

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

ENSAYOS CON NEGRO DE HUMO GPF (N-660)
EN FORMULACIONES DE HULE

243

LUIS MORA PAZ

INGENIERIA QUIMICA

1 9 7 5



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS Tesis
AÑO 1975
FECHA 1975
PROC Ht 234



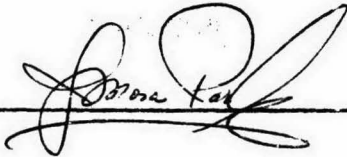
JURADO ASIGNADO :

PRESIDENTE : ING. PROF. JESUS VAZQUEZ ROJAS
VOCAL : ING. PROF. ARTURO LOPEZ TORRES
SECRETARIO : ING. PROF. RAFAEL MORENO GONZALEZ
1er. SUP. : ING. PROF. CUTBERTO RAMIREZ CASTILLA
2o. SUP. : ING. PROF. ROBERTO ANDRADE CRUZ

Tema desarrollado en la "CIA. HULERA GOODYEAR-OXO"

SUSTENTANTE:

LUIS MORA PAZ



ASESOR DEL TEMA:

ING. ARTURO LOPEZ TORRES



A MIS PADRES: DR. ANGEL G. MORA
Y SOLEDAD PAZ DE MORA, QUE ANHE
LARON MI CARRERA, CON TIERNO --
AMOR FILIAL.

A MI ESPOSA MA. EUGENIA,
CON PROFUNDO CARIÑO.

A LA MEMORIA DE MI HERMANO ANGEL,
Y EN EL, A MIS HERMANOS Y MI ABUE
LITA.

I N D I C E .

INTRODUCCION.

- I.- BREVE HISTORIA DEL NEGRO DE HUMO.
- II.- METODOS DE FABRICACION.
- III.- ESTRUCTURA Y PROPIEDADES DEL NEGRO DE HUMO.
- IV.- INGREDIENTES DE UNA FORMULACION.
- V.- PARTE PRACTICA.
- VI.- CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA.

I N T R O D U C C I O N .

Una de las preguntas que caerían por su propio peso, sería el saber -- porqué se escoge éste y no aquel tema.

Las circunstancias nos hacen, generalmente, conscientes de la importancia de una materia prima, de un proceso, de un determinado reactor, etc., - etc., y al saber su importancia, nace el deseo de conocer a fondo lo que está casi superficialmente estudiado.

Sin darnos cuenta, hemos visto que el color de casi todas las llantas, es negro. Y no sólo de las llantas, sino de la mayoría de los compuestos de hule. El color se debe al negro de humo, agente reforzante de gran importancia para la industria hulera.

Un neumático tiene aproximadamente de 1/4 a 1/3 de Negro de Humo y duraría solamente 5,000 kilómetros si no se usara este material. En ocasiones se han desarrollado y utilizado formulaciones sin este elemento, para llantas especiales.

Su importancia, es tal, que las cargas reforzantes se dividen en negras y no negras. Esta clasificación parece tonta a primera vista; pero es que la carga reforzante negra, es el Negro de Humo, y ningún otro material presenta el magnífico balance de cualidades de esta carga. El día que se encuentre una carga no negra con todas las propiedades laborables, incluyendo precio, se podría considerar como la muerte del Negro de Humo a escala industrial, pues entonces podrían hacerse de colores todos los artículos que ahora deben hacerse forzosamente con negro de humo.

Es por eso que el Negro de Humo es en la actualidad, indispensable en la industria hulera.

El crecimiento de la producción del Negro de Humo estuvo directamente relacionado con el descubrimiento de grandes cantidades de gas natural en -

los EE. UU.

Con un casi ilimitado abastecimiento del gas, su costo era bajo. Por lo mismo en las industrias donde se usara este gas como materia prima, el costo de sus productos era bajo.

El incremento en la producción del Negro de Humo fue rápido. La producción de este material en el mundo libre en 1969 fue de 3,000 toneladas, habiéndose producido 1,500 toneladas en los Estados Unidos de América.

Podemos preguntarnos: A dónde va toda esa cantidad de Negro de Humo?

En EE. UU., el 95% es usado en la industria del caucho, el 5% restante es usado en tintas, pinturas, plásticos y otras aplicaciones especiales.

Del uso de Negro de Humo en la industria del caucho, el 65 ó 70% ---- corresponde a la industria de neumáticos, el resto es usado en artículos varios.

Lo expuesto anteriormente nos proporciona una idea de la firme y gran importancia del Negro de Humo en la industria hulera. De allí que en esta tesis sea visto con relación a ella.

En la actualidad existen varios tipos de Negros de Humo, desarrollados para diferentes aplicaciones. Dos o más negros, con las mismas o parecidas propiedades, pueden resultar más costosos unos que otros, según el tipo de proceso por el que se obtengan. El proceso de horno, en particular, produce negros de humo de las características adecuadas para la fabricación de una amplia variedad de productos en hule, entre los que se cuentan los neumáticos. Todos los negros de humo fabricados en México son negros de horno. Es por ello que se ha seleccionado como tema de esta tesis el negro de humo de horno para propósitos generales, conocido como GPF. -- (General Purpose Furnance).

Además, habiendo observado que al mezclar, siempre se pierde algo de material y en especial el negro de humo, por entrar en mayor cantidad en la mezcla y por las razones dadas en esta introducción, quise saber hasta qué punto afecta esta pérdida de negro de humo a las propiedades de la -- mezcla. Y saber qué cantidad de material es permisible perder al mezclar, sin que sea significativo al valorar las propiedades.

Esta es nuestra finalidad, además, lleva implícito el saber cual es el valor ideal para una propiedad al mezclar alguna cantidad de negro de humo.

B R E V E H I S T O R I A D E L N E G R O D E H U M O

Creo pertinente, antes de comenzar a tratar cualquier cosa referente a esta Tesis, dar algunas definiciones de lo que es el Negro de Humo.

En uno de los diccionarios químicos se encontrará una larga lista de negros al buscar Negro de Humo. El Negro de Humo de canal, con una definición: Un suave pigmento negro, producido por el quemado de gas natural, -- provisto de suficiente cantidad de aire para la combustión completa y recogiendo el carbón liberado, en la superficie de un metal por el constante -- contacto de la llama en la superficie.

Empéromo en otro diccionario químico, necesitamos buscar al Negro de -- Humo bajo el título de: gas negro. Esta definición es algo más usada en -- nuestros días para el término Negro de Humo, esto es: "Suave pigmento negro producido por la combustión incompleta del gas natural".

La primera de las dos definiciones limita el producto a uno, hecho -- por el contacto directo de la flama en una superficie. Esta es valedera en los primeros días del fino tamaño de partícula, ya que en ese tiempo sólo se hacía por el proceso de contacto. Siendo hecho por gas natural, el producto depositado, tiene esencialmente carbón y si es negro, por eso la combinación de "CARBON NEGRO" que, por modismo, se llama Negro de Humo.

A través del tiempo ha habido una evolución en la producción del fino pigmento de carbono y, consecuentemente, hoy hay negros finos, pero no hechos por el método de contacto, sino por el que es más apropiadamente llamado, proceso de flama libre. A este negro Wiegand le aplicó el término de carbón coloidal.

Con el tiempo, este término tuvo un cambio gradual a la aplicación -- del término "Negro de Humo", en otras palabras "carbón negro" y "carbón coloidal" ahora sinónimos.

Actualmente el Negro de Humo se define como un material que consiste esencialmente de carbono en estado elemental; las partículas son de forma casi esférica; estas partículas están enlazadas entre sí, formando agregados del tamaño de un coloide y son obtenidos mediante la combustión incompleta o descomposición térmica de hidrocarburos.

Para obtener este pigmento negro, tenemos que asumir que el más antiguo era el de finura coloidal.

Tal vez el primer lugar donde se menciona, está contenido en el Ebers Papyrus del siglo 16 antes de Cristo, donde se menciona como tinta negra.- Los análisis hechos por el laboratorio del Museo del Cairo indican que el Egipto antiguo escribía con tinta negra, que se usaba en tablas de arcilla, papiro o pergamino, y tenía carbón como base.

Vitrovius, 80 años A. C., daba instrucciones detalladas para la preparación del negro de lámpara o negro de humo. El negro de lámpara, había sido conocido por la mayor parte de las antiguas civilizaciones.

Los antiguos chinos, en siglos pasados, obtuvieron carbón por un proceso de contacto. En realidad, el negro de humo a lo largo del siglo 19, no tiene otro proceso.

En la década comprendida entre 1860 y 1870, en la tinta americana, el carbón producido por contacto, es reemplazado por el de gas natural y hasta 1870 se inicia la producción comercial, para principiar las ventas. Este negro se usó casi exclusivamente para la producción técnica del color, y la producción anual ascendió en 1910, a la respetable cifra de 12,000 toneladas.

En 1912 se inició la nueva era del negro de humo al comenzar a usarlo con hule, pues fue palpable que al agregar este material al hule, se incrementaba grandemente la resistencia a la abrasión. En este tiempo, el negro

de humo requerido para el efecto, sólo ascendía 240 toneladas por año. Ya podemos imaginar el movimiento que se origina en la industria del negro de humo, cuando una compañía hulera hace contrato por 450 toneladas anuales. Se abría un horizonte amplio en la Industria del Negro de Humo.

En 1920 la producción se incrementa a 25,000 toneladas. Durante este tiempo la producción es el doble de la de 1910. En los próximos diez años iba a tener lugar un incremento mucho más rápido en la producción, hasta que en 1930 la producción alcanzó 180,000 toneladas.

Hasta este tiempo los procesos por contacto y de flama libre son preponderantes.

Al iniciarse la 2a. Guerra Mundial la producción ascendía a 275,000 toneladas. La escasez de hules naturales usados hasta entonces, obliga a desarrollar formulaciones a base de negros de humo y hule sintético.

El hule sintético requiere mayores cantidades de negro de humo que el hule natural. Como consecuencia, en 1945 cuando el hule natural solo representa el 10% del total de hule usado en EE. UU., la razón de consumo de carbón a hule es aproximadamente el 43.5%. En otras palabras, por cada 100 kilos de hule hidrocarbonado consumido, se usaba 43.5 kilos de negro de humo.

En 1945 la producción total de negro de humo en los EE. UU., llega a las 450,000 toneladas.

En 1954 el uso del negro de humo tiene más o menos 38 kilos por cada 100 kilos de hule hidrocarbonado, consumido en EE. UU.

En 1954 el hule natural representa aproximadamente el 42% del total de hule usado.

El uso del negro de humo comparado con el hule es una línea recta de 1940 a 1945. De esa época a la actual su incremento es muy grande dado que

el negro de humo es llevado en más cantidad de objetos que los que se hacían en 1940.

En la actualidad, el negro de humo constituye el esqueleto de la inmensa mayoría de los compuestos de hule.

MÉTODOS DE FABRICACION

Ahora veamos algunas generalidades sobre los distintos métodos de fabricación.

Todos los métodos tienen en común, la descomposición de un hidrocarburo por calor. En algunos casos el calor es suministrado durante la formación de partículas de carbón, al efectuarse la combustión parcial, del hidrocarburo que se está descomponiendo, en carbón puro o hidrógeno. En otros casos, el calor es suministrado en una etapa separada de la operación. Debido a la separación del calor de la fase de la combustión, este tipo de proceso es llamado "proceso térmico". En realidad, todos los negros de humo se forman por descomposición térmica.

Los procesos utilizados para la fabricación de negros de humo son:

- de canal
- térmico
- de acetileno
- de lámpara
- de horno

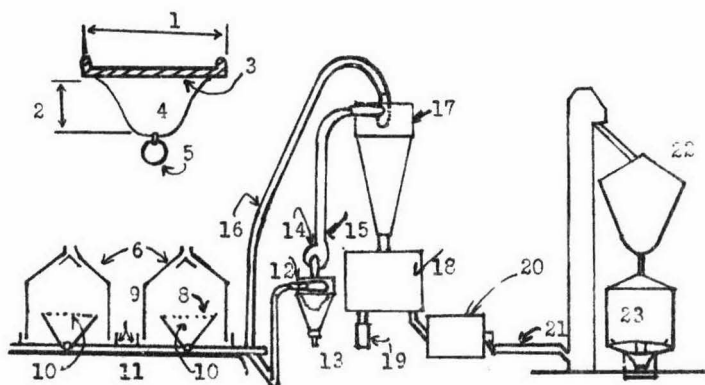
Actualmente los negros de horno se fabrican en mucha mayor escala que los producidos por otros métodos, debido al amplio rango de aplicaciones del primero, por una parte, y a la ineficiencia y, ó escasez de materias primas características de los otros métodos.

PROCESO DE CANAL

Quando un gas natural se quema en una cantidad limitada de aire, la flama producida es muy luminosa. La luminosidad se debe a la presencia en la flama de diminutas partículas de carbón calentadas hasta su punto de incandescencia. Si se introduce una superficie fría en la flama, las partícu

las de carbón se depositan en esta superficie y pueden ser colectadas posteriormente.

Este es en realidad el principio general del proceso de contacto establecido por los antiguos chinos y redescubierto por los fabricantes de tintas al final del siglo 19. Este es todavía el principio fundamental para lo que hoy es llamado Proceso de Canal.



PROCESO DE CANAL

- 1.- Canal de acero
- 2.- Distancia del quemador a la canal
- 3.- Depósito de negro de humo
- 4.- Flama

- 5.- Tubo del quemador
- 6.- Cámaras calientes
- 8.- Canales y quemadores
- 9.- Aire
- 10.- Tolva
- 11.- Transportador de gusano
- 12.- Criba
- 13.- Descarga de arenisca y otros contaminantes
- 14.- Ventilador
- 15.- Negro de humo y gases
- 16.- Aire de retorno
- 17.- Colector de ciclón
- 18.- Micropulverizador
- 19.- Empaque en sacos
- 20.- Equipo para formar pelotillas o gránulos
- 21.- Transportadores
- 22.- Almacenamiento de negro en gránulos
- 23.- Carro tolva para el transporte a granel

En este proceso (fig.) el gas natural se quema en miles de pequeñas flamas en el interior de cámaras calientes. El oxígeno requerido para la combustión se obtiene por difusión del llamado aire secundario.

Las flamas chocan contra los canales de acero que se mueven lentamente a través de raspadores estacionarios para quitar el negro de humo depositado. Este cae a transportadores de gusano de donde se lleva a separadores de ciclón para eliminar los materiales extraños al negro de humo. El carbón suspendido en la corriente del gas sale a través del tubo de descarga central. Subsecuentemente se quita de la corriente del gas por separado

res de ciclón. El negro de humo es introducido a micropulverizadores y --- aglutinadores.

A partir del negro de humo aglutinado se obtienen gránulos o pelotillas, ya sea por el proceso húmedo o seco.

En el proceso seco, se obtienen las pelotillas en tambores rotatorios.

En el proceso húmedo, el negro de humo se mezcla con agua en veloces-amasaderas para formar las pelotillas que después deben secarse. El negro de humo en gránulos es almacenado en carboneras para empacarlo en sacos -- o cargarlo a granel en carros tolva.

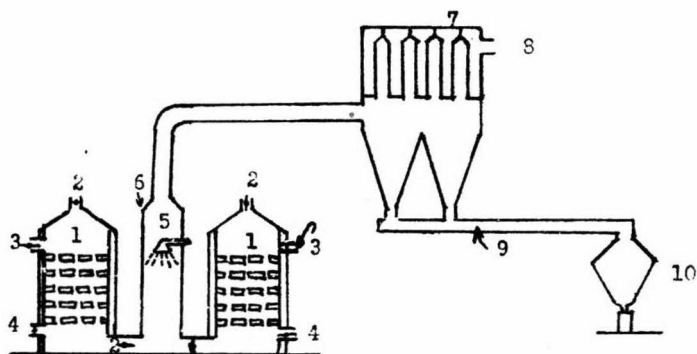
PROCESO TÉRMICO

El proceso térmico es un proceso cíclico.

El negro de humo se forma en grandes retortas u hornos empacados con ladrillos refractarios. Se usan dos transformadores (hornos), uno en el ciclo de calentamiento y otro en el ciclo de reacción o fabricación. En el ciclo de calentamiento el gas natural se quema a efecto de precalentar el refractario.

En el ciclo de fabricación, el aire se corta y el gas natural se descompone principalmente, en carbono e hidrógeno debido al refractario precalentado.

Cuando el refractario se enfría por debajo de la temperatura eficaz de descomposición, la unidad se cambia a ciclo de calentamiento y la otra unidad se coloca en ciclo de reacción. Por este proceso se fabrica negro de partícula grande llamado "Negro Térmico Medio". El "Negro Térmico Fino" se obtiene de igual manera pero recirculando hidrógeno con el gas en el ciclo de reacción.



PROCESO TERMICO

- 1.- Horno
- 2.- Válvula
- 3.- Gas de reacción
- 4.- Aire y gas de calentamiento
- 5.- Rociadores de agua
- 6.- Enfriador
- 7.- Filtros de sacos
- 8.- Salida de gases
- 9.- Transportador

10.- Empaque

El negro de humo y gases se enfrían con rociadores de agua.

Los productos de reacción se separan en filtros de sacos en los cuales el carbón es separado de hidrógeno. Este último puede ser usado; 1.-Como combustible. 2.-Liberado para una planta de amoníaco. 3.-O usado para diluir el gas natural para la producción del negro térmico fino.

NEGRO DE ACETILENO

El negro de humo, obtenido por el proceso de acetileno, es un negro especial, que se obtiene a partir de ese gas.

No hay producción comercial en los EE.UU., el mayor productor de este tipo, es Canadá.

Cuando el gas acetileno se descompone en carbono e hidrógeno, la reacción es exotérmica. Consecuentemente, una vez empezada la descomposición, el proceso es continuo. El calor proporcionado por la disociación es suficiente para elevar la temperatura del acetileno, que se está alimentando a 800°C para que se produzca la descomposición.

Este proceso es, esencialmente, igual al proceso térmico. Los gases producidos pueden quemarse para convertir el hidrógeno en agua.

PROCESO DE HORNO

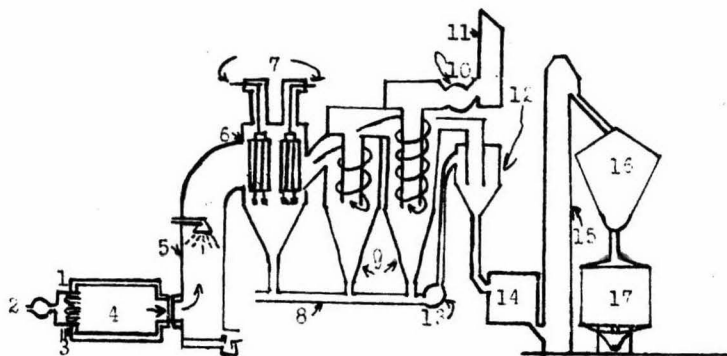
En el proceso de horno, el aceite, gas o una mezcla de los dos, se quema en hornos con deficiencia de aire.

El corazón del proceso de horno, para la producción de negro de humo, es el reactor. Las propiedades críticas del negro, como tamaño de partícula y estructura, están en función del diseño del reactor, la temperatura y tiempo de reacción.

El combustible se quema con un exceso de aire, a fin de proveer, el calor necesario y la temperatura requerida para la reacción. Los gases de combustión calientes, entran al reactor tangencialmente y el aceite de conversión precalentado, es inyectado axialmente. Parte de este aceite es quemado por el remanente aire de exceso que entra con los gases de combustión tangenciales. En este punto, el calor generado descompone el resto del aceite predominantemente, en negro de humo o hidrógeno. Usualmente los negros de tamaño de partícula más pequeña, son producidos a altas temperaturas y cortos tiempos de reacción.

Por ejemplo, el negro ISAF se produce a más alta temperatura y más alta relación aire-aceite que el "HAF".

Los productos de la reacción son enfriados, al bañarlos con agua atomizada en un punto, en el interior del reactor y de esta manera es controlado también el tiempo de reacción, de manera que el negro de humo producido tenga el balance de propiedades deseado, para el tipo específico que se quiera producir. Para mantener uniformidad en el producto, los reactores son operados en condiciones constantes. El aire, gas y aceite de conversión son predeterminados y sus flujos se controlan automáticamente.



PROCESO DE HORNO

- 1.- Quemador
- 2.- Aire
- 3.- Gas
- 4.- Horno
- 5.- Enfriador de espreas
- 6.- Precipitadores electrostáticos
- 7.- 60,000 voltios corriente directa
- 8.- Negro de humo
- 9.- Colectores de ciclón
- 10.- Ventilador
- 11.- Salida de gases
- 12.- Colector de ciclón
- 13.- Transportador de aire
- 14.- Formador de gránulos o pelotillas
- 15.- Transportador mecánico
- 16.- Almacenamiento
- 17.- Carro tolva

Los productos de varios reactores entran a un colector común.

La temperatura de la corriente de negro y los gases, es bajada automáticamente al meter agua atomizada dentro de la corriente. Ya fría esta mezcla de negro y gases, entra a un filtro de sacos, el cual separa el negro de humo. El filtro es una unidad simple, cerrada, que contiene numerosos tubos cilíndricos hechos de tela de fibra de vidrio u otro material apropiado. La parte superior de estos tubos son cerradas y la corriente entra por la parte inferior. El negro de humo se deposita en el interior de los tubos y el gas limpio es venteado a la atmósfera.

Un filtro consiste en varios compartimientos de sacos. En un ciclo de

tiempo fijado, una porción de los gases limpios es utilizado para represio-
nar los sacos en sentido inverso. Esta operación de represión a contra-
corriente, desprende el negro de humo del interior de los sacos, entonces-
quedan éstos, limpios para otro periodo de filtración. El negro de humo --
desprendido de los sacos, cae por gravedad dentro de una tolva que se en-
cuentra en la parte inferior de la estructura del filtro. Este negro de hu-
mo es manejado por un transportador de gusano a un micropulverizador el --
cual, pulveriza cualquier partícula dura que pudiera estar presente en el-
negro de humo. El negro de humo es muy blando en este estado y tiene una -
densidad de 2 a 8 lb/ft³. Este negro de humo blando se transporta neumáti-
camente al sistema de aglutinación.

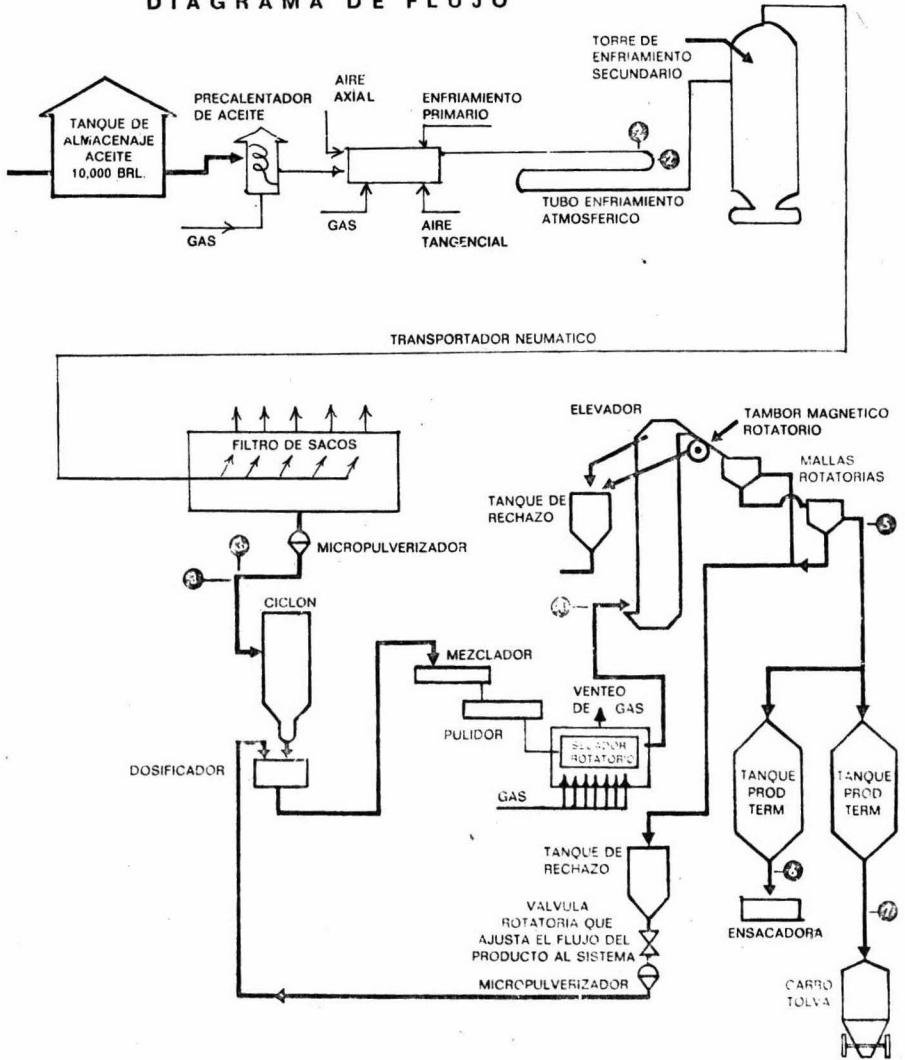
En la operación de aglutinado, el negro de humo suelto es alimentado-
a un flujo dado dentro del mezclador que tiene por objeto formar peloti-
llas, a fin de facilitar su manejo.

La carcasa cilíndrica contiene una flecha que gira a alta velocidad y
en la cual van soldadas unas espigas de acero, anexadas su forma helicoi-
dal. El agua se inyecta en el mezclador, a un flujo aproximado de un kilo-
de agua por kilo de negro de humo seco. Este flujo se marca y se controla-
automáticamente.

Este control es crítico, a fin de lograr alta calidad en el aglutina-
do. Las pelotillas que salen del mezclador, caen por gravedad dentro de un
pulidor de construcción similar, a fin de darles un pulido adicional. Del-
pulidor, las pelotillas, caen también por gravedad, dentro de un secador -
rotatorio. En este punto las pelotillas tienen un contenido de humedad de-
50%.

Las pelotas salen del secador con una humedad de menos de 1%. El aglu-
tinador, pulidor y secador rotatorio, están hechos de acero inoxidable. El

DIAGRAMA DE FLUJO



producto que sale del secador, pasa a través de una placa magnética que -- atrae cualquier partícula metálica que pudiera haber arrastrado el negro -- de humo. El producto, entonces, pasa por un sistema de tamices para clasificarlo por tamaño de pelota.

Las partículas más grandes y más pequeñas son enviadas a un tanque de rechazo, de donde se pasan a un pulverizador y se vuelven a aglutinar a un flujo determinado. El producto es enviado al tanque de almacenamiento de -- donde se procede a encajarse.

NEGRO DE LAMPARA

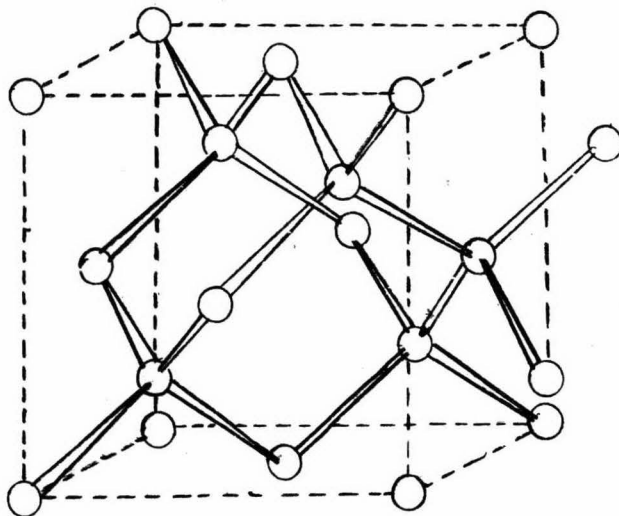
Este negro se obtiene por una modificación del proceso de horno. El -- negro de lámpara se fabrica quemando aceite, usualmente, por mechas sumergidas en el aceite; el humo así producido, se pasa por una serie de cáma-- rras en las cuales el carbón se deposita por gravedad. Este carbón tiene mu chas características distintivas; pero no es importante en la industria hu lera, principalmente por el costo de fabricación.

ESTRUCTURAS Y PROPIEDADES
DEL
NEGRO DE HUMO

Hay dos tipos cristalinos de carbón: Diamante y Grafito.

DIAMANTE.

En el tipo de diamante, cada átomo de carbón, está ligado con otros - cuatro átomos de carbón por concatenación química, que es de 1.5 A. de longitud.

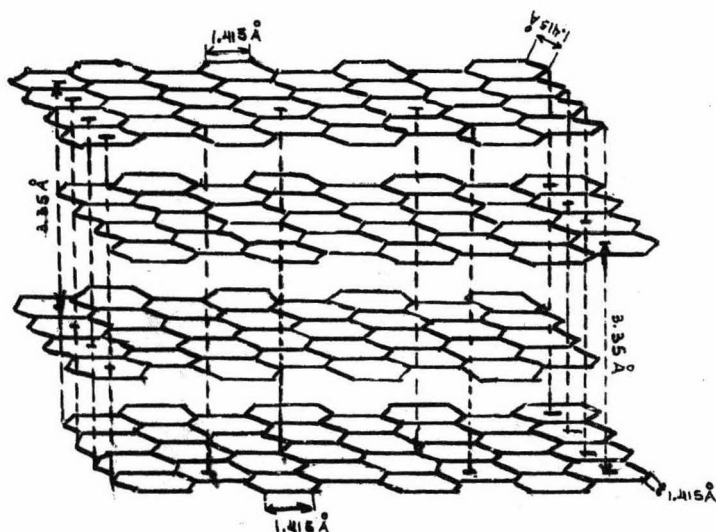


ESTRUCTURA DE UN CRISTAL DE DIAMANTE

Esta distancia de carbón a carbón es típica de las ligaduras sencillas covalentes de carbón. Ver figura.

GRAFITO.

El tipo grafito, tiene una estructura diferente; los átomos de carbón está arreglados en planos paralelos que se extienden a distancias considerables en las dos direcciones.



CRISTAL DE GRAFITO

Cada átomo de carbón en un plano está conectado con otros 3 átomos de carbón en el mismo plano, por fuerzas de valencia, en forma muy parecida a la de los hidrocarburos aromáticos, lo cual proporciona el carácter metálico

co al grafito. Además los átomos de carbón, tienen una distribución regular con respecto a los átomos de carbón de los planos adyacentes. La figura anterior tomada de un artículo de H. L. Riley, muestra la estructura cristalográfica de un cristal de grafito, como lo reveló un análisis de rayos X.

Las fuerzas que sostienen los planos unidos se llaman fuerzas de Van der Waals. Estas fuerzas inter-planos son considerablemente más débiles -- que las fuerzas de valencia, operantes entre los átomos de carbón de un mismo plano. Esto se indica por las distancias mayores entre los planos, 3.35A, que es típica de las fuerzas de Van der Waals, comparada con ----- 1.415 A que es la distancia carbón a carbón dentro de un mismo plano.

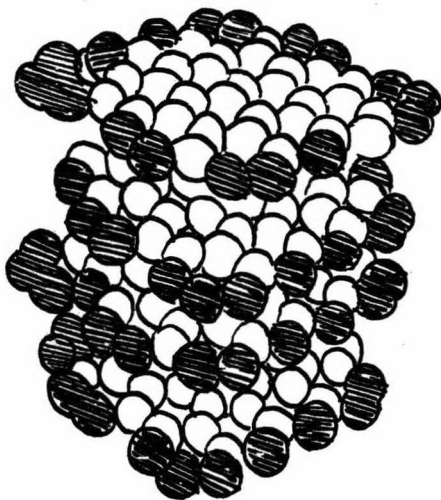
Varios investigadores han estudiado los negros de humo utilizando las técnicas de rayos X. El trabajo de B. E. Warren, ha mostrado en forma casi concluyente, que en los negros de humo, los átomos de carbón están dispuestos en planos como en el grafito, pero que no existe orientación entre los planos.

Comparado con el grafito, los planos son pequeños con un ancho de 10- a 55 A. En el grafito los planos son demasiado grandes para ser medidos -- con precisión por las técnicas de polvo de rayos X. Aproximadamente, se encuentran grupos de 3 a 6 placas colocadas unas encima de otras, en forma similar a un conjunto de tarjetas en desorden.

CRISTALITA TIPICA DE NEGRO DE HUMO.

El típico cristal de negro de humo representado en la figura fué tomado de un artículo de H. L. Riley. La distancia promedio entre los planos grafiticos es ligeramente mayor en negros de humo, que en una estructura verdadera de grafito.

Los planos grafiticos, en los negros de humo, se van formando por un proceso de condensación de anillos aromáticos, al irse pirolizando el hidrógeno; esta condensación y deshidrogenación ocurren simultáneamente. -- Cuando las moléculas aromáticas cristalizan en tercera dimensión, tienden a colocarse unas sobre otras, formando planos superpuestos que dan lugar a la formación de las cristalitas.



CRISTAL DE NEGRO DE HUMO

COMPOSICION DEL NEGRO DE HUMO

CONTENIDO DE HIDROGENO.

Los análisis precisos, de negro de humo, siempre muestran la presencia de hidrógeno, en algunas centésimas por ciento. Esto puede parecer una impureza muy pequeña, pero debe recordarse que el peso atómico del hidrógeno es una doceava parte del carbón. Cada átomo de hidrógeno, atrapa un --- electrón móvil, así que no es sorprendente que éstas, al parecer pequeñas cantidades de hidrógeno, ejerzan una influencia considerable en las propiedades del negro de humo. De hecho, existe una correlación aproximada, entre el contenido de hidrógeno del negro de humo y las dimensiones del cristal, como lo determinan los análisis de rayos X. Existe, también, una relación directa entre el contenido de hidrógeno y la resistencia del negro de humo seco, al paso de la corriente eléctrica, como resultado de la fijación por el hidrógeno de los electrones móviles.

CONTENIDO DE OXIGENO.

El oxígeno siempre se encuentra presente en los negros de humo comerciales. Su contenido varía desde menos de 1% en los negros de horno, a 2 ó 4% en los negros de canal y 10% en los negros usados como colorantes. El contenido de oxígeno depende de la naturaleza de la materia prima empleada, la temperatura, las características de la atmósfera oxidante, y el tratamiento dado al negro de humo durante su proceso.

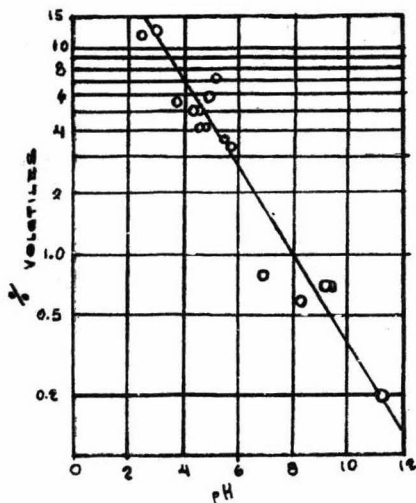
El contenido de oxígeno, que frecuentemente se creía ser característico de grados específicos de negros de canal, es tan parecido, que no sería posible usarlo como un medio para clasificar estos negros. Sin embargo la diferencia entre los contenidos de hidrógeno, de los diferentes tipos de negros de canal, resalta claramente.

PROPIEDADES DEPENDIENTES DEL CONTENIDO DE OXIGENO.

MATERIA VOLATIL.- La relación entre la materia volátil y el contenido de oxígeno del negro de humo ha sido señalada por C. B. Johnson. Generalmente se determina a 1700°F. A esta temperatura se desprende una pequeña cantidad de hidrógeno, con humedad y óxidos de carbono.

La prueba de materia volátil es de importancia, en el caso de negros de canal. Sin embargo, esta determinación produce resultados erráticos en los negros de humo de horno, los cuales contienen pequeñas cantidades de materia volátil.

La relación entre pH y materia volátil ha sido investigada por ----- Wiegand, para diversos tipos de negro de humo.



RELACION ENTRE MATERIA VOLATIL
Y pH EN VARIOS NEGROS DE HUMO.

pH.-

En el caso de los negros de canal su pH está directamente relacionado al contenido de oxígeno. Entre más alto es el contenido de oxígeno, tanto más bajo o ácido es el pH. Es evidente que el complejo $C_x O_y$ hace selectiva a la superficie del carbón para absorber materiales alcalinos. Al mismo tiempo debe reconocerse que el TAMAÑO DE PARTICULA, también tiene efecto, ya que la concentración de $C_x O_y$ por unidad de superficie, es importante. En otras palabras, dos negros que tengan el mismo contenido de oxígeno podrían tener muy diferente valor de pH, dependiendo del tamaño de partícula que controla la concentración en la superficie del complejo $C_x O_y$. Un negro de tamaño de partícula fina, tiene un pH mayor, para un $C_x O_y$ dado, -- que el que tiene un negro de humo de partícula grande.

En el caso de los negros, de los cuales se ha eliminado el oxígeno, y refiriéndonos todavía a los negros obtenidos por el proceso de contacto, - el pH se eleva al rango alcalino. La superficie del carbón es ahora selectivamente absorbente hacia los materiales ácidos. Este fenómeno es atribuible a la naturaleza de la superficie del carbón. Una superficie pura de -- carbón, tiende a atraer los iones de hidrógeno del agua, produciendo una -- disminución de iones hidrógeno en el agua circundante a las partículas de carbón. Esta disminución de la concentración del iones hidrógeno se traduce en un aumento de pH. A medida que se adhiere oxígeno a la superficie, - se va disminuyendo la absorción selectiva hasta un punto donde ya no hay -- absorción y el negro de humo es neutro. Al ir aumentando la cantidad de -- oxígeno, el pH continúa disminuyendo a valores tan bajos como 2.5.

Los negros de horno han introducido un segundo factor para controlar el pH. Se mencionó, al tratar de la fabricación de estos negros, que son -- enfriados rociándolos con agua. El agua es evaporada y cualquier sal apare

cerá en el negro de humo final. Las cenizas contenidas en los negros de cañal solo son trazas. En el caso de los negros de horno el contenido de cenizas muy bien puede llegar hasta el 1%. La mayoría del agua natural de abastecimiento, contiene predominantemente sales alcalinas. Consecuentemente, estas sales se introducen en el negro de humo y producen mayor alcalinidad. Esto es algo muy importante que el fabricante de negro de humo no debe pasar por alto.

AZUFRE.

La mayoría de los negros de humo contienen azufre, en cantidades que varían de cero al uno por ciento aproximadamente, según la naturaleza de la materia prima. La mayoría del azufre presente se encuentra combinado químicamente con el carbón. Los compuestos de hule, fabricados con negro de humo de alto azufre, ocasionan algunas dificultades de proceso, como prevulcanizaciones, tiempos de quemamiento bajos o módulos altos, en los artículos vulcanizados.

OTRAS IMPUREZAS.

Además del azufre, existen otras impurezas en los negros de humo, como la humedad que debe controlarse a un 1% máximo, las cenizas provenientes de las sales del agua y equipo de proceso, que no deben exceder el 0.5% ó 0.75%, el aire ocluido entre los aglomerados de partículas, y los extractables que aunque tienen un efecto despreciable en las propiedades de los compuestos de hule, pueden impartir un color indeseable a los productos de color claro.

PROPIEDADES FISICO - QUIMICAS

Son aquellas características intrínsecas del negro de humo que afectan el grado de refuerzo en compuestos de elastómeros.

Estas propiedades son:

- 1.- Tamaño de partícula
- 2.- Estructura
- 3.- Area de la superficie
- 4.- La actividad de la superficie

En los últimos cinco o diez años, se han logrado fantásticos progresos en la técnica relacionada con el control y medida de estas propiedades. El grado de perfección está claramente reflejado en las estrictas especificaciones y en la habilidad de los productores para cumplir con estos requisitos.

Revisemos estas cuatro propiedades y la manera de identificarlas.

1.-El tamaño de partícula es determinado por un microscopio electrónico. Este método generalmente requiere mucho tiempo y un equipo sumamente costoso. Un método mucho más simple es el determinarlo por el método de coloración o midiendo el grado de reflexión relacionado con un estandar conocido de negro de humo. El negro estandar y la muestra a ser analizada son mezclados, con iguales cantidades de óxido de zinc y barniz de litografía, y molidos igual número de veces. Un medidor de reflexión es usado para establecer la exacta capacidad o poder de coloración. Esto ayuda a determinar variaciones o diferencias en partículas de igual tamaño. Este tipo de medida es necesario para asegurar la uniformidad de producto. Generalmente, el precio de los negros de humo está relacionado con su tamaño de partícula.

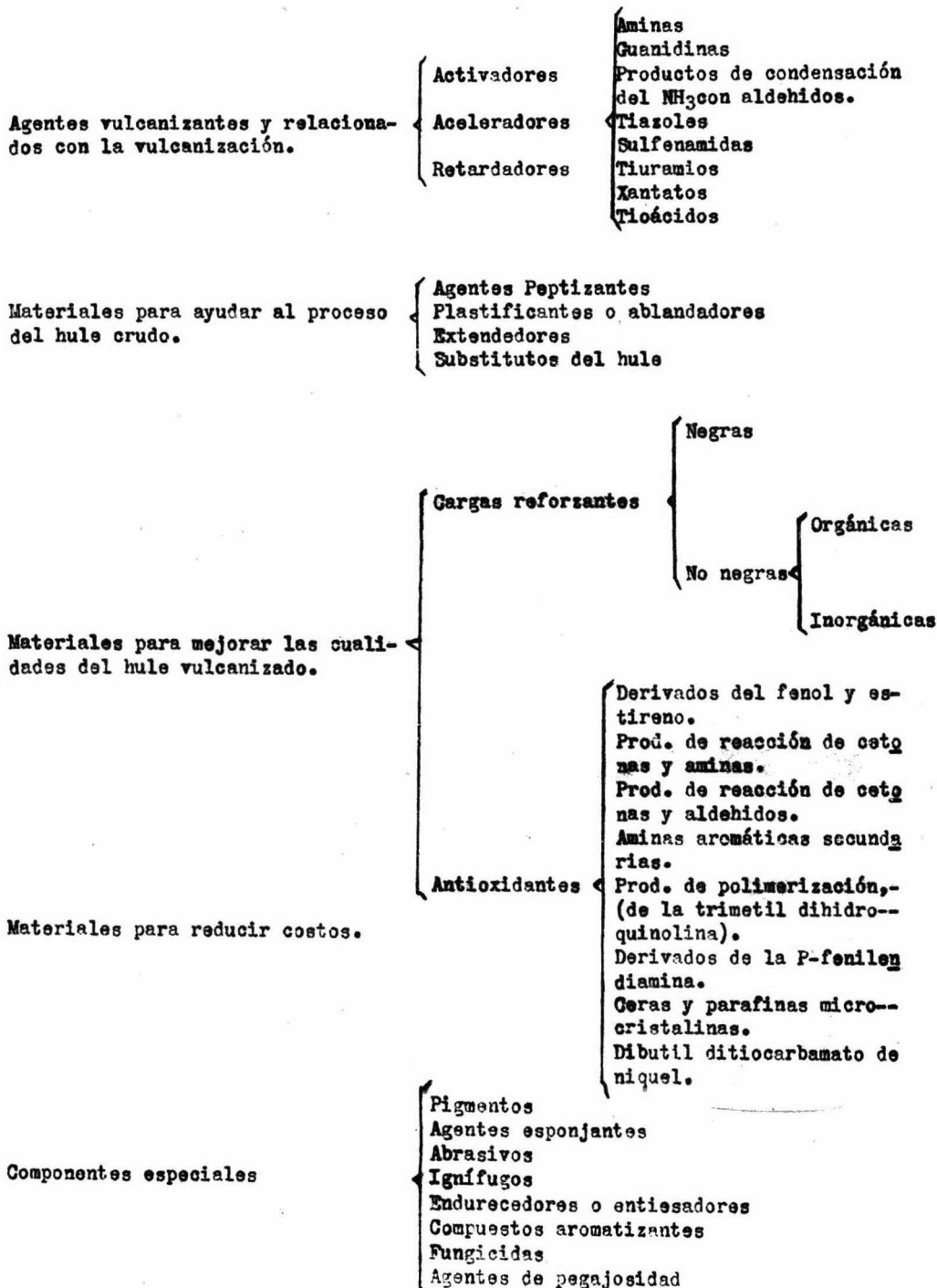
2.-Estructura o grado de enlace entre las partículas. El método más práctico para determinar la estructura es por medio del absortómetro que es un aparato para medir la cantidad de aceite que absorba, una cantidad dada de negro de humo. La cantidad de aceite absorbido está relacionada di

rectamente con el grado de estructura de las partículas. Se utiliza, para esta prueba, el ftalato de dibutilo, debido a su pureza química.

3.-Otra propiedad medible es el area de superficie, la cual está relacionada con el diámetro absoluto y las irregularidades de la superficie de la partícula. La superficie puede medirse mediante la absorción de nitrógeno gaseoso, pero el método más comunmente usado es el de la absorción de yodo, porque es un método muy simple y da una exactitud casi igual al método que emplea nitrógeno. El area de superficie aumenta a medida que el tamaño de partícula decrece.

4.-La cuarta propiedad que hemos mencionado es la actividad de la superficie. No existe un método estandar que mida esta propiedad. Se ha descubierto que 90% de la influencia de un negro de humo es debido al tamaño de la partícula y a su estructura, y muy poca influencia tiene el area de superficie. Diferencias debido a la actividad de la superficie son evidentes ya que si observamos diferencias en velocidad de vulcanización o cura entre dos negros de humo que tienen las mismas propiedades físico-químicas.

INGREDIENTES EN UNA FORMULACION DE HULE



En el cuadro anterior, suponiendo los elastómeros usados en la formulación, hemos dividido los principales componentes de las fórmulas según las familias en que se pueden dividir.

Antes de ocuparnos de estos materiales, veamos algo relacionado con la vulcanización. Para tratar de dar una definición de vulcanización es necesario ver primero los cambios notables que produce este fenómeno en el hule: El compuesto del hule crudo es muy plástico, es decir, que si se hace actuar un esfuerzo sobre el material, éste se deforma con facilidad y al cesar de actuar el esfuerzo, se recupera lentamente, pero si la deformación ha sido de importancia, el compuesto no recupera su forma original; por el contrario el hule vulcanizado es elástico es decir, que también se deforma con los esfuerzos pero al cesar de actuar éstos, regresa rápida y casi completamente a su forma original. El hule crudo es más o menos pegajoso en su superficie, según el tipo de elastómero de que se trate, y en cambio, ya vulcanizado, no es pegajoso. El hule crudo es frágil y quebradizo a bajas temperaturas, mientras que vulcanizado, su temperatura de fragilización es mucho más baja: en casos de formulaciones especiales para bajas temperaturas, la temperatura de fragilización del hule vulcanizado puede ser hasta 100°F , menor a la del hule crudo.

Otras propiedades que mejoran con la vulcanización, son las de dureza, módulo, carga de ruptura, resistencia al desgarre, a la abrasión, a los agentes atmosféricos y a los ataques bacterianos y de los hongos.

Es un hecho comprobado que la vulcanización es una reacción química. El coeficiente de temperatura de la velocidad de reacción, la composición de los aceleradores, los residuos de la descomposición térmica del vulcanizado y otras varias pruebas confirman que se trata de una reacción química.

Esta es una reacción que tiende a formar una red tridimensional a partir de las moléculas de elastómero que tienen forma de cadenas lineales: - Esta reticulación se puede efectuar insertando un átomo que forme un puente entre dos cadenas; insertando una molécula entre las dos cadenas o ---- creando radicales libres en las cadenas, que al ponerse en contacto suel- den las cadenas unas con otras.

Basándonos en lo expuesto anteriormente se puede dar la siguiente definición de vulcanización: Vulcanización es una reacción química de reticu- lación que transforma al hule, de un material plástico a un material elás- tico.

Como existen muchos tipos de elastómeros, es natural que también haya diferentes tipos de agentes vulcanizantes, según el tipo de elastómero que se vulcanice. A continuación se enumeran en orden cronológico de su descu- brimiento, los principales tipos de vulcanizantes usados para el hule na- tural, el de estireno butadieno y de acrilonitrilo-butadieno.

Monocloruro de Azufre.

Azufre elemental.

Pentasulfuro de antimonio.

Derivados nitrados.

Halogenuros de Selenio y Talurio.

Peróxido de benzofilo.

Azufre naciente.

Selenio.

Diazoaminobenceno.

Disulfuros de tetra-alcohiltiuramio.

Tiocianato de azufre.

Quinonas halogenadas.

Telurio y Fenoles.

Los elastómeros de cloropreno y el polietileno sulfonado, se vulcanizan con óxidos metálicos, y también se pueden vulcanizar varios elastómeros con radiación de pilas atómicas. El agente vulcanizante para los elastómeros comunes, que más se usa, es y con mucho, el azufre elemental, y ca si siempre que se descubre un nuevo elastómero, se trata de vulcanizar con azufre o se modifica de tal manera que se pueda hacer uso de este agente.

Aceleradores: El método primitivo de vulcanización con azufre, tenía la desventaja de su duración; para vulcanizar una pieza cualquiera, se requerían de tiempos de vulcanización de 5 o más horas a 140°C; este hecho hizo que se buscaran aditivos que aceleraran la reacción química y a estos compuestos se les llama aceleradores.

Desde el punto de vista histórico, los primeros aceleradores fueron los óxidos metálicos, litargirio, cal magnesia, alúmina y óxido de zinc. En 1906, Oenslager descubrió el efecto de la anilina y desde entonces se comenzaron a buscar otros tipos de aceleradores orgánicos a partir de la anilina o a partir de otros compuestos completamente diferentes; generalmente la molécula de los aceleradores es un compuesto de nitrógeno y azufre.

Como en el caso de los agentes vulcanizantes, a cada tipo de elastómero y a cada tipo de agente vulcanizante, corresponden diferentes tipos de aceleradores, por lo cual el número de aceleradores de que actualmente se dispone es muy grande y sólo daremos su clasificación. Los aceleradores usados para el hule natural, el HEB y HNB, y vulcanización con azufre, se pueden clasificar desde dos puntos de vista. El primero, desde el punto de vista químico o grupos de compuestos más notables que entra en su composición, cuya división está comprendida en el cuadro sinóptico anterior. El

segundo, desde el punto de vista tecnológico, que se refiere a la actividad del acelerador, o sea la rapidez con que se produce la vulcanización en presencia del acelerador.

Clasificación tecnológica de los aceleradores:

Lentos	90 a 120 minutos	Anilina, Tiocarbanilida, etc.
Moderados	60 minutos	DPG, Hexametilentetramina.
Rápidos	30 minutos	MBT, MBTS.
Ultra acelerados	Pocos minutos	Ditiocarbamatos y Xantatos.

Activadores: Aunque la teoría de la aceleración no está completa, se sabe que los aceleradores de tipo tiuremio tiazol y sulfenamida, requieren la presencia de óxidos metálicos y ácidos grasos para poder funcionar; los más usados son los óxidos de plomo, calcio, magnesio y zinc; y los ácidos-esteárico, láurico, oleico y sus mezclas; también se usan como activadores ciertos productos de reacción de la dibutilamina y el acetato de sodio.

Retardadores: El nombre de estos ingredientes no es muy correcto y sería mejor llamarlos inhibidores; pues su función es inhibir la acción de los aceleradores a las temperaturas de proceso, que son de 120°C o menos, y dejar libremente a los aceleradores a las temperaturas de vulcanización que son 140°C o más.

Se usan retardadores sobre todo en las mezclas que necesitan de un proceso previo a temperaturas elevadas y por tiempos relativamente largos antes de ser vulcanizadas. Los principales retardadores son: La difenilnitrosamina y los ácidos orgánicos como el ácido benzoico, el salicílico, la aspirina, el anhídrido ftálico y otros varios. Los retardadores ácidos, se deben usar adecuadamente y su efecto es casi nulo en los alcalinos; además, algunos son aceleradores de la vulcanización de policloropreno.

MATERIALES PARA AYUDAR AL PROCESO DE HULE CRUDO:

No repetimos su división, puesto que está anexada en el principio de este capítulo.

Agentes peptizantes: Desde los comienzos de la industria hulera se encontró que el hule natural, tal y como llega de las plantaciones es poco plástico y se requería mucha energía para el mezclado; pero así mismo, se descubrió que si se mastica el hule en molinos, por cierto tiempo, éste se -- ablanda. La explicación de este fenómeno es la siguiente: Las moléculas del elastómero son cadenas muy largas de átomos de carbono, de peso molecular del orden de un millón, y por su excesivo tamaño, se deslizan unas sobre otras con dificultad, esto es lo que eleva la viscosidad del hule. El trabajo mecánico en los molinos, rompe las cadenas haciéndolas de peso molecular más bajo y más móviles.

Como se dijo antes, la masticación rompe las moléculas, pero los segmentos quedan con valencias libres en los extremos que tienden a volverse a saturar, siendo su duración, como radical, muy corta. Si la masticación se efectúa en una atmósfera inerte, como nitrógeno, no resulta eficaz, --- pues los radicales formados vuelven a reconstruir moléculas de casi el mismo orden y a veces se forman compuestos ciclizados de aún más baja movilidad; en cambio, si la masticación se hace al aire, en presencia de oxígeno, este elemento satura los radicales libres e impide la regeneración de moléculas grandes.

La simple masticación de hule natural en presencia de aire, basta para disminuir su plasticidad, pero en el caso del HEB por el contrario, la masticación a altas temperaturas tiende a aumentar el contenido de gel y hay una tendencia a aumentar el peso molecular medio del elastómero. Como, además, en el hule natural se requiere bastante tiempo de masticación para tener un hule procesable, se vio la necesidad de buscar materiales que ace

leraran la oxidación. Estos compuestos se conocen como peptizantes.

Con pocas excepciones, los peptizantes son derivados aromáticos del azufre, principalmente mercaptanos y sus sales de zinc.

Plastificantes o ablandadores: La acción de la masticación no es suficiente para poder agregar al hule grandes cantidades de cargas conservando baja su viscosidad; al agregar cargas reforzantes, la viscosidad vuelve a subir y por esto hay necesidad de agregar plastificantes para mejorar su procesabilidad.

El primer plastificante usado a gran escala fue el alquitrán de pino, pero ahora se ha substituido casi totalmente con derivados del petroleo.

Así como hay varios tipos de elastómeros, los plastificantes se deben usar de acuerdo con su compatibilidad con el hule que se va a plastificar; si se agrega a un elastómero un aceite no compatible, se tendrán dificultades por la posible exudación del aceite en el producto terminado.

Los principales plastificantes son: El alquitrán de pino, ácidos grasos, algunos terpenos monocíclicos, aceites vegetales, ceras y parafinas, ésteres de los ácidos fosfórico, ftálico y maleico y aceites de silicón.

Extendedores: Al comenzar la fabricación del hule HEB, se encontró -- que una polimerización demasiado avanzada, producía elastómeros de buenas características finales, como alta abrasión y carga de ruptura, pero que eran materiales casi imposibles de procesar debido a su muy alta viscosidad. Con el descubrimiento de nuevos catalizadores de polimerización y el proceso de polimerización en frío, se obtuvieron materiales menos ramificados, pero aún así, al llegar a cierto nivel, la viscosidad era demasiado alta. La compañía General Tire, encontró un medio para utilizar estos polímeros de alto peso molecular, Al látex de hule, antes de su coagulación, se le agrega una emulsión de aceite de petroleo y una vez homogeneizada la

mezcla se procede a la coagulación y se sigue el proceso normal.

El material así obtenido tiene un conjunto de buenas cualidades, alta resistencia a la abrasión y desgarré, alta carga de ruptura, una viscosidad adecuada y un bajo costo; además permite la incorporación de mayor cantidad de cargas y plastificantes. Este proceso de extensión se aplica ya a varios elastómeros aparte del HEB y aún se ha obtenido, en escala experimental, hule natural extendido con aceite.

Substitutos del hule: En esta clasificación se verán materiales que ayudan al proceso, pero en realidad no substituyen al hule, pues no se puede hacer una mezcla en la que se haya substituido todo el hule. El primer substituto es el hule mineral o asfalto soplado, que se obtiene calentando el asfalto y soplándole aire; esto produce una oxidación y ciclización de los hidrocarburos, formándose un cuerpo negro, ligeramente elástico, que plastifica bastante al hule y toma parte en la reacción de vulcanización endureciendo el vulcanizado.

El facticio es el segundo substituto, se obtiene por la reacción de aceites de colza o de ricino, con azufre o monocloruro de azufre a alta temperatura. El facticio no se usa para bajar costos, sino para mejorar propiedades; hace compuestos más rígidos en crudo, ayuda a la incorporación de cargas y a retener en la mezcla mayores proporciones de aceite; tiene el inconveniente de reducir la coherencia de las mezclas. Este inconveniente se aprovecha para la fabricación de borradores.

El hule regenerado, sí es realmente un substituto, ya que es posible hacer mezclas en las que todo el elastómero usado es el del regenerado. El proceso de regeneración, consiste, en eliminar de los desperdicios del hule vulcanizado, la mayor cantidad posible de materiales ajenos a los compuestos de hule, moler el hule y plastificarlo con peptizantes y plastifi-

cantes para poderlo mezclar y procesar de nuevo.

El caso más importante de regeneración es el del hule de llantas. Para esta regeneración, primero se elimina las cejas y se raspa el hule del recubierto que se puede regenerar directamente; en cuanto a las carcacas, hay que eliminar la cuerda y para esto, hay los procesos ácido, alcalino, neutro y térmico, que a grandes rasgos consisten en desmenuzar completamente la carcasa en molinos estriados y poner esta masa en contacto con soluciones de ácido sulfúrico, de sosa cáustica, o de cloruro de zinc o de calcio y calentar la mezcla; el reactivo disuelve o destruye el material textil y lo afloja del hule, lo que permite eliminarlo por lavado.

En el proceso térmico, el hule se calienta en una especie de tubulador llamada regenerador, donde se quema el material textil, reduciéndolo a carbón, que queda en el hule como carga. En los procesos por vía húmeda, - junto con las soluciones, se agregan al hule aceites regeneradores que bajan la viscosidad del hule. Después del tratamiento se lava el producto en molinos lavadores hasta eliminar la cuerda y los reactivos; una vez lavado, se pasa a molinos refinadores donde se rompen todas las partículas gruesas, si es necesario, se le agregan cargas reforzantes o aceites plastificantes de donde se obtiene el producto, en forma de laminillas delgadas que se superponen hasta formar láminas de un grueso de unas 3 cm.; estas láminas se entalcan, se apilan en tarimas y quedan listas para vender.

El hule regenerado contiene cerca del 50% de hule que puede vulcanizar, además de cargas reforzantes, aceites, óxido de zinc y parte de los aceleradores y antioxidantes del compuesto original; por lo tanto, en mezclas con regenerado se puede bajar el contenido de algunas de estas sustancias.

El regenerado mejora ciertas propiedades, como son la pegajosidad, el

hinchamiento al salir de la tubuladora, la cantidad de cargas que se pueden agregar, etc., por otra parte las propiedades mecánicas del vulcanizado bajan un poco con la adición de regenerados.

MATERIALES PARA MEJORAR LAS CUALIDADES DEL COMPUESTO VULCANIZADO.—Estos materiales son los que mejoran las propiedades físicas originales del vulcanizado, o sean las cargas reforzantes y los compuestos que ayudan a conservar estas propiedades durante el servicio de piezas vulcanizadas o sean los antioxidantes, y otros agentes protectores.

Cargas reforzantes.—Desde antes del descubrimiento de la vulcanización del hule, ya se había visto la necesidad de agregar al elastómero ciertos polvos que mejoran sus propiedades, y ahora, con el desarrollo de los elastómeros sintéticos, se ha visto que para algunos elastómeros, es indispensable la adición de cargas que mejoren sus propiedades. Las cargas se dividen, según el efecto que imparten a las propiedades finales de la mezcla, en cargas reforzantes y en cargas inertes o diluyentes; estas últimas caen en la categoría de los materiales para reducir costos, que se verán después.

Las cargas reforzantes, aumentan la dureza del material, elevan su módulo y la carga de ruptura; según su concentración, y su tipo, pueden elevar o bajar la última elongación, aumentan la resistencia al desgarre, a la abrasión, a la deformación permanente por compresión, y en general, mejoran la resistencia a los agentes exteriores; en la mezcla cruda, elevan la viscosidad, aumentan la generación del calor en el procesado y por ende, el peligro de prevulcanización y disminuyen la pegajosidad.

Las cargas reforzantes se dividen en negras y no negras. Ya se dijo anteriormente que esta división obedece al negro de humo.

La principal industria productora de negro de humo, para la industria

hulera, se desarrolló en los EE.UU. y los tipos diferentes de negros se -- bautizaron con nombres en inglés, que indican su método de fabricación y -- algunas de sus propiedades esenciales; a continuación se da una tabla de -- los principales tipos de negros con sus nombres:

HPC: Hard Processing Channel (Negro de canal de proceso duro)

MPC: Medium processing Channel (Negro de canal de proceso intermedio)

EPC: Easy Processing Channel (Negro de canal de fácil proceso)

CC: Conductive Channel (Negro de canal conductor)

SAF: Super Abrasion furnace (Negro de horno de super abrasión)

ISAF: Intermediate Superabrasion furnace (Negro de horno de abrasión intermedia-superior)

HAF: High abrasion furnace (Negro de horno de alta abrasión)

MAF: Medium abrasion furnace (Negro de horno de abrasión media)

FEF: Fast extrusion furnace (Negro de horno de extrusión rápida)

FF: Fine furnace (Negro de horno de partícula fina)

HMF: High modulus furnace (Negro de horno de alto módulo)

GPF: General Purpose furnace (Negro de horno de uso general)

HLF: High loading furnace (Negro de horno de alta capacidad de carga)

SRF: Semi Reinforcing Furnace (Negro de horno semi reforzante)

CF: Conductive furnace (Negro de horno conductor)

MT: Medium Thermal (Negro de proceso termal partícula media)

FT: Fine Thermal (Negro de proceso termal de partícula fina)

Hay algunas otras clases de negro de humo, pero son de poco uso, como los de acetileno. De unos seis años a la fecha ciertos tipos de negros llevan después de las letras antes dichas, los subfijos LM, HM, LS y HS que -- respectivamente quieren decir: bajo módulo, alto módulo, baja estructura y alta estructura.

En México se fabrican tan solo cinco tipos de negro de humo, que ---- corresponden a los tipos ISAF-HS, HAF-HS, GPF-HS y FEF.

Las cargas no negras, se dividen en orgánicas e inorgánicas; las cargas orgánicas son principalmente, el hule ciclizado, la lignina, las resinas de estireno-butadieno de alto contenido de estireno y las resinas de fenol formaldehído. Estas cargas orgánicas tienen la ventaja de ser de un peso específico bajo, parecido al del hule, pero por otra parte, no dan -- las mismas propiedades de las inorgánicas, y su costo es elevado.

Las cargas reforzantes blancas inorgánicas principales son las si---- guientes, enumeradas en orden decreciente de reforzamiento:

Sílico precipitada

Silicato de calcio precipitado

Silicoaluminato de sodio

Caolín o arcilla dura

Carbonato de magnesio precipitado

Sulfato de bario precipitado

Carbonato de calcio precipitado y tratado

Oxido de Zinc.

En las cargas inorgánicas, el que una carga sea más o menos reforzante, depende desde luego de su composición química y además, cosa muy importante, el grado de finura de la partícula y del tratamiento superficial.

Antioxidantes.— Las materias primas conocidas como antioxidantes, tienen un nombre tan poco feliz como los retardadores, pues si un compuesto de hule natural se protege con antioxidantes de todas maneras se verá destruido por la acción de oxidantes, tales como el ácido nítrico, el permanganato, los cloratos o el cloro gaseoso; los antioxidantes y los antiozonantes sólo protegen al hule de dos oxidantes, el oxígeno y el ozono atmosféricos,--

y en ciertos casos especiales, contra los óxidos de nitrógeno atmosféricos. Un nombre más correcto sería el de antidegradantes, antienvejecientes o antioxidante, pero en México ya está muy arraigado el uso del término antioxidantes.

El principal causante del envejecimiento de los artículos de hule es el oxígeno, que hace que bajen su carga de ruptura y elongación, tenga menos resiliencia, varíe su módulo y dureza y se llene su superficie de grietas, o se vuelva pegajosa y blanda.

La acción del oxígeno se ve favorecida por la presencia de catalizadores, sales de hierro, cobre, manganeso o níquel, así como por la alta temperatura, luz solar, rayos ultravioletas, trabajo mecánico y en general el intemperismo.

La clasificación desde el punto de vista tecnológico es:

Protección contra:

Contra la oxidación en el almacenamiento

Contra la oxidación por calor

Contra la oxidación por la luz

Contra la oxidación por intemperismo

Contra la oxidación por radiaciones

Contra la oxidación por trabajo mecánico

Inhibidores de los catalizadores de la oxidación, etc.

La clasificación que hicimos desde el punto de vista químico ya se encuentra en el cuadro sinóptico.

MATERIALES PARA REDUCIR COSTOS.

Cargas inertes o diluyentes.— Aunque generalmente, todos los materiales que entran en la formulación, refuerzan o modifican alguna o algunas de las propiedades, hay algunas cargas cuyo refuerzo es poco y se agregan

principalmente para bajar costos aumentando el volumen de la mezcla, sin reducir demasiado las otras propiedades.

Entre las cargas inertes están el caolín blando, el blanco de España, el talco, la mica en polvo, el litopón, el polvo de pizarra y la tierra de infusorios. Para las mezclas de ebonita o hule duro se usan como cargas el polvo de ebonita, el polvo de antracita y harina de madera.

COMPONENTES ESPECIALES.

Los ingredientes que acabamos de ver son de uso general y todas las mezclas llevan uno o varios de ellos (salvo mezclas muy finas) pero hay -- cierto tipo de mezclas, que llevan ingredientes específicos para la función que van a desempeñar y que no llevan la generalidad de los demás. Estos componentes especiales son los que enumeramos en un principio; veremos algunos de ellos.

Pigmentos.— Las mezclas blancas o de tintes delicados necesitan una base blanca, como el óxido de titanio, el litopón, el óxido o sulfuro de zinc; para los artículos de color se necesitan colorantes que pueden ser inorgánicos u orgánicos; cualquiera que sea su tipo, deben ser especiales para hule, ya que deben resistir agentes químicos como el azufre, aceleradores y antioxidantes y además las altas temperaturas de vulcanización.

Ignífugos.— Todos los hules, naturales y sintéticos, son combustibles y si se eleva lo suficiente la temperatura, arden; entonces los ignífugos no -- sirven para hacer incombustibles los artículos, sino para que no se propague la llama. Los ignífugos son de dos clases, los que tienen cloro en su molécula y materiales que al quemarse dejan cenizas fácilmente fusibles -- que cubren las brasas con una capa que sofoca la llama. Los principales ignífugos son los carbonatos de zinc y magnesio, sales de ácido bórico, los aceites plastificantes, ésteres del ácido fosfórico y parafinas cloradas.

Fungicidas.- El hule natural y algunos de los sintéticos, en estado crudo, al estar en ambiente húmedo y caliente pueden desarrollar ciertas formas de hongos o microorganismos que los descomponen, sin embargo, los hules -- vulcanizados, por su contenido de azufre y compuestos azufrados y nitrogenados, casi nunca se alteran, así pues, los fungicidas no se agregan para proteger al hule sino para dar protección a los textiles que se usan como refuerzo; un ejemplo de fungicida es el pentaclorofenato de sodio.

En fin, casi no hay material que no se haya mezclado al hule para ver el efecto que produce en las mezclas, unas veces con buenos y otras con ma los resultados, se sigue constantemente ensayando con nuevos materiales, - nuevas técnicas para mejorar las mezclas.

P A R T E P R A C T I C A

Es por todos sabido, que en una fábrica, antes de autorizar la materia prima para producción, tiene necesariamente que pasar por una verificación en Control de Calidad. En nuestro caso específico el negro de humo, para medir en qué proporción afectará a las mezclas, o sea, para verificar si cumple con lo especificado, se mezcla con otros materiales, en una formulación estandar y comprobamos si las propiedades, de la mezcla, después de vulcanizada, está o no, dentro de los límites que fija la Empresa.

Empero, pudiera ser que un dato de algunas de sus propiedades fuera erróneo, no por estar mal el material, sino por haber perdido algo de él, al mezclar.

Habiendo observado que al mezclar, siempre se pierde algo de material y en especial el negro de humo, por entrar en mayor cantidad en la mezcla y por las razones dadas en la introducción, quise saber hasta qué punto afecta esta pérdida de negro de humo a las propiedades de la mezcla. Y saber qué cantidad de material es permisible perder al mezclar, sin que sea significativo al valorar las propiedades.

Esta es nuestra finalidad, además, lleva implícito el saber cual es el valor ideal para una propiedad al mezclar cantidad de negro de humo.

Es ésta nuestra finalidad, no la de comparar el GPF con otros negros, aún cuando pudiera ser un tema interesante, puesto que cuando este negro, se agregó al espectro de los negros, entre el SRF y el HMF, se creía que podría aplicarse de una manera general; (de ahí que se le llame GPF).

Esta clase de negro (GPF), se utiliza principalmente en armazón de llantas, cámaras, llantas de bicicleta y artículos mecánicos, entre otras

cosas. Así mismo, se utiliza para forro de cable eléctrico, suela de zapatos, etc. Sustituye con ventajas al SRF.

Sus particulares propiedades físico-químicas son las siguientes:

Diámetro de partícula 634 Å, Area de superficie 33.5 m²/g, Número de Yodo 26-42 ml/g, Absorción de DBP 85-105 ml/100g, densidad aparente ----- .368-.448 g/cm³, cenizas % 0.75, pH 7.5, Arenas malla 30: 0.0010%, Arenas malla 325: 0.1%.

Ahora, sus propiedades físicas vulcanizadas a 145°C son: Módulo 300% a 15' = -450 Kg/cm²; Módulo 300% a 30' = -575 Kg/cm².

Tensión a la ruptura para la vulcanización a 15' es de 60 Kg/cm² y - para 30' es de -61.5 Kg/cm². Todas estas propiedades están comparadas contra el IRB # 3, en la formulación que utilizamos en capítulos anteriores.

Las propiedades afectadas por las características del negro de humo, en los elastómeros, son las siguientes:

PARA HULE NATURAL

	Diámetro partícula.	Area Superf.	Estructura
Módulo 300%		x	x
Tensión a la			
Ruptura	x		x
Dureza	x	x	x
Generación de			
Calor	x	x	x
Resiliencia	x		x

HULE ESTIRENO - BUTADIENO

	Diámetro de partícula.	Area Superficial.	Estructura
Módulo 300%	x	x	x
Tensión a la Rup.	x		x
Dureza			x
Encogimiento en Tubulado.	x		x
Viscosidad		x	x
Velocidad de Extrusión.		x	x
Indice de abrasión	x		

Puede verse claramente, en estas tablas de investigaciones inéditas de NEGROMEX, las propiedades que varían con el Negro de Humo, utilizando formulaciones tipo.

Antes de entrar a medir las propiedades de la mezcla, analicemos algunas propiedades del Negro GPF.

De las tres propiedades físico-químicas que hemos puesto en las tablas, la que afecta menos, es el area de superficie y como ésta se mide por el No. de Yodo, se estudió la posibilidad de ver si afectaba la cantidad de negro de humo en una formulación, midiendo antes el No. de Yodo del Negro GPF.

En primer lugar se trató de ver si afectaba al GPF el tiempo de secado. En una estufa de aire caliente a 105°C, aproximadamente, se colocó una cantidad suficiente de negro GPF y se fueron tomando muestras cada 10 minutos hasta llegar a un tiempo de 2 horas; posteriormente cada hora hasta un tiempo de 24 horas. Las muestras se fueron titulando a los 20 -

minutos de que se sacaron de la estufa y dieron un valor de 21.2 ml. de gasto constante de tiosulfato para 0.5 g. de negro. No se comparó con el IRB-3. El valor de las normalidades, fue del valor que pide el ASTM y que son para la Solución de Yodo y Tiosulfato, respectivamente: 0.0473 y ---- 0.0394. Luego el tiempo de secado no afecta o afecta poco al area de superficie.

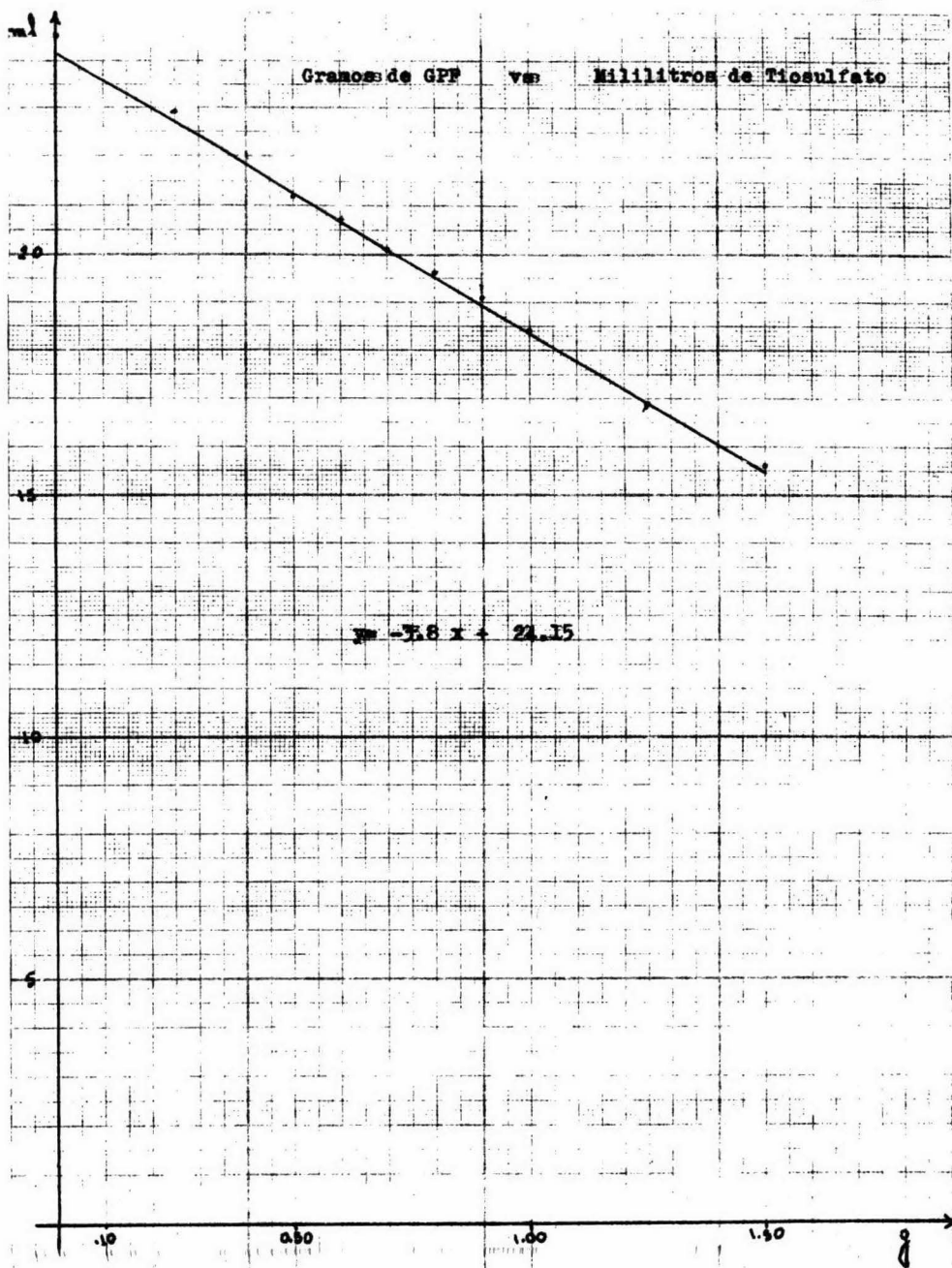
Otra prueba consistió en determinar si es proporcional la cantidad de negro, puesta a prueba, con la cantidad de yodo absorbida. Se preparó la muestra secándola una hora y se fueron tomando cantidades de negro de humo, obteniéndose la siguiente tabla:

g. de GPF	ml. de Tiosulfato
0.0	24.5
0.25	22.9
0.50	21.2
0.60	20.7
0.70	20.1
0.80	19.6
0.90	19.1
1.00	18.4
1.25	16.9
1.50	15.6

Es obvio decir que esto fue mezclado con 25ml. de solución de yodo y agitado durante medio minuto, al cabo del cual se filtró y se titularon 20 ml. de los obtenidos, dando la tabla anterior.

No se pudieron seguir tomando datos pues con 1.60 g. ya no se podían obtener los 20 ml. para titular.

Se encontró la fórmula de estos datos experimentales y se obtuvo que



para el Negro de Humo GPF su pendiente es -3.8 y su fórmula es: -----
 $Y = -3.8 x + 25.15$ donde Y es el número de ml. de tiosulfato y X el número de gramos de negro. Se encontró que para este negro el grado de absorción de yodo es una función lineal del número de gramos de negro. Por lo tanto en una mezcla si es mayor la cantidad de negro de humo, mayor será su superficie y no estará afectada por interferencia entre moléculas.

Con relación a lo anterior fue establecido que los negros que tuvieran un alto contenido de oxígeno, absorberían más que aquellos negros que fueran bajos en oxígeno.

Ahora pasemos a las mezclas hechas con hule sintético y con hule natural y la manera como se obtuvieron gráficas y resultados.

Se prepararon once mezclas con una fórmula tipo a base de hule natural, variando solamente la cantidad de negro de humo empleado, de 10 en 10 gramos, en el rango de 0 a 100 g.

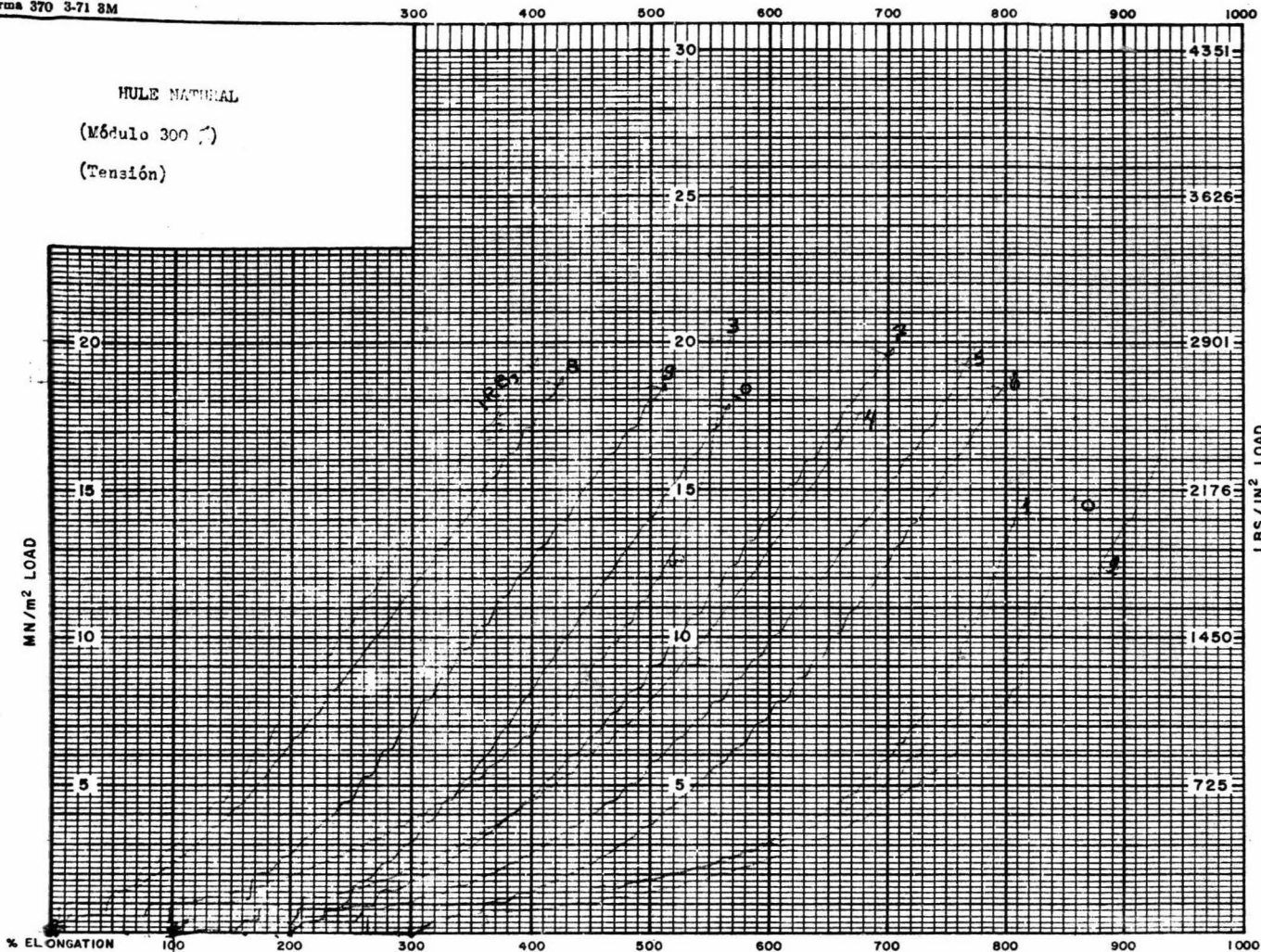
Lo propio se hizo para una formulación a base de hule sintético SBR-1712.

La fórmula empleada fue de 200 g. para hule, 100 g. óxido de zinc, - 6.00 g. para ácido esteárico, 1.2 g. para disulfato de benzotiazol, 5.00g para azufre y las cantidades respectivas del negro GPF. Las mezclas se -- vulcanizaron en 15 y 30 minutos.

Los datos obtenidos para rebote, densidad, módulo 300%, etc., se fueron tabulando y posteriormente se pasaron en gráficas. Para obtener la -- curva ideal recurrimos a la resolución por Estadística.

Para llegar a determinar una ecuación que nos relacione las variables, un primer paso que nos sirve de ayuda es la colección de datos que -- muestren los correspondientes valores de las variables consideradas.

El siguiente paso es representar los puntos en un sistema de coord-



nadas rectangulares. Si los datos se aproximan bien a una línea recta, se dice que entre las variables existe una relación lineal.

El método que empleamos en esta tesis, es el de mínimos cuadrados.

De todas las curvas de aproximación a una serie de datos puntuales - la curva que tiene la propiedad de que $D_1^2 + D_2^2 + D_n^2$ es mínimo, se conoce como la mejor curva de ajuste. Una curva que presente esta propiedad se dice se ajusta a los datos por mínimos cuadrados y se llama curva de mínimos cuadrados.

La recta de aproximación por mínimos cuadrados del conjunto de puntos $(X_1 Y_1)$, $(X_2 Y_2)$, ..., $(X_n Y_n)$, tiene la ecuación:

$$Y = a_0 + a_1 X$$

de donde a_0 y a_1 se determinan mediante el sistema de ecuaciones:

$$\Sigma Y = a_0 N + a_1 \Sigma X$$

$$\Sigma XY = a_0 \Sigma X + a_1 \Sigma X^2$$

que son las llamadas ecuaciones normales para la recta de mínimos cuadrados.

Con esta recta de regresión obtenemos parte de nuestro objetivo; pero como la parte medular fue el obtener o ver, en qué proporción, a una propiedad, afecta la pérdida de negro de humo en la mezcla; obtuvimos rectas paralelas a la curva de regresión y esto mediante el error típico de la estima:

Si Y_{est} representa el valor de Y estimado para los valores de X dados, una medida de dispersión alrededor de la recta de regresión de Y sobre X viene dada por la cantidad.

$$S_{xy} = \sqrt{\frac{\Sigma (Y - Y_{est})^2}{N}}$$

que se llama error típico de la estima de Y sobre X.

Obviamente que si el error típico es cero o cercano a cero, prácticamente el perder poca cantidad de negro de humo afectará al medir esta o - aquella propiedad significativamente.

Las siguientes curvas fueron obtenidas bajo estas condiciones.

Debe, además, recordarse que el factor importante en la calidad del - vulcanizado es una fórmula bien balanceada. En cuanto al negro de humo, - la calidad del vulcanizado, es gobernada por dos factores, que son el efecto de absorción y el pH del negro de humo, mencionado con anterioridad.

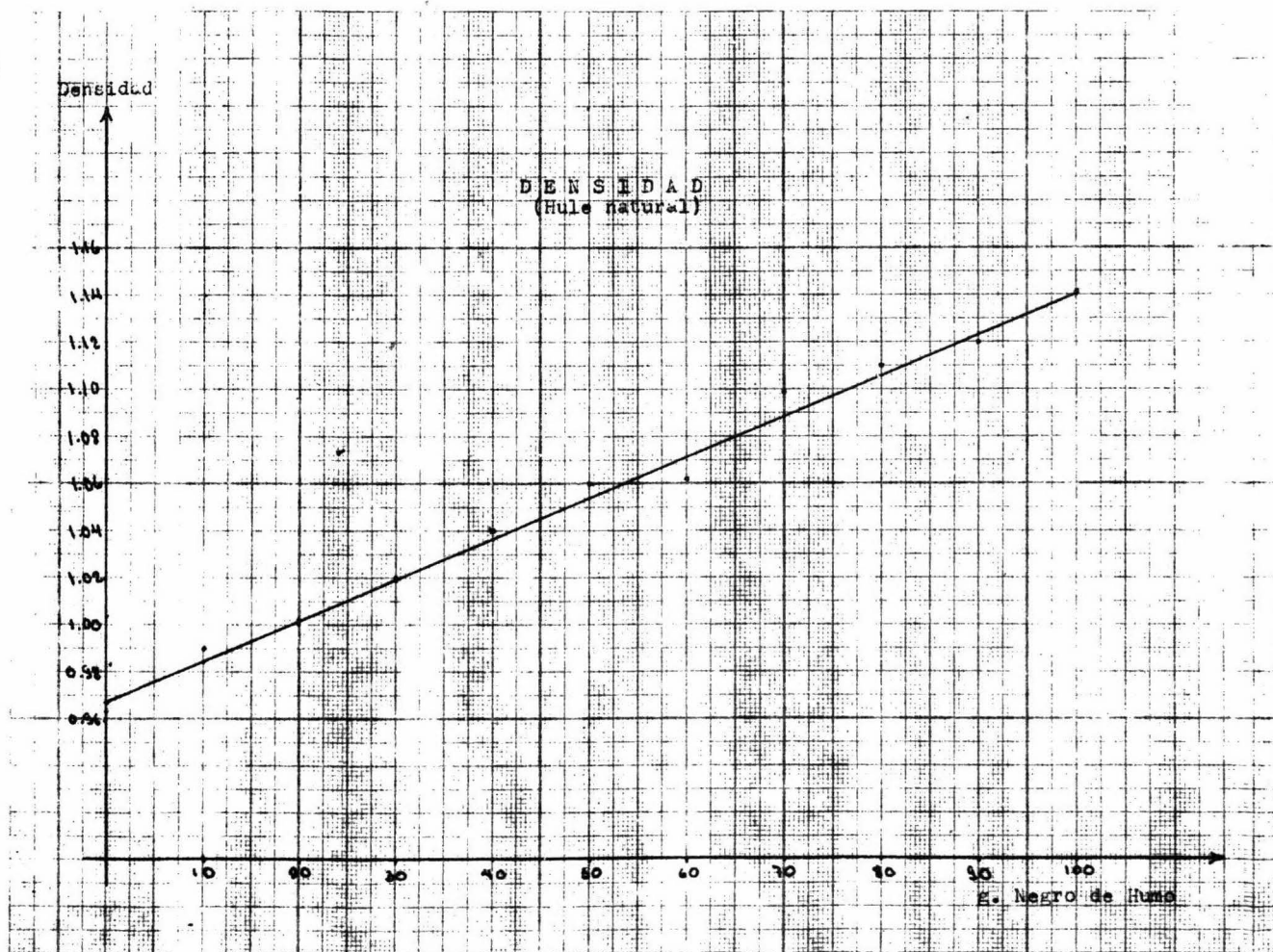
En general, los compuestos con negro de humo de pH alto, vulcanizarán más rápido que cuando el pH del negro es bajo. Los negros altamente absorbentes vulcanizarán más lentamente que los negros que absorben menos.

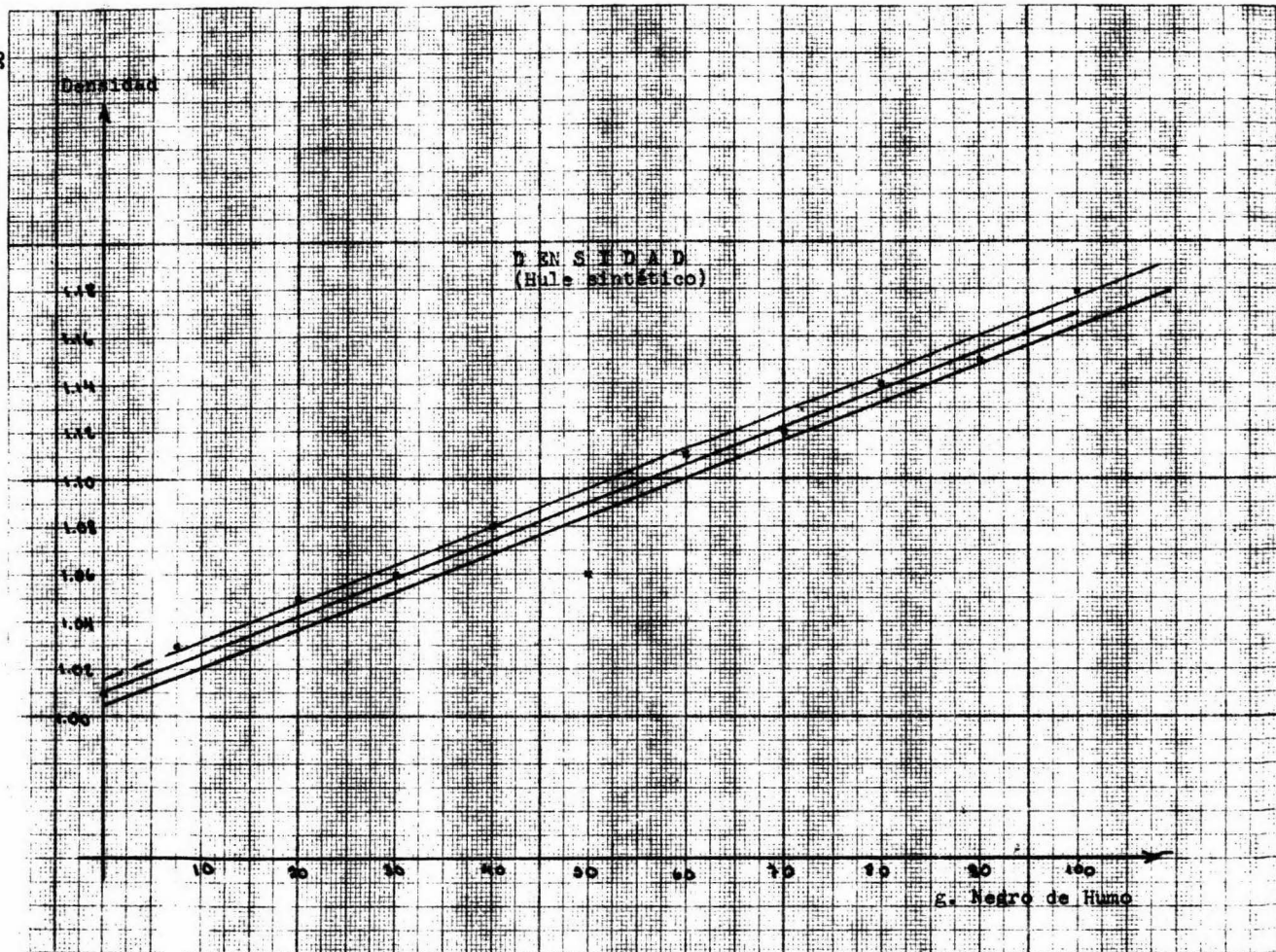
El negro SAF de partícula fina, vulcanizará mucho más lentamente que un HAF. Además recuérdese que existe un incremento geométrico del área de superficie cuando el tamaño de partícula decrece.

A continuación se registran los resultados obtenidos experimentalmente en las formulaciones anteriores.

D E N S I D A D E S . (g/cm³)

g. de GPF	Hule Natural	Hule Sintético
0	0.963	1.010
10	0.990	1.030
20	1.002	1.050
30	1.014	1.060
40	1.040	1.080
50	1.060	1.060
60	1.062	1.110
70	1.099	1.120





g. de GPF	Hule Natural	Hule Sintético
80	1.110	1.140
90	1.120	1.150
100	1.140	1.179

R E B O T E S (en frío)

g. de GPF	Hule Natural (grados)	Hule Sintético (grados)
0	14.05	13.25
10	13.85	12.75
20	13.80	12.70
30	13.75	12.65
40	13.65	12.60
50	13.60	12.45
60	13.55	12.35
70	13.50	12.25
80	13.25	12.15
90	13.10	11.75
100	13.00	11.50

DENSIDAD.--Respecto a la densidad de todas estas mezclas, cuyos datos están dados en las tablas anexas, se han graficado y encontrado, experimentalmente, las fórmulas para las rectas de las gráficas y sus pendientes, tanto para el hule natural, como para el sintético, Natural: -----
 $Y = 0.00174 x + 0.967$ Sintético: $Y = 0.00160 x + 1.0106$. Como se aprecia las pendientes son prácticamente iguales, en lo único que difieren es en la distancia al origen, o sea a_0 , por lo tanto para el hule sintético en estas mezclas con GPF, la densidad es mayor, pero es proporcional en to-

das, a la cantidad de negro de humo, por lo tanto la correlación es directa.

Respecto a conclusiones las veremos en el capítulo siguiente.

Para encontrar las densidades utilicé balanza analítica con error de 1×10^{-4} g y la fórmula fue la siguiente:

$$d = \frac{A}{A - B}$$

donde:

A = Peso de la muestra

B = Peso de la muestra en el líquido

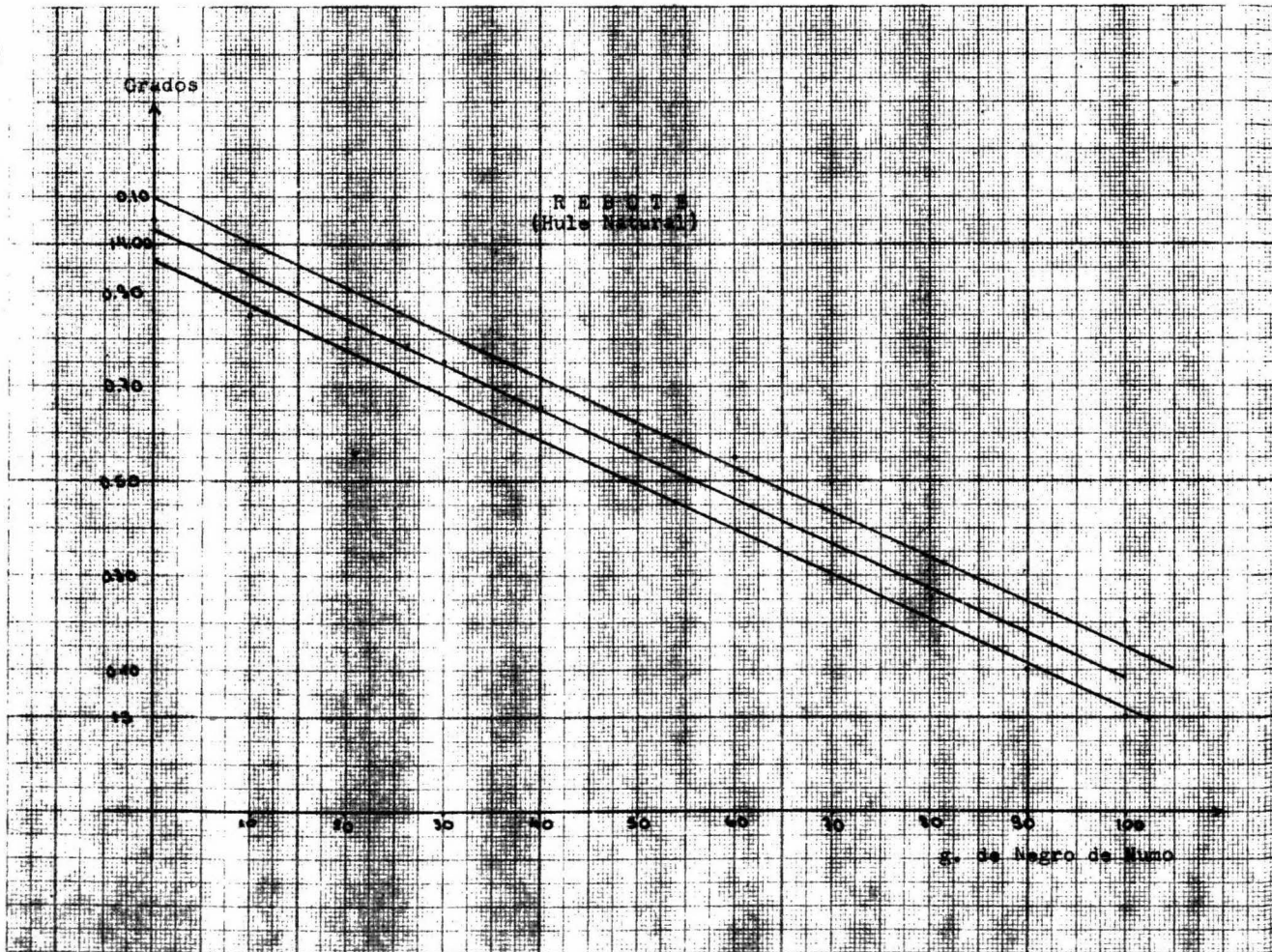
Como líquido utilicé agua. Fue así como obtuve el valor de densidad de cada mezcla.

REBOTE.-De los datos anteriores se deduce lo siguiente: Respecto al rebote, efectuado en el aparato GOODYEAR-HEALY, en donde un péndulo libre se deja caer desde una altura dada sobre una muestra de hule vulcanizado, al caer le imparte energía a la muestra. La parte de energía que la muestra regresa al péndulo se mide viendo la altura a que llega el péndulo.

La diferencia de energía es una medida de la pérdida atribuida a la fricción interna (Histéresis).

Aquí damos directamente las lecturas en grados.

Cuando el hule se deforma o trabaja, pierde algo de energía como calor. Esta es la base de la medida de histéresis. Las mediciones se hacen por métodos diferentes y bajo diferentes condiciones; por lo tanto, no hay correlación absoluta entre el rebote y la histéresis, pero existe una buena relación general.



Como se observa en las gráficas anexas, las pendientes para las rectas correspondientes al hule natural y al hule sintético, son diferentes. Para el hule natural tenemos que su fórmula es: -----
 $Y = -0.0095 X + 14.0318$ para el hule sintético tenemos: -----
 $Y = -0.014 X + 12.975$. Se nota desde luego que la distancia al origen es diferente aproximadamente por 1.05 y que la pendiente del hule natural es mayor que la del sintético. Esto nos dice que para la misma cantidad de negro GPF el rebote aumenta aunque de una manera proporcional en uno y otro caso. Además, a partir de 75 g. de negro la pendiente crece mucho, tanto en el hule natural como en el sintético.

Se nota, que la correlación es inversa, por tanto el negro de humo disminuye el ángulo de rebote por lo tanto aumenta la histéresis.

Las fórmulas anteriores de las rectas fueron obtenidas de estos datos experimentales.

De todas las propiedades medidas en un laboratorio, el rebote, puede ser la que mejor se relaciona con el tamaño de partícula de negro de humo y su área de superficie. Esta relación ya fue señalada por Wiegand en donde los valores de rebote para un grupo de experiencias se relacionan con las áreas de superficie.

MODULO.-Para los negros de humo con alta absorción de aceite, por mucho tiempo se ha sabido, que producen compuestos de hule con módulos altos.- Sin embargo, la correlación entre el módulo y la absorción de aceite o estructura, no es satisfactoria. Ciertamente otros factores se deben involucrar.

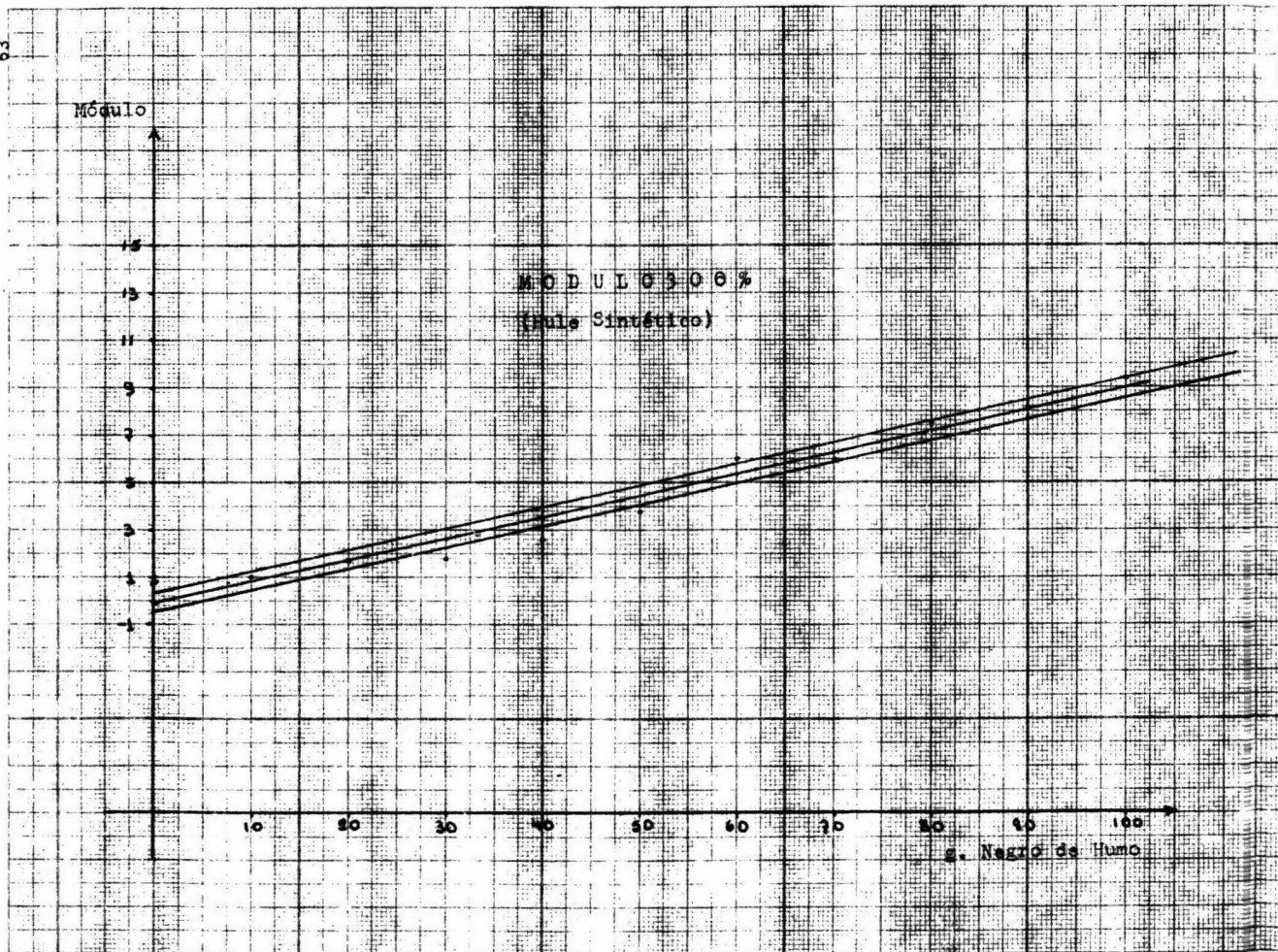
El acrecentamiento del módulo por el Negro de Humo ha sido atribuido a la estructura, al tamaño de partícula, a la tersura y otros factores.

Módulo

15
13
11
9
7
5
3
1MÓDULO 3-00%
(Pala Sintético)

10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

g. Negro de Humo



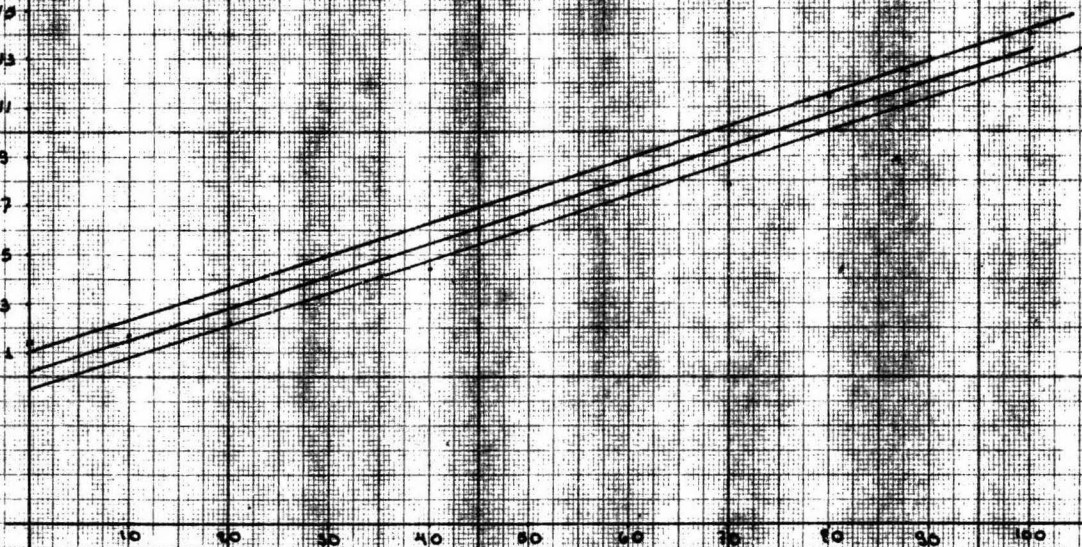
g

MODULO 300%
(Hule Natural)

12
10
8
7
6
5
4
3
2

10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

g. Negro de Humo



Ciertos escritores ingleses han sugerido que el módulo es un resultado de la "atracción partícula - Partícula" entre las partículas de Negro de Humo y la "atracción partícula - hule" entre las partículas de Negro de Humo y la Matriz de hule.

La manera como se obtuvieron los datos experimentales fue la siguiente:

En molde, ex profeso, se vulcaniza la mezcla; se cortan mancuernas y se pasan a un aparato que tiene un par de mandíbulas para aprisionar los extremos de la mancuerna.

Hay un tornillo sinfin trabajando, el que, al empezar a probar la muestra, va dando mayor elongación al hule. Esta elongación se va registrando en una carta gráfica de donde posteriormente se tomarán los datos. En la parte contraria al tornillo sinfin hay un peso muerto que hace contrapeso a la tensión. Una especie de momento.

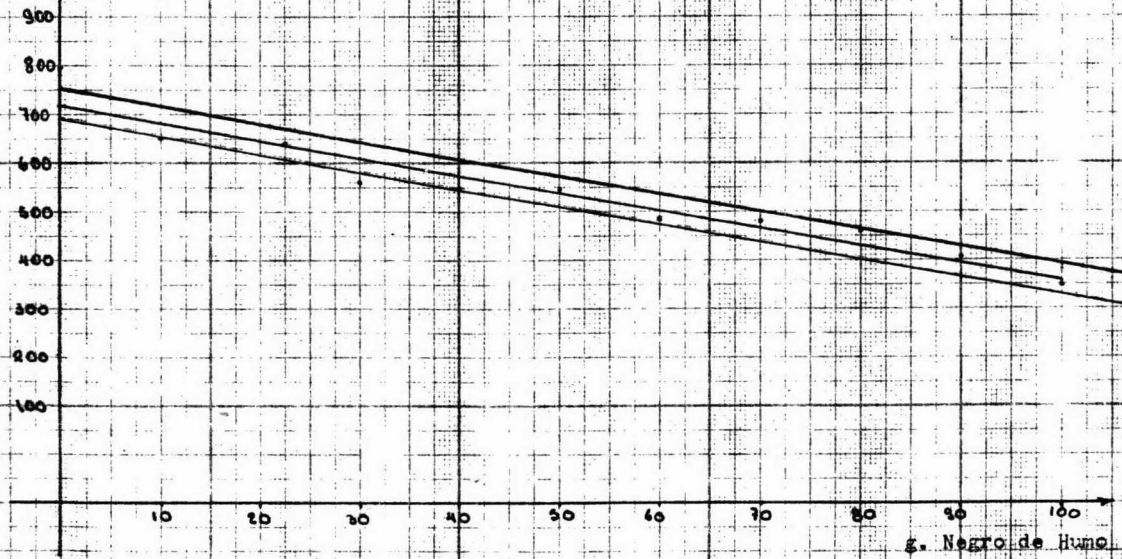
En los datos experimentales obtenidos por módulo 300%, podemos apreciar cierta igualdad en las pendientes para negro GPF con hule natural y sintético. La fórmula para el sintético es: $Y = 0.0915 X - 0.1455$ y para el natural es: $Y = 0.1313 X + 0.1919$. Las ecuaciones son lineales y la distancia al origen es mayor para el hule natural en sentido positivo y menor para el sintético en sentido negativo. Para las pendientes es mayor para el hule natural y menor para el sintético; pero uno y otro mantienen sus características constantes a medida que se agrega el negro -- GPF.

La correlación es directa en esta prueba.

Podemos darnos cuenta que la teoría de atracción de partículas entre sí y con el hule es evidente. Hay una cantidad considerable de evidencias que ambos factores son significantes.

Elong.

E L O N G A C I O N
(Hule Natural)



Si esta teoría es correcta, una relación entre módulo, absorción de aceite y características de humedad del Negro de Humo podrían anticiparse.

ELONGACION.-En series dadas de compuestos de hule que solamente la naturaleza del Negro de Humo se usaría, generalmente se encontrará que el módulo es inversamente proporcional a la elongación a la ruptura. Esto parece ser una regla general, más que una relación absoluta; pero es útil.

La pendiente de los datos de elongación para el hule natural es negativa y fue obtenida por dos métodos. Por datos obtenidos de la autográfica dados en porcientos y de una manera directa sobre la muestra hasta la ruptura. En ambos casos el valor de la pendiente coincidió. Por la pendiente negativa quiere decir que la cantidad de GPF es inversamente proporcional a la elongación; aunque directamente proporcional a la carga.

Para el hule sintético el valor podría tomarse muy relativo, pues los valores no dan un criterio; pues esta mezcla es mejor usada para el hule natural; pero dado que queríamos ver las propiedades en la misma formulación en el hule natural y sintético, no pudimos usar una especial para el hule sintético, pero aproximadamente el valor de la pendiente es de 0.456 lo que hace inverso el resultado a los valores del hule natural.

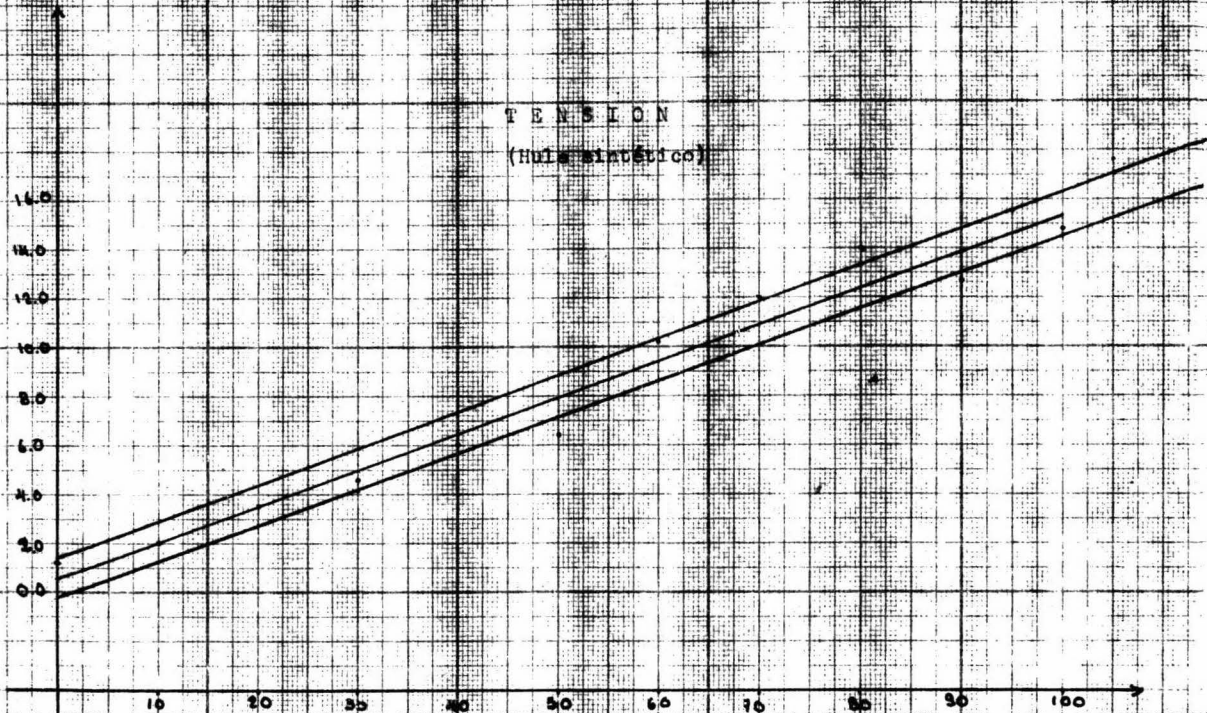
La correlación es directa para el hule natural.

TENSION.-Ahora para la Tensión podemos decir que los componentes de hule que trabajan con los datos tensión-extensión involucrados en los diferentes negros de humo, pronto dan la impresión de que los depósitos de módulo altos, son bajos en tensión. Sin embargo los niveles de módulo y fuerza de tensión son más altos para los negros de partícula pequeña, --

MN/m²TENSION
(Hula sinuético)14.0
12.0
10.0
8.0
6.0
4.0
2.0
0.0

10 20 30 40 50 60 70 80 90 100

g. Negro de humo



tal como los negros de canal, que para los negros de partícula grande.

Como una declaración general se puede decir que mientras más fina sea la partícula de un negro, más alta será la fuerza de tensión producida.

La razón por la cual esta es una declaración generalizada y no específica es porque la estructura juega un buen papel también en la fuerza de tensión.

Únicamente para imaginarse el efecto de la estructura, que es invertida en el caucho natural y en el sintético. En la estructura del caucho natural disminuye la fuerza de la tensión, mientras que en la estructura del sintético, aumenta la tensión.

Los datos de elongación y tensión fueron obtenidos de la misma gráfica de donde se tomó el módulo 300%.

Y las formulaciones del hule natural y del sintético de donde se obtuvo Y est. son las siguientes:

$$\text{Sintéticos: } Y = 0.1476 X + 0.5241$$

$$\text{Natural: } Y = 0.062 X + 13.5045$$

donde veremos que a_0 en el hule sintético es menor que en el natural y es precisamente por la mayor atracción entre las moléculas de negro con el hule natural y a_1 en el natural es menor que en el sintético porque precisamente al ser la correlación directa al haber mayor cantidad de hule soportará más tensión y la pendiente bajará.

Todo esto puede estar relacionado con el hecho de que el hule natural es un polímero cristalizante, mientras que el sintético, no lo es.

De todo este trabajo podemos decir que el módulo es controlado por la finura pero más particularmente por la estructura. Para un tamaño de partícula, mientras más alta sea su estructura, mayor será el coeficien-

GPF (gramos agregados)	MODULO 300%		ELONGACION %		TENSION MN/m ² A LA RUPTURA	
	HULE NATURAL	HULE SINTETICO	HULE NATURAL	HULE SINTETICO	HULE NATURAL	HULE SINTETICO
0.0 g.	1.4	0.8	798	385	10.7	1.10
10 G.	1.7	1.00	650	478	12.8	2.00
20 g.	2.2	1.70	640	472	15.0	3.50
30 g.	5	1.80	560	515	19.0	4.30
40 g.	4.4	2.60	550	515	16.0	6.00
50 g.	6	3.80	545	435	18.2	6.40
60 g.	7.4	6.00	485	480	17.0	10.13
70 g.	7.8	6.00	480	507	18.9	12.0
80 g.	11.4	7.50	460	555	20.0	14.0
90 g.	13	8.10	405	445	18.6	12.7
100 g.	14	9.40	350	475	16.6	14.8

te. Si la estructura es mantenida en un constante aumento de finura, en general significa un aumento en el coeficiente. Esto está relacionado con el endurecimiento general o con el efecto de refuerzo de los negros finos.

La elongación, en la mayoría de los casos, es inversamente proporcional al coeficiente.

También la resistencia al rasgado, aumenta con la disminución del tamaño de partícula de negro, aunque en este caso, otros valores se involucran.

En realidad, el negro de humo, no es ni complicado, ni misterioso. Existen pocas propiedades que están relacionadas con su uso en la fábrica y fueron las expuestas. Estas propiedades fueron reconocidas y se dijo el orden de importancia de cada una de ellas. Para recalcar, diremos que en lo que a operaciones de fábrica se refiere, la estructura y tamaño de partícula, son las más importantes, la calidad de los péletos y negro en polvo presente, serían los siguientes: el área de la superficie (Número de Yodo) y las impurezas son las de final importancia.

No cabe repetir lo referente a hidrógeno, contenido de oxígeno y lo referente al pH, puesto que en su respectivo lugar fue expuesto, con el gran deseo de expresarlo bien.

CONCLUSIONES.

Para ver la medida en que afecta la pérdida de negro de humo a las propiedades del hule, vamos analizando cada una de las gráficas.

Para la densidad de la mezcla con hule natural, la desviación típica es $S_{xy} = 0.00174$, prácticamente coincide con la recta de regresión y por lo tanto, no hay oportunidad de perder negro de humo puesto que, perdiendo poco, afecta a la densidad.

En la gráfica para el hule sintético, $S_{xy} = 0.0068$, ya podemos graficar las rectas paralelas de S_{xy} .

Tomemos un punto al azar. Sea el valor de densidad de 1.12. Siguiendo la línea y cruzando las rectas de desviación superior e inferior bajamos a la abscisa donde están los valores para el negro de humo y leemos - 65 g. para la superior y 72.5 para la inferior; dando el valor al cruzar la recta de regresión de 68.75 g; esto es, que se pueden perder 3.75 g. de negro y no afecta la densidad de 1.12, en este caso, significativamente.

Ahora, porqué leemos en la curva de regresión Y sobre X y no al contrario?

Se acostumbra lo anterior cuando X es la variable independiente y Y es la variable dependiente. Si X es la variable dependiente, la definición se modifica, considerando las desviaciones horizontales en lugar de las verticales, lo que equivale a un intercambio de los ejes X e Y. Estas dos definiciones conducen en general a diferentes curvas de mínimos cuadrados. A menos que se especifique de otro modo, Y será la variable dependiente y X la independiente.

Para el módulo a 300% en el natural, igualmente tomando al azar 5 en la ordenada y haciendo el mismo procedimiento que para la densidad, obtenemos: recta superior: 30, inferior: 42 y la recta de regresión 36. En --

conclusión diremos que 6 gramos, de más o de menos, se pueden perder al -- mezclar sin que se afecte el módulo del compuesto.

El $S_{xy} = 0.84$

Para la mezcla con hule sintético la desviación es $S_{xy} = 0.41$.

Tomando un punto al azar y haciendo todo el procedimiento anterior se observará que se pueden perder 4.5 g. y permanecer aun el módulo que se ha ya indicado.

Para el rebote en hule natural, $S_{xy} = 0.065$. Y la cantidad que se puede perder es 7 gramos sin que afecte significativamente al rebote.

En el hule sintético $S_{xy} = 0.18$. La correlación inversa como en el natural y la cantidad permisible de negro de perder es de 12 g. en total.

Para la tensión S_{xy} (sint.) = 0.91 la cantidad de negro de humo a perder al mezclar es de 5.75 g. Todos estos datos se pueden obtener por el -- procedimiento descrito al principiar este capítulo.

Y por último en la elongación $S_{xy} = 31.21$ por lo que vista en la gráfica, la cantidad de negro de humo que se puede perder es de 8.5 g.

Las gráficas pueden servir de consulta rápida, para saber el valor -- ideal al mezclar determinada cantidad de negro de humo o al obtener el valor de una propiedad, fijarse a que cantidad ideal de mezcla corresponde. Si se quisiera hacer la verificación matemática, se emplearía las formulaciones que son para cada propiedad, expuestas con anterioridad. Esto es, -

$$Y = a_0 + a_1 X.$$

Sirva este trabajo como guía para tener criterio más amplio, al leer los datos de un reporte, en lo referente al trabajo de laboratorio físico para el hule, sabiendo la cantidad que puede perderse de Negro, y en especial GPF, puesto que con este negro se hicieron las mezclas.

B I B L I O G R A F I A .

CARBON BLACK - A. E. Daniell

FACTORY APPLICATIONS INVOLVING CARBON BLACK.

E. Jack Stewart. (Vol. Unico)

CARBON BLACK - A Survey for rubber Compounders

M. L. Studebaker. (Datos GOODYEAR-OKO)

CARBON BLACKS UNDER THE ELECTRON MICROSCOPE.

Godfrey L. Cabot. (Vol. Unico)

NEGRO DE HUMO. Publicación de NEGROMEX, S. A.

CARBON BLACK - W. R. Smith

THE ULTIMATE ANALYSES OF CARBON BLACKS

M. L. Studebaker. (Vol. 6 p.p. 193-201)

Datos inéditos de NEGROMEX, S. A. Salamanca, Gto.

STRUCTURAL INORGANIC CHEMISTRY.

A. F. Wells.