucho y tal variación es un factor importante en la vulcanización. Whitby y Winn determinaron los números de ácido del extracto acetónico y los resultados expresados en miligramos de hidróxido de potasio requeridos para neutralizar 100 gramos de caucho figuran en el cuadro N° 4

CUADRO N° 4

ACIDEZ DE VARIAS CLASES DE CAUCHO

	Extracto acetónico por ciento	N° de ácido mg de OHK/100 g de caucho
sprayed rubber	4,85	390
Light brown crepe	3,00	320
sprayed rubber	4,00	301
Light latex crepe	3,02	296
smoked sheets	3,25	289
smoked sheets	2,82	284
smoked sheets	3,15	283

G. Martin y W. S. Davey encontraron que los ácidos resínicos no son necesarios para la activación de un gran número de aceleradores orgánicos cuando hay presente bastante óxido de cinc, es decir que en este caso los aceleradores son activados igualmente en presencia o ausencia de ácidos resínicos. - (14)

Los mismos investigadores hicieron experiencias en mezclas con caucho, antes y después de extraer las resinas, pero con el agregado de ácido oleico y con cantidades variables de óxido de cinc. Encontraron que hasta un cierto punto la "rigidez" (stiffness) del caucho vulcanizado aumenta con la cantidad de óxido de cinc, a partir de este valor, un incremento posterior de óxido de cinc no aumenta la rigidez.

Se vió que en ausencia de resinas o ácido oleico se requirió una mayor cantidad de óxido de cinc para que la "stiffness" alcanzara el máximo (15)

Whitby y Greenberg en 1926 observaron que los componentes no ácidos de las resinas tienen poco o ningún efecto en la vulcanización con aceleradores orgánicos.

En 1926 Ruizov (16) sostuvo que la vulcanización en aire caliente es debido esencialmente a la reacción química que tiene lugar entre los ácidos resínicos del caucho y el óxido de plomo.-

Calentando las resinas extraídas del caucho mediante acetona, a 130°C con óxido de plomo, obtuvo compuestos químicos que contenían plomo y se disolvían fácilmente en cloroformo en frío.-

Los argumentos que dió para sostener su teoría fueron: 1º) que cauchos que contienen muy pequeñas cantidades de resinas o cauchos que han sido liberados de ellas por extracción, no vulcanizaban en aire caliente aún con el agrega

do de óxido de plomo y 2º) que si se extraían los ácidos resínicos del caucho y reemplazaban por otros ácidos convenientes los cauchos vulcanizaban bien.-

Stafford, Mitby y Evans (17) encontraron que la conclusión de Martin y Davey de que con una cantidad alta de óxido de cinc los aceleradores son activados en presencia o ausencia de ácidos resínicos, es verdad solamente para ciertos aceleradores. Con otros aceleradores, como el mercapto-benzotiazol, especialmente, y la hexmetilentetramina la experiencia muestra que los ácidos grasos tienen un mayor efecto activante con altas proporciones de óxido de cinc y necesitan ácidos resínicos.-

consideran que los ácidos grasos son esenciales en la vulcanización en presencia de grandes cantidades de óxido de cinc y que su función es formar compuestos de cinc solubles en caucho capaces de reaccionar con el acelerador.-

según Davey (18) la función de los ácidos grasos es evitar la floculación del óxido de cinc y evitar que disminuya la superficie capaz de reaccionar con el acelerador. se demostró que los ácidos grasos tienen especial influencia en la activación de los aceleradores en presencia de cinco partes de óxido de cinc, pero no ocurre lo mismo en presencia de cantidades muy diferentes de cinco partes de óxido de cinc.-

en cuanto a la influencia de las resinas en el en-

vejecimiento, Geer y Evans (19) confirmaron el hecho ya conocido de que la goma vulcanizada extraída por acetona envejece o incrementa en peso más rápidamente que la no extraída, lo que significa que las resinas actúan como protectoras de la oxidación.

Actualmente se considera que la acidez de ciertos constituyentes solubles en acetona del caucho crudo es de gran importancia y es muy probable que la actividad de los jabones formados dependa de su solubilidad en el caucho.

La teoría de que estos jabones actúan como activadores del azufre no está generalmente aceptada.

DETERMINACION DEL EXTRACTO ACETONICO

Fundamento del método:

La acetona extrae las "resinas" del caucho, constituidas por ácidos grasos, ésteres, esteroides, etc. (20).

Aparato:

La extracción se hace en un aparato tipo Soxhlet, cuya cámara a sifón tiene un diámetro de aproximadamente 35 milímetros, y cuyo matraz de extracción debe tener una capacidad de no más de 200 ml.

Reactivos:

a) Acetona pura destilada sobre carbonato de potasio anhidro, no más de diez días antes de usarla, que destila entre 56° y 57°C.

Técnica

La muestra, previamente homogeneizada en mezcladora, en forma de hoja, se corta en tiras finas, las que se envuelven separándolas entre sí para que no se adhieran, con papel de filtro previamente extraído con acetona durante dos horas.-

Se coloca la muestra así preparada, en la parte central del aparato. Se usa para la extracción 50 a 75 mililitros de acetona. Se calienta el matraz de extracción en baño maría, de tal manera que el tiempo requerido para llenar la cámara a sifón sea de seis a ocho minutos. Cuando ha terminado la extracción se evapora la acetona sobre baño maría y se seca el residuo durante dos horas a temperatura no mayor de 70°C. Se enfría en desecador y se pesa.

Expresión de los resultados:

Los resultados se expresan en gramos de extracto acetónico por cien gramos de caucho, dándose con tres cifras significativas.-

Se calculan de la siguiente manera:

$$\text{Extracto acetónico } \% = \frac{\text{Peso del extracto}}{\text{Peso de la muestra}} \times 100$$

Observaciones

No conviene calentar el extracto acetónico a mayor temperatura que la especificada pues puede producirse una oxidación.-

DETERMINACIONES EN EL EXTRACTO ACETÓNICO

En el extracto acetónico se determina: índice de iodo, índice de acidez y nitrógeno como proteínas. -

El extracto acetónico usado en estas determinaciones se seca y conserva en desecador al vacío.

Determinación de índice de iodo

Fundamento del método:

El método de Posenmund y Kuhnhamusa como agente halogenante sulfato de bromo piridina.

Reactivos:

- a) Cloroformo redestilado.
- b) Reactivo halogenante. Se disuelven por separado 8 gramos de piridina y 10 gramos de ácido sulfúrico concentrado en 20 mililitros de ácido acético glacial. Se mezclan ambas soluciones, se enfría y añaden 8 gramos de bromo previamente disueltos en 20 mililitros de ácido acético glacial y se completa el volumen a un litro con ácido acético glacial. -
- c) Solución de tiosulfato de sodio 0,05 N
- d) Solución de yoduro de potasio en agua destilada (1%)
- e) Agua destilada recientemente hervida y enfriada.
- f) Solución acuosa de almidón soluble al 4‰ recientemente preparada. -

Técnica:

El extracto acetónico se disuelve en cloroformo y se

lleva a volumen.

La determinación de índice de iodo se efectúa sobre una parte alícuota de la solución así obtenida.

La solución clorofórmica se coloca en frascos de 200 mililitros con tapa esmerilada y se agregan 10 mililitros de solución halogenante (b). Se tapa y deja en la oscuridad por cinco minutos, después de los cuales se agregan 5 mililitros de solución de yoduro de potasio (d) seguidos de 40 mililitros de agua destilada (e).

Se agita y titula con solución de tiosulfato empleando veinte gotas de solución de almidón.

Se efectúa en paralelo un ensayo en blanco.

Expresión de los resultados:

Los resultados se expresan en gramos de iodo por 100 gramos de extracto acetónico y se dan con cuatro cifras significativas. Se calculan de la siguiente manera:

$$I_{\text{iodo}} = \frac{(a - b) \times 0,00635 \times 100}{g}$$

donde a, mililitros de tiosulfato 0,05 N gastados en la titulación del ensayo en blanco.

b, mililitros de tiosulfato 0,05 N gastados en la titulación de la muestra

g, peso del extracto acetónico

Observaciones:

El método de Rosemund y Muhlmann da buenos resultados para muestras en que hay esteroides y otros materiales no grasos.

Determinación de índice de acidez

Fundamento del método:

Se valora la acidez del extracto acetónico potenciométricamente.

Aparato:

Potenciómetro con electrodo de vidrio para la determinación del pH.

Reactivos:

- a) Alcohol neutro
- b) Acetona
- c) Hidróxido de sodio 0,05 N.

Técnica:

Se disuelve el extracto acetónico en unos 10 ml de acetona y 50 ml de alcohol neutro, se calienta sobre baño maría y se titulan los ácidos libres de la manera siguiente:

Se coloca en un vasito la solución del extracto acetónico dentro del cual se sumergen los electrodos.

Por medio de una bureta se agrega el álcali (c), mientras se agita la solución mediante un movimiento rotatorio del vaso. Cada 0,2 ml de reactivo agregado se determina el pH. Cuando se está cerca del punto de equivalencia se agrega el reactivo gota a gota.

se representa gráficamente el pH en función de volumen de reactivo agregado. El punto de equivalencia se calcula por el método gráfico de la curva.

expresión de los resultados:

El índice de acidez del extracto acetónico se expresa en miligramos de hidróxido de potasio requeridos para neutralizar un gramo de extracto acetónico que se calcula de la siguiente manera:

$$I A_{(EA)} = \frac{a \times 0,0028}{p}$$

donde a: ml de N° gastados en la valoración

p: peso del extracto acetónico

El índice de acidez del caucho se expresa en mg de hidróxido de potasio requeridos para neutralizar el extracto acetónico de 100 g de caucho

$$I A_{(\text{caucho})} = \frac{a \times 0,0028}{p'} \times 100$$

a: ml N° gastados en la valoración.

p': peso del caucho correspondiente a una cantidad p' del extracto acetónico.

Los resultados se dan con tres cifras significativas.

Determinación de nitrógeno

Fundamento del método:

Se destruye la materia orgánica del extracto acetónico con ácido sulfúrico concentrado, usando como catalizador sulfato de cobre.

El nitrógeno proteico se transforma así en sal de amonio, se alcaliniza con hidróxido de sodio concentrado y se valora acidimétricamente.

Reactivos:

- a) ácido sulfúrico concentrado ($d = 1,84$)
- b) sulfato de potasio SO_4K_2
- c) sulfato de cobre $\text{SO}_4\text{Cu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
- d) hidróxido de sodio (40 g % ml)
- e) hidróxido de sodio 0,05 N
- f) ácido clorhídrico 0,05 N

Aparatos:

- 1) balón de Kjeldahl de 500 ml
- 2) balón de destilación
- 3) un tubo de arrastre y refrigerante.

Técnica:

El extracto acetónico caliente se transfiere inmediatamente después de terminada la extracción a un balón de Kjeldahl y se destila el solvente sobre baño maría (22).

Se agrega al residuo 15 ml de ácido sulfúrico (a); 3 gramos de sulfato de potasio (b) y un cristalito de sulfato de cobre (c). Se calienta hasta obtener un líquido claro. Se agregan unos mililitros de agua destilada y se coloca un tubo de arrastre en el balón. Se une el tubo de desprendimiento a un refrigerante en cuyo extremo inferior se coloca un frasco de Erlenmeyer con 25 ml. de ácido valorado (f). Se agrega por el tubo de arrastre, hidróxido de sodio concentrado (d) al líquido frío del balón hasta alcalinización. (se utiliza como indicador el cobre que en medio alcalino da un precipitado de hidróxido de cobre).

El aparato se conecta al balón generador de vapor, se calienta el balón de Kjeldahl y se arrastra así el amoníaco formado que se recibe sobre el ácido.

Cuando se han recogido unos 100 ml de líquido, se saca el frasco de Erlenmeyer y se titula el exceso de ácido con álcali valorado (e).

Se hace en paralelo, un ensayo en blanco con las mismas cantidades de reactivos.

Expresión de resultados:

Se expresan los resultados en gramos de nitrógeno en el extracto acetónico por 100 gramos de extracto acetónico, y en gramos de nitrógeno del extracto acetónico por 100 gramos de caucho, que se calcula de la siguiente manera:

$$N\% = \frac{t \times 1,400}{a}$$

$$N\% \text{ caucho} = \frac{t \times 1,400}{p}$$

donde t: ml de ácido normal neutralizado por el amoníaco.

a: peso del extracto acetónico

p: peso del caucho.

También se puede expresar el N como proteínas

$$\text{proteínas \%} = N\% \times 6,25$$

Los resultados se dan con tres cifras significativas.

PROTEÍNAS

Es importante conocer el porcentaje de proteínas del caucho ^{que} por éstas influyen en la cura y envejecimiento de las mezclas con caucho.

En 1915 (23) Grantham encontró que existía una relación entre el contenido de nitrógeno del caucho y la velocidad de vulcanización.

Headle y Stevens estudiaron la influencia de las sustancias que contienen nitrógeno, las proteínas, sobre las propiedades vulcanizantes del caucho. El caucho se disolvió en benceno y la parte inferior de la solución, que contenía toda la parte nitrogenada insoluble fue separada de la porción que no contiene nitrógeno.

Después de la evaporación del solvente ^{de} cada una de las porciones de la solución se obtuvieron dos fracciones, una con alto contenido en nitrógeno, y la otra libre de nitrógeno. Cada

una de las porciones fué extraída con acetona para estudiar el efecto de las resinas y proteínas juntas. El producto vulcanizado, preparado en la manera usual con 7% de azufre dió los resultados que figuran en el cuadro n° 5

CUADRO N° 5

Influencia de las proteínas en la vulcanización

Material	Coefficiente de vulcanización
caucho no tratado	2,06
" libre de proteínas	1,15
" " " " y resinas	1,03
" con exceso de proteínas	3,62
" libre de resinas con un <u>ex</u> ceso de proteínas	3,34

parece ser que las resinas tienen una pequeña influencia mientras que las sustancias nitrogenadas actúan como transportadoras de azufre (24).

Stevens trató de reemplazar las sustancias nitrogenadas del caucho por otras sustancias. Para esto, mezcló el caucho libre de proteínas con peptonas, caseína, almidón y 7% de azufre, y vulcanizó la mezcla en la manera usual.

Los resultados obtenidos figuran en el cuadro n° 6. (ver pág. 24).

se observa en el mismo, que la peptona puede reemplazar

CUADRO N° 6

Influencia de las proteínas en la vulcanización

<u>Material</u>	<u>Coefficiente de vulcanización</u>
caucho libre de proteínas	1,15
caucho libre de proteínas - 3% de peptona	3,22
caucho libre de proteínas - 3% de caseína	1,76

los constituyentes nitrogenados naturales del caucho, pero otros compuestos orgánicos que contienen nitrógeno tales como la caseína no actúan en igual forma.

T. Okita en 1938 (25) también estudió la acción de ciertas proteínas sobre el caucho desproteínizado y su relación con la velocidad de cura. Encontró que algunas proteínas actúan como aceleradores (p.ej. hemoglobina y gelatina), mientras que otras como la albúmina y el ácido glutámico son prácticamente inactivas y hacen disminuir las resistencias a la tracción.

Se observó que las proteínas disminuyen la cantidad de ácido sulfúrico desarrollado pero aceleran la velocidad del comienzo de la vulcanización.

Waton y Grantham vieron que el caucho obtenido por evaporación del látex que contiene ^{todos} los constituyentes serosos siempre vulcaniza rápidamente.

Además de las sustancias acelerantes existentes en el látex, se forma un acelerador natural si el coágulo húmedo no se trabaja enseruida y se lo deja varios días, a temperatura moderada. Durante esta maduración del coágulo se produce un proceso de putrefacción de las proteínas contenidas en el suero bajo la influencia de bacterias u hongos produciendo aceleradores de la vulcanización. Waton ha aislado estos productos básicos de descomposición y ha demostrado que la adición de estas sustancias al caucho produce aceleración en la vulcanización.

Si el látex fresco se calienta o trata con sustancias antisépticas, no tiene lugar el proceso de vulcanización. El ahumado del caucho tiene un efecto antiséptico que se explica por la acción de los constituyentes fenólicos del humo.

Esta parece ser la causa de que el caucho ahumado (smoked) no vulcanice tan rápidamente como el que no ha sido sometido al proceso de ahumado.

Además, T. Ukita encontró que la deterioración en el caucho desproteínizado es menor que en caucho que contiene proteínas.

Determinación de proteínas

El método usado en la determinación de nitrógeno proteico es el mismo que el empleado en la determinación de nitrógeno en el extracto acetónico. Ver el método en pág. 18.

Se efectúa la determinación sobre 1 gramo de muestra.

Se utilizan las cantidades dobles de reactivos; 30 ml. de ácido sulfúrico concentrado; 6 g de sulfato de potasio.

Expresión de resultados:

Se expresan los resultados como nitrógeno por 100 g. de caucho o proteínas por 100 g de caucho, calculándolo de la siguiente manera:

$$N\% = \frac{1,400 \times t}{a} \quad \text{proteínas } \% = N\% \times 6,25$$

donde t, ml de ácido normal neutralizado por el amoníaco

a; peso de la muestra.

Los resultados se dan con tres cifras significativas.

CENIZAS

Desde el punto de vista del valor técnico del caucho interesa saber si el caucho contiene ciertos metales que tienen alguna influencia en la vulcanización y en el envejecimiento del producto vulcanizado.

Estos metales son, principalmente el manganeso y el cobre; y en menor proporción, el hierro.

Los mejores cauchos de plantación tienen un contenido de cenizas que varía de 0,05 a 0,5%.

Algunos cauchos de plantación de calidad inferior contienen a veces cantidades mayores del 1%.

H. J. Eaton (26), en 1912 fué probablemente el primero en observar que las sales de cobre contribuyen al desarrollo de "stickiness" (pegajosidad) en el caucho hevea crudo.

Eaton, Pickendey y Zimmermann encontraron que las sales de hierro también la favorecen (27).

Con respecto al caucho vulcanizado, Weber (28) fué el primero que llamó la atención sobre la influencia perjudicial que ejercían pequeñas cantidades de cobre sobre el vulcanizado y probó que la influencia es mayor sobre los productos vulcanizados en frío que en caliente.

Atribuyó esta diferencia a la formación en frío de cloruro cúprico, el cual tiene una gran acción como transportador de oxígeno, y que el sulfuro de cobre formado durante la vulcanización en caliente es solamente perjudicial si se convierte por oxidación en sulfato de cobre, el que actúa como transportador de oxígeno.

Hos. Taylor y Wm. Jones (29) determinaron las influencias de pequeñas cantidades de compuestos de cobre (estearato de cobre) en proporción de 0,01-0,5%; de manganeso (oleato) en proporción de 0,1 a 1% y de hierro (estearato) en proporción de 0,1 a 0,5% y se observó que todos influyen en la deterioración.

Ruizov y Molodenskiĭ (30) estudiaron la influencia de sales de cobre en soluciones de caucho crudo, en caucho crudo puro y en el proceso de vulcanización.

para ésto, hicieron determinaciones de viscosidad y obtuvieron los siguientes resultados:

se producen tres fenómenos sucesivos:

- 1º) Una separación del disolvente de las micelas del caucho, caracterizada por una rápida y gran reducción en la viscosidad.
- 2º) Una desagregación micelar caracterizada por una menor reducción en la viscosidad.
- 3º) Una desagregación de los agregados moleculares.

se forma un precipitado coposo no determinado aún, en

caucho purificado en ausencia de oxígeno.

Las sales de cobre aceleran la destrucción del caucho en solución por la luz ultravioleta o por agentes oxidantes.

La influencia del oxígeno en la pegajosidad (stickiness) es muy pequeña, y este fenómeno ocurre aún en ausencia de aquel.

Con una sal de cobre, la "stickiness" tiene lugar solamente en el interior de las muestras de caucho, mientras que la superficie se hace quebradiza. Esto indica que la pegajosidad (stickiness) en el caucho crudo es el resultado de la desagregación y la resquebradura superficial lo es de la oxidación.

T. Ukita ensayó mezclas con distintas proporciones de óxido cuproso y cúprico; sulfuros cuproso y cúprico; ioduros cuproso y cúprico, cloruro y sulfato cúprico (31) .

Observó que con una proporción de óxido cuproso, cúprico o de sulfuro cúprico del 2 % las velocidades de vulcanización disminuyen progresivamente, pero por encima de este valor aumentan nuevamente, de manera que con porcentajes más altos se puede alcanzar el mismo valor.

Los altos porcentajes de óxidos cuproso y cúprico y sulfuro cúprico disminuyen considerablemente los valores de las resistencias a tracción. En esto, el cloruro cúprico es el que tiene mayor influencia y el estearato la menor.

Se supuso que el retardo en la vulcanización, el achatamiento de las curvas de vulcanización, y el aumento de resis-

tencia al calor, (en ausencia de oxígeno) en el caso de óxido cuproso, óxido cúprico; sulfuro cúprico por la formación de ácido sulfúrico (formación previa de sulfato cúprico con el óxido cuproso), azufre y agua o con el sulfuro cúprico por el aire y agua).

Para confirmar estas hipótesis, T. Ukita y K. Hosoya (32) hicieron distintas mezclas con óxido cuproso, óxido cúprico, sulfuro cuproso, $\frac{1}{2}$ sulfuro cúprico, agregando diversas sales como fosfatos, sulfatos, acetato de sodio, potasio, magnesio, zinc, plomo (1 a 5 partes).

Se observó que, en general, cuanto más electropositivo es el metal, mayor es el poder acelerante de la sal.

Con las sales de los metales que no tienen acción acelerante, cuanto más fuerte es el ácido del que provienen, mayor es la acción retardadora.

La influencia de una sal depende del metal y ácido de que deriva.

El fosfato de plata se comporta como los compuestos de cobre, en los que los bajos porcentajes retardan la velocidad de vulcanización y los altos porcentajes la aceleran.

Esta acción se puede explicar por la formación de sulfuro de plata y ácido fosfórico, o ácido sulfúrico durante la vulcanización.

Los resultados indican que la influencia de los compuestos de cobre depende de la formación de ácido sulfúrico. El sul

cúprico retarda la vulcanización y aumenta la resistencia al calor, evitando la formación de ácido sulfhídrico. En concentraciones altas ataca al caucho y disminuye la resistencia al calor.

Los compuestos de cobre tienen además influencia en el material vulcanizado.

T. Ukita (31) estudió mezclas con distintos compuestos de cobre. Se comprobó, que en atmósfera de oxígeno todas las mezclas, excepto las que contienen sulfuro cúprico, deterioran rápidamente y los extractos acetónicos aumentan en la proporción en que disminuye la resistencia a la tracción.

En atmósfera de anhídrido carbónico, a 100°C, las mezclas que contienen óxido cuproso, cloruro cúprico, ioduro cúprico, ioduro cuproso o estearato de cobre deterioran rápidamente; las que contienen sulfuro cuproso, óxido cúprico o sulfuro cúprico se deterioran lentamente. En general, el sulfuro cuproso tiene tan solo una pequeña influencia en la velocidad de vulcanización y envejecimiento. El estearato de cobre tiene influencia en todas las condiciones en que se realiza el envejecimiento, y el óxido cuproso, el óxido cúprico y el sulfuro de cobre tienen acción protectora cuando se someten al calor en ausencia de oxígeno.

Yutaka, Kawaoka (34) atribuyeron el envejecimiento de la goma en presencia de cobre a las siguientes causas.

- a) La acción favorecedora de la oxidación de los compuestos de cobre, depende de la formación de iones cobre por di-

sociación.

b) Los halogenuros y acetatos de cobre liberan iones cobre que facilitan el deterioro del caucho. Estos iones catalizan la despolimerización del caucho, aún en ausencia de oxígeno.

c) El sulfuro cúprico no ioniza, y a esto se debe la escasa influencia ^{deteriorante} en el envejecimiento.

En resumen en ausencia de oxígeno no hay acción deteriorante, pero en presencia de oxígeno y azufre se producen sales de cobre que facilitan la deterioración del caucho.

Las observaciones de Thomson y Lewis sobre la influencia de los óxidos de manganeso, fué confirmada por Weber y por Brunl y Pelizzola (35) en 1921. Estos últimos establecieron que una cantidad de 1% de dióxido de manganeso coloidal produce una descomposición apreciable del caucho en pocas semanas. Comprueban que 0,0001 % a 0,0003 % de Mn podría ser considerado como normal y la presencia de 0,001 a 0,005 % producía un moderado grado de pegajosidad (tackiness), mientras que 0,01 a 0,02 % de manganeso producían un material muy pegajoso (tacky).

H. Frank en 1912 llamó la atención sobre la influencia de las sales férricas y ferrosas.

En 1926 H. Rimpel (36) y W. Lewin (37) hicieron notar la influencia de las resinas en la acción perjudicial de los metales. Según ellos, los ácidos de las resinas se combinan con los

metales para dar resíatos que son transportadores de oxígeno.

En 1931, F. Kirchoff (38) investigó el contenido de hierro y manganeso en distintos tipos de caucho crudo y su relación con el desarrollo de la pegajosidad ("stickiness") y de deterioración.

Llegó así a la conclusión de que siempre hay presentes pequeños porcentajes de manganeso en todos los tipos de caucho crudo. Sugirió que el manganeso se combina, al menos en parte, con productos de descomposición, solubles en benceno, quizá productos de oxidación del caucho.

Encontró que un contenido de 7 mg de manganeso (0,007g por cien gramos de caucho) por cien gramos de caucho (70 p.p.m. de Mn) y 10 p.p.m. o más de hierro produce pegajosidad (stickiness) en el caucho, que se llama licuefacción.

Esto fué considerado como una oxidación, despolimerización, en la cual, los compuestos de manganeso junto con los óxidos de hierro y probablemente también con catalizadores orgánicos actúan como catalizadores de óxido-reducción. Según él, siguiendo a esta licuefacción hay un secado (resinificación similar a la de los barnices) y los jabones metálicos formados con las resinas y los metales pesados, actúan como transportadores de oxígeno.

Los análisis del producto vulcanizado indicaron que cantidades de manganeso de 0,05 % o más (basado en el contenido de caucho del vulcanizado, son peligrosas para el envejecimiento, particularmente si hay presente gran cantidad de óxidos de hierro.

W.C.H. Mott y L.D. Hill (39) hicieron ensayos de deterioración en mezclas con estearato de cobre, y de manganeso.

Se observó una disminución en la resistencia a/tracción^{la} en mezclas vulcanizadas durante 30 minutos a 134,5°C y envejecidas durante cinco días en aire a 82°C y expresando esta deterioración por las fórmulas siguientes:

$$n = 0,32 \sqrt{(Cu)} \qquad n = 0,013 \sqrt{(Mn)}$$

siendo n: porcentaje de deterioración por día y (Cu) y (Mn) las concentraciones respectivas en partes por millón de cobre y manganeso con respecto a caucho.

Entendiéndose por deterioro la diferencia porcentual entre el valor de cada propiedad física antes y después del envejecimiento.

$$\text{Porcentaje de deterioración: } \frac{U - A}{U} \times 100$$

U: valor inicial

A: valor después del envejecimiento. -

Es interesante comparar los valores hallados en la determinación de estos metales en muestras de guayule de origen norteamericano con los encontrados en caucho de Hevea (40)

CUADRO N° 7

Contenido de cobre, manganeso y hierro en caucho de guayule de origen norteamericano y de un caucho de Hevea

Muestra	Cobre (Cu) p.p.m.	Manganeso (Mn) p.p.m.	Hierro (Fe) p.p.m.
Guayule	5,9	12,5	762
smoked sheets	0,7	1,6	20

determinación de cenizas

Fundamento del método

Se elimina la materia orgánica por combustión lenta.

Aparato:

mufla de temperatura regulable, equipada con pirómetro.

Técnica:

Se pesa aproximadamente 1 gramo de muestra con una aproximación del miligramo en un crisol de porcelana previamente calcinado y tarado.

Se coloca el crisol en la mufla fría y se hace aumentar lentamente la temperatura. Se debe evitar la combustión rápida con producción de llama y humos abundantes, y la temperatura no debe pasar de los 550°C.

Cuando se han eliminado todas las sustancias carbonosas se retira el crisol de la mufla, se lo deja enfriar en desecador y se pesa.

Expresión de los resultados:

Los resultados se expresan en gramos de cenizas por 100 gramos de caucho, y se los calcula de la siguiente manera:

$$\text{Cenizas } \% = \frac{\text{peso de la ceniza}}{\text{peso de la muestra}} \times 100$$

Se dan con tres cifras significativas.

Observaciones:

A temperaturas más elevadas de 550°C se obtienen regul-

tados bajos en la posterior determinación del cobre debido a formación de silicatos insolubles.

Análisis químico de las cenizas

De interés la determinación de manganeso, cobre y hierro en cenizas. Para ello se pesa aproximadamente 10 g de muestra y se calcina en las condiciones ya indicadas.

Las cenizas se tratan con ácido clorhídrico al medio, se efectúan dos evaporaciones a sequedad a baño maría, luego se calienta en estufa a 120°C durante media hora. Se disuelve el residuo con ácido clorhídrico diluido, se filtra recogiendo el filtrado en un matraz aforado de 250 mililitros, se lava y se completa el volumen con agua destilada.

Para la determinación de manganeso, cobre y hierro se toman partes alícuotas del filtrado.

Determinación de cobre

Fundamento del método:

Se basa en la coloración que produce el cobre con el dietilditiocarbamato de sodio en medio amoniacal.

Aparatos:

Tubos de Nessler de 100 ml A.P.H.A.

Reactivos:

a, hidróxido de amonio (d:0,90)

b, solución de dietilditiocarbamato de sodio (H.D.H.) al 0,1%.

(Se disuelve 1 g de dietilditiocarbamato de sodio en un litro

de agua libre de cobre. se conserva en frasco color caramelo.

- c) solución patrón de cobre: 0,1 mg/ml. (se pesa aproximadamente 4 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, se disuelve en agua destilada, se lleva a volumen de 100 ml. se toma una parte alícuota: 50 ml en la que se determina su contenido de cobre por electrólisis. se toma una parte de la solución, que se calcula por su contenido de cobre y lleva a volumen, de manera que la solución resultante tiene 0,1 mg de cobre por ml.
- d) solución de goma arábiga al 5 g % ml en agua destilada.

técnica:

del filtrado proveniente del ataque clorhídrico de las cenizas de 10 g de muestra, llevado a 250 ml, se toman 25 ml que corresponden a 1 gramo de muestra.

se alcaliniza con amoníaco, se lleva a ebullición y se mantiene sobre baño maría hasta precipitación completa del hidróxido férrico e hidróxido de aluminio.

se filtra y lava con agua destilada caliente. se pasa el filtrado a un tubo de Bessler de 100 ml.

se agregan 1 mililitro de solución de goma arábiga al 5% (d), 10 mililitros de amoníaco (d10,90) (a), y 10 ml de solución de dietilditiocarbomato de sodio al 1^o/100 (b).

se lleva a volumen con agua destilada y mezcla bien.

se prepara una serie de tipos con la solución patrón de cobre (c) y se agregan las mismas cantidades de reactivos que a la muestra. se compara la muestra con los tipos. se hace un

ensayo en blanco con los reactivos solamente.

Las soluciones tipos se preparan de la siguiente manera:

Tipo	solución patrón de cobre		solución de goma arábiga ml	Amoníaco ml	ml de sol. de dietilditió carbamato de sodio	Agua destilada ml
	ml de sol.	mg de Cu				
0 *	-	-	1	10	10	hasta 100
1	0,02	0,002	1	10	10	hasta 100
2	0,04	0,004	1	10	10	hasta 100
3	0,08	0,008	1	10	10	hasta 100
4	0,12	0,012	1	10	10	hasta 100
5	0,16	0,016	1	10	10	hasta 100
6	0,20	0,020	1	10	10	hasta 100

* ensayo en blanco.

Expresión de resultados:

Los resultados se expresan en partes por millón de cobre y se dan con dos cifras significativas.

Determinación de hierro

Fundamento del método:

Se basa en la coloración que produce el hierro con el sulfocianuro de potasio.

Aparatos:

Tubos de Nessler de 100 ml, A.P.H.A.

Reactivos,

- a) solución de sulfocianuro de potasio al 3%.
- b) Ácido clorhídrico concentrado (d:1,19)
- c) solución de permanganato de potasio 0,1 N
- d) solución patrón de hierro: (1 ml:0,1 mg de Fe) se prepara a partir de sal de Mohr $\text{SO}_4\text{Fe}\cdot\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, cuyo contenido en hierro se valora por dicromatometría. contiene 0,1 mg por mililitro de solución.

Técnica,

Del filtrado, proveniente del ataque clorhídrico de las cenizas de 10 g de muestra, llevado a 250 ml, se toman 2 ml que corresponden a 0,08 g de muestra.

La solución acidificada con 0,2 ml de ácido clorhídrico concentrado (b) se oxida hasta coloración rosada intensa con permanganato de potasio (c), se lleva en tubo de Nessler a volumen de 100 ml, luego se agregan 5 ml de sulfocianuro de potasio (a) y se agita.

Se preparan los tipos con solución patrón (d), con las mismas cantidades de reactivos y acidificadas en la misma forma que la muestra.

Además, se hace un ensayo en blanco con los reactivos solamente.

Los tipos se preparan en la forma indicada en el cuadro que figura en la página 37.

Tipo	solución patrón de hierro (d)		ml de sol. ácido clorhídrico (b)	vol. de permanganato de potasio (c)	Agua destilada ml	ml de sol. de sulfocianuro de potasio (a)
	ml de sol.	mg de hierro				
0*	-	-	0,2	hasta coloración rosada	hasta 10	5
1	0,20	0,020	0,2	"	"	5
2	0,22	0,022	0,2	"	"	5
3	0,24	0,024	0,2	"	"	5
4	0,26	0,026	0,2	"	"	5
5	0,30	0,030	0,2	"	"	5
6	0,34	0,034	0,2	"	"	5
7	0,38	0,038	0,2	"	"	5
8	0,46	0,046	0,2	"	"	5

* ensayo en blanco.

expresión de los resultados:

Los resultados se expresan en partes por millón de hierro y se dan con tres cifras significativas.

determinación de manganeso

fundamento del método:

determinación colorimétrica del ácido permangánico formado por oxidación del manganeso mediante el periodato de potasio en medio ácido.

Aparatos,

tubos de Nessler de 100 ml A.P.H.A.

Reactivos,

- a) Ácido nítrico concentrado (d: 1,41)
- b) Ácido fosfórico (85%)
- c) periodato de potasio sólido (104K)
- d) solución patrón de manganeso (contiene 0,1 mg de Mn/ml de solución).

Técnica,

se hace la determinación sobre la solución clorhídrica de las cenizas provenientes de 10 mg. de muestra.

se eliminan cloruros, evaporando varias veces a sequedad con pequeñas porciones de ácido nítrico (a).

se agregan; 10 ml de ácido fosfórico (b) para complejar el hierro, 10 ml de ácido nítrico (a) y luego, aproximadamente 0,5 g de periodato de potasio (c); se calienta con agitación hasta ebullición, dejando la solución a baño maría 5 a 10 minutos.

se enfría, se completa el volumen a 100 ml y se compara con los tipos.

Los tipos se preparan en la forma indicada en la página siguiente.

Tipo	Solución patrón de manganeso		Acido fosfórico ml	Acido nítrico ml	Periodato de potasio g	Agua destilada ml
	ml de sol.	mg de Mn				
0*	-	-	10	10	0,5	Hasta 100
1	0,05	0,05	10	10	0,5	Hasta 100
2	0,10	0,10	10	10	0,5	Hasta 100
3	0,20	0,20	10	10	0,5	Hasta 100
4	0,30	0,30	10	10	0,5	Hasta 100
5	0,40	0,40	10	10	0,5	Hasta 100
6	0,60	0,60	10	10	0,5	Hasta 100
7	0,80	0,80	10	10	0,5	Hasta 100
8	1,00	0,100	10	10	0,5	Hasta 100

* Ensayo en blanco.

Expresión de resultados:

Los resultados se expresan en partes por millón de manganeso y se dan con dos cifras significativas.

parte experimental

para este trabajo se usen tres muestras de caucho de Guayule, variedad angustifolia, de las cuales una es de tipo resinosa y las otras dos, desresinadas, que fuer n suministradas por la Corporación Nacional para la Producción del Caucho vegetal.

La Corporación Nacional para la Producción del Caucho vegetal ha procedido a la extracción del caucho de Guayule usando solventes adecuados.

Este método comprende varias etapas:

a) preparación de arbustos y secado: comprende esta operación el desfoliado y secado del arbusto, operaciones previas a la molienda; luego su trituración en molinos a martillo.

b) extracción por solventes: consiste en disolver tanto las resinas como el caucho por medio de un solvente derivado del petróleo (corte de hidrocarburos que destila entre 80° y 100°C.

El equipo usado consiste en un sistema de extracción a varios efectos y contracorriente obteniéndose una micela concentrada formada por caucho resinoso y solvente.

c) destilación de la micela: En esta operación se concentra la micela hasta un porcentaje aproximado del 25%.

d) desresinado: Esta operación se efectúa por medio de un agente coagulante del caucho (alcohol - acetona), y que por repetidos lavados elimina del caucho las resinas que lo impurifican.

e) separación de los solventes: la solución de resina debe ser destilada mediante tratamiento con agua, separándose en esta forma el solvente.-

ANÁLISIS QUÍMICO DEL CAUCHO DE GUAYULE

CUADRO Nº 8

Extracto acetónico

Muestra	Tiempo de extracción (horas)	Extracto acetónico (g % g)
Resinosa	16	15,7
	16	15,8
	21	16,4
Desresinada I	16	3,36
	16	3,31
Desresinada II	8	2,41
	8	2,59
	8	2,65
	16	2,94
	16	2,98
	16	2,99

el método empleado figura en la pág. 12.

CUADRO Nº 9

Índice de Iodo del extracto acetónico

Muestra	Extracto acetónico (g % g)	Índice de Iodo (g I2 % g E.A)
Resinosa	15,8	120,4
Resresinada I	3,36	172,3
Resresinada II	2,94	209,2

El método empleado figura en la pág. 14.

CUADRO Nº 10

Índice de ácidos del extracto acetónico

Muestra	Extracto acetónico (g % g)	Índice de ácidos (mg ácidos/g E.A)	Ácidos del caucho mg ácidos/100g caucho
Resresinada I	3,36	12,8	42,2
Resresinada II	2,94	14,0	41,7

El método empleado figura en la pág. 16.

CUADRO N° 11

Nitrógeno total en el extracto acetónico

Muestra	EA (%)	Nitrógeno (N) (g % g EA)	Nitrógeno (N) en EA (g % g extracto)	Nitrógeno (proteínas) (N x 5,25) (g % g EA)	Nitrógeno (proteínas) (N x 6,25) (g % g caucho)
Resinosa	15,7	0,071	0,136	5,44	0,850
Resresinada I	3,3	1,45	0,048	9,06	0,300
Resresinada II	2,98	1,51	0,045	9,43	0,281

El método empleado puede verse en la pág. 18.

CUADRO N° 12

Nitrógeno total

Muestra	Nitrógeno (N) (g % g)	Nitrógeno proteínas (N x 6,25) (g % g)
Resinosa	0,874 0,918 } 0,896	5,60
Resresinada I	0,213 0,237 } 0,225	1,40
Resresinada II	0,269 0,250 } 0,259	1,62

CUADRO N° 13

CENIZAS

Muestra	Cenizas g % g	
Resinosa	1,27	1,23
	1,20	
Desresinada I	1,24	1,22
	1,20	
Desresinada II	1,20	1,25
	1,30	

el método empleado puede verse en la pág. 32

CUADRO N° 14

Cobre en cenizas

Muestra	Cenizas g % g	Cobre (Cu) g/g cenizas	Cobre (Cu) p.p.m. caucho
Resinosa	1,32	0,053	7,0
	1,17	0,051	6,0
	1,17	0,051	6,0
Desresinada	1,20	0,025	3,0
	1,20	0,041	5,0

CUADRO N° 15

Manganeso en cenizas

Muestra	Cenizas g % g	Manganeso (Mn) g % g cenizas	Manganeso (Mn) p.p.m. caucho
resinosa	1,32	0,045	6,0
	1,23	0,040	5,0
desresinada	1,20	0,041	5,0
	1,20	0,037	4,5
	1,22	0,041	5,0

5,5

4,8

CUADRO N° 16

Hierro en cenizas

Muestra	Cenizas g % g	Hierro (Fe) g % g cenizas	Hierro (Fe) p.p.m. caucho
resinosa	1,32	3,55	470
	1,17	3,88	455
	1,17	3,80	445
desresinada	1,25	2,55	320
	1,20	2,45	295
	1,20	2,45	295

456

303

Los métodos empleados en estas determinaciones figuran en las pág. 33 a 37.

En el cuadro N° 17 puede compararse los resultados de los análisis químicos de cauchos de Guayule con los valores límites de extracto acetónico, índice de acidez, nitrógeno total, etc. de cauchos de Nevea. (Ver pág. 48).

Admitiendo (38) que una proporción de 0,1 % de hierro produce pegajosidad en el caucho y de acuerdo a los resultados hallados en la determinación de este metal, puede atribuirse a esta causa, que el caucho de Guayule sea pegajoso.

Se observa que el contenido de manganeso y de cobre del Guayule no debe afectar la calidad del caucho crudo ni debe influir en su comportamiento en el envejecimiento ya que una proporción de manganeso de 1 a 3 p.p.m. (35) se considera normal, que 70 p.p.m. (38) produce pegajosidad en el caucho crudo; que 500 p.p.m. basado en el contenido en caucho de los productos vulcanizados resulta ya perjudicial para el envejecimiento, y el límite superior admitido por las especificaciones 6-9A de The United States Army es de 50 p.p.m. para cobre y 10 p.p.m. para manganeso.-

CUADRO Nº 17

Muestra	Extracto acetónico g % g	Indice de GPI mg caucho	I. de I. del caucho	Nitrógeno Proteinas N x 6,25	Centenas g % g	Mn p.p.m.	Cu p.p.m.	Pb p.p.m.
Gumule resinosa	15,7	-	120,4	5,60	1,23	5,5	6,3	456
Gumule de resinado I	3,53	42,2	192,3	1,40	1,22	-	-	-
Gumule de resinado II	2,53	43,7	203,2	1,62	1,25	4,8	4,0	303
Smoked sheets	1,6 - 3,2	236 - 276	134	2,8 - 3,11	0,05-0,5	1,6	0,7	20
Crepe (41) (42)	2 - 3,13	186 - 253	145					

III - ENSAYOS FÍSICOS

El caucho tiene aplicación en casi todas las ramas de la industria moderna debido a sus características físicas, como ser, solidez, elasticidad, propiedades aislantes, etc. De ahí que sea tan importante como el análisis químico, hacer un estudio de sus propiedades físicas.

Las propiedades más importantes del caucho son sus propiedades elásticas, porque en ellas se basan sus diversos usos.

La resistencia que el caucho ofrece al cambio en la posición de sus partículas por la acción de una fuerza es pequeña. Cuando la fuerza cesa las partículas vuelven otra vez a su posición inicial.

Este comportamiento se expresa diciendo que la goma es muy elástica.

Módulos de elasticidad

Si a una tira de caucho de longitud l y sección inicial q , se le aplica una fuerza p , se estira aumentando su longitud en Δl , de acuerdo con la ley de Hooke que dice: "La deformación por unidad de longitud es proporcional a la fuerza actuante", tenemos,

$$\Delta l = a \frac{l \cdot p}{q} \quad \text{o en forma diferencial} \quad dl = a \frac{l \cdot dp}{q}$$

El factor de proporcionalidad a , se denomina coeficiente de elasticidad.

si l se mide en metros, g en milímetros cuadrados y p en kilogramos, el coeficiente de elasticidad así definido es igual a la elongación producida en una tira de un metro de longitud y un cm^2 de su sección inicial por una carga de un kgr.

Estas propiedades elásticas son mejoradas en el caucho vulcanizado.

para conocer las características físicas del caucho se preparan mezclas; 1º) en base a la fórmula tipo de "The Crude rubber committee of the rubber division of the American Society (Chemical)". 2º) fórmulas con cargas reforzantes, negro de humo y óxido de cinc; se efectúa la vulcanización de las mezclas, y se hacen los ensayos de resistencia a la tracción, determinándose los módulos a 300 % y 500 %, tracción a rotura, elongación a rotura, resistencia al desgarro, dureza y deformación permanente.

Como los resultados obtenidos en los ensayos físicos se toman como tipos de comparación, se efectúan los mismos ensayos con cauchos de Hevea Brasiliensis (tipo "pale crepe" y "smoked sheets").

preparación de las mezclas;

El caucho crudo solo no es conveniente para el uso práctico en la mayor parte de los productos.

La manufactura de los productos del caucho consiste esencialmente en dos pasos; a) mezcla del caucho con ciertos

ingredientes que cuando las mezclas están vulcanizadas dan los productos deseados; b) la vulcanización de la mezcla.

Las sustancias que se agregan al caucho al hacer la mezcla son las siguientes;

- a) agentes vulcanizantes
- b) aceleradores
- c) cargas reforzantes
- d) antioxidantes
- e) plastificantes.

Los agentes vulcanizantes son; el azufre, el selenio, y el telurio.

La función de los agentes aceleradores es acelerar la velocidad de vulcanización. Los aceleradores se dividen en dos clases; aceleradores inorgánicos y orgánicos.

Los aceleradores inorgánicos, como litargirio y otros compuestos de plomo, óxido de magnesio, etc., fueron empleados antes de la introducción de los aceleradores orgánicos.

Los aceleradores orgánicos están comprendidos dentro de los siguientes tipos;

- 1) derivados del benzotiazol.
- 2) sulfuros de tiuram (sulfuro de monotiocarbamínilo)
- 3) sales de tioácidos
- 4) derivados de la guanidina
- 5) aldehydaminas.

Los tres primeros grupos comprenden los llamados ultra

y semi-ultraaceleradores. son los más eficientes.

El más importante del primer grupo es el mercaptobenzotiazol (Captax o M.B.T.).

El segundo grupo está formado por el tetrametil-tiuram. monosulfuro y disulfuro (T.T.D.S). Estos son ultraaceleradores.

El tercer grupo está representado por el dimetilditio-carbamato de cinc, dietilditio-carbamato de cinc y dibutilditio-carbamato de cinc, los cuales son ultraaceleradores.

Representantes del cuarto grupo son la difenilguanidina (D.P.G.) y diortotolilguanidina (D.O.T.G.).

El grupo quinto incluye la formaldehidanilina, etilidenanilina, etc.

Los aceleradores, en general, para ejercer su máximo efecto necesitan otras sustancias conocidas con el nombre de activadores de los aceleradores. Ellas son de dos clases: óxidos metálicos y ácidos orgánicos. El óxido metálico más comunmente usado es el óxido de cinc. Los activadores orgánicos son ácidos orgánicos monobásicos de alto peso molecular, como el ácido esteárico, oleico y láurico.

Los antioxidantes son sustancias sin actividad aceleradora apreciable y que retardan la deterioración prolongando la vida de los productos de caucho.

Los principales son: la betafenilnaftilamina (Agerite o Neozone) y un producto de condensación de la acetona con la

anilina (Plectol).

para plastificar y ablandar el caucho se lo trabaja (mastica) en la mezcladora, pero como la masticación requiere tiempo y genera calor, para acelerar la masticación se agregan ciertas sustancias que reciben el nombre de plastificantes que son aceites minerales y vegetales, alquitranes y resinas.

Uno de los más usados es el "pine-tar" (alquitrán de pino). Además se usan ceras como la ozoquerita, y paráfina.

Los agentes reforzantes son polvos que por el alto grado de división de sus partículas tienen una acción física sobre el caucho aumentando su resistencia a la tracción, resistencia a la abrasión y al desgarro. Estos son varios tipos de negro de humo, óxido de cinc, carbonato de magnesio, blanco fijo, arcillas, etc.

1°) Fundamento del método,

Se prepara la mezcla en una mezcladora de laboratorio según las especificaciones de los métodos A.S.T.M.

2°) Aparato,

mezcladora de laboratorio. El esquema puede verse en las fig. N^{OS}. 1 y 2.

3°) Técnica

Los ingredientes se pesan con una aproximación del 0,25%.

Mientras se hace la mezcla, los rodillos de la mezcladora se enfrían por agua que circula entre ellos de manera que

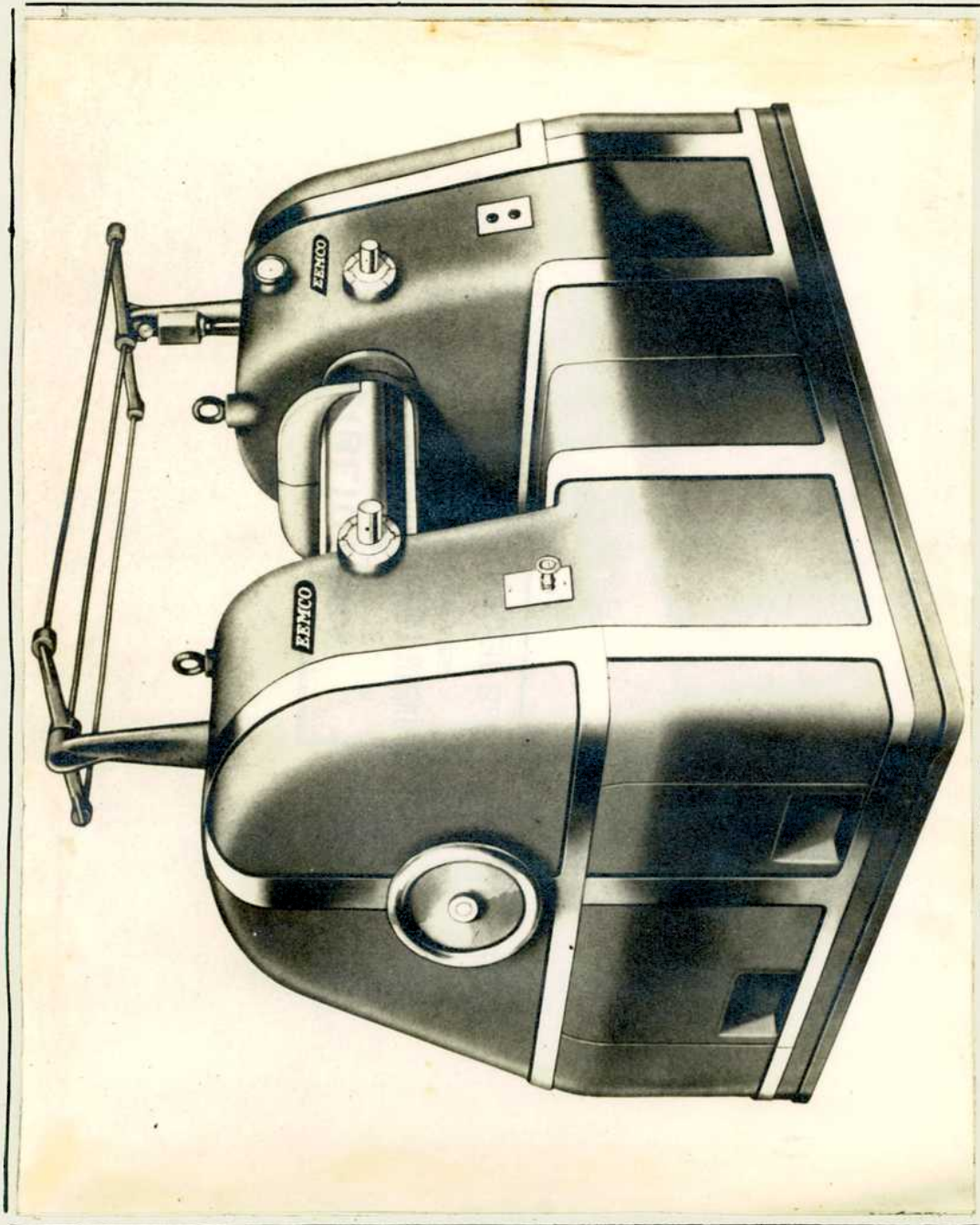


Fig. No 1 - Mezcladora de laboratorio.

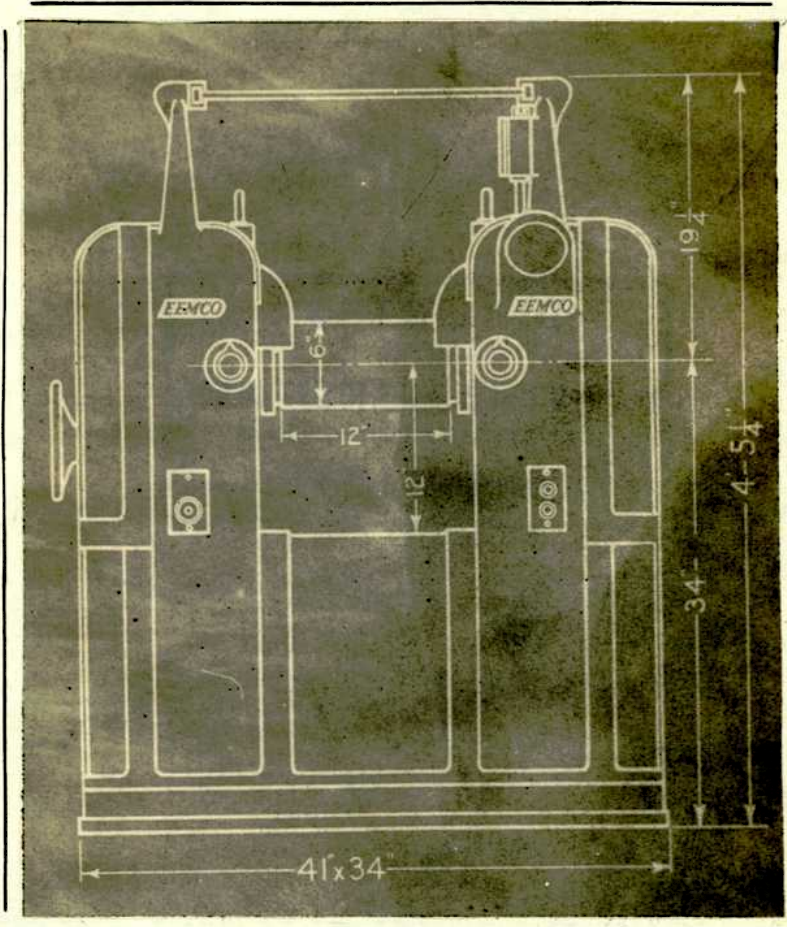


Fig. № 2 - corte longitudinal de la mezcladora.

la temperatura sea de 70°C.

primero se trabaja el caucho en la mezcladora, luego se agregan los otros ingredientes en el siguiente orden:

- a) Aceleradores y antioxidantes.
- b) Negro de humo.
- c) carga.
- d) Ablandadores y plastificantes.
- e) Azufre.

La mezcla se enfría a la temperatura ambiente y se deja envejecer de 18 a 24 horas antes de la cura.

vulcanización

El proceso de la vulcanización transforma el caucho, del estado plástico a la condición elástica esencial para el uso práctico. El producto vulcanizado comparado con el no vulcanizado es menos sensible a los grandes cambios de temperatura y posee mayor resistencia a la tracción, desgarré, etc.

ensayo de vulcanización

Fundamento del método:

consiste en someter las mezclas a base de caucho a determinada presión y temperatura, conseguida mediante vapor a presión en una prensa hidráulica.

Aparatos:

- a) prensa hidráulica, que dará una presión sobre el.

molde no menor de $35,2 \text{ kg/cm}^2$ (500 p.s.i.).

Los platos deben ser de dimensiones tales que ninguna porción de las planchas de goma (ppobetas) esté a una distancia menor de 3 pulgadas de los extremos de los platos.

b) molde con ocho cavidades para ocho planchas de goma.

Método:

Se colocan las planchas de goma en el molde. Este dispositivo permite efectuar ensayos de vulcanización de ocho mezclas a la vez.

El tiempo de cura es el tiempo comprendido entre el momento en que la presión hidráulica alcanza su valor máximo y el momento de descargar la presión.

Al finalizar la cura, las planchas de goma se retiran del molde y enfrían en agua durante diez minutos. Todos los ensayos físicos de la goma se hacen con productos vulcanizados que han envejecido por lo menos veinticuatro horas después de la vulcanización, porque no son completamente estables sino sus propiedades físicas varían con el tiempo. Inmediatamente después de terminada la vulcanización, la velocidad/^{con} que se modifican las propiedades es rápida, después de las veinticuatro horas disminuye hasta que se alcanza un mínimo.

Envejecimiento de la goma vulcanizada:

Todos los productos del caucho vulcanizado tienen tan solo una vida limitada.

con el transcurso del tiempo, y sometidos a la acción de los agentes atmosféricos estos productos se deterioran. Esto es debido a la oxidación del hidrocarburo del caucho.

El caucho es altamente no saturado: esto hace posible la fijación de oxígeno a las dobles ligaduras no saturadas todavía por el azufre.

Una prueba de que es un proceso de oxidación latente es que el caucho vulcanizado no se altera si se lo conserva en ausencia de aire y de luz.

Stevens (43) en 1916 estudió este proceso con mezclas sometidas a distintos tiempos de vulcanización. Llegó a la conclusión de que el envejecimiento depende de la magnitud del coeficiente de vulcanización.

Geer y Evans confirmaron el hecho ya conocido de que las muestras vulcanizadas extraídas por acetona envejecían más rápidamente que las no extraídas.

En 1927, Kirchoff (44) en sus estudios llegó a las siguientes conclusiones:

1º) La oxidación depende del grado de vulcanización. Las muestras poco vulcanizadas se oxidan más lentamente, y las sobrevulcanizadas más rápidamente que las vulcanizadas normalmente.

2º) A temperaturas elevadas la oxidación tiene lugar con liberación de agua. Se forma además ácido sulfúrico como resultado de la oxidación del azufre combinado. Este ácido tiene

una acción deshidratante a altas temperaturas sobre los productos de oxidación del caucho.

Kirchoff hizo experimentos con distintos tipos de vulcanizados. Se sometió a éstos, a la oxidación a 70°C en terebintato. En las mezclas con baja proporción de azufre (reemplazado éste por aceleradores, no hubo sobrevulcanización, o solamente un mínimo, y los valores ópticos de las propiedades físicas se obtuvieron durante un período menor que con las muestras que tienen alto contenido de azufre.

En 1930 Takeji Yamazaki (45) y Karoku Ukuyama estudiaron la variación de los extractos acetónicos en los procesos de envejecimiento.

Se estudiaron productos vulcanizados con azufre sólo, con azufre y con aceleradores (difenilguanidina), antes y después de extraer con acetona. La extracción con acetona se hizo para eliminar la influencia del azufre libre y de las resinas.

Durante el envejecimiento de cada tipo de mezcla, el extracto acetónico alcanzó un máximo y luego disminuyó gradualmente. El máximo fue alcanzado más lentamente con el vulcanizado que contiene acelerador. La disminución del extracto acetónico después del máximo se debe en parte a la formación de sustancias insolubles en acetona.

Además se observa que el contenido en oxígeno aumenta progresivamente con el envejecimiento.

En las mezclas extraídas con acetona la velocidad de

oxidación fué más rápida.

Un argumento en contra de la teoría que sostiene que la causa de la deterioración es la no saturación del caucho es que el caucho vulcanizado tiene un pequeño grado de no saturación y es más susceptible a la deterioración que el caucho crudo, de alto grado de no saturación.

Según una teoría más moderna (46), el balance inestable de los polímeros en el caucho puede ser causa de su deterioración.

Una prueba de que hay despolimerización en el envejecimiento artificial fué dada por Lary y Pleurent que encontraron que la fracción más polimerizada, que es el β caucho, disminuye en el envejecimiento.

También está probada esta despolimerización por su comportamiento frente a los rayos X.

Hay diversos factores que influyen en el envejecimiento. Ellos son: el azufre, los agentes reforzantes, acelerantes y ciertos metales como cobre y manganeso.

Influencia del azufre sobre envejecimiento (47)

Se hicieron varios ensayos con mezclas de caucho vulcanizadas con distintas cantidades de azufre.

Se constató que mezclas con proporciones de azufre de 1 a 5% envejecidas a 70°C, enfriadas luego a -50°C recobran los valores originales de sus resistencias a la tracción; las mezclas con una proporción mayor de 10% alcanzan valores menores y con

más azufre aún menores.

Influencia de agentes reforzantes y acelerantes (48)

La presencia de negro de humo o de difenilguanidina (acelerante) tiende a elevar la resistencia al envejecimiento mientras que el óxido de cinc y el óxido de plomo producen un efecto contrario.

Influencia del cobre y del manganeso.

Ya la hemos citado en II. Análisis químico, al hablar de la influencia de estos metales en la cura y el envejecimiento.

Ensayo de envejecimiento del caucho vulcanizado por el método de la estufa

Este método se usa para conocer la resistencia relativa del caucho vulcanizado a deteriorarse por la acción del tiempo. No hay una relación directa entre el ensayo acelerado y la vida natural del caucho.

Así como la velocidad de deterioración durante la vida normal del caucho varía mucho, dependiendo de las condiciones de exposición a la luz, calor, aire y de la composición y estado de cura de la mezcla, el ensayo acelerado es comparativo solamente cuando se conocen las características del envejecimiento natural y acelerado del caucho.

Fundamento del método:

El ensayo consiste en someter a las probetas cuyas pro

propiedades físicas (resistencia a la tracción, módulos, deformación permanente, etc) se han determinado previamente a influencias deteriorantes controladas, durante períodos conocidos, después de los cuales se determinan nuevamente esas propiedades físicas, determinándose las variaciones porcentuales. En este método el ensayo consiste en exponer las probetas a una temperatura elevada: 100°C, en aire y a la presión atmosférica.

Aparato:

Estufa, que según las especificaciones del método A.S.T.M. debe llenar las siguientes condiciones:

a) Las dimensiones interiores deben estar comprendidas entre los valores siguientes:

Mínimo : 30,5 por 30,5 por 30,5 cm (12 por 12 por 12 pulgadas)

Máximo : 91,5 por 91,5 por 122 cm (36 por 36 por 48 pulgadas).

b) La variación de la temperatura en las diferentes partes de la estufa no debe ser mayor de 2°C.

c) Debe ser calentada por aire circulante a la presión atmosférica.

d) El termómetro debe estar colocado en la parte superior y central de la estufa.

e) La regulación automática de la temperatura se hace

con un termo-regulador.

Técnica,

Las probetas se colocan suspendidas y sin tocar las paredes en la estufa después que ésta ha sido calentada a la temperatura del ensayo.

Al terminar el tiempo de envejecimiento se sacan las probetas de la estufa y se las enfría a la temperatura ambiente.

Ensayos de las probetas no envejecidas:

Se determinan las propiedades físicas de las probetas sin envejecer dentro de las veinticuatro horas del comienzo del período de envejecimiento.

Expresión de resultados:

Los resultados del ensayo de envejecimiento se expresan como porcentaje de la deterioración en cada propiedad física, calculada de la manera siguiente:

$$\text{porcentaje de deterioración: } D = \frac{O - A}{O} \times 100$$

Donde O, valor inicial de cada propiedad física.

A, valor después del envejecimiento.

preparación de las probetas del producto vulcanizado para los ensayos físicos:

Se cortan las probetas, de forma y dimensiones especi

ricadas, según los métodos A.N.T.M. (49), con un sacabocado. El esquema de la probeta utilizada para ensayos de resistencia a la tracción, se puede ver en la fig. nº3.

para las determinaciones de elongación se marcan dos líneas paralelas en la porción agosta de la probeta, perpendiculares a los ejes longitudinales de la misma, separadas por la distancia de un centímetro y equidistantes de los dos extremos.

para los ensayos de resistencia al desgarre se utiliza una probeta cuyo esquema puede verse en la fig. nº4.

se necesitan en total, seis probetas: dos para los ensayos de resistencia a la tracción, dos para los mismos ensayos después de envejecimiento y dos para ensayo de resistencia al desgarre.

ensayos de resistencia a la tracción

descripción de términos

resistencia a la tracción, o tracción a rotura (tensile strength), es la fuerza por unidad de superficie de la sección inicial requerida para romper la probeta tipo.

módulos a 300 % y 500 % es la fuerza por unidad de superficie de la sección inicial requerida para estirar la probeta tres veces o cinco veces su longitud inicial.

elongación: es el alargamiento producido por una fuerza en una sección de una probeta tipo entre dos marcas determinadas

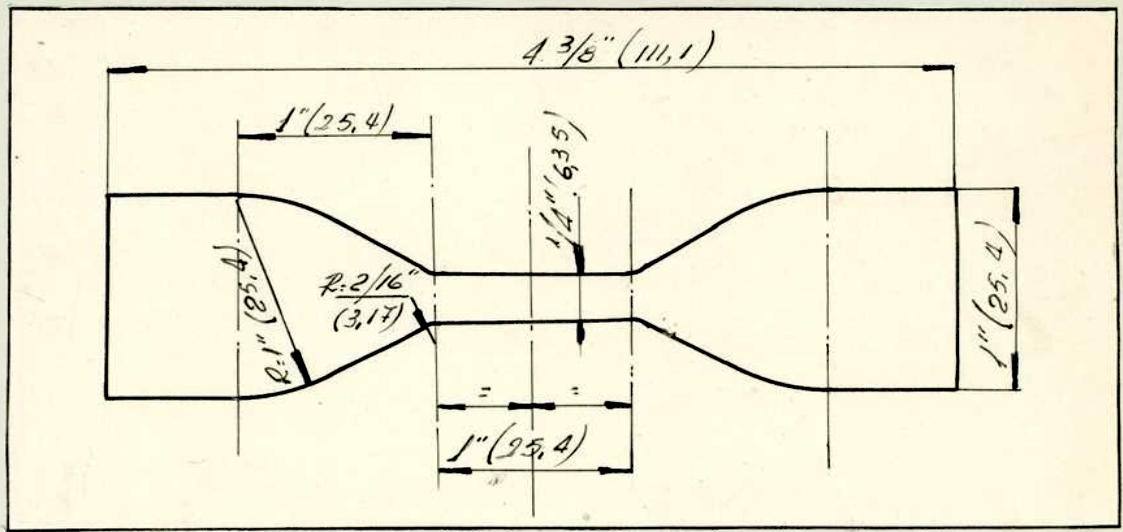


Fig. No 3 - probeta para ensayos de resistencia a tracción

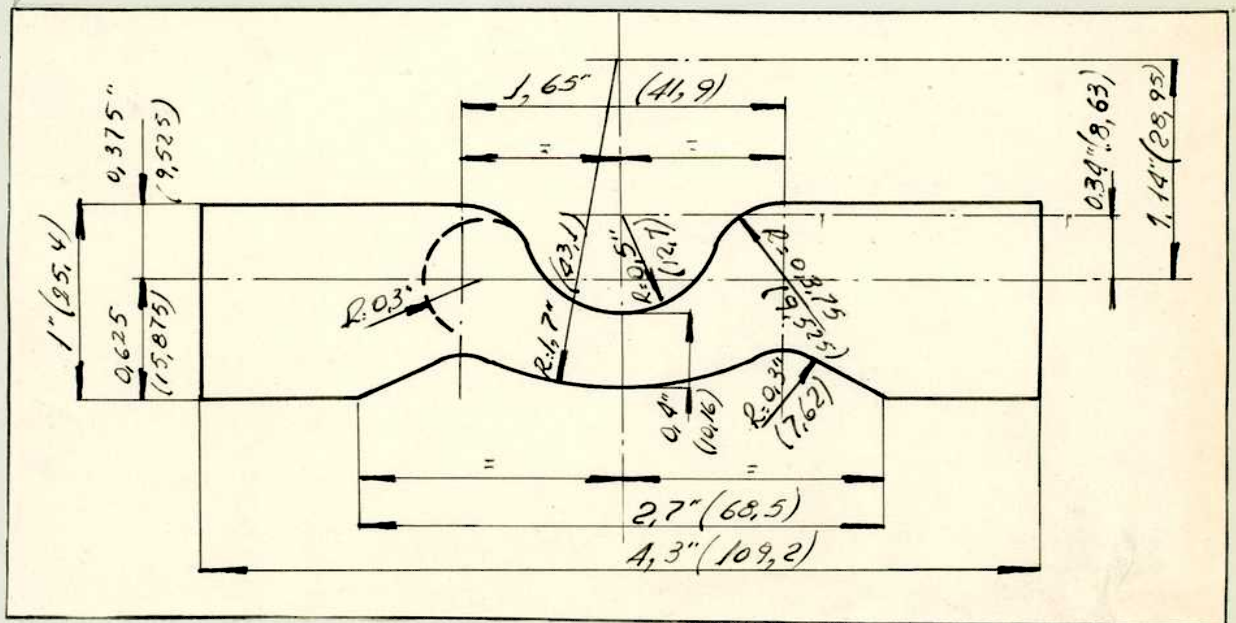


Fig. No 4 - probeta para ensayo de resistencia al desgarre.

y expresadas como porcentaje de la distancia inicial entre las marcas.

Elongación a rotura es la elongación producida en el momento de rotura.

Deformación permanente (permanent set): Es el aumento de la longitud de una probeta (en sección inicial), mantenida a una elongación especificada durante un período determinado de tiempo (diez minutos); liberada de la carga y mantenida así durante un cierto tiempo. Se expresa como un porcentaje de la longitud inicial y se usa como un índice de la elasticidad.

Deformación permanente a rotura es el aumento de la longitud entre dos marcas, después de romper la probeta, transcurrido un tiempo de recuperación especificado (diez minutos)

Aparatos:

Los ensayos de resistencia a la tracción, módulos, elongación y deformación permanente se hacen en un aparato especial que, de acuerdo a las especificaciones de los métodos A.S.T.M. (49) debe llenar los siguientes requerimientos:

a) La carga aplicada se indica por un dial o escala con una aproximación de 1%.

b) El indicador debe permanecer en el punto de carga máxima después de la rotura de la probeta.

c) Las probetas se sostienen mediante dos mordazas, de tipo tal, que al estirarse la probeta ejerce una tensión uni-

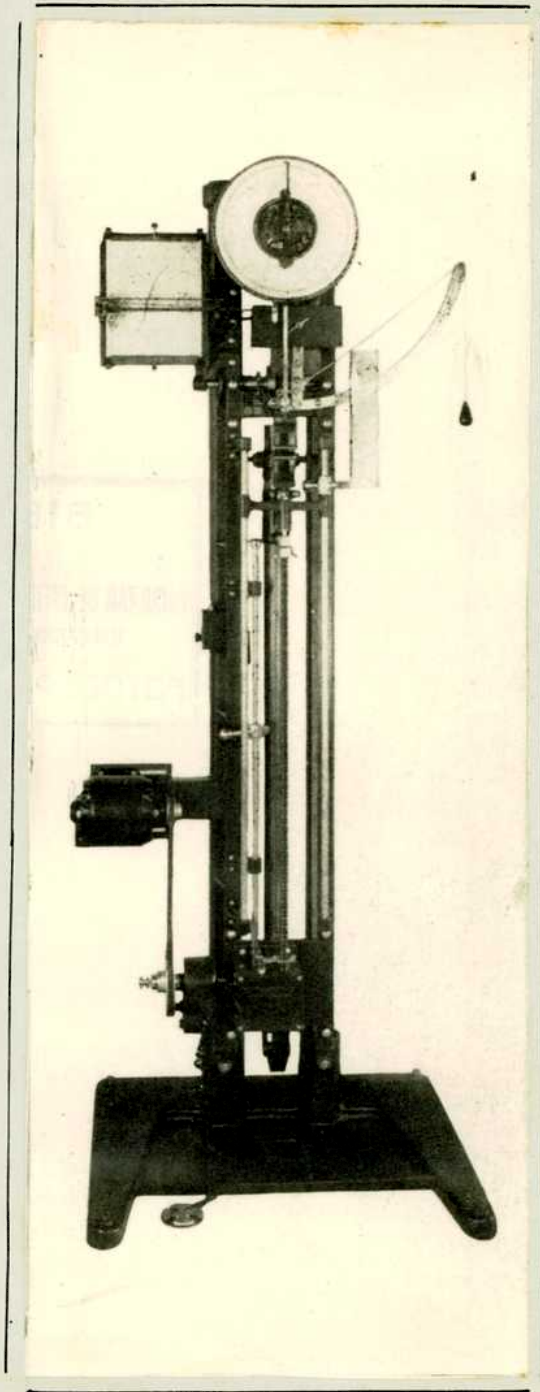


Fig.Nº 6 - scott tester

forme automáticamente a través de la superficie cubierta por la mordaza, proporcional a la tensión aplicada.

d) La velocidad de recorrido de la mordaza que efectúa la tracción debe ser de 50,8 centímetros por minuto (20 pulgadas por minuto) y será mantenida uniforme en todo momento.

El aparato usado es el "Scott Rubber Tester" (Henry La Scott Company, Providence R I) tipo L 6 que puede verse en la fig. Nº 6.

Técnica:

Resistencia a la tracción (tracción a rotura) y elon gación final.

Se sujeta la probeta mediante las mordazas del aparato tratando de ajustarla simétricamente, de manera que la carga aplicada esté distribuida uniformemente en la sección.

Se separan las mordazas a la velocidad especificada hasta producirse la rotura de la probeta.

Durante la separación se mide la distancia entre las dos marcas de la probeta de manera que en el instante de rotura se puede leer esta distancia.

Se anota este valor. También se lee en la escala la carga de rotura.

Módulos de elasticidad.

El procedimiento es el mismo que el anterior, excep-

to que la carga se mida en el instante en que la probeta alcanza una longitud de 300% y 500% de su longitud inicial (entre las dos marcas).

Deformación permanente a rotura.

Después de la rotura de la probeta se colocan los dos trozos y se mide después de diez minutos la longitud entre las dos marcas.

Expresión de resultados:

La resistencia a la tracción o tracción a rotura: T_r se calcula dividiendo la carga de rotura en kgrs por el área inicial de la sección de la probeta en cm^2 y se expresa en kgrs/cm².

La elongación final: E , se calcula restando de la distancia total entre las dos marcas en el instante de rotura, la distancia inicial entre estas dos marcas en centímetros y se expresa como porcentaje de la distancia inicial:

$$\text{Elongación final \% : } E = \frac{D - G}{G} \times 100$$

Donde D : distancia en el instante de rotura

G : distancia inicial

Módulos.- Los módulos a 300% y a 500%, (M_{300} y M_{500}), se calculan como la tracción a rotura, excepto que las cargas se observan en el instante en que se obtienen las elongaciones correspondientes.

deformación permanente; Def.

Se calcula como porcentaje de la distancia inicial entre las dos marcas, tomando la diferencia entre esa distancia después del período de recuperación y la distancia inicial, multiplicando por cien y dividiendo el producto por la distancia inicial.

$$\text{Def} = \frac{D - O}{O} \times 100$$

siendo D: distancia después del período de recuperación.

O: distancia inicial.

RESISTENCIA AL DESGARRE

(Tear)

Los resultados obtenidos por este procedimiento pueden ser considerados solamente como una medida de la resistencia al desgarre bajo las condiciones particulares del ensayo.

Aparato:

Se usa el mismo que para los ensayos de resistencia a tracción. Scott Tester L. 6.

Técnica:

Preparación de la muestra. Se cortan las probetas del material vulcanizado de forma y dimensiones especificadas. El esquema de la probeta puede verse en la fig. N° 4

Ensayo:

Se coloca la probeta sujeta por las mordazas del aparato de manera que los ejes que figuran en el esquema coincidan con la dirección de aplicación de la carga.

Después de la ruptura de la probeta se leerá en la escala correspondiente la carga en kgra.

Expresión de resultados:

La resistencia al desgarrar: Desg. se calcula mediante la carga máxima registrada por el aparato y el espesor de la probeta, y se expresa como la fuerza en libras requerida para desgarrar una probeta de una pulgada de espesor.

DUREZA

Esta propiedad es una medida de la penetración producida en una probeta de caucho por la aplicación de una carga constante.

Ensayo de dureza

Este método consiste en determinar la penetración en el caucho por medio del "durómetro".

Este método se considera conveniente para obtener la dureza aproximada de los artículos de caucho.

Aparato:

"Durómetro" - tipo shore - que está constituido por una punta de penetración de acero endurecido, cuya forma y dimen

siones, de acuerdo con las especificaciones de los métodos de A.S.T.M. (50) pueden verse en la fig. N° 5 ; y un resorte ca librado, y una escala donde se lee la dureza en grados "shore".

probetas:

Las probetas deben tener un espesor de por lo menos 0,63 cm (0,25 pulgadas). Las probetas de menor espesor se colocarán una encima de otra hasta obtener ese espesor.

Técnica:

a) Método de aplicación del durómetro a la probeta; El durómetro se toma entre el dedo pulgar, el tercero y el anular, quedando el índice en la parte superior del instrumento.

se colocará la probeta sobre la base del instrumento.

b) presión de aplicación; La presión aplicada será suficiente como para asegurar un contacto firme del plato de presión con la probeta.

c) Tiempo de lectura; La lectura se hace inmediatamente después de la aplicación de la presión de manera que se obtenga el máximo valor numérico.

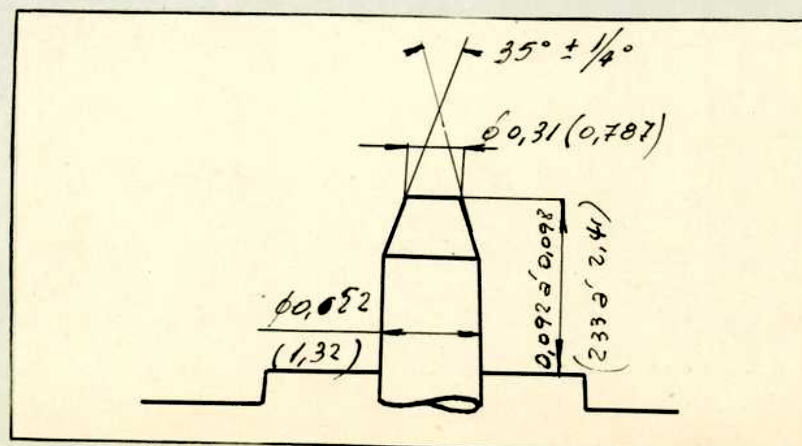


Fig. N° 5 - Esquema de la punta del durómetro

parte experimental

Los resultados de los análisis químicos de los cauchos de guayule tipo desresinado N° I y II, empleados en los ensayos físicos figuran en el cuadro N° 18 y los valores límites de extracto acetónico, acidez, índice de Iodo y proteínas, figuran en el cuadro N° 19.

CUADRO N° 18

Muestra	Extracto acetónico g % g	I. de acidez del E.A. mg OHK/100g caucho	Índice de I del E.A.	Nitrógeno Proteínas N x 6,25 g/g caucho
Desresinada I	3,33	42,2	192,3	1,40
Desresinada II	2,98	41,7	209,2	1,62

CUADRO N° 19

Muestra	Extracto acetónico g % g	I. de acidez del E.A. mg OHK/100g caucho	Índice de I del E.A.	Nitrógeno Proteínas N x 6,25 g/g caucho
smoked sheets	1,6-3,20	236 - 276	134	2,8-3,11
crepe	2 -3,13	186 - 253	145	

Se prepararon mezclas, con cauchos de Guayule I y II, y con caucho de Hevea realizándose ensayos físicos comparativos.

a) Empleando la fórmula tipo de "The Crude Rubber Committee of the Rubber Division of the American Society (Chemical)" se realizaron ensayos físicos con cauchos de Guayule desresinado I y II y con cauchos de Hevea.

Con el caucho del Guayule tipo resinoso se hizo una mezcla empleando la fórmula N° 1, pero la vulcanización no dió resultados satisfactorios porque se obtuvo un producto muy pegajoso y poroso.

Fórmula N° 1

caucho Guayule	100 g.
Ácido esteárico	0,5 g
Óxido de Zinc	6 g
Azufre	3,5 g
captax	0,5 g

CUADRO N° 20

Ensayos físicos con caucho de Guayule I - fórmula N° 1

Tiempo cura min.	Temp. °C	presión vapor		M ₃₀₀ kgr/cm ²	M ₅₀₀ kgr/cm ²	Tr kgr/cm ²	E %	Dureza Grados shore
		p.s.i.	kgr/cm ²					
40	126	23	1,6	5,2	8,1	40	860	13
60	126	23	1,6	5,7	10,9	60	850	14
80	126	23	1,6	6,6	12,5	61	825	16
100	126	23	1,6	5,3	11,8	59	840	16

Después de envejecimiento: 24 horas a 100°C

40	126	23	1,6	10,3	20	90	770	19
60	126	23	1,6	9,7	21	68	-	18
80	126	23	1,6	8	13,7	13,7	510	16
100	126	23	1,6	9,5	19,6	27	520	16

Deterioración (D)

Tiempo min.	D (con respecto a tracción) %
80	77
100	54

Observaciones:

El óptimo de cura se alcanzó a los 80 minutos. A 40 min. y 60 min. no se había alcanzado el estado óptimo de cura porque en el ensayo de envejecimiento la mezcla continúa vulcanizándose.

CUADRO N° 21

ensayos físicos con caucho de Guayule II - Fórmula N° 1

Tiempo cura min.	Temp. °C.	presión vapor		M300 kg/cm ²	M500 kg/cm ²	Tr. kg/cm ²	Elong. %	Dureza grades shore
		p.s.i.	kg/cm ²					
40	126	23	1,6	3,6	4,7	23,6	900	11
60	126	23	1,6	3,9	7,1	37	885	14
80	126	23	1,6	4,5	7,8	30	825	15
100	126	23	1,6	5,9	7,8	50	940	16

después de envejecimiento, 24 horas a 100°C

40	126	23	1,6	8	15,6	96	800	17
60	126	23	1,6	7,9	18,6	90	800	16
80	126	23	1,6	7,8	16,7	71	760	15
100	126	23	1,6	8,4	19,8	88	-	15

Observaciones:

según estos resultados aún no se había alcanzado el óptimo de cura. No se pudo repetir el ensayo por carecerse de muestra.

CUADRO Nº 22

Ensayos físicos con caucho de Hevea (smoked sheets) -
Fórmula Nº 1

Tiempo cura min.	Temp. O° C	Presión vapor		M ₃₀₀ kgr/cm ²	M ₅₀₀ kgr/cm ²	Tr kgr/cm ²	E %	Dureza (Grades Shore)
		p.s.i.	kgr/cm ²					
20	126	23	1,6	3,8	8,6	85	860	22
30	126	23	1,6	6,5	13	107	820	24
50	126	23	1,6	7,9	20	146	790	28
70	126	23	1,6	10,2	30	161	750	29

después de envejecimiento, 24 horas a 100°C

20	126	23	1,6	9	25	103	700
30	126	23	1,6	12,4	26	68,2	650
50	126	23	1,6	13,2	36,4	80	600
70	126	23	1,6	14,7	32	97	700

después de envejecimiento 48 horas a 100°C

20	126	23	1,6	12,5	28,7	134	750
30	126	23	1,6	9,4	-	9,5	320
50	126	23	1,6	9,6	-	9,6	-
70	126	23	1,6	-	-	5,6	290

DETERIORACION

Tiempo min	μ (con respec- to a tracción) %
30	36
50	45
70	39

Observaciones:

El óptimo estado de cura se alcanzó a los 70 minutos.

CUADRO N° 23

Ensayos físicos con caucho de Hevea (Crepe) - Fórmula N° 1

Tiempo cura min,	Temp. ° C	presión vapor		M ₃₀₀ kgr/cm ²	M ₅₀₀ kgr/cm ²	Tr kgr/cm ²	E %	Dureza Grados Shore
		p.s.f.	kgr/cm ²					
20	126	23	1,6	3,8	6,5	58	880	22,5
30	126	23	1,6	5	9	102	860	24
50	126	23	1,6	6,6	16,8	172	820	28,5
70	126	23	1,6	8,3	24	169	790	

Después de envejecimiento, 24 horas a 100°C

20	126	23	1,6	9,9	26,4	93,5	700	
30	126	23	1,6	9,6	25,5	137	730	
50	126	23	1,6	11	28,7	141	750	

Después de envejecimiento, 48 horas a 100°C

20	126	23	1,6	11,6	29,6	57,2		
30	126	23	1,6	10,8	30	55,2	600	
50	126	23	1,6	-	-	6,9	290	
70	126	23	1,6	-	-	6,2	250	

porcentaje de deterioración (con respecto a Tr) a los 50 min: 18

CUADRO N° 24

RESULTADOS COMPARATIVOS CON FORMULA N° 1

Tipo de caucho	Tiempo cura min.	Temp. ° C.	M ₃₀₀ kg/cm ²	M ₅₀₀ kg/cm ²	TR kg/cm ²	E %	Dureza Grados Shore	D (°) %
(1) Guayule neopresinado I ^o	80	126	6,6	12,5	61	825	16	77
(2) smoked sheets	70	126	10,2	30	161	750	29	39
(3) crepe	50	126	6,6	16,8	172	820	23,5	17
diferencias porcentuales entre (1) y (2)			35	56	62	-10	44	50
diferencias porcentuales entre (1) y (3)			0	25	64	-6	43,8	77

(.) con respecto a tracción a rotura.

Las diferencias porcentuales se expresan en:

$$\frac{(B \text{ ó } C) - G}{(G \text{ ó } C)} \times 100$$

con su correspondiente signo; siendo (B ó C) el valor de una propiedad en el caucho smoked o crepe; y G el valor de la misma propiedad en el caucho de guayule.

b) mezclas con agentes reforzantes (Óxido de Zinc).

Fórmula Nº 2

(51)

Caucho	100	g
Ácido esteárico	1	g
Antioxidante: Agerite	1	g
Óxido de Zinc	135	g
Acelerantes	Altax	1 "
	T.T.D.S.	0,1 "
Azúfre	2,75	"

CUARTO N° 3

ensayos físicos con caucho de Guayule I

Fórmula N° 2

Tiempo cura min.	Temp. ° C	presión vapor		M ₃₀₀ kg/cm ²	M ₅₀₀ kg/cm ²	TR kg/cm ²	E %	Dureza Grados Shore	Def. %
		p.s.i.	kg/cm ²						
20	142	41	2,8	28,5	70,6	133	590	48	40
30	142	41	2,8	26,8	68,5	135	620	45	38
40	142	41	2,8	26	67	113	660	46	30

después de envejecimiento 24 horas a 105°C

20	142	41	2,8	33,8	87	155	615	-	40
30	142	41	2,8	35,6	87,5	152	640	-	25
40	142	41	2,8	35,2	79	79	500	-	-

porcentaje de deterioración a los 40 minutos: 30 %.

A los 20 min. y 30 min. se observa que no se había alcanzado el estado óptimo de cura.

CUADRO N° 26

Ensayos físicos con caucho de guayule II - fórmula N° 2

Tiempo cura min.	Temp ° C	presión vapor		M ₃₀₀ Kgr/cm ²	M ₅₀₀ Kgr/cm ²	TR Kgr/cm ²	E %	Dureza (Grados Shore)	Def %
		p. s. l.	Kgr/cm ²						
20	142	41	2,8	27,2	73,8	155	675	45	40
30	142	41	2,8	23	64,3	148	650	48	-
40	142	41	2,8	22,8	58,9	134	640	46	-

Después de envejecimiento 24 horas a 100°C

20	142	41	2,8	29,6	78,4	161	620	-	40
30	142	41	2,8	30	82	142	530	-	33
40	142	41	2,8	31	83	138	565	-	32

Deterioración

Tiempo min.	D (con respecto a tracción) %
30	4
40	-

A los 20 minutos no se ha alcanzado el óptimo de cura.

El estado óptimo de cura está entre los 20 y 30' y se comporta muy bien al envejecimiento.

se prepararon mezclas empleando una fórmula análoga a la nº 2 pero aumentando la cantidad de azufre.

Fórmula Nº 3

caucho	100	g
Ácido esteárico	1	"
Antioxidante (Age-rite)	1	"
Óxido de zinc	135	"
Accelerantes		
Altax	1	"
T.P.N.S.	0,1	"
Azufre	3,5	"

CUADRO N° 27

Ensayos físicos con caucho de guayule I - Fórmula N° 3

Tiempo cura min	Temp U° C	Presión vapor		M ₃₀₀ Kgr/cm ²	M ₅₀₀ Kgr/cm ²	Tr Kgr/cm ²	E %	Dureza Grados Shore	Def %
		p. s. i.	Kgr/cm ²						
10	142	41	2,8	44	126	161	545	57	38
20	142	41	2,8	43	115	144	520	-	-
30	142	41	2,8	46	124	141	590	56	-

Después de envejecimiento 24 horas a 100°C

10	142	41	2,8	69	-	158	460	61	35
20	142	41	2,8	52	145	130	550	63	35
30	142	41	2,8	74	-	63	400	67	20

Deterioración

Tiempo min.	D (con respecto a tracción) %
10	2
20	-
30	55

Observaciones: La cura óptima está entre los 10' y 20' y se comporta muy bien en el envejecimiento.

CUADRO N° 28

ensayos físicos con caucho de guayule II - Fórmula N° 3

tiempo cura min.	Temp. °C	presión vapor		M ₃₀₀ Kgr/cm ²	M ₅₀₀ Kgr/cm ²	Tr Kgr/cm ²	E %	Dureza Grados Shore	Def %
		p. s. i.	Kgr/cm ²						
10	142	41	2,8	55,8	149	155	505	53	42
20	142	41	2,8	48	128	149	530	55	40
30	142	41	2,8	39	108	135	540	-	-

después de envejecimiento 24 horas a 100°C

10	142	41	2,8	9,1	-	130	410	64	35
----	-----	----	-----	-----	---	-----	-----	----	----

deterioración (D), con respecto a Tr, a los 10 min.: 12 %

observaciones: el estado óptimo de cura se alcanza a los 10 minutos. A esa temperatura se comporta muy bien en el envejecimiento.

Mezclas con agentes reforzantes (óxido de zinc)
y con caucho smoked sheets (Hevea)

Fórmula N° 4

caucho (smoked)	100	g
Ácido esteárico	1	"
Óxido de zinc	135	"
Acelerantes (Altax	1	"
(T.T.D.S.	0,1	"
Antioxidante: AGE rite	1	"
Azufre	3	"

CUADRO N° 29

ensayos físicos con caucho de Hevea (smoked sheets) fórmula N° 4

Tiempo cura min.	Temp. °C	Presión vapor		M ₃₀₀ kg/cm ²	M ₅₀₀ kg/cm ²	T _r kg/cm ²	ε %	Dureza Shore	Def %	Desg. lb/''
		p.s.i.	kg/cm ²							
10	142	41	2,8	52	126	149	540	58	-	329
20	142	41	2,8	44	103	134	550	57	30	200
30	142	41	2,8	50	116	123	520	58	30	265

respués de envejecimiento, 24 horas a 100°C

10	142	41	2,8	66,7	-	116	-	62	23	130
20	142	41	2,8	50	122	142	520	59	28	143
30	142	41	2,8	52	-	99	450	60	25	123

Deterioración

tiempo min.	D (con respecto a tracción) %
10	22
20	-
30	19

observaciones:

con respecto a tracción a rotura y módulos y dureza el comportamiento de guayule y smoked es casi el mismo.

CUADRO Nº 30

RESULTADOS COMPARATIVOS CON AGENTES REFORZANTES (OXIDO DE ZINC)

Tipo de caucho	Fórmula	Tiempo cura min.	Temp. ° C	M ₃₀₀ kg/cm ²	M ₅₀₀ kg/cm ²	T ₂ kg/cm ²	E %	Dureza Grados Shore	Def. %	D %
(1) Guayule desresinado I	2	30	142	26,8	68,5	135	620	45	38	-
(2) Guayule desresinado I	3	10	142	44	126	161	545	57	38	2
(3) Guayule desresinado II	2	20	142	27,2	73,8	155	675	45	40	-
(4) Guayule desresinado II	3	10	142	55,8	149	155	505	53	42	12
(5) Guayule promedio entre (2) y (4)	3	-	-	49,9	137	158	525	55	40	-
(6) Guayule promedio entre (1) y (3)	2	-	-	27	71	145	647	45	39	-
(7) smoked sheets	4	10	142	52	126	149	540	58	30	22
(8) diferencias porcentuales entre (6) y (7)	-	-	-	48	43	2,6	-19	22	-30	-
(9) diferencias porcentuales entre (5) y (7)	-	-	-	4	-9	-6	3	5	-33	-

Conclusiones,

Las cargas reforzantes (óxido de zinc) tienen una gran influencia en los ensayos de vulcanización de las mezclas con guayule siendo su comportamiento en el envejecimiento superior a las mezclas con caucho de Hevea.

En los valores de: módulo 300%, módulo 500%, tracción, elongación y los resultados obtenidos con las mezclas de guayule de fórmula 3 son semejantes a los obtenidos con la mezcla de caucho de Hevea de fórmula 4.

c) Mezclas con agentes reforzantes (negro de humo)

fórmula No 5

Caucho	100 g
Ácido esteárico	1 "
Negro de humo	50 "
Óxido de cinc	5 "
Antioxidante: Agerite	1 "
Acelerantes: { Altax	1 "
{ "T. 128.	0,2 g
Azufre	3,5 "

Se usó negro de humo reforzante tipo Chanel (tipo M.P.C).

CUADRO N° 31

ensayos físicos con caucho de Guayule I - fórmula N° 5

Tiempo cura min.	Temp. U° C	presión vapor		M ₃₀₀ kgr/cm ²	M ₅₀₀ kgr/cm ²	Tr kgr/cm ²	E %	Pureza Grados shore
		p. s. i.	kgr/cm ²					
15	142	41	2,8	84	196	218	565	57
30	142	41	2,8	74	167	173	505	55
45	142	41	2,8	85	-	150	450	58

Después de envejecimiento, 24 horas a 100°C

15	142	41	2,8	128	-	179	420	70
30	142	41	2,8	117	-	133	400	70
45	142	41	2,8	-	-	129	295	72

deterioración

Tiempo	U (con respec- to a tracción)
min.	%
15	18
30	23
45	14

CUADRO N° 32

ensayos físicos con caucho de Guayule II - fórmula N° 5

Tiempo cura min.	Temp. O° C	presión vapor		M ₃₀₀ kgr/cm ²	M ₅₀₀ kgr/cm ²	T _r Kgr cm ²	E %	Dureza Grados Shore
		p.s.f.	kgr/cm ²					
15	142	41	2,8	85	180	232	590	52
30	142	41	2,8	82	171	195	540	54
45	142	41	2,8	90	-	121	420	58

después de envejecimiento: 24 horas a 100°C

15	142	41	2,8	135	-	172	390	-
30	142	41	2,8	133	-	158	340	-
45	142	41	2,8	123	-	137	340	-

degradación

Tiempo	η (con respec- to a tracción)
min.	%
15	25
30	18
45	-

Mezcla con agentes reforzantes (Negro de humo)

Fórmula N° 6

caucho	100	g
Ácido esteárico	1	"
Negro de humo	50	"
Óxido de zinc	5	"
Accelerantes	(Altax	1 "
	(T.T.D.S.	0,1 "
Antioxidantes: Age rite	1	"
Azufre	3,5	"

se usó negro de humo reforzante tipo chanel.

CUADRO N° 33

Ensayos físicos con caucho de Hevea (smoked sheets) Fórmula N° 6

Tiempo hora min	Temp °C	presión vapor		M ₃₀₀ kg/cm ²	M ₅₀₀ kg/cm ²	TR kg/cm ²	E %	Dureza (Grados shore)	Def. %	Dens. lb/in ³
		p.s.i.	kg/cm ²							
15	142	41	2,8	103	232	269	520	70	40	720
30	142	41	2,8	81	197	235	540	71	40	482
45	142	41	2,8	79	-	178	490	73	35	465

Después de envejecimiento 24 horas a 140°C

15	142	41	2,8	128	-	227	450	-	35	415
30	142	41	2,8	127	-	221	450	-	35	595
45	142	41	2,8	118	-	204	430	-	30	260

deterioración

Tiempo min.	D (con respec- to a tracción) %
15	16
30	15
45	-

CUADRO N° 34

RESULTADOS COMPARATIVOS CON AGENTE REFORZANTE (NEGRO DE HUMO TIPO CHANEL) (M.P.C.)

Tipo de caucho	Fórmula	Tiempo cura min.	Temp. °C	M ₃₀₀ kg/cm ²	M ₅₀₀ kg/cm ²	TR kg/cm ²	δ %	Dureza (medos shore)	D %
(1) guayule desresinado I	5	15	142	84	196	218	565	57	18
(2) guayule desresinado II	5	15	142	85	180	232	590	52	25
(3) guayule promedio	-	-	-	34,5	188	225	577	54,5	21
(4) smoked sheets	6	15	142	103	232	269	520	70	16
(5) diferencias porcentuales entre (3) y (4)	-	-	-	17	14	16	-11	22	-31

CONCLUSIONES: Al emplear negro de humo tipo chanel (M.P.C.) como agente reforzante en las mezclas con guayule se obtienen productos vulcanizados que en los ensayos físicos dan valores de M₃₀₀, M₅₀₀, TR, y dureza, algo inferiores a los obtenidos con caucho de hevea.

mezcla con agentes reforzantes (Negro de humo semirreforzante
Tipo S/R.F.

Fórmula N° 7

caucho	100
Ácido esteárico	1
Negro de humo	50
Oxido de cinc	5
Acelerantes((Altax 0,7
	(TTDS 0,07
Antioxidante:Age- rite	1
Azufre	3,5

CUADRO N° 35

Ensayos físicos con caucho de Guayule II - Fórmula N° 7

Tiempo cura min.	Temp. °C	Presión vapor		E ₃₀ kg/cm ²	E ₅₀ kg/cm ²	T _r kg/cm ²	E %	Def. %	Desg. lb/°
		p. a. i.	kg/cm ²						
15	142	41	2,8	74	146	146	505	28	218
30	142	41	2,8	69	132	132	450	24	150
45	142	41	2,8	61	120	120	475	22	171

Después de envejecimiento, 24 horas a 100°C

15	142	41	2,8	-	-	74	260	5
30	142	41	2,8	-	-	55	200	-
45	142	41	2,8	-	-	75	290	5

Deterioración

tiempo min.	D (Con respecto a tracción) %
15	48
30	58
45	37

CUADRO N° 36

ensayos físicos con caucho de Nevea (smoked sheets) - fórmula N° 7

Tiempo cura min	Temp. ° C	presión vapor		H ₃₀₀ kg/cm ²	H ₅₀₀ kg/cm ²	T _r kg/cm ²	E %	Dureza Shore	Def. %	Desg. Lba/°
		p. s. i	kg/cm ²							
15	142	41	2,8	77	-	182	480	61	21	462
30	142	41	2,8	74	174	212	580	61	30	470
45	142	41	2,8	66	-	184	450	61	15	400

Después de envejecimiento: 24 horas a 100°C

15	142	41	2,8	126	-	126	300	-	10	239
30	142	41	2,8	-	-	182	450	-	10	210
45	142	41	2,8	99	-	174	440	-	10	360

deterioración

Tiempo min	Desg. respecto a tracción %
15	31
30	15
45	6

CUADRO N° 37

RESULTADOS COMPARATIVOS CON AGENTES REFORZANTES (NEGRO DE HUMO TIPO SEMIRREFORZANTE S.R.F.)

Tipo de caucho	Fórmula	Tiempo cura min.	Temp. ° C	M ₃₀₀ kg/cm ²	M ₅₀₀ kg/cm ²	TR kg/cm ²	δ %	Def. %	Desg. Lbs/°	D %
(1) Guayule 1:1	7	15	142	74	146	146	505	28	218	48
(2) smoked sheets	7	30	142	74	174	212	580	30	470	15
(3) diferencias porcentuales entre (1) y (2)	-	-	-	0	16	31	13	7	53	66

Conclusiones:

Al emplear negro de humo semi reforzante S.R.F. como agente reforzante en las mezclas con guayule, se obtienen productos vulcanizados que en los ensayos físicos dan valores de M₃₀₀; M₅₀₀; TR ; desg, inferiores a los obtenidos con el caucho de Hevea.

IV. - APLICACION TECNOLOGICA

Estudio de fórmulas para la fabricación de cubiertas de automóvil medida 650 x 16.

En base a las fórmulas corrientes empleadas para neumáticos y a los estudios que anteceden se prepararon las siguientes mezclas para rodados y cojines de neumáticos cuyas fórmulas figuran a continuación; las que se vulcanizaron en las condiciones que figuran en el cuadro N° 38 y con las que luego se obtuvieron los resultados de los ensayos físicos que pueden verse en el mismo cuadro.

Fórmulas para rodados de neumáticos

Fórmula N° 8

Caucho de guayule	100
plastificante: "pine tar"	1
Ácido esteárico	3
Negro de humo (reforzante)	48
Óxido de cinc	5
Antioxidantes: "Age rite"	1,5
Accelerantes:	
{ Captax	0,9
{ D.P.G.	0,1
Azufre	3,3

Fórmula N° 9

caucho de guayule	100
plastificantes, "pine tar"	1
Ácido esteárico	5
Negro de humo (Reforzante)	48
Óxido de cinc	5
Anti oxidante, "Age-rite"	2
{ Captax	0,5
Acelerantes { Altax	0,5
{ (T.T.D.S.)	0,1
Azufre	3

Fórmula N° 10

caucho de guayule	100
plastificantes, "pine-tar"	1
Ácido esteárico	2
Negro de humo (reforzante)	50
Óxido de cinc	5
Anti oxidante, "Age-rite"	2
{ Captax	0,9
Acelerantes { (T.T.D.S.)	0,1
Azufre	3,3

fórmula nº 11

caucho de guayule	100
plastificante (pine-tar)	1
ácido esteárico	2
negro de humo (semi-reforzante)	25
óxido de cinc	5
antioxidante ("Age-rite")	1,50
acelerantes (Altax	0,80
(T.T.D.S.	0,08
azufre	2,7

CUADRO N° 38

ensayos físicos con fórmulas n° 8, 9, 10 (rodados) y 11 (co-
jines)

fórmula	Tiempo cura min.	Temp. ° C	Presión vapor		M ₃₀₀ kg/cm ²	M ₅₀₀ kg/cm ²	Tr kg/cm ²	E %
			p.s.i.	kg/cm ²				
8	15	147,8	50	3,5	68,7	164	183	565
8	25	147,8	50	3,5	71,7	165	176	520
9	15	147,8	50	3,5	119	-	173	400
10	15	152	56	3,9	88	-	184	480
11	15	147,8	50	3,5	42	113	168	600

se fabricaron, empleando las fórmulas n° 10 y 11, cinco neumáticos.

se hizo el corte de uno de ellos realizándose en él ensayos físicos cuyos resultados figuran en el cuadro n° 39.

CUADRO Nº 39

Pruebas físicas efectuadas en el rodado

M ₃₀₀ Kgr/cm ²	M ₅₀₀ Kgr/cm ²	T _r Kgr/cm ²	k %	Dureza Grados shore
51	156	169	520	61

Los cuatro neumáticos restantes se encuentran en uso en una camioneta tipo rural de la Corporación Nacional para la producción del caucho vegetal y han recorrido ya 35.000 km, conservándose aún el dibujo en el rodado.

V.- RESUMEN Y CONCLUSIONES

1) se ha realizado el análisis químico en cauchos de guayule, tipo resinoso y dos tipos de desresinado.

se ha determinado en ellos: extracto acetónico, nitrógeno total, cenizas, determinando en ellas los siguientes metales: manganeso, cobre y hierro, citando la influencia que tienen en la cura y envejecimiento del producto vulcanizado, y dando los métodos utilizados.

en el cuadro n° 17 figuran los valores hallados en estas determinaciones y los valores límites de cauchos de Hevea (smoked sheets y crepe).

2) se han preparado mezclas con cauchos de guayule y de hevea y realizado en ellas ensayos físicos cuyos resultados figuran en el cuadro n° 40. (ver página 101)

Al comparar los resultados obtenidos con caucho de guayule y con el de hevea es necesario tener en cuenta que el guayule no es homogéneo, pues contiene detritus orgánicos difíciles de eliminar mediante los métodos corrientes de extracción.

de los resultados comparativos de los ensayos físicos en cauchos de guayule y de hevea se deduce:

1º) en las mismas condiciones y para mezclas similares la velocidad de vulcanización del caucho de guayule es me-

nor que la del caucho de Hevea.

2º) Las cargas reforzantes tienen gran influencia en las propiedades físicas y en el envejecimiento del guayule.

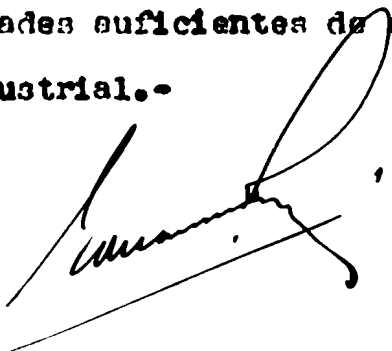
3º) El valor de la resistencia a la tracción en mezclas sin cargas reforzantes con guayule es del orden del 40 % del valor de la misma en mezclas con cauchos de Hevea y en el caso de mezclas con cargas reforzantes este valor es del orden del 60 %.

4º) Se han fabricado neumáticos cuya duración es superior al 60 % de la de un neumático fabricado con caucho de Hevea, admitiéndose (52) que el recorrido de los mejores neumáticos de Hevea es del orden de los 60.000 Km.

Cuadro N° 40

Fórmula	Tracción kgr/cm ²		Deterioración %	
	Guayule	Hevea	Guayule	Hevea
1	61	166	77	28
3 y 4 (con óxido de cinc)	158	149	7	22
5 y 6 (con negro de humo (N.º 100))	225	269	21	16
7 (con negro de humo (N.º 100))	146	212	48	15

En resumen, es posible la sustitución del caucho de Hevea por el de Guayule en la preparación de mezclas para la fabricación de diversos productos obteniéndose resultados técnicamente aceptables, lo que es de gran importancia en casos de emergencia en que no se puede disponer de cantidades suficientes de caucho de Hevea para su utilización industrial.-

A large, stylized handwritten signature in black ink, appearing to be 'Luis...' with a long horizontal stroke underneath.

Luis...

VI. BIBLIOGRAFIA

- (1) Mc. Callum W.R. - Ind.Eng.Chem. 18, 1121-24(1926)
- (2) Spence D. - Ind.Eng.Chem. 18, 1126-8 (1926)
- (3) Corporación Nacional para la Producción del Caucho Vegetal
Memoria, 81, (1944)
- (4) Idem, 270, (1944)
- (5) Idem, 87, (1944)
- (6) Idem, 270, (1944)
- (7) Lloyd F.E. - Quayule. A rubber plant of the Chihuahuan Desert
3, (1911)
- (8) Dubosc A.-Caoutchouc et guttapercha 13, 9040 (1916)
- (9) Weber L.S.-India Rubber World 55, 6 (1916) - cf CA. 11,
7193(1917)
- (10) Dubosc A.-Caoutchouc et guttapercha 13, 9094-5(1916) cf.
CA. 11, 7195(1917)
- (11) Whitby G.S. - Brit.Assoc.Adv.Sci.Rept. 432 (1923) cf. CA.
18, 1589⁶(1924)
- (12) Bedford y Winkelman - Ind.Eng.Chem. 16, 32 (1924) cf. Memmler
K, 313 (1934)
- (14) Martin G, Davey W.H. - J.Soc.Chem.Ind. (London) 42, 98-106 T
(1923)
- (15) Whitby G, Greenberg H. - Ind.Eng.Chem. 18, 1168-71(1926)
- (16) Ruizov B.H., - J.Ind.Chem. (Russia) I, 14-7 (Enero-Febrero)
(1925); cf CA. 20, 312⁹ (1926)
- (17) Whitby G. Evans - J.Soc.Chem.Ind. 47, 122 F (1928)

- (18) Davey W. - J. Soc. Chem. Ind. 42, 338-42 T, 343 T (1930)
- (19) Geer, Evans - India Rubber World 55, 127 (1916) cf. Memmler K, 606 (1934)
- (20) Memmler K, 349 (1934)
- (21) Rosenmund, Kuhnemann. Z. Natur-u. Genussam 46-154-(1923) cf. Rosovsky H. Tests (1944)
- (22) Memmler K, 370 (1934) "The science of rubber"
- (23) Grantham - Agr. Bull. Fed. Malay. States, 4, 1-4 (1915) cf. CA. 10, 11143 (1916)
- (24) Sokol. Kautschuk 7, 206 (1931) cf. Memmler 305 (1934)
- (25) Ukita T - J. Soc. Chem. Ind. Japan 41 suppl binding 207-8 (1938) cf. CA. 32, 8830⁹ (1938)
- (26) Eaton B. J. Agr. Federated Malay States Sp. Bull No 17, 26 (1912); cf. Memmler K, 154
- (27) Fickendey W - Kolloid-Z. 9, 81 (1911); cf. Memmler K 154 (1934)
- (28) Weber C. G. - J. Soc. Chem. Ind. 19, 546 (1910); cf. Memmler K, 613 (1934)
- (29) Taylor H. B. Jones W. H. - Ind. Eng. Chem. 20, 132-3 (1928)
- (30) Guizov B. V., Molodenskiĭ I. S. y Mikhailov N. I. - Kautschuk 10, 86-90; 104-7 (1934); cf. CA. 6589⁹ (1934)
- (31) Ukita T. - J. Soc. Chem. Ind. Japan 41 No 1, suppl. binding 23-5 B (1938) cf. CA. 3664⁹ (1938) y idem 96-7 B (1938); cf. CA. 65003 (1938)
- (32) Ukita T, Hosoya K. idem 99-100 B (1938) cf. CA 65003 (1938)
- (34) Yutaka, Kawaoka - J. Soc. Chem. Ind. Japan 43 suppl. binding 225-7 (1940) cf. CA. 35, 2360⁴ (1941)

- (35) Brunl y Pelizzola - India Rubber J. 62, 141 (1921) cf. Memmler 614 (1934)
- (36) Rimpel H. - Kautschuk 2, 95(1926) cf. Memmler 614 (1934)
- (37) Lewin M. - India Rubber World 75 83(1926) cf Memmler 614 (1934)
- (38) Kirchoff K - Kautschuk 7 26-33(1931); cf. CA. 35, 44379(1931)
- (39) Bott E.C.; Gill L.V. - Trans.Inst.Rubber.Ind. 19, 53-8(1943) cf CA. 37, 69350(1943)
- (40) Gavack J.H. - Rubber Age 565 (1947)
- (41) Dawson T.R., Porritt H.D. - "Rubber Physical and Chemical Properties England"(1935)
- (42) Memmler K "the science of rubber" 309 y 351 (1934)
- (43) Stevens - J.Soc.Chem.Ind. 35, 872 (1916) Cf Memmler K 604
- (44) Kirchoff K - Kautschuk 3, 256 (1927) Cf Memmler K 608 (1934)
- (45) Yamasaki T y Okuyama K - J.Soc.Am.Chem.Ind.Japan 33 suppl. binding 68-72 (1930) Cf CA. 33971(1930)
- (46) Johnson H.L. y Cameron H.K. - Ind.Eng.Chem. 25, 1151-2(1933)
- (47) Hiroshi Nagai - J.Soc.Rubber Ind.Japan 9; 111-18 (1936) Cf. CA. 62397 (1936)
- (48) Dawson T.R. - J.Research Assoc. Brit.Rubber Mfrs 4, 131-53 (1935) Cf CA. 65991 (1936)
- (49) A.S.T.M. - Standard on Rubber Products 36-42 (1944)
- (50) Iden - " " " " 102-104(1944)
- (51) Vanderbilt - Rubber Handbbok (1942)
- (52) Kornfeld M.O - Instituto de Física de Leningrado de la Academia de Ciencias de Rusia.