

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



**COMPORTAMIENTO DE LOS HULES ETILEN-PRO-
PILENO EN LOS NUEVOS EXTRUSORES DE
ALIMENTACION EN FRIO.**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A

HECTOR MANUEL BARBA GARCIA

44
1 9 7 6



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. Tesit

ADQ. 1976

TECNA 47 4B



QUIMICA

Presidente

Prof. JULIO TERAN ZVALETA

Vocal

Prof. ANTONIO REYES CHUMACERO

Secretario

Prof. FERNANDO ITURBE HERMANN

1er. Suplente

Prof. MARGARITA GONZALEZ TERAN

2o. Suplente

Prof. ALFREDO R. BARRON RUIZ

Sitio donde se desarrolló el tema:

VULCANIZADORA EVEREST, S.A.

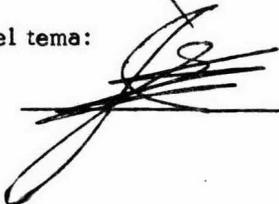
Nombre completo y firma del sustentante:

HECTOR MANUEL BARBA GARCIA



Nombre completo y firma del asesor del tema:

QUIM. JULIO TERAN ZVALETA



A mis padres y hermanos

a Patricia

Agradezco al Quim. Julio Terán Z.
por la ayuda brindada en la reali-
zación de esta tesis,

Agradezco al Ing. Enrique Tolivia M.
y al Ing. Gerardo Ceja C. por la
ayuda que me brindaron en la elabo--
ración del presente trabajo.

<u>CONTENIDO</u>	Pag.
I.- INTRODUCCION	1
II.- GENERALIDADES SOBRE EL HULE ETILEN-PROPILENO	3
II.1.- Hules EPM	4
II.2.- Hules EPDM	8
III.- GENERALIDADES SOBRE LA EXTRUSION	11
III.1.- Alimentación Caliente	12
III.2.- Teoría sobre Extrusión y Alimentación Fría	14
IV.- PRINCIPALES METODOS DE VULCANIZACION	23
IV.1.- Vulcanización con Vapor	24
IV.2.- Vulcanización Continua por Medio Líquido	25
IV.3.- Vulcanización por Medio de Aire Caliente	28
IV.4.- Vulcanización con Microondas	29
IV.5.- Vulcanización Helicure	31
V.- METODOS PARA LA EVALUACION DE LAS PRINCIPALES PROPIEDADES FISICAS.	35
V.1.- Dureza	36
V.2.- Resistencia a la Tensión y Elongación	37
V.3.- Viscosidad	39

VI.- PARTE EXPERIMENTAL	42
VI.1.- Propiedades de las Formulaciones Utilizadas	43
VI.2.- Condiciones de Mezclado	47
VI.3.- Prueba de Efectos de la Velocidad del Tornillo	49
VI.4.- Prueba de Efectos del Dado	56
VI.5.- Prueba de Efectos de la Temperatura	57
VII.- DETERMINACION DE LOS RESULTADOS	63
VII.1.- Prueba de Efectos de la Velocidad del Tornillo	63
VII.2.- Prueba de Efectos del Dado	68
VII.3.- Prueba de Efectos de la Temperatura	71
VIII.- CONCLUSIONES	76
IX.- BIBLIOGRAFIA	78

I.- INTRODUCCION

La extrusión es uno de los procesos mas utilizados en la industria hulera y su historia está asociada con la de las mangueras. Antiguamente, éstas se hacían cubriendo un tubo que servía de molde con una capa de hule laminado, en un molino de rodillos abierto y para unir los dos labios de hule se utilizaba una carretilla, vendándose después la manguera para ser vulcanizada. Las mangueras construidas en esta forma eran cortas, teniendo las marcas de la venda y en general, su calidad dependía en gran parte de la habilidad del trabajador.

A fines del siglo pasado, se construyó el primer extrusor de tornillo diseñado para producir mangueras recibiendo el nombre de "tubuladora" (del inglés tube), nombre que actualmente, es usado por muchos en la industria hulera.

Con el perfeccionamiento del extrusor se empezaron a producir muchos artículos como lingotes, tiras, cañuelas y en general, perfiles de gran longitud y formas simples. Todos estos extrusores tenían que alimentarse

con hule precalentado, para que la máquina pudiese transportar éste desde la entrada hasta el dado que le daba forma.

A principios de 1965 se empezó a desarrollar una nueva familia de extrusores que suprime este precalentamiento, los cuales reducen mucho los costos de fabricación, mano de obra y el tiempo de proceso total, además de hacer posible la obtención de extrudidos de mayor calidad capaces de vulcanizarse con métodos más rápidos.

La extrusión del hule ha sido tratada hasta la actualidad en forma empírica, ya que las teorías existentes resultan sumamente complicadas en sentido matemático y por lo general, han sido desarrolladas para los plásticos.

En este trabajo se analiza el comportamiento de uno de los hules de más reciente aplicación en México, modificando las condiciones de operación de la máquina y observando en forma empírica, las ventajas y límites de aplicabilidad de ésta. Con esto se pretende aportar datos que faciliten la aplicación directa y a nivel industrial de este equipo en México, así como contribuir a trabajos más profundos sobre la extrusión de elastómeros.

II. - GENERALIDADES SOBRE EL HULE ETILEN PROPILENO

Los hule etilén-propileno fueron descubiertos alrededor de 1960. Los trabajos de Ziegler sobre catálisis de coordinación, fueron la base para su desarrollo. Sus estudios sobre polimerización de olefinas, a polímeros de alto peso molecular, han permitido el desarrollo de nuevos tipos de hules sintéticos. La preparación de los copolímeros de etilén-propileno, mediante catálisis de coordinación, se realiza mediante la interacción de un alquilo de aluminio con un haluro de un metal de transición.

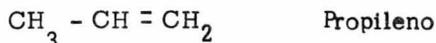
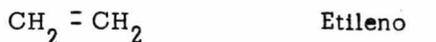
El primer hule obtenido comercialmente como copolímero de etilén-propileno se obtuvo en septiembre de 1961 y los terpolímeros de etilén-propileno vulcanizables con azufre, se obtuvieron en forma comercial en diciembre de 1962.¹³

Comercialmente se encuentran disponibles en dos tipos: los copolímeros de etilén-propileno, los cuales han sido designados por la ASTM con las siglas EPM y los terpolímeros de etilén-propileno, asimismo designados como hules EPDM. Las bases que se tomaron para designar las letras que forman el nombre de estos hules son: E para etileno; P para propileno;

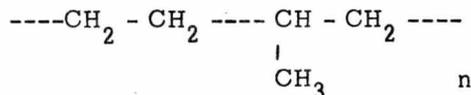
D para dieno, en el caso del hule EPDM y la M indica que pertenece a la familia M según la norma D1418.²

II.1.- Hules EPM

Como su nombre lo indica, los copolímeros resultan de la unión de dos monómeros: el etileno y el propileno, cuyas fórmulas son:



y que al ser polimerizados producen un copolímero amorfo, cuya fórmula es:

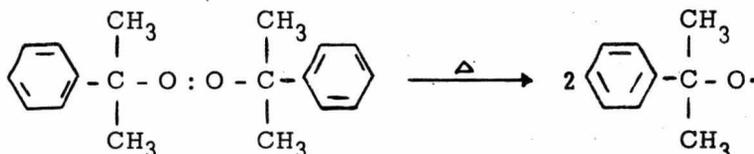


La secuencia de distribución y la relación de los monómeros puede ser variada dependiendo de las propiedades deseadas.¹⁴ En general se ha visto que una distribución mas alternada (también en los hules EPDM) produce un polímero mas amorfo en una misma relación de monómero y por lo tanto, menos cristalino y con baja resistencia a la tensión en los compuestos vulcanizados. Sin embargo, esta propiedad puede ser mejorada incorporando cargas reforzantes en la formulación.²¹

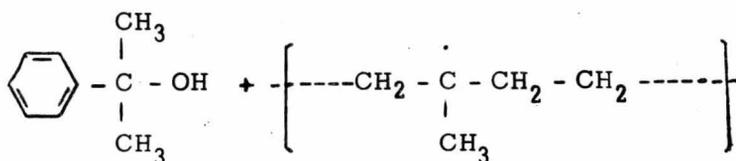
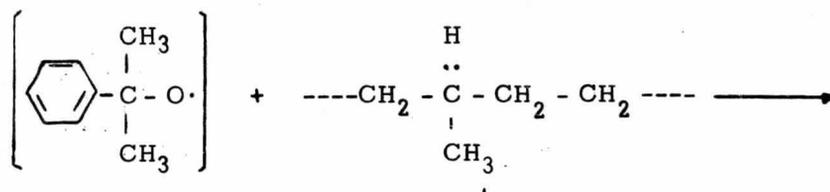
Los copolímeros de etilén-propileno son vulcanizados mediante radicales libres, los cuales son generados por peróxidos, siendo el peróxido de di-

cumilo el mas utilizado. Los radicales libres promueven la creaci3n de enlaces carbono-carbono entre la cadena de pol3meros, mediante el siguiente mecanismo: ¹

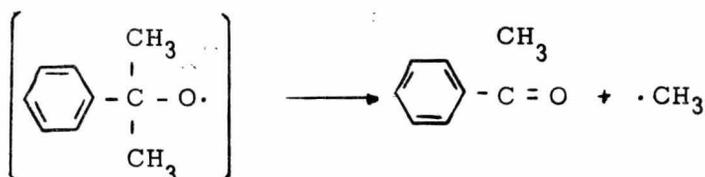
a) Rompimiento homol3tico del per3xido:



b) Formaci3n del radical pol3mero:

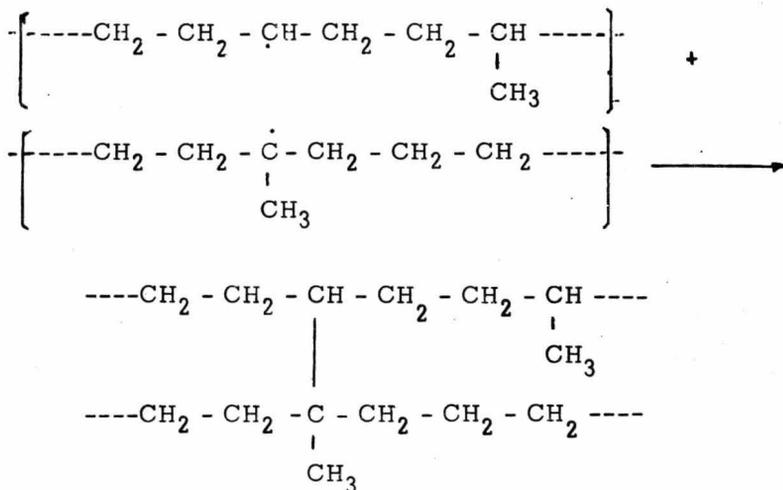


c) Descomposici3n del radical cumil-oxy:

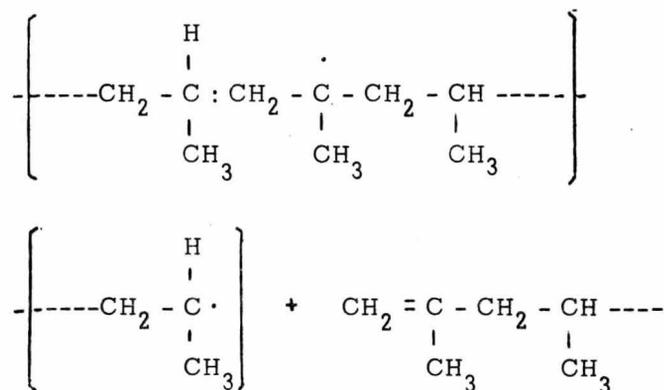


Estos radicales metilo unen los enlaces carbono-carbono para producir una forma de enlace cruzado del polímero. Las tres reacciones que pueden dar los polímeros, mediante la vulcanización con peróxido son:

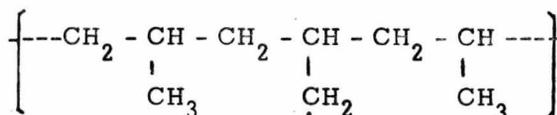
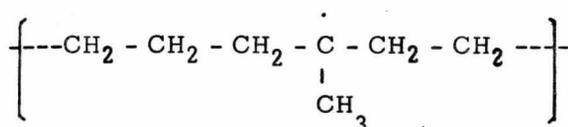
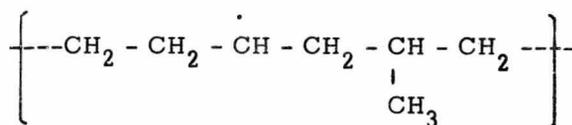
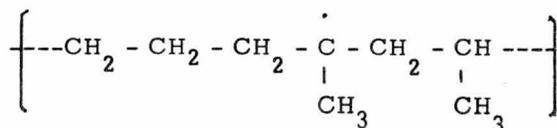
a) Acoplamiento:



b) Rompimiento β



c) Otros radicales polímeros:



En la práctica, una formulación consiste de numerosos ingredientes, como se verá en el capítulo VI, además del polímero, algunos de estos como antioxidantes, plastificantes y cargas ácidas, pueden interferir en la reacción de vulcanización y hacer necesario incrementar la cantidad de peróxido para que se realice ésta.¹³

Debido a que la vulcanización con peróxido resultó poco eficiente, se le adicionó al copolímero un compuesto no saturado para que el polímero resultante pueda ser vulcanizado con azufre, originándose así el hule EPDM. En la actualidad los copolímeros son muy poco utilizados.

II.2.- Hules EPDM.

Los EPDM son hules en los cuales se añade una cantidad controlada de un dieno lo que produce grupos de hidrocarburos insaturados que reaccionan con el azufre durante la vulcanización, en una manera similar a la vulcanización con azufre del hule natural. Hay muchos tipos de compuestos que introducen insaturación en la cadena y que dan lugar a diferentes elastómeros, no solamente a terpolímeros sino también a tetrapolímeros.

Entre estos compuestos podemos mencionar: ¹⁰

diciclo pentadieno

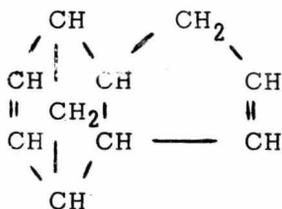
etilideno norboreno

5 alquencil 1-2 norboreno

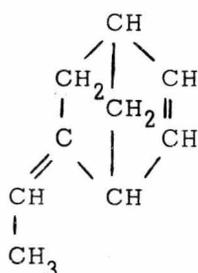
ciclo hexeno norborenos

alquencil policiclo alquenos, etc...

Entre éstos, los mas comunes son: el diciclo pentadieno y el etilideno norboreno, cuyas estructuras son:

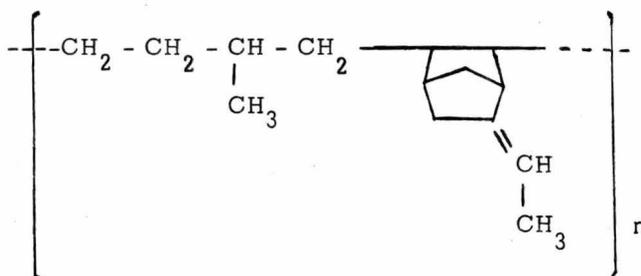


Diciclo pentadieno



Etilideno norboreno

La posición en que el dieno entra en la cadena es objeto de patente, pero podemos representar la fórmula como:



La relación de dieno conjugado que ha sido reportada como óptima es de 0.1 a 1 mol/Kg¹⁰. Esta pequeña cantidad de insaturación hace posible que el compuesto sea vulcanizado con un sistema convencional de acelerador/azufre por lo mismo, los aceleradores deben ser muy potentes. Entre los aceleradores más utilizados podemos mencionar el dimetil ditiocarbamato de zinc, el disulfuro de tetrametil tiuram y el disulfuro de tetraetil tiuram.

En este trabajo se utilizó el hule EPDM, porque además de las características ya mencionadas, es el más utilizado comercialmente. Sus principales propiedades son:

- a) Excelente resistencia al envejecimiento causado por oxígeno, calor, ozono, intemperismo, etc...
- b) Pueden ser reforzados con cargas convencionales y exhibir buenas propiedades con muy altas proporciones de aceite y carga (hay hules oleoextendidos que son polimerizados con una proporción de aceite hasta del 50%).
- c) Extruyen excelentemente, rápido, con superficies perfectamente uniformes, brillantes y de contornos bien definidos, aún con grandes porcentajes de carga.
- d) Su costo es relativamente bajo.
- e) Retienen sus propiedades en servicio a altas y bajas temperaturas.
- f) Son altamente impermeables al agua. Excelentes para artículos expuestos a ésta.
- g) Su resistencia al desgarre y abrasión es bastante buena.
- h) Poseen excelente estabilidad de color bajo la luz, inclusive la ultravioleta.
- i) Se formulan fácilmente para altas resistencias dieléctricas.
- j) Tienen alta resistencia a la deformación en crudo, propiedad que los hace muy manejables en extrusión y preformados.

Las generalidades descritas en este capítulo para el etilén propileno servirán de base para la mejor comprensión del comportamiento de este hule, durante el proceso de extrusión.

III. - GENERALIDADES SOBRE LA EXTRUSION

La extrusión es uno de los procesos mas utilizados en la industria hulera . Por este proceso se fabrican actualmente un gran porcentaje de los artículos de hule para uso industrial y comercial, por su gran rapidez y bajo costo. Por este proceso es posible obtener artículos de gran longitud, generalmente de formas simples, tales como mangueras, cañuelas, loderas , tiras y todo tipo de perfiles. "Este proceso se parece al fenómeno de exprimir un tubo de pasta dentrífica para obtener una barra de forma cilíndrica".¹²

Los extrusores consisten de un cuerpo principal o cilindro que está formado por un tubo de paredes gruesas. El interior de éste contiene un tornillo sinfín que transporta el material desde la abertura de alimentación, situada en la parte inicial del tornillo, hasta el extremo opuesto forzándolo a pasar a través de un dado, del que sale el material ya con la forma deseada.

Para facilitar el transporte del hule a través de las canales del tornillo,

el hule es calentado por medio de vapor a través de una chaqueta a lo largo de todo el cilindro o barril (Fig. No. 1). La fuerza impulsora es proporcionada por un motor de velocidad variable.

El control de temperatura puede ser automático o manual. Los extrusores para hule poseen dos o más zonas de calentamiento, situadas generalmente en la abertura de alimentación, a la mitad del cilindro, en la cabeza con el dado e interior del tornillo.

Existen dos principales tipos de extrusores en la industria hulera: los de alimentación caliente y los de alimentación fría.

III.1.- Alimentación Caliente.

En los extrusores de alimentación caliente antes de alimentar a la máquina, es necesario que el hule sea calentado en un molino mezclador. Un molino mezclador consiste de dos rodillos de acero que están girando en sentido encontrado a diferente velocidad; el hule es alimentado en el centro de los dos rodillos y es jalado para pasar por el pequeño espacio que queda entre ellos; esto causa fricción intermolecular en el hule, el cual, después de pasar varias veces, forma una "banda" que en el momento de ser homogénea se saca y se corta en tiras de la medida de la abertura de la alimentación del extrusor. El hule en esta etapa se encuentra caliente debido al trabajo a que se ha sometido.⁸

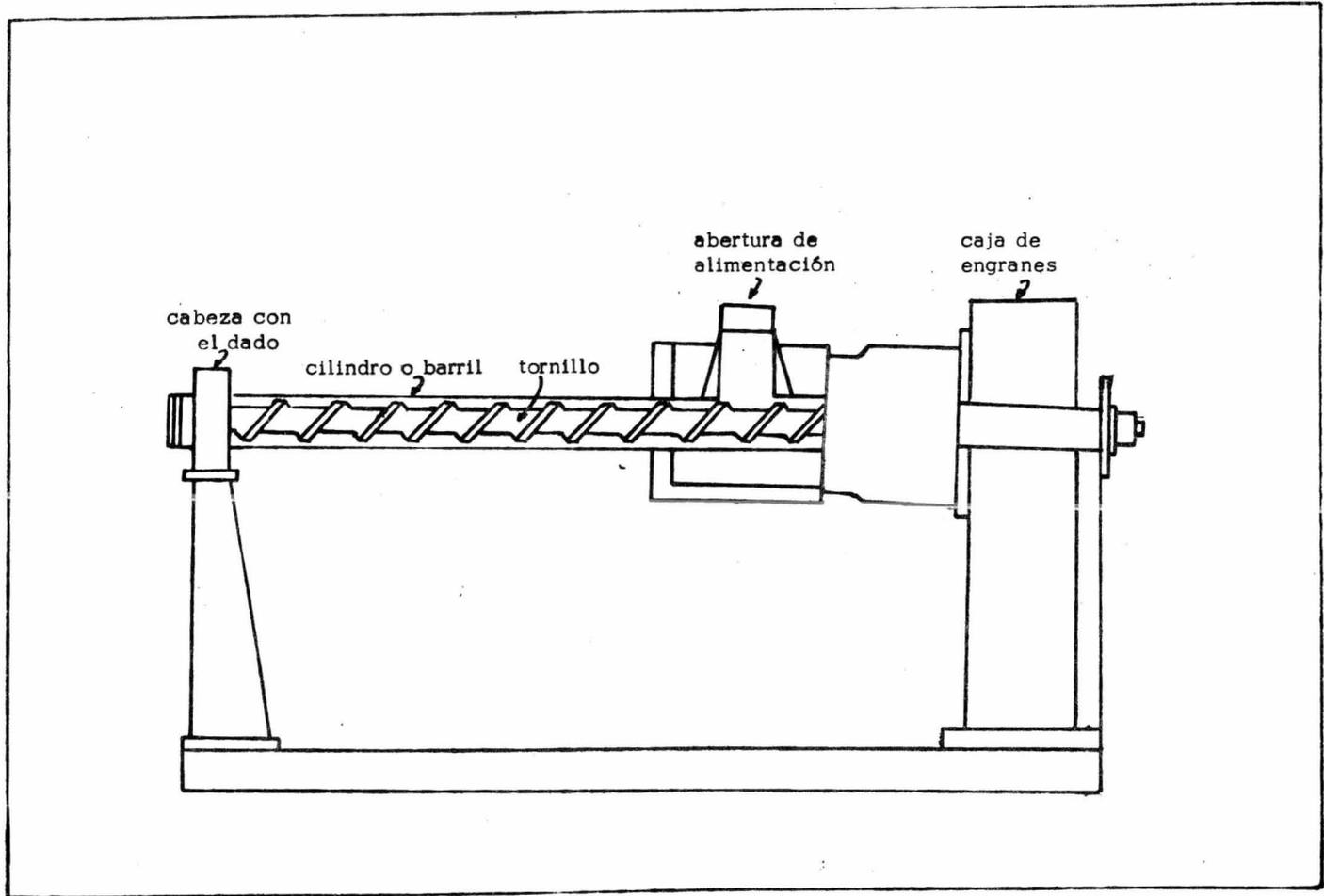


Fig. No. 1 Diagrama de un extrusor de alimentación fría.

Los hules según su tipom se mezclan mejor en molino frío (aprox. 30°C) o caliente (aprox. 65°C). Por ejemplo, el hule natural es necesario pasarlo muchas veces por el molino para que ambos, hule y rodillos se calienten y se pueda formar la banda. El hule EPDM es de los que se homogenizan mas rápidamente en molino frío; esto es muy importante ya que muchas de las propiedades para la extrusión dependen de la mas tificación del hule. En general, una mejor incorporación de las cargas y dispersión homogénea de los plastificantes y resinas produce un mejor extruído.

III.2.- Teoría sobre extrusión y alimentación fría.

Las teorías sobre extrusión que han aparecido en la literatura en los últimos años, son necesariamente complicadas en sentido matemático.^{22,23,35}

Uno de los conceptos mas simples es el que describe la descarga del extrusor en términos de un flujo hacia adelante, a través de las canales del tornillo, opuesto a un flujo hacia atrás a través de las canales y del claro entre los filetes del tornillo y la pared del cilindro. El flujo hacia adelante es el flujo principal. Es el volumen de material que el tornillo de la máquina está impulsando a cero de presión hacia atrás, o sea, sin la cabeza de la máquina colocada y es una función de las dimensiones del tornillo y de la velocidad de éste.

Teóricamente, un volumen igual al del último canal debe ser expulsado

con cada revolución del tornillo. En la práctica, esta cantidad es aproximadamente un medio de la teórica.

Cuando el flujo es restringido por un dado, se desarrolla una presión en la cavidad de la cabeza. Se establece un gradiente que causa un flujo hacia atrás a través de las canales del tornillo (en realidad este flujo es tan pequeño que causa sólo un cambio de dirección de las partículas que se mueven hacia adelante) y entre el espacio que queda entre los filetes y barril. Estos flujos opuestos al principal causan una reducción del flujo de salida. Cuando el tornillo y barril del extrusor están bien diseñados, el flujo hacia atrás sobre los filetes puede ser despreciado.

El flujo hacia atrás a través de las canales del tornillo depende de las dimensiones de la canal, de la viscosidad del hule y de la magnitud de la presión. Una ecuación para la velocidad de descarga del extrusor puede ser escrita como:

$$Q_N = Q_D - Q_B$$

donde:

Q_N = Flujo neto de descarga

Q_D = Flujo hacia adelante

Q_B = Flujo hacia atrás

Las fórmulas sobre extrusión fueron derivadas por Mc.Kelvey, Pigeot y otros, basándose en comportamientos teóricos y adaptándolos a una realidad empírica. La fórmula presentada aquí es la que generalmente se acepta como la más apropiada para extrusión de hule y su deducción es tema de otro estudio.³⁵ Para más detalles revisar 3, 7, 9, 15, 16, 17, 18, 22, 23, 24, 26, 27, 28, 30, 31, 32, 35 y 36.

$$Q_N = \frac{\pi^2 d^2 h N \text{sen} \phi \text{cos} \phi}{2} \left(1 - \frac{ne}{t}\right) F_d - \frac{\pi d h^3 P \text{sen}^2 \phi}{12 \mu L} \left(1 - \frac{ne}{t}\right) F_p$$

Flujo hacia adelante

Flujo hacia atrás

donde:

d = diámetro del barril

h = profundidad del filete

N = velocidad rotacional del tornillo

ϕ = ángulo de giro

n = número de filetes

e = ancho del filete

t = ancho de la canal incluyendo el filete

P = presión antes del dado

μ = viscosidad promedio

L = longitud efectiva total del tornillo

F_d = factor de corrección por flujo hacia adelante

F_p = factor de corrección por flujo de presión hacia atrás

Los extrusores de alimentación caliente tienen pequeña relación de L/d y gran profundidad de filete h (ver Fig. No. 2), generalmente sus L/d varían de 3 : 1 a 6 : 1 y la mayoría de las máquinas tienen una relación de 4 : 1. Es importante notar que en la industria es deseable obtener artículos a una alta presión, ya que esto asegura que no quede aire atrapado en el hule, además de mejor formado al pasar a través del dado.

Otra característica por la que es conveniente trabajar con altas presiones de descarga es debida a que los nuevos procesos de vulcanización a presión cercana a la atmosférica o atmosférica, que serán descritos brevemente mas adelante requieren de extrudidos de gran calidad, ya que al no ejercerse ninguna presión sobre el artículo de hule, cualquier pequeña burbuja de aire atrapado, al expanderse durante el calentamiento en la vulcanización, dejaría una huella en la pieza terminada, demeritando su calidad y en algunos casos, haciendo imposible el uso para el cual se había proyectado.

En general, una máquina con relación de L/d menor de 6 : 1 viene a ser excesivamente ineficiente a presiones de cabeza mayores de 1500³⁶ lb/pulg² (105.5 Kg/cm²). Los extrusores con relaciones de L/d de 8 : 1 a 17 : 1 ó mas grandes fueron fabricados para solucionar este problema, además de dar como resultado el poder ser alimentados con hule a/o por debajo de la temperatura ambiente.

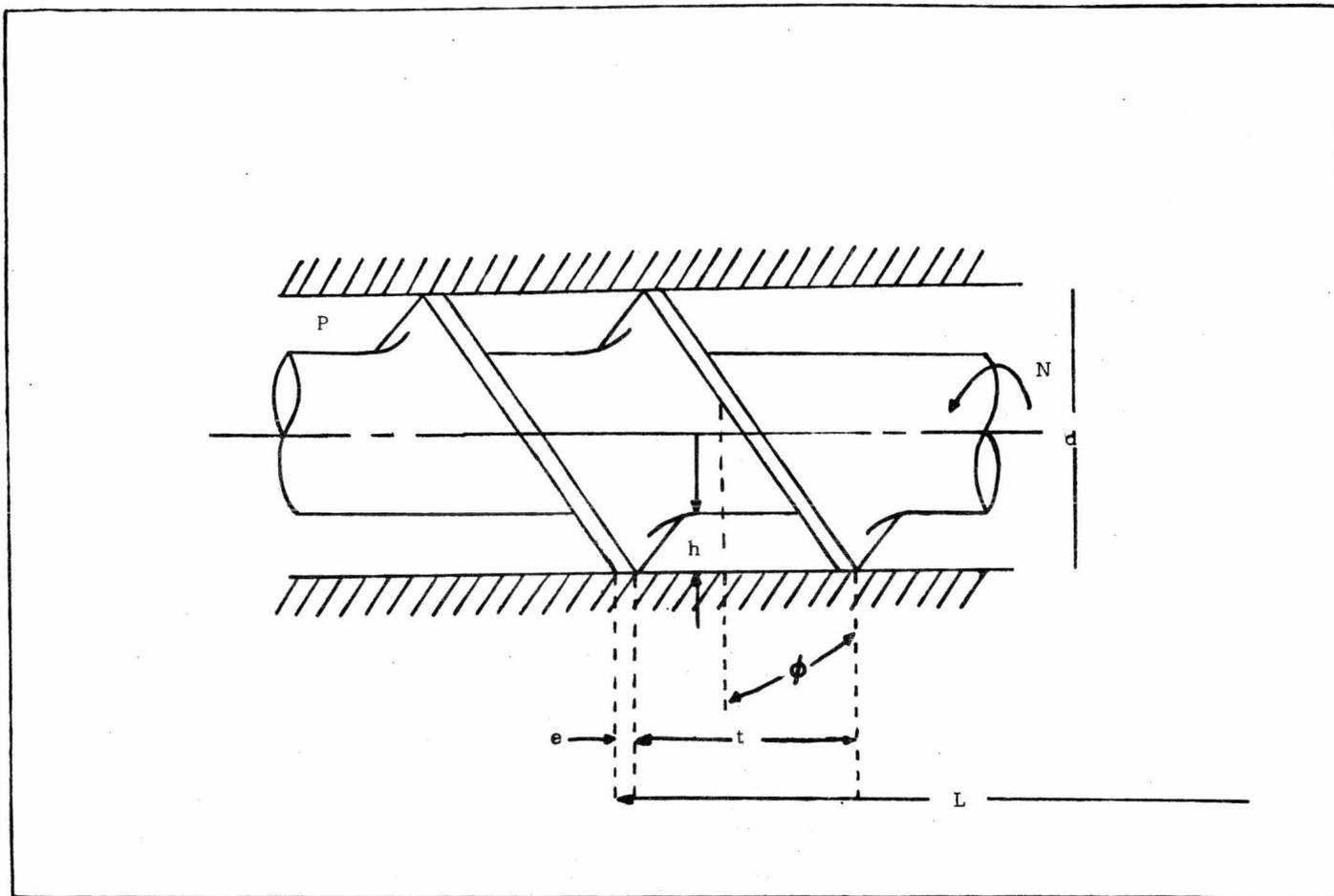


Fig. No. 2 Diagrama de las principales dimensiones del tornillo

Lo arriba expuesto puede ser mejor comprendido si observamos la ecuación para el flujo neto. Vemos que los términos: profundidad del filete (h), factor $h^3 P$, cambio de viscosidad (μ) con la velocidad y el tiempo y L/d son los factores que mas influyen en la ecuación, los cuales se analizarán brevemente.

Los extrusores de alimentación caliente reciben el compuesto básicamente cerca de su viscosidad mínima y éste debe pasar la restricción del dado con un mínimo aumento de temperatura, ya que como ya se había calentado, otro aumento de temperatura podría causar una prevulcanización. Por otra parte, si observamos la ecuación de energía (simplificada):^{7,35}

$$E = \frac{\pi^3 d^3 N^2 \mu L}{h} F_T$$

donde:

F_T = factor de flujo

Se observa que h debe ser relativamente alta para mantener la energía suficiente a temperatura baja. Pero a su vez, grandes valores de h hacen a los extrusores muy sensibles a las altas presiones, ya que el flujo de presión hacia atrás está afectado directamente por el factor $h^3 P$. Con altas presiones en el dado, el factor $h^3 P$ contribuye mucho a la disminución del flujo neto de descarga. Solamente L puede ser ajustada para mantener

un balance en la ecuación.

La viscosidad es el parámetro más difícil de separar de la máquina, pero a la vez no es posible medirlo en operación. La viscosidad puede cambiar dentro del extrusor debido a:

- a) Cambios en la temperatura del hule
- b) Tiempo de residencia, el tiempo que el material está sometido a trabajo mecánico.

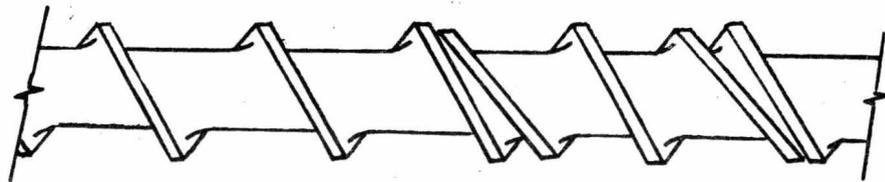
Como los extrusores de alimentación fría reciben el compuesto a una viscosidad relativamente alta, la máquina necesita impartir suficiente energía y tiempo de residencia para reducir la viscosidad, y que de esta forma el compuesto pueda ser extruído.

Los extrusores de alimentación en frío tienen tornillos con canales poco profundos (bajo h) y gran longitud en relación al diámetro, para impartir suficiente energía y tiempo de residencia y hacer que la viscosidad del material disminuya. Es también importante notar que debido a la demanda de energía, los extrusores de alimentación fría requieren motores y reductores más grandes y costosos que los de alimentación caliente.

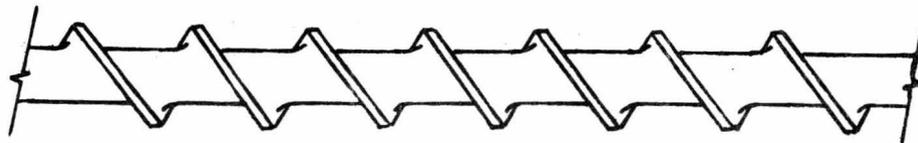
Inicialmente, para poder lograr estas características de reducir la viscosidad en un tiempo de residencia que va de 30 segundos a 2 minutos se uti

lizaban tornillos que producían una alta compresión del hule, o anillos interiores que obstruían parcialmente el paso del hule para que éste tuviera más tiempo de residencia. Estos sistemas generalmente reducían el flujo de descarga o producían excesivo calentamiento en el material.²⁵

Recientemente, se desarrolló en forma empírica un tipo de tornillo que produce un balance adecuado de estas propiedades en cuyo diseño se varían casi todas las características del tornillo a lo largo de éste, como son: el ángulo de giro, la profundidad de la canal, paso, etc... Para una mayor comprensión ver Fig. No. 3, donde se compara éste tornillo con uno de paso y ángulo de giro constante.



tornillo típico de extrusor de alimentación fría



tornillo de paso constante

Fig. No. 3

III. - PRINCIPALES METODOS DE VULCANIZACION PARA ARTICULOS

EXTRUIDOS

La forma en que el compuesto extruido se va a vulcanizar, es un factor muy importante que determina el proceso de la extrusión. Existen varios procesos comunes de vulcanización, los cuales son: vulcanización con vapor de agua, vulcanización continua por medio líquido, vulcanización con aire caliente, vulcanización con microondas, vulcanización con heliure (ver Fig. No. 5) y otros.

Uno de los problemas que pueden presentarse durante la vulcanización es la porosidad, la que puede ser causada por una o más de las siguientes condiciones:

- aire atrapado
- humedad
- ingredientes volátiles en la formulación

La primera es la más importante y la que más contribuye a la porosidad. Las dos últimas condiciones no dependen del proceso de extrusión. El aire atrapado puede ser evitado con un extrusor de alta presión.

IV.1.- Vulcanización con vapor.

El hule, al salir del extrusor, se introduce en una tina con agua que contiene una solución lubricante o jabón, con el fin de enfriarlo y evitar al mismo tiempo, que las tiras se peguen entre sí. Posteriormente, estas tiras de hule se enredan en un tambor o cilindro, sobre el que se dan varias vueltas del artículo extruido, dependiendo del largo deseado. Una vez listo el tambor, se venda con una manta para evitar que con el calor el hule se cuelgue, deformándose el producto. ^{8,13,25}

De esta manera se pueden enredar tiras rectangulares, lingotes redondos y en general, perfiles que no tengan salientes puntiagudos o paredes muy delgadas, que puedan aplastarse contra la superficie metálica del tambor al ser enredadas. La vulcanización de secciones muy complicadas puede necesitar que los artículos se apoyen sobre canales o láminas que tengan su forma. Las mangueras pueden ser vulcanizadas sobre un tubo o mandril.

Ya determinado el método para soportar el hule a vulcanizar, se introduce el conjunto en un autoclave y se le aplica vapor de agua a una presión de 3 a 7 Kg/cm², durante un período que varía según el espesor y cantidad de acelerantes del producto.

Con este proceso se pueden vulcanizar artículos que fueron extruidos a baja presión, pero es un proceso lento y que está limitado por la forma de los artículos, siendo además en algunos casos muy difícil su colocación en el

interior del autoclave.

IV.2.- Vulcanización contfnua por medio líquido.

Este proceso, conocido como el sistema LCM (Liquid Curig Medium), es un proceso contfnuo, en el que el hule que sale del extrusor se pasa directamente a una tina que contiene un medio líquido vulcanizante a temperatura de 200 - 315°C. Por este sistema es posible lograr vulcanizaciones mas rápidas, ya que el calor en un líquido se transmite aproximadamente seis veces mas rápido que en el aire, ^{5,33} Pueden lograrse tiempos de vulcanización hasta de 30 seg. con muchas secciones o piezas de hule. Así, artículos extrufdos a una velocidad de 12 m/min pueden ser vulcanizados en un tanque de 6 m de largo y artículos extrufdos a velocidades mayores pueden ser vulcanizados en tanques mas largos.

Este método tiene varias ventajas, siendo la principal la reducción del tiempo total del proceso, ya que este se hace en forma contfnua: el hule que sale de un molino laminador, es cortado en tiras con navajas y transportado mediante una banda, a la abertura de alimentación del extrusor; de ésta pasa al tanque de vulcanizado y después a un cilindro enrollador que lo deja listo para ser empacado.

Por este proceso se consigue mayor calidad en los artículos extrufdos y las superficies tersas y brillantes, obtenidas en la extrusión, pueden ser rete-

nidas después de la vulcanización.

El equipo para este proceso se inicia con un lubricador por donde pasa el hule que sale de la cabeza del extrusor. Después de atravesarlo, el hule pasa por una tina que contiene el medio vulcanizante. En la tina, una banda obliga al hule a sumergirse en el líquido, ya que este es más pesado que el hule. A la salida del tanque de vulcanizado, el hule se pasa por un tanque de limpieza y finalmente es enrollado en un carrete o tambor.

(Ver Fig. No. 4).

El medio líquido utilizado puede consistir en metales fundidos o en líquidos orgánicos. Ya que los metales fundidos no son inflamables, pueden ser usados cuando se desean temperaturas muy altas como de 300°C o más, mientras que los líquidos orgánicos son estables hasta 260°C . Entre los metales fundidos que se usan, se encuentra una mezcla eutéctica de 58% de bismuto y 42% de estaño, conocida comercialmente como Asarco 281; esta aleación funde a 138°C y es relativamente no tóxica.

Entre los líquidos orgánicos puede utilizarse un polialquilen glicol con punto de inflamación de 260°C . También pueden emplearse sales inorgánicas que forman una solución eutéctica totalmente estable en fusión, compuesta de 7% de nitrato de sodio, 40% de nitrito de sodio y 53% de nitrato de potasio. Esta mezcla conocida comercialmente como Hitec trabaja comunmente a temperaturas de $230 - 250^{\circ}\text{C}$.

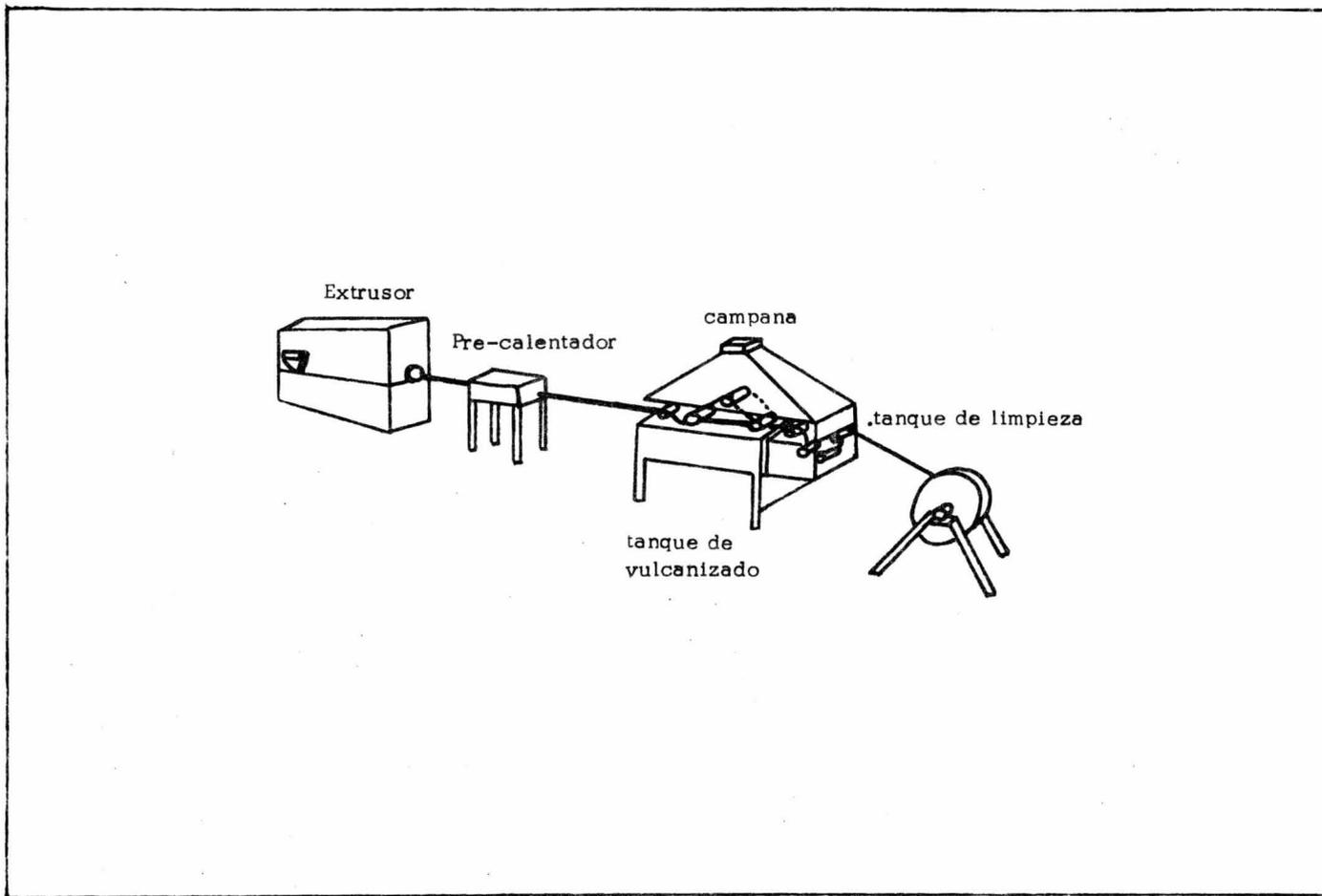


Fig. No. 4 Diagrama de la vulcanización contfua en medio lfquido

Cada tipo de medio vulcanizante empleado requiere de un manejo especial, pero en general deben ser tomadas precauciones, como el uso de ropa de protección, guantes de asbesto y gafas de seguridad, ya que el estado fundido del medio, hace probable que el hule al salir, salpique quemando a los operarios.⁶

El extrusor es la clave del éxito en el proceso LCM. Debe remover el aire atrapado en el hule, ya que en este proceso no existe esencialmente presión sobre el artículo y el calentamiento puede producir que el hule quede poroso o esponjoso después de ser vulcanizado. Los extrusores que producen resultados mas satisfactorios son los que poseen altas relaciones de compresión con tornillos de gran relación de L/d.

Por este proceso es posible vulcanizar gran número de perfiles y formas en general.

IV.3.- Vulcanización por medio de aire caliente.

En este proceso, el artículo extraído al salir de la tubuladora, se introduce directamente en un túnel equipado con bandas transportadoras metálicas, dentro del cual el calentamiento es producido usualmente con gas y aunque los costos de instalación y combustible son relativamente bajos, la mala transferencia de calor causa un consumo de energía mayor que en otros métodos.

En este proceso contínuo, la vulcanización se realiza a presión atmosférica o a una presión cercana a ella (1 - 1,5 Kg/cm²). El hule a ser procesado requiere de altos porcentajes de antioxidantes para impedir su degradación. La temperatura de vulcanización varía según el compuesto, de 260 - 370 °C. En general, este método es poco utilizado.

IV. 4.- Vulcanización con microondas.

Las microondas son una forma de radiación electromagnética, cuya frecuencia es menor que la radiación infrarroja y mayor que las ondas de televisión. Las microondas viajan a través del espacio a la velocidad de la luz, pudiendo transmitir energía transformable en calor. Entre sus características están las de penetrar madera, vidrio, aire, plásticos, alimentos, etc...; pueden viajar a través del vacío pero son reflejadas por los metales.

Las microondas pueden calentar cualquier estructura dipolar, pues al moverse éstas en fase con el campo de microondas, se calientan, si consideramos que el calor es definido como movimiento de moléculas. ^{5, 19}

Las ventajas del calentamiento por microondas son principalmente, el efectuar el trabajo más rápido y el ahorro de espacio. Entre las desventajas principales, están el costo y que no todos los materiales pueden ser procesados, aunque sí la mayoría.

La industria del hule es una de las que usan con mas éxito esta técnica de calentamiento. Esto es debido principalmente, a que casi todos los métodos existentes son por conducción del calor aplicado en la superficie externa ya sea por un fluido o por aire, hacia el interior del producto, requiriendo un tiempo muy grande para asegurar que todo el producto sea calentado.³⁴

En los métodos de calentamiento convencionales el calor se transmite de la superficie al centro del producto, mientras que las microondas penetran y calientan uniformemente el centro y la superficie. Cuando el calentamiento es a través de la superficie, la conductividad térmica del material determina qué tan rápido va a ser calentado el interior del mismo. Debido a que la conductividad térmica del hule es muy baja, para calentarlo es necesario un tiempo muy largo. Con microondas, el calentamiento es relativamente uniforme a través de todo el material y no depende de la conductividad térmica de éste.

Para lograr una mejor distribución de energía, se pueden usar varias fuentes de microondas originadas de una fuente principal, a lo largo de todo el producto.

En la extrusión, los sistemas de calentamiento por microondas requieren menos espacio que cualquier otro método de vulcanización continua. El calentamiento por microondas sólo sirve para aumentar la temperatura rápi-

damente hasta el nivel donde empieza la vulcanización, la cual de cualquier forma, requiere un tiempo determinado por el sistema y cantidad de acelerantes del compuesto.

IV,5.- Vulcanización Helicure

Este método es uno de los desarrollados mas recientemente para la vulcanización contfnua de perfiles y tubos de hule. En esta técnica, el perfil pasa por un tubo muy largo que transporta el fluído vulcanizante. Disponiendo el tubo en forma de hélice se pueden acomodar longitudes de 100 a 200 m en un espacio muy reducido. Esta disposición del tubo explica el nombre del procedimiento "helicure" o vulcanización en hélice. (Ver Fig. No.3).

Uno de los extremos del tubo enrollado en forma de hélice es conectado en la cabeza de la tubuladora y de esta forma el hule es obligado a pasar por todas las vueltas de la hélice. El fluído que vulcaniza el perfil sirve también para transportarlo. El perfil que flota en el tubo se mueve por el frotamiento que ejerce sobre él el fluído, debido a su gasto rápido, el cual se proporciona por medio de una bomba. En realidad el fluído realiza tres funciones: ⁶

- aportar el calor necesario para la vulcanización;
- aportar la presión para evitar porosidades durante la vulcanización y
- transportar y soportar el perfil durante la vulcanización.

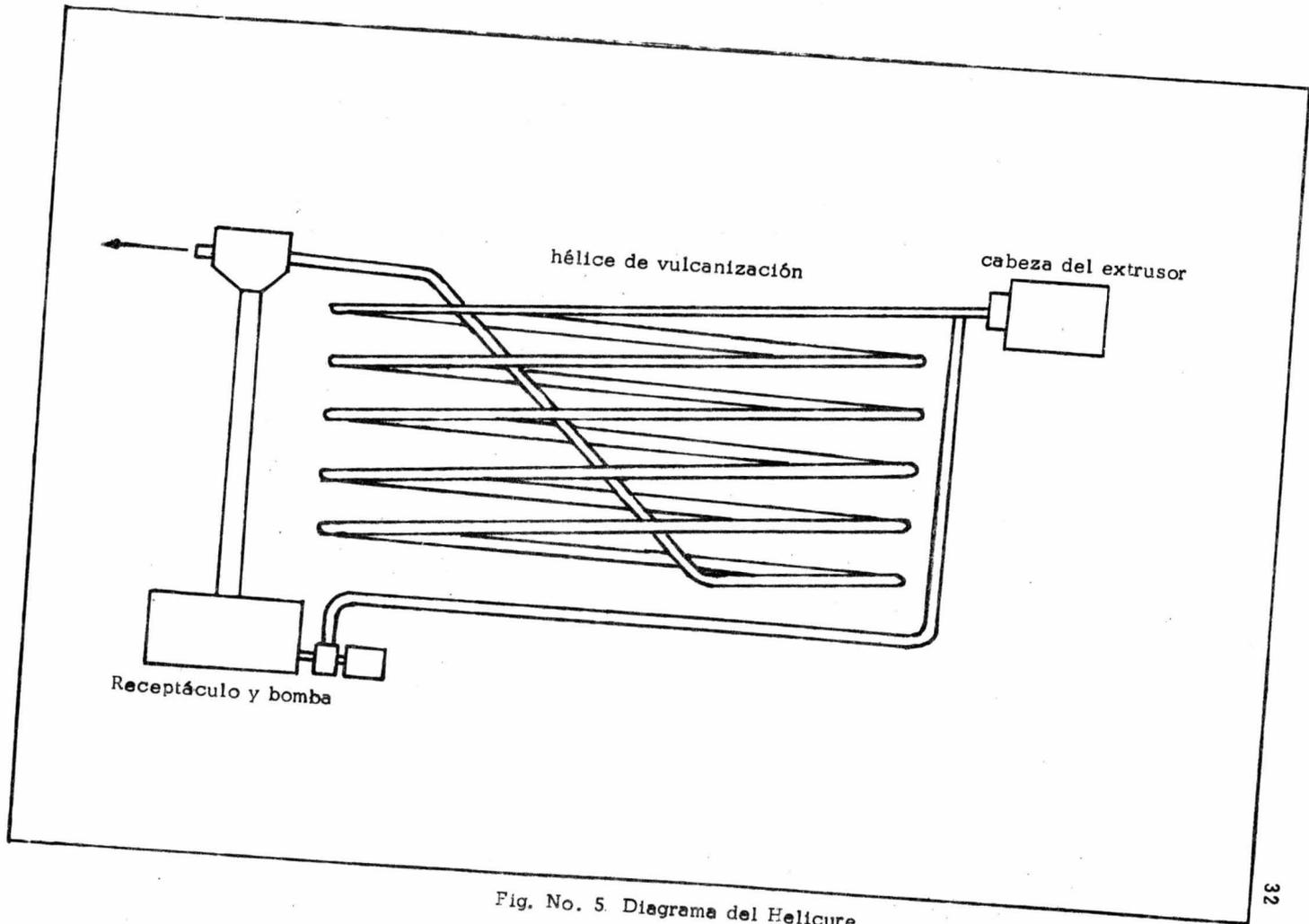


Fig. No. 5. Diagrama del Helicure

La presión aplicada a la entrada de la hélice varía en función del tipo de mezcla y de la temperatura de vulcanización. Esta presión baja de manera progresiva hasta el orificio de salida donde es igual a la presión atmosférica. la mayoría de las aplicaciones usan presiones del orden de 1 - 1.4 Kg/cm² para mezclas vulcanizadas a 150°C.

El fluido se calienta eléctricamente en un recipiente y de ahí se bombea al tubo. Al arrancar la producción, la conexión entre la hélice y la cabeza de la tubuladora se realiza hasta que la velocidad de salida y forma del perfil se normalizan. Una vez obtenidas estas condiciones, el extrusor se detiene y se hace la conexión. Entonces, se pone el fluido en circulación y se arranca la tubuladora. El perfil es arrastrado dentro de la hélice por el fluido hasta la salida, donde una banda transportadora lo saca para evitar que se tape la salida del tubo. La velocidad de la banda transportadora debe ser ligeramente mayor a la de extrusión, para que jale el perfil a medida que éste llega a la salida de la hélice. Después se rocía agua sobre el hule para lavarlo y enfriarlo.²⁰

Las unidades existentes trabajan normalmente entre 150 y 165°C con tiempos de vulcanización de 5 a 10 min. Pero con hélices mas largas (175 - 200 m) se pueden obtener velocidades de vulcanización mayores reduciéndose mucho el tiempo de proceso si además, se utilizan temperaturas mas elevadas. Los fluidos utilizados para transmisión del calor son polialqui-

lén glicoles o glicerina.

Las razones principales por las que esta técnica está siendo muy aceptada, son:

- la economía en la mano de obra. Elimina el trabajo que consiste en llenar y vaciar autoclaves y además, un solo operario puede hacer la vulcanización y el tubulado.
- El largo de los artículos extrudidos está limitado solamente por la capacidad de enrollamiento del dispositivo situado al final del equipo.
- Mientras mayor sea la longitud de la hélice, menos acelerados necesitan estar los compuestos, lo que permite gran seguridad de proceso.
- Este proceso por ser un circuito cerrado es mucho mas fácil de aislar térmicamente y reducir las pérdidas de calor.

V.- METODOS PARA LA EVALUACION DE LAS
PRINCIPALES PROPIEDADES FISICAS.

Para tener una idea de la calidad del hule que se utilizó, así como para poder valorar los cambios sufridos al ser extruído, o al cambiar los niveles de carga y plastificantes, se realizaron las siguientes pruebas de laboratorio: dureza, resistencia a la tensión y elongación última a la ruptura. Estas pruebas son las que más se han generalizado en la industria hulera y son consideradas como una forma de apreciar la "calidad general" del compuesto. Para una mejor comprensión de los resultados, se detallarán brevemente los procedimientos de laboratorio.

Las probetas de donde se tomaron los valores de tensión, elongación y dureza fueron suajadas de una placa cuadrada de hule de 15 cm por lado y de 0.312 cm de espesor, la cual fue vulcanizada en una prensa hidráulica de laboratorio, calentada con vapor y bajo las siguientes condiciones:

temperatura	153°C
presión	40 Kg/cm ² aprox.
tiempo de vulcanización	15 min

V.1. - Dureza.

La dureza, aplicada a los artículos de hule, se define como la resistencia relativa de una superficie a la penetración de un punzón, de dimensiones específicas y bajo una carga dada. Los valores numéricos de la dureza representan, bien sea la profundidad de penetración, o unas unidades arbitrarias convenientes derivadas de la penetración.

Hay dos tipos de instrumentos para su medición. El primer tipo comprende los aparatos de bolsillo ampliamente utilizados. Estos constan de un punzón, que cuando es presionado contra la muestra, se aprieta hacia adentro de la caja contra el muelle y este movimiento es trasladado por un engranaje a la aguja del cuadrante. Cuanto más dura sea la muestra, más se introducirá el punzón hacia el interior y más elevada será la lectura. Todos los durómetros de bolsillo son calibrados con una misma escala arbitraria de cero (blando) a cien (duro), que es medida en unidades shore A, marca del primer durómetro fabricado.⁴

La otra clase de aparatos son los de sobremesa, entre los cuales se encuentran el ensayador de dureza ASTM, el plastómetro Pusey and Jones y el penetrómetro Firestone. Estos instrumentos no son tan prácticos ni tan ampliamente empleados como los durómetros, pero sus mediciones son más reproducibles. Los punzones son cargados con un peso muerto y las lecturas de la escala son una medida directa de la profundidad de penetración. Los aparatos de esta clase difieren unos de otros en la forma del

punzón, valor del peso muerto y otros detalles de construcción. Por tal razón, estos aparatos a diferencia de los durómetros de bolsillo, no dan todos el mismo valor para una muestra dada. Además, los durómetros se leen en escala ascendente; a más dureza de la muestra, más elevado es el número que la indica; mientras que en los aparatos de sobremesa se leen al contrario, a más dureza, más bajo el número indicador.

V.2.- Resistencia a la tensión y elongación.

Estas pruebas aplicadas al hule, están descritas por la ASTM en la norma D412. La resistencia a la tensión se define como la carga por unidad de superficie de la sección transversal original aplicada en el momento de la rotura de la probeta.

La elongación o alargamiento a la tensión es la extensión producida entre las marcas de referencia por un esfuerzo de tensión aplicado a la probeta y viene expresado como un porcentaje de la distancia original entre las señales. La elongación última o a la ruptura es la obtenida en el momento en que se rompe la probeta. La figura No. 6 muestra un esquema de la probeta empleada.²

Otra propiedad interesante es el "módulo" que se define como el esfuerzo en Kg/cm^2 (de la sección original) necesario para producir una elonga--

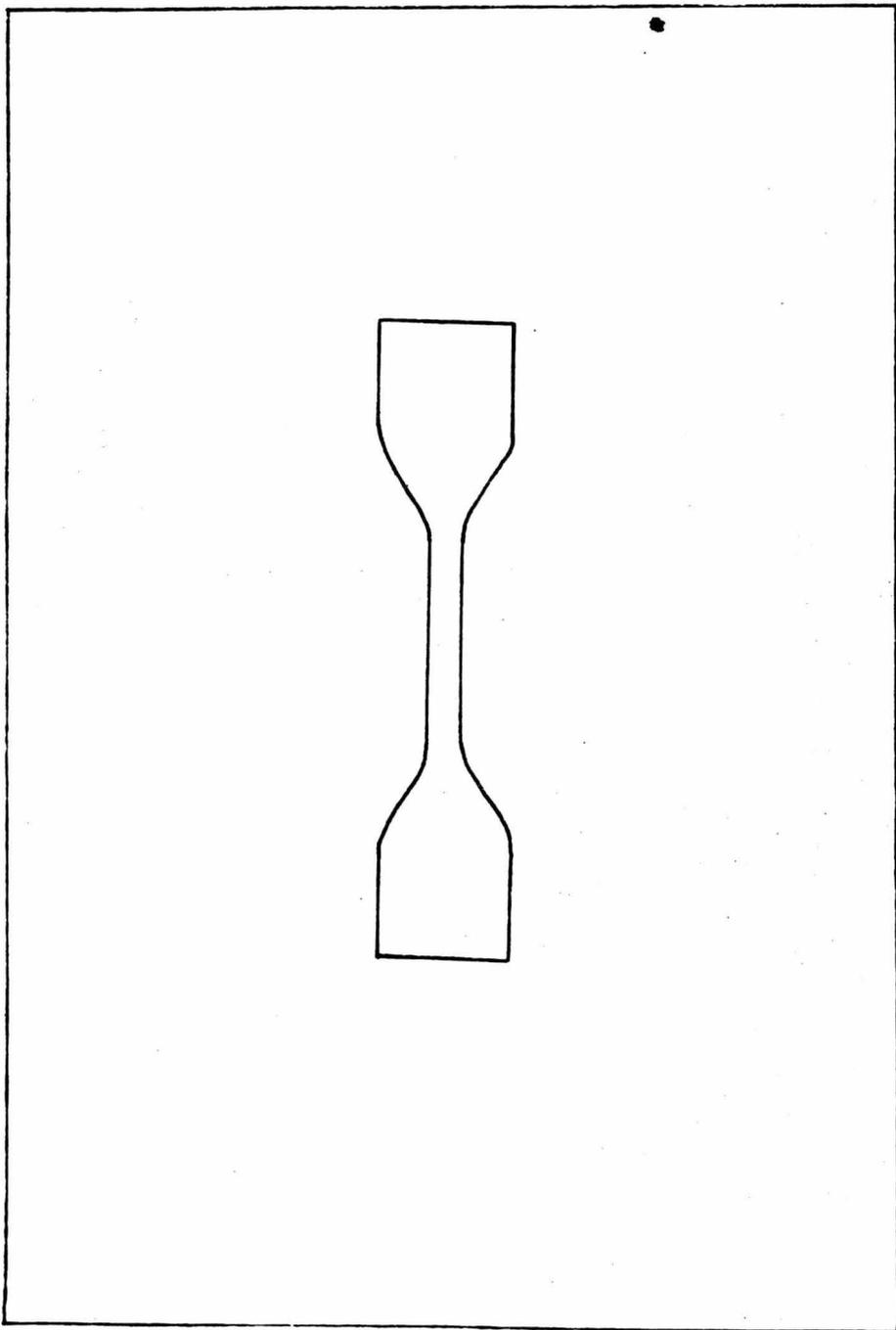


Fig. No. 6. Probeta para la obtención de los valores de resistencia a la tensión y elongación

ción dada. (En el hule, los esfuerzos y las deformaciones no son proporcionales).

Procedimiento.- Las probetas en forma de halterio de 10 a 12.5 cm de longitud (Fig. No. 6) son troqueladas de láminas planas y marcadas en su sección estrecha con señales de referencia, con una separación de 2.5 a 4.5 cm. Los extremos de la probeta se colocan en las mordazas de la máquina (tensiómetro). Al accionar el interruptor, la mordaza inferior baja a una velocidad aproximada de 50 cm/min y estira la probeta hasta su ruptura.

La distancia entre las marcas de referencia va en aumento, al mismo tiempo que la aguja de la carátula está marcando la fuerza que se está necesitando para estirla. Para medir la elongación se controla la longitud entre las mordazas. La temperatura para el acondicionamiento y ensayo de las muestras es de $23 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

La resistencia a la tracción en los hules etilén propileno varía desde 14 a 211 Kg/cm^2 (200 a 3000 lb/in^2). La elongación puede variar desde 105% hasta más del 1000%.

V.3.- Viscosidad.

La viscosidad es la propiedad física que caracteriza la resistencia al flu-

jo de un fluido. En el hule, la viscosidad se mide por medio del viscosímetro Mooney, que fue diseñado para medir la viscosidad del hule y demás materiales elastoméricos. La acción cortante es realizada por un disco rotatorio en una cavidad cilíndrica que contiene el hule bajo prueba. El hule es comprimido dentro de la cavidad bajo una presión considerable. La superficie del disco rotor y de los dados, los cuales forman la cavidad, están dentados para coger perfectamente el disco de hule y evitar que haya deslizamientos. El espécimen de prueba óptimo consiste de dos piezas las cuales tienen un peso total de 25 g. Una pieza es colocada arriba del rotor y la otra sobre ésta. El rotor es conectado a través de un sistema de transmisión, a un motor de corriente alterna.

La resistencia del hule a la acción cortante es transmitida por un resorte a la aguja del indicador, la cual marca cero cuando no se ha ejercido presión. Antes de accionar el rotor se deja la muestra un determinado tiempo para que ésta se caliente sobre el disco de la máquina. La velocidad del rotor es usualmente de 2 rev/min pero se pueden usar otras velocidades. La viscosidad se obtiene generalmente a una temperatura de 100°C, calentando el viscosímetro por medio de vapor o mediante resistencias eléctricas. El aparato tiene dos rotores, el más grande de 38.1 mm de diámetro se utiliza para todas las determinaciones, excepto para hules que excedan de 200 ML en cuyo caso se emplea el rotor más pequeño, de 30.48 mm de diámetro. 2, 6

Las unidades Mooney son arbitrarias y se toman bajo condiciones standard. Estas unidades corresponden al torque requerido para girar el disco. Un torque de 8.30 newton-metro es igual a 100 unidades Mooney, por lo tanto, una unidad Mooney es equivalente a 0.083 newton-metro.

Los datos se reportan comunmente indicando todas las condiciones bajo las cuales se efectuó la prueba. Por ejemplo, si se reportó la prueba como 50ML1+4(100C), significa que el compuesto tiene una viscosidad Mooney de 50 (50M); la L indica que se usó el rotor grande (large) y la S, el chico (short); 1 es el tiempo en minutos que el hule se calentó en la máquina antes de iniciar la marcha del motor y 100C es la temperatura a la que se efectuó la prueba en grados centígrados.

Este método puede ser usado para determinar vulcanización incipiente, velocidad de vulcanización y cambios de viscosidad en el hule después de haberse sometido a un proceso.

La medición de esta variable es de gran ayuda en el estudio de la extrusión, pero lamentablemente en este trabajo no pudo ser efectuada por no contarse con los instrumentos necesarios.

VI, - PARTE EXPERIMENTAL

Las propiedades del polímero base y de los componentes, que sumados a éste dan la formulación del compuesto vulcanizable, son fundamentales en el estudio del comportamiento del hule durante el proceso de la extrusión.

La variación de componentes en la formulación, puede causar que el compuesto extruya lentamente o que se rasgue al salir del dado. Altos niveles de carga pueden producir mucha fricción en la tubuladora, o que el hule salga con partículas de carga que no fueron bien dispersadas. Altos niveles de plastificantes pueden originar problemas de pegajosidad en las paredes del cilindro. Por éstos y otros problemas, es necesario que los componentes en la formulación estén completamente balanceados.

Al arrancar un nuevo equipo o probar una nueva formulación es necesario analizar los cambios que sufre el hule al modificar las condiciones de operación de la máquina.

En este capítulo, se describen las características del hule empleado, las condiciones de mezclado de las formulaciones utilizadas y además, las pruebas efectuadas para estudiar el comportamiento del hule en la extrusión con alimentación fría. Dichas pruebas se realizaron modificando la velocidad del tornillo, las dimensiones de los dados y los arreglos de temperatura de las diferentes zonas del extrusor.

VI.1.- Propiedades de las formulaciones utilizadas.

El hule empleado es considerado de uso general, de vulcanización rápida, con una relación de etileno a propileno relativamente alta (Tabla I). Se escogió así, ya que un alto contenido de etileno hace que el hule acepte altos niveles de carga y plastificante, que pueda ser extruído más fácilmente y que tenga muy buena resistencia en crudo, propiedad óptima para la vulcanización de artículos extruídos. Su viscosidad es alta y tiene un grado de saturación intermedio, como puede ser observado por el número de yodo, siendo la insaturación del tipo etilideno-norboreno.

14

Sus propiedades más importantes están ennumeradas en la siguiente tabla:

TABLA I

Viscosidad Mooney ML-4 a 125°C	60
Relación etileno/propileno en % del peso	63/37
Tipo de insaturación	Etilideno-norboreno
Gravedad específica	0.865
Estabilizador	1.0 phr
% máximo de materias volátiles	1.0
Número de Yodo	10.0
% de cenizas	0.15
Color	Ambar

Las formulaciones que se utilizaron para hacer las pruebas experimentales son:

Formulación A	Partes por cien de hule
Royalene 502	100
Negro FEF	80
Aceite nafténico	50
Acido esteárico	1
Oxido de zinc	20
Captax	2
Tuads	1
Azufre	0.8

Formulación B	Partes por cien de hule
Royalene 502	100
Negro FEF	120
Acido nafténico	50
Acido esteárico	1
Oxido de zinc	20
Captax	2
Tuads	1
Azúfre	0.8

La primera formulación se tomó como base con niveles de carga y plastificantes normales. Esta formulación fue escogida después de una serie de pruebas por dar muy buenas propiedades para la extrusión, además de un nivel aceptable de resistencia a la tensión y elongación en los compuestos vulcanizados. En la segunda formulación se modificó la cantidad de carga para determinar su efecto en la extrusión.

La elección apropiada y la forma como actúan los diversos componentes, es un tema muy interesante pero que sale de los lineamientos planteados para este trabajo.^{13,14} De cualquier forma, para una mejor comprensión se explicarán brevemente los efectos que tiene cada componente en la formulación.

- Royalene 502 Hule etilén propileno tipo EPDM manufacturado por Uniroyal. Para propiedades ver Tabla I.
- Aceite Nafténico Aceite derivado del petróleo. Actúa como plastificante para bajar la dureza de la formulación y como ayuda del proceso.
- Negro FEF Negro de humo de tamaño de partícula intermedio. Actúa como carga reforzante. Como sus iniciales en inglés lo indican (Facil Extrusion Furnace) es el mas adecuado para este proceso.
- Oxido de zinc Actúa como activador, promoviendo el efecto de los acelerantes. ^{1, 6}
- Captax 2 mercapto benzotiazol
- S=C1Nc2ccccc2S1
- Acelerante de la vulcanización.
- Tuads Acelerante de la vulcanización.
Disulfuro de tetrametil tiuram.

Condiciones de mezclado:

Temperatura inicial del molino	30°C
Orden de adición:	
1. Hule	
tiempo de mezclado	3 min
2. Cargas, activadores y plastificantes	
tiempo de mezclado	17 min 40 seg
3. Aceleradores	
tiempo de mezclado	2 min 40 seg
Temperatura de salida del hule	45°C

Pesada B

componente	cantidad (gramos)
502	8000
FEF	9600
Aceite nafténico	4000
Acido esteárico	80
Oxido de zinc	16 00
Captax	160
Tuads	80
Azufre	65

Condiciones de mezclado:

Temperatura inicial del molino	25°C
Orden de adición:	
1. Hule	
tiempo de mezclado	2 min 30 seg
2. Cargas, activadores y plastificantes	
tiempo de mezclado	18 min
3. Acelerantes	2 min 20 seg
tiempo de mezclado	
Temperatura de salida del hule	45°C

Todas las pesadas fueron cortadas en tiras del ancho de la abertura de alimentación del extrusor y almacenadas para ser alimentadas al día siguiente. Todas las pruebas se efectuaron con alimentación en frío y se realizaron por duplicado, apareciendo en los resultados el valor promedio.

VI.3.- Prueba de efectos de la velocidad del tornillo.

Con esta prueba se pretende determinar la variación de las propiedades físicas y la calidad general del compuesto extruído, al modificar la velocidad del tornillo. Asimismo, se obtiene también el gasto real.

Como se mencionó anteriormente, la máquina consta de varias zonas de

calentamiento del hule, cuyas temperaturas pueden ser variadas para ajustarlas al tipo de hule que se trabaje o para modificar las condiciones de extrusión de un compuesto determinado (Fig. No.7). Dichas zonas las denominamos como:

- Zona 1 Zona de calentamiento del tornillo
- Zona 2 Zona de calentamiento en la región de alimentación del extrusor
- Zona 3 Zona de calentamiento del cilindro
- Zona 4 Zona de calentamiento de la cabeza y dado del extrusor.

VI.3.a.- A descarga abierta

Para efectuar estas pruebas a descarga abierta, se quitaron la cabeza y el dado del extrusor, de tal forma que las determinaciones se tomaron cuando no existe flujo hacia atrás debido al gradiente de presión que causa la restricción del dado. Para esta prueba se utilizó la formulación A, cuyas condiciones iniciales fueron:

Temperatura zona 1	26.66°C
Temperatura zona 2	48.88°C
Temperatura zona 3	54.44°C
Temperatura zona 4	87.77°C
Temperatura inicial del hule	20.00°C
Resistencia a la tensión	103.37 Kg/cm ²
Elongación	850 %
Dureza	60 Shore A
Peso alimentado	2.71 Kg

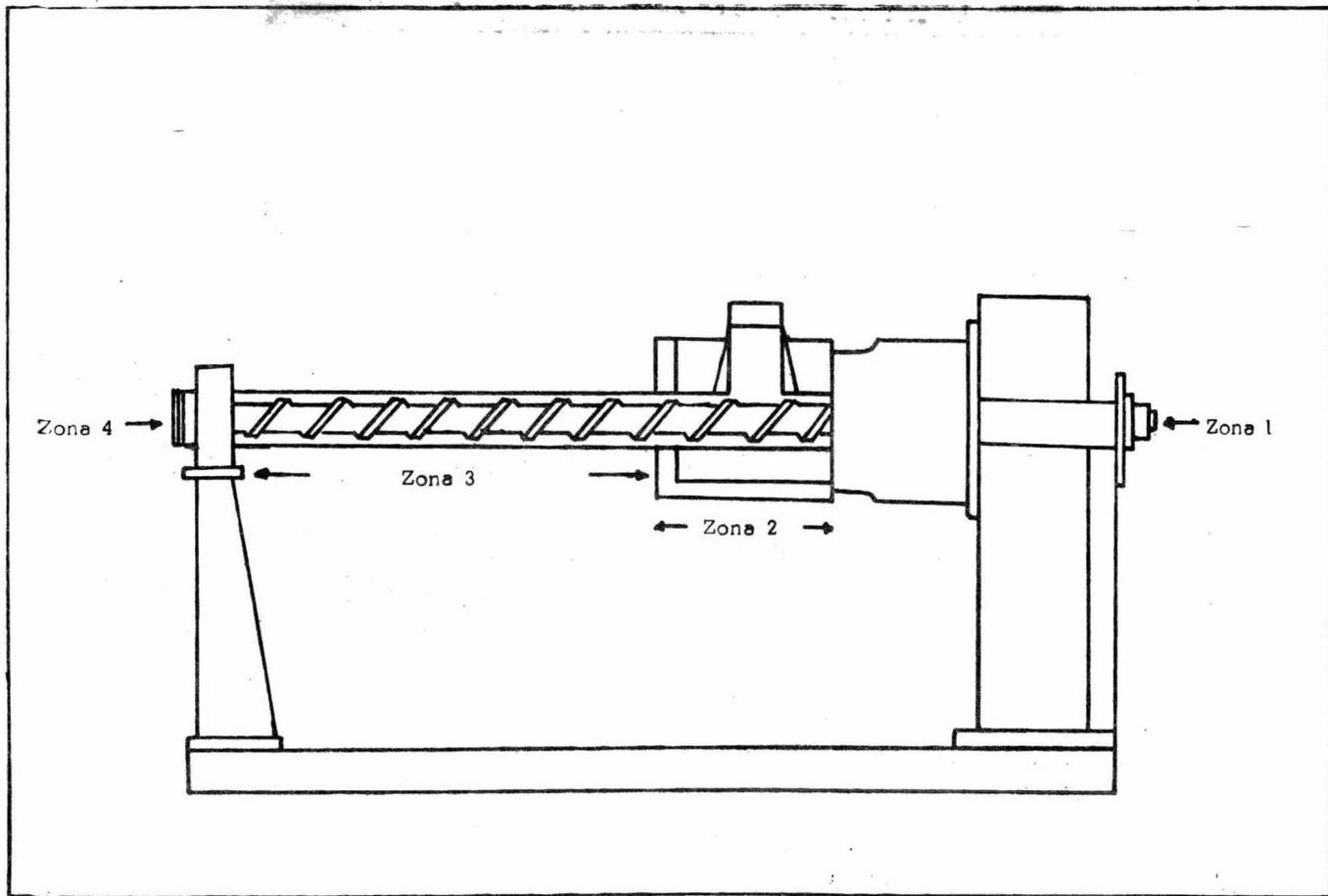


Fig. No. 7 Zonas de calentamiento del extrusor

Los resultados de esta prueba se encuentran en la Tabla II.

VI.3.b.- Con la cabeza de la máquina colocada.

Mediante esta prueba se determinaron las variaciones de las mismas propiedades que en la prueba "a" pero existiendo ahora un gradiente de presión que puede originar un flujo en dirección contraria al flujo principal, causado por la restricción del dado. Para esta prueba se utilizaron las dos formulaciones, cuyas condiciones iniciales fueron:

Formulación A

Temperatura zona 1	26.66°C
Temperatura zona 2	48.88°C
Temperatura zona 3	54.44°C
Temperatura zona 4	87.77°C
Temperatura inicial del hule	20.00°C
Resistencia a la tensión	104.00 Kg/cm ²
Elongación	840 %
Dureza	60 Shore A
Peso alimentado	5.00 Kg
Dado utilizado	No. 2
	(Ver especificaciones pag. 57)

TABLA II

Efectos de la Velocidad del Tornillo

Descarga Abierta

Velocidad	Tiempo	Gasto	Temperatura	Resistencia a la tensión	Elongación	Dureza	Consumo de energía
rpm	seg	g/seg	°C	Kg/cm ²	%	Shore A	amp
15	360	7.50	50	131.86	800	60	25
25	220	12.27	48	128.55	800	60	25
35	170	15.88	44	117.16	812	60	25
40	135	20.00	43	111.67	800	58	25
45	128	21.00	42	111.50	812	58	25

Formulación B

Temperatura zona 1	26.66 ^o C
Temperatura zona 2	48.88 ^o C
Temperatura zona 3	54.44 ^o C
Temperatura zona 4	87.77 ^o C
Temperatura inicial del hule	20.00 ^o C
Resistencia a la tensión	94.23 Kg/cm ²
Elongación	520 %
Dureza	75 Shore A
Peso alimentado	5.00 Kg
Dado utilizado	No. 2

Los resultados de esta prueba se encuentran en la tabla III.

Para poder apreciar mejor los resultados, se hicieron gráficas de éstos. En la gráfica No. 1 se puede observar la variación del gasto con respecto a la velocidad del tornillo para la formulación A, tanto de la prueba a descarga abierta como de la prueba con la cabeza de la máquina colocada; en la gráfica No. 2, para la formulación B en la prueba con la cabeza de la máquina colocada. La gráfica No. 3 muestra las variaciones de la temperatura al variar la velocidad del tornillo en las tres pruebas efectuadas y la gráfica No. 4 los cambios de resistencia a la tensión en las mismas pruebas.

TABLA III

Efectos de la Velocidad del Tornillo
 Con la Cabeza de la máquina
 Formulación A

Velocidad rpm	Tiempo seg	Gasto g/seg	Temperatura °C	Resistencia a la tensión Kg/cm ²	Elongación %	Dureza Shore A	Consumo de energía amp
15	405	12.34	60	136.57	810	62	50
25	220	22.72	66	131.86	800	62	50
35	170	29.41	70	120.80	812	60	50
45	140	35.71	73	114.27	800	60	50

Formulación B

15	245	20.40	72	122.64	510	75	51
25	163	30.67	78	119.90	525	76	51
35	120	41.66	84	116.03	530	78	52
45	96	52.08	86	110.69	528	75	51
55	74	67.56	88	107.10	525	75	52

VI.4.- Prueba de efectos del dado.

Con esta prueba es posible determinar las variaciones del flujo neto causadas por los diferentes gradientes de presión debidos a la restricción del dado. Esta prueba se efectuó con la formulación A.

Para esta prueba se tomaron muestras de 5 Kg de hule. Las condiciones iniciales tomadas en esta prueba son:

Temperatura zona 1	26.66°C
Temperatura zona 2	48.88°C
Temperatura zona 3	54.44°C
Temperatura zona 4	87.77°C
Temperatura inicial del hule	22.00°C
Resistencia a la tensión	105 Kg/cm ²
Elongación	850 %
Dureza	60 Shore A

Los dados utilizados son de forma rectangular, y tienen las siguientes dimensiones:

Dado No. 1

ancho	95.00 mm
altura	3.40 mm
Profundidad	80.00 mm

Dado No. 2

ancho	95.00 mm
altura	4.00 mm
profundidad	80.00 mm

Dado No. 3

ancho	95.00 mm
altura	9.00 mm
profundidad	80.00 mm

Los resultados de esta prueba se encuentran en la tabla IV.

VI.5.- Prueba de efectos de la temperatura.

El objetivo de esta prueba es determinar la influencia de la temperatura en la extrusión del hule. Con esta prueba se puede observar la variación de velocidad causada, así como medir la temperatura de salida del hule y las modificaciones sufridas en las propiedades físicas del mismo.

Para esta prueba se escogieron diferentes arreglos de las cuatro zonas de ca lentamiento del extrusor. Las condiciones iniciales para esta prueba fueron:

Peso del hule alimentado	5.00 Kg
Temperatura inicial del hule	19.00 °C
Resistencia a la tensión	103.05 Kg/cm ²
Elongación	842 %

TABLA IV

Efectos del Dado

Formulación A

Dado No.	Tiempo seg	Gasto g/seg	Temperatura °C	Resistencia a la tensión Kg/cm ²	Elongación %	Dureza Shore A	Consumo de energía amp
1	400	12.50	76	120.81	806	60	53
2	380	13.15	75	124.12	800	60	51
3	180	27.77	74	122.22	800	60	49

Formulación B

1	260	19.23	80	116.03	520	75	55
2	246	20.32	79	113.92	522	77	52
3	208	24.03	78	111.74	527	76	50

Dureza 61 Shore A

Dado utilizado No. 2

(Ver especificaciones pag. 57)

Velocidad 25 Rev/min

Los arreglos de temperatura tienen los siguientes valores:

Arreglo No. 1

Temperatura zona 1	23.88 ^o C
Temperatura zona 2	43.33 ^o C
Temperatura zona 3	48.88 ^o C
Temperatura zona 4	82.22 ^o C

Arreglo No. 2

Temperatura zona 1	26.66 ^o C
Temperatura zona 2	46.11 ^o C
Temperatura zona 3	48.88 ^o C
Temperatura zona 4	96.11 ^o C

Arreglo No. 3

Temperatura zona 1	32.22 ^o C
Temperatura zona 2	54.44 ^o C
Temperatura zona 3	60.00 ^o C
Temperatura zona 4	98.88 ^o C

Arreglo No. 4

Temperatura zona 1	32.22 ^o C
Temperatura zona 2	54.44 ^o C
Temperatura zona 3	60.00 ^o C
Temperatura zona 4	82.22 ^o C

Arreglo No. 5

Temperatura zona 1	26.66 ^o C
Temperatura zona 2	46.11 ^o C
Temperatura zona 3	50.00 ^o C
Temperatura zona 4	87.77 ^o C

El arreglo de temperatura utilizado en las pruebas anteriores, efectos del tornillo y efectos del dado, pueden tomarse como base considerando que es de tipo intermedio. Con esto se quiere decir que la temperatura de cada zona no es ni muy alta ni muy baja, dentro de la operación normal de la máquina. En este extrusor, el arreglo de temperaturas escogido es determinante en la velocidad de extrusión. Como se puede observar, la temperatura de cada zona puede variar sólo dentro de un pequeño rango.

Por regla general, la temperatura de la zona 1 que corresponde al tornillo, es siempre la mas baja y la temperatura en cualquier arreglo, va en orden creciente. Esto es para que la viscosidad del hule vaya disminuyendo po-

co a poco, al pasar de la zona de alimentación hasta la salida a través del dado, el cual es calentado en la zona 4. De otra forma, si el hule pasara de una zona de mayor temperatura o otra de menor, se "frenaría" al aumentar su viscosidad.

El objetivo primordial de esta prueba es obtener la mayor velocidad de extrusión posible sin que el artículo extruído baje en calidad. Es importante notar que si se eleva demasiado la temperatura, el hule, a diferencia de otros materiales fluiría mas despacio. Esto se debe a que se produce un parcial encadenamiento de las moléculas, conocido como prevulcanización.

Los resultados de esta prueba se encuentran en la Tabla V.

TABLA V

Efectos de la Temperatura

Arreglo	Formulación	Tiempo	Gasto	Temperatura de salida	Resistencia a la tensión ₂	Elongación	Dureza	Consumo
No.	No.	seg	g/seg	°C	Kg/cm ²	%	Shore A	de energía amp
1	A	225	22.22	68	119.55	795	60	51
1	B	180	27.77	73	116.45	550	71	52
2	A	250	20.00	74	119.54	795	60	51
2	B	150	33.33	78	118.35	507	75	51
3	A	247	20.24	82	109.00	870	60	52
3	B	108	46.29	82	133.82	512	77	51
4	A	244	20.49	77	121.51	875	60	52
4	B	120	41.66	77	104.78	475	76	51
5	A	237	21.09	78	93.95	625	62	51
5	B	182	27.47	81	126.09	512	76	51

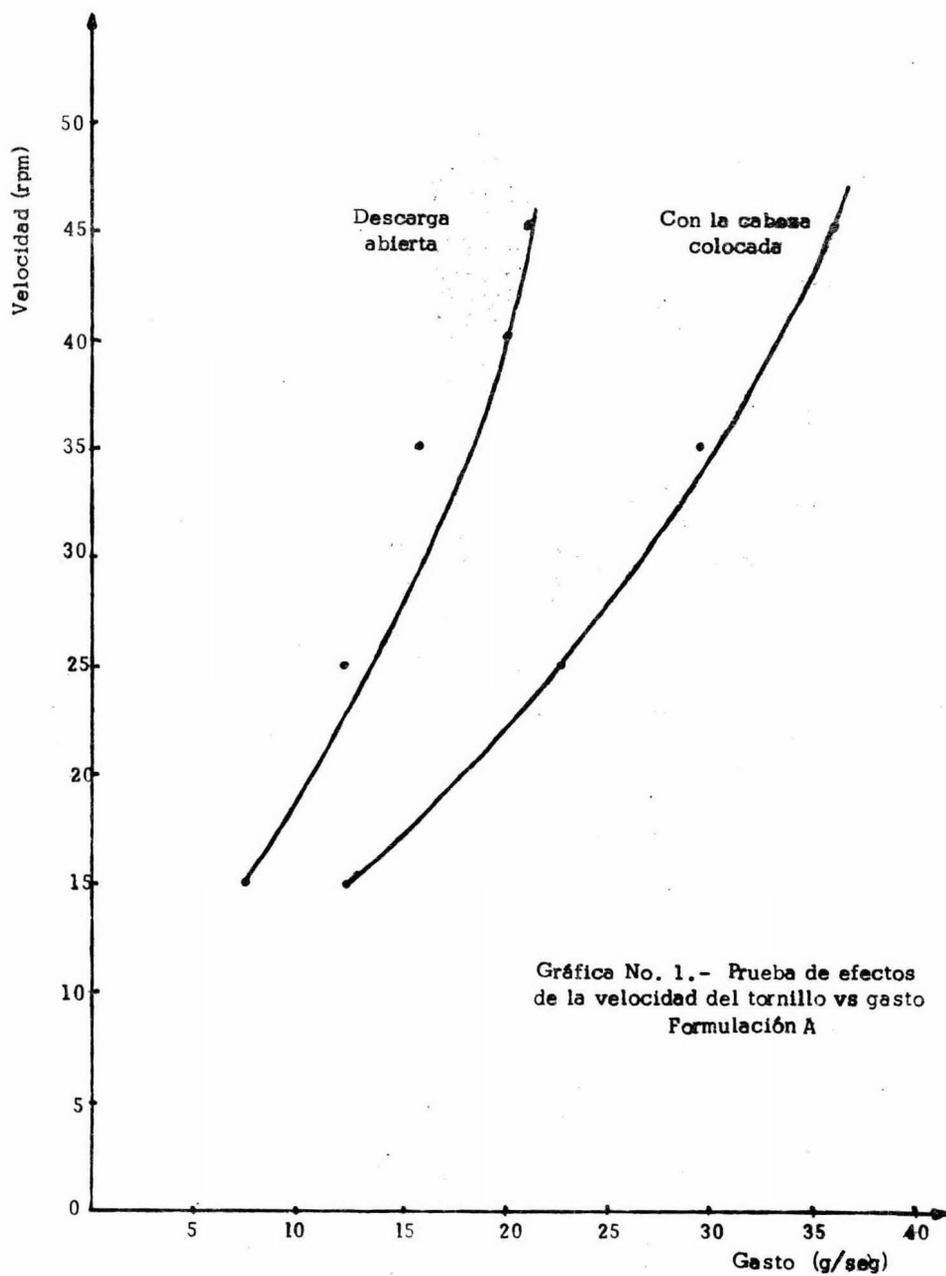
VII. - INTERPRETACION DE LOS RESULTADOS

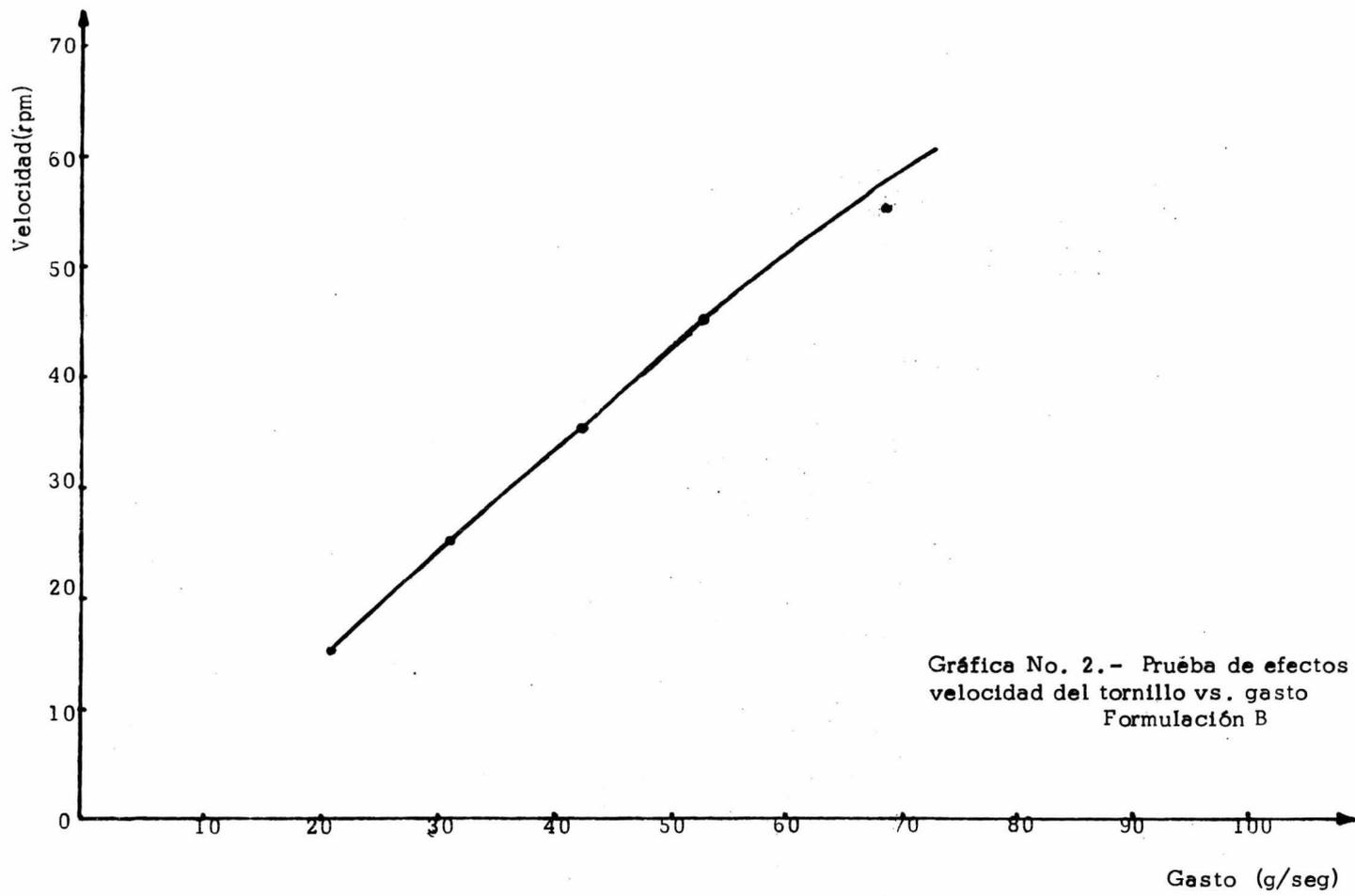
A continuación se expone la interpretación de los resultados obtenidos en las pruebas efectuadas.

VII.1.- Prueba de efectos de la velocidad del tornillo.

En la prueba de efectos de la velocidad del tornillo cuando se realiza sin cabeza, podemos observar en la gráfica No. 1, que sus efectos sobre el gasto muestran una relación lineal o sea, a mayor velocidad mayor gasto. En esta prueba el gasto neto es considerado del 100% por no haber un gradiente de presión que cause flujo hacia atrás.

Cuando se efectúa la prueba con la cabeza puesta, se observa que el gasto aumenta al ser mayor la velocidad, pero en este caso el gasto es mayor que cuando la prueba se realiza a descarga abierta, contrariamente a lo que se esperaba. Esto puede explicarse si consideramos que en el experimento a descarga abierta, el hule no llena completamente las canales del tornillo, lo cual es causado por la falta de presión en el hule. Cuando se coloca la cabeza en la máquina, el hule se va acumulando en la cavidad de ésta y va





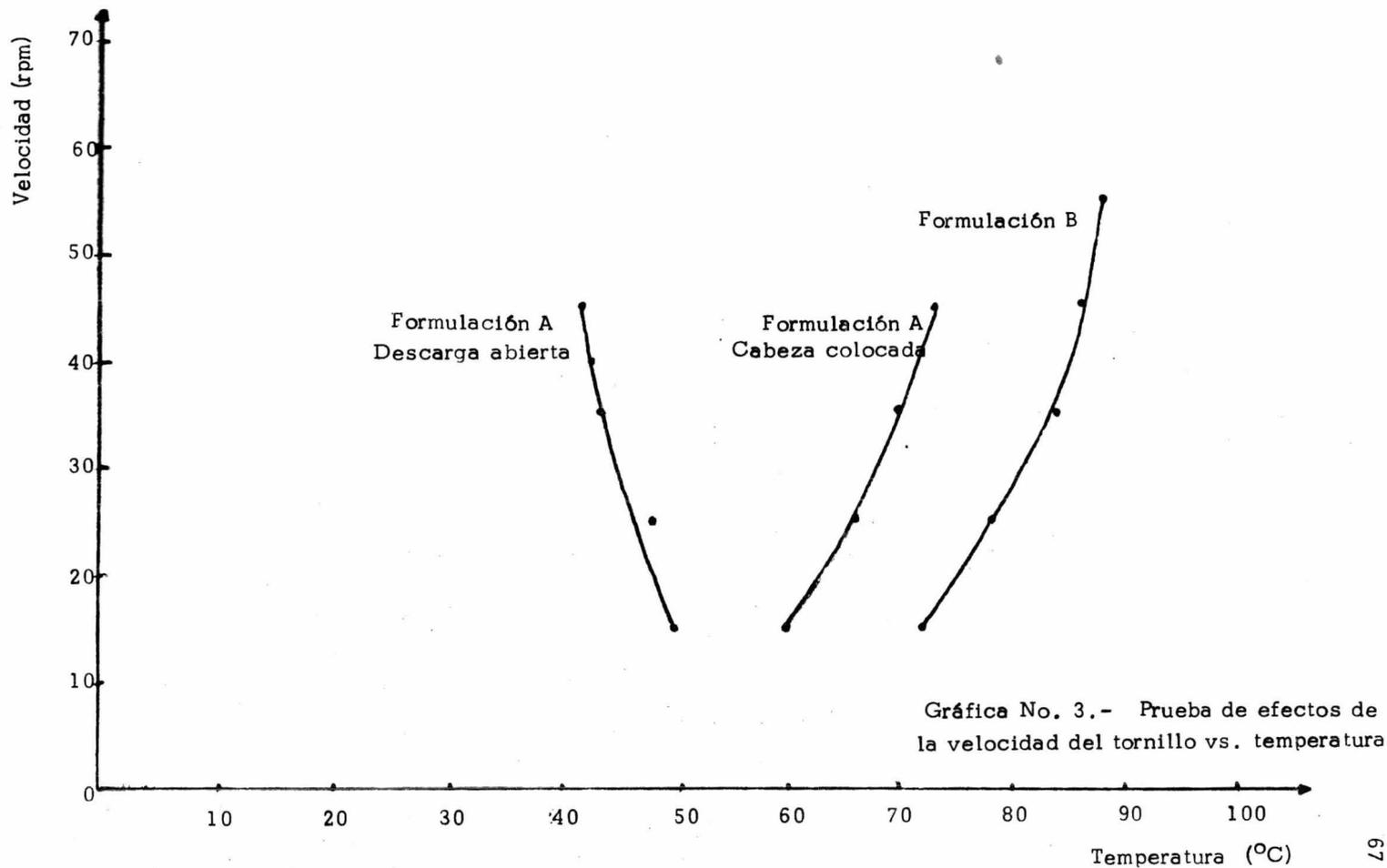
Gráfica No. 2.- Prueba de efectos de la
velocidad del tornillo vs. gasto
Formulación B

llenando completamente los canales del tornillo hasta que tiene la suficiente presión para pasar a través de la restricción del dado.

Como puede observarse también, el gasto en la formulación B es mayor que en la formulación A, aún cuando las velocidades del tornillo son las mismas. Esto se puede comprender si tomamos en cuenta que la formulación B contiene una mayor cantidad de carga. Generalmente, las formulaciones blandas con poca carga, tienden a pegarse en las paredes del cilindro y producir resbalamiento del hule, además, los hules duros llenan más rápidamente la tubuladora pues se comprimen menos en el interior de ésta.⁹

Si observamos la gráfica de velocidad del tornillo contra temperatura (Gráfica No. 3), podemos deducir dos hechos importantes. Primero, a descarga abierta la temperatura en todas las velocidades es menor que las correspondientes en las otras dos pruebas. Esto se debe a que, como ya se vió anteriormente existe menor trabajo mecánico, ya que el hule ni siquiera llena los canales del tornillo y la reducción de la viscosidad es mínima. Por otra parte se observa que a descarga abierta, al aumentar la velocidad del tornillo, la temperatura disminuye debido a un menor tiempo de residencia en el extrusor.

En las otras dos pruebas, con la cabeza colocada, se observa un resultado contrario al anterior, Esto es debido a que el hule llena completamente



las canales del tornillo, produciéndose mayor fricción al aumentar la velocidad y por tanto, mayor temperatura. El aumento de temperatura en la formulación B es mayor que en la formulación A por las mismas causas explicadas en la prueba anterior.

Resistencia a la tensión.- Como podemos observar en la gráfica No. 4, la resistencia a la tensión disminuye ligeramente con el aumento de velocidad, lo que puede deberse a que a menor velocidad existe un mayor mezclado en el hule, siendo esto un factor determinante en la resistencia a la tensión. Por lo mismo, en la prueba sin cabeza existe menor mezclado y al mismo tiempo, menor resistencia a la tensión.

El hecho de que haya mayor mezclado a bajas velocidades de tornillo, fue demostrado experimentalmente, alimentando una tira blanca y una negra al extrusor y observando que, a velocidades menores, el artículo extruído posea un color mas homogéneo.

La resistencia a la tensión en la formulación B es menor debido a que ésta contiene una mayor proporción de carga con respecto al hule, lo que hace que sea muy pobre en esta propiedad y en general, en todas sus propiedades mecánicas.

Elongación.- La elongación permanece constante en cuanto a la variación de velocidad en una misma prueba y formulación, lo que indica que la velocidad del tornillo no afecta a dicha propiedad.

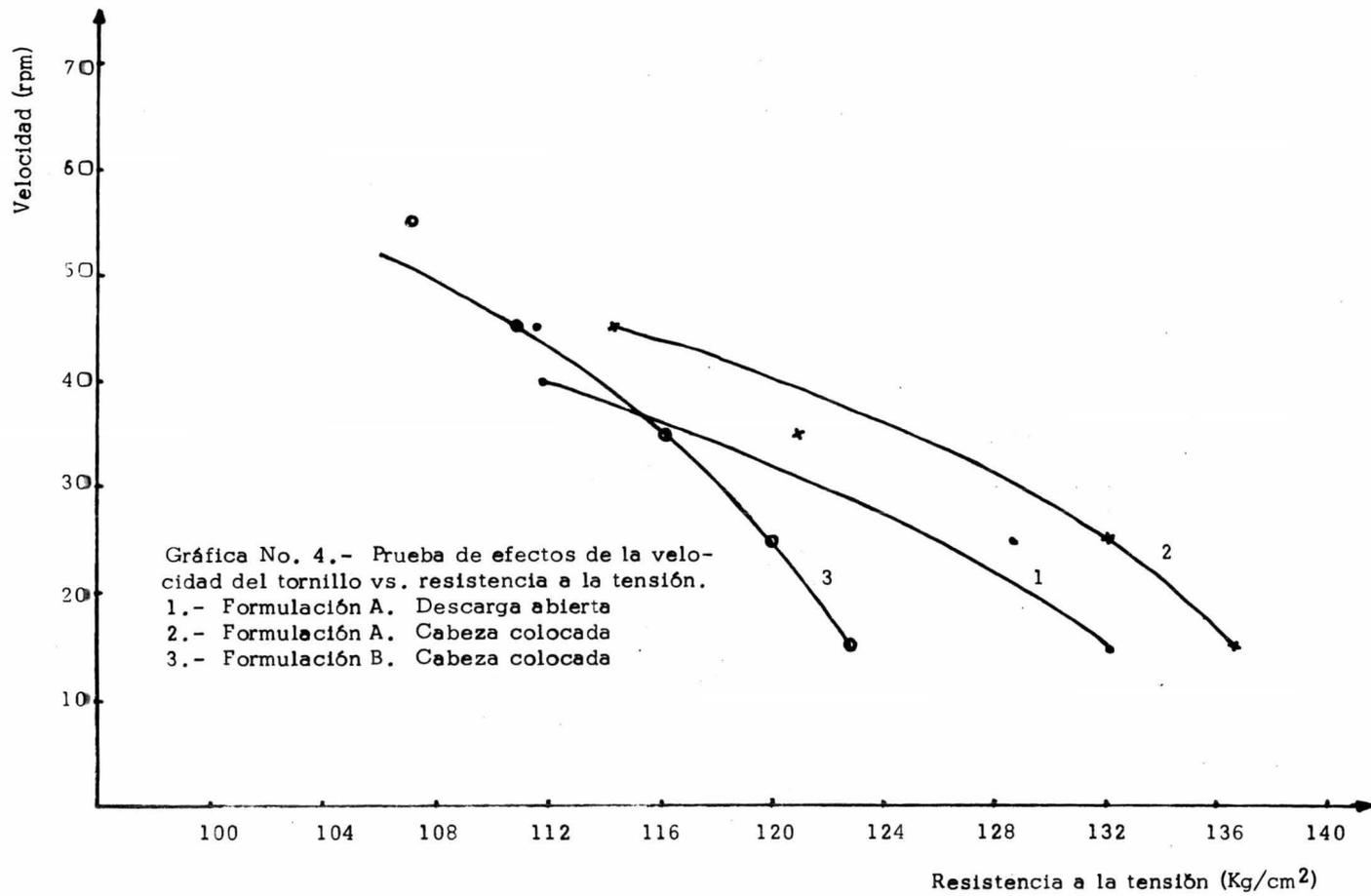
En lo que respecta a la formulación B, la elongación es mucho menor, ya que las cargas no poseen elasticidad y al haber una mayor cantidad de éstas, producen que en conjunto, el compuesto sufra una disminución en la elongación. Además, una mayor cantidad de carga produce siempre en un compuesto un aumento de dureza y por lo tanto, se vuelve más quebradizo y menos elástico.

Dureza.- La dureza permanece casi constante debido a que el tiempo de vulcanización fue el mismo y la temperatura de extrusión no llegó a un límite que originase una prevulcanización del hule.

Como se vé en los resultados, el consumo de energía fue ligeramente mayor al aumentar la dureza del hule, pero principalmente, depende únicamente de la cantidad del hule alimentado.

VII.2.- Pruebas de efectos del dado.

De los resultados en las pruebas efectuadas variando las dimensiones del dado, en ambas formulaciones, podemos observar que el gasto aumenta conforme se incrementa el área del dado como era de esperarse. Todas



las demás propiedades permanecen aproximadamente constantes, con excepción del consumo de energía. En cuanto a este último, vemos que disminuye ligeramente al aumentar el área de sección transversal del dado y estos valores son mayores en la formulación B.

La disminución en el consumo de energía puede explicarse porque con el dado más chico existe más dificultad para que el hule pase a través de él, y la máquina requiere entonces, una cantidad mayor de energía.

VII.3.- Prueba de efectos de la temperatura.

VII.3.a.- Formulación A.

Arreglo No. 1.- Este arreglo puede considerarse de baja temperatura, en el cual todas las temperaturas son inferiores al arreglo normal, pero conservando la misma proporción.

Puede observarse que en esta prueba, el gasto es el mayor de todos los arreglos, probablemente debido a que esta formulación contiene poca carga y permite que el hule fluya con temperaturas relativamente bajas; la temperatura de salida del hule es también baja. Este arreglo puede ser utilizado cuando se desee extruir un artículo de contornos muy agudos que podría aplastarse fácilmente si el extruido saliese más caliente. En cuanto a la resistencia a la tensión, esta ocupa el segundo lugar en orden descendente.

Arreglo No. 2.- En este arreglo las temperaturas de las tres primeras zonas se conservan bajas, habiendo un súbito aumento en la zona No. 4. Este arreglo, para esta formulación, resultó ser el menos eficiente, ya que su gasto es el menor de todos. Las demás propiedades se encuentran dentro de un rango aceptable.

También podemos notar que aunque se eleva la temperatura de la cabeza a la salida del hule, éste no sale tan caliente como en otros arreglos en que es menor la temperatura de la zona 4.

Arreglo No. 3.- Este arreglo es de tipo caliente; en general todas las zonas tienen temperaturas elevadas. El gasto puede considerarse regular y aunque el aumento de temperatura de una zona a otra es proporcional, no se obtiene mayor velocidad de flujo. Como era de esperarse en esta prueba, el hule sale muy caliente.

En cuanto a la calidad, el hule salió con pequeñas burbujas de aire, pudiendo deberse ésto a algún componente que se empezaba a volatilizar. El perfil del hule salió un poco rasgado en los extremos. Las demás propiedades no tienen alteraciones notables.

Arreglo No. 4.- En este arreglo se pretenden observar los efectos de alimentar el hule con altas temperaturas de entrada en las zonas 1 y 2 y con temperaturas relativamente bajas en el cuerpo del extrusor y cabeza. Esto podría causar una disminución de velocidad del hule o provocar que se

afectase el perfil del hule extruído. Pero en realidad el hule salió normal, notándose sólo un poco rasgado como en el arreglo No. 3.

Arreglo No. 5.- En este arreglo, a diferencia del anterior, la máquina posee temperaturas bajas en las dos primeras zonas y sufre un aumento súbito de la zona 2 a la 3 para después aumentar como es usual. Este arreglo resulta ser el menos eficiente en cuanto a la calidad, ya que aunque el gasto es aceptable, el hule sale muy rasgado de las orillas y con "ampollas" periódicas. Esto permite suponer que esta parte del extrusor (entre las zonas 2 y 3) es la más crítica. También puede notarse que la resistencia a la tensión es la más baja.

VII.3.b.- Formulación B

Si se observa la Tabla V, se nota que en todos los arreglos el gasto fue mayor que con la formulación A. Como ya dijimos antes, la mayor proporción de carga, hace que el hule se pegue menos a las paredes del cilindro y que no sufra resbalamiento, aumentando el gasto. A su vez, el trabajo mecánico es mayor, elevándose la temperatura de salida del hule.

Arreglo No. 1.- Con esta formulación, el arreglo de temperaturas baja que había dado el mayor gasto con la formulación A, da un gasto muy chico, casi el menor. También se observa que el perfil del hule sale un poco rasgado. Se puede concluir que una formulación con altas proporciones de negro requiere de mayor calentamiento.

Arreglo No. 2.- Este arreglo que resultó ser el menos eficiente para la formulación A ocupa aquí el tercer lugar en orden decreciente. Un aumento brusco de temperatura en la última zona parece no afectar ya que el hule salió en perfectas condiciones y las demás propiedades se encuentran dentro de un rango aceptable de valores.

Arreglo No. 3.- Este arreglo que con la formulación anterior resultó poco rápido, en este caso es el de mayor gasto, indicando que las formulaciones altamente cargadas, trabajan mejor con altas temperaturas. La calidad del artículo extruido es buena, de contornos bien definidos y sin burbujas de aire, pero el hule sale muy caliente, quizás debido a la gran fricción y altas temperaturas de la máquina. Este nivel de temperatura hace que este hule no pueda ser reprocesado en esta máquina (una segunda pasada haría que el hule se prevulcanizara).

Arreglo No. 4.- Aquí, la temperatura de las dos primeras zonas es alta y las dos restantes son bajas. Este arreglo que en la formulación A no dió ningún efecto apreciable, resulta aquí ser el mas eficiente ya que el gasto es bueno y la temperatura de salida del hule no llega a un valor tan alto como en el arreglo anterior. Esto dá mayor seguridad de proceso. Es interesante observar que para este arreglo la temperatura del hule es la misma con las dos formulaciones.

Arreglo No. 5.- En este arreglo se introdujo el hule con temperaturas bajas en la zona de alimentación. Esto causó rechínidos dentro del cilindro y como para la formulación A, resulta ser el menos eficiente por su gasto y alta temperatura de salida del hule. El artículo extruído sale con las orillas un poco rasgadas.

VIII.- CONCLUSIONES

De los resultados expuestos en los capítulos anteriores, se puede concluir que la extrusión con alimentación fría reduce en forma considerable los costos de manufactura en los artículos extrudidos, principalmente por el ahorro de tiempo y de mano de obra por evitarse el precalentamiento del hule antes de alimentar el extrusor, como es necesario en las máquinas convencionales de alimentación caliente.

En lo referente al hule etilén-propileno, se estima que está adquiriendo auge dentro de la industria hulera; cada día son más los productos fabricados con otros elastómeros, que actualmente están siendo sustituidos por este hule.

En este trabajo se pudo observar que es excelente para extrudidos en máquinas de alta presión, ya que, modificando las condiciones de operación de la máquina hasta cerca de sus límites, se encontró que el hule sufre prácticamente pocas variaciones. Es importante hacer notar que el hule extruye aceptablemente con altos niveles de carga, con los que otros hules saldrían rasgados.

La aplicación de este polímero al proceso de extrusión en frío, permitirá la producción de artículos vulcanizables con métodos continuos muy rápidos, como el que utiliza el horno de microondas, trabajando de esta manera con mayor seguridad y eficiencia.

Las necesidades del mercado en México hacen que este proceso sea poco utilizado, ya que los costos iniciales son alrededor de un 36% mas altos que en la extrusión en caliente, inversión que se justifica sólo en artículos que necesariamente requieren de gran calidad.

IX. - BIBLIOGRAFIA

LIBROS:

- 1) Alliger, G. y Sjothun, I.J. (Ed.)
Vulcanization of Elastomers
Reinhold Publishing Corp.
New York, 1964

- 2) Annual Book of ASTM Standards
American Society for Testing and Materials
Parte 37. Rubber Test Methods
Philadelphia, 1974.

- 3) Bird, R.B., Stewart, W. E. y Lightfoot, E. N.
Transport Phenomena
John Wiley and Sons, Inc.
Toppan Company, Ltd.
Tokio, 1960.

- 4) E. I. duPont de Nemours and Co.
El Lenguaje del Caucho
Elastomer Chemical Department
Wilmington, 1963

- 5) Evans, C. W.
Hose Technology
Palmerton Publishing Co., Inc.
London, 1974.

- 6) Hills, D. A.
Heat Transfer and Vulcanization of Rubber
Elsevier Publishing Co., Ltd.
London, 1971

- 7) McKelvey, J. M.
Polymer Processing
John Wiley and Sons, Inc.
New York, 1962.

- 8) Murray, R. M. y Thompson, D. C.
Los Neoprenos
Depto. de Elastómeros Químicos
E. I. duPont de Nemours
Suiza, 1964.



QUÍMICA

- 9) Naunton, W. J. S.
The Applied Science of Rubber
Edward Arnold Publishers, Ltd.
London, 1961

- 10) Ranney, M. W.
Ethylene-Propylene-Diene Rubbers
Noyes Data Corporation
New Jersey, 1970

- 11) Tager, A.
Physical Chemistry of Polymers
Mir Publishers
Moscow, 1972.

- 12) Terán, J. Z.
Apuntes de las clases de Plásticos y Silicones I y II
UNAM, 1973.

- 13) Winspear, G. (Ed.)
The Vanderbilt Rubber Handbook
R. T. Vanderbilt Company, Inc.
New Jersey, 1968.

REVISTAS, FOLLETOS Y CONFERENCIAS.

- 14) Baldwin, F. P. y Verstrate, G..- Polyolefin Elastomers Based on Ethylene and Propylene .- Rubber Chemistry and Technology. Rubber Reviews for 1972.- 45 (3), 709-881, 1972.
- 15) Carley, J. F., Mallouk, R.S. y McKelvey, J. M..- Ind. Eng. Chem.- 45, 974, 1953.
- 16) Carley, J. F. y McKelvey, J. M. .- Ind. Eng. Chem. 45, 989, 1953.
- 17) Carley, J. F. y Strub, R. A..- Ind. Eng. Chem..- 45, 970, 1953.
- 18) Carley, J. F. y Strub, R. A..- Ind. Eng. Chem..- 45, 978, 1953.
- 19) Despatch Oven Company, Minneapolis..-Questions and Answers on Microwave Heating.- Minneapolis, 1975.
- 20) Genin, B. .- El Procedimiento Helicure.- Hule Mexicano y Plásticos Año 28 (320), 16-18, 1972.
- 21) Gil, F. .- Hule de Etileno Propileno.- Hule Mexicano y Plásticos Año 22 (255), 18-21, 1967.
- 22) Horve, L. A. - Experimental Study of the Flow of Highly Viscous Materials.- The Journal of Elastomers and Plastics.- 6, 187-212, 1974.

- 23) Horve, L. A. - Theoretical Study of the Flow Highly Viscous Materials. - The Journal of Elastomers and Plastics. - 6, 160-186, 1974.
- 24) Jepson, C. H. - Ind. Eng. Chem. - 45, 992, 1953.
- 25) Lemée, J. - Ojeada sobre Historia y Evolución de los Procesos de Vulcanización en Contínuo. - Hule Mexicano y Plásticos. - Año 28 (320), 19-21, 1972.
- 26) Maillefer, C. - Rev. Gen. de Caoutch. - 31, 563, 1954.
- 27) Mallouk, R. S. y McKelvey, J. M. - Ind. Eng. Chem. - 45, 987, 1953.
- 28) McKelvey, J. M. - Ind. Eng. Chem. - 45, 982, 1953.
- 29) New Equipment NRM. - Cold Feed Extruder. - Rubber Age. - 104 (4), 106-107, 1972.
- 30) Pigott, W. T. - Trans. Amer. Soc. Mech. Eng. - 73, 947, 1951.
- 31) Rigbi, Z. - Brit. Plastics. - 23, 100, 1950.
- 32) Rogowsky, Z. - Proc. Inst. Mech. Engrs. - 156, 56, 1947.
- 33) Shoenbeck, N. A. - Continuous Vulcanization of Neoprene Extrusions in Liquid Curing Media. - Elastomer Chemical Department of E. I. duPont de Nemours and Co. BL-357, 1959.

- 34) Shute, R. A. - Microwave Heating.- Rubber Age.- 1975.

- 35) Smith, D. H.- Hot and Cold Feed Extrusions. Factor of Comparison
Conferencia presentada al simposio de invierno del Grupo Hulero de
Akron, enero de 1975.

- 36) Smith, D. H. y Cristy, R. L. - Modern Extrusion Equipment.- Con-
ferencia presentada al simposio de primavera de la División Hulera
de American Chemical Society.- Boston, abril, 1972.