

## **Estudio de propiedades térmicas y mecánicas en espumas de mezclas poliméricas entre copolímero de etileno-acetato de vinilo (EAV) y caucho natural (CN)**

*Daniel Alberto Morales Rivera<sup>a</sup>\*, Héctor Fabio Zuluaga Corrales<sup>b</sup>*

<sup>a</sup>Escuela de Ingeniería de Materiales, Universidad del Valle Grupo SIMERQO

<sup>b</sup>Departamento de Química, Universidad del Valle Grupo SIMERQO.

(Recibido el 21 de octubre de 2005. Aceptado el 8 de noviembre de 2005)

### **Resumen**

Se estudiaron algunas propiedades de espumas poliméricas, preparadas con mezclas de copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EAV) y caucho natural (CN): comportamiento térmico, por análisis térmico diferencial (DSC), y análisis termogravimétrico (TGA), resistencia a la tracción, compresión set y contenido de gel. Se establecieron relaciones entre la composición de las mezclas y las propiedades medidas en función de la reticulación y el espumado, teniendo en cuenta estudios previos realizados en espumas poliolefinicas con densidades similares.

----- *Palabras clave:* mezclas poliméricas, espumas reticuladas, propiedades térmicas, propiedades mecánicas.

## **Study of thermal and mechanical properties of foams made by polymer blends of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) and natural rubber (NR)**

### **Abstract**

Some properties of polymeric foams made from ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) and natural rubber (NR) were studied. These properties included: thermal behavior (by DSC and TGA), strength resistance, compression set and gel content. Structure – property relationships as a function of the degree of crosslinking and foaming were determined for the different blends, making use of results of previous studies on polyolefinic foams with similar densities.

----- *Key words:* polymer blends, crosslinked foams, thermal properties, mechanical properties.

---

\* Autor de correspondencia: teléfono: 97+2+440 51 69, fax: 97+2+447 10 75, correo electrónico: danielmr26@yahoo.es (D. A. Morales R.).

## Introducción

Las espumas tienen gran importancia actualmente en un sinnúmero de aplicaciones gracias a sus ventajas técnicas y comerciales. Propiedades tales como peso liviano, flotación, aislamiento térmico y acústico. Además, hacen de las espumas de base poliolefínica, materiales útiles en construcción, automoción, embalaje, consumo, elementos flotantes, aplicaciones médicas y en la industria electrónica [1-2]. Los estudios se centran principalmente en las mezclas de copolímero de etileno-acetato de vinilo (EAV) con polietileno de baja densidad (LDPE), sin embargo, estos polímeros pueden ser mezclados con otros de diferente naturaleza y compatibilizados a través de la utilización de un agente de entrecruzamiento. Este es el caso del caucho natural (CN) que por sus características químicas puede ser reticulado con las poliolefinas para producir materiales celulares con nuEAVs propiedades que los hacen útiles en diversas aplicaciones e, incluso, desplazando a otras mezclas poliméricas.

Este artículo presenta las mezclas EAV-CN en diferentes proporciones dentro de formulaciones industriales y caracterizadas antes de su procesamiento y después de él, como espumas en algunas de sus propiedades mecánicas. Dada la escasa información encontrada en la literatura científica sobre este tipo de materiales, es interesante su estudio para aplicaciones principalmente en la industria del calzado y de elementos deportivos.

## Materiales

Los materiales poliméricos utilizados en este estudio son el copolímero de etileno-acetato de vinilo (EAV) con 18% de acetato de vinilo y el caucho natural (CN) de denominación SMR L. Con el fin de realizar una comparación objetiva entre las propiedades de las espumas, se han diseñado formulaciones con diferentes contenidos de agente espumante azodicarbonamida (ADC), teniendo en cuenta la expansión que experimenta el EAV y el caucho natural para lograr densidades similares y evitar el efecto de un tamaño promedio de celda diferenciado; los demás componentes de la formulación tienen concentración constante en las diferentes mezclas lo cual permite evidenciar los cambios inducidos por la variación en la concentración de los dos polímeros en estudio. La tabla 1 muestra la composición típica de las tres formulaciones, mientras que la tabla 2 presenta la denominación de las tres mezclas y la proporción de los dos polímeros utilizados en cada una.

Los materiales de la formulación se mezclaron en un molino de dos rodillos donde los polímeros se adicionaron en la primera etapa de mezcla, luego la carga pulverulenta junto con las ayudas de proceso y, por último, el agente espumante y el agente de reticulación peroxídico. Después las preformas obtenidas se procesaron en una prensa de platos calientes a 170 °C durante 10 min para asegurar que las reacciones de reticulación y espumado se dieran por completo en el moldeo por compresión.

**Tabla 1** Composición típica de las formulaciones industriales

<i>Componente</i>	<i>Concentración (phr)</i>
EAV	X
CN	Y
ADC	$(2,5X + 8,0Y)/100$
Peróxido de dicumilo (DCP)	1,5
Carbonato de calcio	30,0
Oxido de zinc	2,0
Acido esteárico	1,0
Aceite parafínico	2,0
Promotor de flujo	2,0

$$X + Y = 100$$

**Tabla 2** Nomenclatura y composición polimérica de las mezclas estudiadas

<i>Mezcla</i>	<i>EAV/CN (phr)</i>
ECN1	90/10
ECN2	80/20
ECN3	70/30

La ayuda de proceso denominada como “promotor de flujo” consiste en una mezcla de jabones de ácidos grasos, predominantemente de calcio que facilitó el procesamiento de las espumas y la obtención de productos libres de defectos a través de mecanismos que se explicarán a lo largo de este artículo.

## Parte experimental

### *Calorimetría de barrido diferencial (DSC)*

Las propiedades térmicas se midieron con un equipo TA Instruments® 2920 Modulated DSC a velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un rango de temperatura de 30-300 °C, los pesos de las muestras fueron aproximadamente de 5 mg. Luego del enfriamiento de la muestra se realizó un segundo barrido con las mismas características del primero. Con el primer barrido de calorimetría se obtuvieron los puntos de fusión de las fases cristalinas, así como la descomposición del agente espumante azodicarbonamida, mientras que con el segundo ciclo se podían establecer comparaciones en cuanto al cambio en la fusión de la fase cristalina luego de la reticulación.

*Análisis termogravimétrico (TGA).* La degradación de los componentes de la formulación debido a la aplicación de calor se estudió en un equipo TA Instruments TGA 2050. Los ensayos se efectuaron a velocidad de calentamiento de 10 °C/min entre 30-550 °C con muestras de 5 mg de peso aproximado.

Con este ensayo se buscaba obtener la estabilidad térmica de los componentes de la mezcla en función de la composición polimérica, así como una correlación con el ensayo de DSC para

determinar los cambios que estaban asociados con la pérdida de peso de la formulación. Tanto este ensayo como el de DSC se realizaron en muestras de material no procesado (no espumado ni reticulado) para observar, precisamente, estas reacciones y los cambios que producen en función del intercambio térmico dentro de las celdas de ensayo.

*Densidad.* Una vez procesado el material se midió la densidad de la espuma de acuerdo con la norma ASTM D3575 sufixo W, método A.

### *Contenido gel*

El grado de entrecruzamiento en las espumas fue obtenido a través del residuo insoluble remanente después de haber disuelto muestras de material en xileno a 130 °C durante 8 h en un equipo de extracción tipo Soxhlet. Se tomó como referencia la norma ASTM D2765. El contenido gel se calculó de acuerdo con la expresión:

$$\text{Contenido Gel} = \frac{\text{Peso del Gel}}{\text{Peso inicial de la muestra}} \times 100$$

También se midió el tiempo de la reacción de reticulación mediante un curómetro Wallace-Shawbury MK VI y se correlacionó con el contenido gel encontrado en las diferentes mezclas.

*Resistencia a tracción.* A las espumas obtenidas se les determinaron las propiedades de tensión de resistencia, elongación y módulo de rigidez en una máquina de ensayos universales GOOD-BRAND 0.001 kg, a velocidad de 500 mm/min y sobre probetas de 5 mm de espesor. Para este ensayo se siguieron las recomendaciones de las normas ASTM D3575 sufixo T y D412.

*Compresión set.* Esta propiedad determina el grado de recuperación experimentado por un material reticulado después de que se le ha retirado una carga constante aplicada durante un determinado periodo de tiempo. Para su medición se siguió la norma ASTM D3575 sufixo B, donde se aplicó 50% de deformación a espumas de espesor de 25 mm durante 22 h y luego se retiraba la carga y se medía su espesor final después de 24 h de

recuperación. La expresión mediante la cual se realizó el cálculo fue:

$$C_d = \frac{(t_0 - t_f)}{t_0} \times 100$$

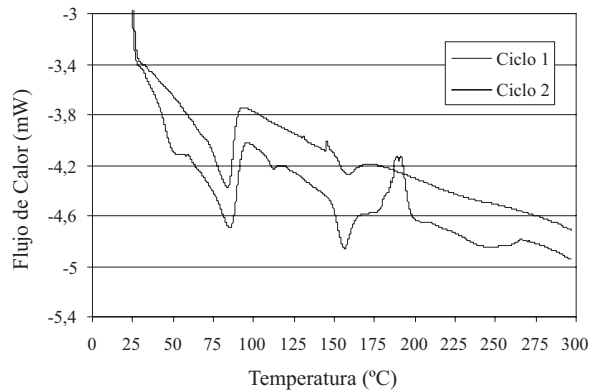
Donde  $C_d$  es la compresión set,  $C_d$ , está expresada como un porcentaje del espesor inicial y  $t_0$ ,  $t_f$  son los espesores inicial y final, respectivamente.

### Resultados

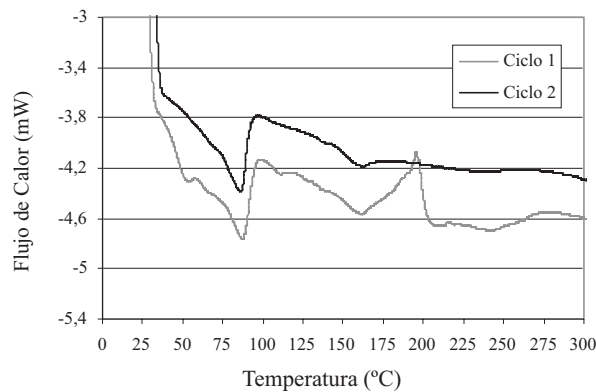
*Calorimetría de barrido diferencial (DSC).* La figura 1 presenta los termogramas obtenidos de las mezclas en estudio. En ellos se observa un primer pico de naturaleza endotérmica correspondiente a la fusión de la fase cristalina del EAV en el primer ciclo, en ese pico se presenta un hombro alrededor de 50 °C que corresponde a un fenómeno de en-

vejecimiento de matriz polimérica [3]. Luego se presenta un pequeño pico en los tres termogramas alrededor de 109 °C, el cual desaparece en los segundos ciclos, cuando se ha presentado la reticulación; entre 190,6 y 197,5 °C se presentan las temperaturas pico de descomposición del agente espumante las cuales son reacciones exotérmicas. Después de la reacción de la ADC en los primeros ciclos, más allá de 230 °C, se presentan modificaciones en la línea base de los primeros ciclos que corresponde a reacciones de descomposición secundaria de la ADC [4].

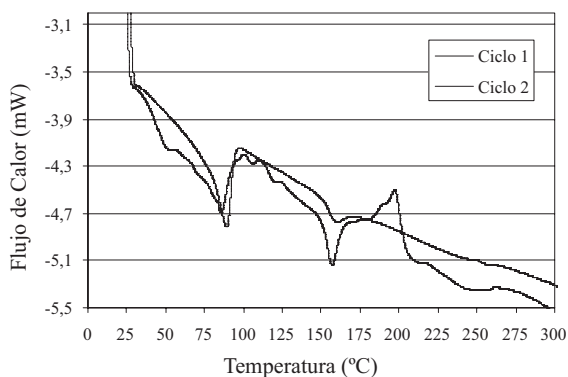
En los segundos ciclos, luego de que se han producido el espumado y la reticulación de los materiales, sólo se aprecian los picos de fusión de la fase cristalina del EAV, cuya máxima temperatura aumenta a medida que aumenta la proporción de caucho natural en la mezcla.



(a)



(b)



(c)

**Figura 1** Termogramas de calorimetría de barrido diferencial (DSC) a las mezclas (a) ECN1, (b) ECN2 y (c) ECN3

A medida que aumenta el entrecruzamiento, la cristalinidad debe disminuir como consecuencia de la eliminación de la estructura cristalina [4]; lo anterior debería reflejarse en disminución de la temperatura pico de fusión de la fase cristalina en los segundos ciclos, pero ocurre lo contrario como se muestra en la tabla 3 debido a las características del proceso de reticulación que se da en mezclas entre el EAV y CN.

**Tabla 3** Temperaturas de fusión del EAV y de descomposición de la ADC según los termogramas de DSC

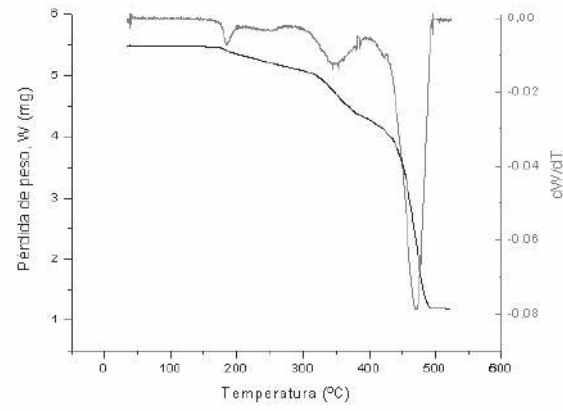
<i>Material</i>		$T_m$ (°C) EAV	$T_f$ (°C), ADC
ECN1	Ciclo1	85,7	190,6
	Ciclo2	83,9	-
ECN2	Ciclo1	87,4	195,1
	Ciclo2	86,1	-
ECN3	Ciclo1	85,2	197,5
	Ciclo2	89,0	-

En cuanto a la descomposición de la ADC se tiene que a medida que aumenta la concentración de caucho natural y disminuye la de EAV, la temperatura pico de la reacción exotérmica se desplaza hacia valores más altos, como consecuencia de

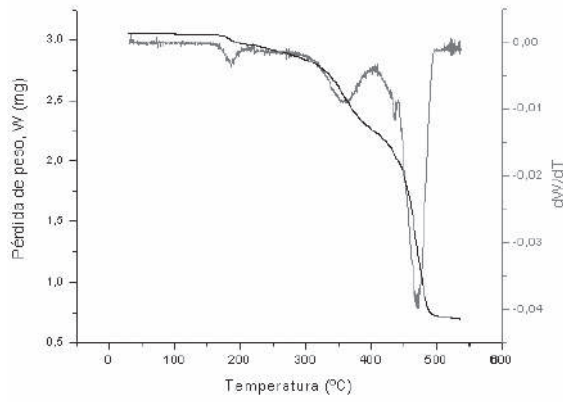
un efecto desactivante de este polímero sobre el agente espumante, debido a que después del procesamiento del caucho pueden quedar ácidos grasos esterificados en su estructura [5]. También se observa en la figura 1, que a medida que aumenta la concentración de CN, la forma del pico de descomposición de la ADC cambia, lo cual hace suponer interrelación entre los procesos de espumado y reticulación.

*Análisis termogravimétrico (TGA).* Los termogramas de TGA presentan la pérdida de peso de las formulaciones en función del aumento de la temperatura. Como se observa en la figura 2, la descomposición de la ADC coincide con la presentada en DSC, antes de esta pérdida de peso se evidencia un pequeño cambio atribuible a la humedad absorbida por las mezclas, que puede deberse al aumento de la concentración de caucho, pero también a las condiciones de almacenamiento de estos materiales.

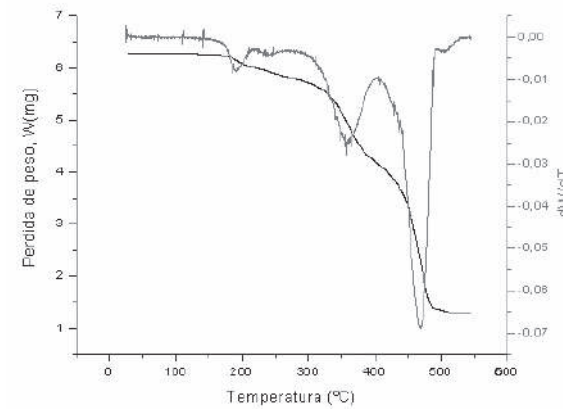
Hasta 300 °C se presenta la descomposición de las sustancias orgánicas de bajo peso molecular, entre los que se encuentran las ayudas de proceso. Después se encuentra la degradación del acetato de vinilo que se traslapa con la del caucho natural y, finalmente, la degradación de los fragmentos etilénicos de la estructura del EAV después de 420 °C.



(a)



(b)



(c)

Figura 2 Termogramas de TGA a las mezclas (a) ECN1, (b) ECN2 y (c) ECN3

En cuanto a estas relaciones no se observa una tendencia clara con el aumento del caucho natural, por tanto, la degradación de los polímeros parece no depender de la concentración de los mismos.

La figura 2 muestra las pérdidas de peso de las formulaciones industriales calculadas como porcentaje del peso inicial a temperaturas representativas; a través de esto se puede constatar la concentración de las especies presentes, al final queda un peso remanente cercano al 22% que corresponde a los materiales inorgánicos como el carbonato de calcio y el óxido de zinc.

*Densidad.* Una vez hecho el moldeo por compresión de las espumas, se EAVluó su densidad, con el fin de asegurar la similitud en ella dadas las concentraciones diferenciadas de ADC. La tabla 4 presenta los resultados.

**Tabla 4** Densidad de espumas

<i>Espuma</i>	<i>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</i>
ECN1	0,121
ECN2	0,107
ECN3	0,114

La similitud en los resultados de la densidad permite una comparación de las propiedades mecánicas, dada la composición de las formulaciones y su procesamiento en moldeo por compresión bajo idénticas características se supone una similitud en el tamaño promedio de celda de los materiales celulares en estudio. Este aspecto es sumamente importante, porque se conoce de la alta influencia de este parámetro sobre las propiedades de las espumas [6].

*Contenido gel.* El entrecruzamiento de las redes de polímeros genera un material insoluble en sustancias que tienen la capacidad para disolver los mismos materiales no reticulados. Luego de hacer el ensayo de extracción soxhlet y de medir los tiempos de la reacción de reticulación en las diferentes mezclas se obtuvieron los resultados presentados en la tabla 5

**Tabla 5** Contenido gel y tiempos de cura de las espumas estudiadas.

<i>Material</i>	<i>Contenido gel (%)</i>	<i>Tiempo de cura (min)</i>
ECN1	76,33	6,1
ECN2	77,42	5,8
ECN3	80,16	5,2

Según los resultados obtenidos, el contenido gel aumenta a medida que crece la concentración de caucho natural y al mismo tiempo la reacción de reticulación se ve potenciada y acelerada por lo cual los tiempos de cura se reducen como se puede observar en la tabla 5.

*Resistencia a tracción.* Las propiedades de tensión son importantes para estudiar el comportamiento de mezclas poliméricas y sus fases. La figura 3 muestra los resultados de resistencia a tracción y elongación donde se puede apreciar que existe un valor máximo de las propiedades para una determinada concentración de los polímeros, a partir de la cual se registra una caída drástica en la resistencia a tensión. La elongación muestra valores relativamente altos con respecto a las mezclas EAV/LDPE [6], lo cual es una de las ventajas que se obtienen con la inclusión de caucho natural en estos materiales.

Este comportamiento tiene que ver con la reticulación de las especies, así como con el fenómeno de inmiscibilidad de los polímeros. Es conocido que los elastómeros diénicos vulcanizados a altas temperaturas o con altas concentraciones de peróxido presentan zonas de mayor reticulación que generan detrimento en las propiedades de tensión [7-9]. Tanto en la resistencia a tracción como en la elongación se presenta la misma tendencia, esto plantea que existe una concentración óptima de caucho natural que proporciona valores adecuados en las dos propiedades y equiparables con los de espumas de EAV/LDPE y EAV/LDPE/CN [6].

*Compresión set.* La respuesta de estas espumas ante esta propiedad es de especial interés en industrias como la del calzado, colchonería y

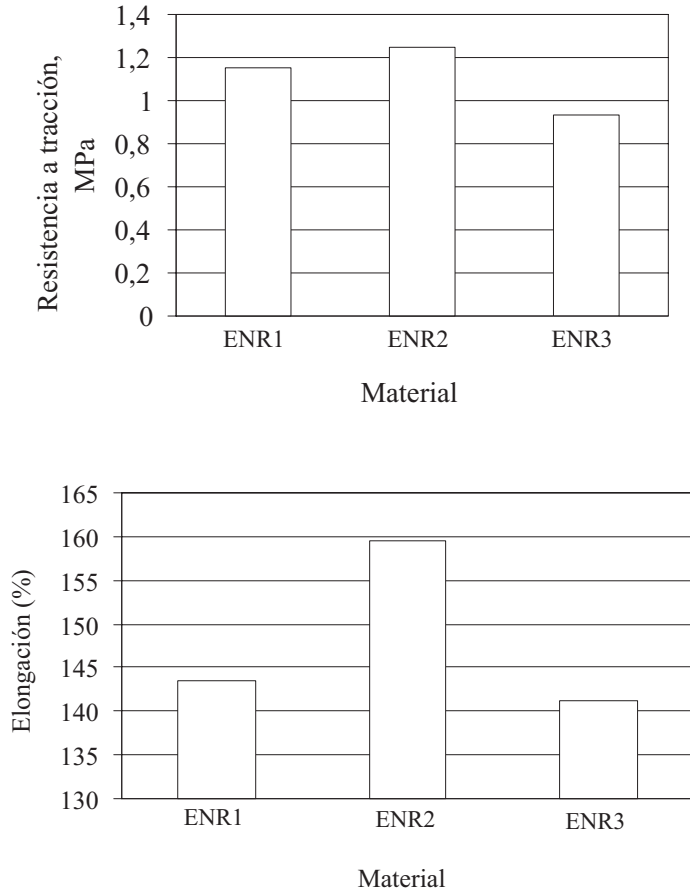


Figura 3 Propiedades de tensión en mezclas EAV/CN, (a) resistencia a tracción y (b) elongación

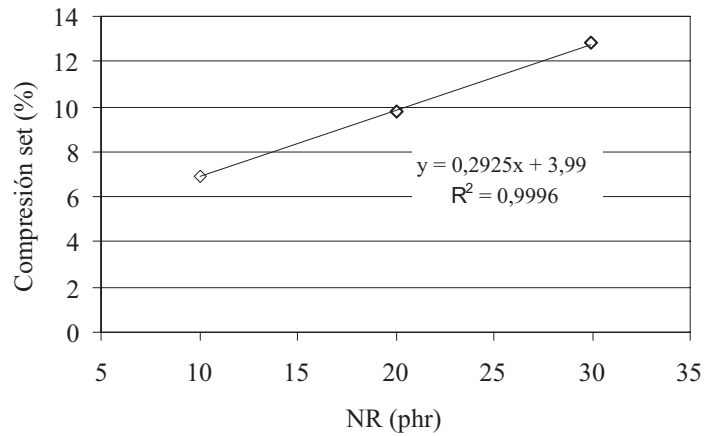


Figura 4 Compresión set en función de la concentración de caucho natural



elementos deportivos, dado que muestra la capacidad de recuperación de la forma del material después de que se le ha aplicado una carga constante durante determinados periodos de tiempo. En mezclas poliolefinicas esta propiedad muestra una dependencia de la miscibilidad de los polimeros presentes en función de la concentración de los mismos [6]. Sin embargo, en el caso de mezclas EAV/CN, como se muestra en la figura 4, se presenta tendencia a desmejorar la propiedad a medida que aumenta la concentración de caucho natural y el entrecruzamiento, como se vio en el contenido gel.

Se espera que un mayor grado de entrecruzamiento produzca un aumento en la capacidad de recuperación después de la deformación, sin embargo en este caso se observa lo contrario, e inclusive existe una correlación perfecta entre la concentración de CN y el compresión set de las espumas estudiadas.

### Discusión

Los resultados de DSC muestran un pequeño pico endotérmico cercano a los 109 °C, esta temperatura corresponde a la fusión del polietileno de baja densidad (LDPE), no debería presentarse en este tipo de materiales ya que en el DSC realizado al EAV puro no se evidenció [6]. Este puede ser el resultado de una cristalización de fragmentos etilénicos de la cadena del EAV debido a la presencia del componente amorfo del caucho natural que es inmisible por su polaridad, estructura química y cristalina [10]; tal fenómeno endotérmico desaparece en los segundos ciclos, donde se supone ha ocurrido la reticulación de tales fragmentos con el EAV, pero principalmente con el caucho, dada la incompatibilidad de éste con el acetato de vinilo.

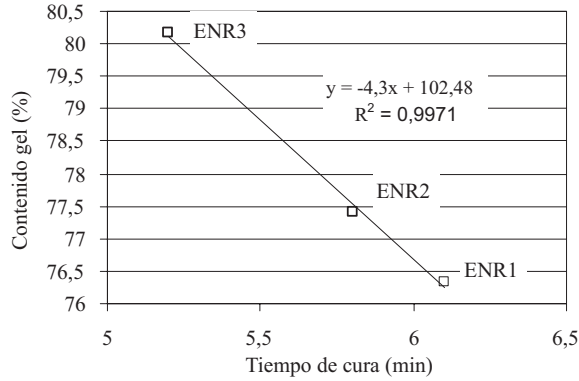
La descomposición de la ADC es fuertemente dependiente de la concentración de caucho natural, el cual es un factor importante a la hora de diseñar formulaciones industriales para poder obtener los tamaños deseados en las espumas. Toda sustancia de carácter ácido desactiva esta reacción, por tanto se pueden añadir pequeñas

cantidades de sustancias de carácter básico para contrarrestar este efecto.

Se puede deducir de los resultados de TGA que las ayudas de proceso modifican las propiedades de las espumas de una manera efectiva, dado que en el moldeo por compresión se alcanzan temperaturas de hasta 170 °C y hasta este valor sólo se presenta pérdida de peso por humedad y por la descomposición del agente espumante; sustancias tales como el ácido esteárico y el aceite parafínico así como el promotor de flujo influyen el comportamiento mecánico de los materiales celulares.

Evidentemente, el EAV y el CN son inmiscibles y sus características químicas son distintas, lo cual hace que tengan un comportamiento muy diferente en la reticulación; frecuentemente estas diferencias ocasionan problemas en su procesamiento resultando en productos defectuosos no aptos para sus respectivas aplicaciones. Los efectos negativos de la incompatibilidad de los polimeros y su interacción con los demás componentes de la formulación industrial se contrarrestaron con la utilización del promotor de flujo basado en una mezcla de jabones de ácidos grasos de calcio que, probablemente, permitieron el procesamiento de estas espumas a 170 °C mediante mejora en tres aspectos: las interfases polimeros/carga, polímero/polímero, dadas sus incompatibilidades polares [10], y en la reducción de la concentración y eficiencia del peróxido de dicumilo.

La figura 5 muestra la correlación entre los tiempos de cura de las mezclas y el contenido gel encontrado en las espumas. En este gráfico se puede observar que a mayores contenidos gel, mayor entrecruzamiento, menor es el tiempo en el que se produce la reacción de reticulación; lo cual quiere decir que a medida que se incrementa la concentración de caucho natural, la mezcla polimérica es más reactiva y estará más entrecruzada. Este resultado tiene que ver con la reactividad del caucho natural que posee 7 hidrógenos alílicos de un total de 8 en su estructura lo cual lo hace muy



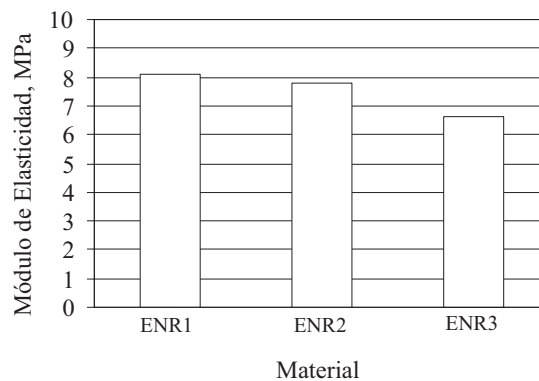
**Figura 5** Correlación entre el tiempo de la reacción de reticulación y el contenido gel o entrecruzamiento producido

reactivo con respecto a la estructura del EAV, por esta misma razón la reticulación es mayor.

Las propiedades mecánicas exhibidas por estas mezclas están en función de las fases de la mezcla polimérica y de la reticulación de cada uno de los polímeros consigo mismo y con el otro. Entre ECN1 y ECN2 mejoran la resistencia a tracción y la elongación como resultado de un entrecruzamiento más o menos homogéneo dado que el cambio en la concentración de caucho parece no ser muy drástico teniendo en cuenta la temperatura del proceso y la concentración del agente de reticulación utilizados. Sin embargo, en ECN3 la concentración del elastómero hace que el proceso sea más crítico por su reactividad y, posiblemente, por la mayor cantidad de fases en

una matriz de EAV, lo cual conduce a la pérdida de propiedades a pesar del aumento del entrecruzamiento que ahora es menos homogéneo y peor distribuido dentro del material.

Relacionando esto con los resultados de DSC se puede inferir que a medida que aumenta la concentración de CN se promueve la reticulación de este consigo mismo, dada su reactividad, y por esta razón la temperatura pico de fusión de los dominios cristalinos del EAV aumenta en los segundos ciclos ya que el peróxido está siendo consumido principalmente por los dominios de caucho natural. La figura 6 muestra el módulo rigidez de estas espumas, en la cual se evidencia la ganancia en elasticidad a medida que aumenta en componentes elastomérico amorfo en la mezcla.



**Figura 6** Módulo de rigidez de las mezcla poliméricas entre EAV/CN

De la misma manera se explica el resultado de compresión set, donde son las fases del termoplástico EAV las que están asumiendo la deformación plástica, ya que a medida que se incrementa la cantidad de CN, están menos reticuladas por su menor reactividad. La propiedad de compresión set decrece linealmente con el aumento de CN, lo que pone de manifiesto la influencia clara del parámetro concentración, independientemente de la compatibilidad tecnológica de las fases presentes en la mezcla polimérica.

### Conclusiones

Se logró el procesamiento de espumas de mezclas EAV/CN a alta temperatura (170 °C) mediante la utilización de una ayuda de proceso que por su composición química atenuó los problemas presentados por la incompatibilidad de la mezcla y su interacción con los demás componentes de la formulación industrial.

La reactividad de la estructura del caucho natural causa mayor entrecruzamiento en menor tiempo, que no siempre se traduce en mejores propiedades mecánicas, dada la separación de fases y la diferencia en los mecanismos de reticulación de cada una de ellas.

La propiedad de compresión set de espumas de EAV/CN está afectada por la reticulación de las fases más que por la compatibilidad entre ellas, contrario a lo que ocurre en otro tipo de mezclas estudiadas en referencias citadas.

Con el logro de estas espumas y su caracterización se tienen nuevos materiales, aptos para ser aplicados donde sean necesarias características como alta elongación, suavidad al tacto, absorción de impactos y demás propiedades relacionadas, principalmente en industrias como del calzado, juguetería y de artículos deportivos.

### Agradecimientos

Agradecemos al grupo de investigación en síntesis orgánica *SIMERQO* de la Facultad de

Ciencias de la Universidad del Valle y al Centro de Excelencia en Nuevos Materiales (CENM) patrocinado por Colciencias, por su apoyo económico. A la empresa privada Produvarios S. A. por el respaldo tecnológico y económico al proyecto.

### Referencias

1. M. A. Rodríguez-Pérez, J. A. de Saja. "Diseño de espumas poliméricas con base poliolefínica (I)". *Rev. Plásticos Modernos*. Vol. 77. 1999. pp.517-528.
2. M. A. Rodríguez-Pérez. "The effect of blending on the physical properties of crosslinked closed cell polyethylene foams". *Cellular Polymers*. Vol. 18. 1999. pp. 1-20
3. M. A. Rodríguez-Pérez, O. Alonso, A. Duijsens J. A. de Saja. "Thermal expansion of crosslinked closed-cell polyethylene foams". *J. Polym Sci B: Polym Phys*. Vol. 36. 1998. pp 2587-2596
4. F. J. Sempere Alemany. Tesis doctoral: *Estudio de los procesos de reticulado, espumado y descomposición térmica de formulaciones industriales de copolímeros de EAV y PE: Métodos Cinéticos*. Universidad de Alicante, España. 2002. pp. 57-123, 145-230.
5. A. Subramaniam. "Natural rubber". *The Vanderbilt Rubber Handbook*. U. S. A. 1990. pp. 23-43.
6. D. A. Morales Rivera. Tesis de pregrado: *Estudio de la influencia del polietileno de baja densidad (LDPE) y el Caucho Natural (CN) sobre las propiedades finales de espumas reticuladas de copolímero de etileno-acetato de vinilo (EAV)*. Universidad del Valle. Colombia. 2005. pp. 161-271.
7. L. González, A. Rodríguez, A. Marcos, C. Chamorro. "Nuevos aspectos en la reacción de entrecruzamiento del caucho natural con peróxido de dicumilo. Efecto de las cargas". *Revista del Caucho*. Vol. 437. 1995. pp. 21-30.
8. L. González, A. Rodríguez, A. Marcos, C. Chamorro. "Crosslink reaction mechanism of diene rubber with dicumyl peroxide". *Rubber Chem. and Technol.* Vol. 69. 1995. pp. 203-214.
9. L. González, A. Rodríguez, A. Marcos, C. Chamorro. "Entrecruzamiento de cauchos diénicos con peróxido de dicumilo". *Revista del Caucho*. Vol. 453. 1997. pp. 9-18.