

2<sup>o</sup> eje.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES "ZARAGOZA"

**UN ESTUDIO DE ADHESIVIDAD ENTRE  
DOS HULES PARA LLENTAS**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**INGENIERO QUIMICO**

**P R E S E N T A :**

**ALEJANDRO EZEQUIEL GARCIA HURTADO**

U N A M  
F E S  
Z A R A G O Z A



LO DEMANDA LA  
DE NUESTRA INSTITUCION

MEXICO, D. E.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

1994



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **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 está 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.

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES \*ZARAGOZA\*

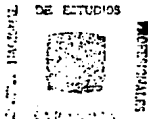
JEFATURA DE LA CARRERA  
DE INGENIERIA QUIMICA

**C. ALEJANDRO EZEQUIEL GARCIA HURTADO  
P R E S E N T E.**

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado para el Examen Profesional, le comunico que la Jefatura a mi cargo - ha propuesto la siguiente designación:

|                    |                                       |
|--------------------|---------------------------------------|
| <b>PRESIDENTE:</b> | <b>ING. SALVADOR GALLEGOS RAMALES</b> |
| <b>VOCAL:</b>      | <b>DR. FAUSTINO MIJANGOS SANTIAGO</b> |
| <b>SECRETARIO:</b> | <b>ING. ROBERTO BOSCATO LOPES</b>     |
| <b>SUPLENTE:</b>   | <b>ING. JOSE BERMUDEZ MOSQUEDA</b>    |
| <b>SUPLENTE:</b>   | <b>ING. RIGOBERTO LOPEZ MAYORAL</b>   |

**A T E N T A M E N T E**  
**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"**  
México, D.F., 11 de agosto de 1994



**M. en C. ALEJANDRO RUIZ CASCINO**  
**JEFE DE LA CARRERA DE**  
**INGENIERIA QUIMICA**

#### A MI MADRE Y MI PADRE

Al iniciar esta dedicatoria se vienen a mi mente cantidad de recuerdos por los cuales los estoy, y vivire eternamente agradecido, y aun por los que yo no recuerde pero que saben que siempre, a pesar de la distancia, viviran en cada uno de nosotros.

Este trabajo es la culminación de un sueño hecho realidad, que costo mucho esfuerzo por parte de cada uno de nosotros pero que cada quien cumplio cabalmente.

Gracias... Mamá y Papá porque siempre estuvieron al pendiente de mi formación y educación, de mis triunfos y fracasos y siempre tuvieron y han tenido una palabra de aliento en lo que he emprendido, está es la mejor HERENCIA que han podido dejarme MI EDUCACION y los valores que siempre me fomentaron, este titulo es SUYO.

#### A NORMA

Gracias por el apoyo que me has brindado, desde que nos conocimos, siempre he tenido tu apoyo y comprensión, primero como amiga después como novia y ahora como ESPOSA.

Gracias por tu forma de ser, la paciencia que me has sabido tener, y por ser uno de los pilares en que he fincado mi vida.

Este trabajo que ahora por fin llega a su conclusión también es tuyo.

#### A NORMA ALEJANDRA

A tí hija que te toco ver la culminación de una etapa de tu Papá, esperando te sirva en un futuro de estímulo para lograr las metas que te propongas en tu formación y desarrollo.

#### A ARACELI Y SOCORRO

Por el apoyo y la paciencia que han tenido en todas las etapas de mi formación y desarrollo, esperando les sirva de estímulo la culminación del presente trabajo.

#### A MIRIAM

Espero y deseo de todo corazón que el presente trabajo te sirva de estímulo para continuar en tus estudios con dedicación y empeño, ésta es la meta a llegar y aún más a superar, porque tienes la capacidad suficiente para lograrlo y confío en que lo superarás.

#### A FAUSTINO

Al Dr., al Master, al Director de Tesis, pero sobre todo al amigo que apareció en mi vida en el justo momento que lo necesitaba y me supo dirigir y sobre todo me dio su confianza y conocimientos, con suma paciencia, para lograr lo que más deseaba mi CARRERA.

#### A TODA MI FAMILIA

Que siempre me brindaron su apoyo y consejo en los momentos que lo he requerido.

#### A MIS AMIGOS

Por todos los momentos que pasamos juntos y el brindarnos apoyo mutuo, aún a aquellos que por diversas circunstancias no lograron llegar.

#### A MIS PROFESORES

Porque cada uno de ellos sembró en mí una semilla de su conocimiento, educación y me guiaron en cada una de las diferentes etapas de mi formación.

#### A MIS COMPAÑEROS DE GENERAL TIRE

A todos aquellos compañeros que me brindaron su apoyo. En especial al Ing. Domingo Gancedo y al Ing. Bolívar Lizama por todas las facilidades dadas, así como su asesoría para la realización de este trabajo.

## CONTENIDO

|   | Página |
|---|--------|
| <b>INTRODUCCION.</b>  | 1      |
| <b>CAPITULO 1. Hules y Aditivos para la Industria LLantera.</b>   | 4      |
| 1.1 Hule natural.   | 7      |
| 1.2 Hules Sintéticos.   | 10     |
| 1.3 Aditivos.   | 11     |
| 1.3.1 Estabilizadores.  | 12     |
| 1.3.2 Plastificantes.   | 13     |
| 1.3.3 Agentes Vulcanizantes.                                      | 15     |
| 1.3.4 Aceleradores y Activadores.                                 | 17     |
| 1.4 Cargas.   | 19     |
| 1.5 Otros Ingredientes.   | 22     |
| 1.6 Formulación de los Compuestos.                                | 24     |
| 1.7 Vulcanización.  | 27     |
| 1.8 Adhesividad.  | 30     |
| <b>CAPITULO 2. Agentes Acoplantes.</b>                            | 33     |
| 2.1 Química de los Titanatos.                                     | 34     |
| 2.2 Tipos de Titanatos.   | 39     |
| 2.3 Zirconatos.   | 42     |
| <b>CAPITULO 3. Materiales y Preparación de mezclas.</b>           | 46     |
| 3.1 Formulación de los Compuestos de Hule<br>Blanco y Hule Negro. | 46     |
| 3.2 Selección de Agentes Acoplantes.                              | 48     |
| 3.3 Dosificación de los Agentes Acoplantes.                       | 50     |
| 3.4 Mezclado de las Muestras.                                     | 53     |
| 3.5 Moldeo.   | 54     |

|   |             |
|---|-------------|
| <b>CAPITULO 4. Métodos y Procedimientos de Evaluación de Propiedades.</b> | <b>56</b>   |
| <b>4.1 Preparación de Muestras.</b>                                       | <b>56</b>   |
| <b>4.2 Plasticidad.</b>   | <b>57</b>   |
| <b>4.3 Propiedades Físico-Dinámicas.</b>                                  | <b>59</b>   |
| <b>4.4 Dureza.</b>  | <b>61</b>   |
| <b>4.5 Densidad.</b>  | <b>61</b>   |
| <b>4.6 Evaluación de la Adhesividad.</b>                                  | <b>62</b>   |
| <b>4.7 Esquemas Experimentales.</b>                                       | <b>65</b>   |
| <b>CAPITULO 5. Resultados y Análisis de Resultados.</b>                   | <b>68</b>   |
| <b>5.1 Resultados.</b>  | <b>68</b>   |
| <b>5.2 Análisis de Resultados.</b>  | <b>69</b>   |
| <b>CAPITULO 6. Conclusiones.</b>  | <b>75</b>   |
| <b>BIBLIOGRAFIA.</b>  | <b>76</b>   |
| <b>APENDICE I Resultados de las Propiedades Físico-Dinámicas.</b>         | <b>A-1</b>  |
| <b>APENDICE II Análisis Estadístico.</b>                                  | <b>A-20</b> |



## RESUMEN

En el primer capítulo se inicia con una revisión de lo que es el hule natural y sus propiedades, así como una clasificación breve sobre los principales hules sintéticos, continuando con los diferentes tipos de aditivos o materias primas necesarias para la formulación de compuestos.

En el segundo capítulo se proporciona información sobre agentes acoplantes que es con lo que se pretende obtener la mejora en la adhesión, así como, sus mecanismos de reacción.

En el tercer capítulo se trata sobre los materiales necesarios para elaboración del presente estudio, así como su acondicionamiento para su evaluación.

En el capítulo cuarto se describen los principales métodos de caracterización y evaluación de las principales propiedades de los hules, estos resultados se dan en el apéndice 1. También en este mismo capítulo se presentan los esquemas experimentales utilizados, bajo los cuales se pretende realizar este estudio.

En el capítulo quinto se muestran los resultados de los esquemas experimentales planteados en el capítulo anterior, así como, el análisis de resultados.

En el capítulo sexto se dan las conclusiones del presente estudio.

## INTRODUCCION

Dentro de las actividades que se desarrollan en la ingeniería de procesos e ingeniería de calidad se involucra el análisis y optimización de los procesos, identificando el o los problemas que se tienen en o durante el proceso de interés, de tal forma que se trata de hacerlo lo más consistente posible, para obtener un producto de calidad para el mercado de interés.

De esta manera, se identificó un problema en la industria llantera, que consiste en mejorar la adhesión entre el hule blanco con el hule negro de las llantas con costado de banda blanca. La banda blanca se coloca sobre el hule negro que se extruye dejando el espacio donde se coloca el hule blanco. En esta interfase es donde se ha identificado la baja adhesión. Debido a esto hay llantas que no pasan el control de calidad, causando un rechazo elevado.

Esta situación causa una baja competitividad del producto en el mercado, por insatisfacción del consumidor. En base a esto, se pretende realizar un estudio donde se espera mejorar la adhesividad entre estos dos tipos de hules por medio del uso de aditivos especiales.

Para situar mejor el problema es necesario mencionar que la adhesividad de la cara blanca llega a tener un valor de hasta 20 lb/pulgada que es muy bajo y como consecuencia el desprendimiento del costado, una vez que la llanta ha sido vulcanizada.

Esta adhesividad ha llegado a mejorar, aunque no en forma considerable, por medio de mejoras en la aplicación mecánica, es

decir, el costado se extruye dejando una caja o forma ya dada en la matriz del cabezal del extrusor. Al mismo tiempo, se está extruyendo la banda blanca a colocarse en el costado negro, sobre la caja o forma. Ambos son unidos mecánicamente por medio de unas guías y unos rodillos neumáticos de presión regulable. Después de pasar el costado ya con la banda aplicada por un tren de enfriamiento, se procede a cortarlos de acuerdo a la medida a que está destinada.

Todo indica que el problema no es de condiciones de operación, ya que éstas se variaron sin una mejora apreciable, si no aparentemente de formulación. Por esta razón se ha propuesto tratar de resolver este problema por medio del uso de aditivos especiales.

Una vez conocido el problema, se plantea el objetivo el cual es aumentar la adhesión entre los dos hules involucrados (negro y blanco). Así como el planteamiento de la hipótesis de trabajo la cual es que se pueden agregar aditivos especiales, llamados agentes acoplantes, para mejorar la adhesividad entre diferentes tipos de hules.

Para llevar acabo este estudio se iniciará con una revisión de lo que es el hule natural y sus propiedades, así como una clasificación breve sobre los principales hules sintéticos, continuando con los diferentes tipos de aditivos o materias primas necesarias para la formulación de compuestos, esto se realiza en el Capítulo 1. El Capítulo 2 proporciona información sobre agentes acoplantes, que es con lo que se pretende obtener la mejora en la adhesión, así como sus mecanismos de reacción. El Capítulo 3 trata sobre los materiales necesarios para la

elaboración del presente estudio, así como su acondicionamiento para su evaluación. En el Capítulo 4 se describen los principales métodos de caracterización y evaluación de las propiedades distintivas de los hules, estos resultados se dan en el Apéndice I, ya que están fuera del objetivo de estudio. En este mismo Capítulo se presentan también, los esquemas experimentales utilizados. En el Capítulo 5 se muestran los resultados de los esquemas experimentales planteados en el Capítulo anterior, así como el análisis de resultados, por medio de intervalos de confianza, dando el fundamento teórico en el apéndice II. En el Capítulo 6 se dan las conclusiones del presente estudio.

## CAPITULO 1

### HOLES Y ADITIVOS PARA LA INDUSTRIA LLANTERA

La fórmula molecular del hule  $(C_2H_4)_{20,000}$  a simple vistá parece verdaderamente formidable, esto puede ser obviamente un basto número de arreglos posibles de 100,000 átomos de carbono y 160,000 átomos de hidrógeno. Deducir el arreglo adecuado parece ser una tarea imposible, Pero esto no es una dificultad como se podrá ver (13).

Afortunadamente, para los químicos, estas enormes moléculas son generalmente compuestos de un gran número de repeticiones de unidades sencillas, unidas por ambos extremos para formar largas cadenas. Así la fórmula estructural para la molécula de hule natural puede ser representada por la unidad simple  $C_2H_4$  multiplicada miles de veces, Figura (1.1).

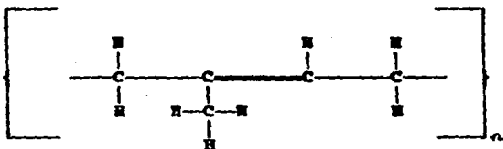


Figura 1.1  
Fórmula estructural del hule natural

En la estructura anterior,  $n$  representa un valor de 20,000 como se dijo anteriormente. Los arreglos de átomos de carbono e hidrógeno obedecen las reglas de valencia de 4 para el carbono y uno para el hidrógeno (13). Los enlaces sueltos de cada lado de la unidad son para mostrar la unión de unidades adyacentes.

Por esto, las moléculas gigantes consisten de un gran número de repetición de unidades, estas han sido llamadas polímeros, del griego "POLY" (muchos) y "MEROS" (partes). La unidad repetida se llama MONÓMERO. Para el hule natural ésta es realmente muy similar a un compuesto simple, conocido como Isopreno, un líquido de bajo punto de ebullición.

En 1860, Greville Williams (13), fué el primero en obtener este compuesto como un producto de descomposición cuando el hule fué calentado a temperaturas elevadas, fuera de contacto con el aire.

La relación entre las estructuras del monómero y el polímero, en este caso, es ilustrado en la Figura (1.2).

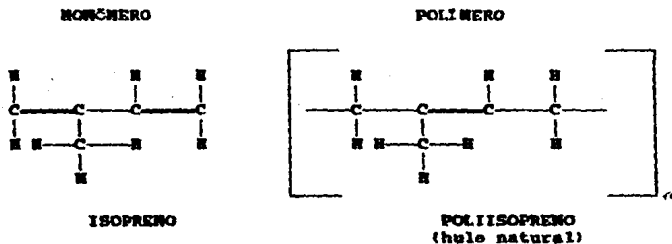


Figura 1.2  
Relación entre el Monómero y el Polímero en el hule natural

Se puede ver aquí que la unidad en la cadena de la molécula corresponde a la del monómero, excepto por los arreglos necesarios entre los enlaces de los átomos de carbono.

El hule, además de ser un polímero es un elastómero, es decir, una sustancia macromolecular que puede ser estirada al

menos dos veces su longitud inicial a temperatura ambiente y después de haberse deformado, cuando se le deja de aplicar el esfuerzo vuelve a su longitud original.

De acuerdo a la ASTM (1), los elastómeros se clasifican por su uso, en:

- 1.- Para uso general.
- 2.- Resistentes a solventes.
- 3.- Resistentes al calor.

Algunos de los polímeros más conocidos se dan en la Tabla 1.1.

| USO GENERAL                 | RESISTENTES A SOLVENTES           | RESISTENTES AL CALOR         |
|-----------------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| Hule Natural (NR)           | Polisulfuros o Tíokol (T)         | Silicon (MO)                 |
| Polisopreno (IR)            | Nitrilo (NBR)                     | Poliétileno Cloro-           |
| Estireno-Butadieno<br>(SBR) | Policloropreno o Neopreno<br>(CR) | sulfonado o Hypalon<br>(CSM) |
| Butilo (IIR)                | Poliuretanos                      | Poliacrilatos (ACM)          |
| Etileno-Propileno<br>(EPDM) | Poliéster (EU)                    | Hules Fluorados<br>(CFM)     |
| Polibutadieno (BR)          | Epicloridrina u Óxido<br>(ECO)    |                              |

Tabla 1.1  
Clasificación de los polímeros de acuerdo a la ASTM

Las características más importantes de cada grupo son:

- 1.- No poseen resistencia a derivados del petróleo.
- 2.- Poseen una buena resistencia a derivados del

petróleo.

3.- Poseen resistencia al calor, a solventes y/o aceites.

A continuación se da una descripción del hule natural así como sus propiedades, ya que es una de las materias primas principales en la industria llantera. En cuanto a los hules dados en la Tabla 1.1 se pueden encontrar sus características y usos en la referencia 13 o en cualquier libro sobre polímeros. Posteriormente, con la finalidad de entender como se va formulando un compuesto o una receta para un uso específico, se verá cada uno de los aditivos y su función dentro de la formulación.

#### 1.1.- HULE NATURAL

El hule natural o caucho existe en varias especies botánicas siendo el principal el que se extrae del árbol llamado HEVEA BRASILIENSIS (4).

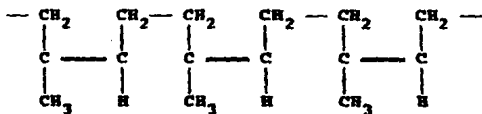
Para extraerlo del árbol, se hace una incisión que atraviesa la corteza y así escurre un líquido lechoso denominado látex, que es una suspensión coloidal de hule en un suero acuoso.

La proporción de los constituyentes del látex y su concentración varían con las condiciones climatológicas, por esto no es posible dar una composición precisa del hule natural. Un ejemplo de las concentraciones del hule natural se da a continuación.

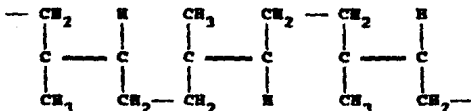
|                      |             |
|----------------------|-------------|
| Agua                 | 52 al 70%   |
| Hidrocarburo Hule    | 27 al 40%   |
| Prótidos             | 1.5 al 2.8% |
| Resinas              | 1.0 al 1.7% |
| Azúcares             | 0.5 al 1.5% |
| Materiales minerales | 0.2 al 0.9% |



El hule natural o poliisopreno es un polímero estereoregular y los posibles isómeros que puede presentar se muestran en la Figura 1.3.



FORMA CIS 1,4



FORMA TRANS 1,4

Figura 1.3

Posibles isómeros del hule natural

El hule natural está formado por cadenas de polímeros los cuales están en casi un perfecto CIS 1,4. Por lo tanto, el nombre químico para este polímero es CIS 1,4 poliisopreno que es un polímero estereoregular.

Por medio de rayos X se ha encontrado que la estructura TRANS 1,4 la presenta otro hule natural que no corresponde al tipo REVEA sino al GUTTA-PERCHA.

#### PROPIEDADES

El hule natural se vulcaniza con compuestos de azufre, los cuales forman enlaces cruzados debido a la presencia de las dobles

ligaduras, posee un alto grado de cristalización y puede convertirse en "fibra" a altas deformaciones con una gran resistencia a la tensión.

Hay diferentes grados y tipos de hule natural, se enlistan en el libro verde GREEN BOOK (3), titulado "Estándares Internacionales de Calidad y Empaque para Grados de Hule Natural".

Además, el Instituto de Investigaciones de Malasia, ha introducido inovaciones incluyendo "Standards Malaysian Rubber" (SMR).

Entre las propiedades más importantes pueden citarse, alta resistencia a la tensión, al estiramiento, a la abrasión y buena flexibilidad a baja temperatura, baja resistencia al calor, ozono y luz solar, muy poca resistencia a aceites y lubricantes, sus usos son muy variados.

#### PREPARACION INDUSTRIAL DEL HULE NATURAL

Para extraer el hule del látex es necesario coagularlo, esto se logra acidificando ligeramente el látex para precipitar el hule en forma de masa esponjosa, llamada coágulo. El látex se filtra y se vierte en grandes recipientes de una capacidad mínima de 2500 l., después se diluye hasta llegar a una concentración dada de hule, entre 12 y 20%, se pasa luego a los baños de coagulación, los cuales tienen una capacidad de 200 a 1500 l. y en donde se le mezcla cuidadosamente una solución de ácido acético al 1% o ácido fórmico al 0.5%, la masa esponjosa es transformada en una lámina que se lava, se enjuaga y se seca.

La lámina del hule coagulada se corta en placas y es dirigida

por canales, en los cuales circula agua, hacia un juego de laminadoras. Aquí el hule es prensado y lavado al mismo tiempo, siendo convertido en bandas de hule de un espesor de 3 o 4 mm, que son cortadas en hojas, las cuales se colocan sobre estantes fijos de carritos, se escurren y se conducen al secador ahumadero, esta operación tiene por objeto secar el hule e impregnarlo de sustancias antioxidantes y antisépticas.

El tiempo de escurrido, ahumado y secado dura de 2 a 4 días en donde la temperatura se eleva progresivamente de 45 a 60 °C. Un crepe pálido contiene menos constituyentes "no hules" particularmente prótidos, por lo tanto no necesita ahumado para su conservación.

## 1.2.- HULES SINTÉTICOS

En la actualidad hay una amplia variedad de hules sintéticos entre los que están (2), el estireno-butadieno, etileno-propileno, butilo, neopreno-nitrilo, polibutadieno, poliisopreno, hypalon, poliuretanos, poliacrílicos, silicón y algunos otros más. Estos hules se utilizan de acuerdo a las características, constitución, propiedades y usos del producto a obtener de cada uno de ellos. Para alguna consulta en especial con respecto a los hules sintéticos ver las referencias (2,3,4 y 13).

Una vez visto lo que es el hule natural y como se clasifican los principales hules sintéticos en una forma breve, se procederá a describir cada uno de los aditivos que se necesitan agregar para obtener las características que se desean en una formulación en particular. Tales como las que utilizaremos en el problema a resolver (Hule negro y Hule blanco).

### 1.3.- ADITIVOS

Este grupo de sustancias comprende a los antioxidantes, antioxonantes y otros materiales, cuya función es reducir o inhibir el deterioro del hule, ya sea vulcanizado o bruto (cuando se usan en este último se les llama estabilizadores) (3,4).

La deteriorización es causada por la acción oxidativa de la luz, del calor y de agentes oxidantes, por el ataque del ozono, y también por el desquebrajamiento debido a la flexión.

Las pérdidas de las propiedades físicas del hule durante la deteriorización se atribuyen a varias reacciones entre el hule y los materiales oxidativos que lo catalizan (principalmente, a la formación de enlaces cruzados y a la rotura de la molécula del polímero). En la actualidad existen varias teorías que tratan de explicar estas reacciones.

Hay algunos antioxidantes que son poco solubles en el hule y usándose en exceso causan afloroscencia en él. Estas causas, y el hecho de que algunos sean más eficaces que otros en el retardo de un tipo particular de deterioro, hacen que su elección sea muy importante.

Un gran número de antioxidantes son productos de reacción, que comprenden dos o más compuestos mezclados, cada compuesto puede tener diferente desempeño como antioxidante. Los estabilizadores se dividen en estabilizadores sintéticos y naturales, los cuales se tratarán a continuación.

#### 1.3.1.- ESTABILIZADORES SINTÉTICOS

Estos compuestos comprenden los siguientes grupos (4,11):

- a).- Aminas secundarias  $\begin{array}{c} R - N - H \\ | \\ R \end{array}$
- b).- Fenoles  $R(OH)_x$
- c).- Fosfitos  $(RO)_3P$

En general, las aminas son antioxidantes manchantes, tienden a decolorar, son usadas únicamente cuando el color no es importante. Dan mayor protección contra el agrietamiento por flexión. Entre los productos comerciales de este tipo están el Age Rite en polvo, Neozono D, Age Rite Stalite y la Difenil Amina Alquilada.

Los fenoles son antioxidantes no manchantes, se emplean en compuestos de color. No protegen contra la acción del tiempo, especialmente contra el agrietamiento por flexión. Los fenoles estirenados (Ager Rite Spar), Alquifenoles, Sulfuros de Alquifenoles, son ejemplos comerciales de estas sustancias.

Los fosfitos son antioxidantes que se usan principalmente como estabilizadores en la producción de SBR.

#### ESTABILIZADORES NATURALES

Esta clase de protectores comprende materiales cerosos o parafinas. Se usan para evitar el agrietamiento provocado por la acción del ozono sobre el hule estirado y tenso por ejemplo, el costado de un neumático, y sólo son eficaces cuando parte de ellos están sobre la superficie cubriéndole con una capa continua (3,11).

Algunos protectores físicos son la parafina común, parafinas completamente refinadas (ESSO, Elkiozone) y microcristalinas.

La cantidad que se utiliza de antidegradante dependerá del tipo de servicio al que estará sujeto el hule, sin embargo, normalmente se utiliza entre el 2 y el 3% en peso (base hule).

### 1.3.2. - PLASTIFICANTES

Los plastificantes son sustancias auxiliares en el procesado, su finalidad es mejorar la plasticidad, trabajabilidad y resistencia, dando al compuesto mayor resistencia y menor dureza. Los plastificantes se clasifican en Naturales y Sintéticos (o agentes peptizantes), (4,11).

#### PLASTIFICANTES NATURALES

Se les llama de diversas maneras (según su función), ablandador o suavizante, extendedor y lubricante. Estos materiales tienen la particularidad de no reaccionar químicamente con el hule, o sea que no reducen el nervio de éste, ni su peso molecular. Estos materiales se agregan durante el procesado o en el producto final.

Las propiedades físicas del plastificante influyen en el comportamiento del compuesto, por lo que debe de tenerse cuidado al elegirlos. El uso más general de estos materiales es en la preparación del SBR y en extendedores con aceites. Los materiales de este tipo más conocidos son aceites vegetales, ácidos grasos, productos de petróleo, productos de pino y ésteres.

#### PLASTIFICANTES SINTÉTICOS

Estos son materiales que, al mezclarse con el hule, reaccionan químicamente con éste, o sea que en este caso los

cambios que se producen son de tipo químico más que de tipo físico.

El uso de estas sustancias es necesario en algunos hules, para suavizarlos y facilitar el mezclado, principalmente en aquellos materiales que tienden a aglomerarse, como el hule natural y algunos hules sintéticos. En el suavizado los plastificantes químicos actúan como catalizadores ayudando a la dispersión al reducirse el nervio del hule.

Los plastificantes químicos solo actúan a temperaturas elevadas, pero no se conoce su modo de acción. Se supone que los grupos SH activos que tienen la mayoría de los plastificantes actúan como terminante de cadena al reaccionar con los radicales libres.

El uso de plastificantes químicos solamente se efectúa en el período inicial de mezclado.

Su uso principal se encuentra en los hules SBR y natural. Entre otros aditivos se encuentran los tioxilenoles, ácido sulfúrico soluble en aceite, sal de zinc de pentaclorotiofenos, y Pepton 22.

Otro de los aditivos de importancia fundamental para cualquier formulación de compuestos de hule es el agente vulcanizante, ya que sin este tipo de compuestos no se lograría la obtención del producto que se desea. Esto se tratará a continuación.

### 1.3.3.- AGENTES VULCANIZANTES

Los agentes de vulcanización son reactivos químicos que permiten que se efectúe la reacción formando los enlaces cruzados

entre las moléculas del polímero. Estos agentes afectan todas las propiedades físicas y químicas del hule, como son: dureza, tensión, extensión y un cambio de estructura química, (4,13).

El tipo de agente vulcanizante varía según el tipo de hule y se divide globalmente en dos grupos, el del azufre y el de agentes vulcanizantes sin azufre.

#### AZUFRE

El azufre reacciona con la mayoría de los hules insaturados. Es el agente vulcanizante casi universal del hule. Generalmente, se emplea en forma de azufre elemental, aunque hay algunas excepciones como cuando es inconveniente la afloroscencia de este elemento en el material no vulcanizado.

Otros elementos de la misma familia periódica como el selenio y el telurio son capaces de producir la vulcanización, pero no dan hules duros.

Existen, también, algunos materiales orgánicos de azufre que se usan en la vulcanización. Su uso principal es cuando se necesita la menor cantidad posible de este elemento para dar excelentes propiedades de envejecimiento.

Las proporciones que se añaden al hule varían según sea la clase que se desea obtener, blandos, duros o medianos.

Cuando se usa el azufre elemental como agente vulcanizante, hay que agregar ciertas sustancias auxiliares como los aceleradores orgánicos; el uso de éstos reducen la proporción de azufre con lo que se obtienen mejores propiedades del compuesto tanto al envejecimiento como a la resistencia a la tracción.



## AGENTES VULCANIZANTES SIN AZUFRE

Los agentes vulcanizantes sin azufre son óxidos metálicos, compuestos difuncionales y peróxidos. Su empleo en algunos hules específicos se describe en los siguientes párrafos.

### ÓXIDOS METÁLICOS

El óxido de zinc se usa con el SBR, butadieno y nitrilo carboxilado; el litargirio que vulcaniza al polietileno clorosulfonado.

### COMPUESTOS DIFUNCIONALES

Los compuestos difuncionales como las resinas epóxicas que se utilizan con nitrilos, la dioxima quinona que se usa con los butilos y las diaminas empleadas con fluoroelastómeros.

### PERÓXIDOS ORGANICOS

Los peróxidos orgánicos, como el Varox, se usan cuando se requiere mayor efectividad en los enlaces cruzados. Cuando los hules se encuentran saturados no pueden ser enlazados químicamente con el azufre y los aceleradores. En esta situación se utilizan los peróxidos orgánicos ya que utilizan el mecanismo vía radicales libres. Esto es, al descomponerse los peróxidos, los radicales libres son formados sobre la cadena polimérica, las cuales pueden entonces combinarse para formar enlaces cruzados.

Este tipo de enlaces involucra solamente enlaces carbón-carbón y son muy estables. Estos enlaces pueden formarse por medio de radiaciones gama o rayos X.

Una vez encontrado el agente vulcanizante para el hule se observó que aunque ya se obtenían productos de buena estabilidad química la operación era muy lenta. Esto llevó a las investigaciones a buscar compuestos que aceleraran esta operación lo que significó encontrar otro tipo de aceleradores y activadores, de lo que se hablará a continuación.

#### 1.3.4.- ACELERADORES Y ACTIVADORES

Los aceleradores son sustancias que agregadas a las mezclas en pequeñas proporciones disminuyen el tiempo y aumentan el rango de vulcanización, ayudando a que ésta se efectúe a una menor temperatura. Estos factores hacen que el uso de los aceleradores tenga una gran importancia tanto económica como técnica (4,13).

La elección del acelerador orgánico es muy importante ya que influye en la procesabilidad del material, en la velocidad de vulcanización, y en las propiedades físicas del vulcanizado.

La disminución del tiempo de vulcanización depende del tipo de acelerador que se usa, en función de esto se clasifican en dos grupos principales, el sistema acelerador simple (aceleradores primarios) y una combinación de dos o más aceleradores. Esto se debe a que existen aceleradores normales y aceleradores ultra rápidos.

Las propiedades físicas del vulcanizado que pueden ser influenciadas por el acelerador son varias, entre las que se pueden mencionar: Módulo de elasticidad, grado de rigidez, resistencia final a la tracción y la resistencia al envejecimiento.

Según su composición química, los aceleradores se clasifican en tiazoles, sulfanamidas, ditiocarbamatos, tioureas y productos

de reacción de aldehidos-aminas. Ante la infinidad de aceleradores que existen actualmente, es común que se les conozca más bien por sus nombres comerciales y estos varían según el fabricante.

Del grupo de los tiazoles tenemos al Captax y Notax, del tipo de las sulfenamidas el Amax y Durax, entre los ditiocarbamatos están generalmente los ultra/aceleradores como el Biamate, Cadmate y Tlurac, y de las tioureas existen el Tuads, Captax-Tuads, Unads y otros.

### ACTIVADORES

Para el uso de la mayoría de los aceleradores es necesario agregar algunos ACTIVADORES, esto es con el fin de lograr su máxima eficiencia, ejemplos de estos son el óxido de zinc, ácidos grasos y otros, (3,4).

Se le denomina acelerador-activador a aquellas sustancias que ayudan o activan al acelerador para que de su máxima eficiencia. Estos ingredientes forman complejos químicos con los aceleradores y ayudan a obtener mayores beneficios en el sistema de aceleración, aumentando el rango de vulcanización. Estos pueden ser compuestos orgánicos y ácidos grasos.

Los compuestos orgánicos son óxidos metálicos como: Óxido de zinc, plomo, magnesio, carbonatos alcalinos y peróxidos. El óxido de zinc es el más usado combinado con ácidos grasos.

El papel del ZnO es muy variado en la industria hulera, pues en ocasiones actúa como activador y en otras como agente vulcanizante.

Los ácidos grasos se usan normalmente combinados con óxidos metálicos, son generalmente ácidos monobásicos de alto peso

molecular, mezclas de ácido esteárico, ácido oléico, ácido laúrico, aceites hidrogenados de palma y linaza.

Su uso depende del tipo de acelerador empleado y la cantidad de ingredientes, normalmente se usa de una a tres partes por cien partes de hule (phr).

#### 1.4.- CARGAS

Son materiales usados para reforzar y modificar las propiedades físicas e impartir ciertas propiedades para el proceso o rendimiento de costos y se clasifican en dos grupos: Las cargas reforzantes y las cargas no reforzantes, (13).

##### 1.4.1.- CARGAS REFORZANTES

Las cargas reforzantes son partículas finas que pueden reforzar, extender, diluir o bien impartir ciertas propiedades a los hules vulcanizados entre otras una mayor rigidez, mayor resistencia final a la tracción, al desgarre y a la abrasión, aumento del módulo y las pérdidas por histéresis aumentan considerablemente.

Las características más importantes de los agentes reforzantes es el tamaño pequeño de sus partículas, ya que entre más finas sean éstas, mayor será el grado de resistencia en las propiedades físicas del compuesto.

No existe en la actualidad una teoría única acerca del mecanismo de refuerzo. Solo podemos apreciar los efectos causados por estos agentes durante la mezcla, como son:

1).- La fluidez de la mezcla resultante disminuye notablemente.

2).- Tienden a secar el material no vulcanizado y hacerlo menos pegajoso.

3).- Reducen el nervio del hule.

Los dos primeros efectos hacen difícil el procesado después de haberse efectuado la mezcla con estas partículas.

Los agentes reforzantes incluyen tanto pigmentos no negros como todos los tipos de negros.

Los pigmentos no negros más comunes son todas las partículas finas de óxido de zinc, carbonato de calcio precipitado, sulfato de sodio, carbonato de magnesio, pigmento de sílice o Hi-Sil y otros. Se emplean cuando se requiere un refuerzo y los productos se desean en colores distintos del negro.

Los pigmentos negros comprenden todos los tipos de negros de humo que existen. Este ingrediente es el reforzante clásico del hule y es uno de los componentes auxiliares más importantes dentro de la industria hulera, por lo que es necesario, mencionar algo referente a este material.

#### 1.4.1. - NEGRO DE HUMO

Este material es un coloide manufacturado por la descomposición térmica de hidrocarburos por combustión incompleta del proceso de flama libre, según sea éste, líquido o gas. No está compuesto únicamente de carbón, ya que por medio de análisis se ha encontrado que contiene pequeñas cantidades de hidrógeno, oxígeno y azufre entre otros (13).

Los pasos que se dieron para descubrir su propiedad de reforzante fueron totalmente empíricos. Fué usado por vez primera en 1912 con el objeto de colorear, observándose con el tiempo que

las llantas coloreadas con negro se comportaban mejor que las reforzadas con óxido de zinc. A partir de este descubrimiento se desarrolló en mayor grado la investigación de este reforzante.

El uso de estas sustancias afecta la vulcanización de la mezcla, por lo que se hicieron amplios estudios tratando de obtener un negro de humo muy fino para que contribuyera a eliminar los errores de la vulcanización, ya que los negros ácidos reducen la velocidad de vulcanización y los alcalinos aumentan esta velocidad.

Hoy en día, los diferentes negros de humo que existen, varían desde un tipo de negro termal suave, hasta negros de horno altamente reforzantes.

Tienen diversos nombres que indican sus propiedades en el hule como son:

1).- Negros de proceso de combustión Incompleta, que son resistentes a la abrasión.

2).- Negros de Horno, los hay de alta resistencia a la abrasión, superabrasivos y no resistentes a la abrasión, como son los de fácil tubulado, semireforzantes.

3).- Negros de Descomposición Térmica, dan compuestos suaves y de alta resistencia al desgarre.

4).- Negros de lámpara, dan buenas propiedades para la flexión.

Por lo tanto, según sean las condiciones que se deseen se escoge el tipo más apropiado.

#### 1.4.2.- CARGAS NO REFORZANTES

Las cargas no reforzantes son partículas gruesas que sirven

de relleno al compuesto y, además, le imparten a éste ciertas características de proceso, como son una fácil extrusión, mayor dureza y un refuerzo moderado. Entre otros materiales con esta función se encuentran el carbonato de calcio y las arcillas, (13).

Algunos otros reactivos o productos que se utilizan para la formulación de compuestos más específicos se dan a continuación.

#### 1.5. - OTROS INGREDIENTES

Estos son materiales usados para dar un efecto o propiedades deseadas a un cierto producto de hule y que no se requieren en la mayoría de los compuestos y a continuación se mencionan, (3,4,13).

##### ABRASIVOS.

Se añaden para impartir al hule vulcanizado una alta resistencia a la abrasión. Estos son generalmente ingredientes minerales tales como sílica molida y tierras volcánicas son utilizadas para este propósito.

##### AGENTES VOLATILES .

Algún tipo de ingrediente químico generador de gas durante la vulcanización es necesario para proveer un hule de tipo esponjoso y microporoso. Los Azocompuestos y carbonatos son ingredientes apropiados para liberar gas durante la vulcanización.

##### DESODORANTES.

Son compuestos aromáticos que son capaces de neutralizar o enmascarar el olor de los compuestos del hule. Estos compuestos son normalmente usados para diversos envases de medicamentos.

Algunos son efectivos como germicidas.

#### **RETARDADORES DE FLAMA.**

Compuestos que se agregan para retardar la acción de la combustión. Como son hidrocarburos clorados, compuestos de fosfato y antimonio son adicionados para reducir la flamabilidad.

#### **LUBRICANTES INTERNOS.**

Compuestos que se agregan para darle fluidez a la mezcla. Estas son ciertas aminas, amidas y materiales cériados.

#### **RETARDADORES.**

Sustancias que reducen la actividad del acelerador durante el proceso, se añaden para prevenir el "scorch" o prevulcanización durante el almacenaje del hule (ácidos orgánicos que bajan el pH, retardando la vulcanización). La elección del retardador depende del acelerador empleado.

#### **COLORANTES.**

Se utilizan para dar color a los compuestos ya que existen infinidad de hules de diferente color al negro. Hay pigmentos orgánicos e inorgánicos (entre otros, óxido férrico, óxido crómico, sulfuro de antimonio, bióxido de titanio, seleniuro de cadmio, amarillo de benicidina, verde cromo).

Todos estos ingredientes que forman el "COMPUESTO", son importantes y se debe hacer una elección de ellos cuidadosamente, ya que el objetivo de la formulación de compuestos es el de



obtener ciertas propiedades deseadas en el producto final al costo más bajo posible, de manera que sean rentables, siempre y cuando se mantenga el equilibrio calidad-costo.

#### 1.6.- FORMULACION DE LOS COMPUESTOS

Como ya se dijo en las secciones anteriores el uso de cada compuesto tiene su razón de ser ya que cada ingrediente tiene una función específica que cumplir dentro de la formulación.

En general, de la información dada anteriormente los siguientes puntos son necesarios para complementar la elaboración de una formulación.

1.- Todos los ingredientes usados son normalmente dados en cantidades basadas sobre un total de 100 partes de hule o combinaciones de hules (o "master-batch") usados. Esta notación es generalmente listada como PPR (partes por ciento de resina). Así, cuando se comparan diferentes formulaciones, los efectos de variación de cualquier ingrediente utilizado es fácilmente reconocido cuando las propiedades físicas o características de procesamiento son comparadas.

2.- Aunque la función de cada componente, como se ha visto en la industria o en el laboratorio nunca es indicada en la formulación, es evidente que muchos materiales diferentes con propósitos específicos son usados en toda formulación.

3.- En muchas formulaciones, los materiales son listados en un orden general en el cual serán mezclados, durante el procesado. Este método ayuda al control en preparar las cédulas de mezclado para varios compuestos y para la preparación de "master-batch" especiales, los cuales pueden ser utilizados en diferentes

productos.

4.- El total de materiales usados (ya sea en gramos, onzas, libras, u otra unidad de peso), y el costo total del compuesto puede ser calculado como:

$$\text{Costo Total por Kilogramo} = \frac{\text{Costo total de todos los ingredientes}}{\text{Peso total de la fórmula}}$$

o

$$\text{Costo por volumen-kilogramo} = \text{Costo por kilogramo} * \text{densidad relativa}$$

Generalmente, el costo está basado sobre un kilogramo de material formulado, este método produce un valor comparable para todos los hules vulcanizados, especialmente cuando los ingredientes de la formulación son cambiados.

Otro aspecto de mucha importancia en cualquier formulación es el orden de mezclado, el tiempo de mezclado, el control de temperatura, etc. Algunos de estos criterios están dados por el Método de Preparación de Muestras para Pruebas Físicas de Productos de Hule, del ASTM Designación D 15-66T y que se dan a continuación (1):

a).- Existen rangos de temperatura definidos para la mezcla de hules, cada hule tiene una temperatura óptima a la cual la dispersión de los ingredientes de la formulación es adecuada.

b).- Algunos hules requieren de un período inicial de alto esfuerzo cortante para el rompimiento antes de que los ingredientes sean agregados.

c).- Es necesario un orden específico de mezclado de los ingredientes de la formulación.

di.- El tiempo de mezclado para cada etapa en el proceso es importante y específico para cada hule.

ei.- El paso final y el control de la temperatura final de la mezcla es necesario para prevenir la prevulcanización.

fi.- El mezclador interno generalmente es uno del tipo Banbury el cual requiere menos tiempo y una mayor cantidad de carga que el mezclador externo el cual generalmente es un molino.

Hasta aquí se han dado todos los ingredientes necesarios para la formulación de un compuesto ó resina así como los criterios necesarios para su composición. Todo en función de una formulación genérica, ya que dependiendo de las necesidades a las cuales se destine el producto, puede llevar o no todos los ingredientes dados anteriormente.

Desarrollar un compuesto con buena procesabilidad y hacer que el producto final tenga una buena calidad así como el costo más bajo posible es realmente un trabajo de investigación y desarrollo bastante arduo e interesante, por lo cual para el presente estudio se partirá de formulaciones ya dadas.

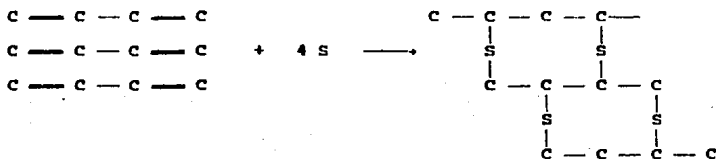
Dentro de esta revisión bibliográfica se debe mencionar por su importancia, en la obtención de cualquier producto, lo que es la vulcanización, así como sus mecanismos de reacción, y es lo que se tratará en la siguiente sección.

### 1.7.- VULCANIZACION

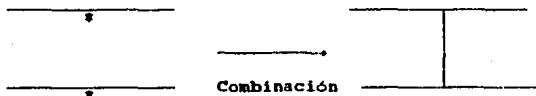
El último paso en la manufactura del producto de hule es la vulcanización, que es un proceso irreversible, durante el cual el compuesto de hule sufre varios cambios en su estructura química.

Originalmente, este proceso se realizaba con azufre solo, y la operación llevaba varias horas a una temperatura de 140 a 150 °C. Pero en la actualidad existen sistemas de vulcanización que incluyen además del azufre, aceleradores y activadores para reducir (como ya se mencionaron en secciones anteriores) el tiempo en que se realiza la vulcanización, o bien el uso de retardadores para impedir que ésta se efectue demasiado rápido.

En la vulcanización de hules, para usos generales, cuyas estructuras son insaturadas, el sistema usado es en el que se emplea azufre, en donde los átomos de este elemento reaccionan con el hule formando puentes o enlaces cruzados (13). Por ejemplo:



Algunos hules sintéticos no tienen dobles ligaduras en su estructura, por lo que no pueden ser vulcanizados con azufre, para estos casos se utiliza un sistema de peróxidos, los cuales se descomponen formando radicales libres en la cadena del polímero y estas cadenas se pueden combinar formando enlaces cruzados, por ejemplo:

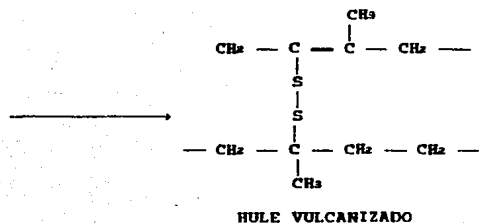
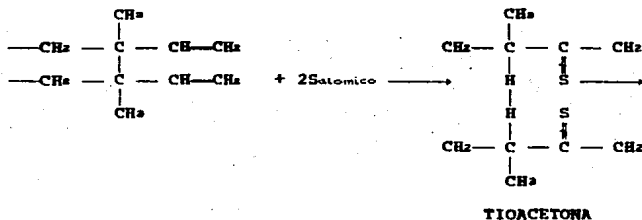


Este tipo de enlaces involucra solamente enlaces del tipo carbón-carbón y son muy estables. También son formados por radiaciones gamma y rayos X.

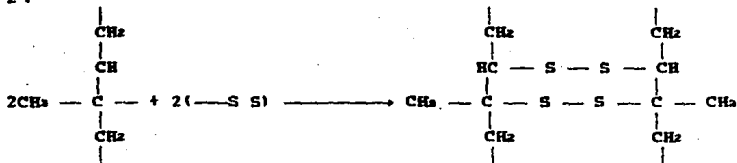
Existen algunas teorías que explican el mecanismo de la vulcanización, la más aceptable es la sugerida por C.O. Weber (13).

En esta teoría se considera que la vulcanización del hule es igual a la reacción del azufre con compuestos orgánicos no saturados, para formar puentes de azufre como se describe en las siguientes reacciones.

#### Ia. ISOPRENO Y AZUFRE ATÓMICO



2°.



HULE VULCANIZADO

Como se puede observar, las cadenas no saturadas de hidrocarburos forman una estructura tridimensional de alto peso molecular.

En la vulcanización, las temperaturas y los tiempos son las variables más importantes y dependen de los ingredientes usados en los compuestos.

Existen varias técnicas de vulcanización; abierta, hidráulica y continua, entre otras.

Otro punto de gran importancia que se debe mencionar en este repaso bibliográfico es lo que es la ADHESION y motivo principal de este estudio y el cual se tratará en la siguiente sección.

### 1.8.- ADHESIVIDAD

La adhesividad es definida como "un material no metálico que es capaz de mantener unidos cuerpos por adhesión en la superficie y esfuerzo interno (adhesión y cohesión) sin que la estructura de los cuerpos sufra cambios significativos". El término adhesivo es genérico y cubre otros términos comunes tales como; "pegar", "cemento adhesivo", "gomas", "pastas" y "agentes enlazantes", (6).

### 1.8.1.- COMPOSICION DE LOS ADHESIVOS

Un adhesivo es un compuesto de materiales básicos, llamados enlazantes o atantes que determinan su adhesividad (adhesión) y su esfuerzo interno (cohesión), y frecuentemente hacen uso de auxiliares, y establecen el fin y uso en particular así como sus características de procesabilidad, que son las propiedades fundamentales que determinan su utilidad para usarse en la formación de juntas adhesivas. Las juntas adhesivas son las uniones formadas entre sustratos y adherentes usando adhesivos.

Los enlazantes usados para adhesivos son principalmente polímeros grandes que tienen propiedades óptimas de esfuerzo interno (cohesión), esta propiedad es esencial si el adhesivo en una unión adhesiva será capaz de transmitir una fuerza de un adherente a otro.

Muchos adhesivos contienen sustancias orgánicas de alto peso molecular como su materia prima básica o compuestos orgánicos reactivos que son de etapas preliminares de polímeros y que reaccionan durante el proceso de enlazamiento para formarlos. Los polímeros inorgánicos, tales como los varios tipos de fibra de vidrio, son de uso muy limitado.

Inicialmente, los enlazantes disponibles fueron polímeros de tipo natural, de origen vegetal o animal, algunos ejemplos son resinas naturales, almidón y particularmente proteínas (glutina del cuero y huesos, albúmina de sangre, caseína de la leche). Posteriormente, derivados de celulosa y productos del hule natural fueron usados también. Durante los últimos 40 años, el desarrollo de plásticos y resinas sintéticas ha producido un amplio rango de

materiales para adhesivos. Así, virtualmente, cualquier policondensado estándar, homopolímero y copolímero pueden aplicarse como soluciones, emulsión, por dispersión o disolverse. En adición a estas materias primas se utilizan productos auxiliares tales como resinas, plastificantes, cargas, engruesadores, solventes, antienviejecedores, endurecedores o retardadores de envejecimiento (como se vió en las secciones anteriores), dependiendo del uso final. Su función es intervenir para ajustar el TACK (pegosidad), para suministrar adhesión, para proveer flexibilidad, regular la viscosidad, para estabilizar y para influenciar en el endurecimiento o retardarlo.

Esto es lo que a groso modo son los adhesivos pero en este estudio lo trataremos de enfocar a lo que son las juntas o uniones entre dos hules.

En general, el esfuerzo de una junta de enlace adhesiva es una función del modo de carga, las dimensiones y propiedades elásticas de los componentes enlazados, así como el esfuerzo intrínseco en la interfase. El análisis para evaluar el esfuerzo es por medio de los mecanismos de fractura. Un método de análisis es un criterio simple de energía, para la fractura en términos de una característica de trabajo de despegue para la separación de la interfase. Originalmente propuesto para la evaluación de las fracturas quebradizas de los sólidos elásticos, así como para los materiales que llegan a estar localmente disipados, para materiales altamente elásticos y para la separación de dos sólidos adheridos.

Los cálculos de energía son fáciles de evaluar. En la aplicación de un criterio de energía para la falla de adhesivos,



es necesario identificar el sitio inicial de separación, usualmente un desperfecto o región de concentración de alto esfuerzo en la interface entre los dos sólidos adheridos. La falla o fractura supone que toma lugar por aumento de esta región hasta que la unión esté completamente rota. La forma en que se evaluará la adhesión y el método se dará en la sección de evaluación de propiedades (2.11).

Como se mencionó en un principio, el problema que nos ocupa está en lograr una mejor adhesión entre dos resinas por medio del uso de aditivos especiales, llamados agentes acoplantes, los cuales entre sus características principales están la de ser promotores de la adhesión. En el siguiente capítulo se estudiará que son y cual es su mecanismo de acción.

## CAPITULO 2

### AGENTES ACOPLANTES

Los agentes acoplantes son moléculas que se localizan en la interfase entre dos sustratos, entre una carga inorgánica y una matriz polimérica orgánica. Los agentes acoplantes de titanio son únicos en reaccionar con los protones libres en la interfase inorgánica resultando en la formación de películas monomoleculares orgánicas sobre la superficie inorgánica. La ausencia de películas polimoleculares en la interfase junto con la estructura química de los titanatos crea un sustrato original que modifica la energía de la superficie y las interacciones en la fase polimérica frecuentemente resultan en una reducción de la viscosidad tanto en formulaciones con carga como sin ella (20).

Típicamente, los titanatos tratados con compuestos inorgánicos son hidrofóbicos, organofílicos y organofuncionales. Cuando se incorporan a sistemas poliméricos frecuentemente aumentan la adhesión, modifican las propiedades reológicas, mejoran la resistencia al impacto, la dispersión, las propiedades mecánicas, la aceptación en una formulación de más del 50% de cargas, evitan la separación de fases e inhiben la corrosión.

Es posible su reacción con diversos sustratos tales como: carbonato de calcio, sulfato de bario, negro de carbono, azodicarbamida, nitratos, hidratos, celulosa, ftalato y pigmentos, peróxidos, aramidas y fibras de carbón, orgánicos y polímeros, también, con minerales clásicos y óxidos metálicos, así como con derivados inorgánicos.

Pero, para entender todas estas reacciones con compuestos de tan amplia gama, tenemos que analizar su aspecto químico que es lo que se trata en los siguientes párrafos.

## 2.1.- QUIMICA DE LOS TITANATOS

Los mecanismos acoplantes de los titanatos dependen del tipo de sustrato, solvente, plastificante y grupos funcionales de éstos. Las reacciones químicas posibles entre éstos y el sustrato pueden ser alcoholísis (solvólisis), enlace coordinado, coordinación con la formación de sales, ligadura polimérica por intercambio catalítico e interacción con ligadura orgánica, (20).

Se ha propuesto que los monoalcóxidos y los neoalcóxidos del tipo titanatos, derivados de agentes acoplantes, reaccionan con los protones de la superficie del sustrato en la interfase inorgánica, resultando la formación de matrices compatibles/reactivas en películas orgánicas sobre la superficie inorgánica de acuerdo al siguiente mecanismo químico de alcoholísis.



Donde:

- M = Sustrato
- H = Protón de superficie
- R'O = Grupo monohidrolizable
- Ti = Titanio tetravalente
- X = Grupo funcional de enlace
- R = Grupo funcional termoplástico
- Y = Grupo funcional termoajustable

### 3 = Triorganofuncionalidad

La Figura 2.1 muestra la capa de titanato molecular formada por la alcoholisis (solvolisis) de un monoalcóxido (XR) el agente acoplante triorganofuncional de titanato con la idealización de un protón inorgánico de enlace. El mecanismo de los neoalcóxidos (LICA) pueden ser del tipo coordinado, sin embargo, muchos compuestos inorgánicos no son como la superficie idealizada mostrada en la Figura 2.1, de hecho, éstos son aglomerados irregulares. La Figura 2.2 es más real e ilustrativa, a la izquierda una partícula inorgánica aglomerada teniendo agua de hidratación y burbujas mezcladas en un vehículo orgánico sin tener titanatos presentes. A la derecha es mostrada una partícula desaglomerada y la eliminación del aire y agua por el uso de titanato, como se puede ver, esto provee una dispersión, mejorando las propiedades mecánicas tales como impacto y envejecimiento, reduce la resistividad, mejora la resistencia a la corrosión. Por otro lado la función (tal como catálisis, adhesión, hidrofobicidad, mejoramiento de las propiedades mecánicas) del titanato acoplante  $TiO_2$  depende de la compatibilidad e interacción de funciones del 2 al 5 de los titanatos acoplantes que dependen de ligaduras orgánicas con la fase orgánica.

La molécula del agente acoplante del tipo titanato provee seis funciones que son las siguientes:

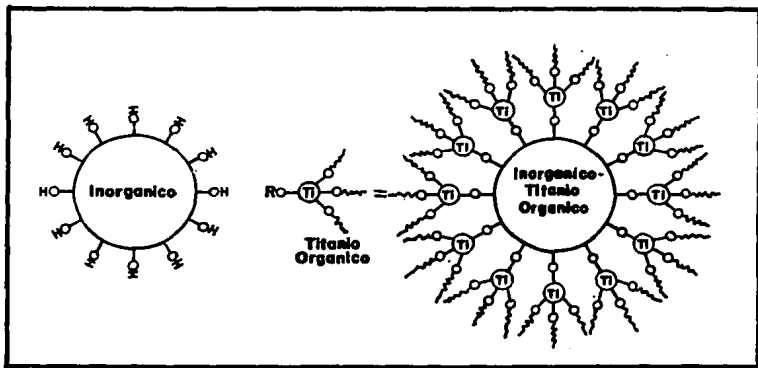


Figura 2.1

La reacción de un agente acoplante monoalcoxido o neoalcoxido triorganofuncional de titanio con una superficie inorgánica de protones, resulta en la formación de una capa monomolecular orgánica de titanio sobre la superficie inorgánica.

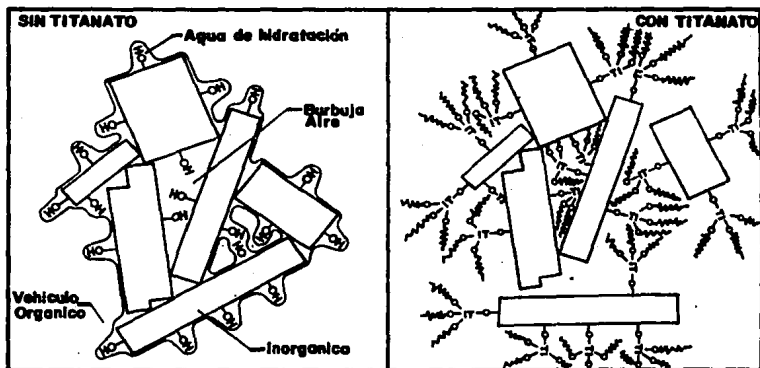


Figura 2.2

Efecto de dispersión del agente acoplante sobre un aglomerado inorgánico con un titanato monoalcoxido o neoalcoxido en fase orgánica.



Donde;

|                             |                         |
|-----------------------------|-------------------------|
| $n = 1, n = 3$              | Tipo Monoalcóxido       |
| $n = 4, n = 2$              | Tipo Coordinado         |
| $n = 1, n = 2$              | Tipo Quelato            |
| $n = 1, n = 2 \text{ ó } 3$ | Tipo Cuaternario        |
| $n = 1, n = 3$              | Tipo Neoalcóxido        |
| $n = 1, n = 1$              | Tipo Cicloheteroatómico |

En las Tablas 12 a 18 (20) se observan las descripciones químicas, estructuras y propiedades de varios titanatos.

A continuación se da la descripción de cada una de las funciones dadas anteriormente, para lograr un mejor entendimiento y las particularidades de cada función.

#### 2.1.1.- FUNCION 1 (RO)<sub>n</sub>

Esta función es la parte hidrolizable de la molécula sobre la superficie inorgánica o enlace con protones en ésta.

La reacción de solvólisis ocurre a temperatura ambiente (25°C). La velocidad de reacción con ciertas sustancias en algunas ocasiones aumenta la temperatura entre 60 y 80 °C, cuando la porción hidrolizable es un grupo neoalcóxido, la estabilidad térmica del agente acoplante se aumenta, ya que con un pretratamiento puede eliminarse y el agente acoplante puede ser agregado directamente al polímero, aun a temperaturas tan altas como 200 °C.

### 2.1.2.- FUNCION 2 Ti — (O)

Esta función provee catálisis por transesterificación y tixotropía y aumenta la eficiencia de espumado de la azodicarbamina. El Ti central puede actuar, también, como un donador o aceptador de electrones, por ejemplo, por rearrreglo catalítico y redistribución de la estructura molecular y peso molecular de la fase polimérica.

La actividad del mecanismo de transesterificación está controlado por los siguientes factores:

1.- Estructura química de la porción acoplada de inorgánico de la molécula de titanio como el perfil de la función 1.

2.- Estructura química del grupo de enlazamiento inmediatamente adyacente al titanio central como el perfil de la función 3.

3.- Estructura química del polímero orgánico.

4.- Naturaleza química de aditivos tales como esterplastizante ó estabilizador.

### 2.1.3.- FUNCION 3 — X —

Los efectos causados por esta función están determinados por la química de los grupos carboxil, sulfonil, fenólicos, fosfatos, alquilatos, pirofosfatos y fosfito dando como resultado una protección a la corrosión y efectos antioxidantes.

### 2.1.4.- FUNCION 4 — R —

Esta función provee enlaces del tipo Van Der Waals vía cadenas largas de carbón, aumentando la resistencia al impacto de los termoplásticos, así como lubricación interna para aumentar

el procesamiento, efectos de superplastificante y compatibilidad polimérica.

#### 2.1.5. - FUNCION 5 -- Y

Provee reactividad térmica vía grupos funcionales tales como metacrilatos y aminas. La carga o sustrato inorgánico llega a ser enlazado químicamente al polímero y vulcanizado.

#### 2.1.6. - FUNCION 6 )o

Provee uno, dos ó tres grupos orgánicos que dan el control de la funcionalidad de 1., 2., ó 3., grado (vistos anteriormente).

### 2.2. - TIPOS DE TITANATOS

Cada una de las funciones descritas anteriormente da un tipo distinto de agente acoplante. Los diferentes tipos de agentes acoplantes se describen a continuación.

#### 2.2.1. - MONOALCOXIDOS

El primer agente acoplante de titanio que apareció en el mercado fué el Ken-React KRITS en 1974. El KRITS fué diseñado originalmente para poliolefinas cargadas con minerales. La cantidad de aplicaciones comerciales a nivel mundial establecidas usando los titanatos monoalcoxidos hoy en día es muy importante.

#### 2.2.2. - QUELADOS

Si bien los titanatos monoalcoxidos ofrecen una estabilidad hidrolítica cuando se compara con los viejos titanatos



tetraalcóxidos, tales como el tetraisopropil titanato, se obtuvo una gran estabilidad para el tipo quelado.

### 2.2.3.- COORDINADOS

Este tipo de titanato fué descubierto como resultado del esfuerzo de obtener agentes acoplantes que tuvieran funcionalidad de tipo fosfito. El tipo coordinado se desarrolló debido a la naturaleza de los órgano-fosfitos con electrones D-10 coordinado con el Ti como centro. Las pruebas de aplicaciones mostraron rápidamente que el titanato coordinado tenía una interacción baja con la plasticidad del éster empleado en las formulaciones de PVC, estas también exhibían una reducción significativa en la viscosidad de las formulaciones epóxicas sin aceleradores de vulcanización, típicos de algunos de los tipo alcóxido y quelado.

### 2.2.4.- CUATERNARIOS

Los monoalcóxidos, Quelados, Coordinados, Neoalcóxidos y Cicloheteroatómicos ya sean Titanatos ó Zirconatos son insolubles en agua. La solubilidad en el agua es deseable para sistemas acuosos como en el caso del látex. Los titanatos tipo cuaternario, derivados del pirofosfato tipo quelado, fueron desarrollados para este fin. El pirofosfato de titanato puede ser producido en sales solubles en agua teniendo variaciones en el grado de solubilidad en el agua vía cuaternización con aminas a través del protón (H) suministrado por el grupo hidroxil de la función pirofosfato.

### 2.2.5. - NEOALCOXIDOS

El tipo neocalcóxido fué desarrollado en 1984, como resultado de las demandas comerciales asociadas con las formulaciones de termoplásticos resistentes a altas temperaturas y a los uretanos. Los nuevos titanatos neocalcóxidos son diferentes de los titanatos monoalcoxílicos, solamente, en el sustrato reaccionable del lado de la molécula del agente acoplante, donde la solvolisis toma lugar para formar la monocapa organofuncional sobre el sustrato.

La ligadura orgánica funcional la cual hace la serie KR de monoalcoxidos de titanatos, no tienen cambios. Por ejemplo, el titanato Diocetilpirofosfato en su forma monoalcoxídica es referida como Ken-React KR-385 y el nuevo Neocalcóxido es el Dietyl pirofosfato, el cual es referido como Ken-React LICA 38.

Para simplificar la selección de titanatos para efectos de propiedades de la formulación Kenrich decidió inicialmente limitar la nueva Ken-React LICA de agentes acoplantes basados sobre los éxitos comerciales monoalcoxidos KR análogos. Sin embargo, la nueva funcionalidad termoajustable en los agentes acoplantes del tipo neocalcóxidos están en desarrollo y son recomendados en (20).

### 2.2.6. - CICLOHETEROATOMICOS

El tipo cicloheteroatómico ha sido desarrollado para temperaturas ultraelevadas y aplicaciones especiales. Los datos de aplicaciones están en desarrollo.

### 2.2.7. - VENTAJAS DE LOS TITANATOS NEOALCOXIDOS

Las ventajas de los titanatos neocalcóxidos están dadas por

Las siguientes características:

- Facilidad para usuarios en diferentes formas, a saber:
  - Liquid Kent-React. LICA (Agente acoplante líquido).
  - Polvo Kent-React. CAPON (Agente acoplante en polvo).
  - Granulos Kent-React. CAPS (Agente acoplante en forma granular).
- Suministran estabilidad térmica y solvólisis haciendo su uso favorable.
- Eliminan la necesidad de cargas pre-tratadas.
- Aceptan el uso de un concentrado de color, excepto en un intervalo de 0.2 a 1%.
- Estables en cetonas ésteres y agua (a elevadas temperaturas).
- Se pueden agregar directamente en el polímero hasta 800 °F.
- Controlan la catálisis.
- Suministran flujo y propiedades a polímeros sin carga y sin reforzantes.
- Enlazables con rayos X y luz ultravioleta (UV).
- Aumentan el esfuerzo a la tensión y la deformación.
- Compatible con muchos sustratos incluyendo fibras de carbón, vidrio, PTFE, orgánicos, etc.

### 2.3. - ZIRCONATOS

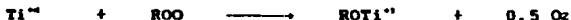
La composición tetrafuncional organometálica es la base del titanato (Ti), Silicón (Si) y Zirconio (Zr) y da la utilidad de los agentes acoplantes, porque el metal central tetravalente es el conducente de enlaces eléctricos.

El éster de titanio derivado de los agentes acoplantes da una ventaja por su facilidad de construcción molecular y

producción, estas características proveen una función específica para un amplio espectro de composiciones y aplicaciones como se indica en las tablas de selección del manual de Kenrich (20).

Todos los materiales tienen limitaciones inherentes. Por ejemplo, cuando se acoplan el sustrato de metal (M), la estabilidad hidrolítica y el esfuerzo del enlace Ti-O-M es superior al enlace Si-O-M. Sin embargo, cuando se acopla el silicio, el esfuerzo del Si-O-Si es preferible al Ti-O-Si, particularmente en sistemas térmicos donde los requerimientos de dispersión no son críticos.

También, el titanio actúa como agente oxidante en la presencia de peróxidos. Los radicales libres del peróxido se eliminan por ese medio y vulcanizan eficientemente, el titanio se reduce de  $Ti^{4+}$  a  $Ti^{3+}$ , por ejemplo:



El  $Zr^{4+}$  es un activador para peróxidos resultando en una aceleración deseable de peróxidos y aire (base de la vulcanización). Es la base para muchos termoplásticos y sistemas de recubrimiento.

Otra Área concerniente al uso de titanatos es la posibilidad de formación de colores indeseables, esto se da cuando están en contacto con aditivos que contienen grupos fenólicos.

Los grupos fenólicos se encuentran en forma de estabilizadores al calor y luz (antioxidantes) usados en el vinil termoplástico y en los sistemas de poliolefinas, como los uretanos. Los sistemas fenólicos se usan, también, como terminadores de

cadena en los sistemas de poliéster, uretanos y acrílicos.

Virtualmente todos los derivados de titanio<sup>4+</sup>, los agentes acoplantes basados en titanatos (incluyendo los neoalcóxidos y acetilacetona) producen pigmentos de color al contacto con los grupos hidroxil de los fenoles. La intensidad del color desarrollado es proporcional al aumento en la concentración y conjugación de los grupos hidroxilo y van desde amarillo y naranja hasta el rojo.

Los zirconatos en general no son productores de color al contacto con fenoles o nitrofenoles. Tanto los organotitanatos como los organozirconatos son fabricados por Kenrich y no interfieren o interactúan con las aminas (estabilizadores ligeros y/o antioxidantes HALS) bajo condiciones normales de operación.

En plásticos sin cargas, los zirconatos frecuentemente suministran una mejor estabilidad a los rayos ultravioleta comparados con los titanatos.

La química del zirconio provee una alternativa equivalente, funcionalmente, a los silanos y titanatos en estos casos.

Los neoalcóxidos-zirconatos, también, proveen una oportunidad para la adhesión de polímeros fluorados con metales, porque con la introducción de un zirconato en la interfase resulta en un metal—oxígeno—zirconio<sup>4+</sup> órgano fluorado.

Hasta ahora, los organozirconatos han sido restringidos en cuanto a disponibilidad debido a su alto costo. Kenrich está ahora tratando de superar los altos costos por medio de las técnicas de manufactura para poder suministrar los productos a precios comerciales.

Hasta aquí se ha dado una revisión bibliográfica para dar un marco de referencia al problema a resolver. En el siguiente capítulo se darán los materiales y procedimientos que se consideran necesarios como alternativa de solución para este estudio.

## CAPITULO 3

### MATERIALES Y PREPARACION DE MEZCLAS

Los materiales más importantes para el desarrollo del presente estudio son el compuesto de hule blanco, el compuesto de hule negro así como el ó los agentes acoplantes que se agregarán como promotores de la adhesión.

#### 3.1.- FORMULACION DE LOS COMPUESTOS DE HULE BLANCO Y HULE NEGRO.

Estas formulaciones son presentadas como hule blanco y hule negro, y cada una de ellas en sus dos partes básicas, como mezcla maestra ó "master-batch" y como mezcla final (8).

#### HULE BLANCO

##### "MASTER-BATCH"

| INGREDIENTES       | PROPIEDAD Ó USO                  | PESO (Kg) |
|--------------------|----------------------------------|-----------|
| Clorobutilo        | Hule Sintético (Butilo Clorado)  | 66.00     |
| Hule Vistalon      | Hule Sintético (EPDM)            | 22.00     |
| Mucap 289          | Caolín (Arcillas Tratadas)       | 50.00     |
| Dióxido de Titanio | Blanqueador y Carga              | 30.00     |
| Cera 700           | Plastificante (Ayuda de proceso) | 1.00      |
| Polietileno        | Reforzante (p/ Prop. del Hule)   | 1.50      |
| Acido Esteárico    | Activador                        | 0.50      |
| Vulkanox           | Antioxidante No Manchante        | 0.10      |
| Resina             | Resina Adhesiva                  | 5.00      |
|                    | Subtotal                         | 176.10    |

**FINAL**

|                         |                                       |               |
|-------------------------|---------------------------------------|---------------|
| <b>Master-Bach</b>      | <b>Mezcla Maestra</b>                 | <b>176.10</b> |
| <b>Oxido de Zinc</b>    | <b>Agente Vulcanizante con Butilo</b> | <b>5.00</b>   |
| <b>Orgacel</b>          | <b>Acelerador de Acción Retardada</b> | <b>0.30</b>   |
| <b>Vultac</b>           | <b>Acelerador</b>                     | <b>1.00</b>   |
| <b>Azufre Insoluble</b> | <b>Agente Vulcanizante</b>            | <b>0.20</b>   |
|                         | <b>TOTAL</b>                          | <b>182.60</b> |

**HULE NEGRO**

**"MASTER-BATCH"**

| <b>INGREDIENTES</b>    | <b>PROPIEDAD 5 USO</b>           | <b>PESO (Kg)</b> |
|------------------------|----------------------------------|------------------|
| <b>SNR-20</b>          | <b>Hule Natural</b>              | <b>25.00</b>     |
| <b>Solprene</b>        | <b>Polibutadieno en Solución</b> | <b>60.00</b>     |
| <b>Negro de Humo</b>   | <b>Reforzante o Carga</b>        | <b>40.00</b>     |
| <b>NV-8</b>            | <b>Hule Natural Nasticado</b>    | <b>10.00</b>     |
| <b>Mobil Oil</b>       | <b>Aceite de Proceso</b>         | <b>2.00</b>      |
| <b>Nova Flex 50</b>    | <b>Antioxidante</b>              | <b>1.50</b>      |
| <b>Novazone</b>        | <b>Antiozonante</b>              | <b>1.00</b>      |
| <b>Oxido de Zinc</b>   | <b>Activador/Acelerador</b>      | <b>2.00</b>      |
| <b>Acido Esteárico</b> | <b>Activador</b>                 | <b>0.50</b>      |
| <b>Cera</b>            | <b>Protector de Superficie</b>   | <b>1.00</b>      |
| <b>SP-1055</b>         | <b>Resina Fenólica</b>           | <b>3.00</b>      |
|                        | <b>Subtotal</b>                  | <b>146.00</b>    |



**FINAL**

|                  |                             |               |
|------------------|-----------------------------|---------------|
| Master-Bach      | Mezcla Maestra              | 146.00        |
| FXT              | Carga de Reproceso          | 20.00         |
| Orgacel T        | Sulfenamida de Acción Lenta | 0.50          |
| Santogar         | Inhibidor de Vulcanización  | 0.25          |
| Azufre Insoluble | Agente Vulcanizante         | 1.00          |
| <b>TOTAL</b>     |                             | <b>167.75</b> |

Todas las referencias que se efectuen posteriormente a los hules tanto blanco como negro serán de estas formulaciones.

Una vez que ya se dieron las formulaciones de los hules, así como se estudiaron y analizaron lo que son los agentes acoplantes se procederá a realizar su selección.

### 3.2.- SELECCION DE AGENTES ACOPLANTES

Una vez que se detectó el problema de falta de adhesión en la interface entre dos compuestos poliméricos los cuales hemos llamado hule blanco y hule negro (de los cuales se dió su composición en el punto 3.1), y con la información recabada en la revisión bibliográfica con respecto a los agentes acoplantes se procede a hacer la selección de éstos bajo las siguientes restricciones.

1.- No se pueden alterar las formulaciones de cada uno de los compuestos. Se le podrá agregar algún aditivo que mejore la adhesión, en base a estos resultados se podrá hacer otro estudio, si es necesario, cambiar la composición de la formulación inicial.

2.- Lo que se le agregue no debe manchar el compuesto blanco.

3.- Todas las pruebas se harán inicialmente en el

laboratorio, escalando las condiciones de proceso de manera apropiada.

4.- De acuerdo a los resultados obtenidos en el laboratorio, se realizará una corrida de prueba a nivel industrial. Esto con el fin de corroborar los resultados obtenidos en las pruebas del laboratorio.

Estas restricciones concuerdan con el objetivo inicialmente planteado y aun más, nos llevan a detalles específicos, que son necesarios para el logro del objetivo.

Para llevar a cabo la selección del o los agentes acoplantes que satisfagan nuestra necesidad de aumentar la adhesión entre los polímeros, es necesario realizar una tabla comparativa, ya que existe una amplia gama de ellos, considerando el tipo de hule, el sistema de curado, el tipo de reforzante, que tipo de efecto ocasiona y por último el tipo ó tipos de agentes acoplantes que se recomiendan. En la Tabla 2.1 se muestra la selección resultante.

| HULE        | SISTEMA DE CURADO | REFORZANTE         | EFFECTOS   | ADITIVOS             |
|-------------|-------------------|--------------------|------------|----------------------|
| SBR         | Azufre            | Negro de Humo      | Dispersión | NZ 66A, NZ 69, NZ 97 |
| Clorobutilo | Azufre            | Dioxido de Titanio | Dispersión | NZ 66A, NZ 69, NZ 97 |

**TABLA 2.1**  
Elección de los Agentes Acoplantes de acuerdo al hule, agente vulcanizante y tipo de carga.

Con estos datos obtenidos de la Tabla 265 del manual de

Kenrich (20), se obtuvieron los agentes acoplantes, que se listan en la columna de aditivos de la Tabla 2.1, siendo estos (20):

NZ 66 A = ZIRCONIO IV DI NEOALCANOLATO, DI (3-MERCAPTO) PROPIONATO-0

Fórmula Química:  $(RO)_2-Zr[---OC---C_2H_4SH]_2$ , (14).

NZ 69 = ZIRCONIO IV BIS ALKENOLATO, CICLO(PENTATIO) DIALKENIL DIFOSFATO-0,0

Fórmula Química:  $C_6H_5O_3P_2SeZr$ , (15).

NZ 97 = ZIRCONIO IV NEOALCANOLATO, TRIS (3-AMINO) FENOLATO-0

Fórmula Química:  $RO--Zr[OC_6H_4NH_2-m]_3$ , (16).

Codificándolos para nuestro uso como:

NZ 66 A = B

NZ 69 = C

NZ 97 = D

Teniendo los dos hules así como los agentes acoplantes elegidos se procedió a realizar un análisis para determinar la cantidad o las cantidades óptimas de agente(s) acoplante(s) que den el mejor resultado, y esto es lo que se dará a continuación.

### 3.3.- DOSIFICACION DE LOS AGENTES ACOPLANTES

Cuando se utiliza cualquier compuesto químico por primera vez, para la creación o modificación de una formulación, el criterio más común es realizar una curva de comportamiento de concentración del reactivo contra la propiedad que se requiere modificar. En este caso, el tipo de agente acoplante así como la concentración a la que se utilizará son las variables a cuantificar y su efecto sobre la adhesión, (20).

El nivel de agente acoplante a utilizar puede variar desde unas ppm (partes por millón) cuando se usa como catalizador hasta

un 10% de la formulación cuando se usa como un comonomero. La cantidad de agente acoplante a ser usada en la formación de una monocapa está basada en la reacción de los grupos alcóxidos del agente acoplante con la disponibilidad de protones superficiales de la matriz del sistema inorgánico y orgánico. La recomendación en la dosificación de los agentes acoplantes es debido a que los grupos alcóxidos, algunas veces, dan resultados negativos tales como pérdida de adhesión en revestimientos e inestabilidad térmica, por ejemplo en el plastisol de PVC.

El exceso de titanatos frecuentemente ocasiona lubricación y efectos de superplastificante, que producen materiales con una alta deformación. A los elastómeros, frecuentemente, los hace aparecer como si el vulcanizado fuese retardado

La cantidad de agente acoplante necesario para formar una capa monomolecular, sobre una carga de partículas o de fibras reforzantes, es una función de muchas variables tales como: densidad relativa, movilidad del agente acoplante en el medio de dispersión, absorción del aceite, área superficial, porosidad de partículas, etc. Sin embargo, ciertas reglas obtenidas por experiencias pueden ser enunciadas para establecer puntos iniciales para la dosificación de los agentes acoplantes:

1. - En sistemas de polímeros sin cargas usar el 0.2% en peso de la resina o polímero.
2. - En muchos sistemas primarios 0.2% en peso de la solución total parece suministrar mejores resultados de adhesión.
3. - En sistemas poliméricos con bajo nivel de carga usar el 0.4% en peso del total de inorgánicos o 0.2% en peso de resinas sólidas, cualquiera que sea la que provee una mayor cantidad de

agente acoplante.

4.- En sistemas con altos niveles de cargas, la cantidad de agente acoplante es determinada como un porcentaje del peso total de la carga, pigmentos u otros extendedores inorgánicos. Típicamente, una densidad relativa de 2.7, una carga mineral de 2.5 micras tal como  $\text{CaCO}_3$ , requieren de 0.4 a 1.0% de agente acoplante por peso de carga, dependiendo de los efectos deseados.

5.- Para cargas granulares con baja superficie de contacto tales como arena usar 0.1% de agente acoplante.

6.- Para fibra de vidrio (baja área superficial específica) usar 0.1% de agente acoplante.

7.- Para cargas con áreas superficiales específicas altas, tales como negro de humo y ciertas sílicas, se usa de 0.5 a 2% de agente acoplante.

8.- La conductividad máxima para el negro de humo es frecuentemente llevada a niveles superiores al 2.0%.

9.- Un estudio de la concentración de agente acoplante de 0.1, 0.25, 0.5, 1.0 y 2.0% por peso de carga deberá dar un perfil de comportamiento, el cual nos servirá para evaluar las propiedades y/o características de interés.

10.- Las condiciones iniciales del equipo de proceso así como los utensilios hechos de acero inoxidable, acero, latón, vidrio, cerámica, etc., suministran puntos de reacción a los agentes acoplantes por lo que se necesita un baño o un recubrimiento inicial con agente acoplante, para estabilizar el equipo así como los utensilios.

Los efectos del agente acoplante sobre las propiedades de la formulación tales como reducción de la viscosidad, hidrofobicidad

(flotación de carga sobre agua), aumento de la conductividad eléctrica y aumento en las propiedades físicas son la mejor forma de observar la dosificación óptima del agente acoplante. La optimización del nivel de agente acoplante puede obtenerse más eficientemente por la evaluación a tres niveles de concentración y hacer un diagrama de resultados, con éstos se puede realizar una interpolación ó extrapolación del comportamiento.

### 3.4.- MEZCLADO DE LAS MUESTRAS

Como ya se mencionó anteriormente el orden para la incorporación de todos los ingredientes que componen una formulación es específico. En nuestro caso sólo daremos la última parte que fué la incorporación de los agentes acoplantes, esto con el fin de salvaguardar la información dada por el fabricante.

El molino utilizado tiene las siguientes características:

Molino de 6" x 12" ASTM D 3182, rodillo frontal de 24 rpm, rodillo posterior de 33.6 rpm. abertura del molino 0.025", la temperatura de rodillos se fija en un rango de 90 +/-5 °F. Los rodillos tienen un sistema de control de temperatura con calentamiento y enfriamiento.

| OPERACION  | TIENPO(min) |
|--|-------------|
| a.- Se carga el polímero y se deja que se forme una película sobre el rodillo frontal con 3 cortes de 3/4 de la longitud total por lado. | 0           |
| b.- Se abre el molino a 0.030" y se agrega el agente acoplante.  | 3           |
| c.- Se deja que se forme una película sobre el rodillo   | 4           |

frontal con 3 cortes de 3/4 de la longitud total por lado. Se saca la película.

- d.- Se abre el molino a 0.045" se hace rollo 2 veces. 7
- e.- Se ajusta el molino a 0.085" y se deja que el material forme una película 9
- f.- Se saca el compuesto laminado 10

Este procedimiento se realizará para cada una de las muestras y para cada una de las diferentes concentraciones a probar.

A continuación se da la técnica para la preparación de las muestras para la evaluación de la adhesión, pero antes una breve descripción de lo que es el moldeo, que es la forma por la cual se vulcanizarán las muestras.

### 3.5.- MOLDEO

El moldeo es una operación en la que la temperatura y la presión (requerida para la vulcanización) se utilizan para dar la forma final. Los métodos de moldeo son el moldeo por compresión, por transferencia y por inyección, en este caso sólo se describe brevemente el moldeo por compresión que es el que se utilizará (13).

#### 3.5.1.- MOLDEO POR COMPRESION.

En el moldeo por compresión, una cantidad medida de la mezcla de hule se pasa a un molde metálico que se comprime fuertemente entre los platos de una prensa hidráulica calentada por vapor, el hule se ablanda y toma la forma de la cavidad del molde y ahí se vulcaniza al mismo tiempo.

Para la prueba de adhesión entre los dos hules se procede

de la siguiente manera y los cuadros que se forman son de 6". Estos cuadros se obtienen después de haber molido el hule como se mencionó en el punto 3.4. y se repite para cada una de las muestras y para cada concentración a la que se le realicen pruebas. Se unen de forma de emparedado y se les aplica presión en ambos lados por medio de un rodillo manual, colocando un separador de mailard en la parte superior con un ancho de una pulgada, con el fin de poder separarlo después de vulcanizado y colocar las mordazas del equipo de pruebas mecánicas. Antes de ensamblar ambos cuadros se debe tener cuidado de colocarlos en el sentido en el que se realizó el molido, esto con el fin de seguir el orden dado en el molino a la estructura del hule. Antes de unir los dos hules de prueba se los coloca en la parte trasera un soporte mecánico, que consiste en cuerda ahulada la cual servirá para evitar que al aplicar la fuerza en el INSTRON no se desgarran y solo se separen en la interfase de unión que es el punto que nos interesa evaluar.

En la siguiente sección veremos los procedimientos de evaluación de propiedades para los hules, así como la forma en que se prepararon las muestras y las diferentes técnicas con las que se determinan las propiedades.



## METODOS Y PROCEDIMIENTOS DE EVALUACION DE PROPIEDADES

## 4.1. - PREPARACION DE MUESTRAS

Las evaluaciones que se hacen en los compuestos de hule son pruebas de carácter físico, como: la plasticidad, tensión, deformación, módulo, dureza, densidad, "scorch", etc., o bien de carácter químico como resistencia a agentes corrosivos, pruebas de envejecimiento.

Dichas pruebas se realizan en el laboratorio con el objeto de aceptar o rechazar los materiales que se van a procesar, para ver como reaccionan, cuales son sus tendencias, limitaciones y cuales son los mejores métodos de trabajo (6,13).

A los diferentes compuestos de hule se procede a analizarlos de la siguiente manera:

A.- Mezclar en el molino la muestra por algunos minutos (ver 3.4 y 3.5.1.).

B.- Separar una muestra cuadrangular de aproximadamente 4 cm de lado para probarla por un tiempo determinado en el viscosímetro MOONEY (figura 4.1) y obtener el tiempo de quemado, el tiempo óptimo de vulcanización y condiciones generales de plasticidad de la muestra (normalmente llamada Rehómetria).

C.- De otra porción de la muestra, se extiende en el molino una lámina de la cual se sacan unos cuadros de aproximadamente 5 pulgadas de lado y se colocan en el molde procediendo a vulcanizarlos en la prensa del laboratorio, las condiciones de vulcanizado están definidas para cada tipo de compuesto.

D.- Después que se han vulcanizado a un tiempo y temperatura óptima (según especificaciones), se obtienen unos cuadros de 0.060" a 0.100" de espesor, dependiendo de la expansión al enfriarse del compuesto que se trate.

E.- Posteriormente, se procede a cortar de las láminas ya vulcanizadas, unas dobles campanas o probetas, las cuales se marcan con un crayón para su identificación, se les mide el espesor y en la parte estrecha se le marca una pulgada, para la comprobación posterior de su deformación, (figura 4.2).

F.- A continuación se prosigue a estirar las muestras (dobles campanas) en el equipo de pruebas mecánicas (INSTROW), donde se mide la deformación, módulo y tensión a la ruptura.

G.- Además, de los parámetros ya mencionados se mide la dureza en un durómetro SHORE ZA, y la densidad relativa en soluciones de cloruro de zinc de diferentes densidades previamente conocidas.

Para las pruebas de envejecimiento e intemperismo las muestras son sometidas en equipos especiales, a condiciones aceleradas de temperatura, humedad, luz y presión, que permiten la reproducción de las condiciones ambientales de cualquier lugar ayudando a prever su comportamiento real en operación.

#### 4.2.- PLASTICIDAD

El viscosímetro MOONEY es un instrumento de control que determina la plasticidad y tiempo de vulcanizado ("Scorch") de los compuestos. La plasticidad es uno de los parámetros más importantes a medir ya que todos los hules en sus especificaciones están graduadas en unidades MOONEY (13).

El viscosímetro consta de un rotor dentado al cual hace girar un motor eléctrico a 2 rpm. En este rotor se coloca la muestra de hule que llena la cavidad formada entre dos platos que se cierran a presión y se calientan por electricidad, ya que la prueba se realiza a temperaturas elevadas (generalmente 212 °F).

Las muestras (obtenidas en el punto 4.1.B), que son dos piezas cuadrangulares se cortan de aproximadamente 2.5 cm. de lado se colocan en el aparato una debajo del rotor y la otra encima de él (Figura. 4.1). Se puede trabajar con dos rotores, el rotor grande ó ML, que es el más usado y tiene 1.5" de diámetro, ó el rotor chico MS, que se usa solo en compuestos muy viscosos y tiene 1.2" de diámetro.

Al empenar la medición, la muestra se calienta por un minuto, después de que se han cerrado los platos y enseguida se pone a funcionar el aparato, se toman las lecturas a intervalos dados. El aparato medidor está graduado en milésimas de pulgada y cada milésima corresponde a una unidad MOONEY.

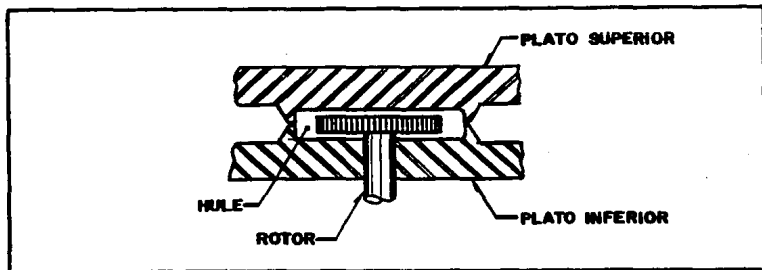


Figura 4.1  
Camara Mooney y rotor

iniciada la prueba, después de un minuto inicial de calentamiento. El tiempo de quemado se toma como el tiempo que transcurre después de que han sido cerrados los platos y la viscosidad sube 5 unidades sobre la viscosidad mínima.

Los resultados de la medida de la viscosidad son reportados de la forma siguiente: (  $X-NLi+4$  ), donde X es el número de viscosidad MOONEY; NL indica que se uso el rotor grande, l es el tiempo que la muestra fue calentada antes de poner a funcionar el aparato y 4 es el tiempo en que se tomó la lectura después de encendida la máquina.

#### 4.3.- PROPIEDADES FISICO-DINAMICAS

El equipo de pruebas mecánicas es una máquina que nos sirve para medir el módulo, la tensión y la deformación de materiales así como la adhesión de éstos con fibras y aceros y/o entre ellos. Es uno de los instrumentos más usados, pues las pruebas que en él se realizan nos permiten determinar condiciones adecuadas de vulcanización, vulcanización óptima y especificaciones generales para controlar la calidad de los productos (6).

Para medir el módulo, tensión y deformación las muestras son vulcanizadas en cuadros de 5" (como ya se explicó en los puntos 4.1.C,D,E y F) y se cortan en forma de dobles campanas (Figura.4.2), siendo éstas las probetas de prueba, se mide el espesor de la probeta a lo largo de su parte contral y la lectura se anota en uno de sus extremos, en el centro de la probeta se marcan 2 líneas que cubran una longitud de una pulgada.

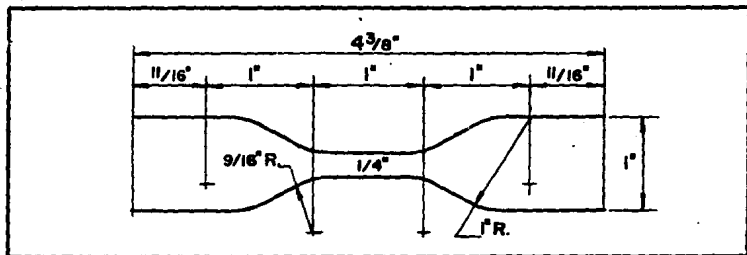


Figura 4.2

Probeta para pruebas Físico-Dinámicas

La probeta es colocada en el equipo de pruebas mecánicas (INSTRON) insertando los extremos, en las dos mordazas que tienen para ello. Se comprueba que la carga marque ceros y se alimenta a la computadora el espesor para que se ajuste. La máquina trabaja con un sistema de pesos ajustables. Se pone a funcionar la máquina obteniéndose todos los datos en pantalla, el módulo, la deformación y el esfuerzo a la ruptura (tensil). Cada uno de ellos se explica en los siguientes párrafos.

TENSIL Ó ESFUERZO A LA RUPTURA.

Está dado por la fuerza de rompimiento en libras por área de sección transversal (plg) inicial de la probeta.

$$\text{TENSION} = \frac{F}{A}$$

DEFORNACION

La deformación se expresa como porciento (%) de estiramiento de la longitud original medido en el momento de la ruptura o sea :

$$\left( \frac{L - L_0}{L_0} \right) \times 100 = \% \text{ de elongación}$$

Donde:

$L_0$  es la longitud original y  $L$  la longitud final

#### **MODULO DE YOUNG**

El módulo está dado por  $\frac{F/A}{\Delta L/L_0}$  y expresa la cantidad de

libras /pulg necesarias para una unidad de deformación dada.

#### **4.4.- DUREZA**

Otra de las propiedades físico dinámicas que son importantes para la evauación de los hules es la dureza, ya que aplicada al hule nos da la resistencia a la penetración, y está dentro de las especificaciones generales para los hules. Se relaciona directamente con las condiciones de vulcanización.

Hay diferentes instrumentos para medir la dureza, los más usados son los durómetros SHORE, el tipo "A" es el más usado para superficies blandas, y el tipo "D" para superficies duras.

El SHORE "A" es el que se usa en la industria hulera, tiene una escala que corre de 0 a 100, 0 dureza para líquidos y 100 para una superficie como el vidrio.

#### **4.5.- DENSIDAD**

La densidad es una prueba importante que permite verificar con exactitud los pesos de los componentes que forman los compuestos de hule y comparar relativamente sus costos, (8).

Un método para determinar la densidad consiste en tener una solución cuya densidad sea conocida y en la cual la muestra se mantiene estática sin sumergirse ni ascender a la superficie.

En este caso se usan una serie de soluciones de  $ZnCl_2$  en un

rango de 1.00 a 1.97 g/cm, dichas soluciones están relacionadas con un aumento de 0.03. Estas soluciones se preparan con una solución patrón de  $ZnCl_2$  saturada (de densidad 1.97 g/cm) y agua, ajustando la densidad deseada con un hidrómetro. Las soluciones se guardan en frascos cerrados y se verifican periódicamente, ajustando sus densidades al añadir soluciones patrón ó agua (13).

Con este método de soluciones continuas se puede obtener rápidamente la densidad del compuesto, así cuando una muestra se sumerge en una solución y flota en la siguiente la densidad del compuesto será automáticamente conocida.

La forma más usual de llevar a cabo la prueba es cortando una cuarta parte de un disco de media pulgada de diámetro y un cuarto de pulgada de espesor, se toma con unas pinzas, se le da un baño de alcohol para eliminar las grasas que pudiera tener y se lleva a los frascos para encontrar su densidad. La tolerancia de esta prueba es de +/- 0.03 unidades.

Hasta aquí se ha visto que son los hules, como están constituidos, preparación de una formulación y, en términos generales, funcionamiento de cada uno de sus componentes. También se vió que son los agentes acoplantes, su funcionamiento y formas de seleccionarlos. Además, los métodos de elaboración de muestras y su caracterización mecánica.

A continuación, dentro de esta misma parte de propiedades, veremos como se mide la adhesividad, motivo principal de este estudio.

#### 4.6. - EVALUACION DE LA ADHESIVIDAD

El método para la evaluación de la adhesividad es llamado

#### 4.6. - EVALUACION DE LA ADHESIVIDAD

El método para la evaluación de la adhesividad es llamado "la prueba de despegue" y es simple para analizarse, porque la energía elástica de deformación de los adherentes cambia muy poco en los procesos de desprendimiento. Esto se debe a que muchas películas de adherente no se reducen significativamente bajo la fuerza de desprendimiento, y la cantidad de material sujeto a esfuerzo no se altera. Así, para flexibles pero adherentes inextensibles, el trabajo de separación es provisto directamente por el dispositivo de carga. De aquí, para el despegado a 90° (Figura 4.3), la fuerza de desprendimiento (P) por unidad de ancho está dada por (9,10)

$$P = G_u$$

Donde  $G_u$  denota el trabajo de desprendimiento por unidad de área de la interfase. Para el desprendimiento a 180° (Figura 4.4) se tiene que

$$P = G_u/2$$

El factor de 2 se debe a que el punto de carga se mueve a través de las 2 distancias del frente de desprendimiento.

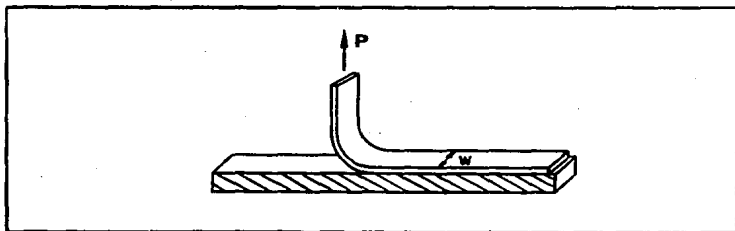


Figura 4.3  
Prueba de despegue a 90°, W = ancho



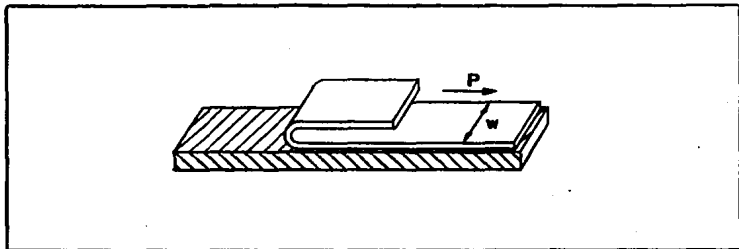


Figura 4.4.

Prueba de despegue a  $180^\circ$ ,  $W$  = ancho

En el caso que nos ocupa, se evaluaron los esfuerzos de desprendimiento en la interfase a  $180^\circ$ . El procedimiento que se realizó para la preparación de las muestras se dió en la sección 3.5.1.

Una vez vulcanizados los cuadros de  $6'' \times 6''$  se procedió a marcar y cortar a un ancho de una pulgada. Las dos orillas se desecharon y sólo se tomaron las cuatro centrales, con el fin de evitar las orillas, ya que éstas presentaban irregularidades en la interfase.

Toda la información obtenida en la evaluación de algunas de las propiedades aquí señaladas aparece en el apéndice 1 al final de este estudio.

Hasta aquí ya se tiene toda la información necesaria para llevar a cabo la parte experimental de la que surgirán los resultados del estudio. Por lo que a continuación se plantean los esquemas experimentales a seguir.

#### 4.7.-ESQUEMAS EXPERIMENTALES

Los arreglos que se realizaron fueron los siguientes, (17):

- 1.- Se agregaron los agentes acoplantes al hule blanco.
- 2.- Se agregaron los agentes acoplantes a ambos hules
- 3.- Se agregaron los agentes acoplantes al hule negro.

La concentración del agente acoplante es al 0.2% en peso en todos los arreglos. La nomenclatura utilizada es la siguiente:

Hule blanco sin reactivo           A  
Hule negro sin reactivo           A'

Para los agentes acoplantes mezclados con los hules;

NZ 66A en blanco B, en negro B'

NZ 69 en blanco C, en negro C'

NZ 97 en blanco D, en negro D'

Las condiciones de molienda fueron las siguientes;

- Temperatura de rodillos 85 +/- 5 °F.
- Tiempo de mezclado de 10 minutos.
- Se agregaron los reactivos (dados en el punto 3.4.) a los 3 minutos.

Las condiciones de vulcanizado fueron las siguientes:

- Temperatura de platos: 320 °F.
- Tiempo de vulcanizado: 20 minutos.
- Presión de vulcanizado: 8 lb/plg<sup>2</sup>

Los esquemas o arreglos que se efectuaron son de la siguiente forma:

**ESQUEMA EXPERIMENTAL 1**

| BLANCO | NEGRO | RESULTADO |
|--------|-------|-----------|
| A      | A'    | R11       |
| B      | A'    | R12       |
| C      | A'    | R13       |
| D      | A'    | R14       |

**ESQUEMA EXPERIMENTAL 1**  
**Hule Negro Sin Agente Acoplante**

**ESQUEMA EXPERIMENTAL 2**

| BLANCO | NEGRO | RESULTADO |
|--------|-------|-----------|
| A      | A'    | R21       |
| B      | B'    | R22       |
| C      | C'    | R23       |
| D      | D'    | R24       |

**ESQUEMA EXPERIMENTAL 2**  
**Ambos Hules Con Agentes Acoplantes**

**ESQUEMA EXPERIMENTAL 3**

| BLANCO | NEGRO | RESULTADOS |
|--------|-------|------------|
| A      | A'    | R31        |
| A      | B'    | R32        |
| A      | C'    | R33        |
| A      | D'    | R34        |

**ESQUEMA EXPERIMENTAL 3**  
**Hule Blanco Sin Agentes Acoplantes**

Estos esquemas experimentales fueron contruidos para obtener la siguiente información:

a).- Del esquema 1, como afecta el uso de los agentes acoplantes sólo al hule blanco, teniendo como referencia el

resultado R<sub>11</sub>, ya que a esta prueba no se le agregó nada (testigo), pero se le da el mismo tratamiento que a todas las demás pruebas del esquema 1.

b).- Del esquema 2, cómo se afecta la adhesión entre ambos hules por el uso del mismo agente acoplante en los dos hules. R<sub>2</sub> igual que R<sub>11</sub>.

c).- Del esquema 3, como se afecta la adhesión por el uso de los agentes acoplantes sólo en el hule negro. R<sub>3</sub> igual que R<sub>11</sub>.

d).- Los resultados de R<sub>11</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, nos servirán para observar la consistencia de la adhesión en los mismos hules sin utilizar ningún aditivo, es decir son los "testigos".

e).- En base a los resultados obtenidos de estos tres esquemas experimentales, se elegirá el mejor agente acoplante para realizar dos pruebas más a distintas concentraciones, para saber en que punto del comportamiento de concentración-adhesión nos encontramos.

Una vez obtenidos todos los resultados del laboratorio, se procederá a realizar una prueba de confirmación en el proceso.

**CAPITULO 5**

**RESULTADOS Y ANALISIS DE RESULTADOS**

**5.1.- RESULTADOS**

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 5.1, 5.2 y 5.3, que corresponden a cada uno de los esquemas planteados en el punto 4.7.

**RESULTADOS DEL ESQUEMA EXPERIMENTAL 1**

| BLANCO | NEGRO | R E S U L T A D O S |              |       |        |
|--------|-------|---------------------|--------------|-------|--------|
|        |       | ADHESIÓN PROM.      | S(DEV. STD.) | MIN.  | MAX.   |
| A      | A'    | $R_{11} = 92.31$    | 29.21        | 54.76 | 125.30 |
| B      | A'    | $R_{12} = 98.29$    | 9.55         | 84.48 | 110.70 |
| C      | A'    | $R_{13} = 101.30$   | 27.66        | 66.31 | 139.90 |
| D      | A'    | $R_{14} = 92.00$    | 26.49        | 61.33 | 133.70 |

TABLA 5.1

Resultados del Esquema 1, Hule Negro Sin Agentes Acoplantes

**RESULTADOS DEL ESQUEMA EXPERIMENTAL 2**

| BLANCO | NEGRO | R E S U L T A D O S |              |        |        |
|--------|-------|---------------------|--------------|--------|--------|
|        |       | ADHESIÓN PROM.      | S(DEV. STD.) | MIN.   | MAX.   |
| A      | A'    | $R_{21} = 69.00$    | 14.50        | 56.81  | 92.00  |
| B      | B'    | $R_{22} = 133.00$   | 9.30         | 121.70 | 142.60 |
| C      | C'    | $R_{23} = 112.00$   | 17.28        | 92.29  | 137.60 |
| D      | D'    | $R_{24} = 139.60$   | 13.70        | 118.50 | 152.60 |

TABLA 5.2

Resultados del Esquema 2, Ambos Hules Con Agentes Acoplantes.

**RESULTADOS DEL ESQUEMA EXPERIMENTAL 3**

| BLANCO | NEGRO | R E S U L T A D O S      |                |       |        |
|--------|-------|--------------------------|----------------|-------|--------|
|        |       | ADHESIÓN PROM.           | S (DESV. STD.) | MIN.  | MAX.   |
| A      | A'    | R <sub>a1</sub> = 121.40 | 20.90          | 95.41 | 145.70 |
| A      | B'    | R <sub>a2</sub> = 119.90 | 21.05          | 92.53 | 151.40 |
| A      | C'    | R <sub>a3</sub> = 102.80 | 11.01          | 86.85 | 111.80 |
| A      | D'    | R <sub>a4</sub> = 124.90 | 22.94          | 83.14 | 142.70 |

**TABLA 5.3**

Resultados del Esquema 3, Hule Blanco Sin Agentes Acopiante.

**5.2. - ANALISIS DE RESULTADOS**

Una vez obtenidos los resultados, no nos dicen gran cosa por simple inspección visual ó en todo caso podemos llegar a conclusiones erróneas, por lo que aplicaremos la Inferencia Estadística, por medio de la evaluación de intervalos de confianza de la diferencia entre las medias de dos poblaciones normales (19).

Aplicando el análisis dado en (19) a los resultados obtenidos se tiene lo siguiente:

**DEL ESQUEMA EXPERIMENTAL 1.**

$$\begin{aligned}
 - 60.234 &\leq \mu_{R11} - \mu_{R12} \leq 48.270 & \delta & -5.98 \pm 54.25 \\
 - 66.058 &\leq \mu_{R11} - \mu_{R13} \leq 48.078 & \delta & -8.99 \pm 57.07 \\
 - 55.738 &\leq \mu_{R11} - \mu_{R14} \leq 56.358 & \delta & 0.30 \pm 56.05
 \end{aligned}$$

**DEL ESQUEMA EXPERIMENTAL 2.**

$$\begin{aligned}
 - 89.668 &\leq \mu_{R21} - \mu_{R22} \leq -38.331 & \delta & -64.00 \pm 25.67 \\
 - 74.667 &\leq \mu_{R21} - \mu_{R23} \leq -11.332 & \delta & -43.00 \pm 31.67 \\
 - 98.901 &\leq \mu_{R21} - \mu_{R24} \leq -42.298 & \delta & -70.60 \pm 28.30
 \end{aligned}$$

**DEL ESQUEMA EXPERIMENTAL 3**

|          |                 |                  |        |        |                   |
|----------|-----------------|------------------|--------|--------|-------------------|
| - 40.544 | $\leq \mu_{R3}$ | $\mu_{R32} \leq$ | 43.544 | $\leq$ | 1.50 $\pm$ 42.04  |
| - 18.229 | $\leq \mu_{R3}$ | $\mu_{R33} \leq$ | 55.429 | $\leq$ | 18.60 $\pm$ 36.83 |
| - 47.599 | $\leq \mu_{R3}$ | $\mu_{R34} \leq$ | 40.599 | $\leq$ | -3.50 $\pm$ 44.10 |

De estos esquemas se obtiene la siguiente información:

Del esquema experimental 1 tenemos que:

$$\mu_{R11} = \mu_{R12} \quad (5.1)$$

$$\mu_{R11} = \mu_{R13} \quad (5.2)$$

$$\mu_{R11} = \mu_{R14} \quad (5.3)$$

De acuerdo a lo planteado en el punto 7.(a). y en base al análisis estadístico aplicado NO existe ninguna contribución al efecto de la adhesión a agregar los agentes acoplantes al hule blanco.

Del esquema 3 tenemos que;

$$\mu_{R31} = \mu_{R32} \quad (5.4)$$

$$\mu_{R31} = \mu_{R33} \quad (5.5)$$

$$\mu_{R31} = \mu_{R34} \quad (5.6)$$

De acuerdo a lo planteado en el punto 7.(c). y en base al análisis estadístico aplicado NO existe ninguna contribución al efecto de la adhesión a agregar los agentes acoplantes al hule negro.

De estos dos esquemas podemos concluir que;

$$\mu_{R11} = \mu_{R31} \quad (5.7)$$

Por lo tanto no existe contribución a la adhesión por parte de los agentes acoplantes al adicionarse en forma independiente a cada uno de los hules. A continuación se analiza el esquema 2.

Del esquema 2 tenemos que;

$$\mu_{R21} \dagger \mu_{R22} \quad (5.8)$$

$$\mu_{R21} \dagger \mu_{R23} \quad (5.9)$$

$$\mu_{R21} \dagger \mu_{R24} \quad (5.10)$$

Además se tiene que;

$$\mu_{R22} > \mu_{R21} \quad (5.11)$$

$$\mu_{R23} > \mu_{R21} \quad (5.12)$$

$$\mu_{R24} > \mu_{R21} \quad (5.13)$$

y ordenando de mayor a menor de acuerdo a los intervalos obtenidos se tiene que;

$$\mu_{R24} > \mu_{R21} > \mu_{R23} \quad (5.14)$$

De lo cual se concluye que con un error de tipo I de 0.005 y con una confianza del 0.995 la MEJOR formulación es R24, y la peor es R23. En este último caso la adhesividad fué más mala que cuando no se uso ningún agente acoplante.

El mejor resultado (R24), de acuerdo a la Tabla 5.3 es el que tiene el agente acoplante NZ 97 en ambos hules, por lo que ahora se hará el análisis con dos concentraciones distintas para saber en que punto nos encontramos de la gráfica de concentración-adhesión.

#### ESQUEMA EXPERIMENTAL 4

Se continúa con la misma nomenclatura sólo se cambia la concentración del agente acoplante (NZ 97) que es de 0.1%.



| BLANCO | NEGRO | RESULTADO |
|--------|-------|-----------|
| A      | D'    | R41       |
| D      | A'    | R42       |
| D      | D'    | R43       |

#### ESQUEMA EXPERIMENTAL 5

Con una concentración de 0.4 % (NZ 97).

| BLANCO | NEGRO | RESULTADO |
|--------|-------|-----------|
| A      | D'    | R51       |
| D      | A'    | R52       |
| D      | D'    | R53       |

De estos dos esquemas se obtuvieron los resultados mostrados en las Tablas 5.4 y 5.5.

| BLANCO | NEGRO | R E S U L T A D O S |               |        |        |
|--------|-------|---------------------|---------------|--------|--------|
|        |       | ADHESIÓN PROM.      | S. DESV. STD. | MIN.   | MAX.   |
| A      | D'    | 111.30              | 13.64         | 99.49  | 132.90 |
| D      | A'    | 130.00              | 4.00          | 126.40 | 135.60 |
| D      | D'    | 107.10              | 9.33          | 99.05  | 117.30 |

TABLA 5.4  
Resultados del Esquema 4 con concentración del 0.1 % del Agente Acoplante NZ 97

| BLANCO | NEGRO | R E S U L T A D O S |               |       |        |
|--------|-------|---------------------|---------------|-------|--------|
|        |       | ADHESIÓN PROM.      | S. DESV. STD. | MIN.  | MAX.   |
| A      | D'    | 81.20               | 4.95          | 77.31 | 88.45  |
| D      | A'    | 26.65               | 3.42          | 22.48 | 31.68  |
| D      | D'    | 93.23               | 16.50         | 77.59 | 113.40 |

**TABLA 5.5**  
**Resultados del Esquema 5 con Concentración del 0.4% del Agente Acoplante NZ 97**

De los resultados obtenidos en las Tablas 5.4 y 5.5 se puede concluir que los mejores resultados se obtuvieron con una concentración del 0.1%, del agente acoplante NZ 97 y a su vez el orden de mejor adhesión a peor fué el siguiente;

$$R_{42} > R_{41} > R_{43} \quad (5.15)$$

En base a estos resultados se puede concluir que la mejor concentración se obtiene en el intervalo de 0.1% a 0.2% de concentración en peso del agente acoplante NZ 97.

Para el proceso a nivel industrial se realizó una matriz semejante al Esquema Experimental 1 y es la siguiente:

**ESQUEMA EXPERIMENTAL 6 (conc. de agentes acoplantes del 0.2%)**

| BLANCO | NEGRO | RESULTADO       |
|--------|-------|-----------------|
| A      | A'    | R <sub>01</sub> |
| B      | A'    | R <sub>02</sub> |
| C      | A'    | R <sub>03</sub> |
| D      | A'    | R <sub>04</sub> |

Con los siguientes resultados;

| BLANCO | NEGRO | R E S U L T A D O S |               |       |       |
|--------|-------|---------------------|---------------|-------|-------|
|        |       | ADESIÓN PROM.       | S. DESV. STD. | MIN.  | MAX.  |
| A      | A'    | 29.51               | 2.97          | 25.66 | 32.15 |
| B      | A'    | 28.75               | 2.21          | 26.36 | 31.90 |
| C      | A'    | 28.05               | 5.86          | 23.75 | 38.28 |
| D      | A'    | 34.12               | 6.39          | 25.60 | 39.65 |

**TABLA 5.6**  
Resultados del Esquema 6, Realizado a Nivel Industrial con los Agentes Acoplantes

Analizando estos resultados se puede observar que no hay una diferencia significativa entre todos los resultados con el testigo. El único que se nota más es R04 y esto coincide con los resultados obtenidos en el laboratorio.

Analizando los resultados de los testigos se obtuvo que

$$\mu_{R04} = \mu_{R01} + \mu_{R02} \quad (5.16)$$

Esta diferencia en cuanto a  $\mu_{R04}$  puede ser parte de las variaciones que se han reportado en cuanto a la fabricación normal en el proceso, ya que teóricamente esto no debió obtenerse, esto es, porque estos tres componentes son las muestras testigo y deberían de haber sido consistentes los resultados, es decir iguales y sin variación considerable.

## CAPITULO 6

### CONCLUSIONES

Se logró aumentar la adhesión entre los hules involucrados. Asimismo se logró la comprobación de la hipótesis planteada inicialmente ya que los agentes acoplantes lograron mejorar la adhesión. Obteniéndose como el mejor el NZ 97 ó ZIRCONIO IV NEOALCANOLATO, TRIS (AMINO) FENOLATO-O, codificado aquí como compuesto D y con una concentración en el intervalo de 0.1 a 0.2 % en peso de base hule.

Por lo tanto se recomienda el uso de este agente acoplante para mejorar la calidad de la adhesión de la interfase hule blanco/hule negro de la llanta de costado blanco, quedando la posibilidad de completar este estudio para realizar la optimización de las composiciones.

De acuerdo a esto se puede concluir que se CUMPLIO con el OBJETIVO planteado al inicio del estudio.

## BIBLIOGRAFIA

1. - ANSI/ASTM D-1566-79, Standart Definitions of Terms Relating to Rubber, August (1979).
2. - Barron Harry, Modera Rubber Chemistry, D. Van Nostrand Company Inc. (1948).
3. - Fisher, Chemistry of Natural and Sintetic Rubber, John Wiley & son, New York, E.U.A. (1967).
4. - Frederick Eirich, Science and Technology of Rubber, Academic Press Inc., London, England, (1978).
5. - Gerald J. Hawn, Design Experiments With Your Computer, Chemtech, November (1988).
6. - Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 1, a Wiley Intercience publication, John Wiley & Sons.
7. - H.F. Mark, Future Trends for Improvement of Cohesive and Adhesives Strength of Polymers, Polytechnic Institute of Brooklyn, Brookyn New York. (1968).
8. - Ing. Bolivar Lizama, Notas Sobre "Formulación de Compuestos de Hules para LLantas", Superintendente de Planta, General Tire, Planta San Luis Potosi, S.L.P., Enero de (1991).
9. - J.H. Engel Jr. and R.N. Fitzwater, Adhesión of Surface Coating as Determined by the Peel Method, Research Laboratories, General Motors Corporation, Warren, Michigan, (1962).
10. - J.J. Bikerman, Science of Adhesives Joints, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge Massachusetts, (1962).
11. - J. Van Alphon, Rubber Chemicals, Elsevier Publishing Company, (1956). Tables of the: Blowing agents, Peptizing Agents,

Retarders, Vulcanizing Agents, etc..

- 12.- Manual del Chivriter, Departamento de Informatica, ENEP, ARAGON, 1991, México D.F..
- 13.- Maurice Morton, Rubber Technology, 2a. Ed. Robert E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida (1981).
- 14.- Material Safety Data Sheet, 3-07-1990, Trade Name: Ken-React NZ 66A.
- 15.- Material Safety Data Sheet, 3-07-1990, Trade Name: Ken-React NZ 69.
- 16.- Material Safety Data Sheet, 3-07-1990, Trade Name: Ken-React NZ 97.
- 17.- Memorias del "Seminario Taguchi de Diseño de Experimentos", 24 de Junio, 1 y 8 de Julio de 1989, General Tire, México D.F.
- 18.- Philip Weis (Ed.), Adhesión and Cohesión, Proceeding of the Symposium on the Adhesión and Cohesión, General Motors Research Laboratories, Warren, Michigan, (1961), New York, (1962).
- 19.- Richard D. Remington, Estadística Biométrica y Sanitaria, Prentice Hall Internacional, Madrid, España (1974).
- 20.- Salvatore J. Monte, Kent-React Reference Manual-Titanate, Zirconate and Aluminate Coupling Agents, Kenrich, Petrochemicals Inc., Bayonne, New Jersey, (1987).
- 21.- T.J. Mao and S.I. Reegen, Adhesión of Some Acrylic Polymers and Copolymers, Research Laboratories, General Motors Corporation, Warren Michigan. (1958).

## APENDICE I

### RESULTADOS DE LAS PROPIEDADES FISICO-DINAMICAS

En este apéndice se reportan los datos obtenidos al evaluar la propiedades físico-dinámicas de las muestras de hule, teniendo como referencia igual que en la prueba de adhesión la muestra sin adicionarle ningún aditivo, esto para ambos tipos de hules.

De la tabla I-1 a la I-4 son los resultados obtenidos para el hule blanco, resumiéndolos para su análisis en la tabla I-5, observándose en esta que no hay una variación apreciable en cuanto a las propiedades medidas.

De la tabla I-6 a la I-9 se presentan los resultados obtenidos para el hule blanco, resumiéndolos para su análisis en la tabla I-10, notándose también que no hay una variación apreciable en cuanto a las propiedades medidas.

En cuanto a las cartas reométricas también no se aprecia una variación importante, teniendo de la R-1 a la R-4 para el hule blanco y de la R-5 a la R-8 para el hule negro.

De lo cual podemos concluir que no se observa una alteración ó modificación de las propiedades fundamentales de los hules en estudio, por la adición de los agentes acoplantes.

GENERAL TYPE  
PLANTA SAN LUIS POTOSI  
LABORATORIO FISICO

TABLE 1-1

TENSIL Y ELONGACION A PROBAS DE HILE

TIPO DE PRUEBA: TENSIL  
ESPECIE: AEBH  
TIPO DE MUESTRA: ASTM  
INSTRON CORPORATION  
SERIES IX AUTOMATIC MATERIALS  
TESTING SYSTEM 44.01c  
IDENTIFICACION DE LA MUESTRA: T-430  
TIPO DE INTERFAZ: 4000 SERIES

PARAMETROS DE LA MAQUINA DE PRUEBA:

VELOCIDAD DE LA MUESTRA (PTS/SEG): 10.00  
VELOCIDAD DEL CABEZAL (in/min): 20.000

DIMENSIONES:

|                   | Especie 1 | Especie 2 | Especie 3 | Especie 4 |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Espec: (in)       | 0.0920    | 0.1010    | 0.1010    | 0.1020    |
| Anch: (in)        | 0.2500    | 0.2500    | 0.2500    | 0.2500    |
| Long. esdida (in) | 1.0000    | 1.0000    | 1.0000    | 1.0000    |

COMENTARIOS: MUESTRA T-430 "A" TESIS

| Numero<br>Especie      | Maximo<br>Esfuerzo<br>(psi) | Modulo el<br>100% de<br>Deformacion<br>(psi) | Modulo el<br>200% de<br>Deformacion<br>(psi) | Modulo el<br>300% de<br>Deformacion<br>(psi) | Modulo el<br>400% de<br>Deformacion<br>(psi) | % De<br>Deformacion<br>al Ruptura |
|------------------------|-----------------------------|--|--|--|--|-----------------------------------|
| 1                      | 1400                        | 29.19  | 242.9  | 519.4  | 730.1  | 1740                              |
| 2                      | 1350                        | 29.15  | 225.4  | 444.1  | 656.5  | 1395                              |
| 3                      | 1376                        | 32.59  | 247.3  | 495.4  | 709.1  | 1409                              |
| 4                      | 1261                        | 16.94  | 221.2  | 445.2  | 646.1  | 1299                              |
| Medias                 | 1322                        | 29.7   | 241.9  | 481.1  | 684.2  | 1358                              |
| Desviacion<br>Estandar | 77                          | 6.83   | 17.7   | 32.9   | 42.6   | 49                                |
| Minimo                 | 1050                        | 16.94  | 221.2  | 445.2  | 646.1  | 1299                              |
| Maximo                 | 1400                        | 32.59  | 242.9  | 519.4  | 730.1  | 1409                              |



GENERAL TYPE  
PLANTA SAN LUIS POTOSI  
LABORATORIO FISICO

TABLE 1-2

TENSIL Y ELONGACION A PROBETAS DE HILE

TIPO DE PRUEBA: TENSIL  
OPERACION: REGM  
TIPO DE MUESTRA: 45M  
INSTRON CORPORATION  
SERIES IX AUTOMATED MATERIALS  
TESTING SYSTEM 4.0ic  
IDENTIFICACION DE LA MUESTRA: T-430  
TIPO DE INTERFAZ: 4200 SERIEE

PARAMETROS DE LA MAQUINA DE PRUEBA:  
VELOCIDAD DE LA MUESTRA (PTS/SEG): 10.00  
VELOCIDAD DEL CABEZAL (in/min): 07.000

DIMENSIONES:

|                   | Especie 1 | Especie 2 | Especie 3 | Especie 4 |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Espesor (in)      | 0.0900    | 0.0940    | 0.0970    | 0.0990    |
| Ancho (in)        | 0.2500    | 0.2500    | 0.2500    | 0.2500    |
| Long. medida (in) | 1.0000    | 1.0000    | 1.0000    | 1.0000    |

COMENTARIOS: MUESTRA T-430 "B" TESIS

| Número<br>Especie      | Módulo<br>Esfuerzo<br>(psi) | Módulo al<br>100% de<br>Deformación<br>(psi) | Módulo al<br>200% de<br>Deformación<br>(psi) | Módulo al<br>300% de<br>Deformación<br>(psi) | Módulo al<br>400% de<br>Deformación<br>(psi) | % De<br>Deformación<br>al Compresión |
|------------------------|-----------------------------|--|--|--|--|--------------------------------------|
| 1                      | 1721                        | 24.95  | 230.2  | 441.7  | 474.5  | 1349                                 |
| 2                      | 1797                        | 21.77  | 240.4  | 487.2  | 705  | 1352                                 |
| 3                      | 1291                        | 25.71  | 219.3  | 479.4  | 445.5  | 1345                                 |
| 4                      | 1345                        | 29.41  | 225.5  | 474.3  | 494.9  | 1354                                 |
| Medias                 | 1714                        | 25.98  | 232.1  | 444.2  | 490.3  | 1347                                 |
| Desviación<br>Estándar | 55                          | 3.84   | 9.4  | 20.4   | 25.7   | 19                                   |
| Mínimo                 | 1291                        | 21.77  | 219.3  | 479.4  | 445.5  | 1345                                 |
| Máximo                 | 1745                        | 29.41  | 240.4  | 487.2  | 705  | 1354                                 |

GENERAL TYPE  
PLANTA SAN LUIS POTOSI  
LABORATORIO FISICO

TABLA 1-2

TENSIL Y ELONGACION A PRODETES DE HULE

TIPO DE PRUEBA: TENSIL  
DISEÑO: RESN  
TIPO DE MUESTRA: ASTM  
INSTRON CORPORATION  
SERIES IX AUTOMATED MATERIALS  
TESTING SYSTEM: 4.01-  
TIPO DE INTERFAZ: 4000 SERIES

PARAMETROS DE LA MAQUINA DE PRUEBA:  
VELOCIDAD DE LA MUESTRA (PTS/SEC): 10.00  
VELOCIDAD DEL CARRIL (in/min): 20.00

| DIMENSIONES:      | Especie 1 | Especie 2 | Especie 3 | Especie 4 |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Espesor (in)      | 0.0940    | 0.0970    | 0.0920    | 0.0910    |
| Ancho (in)        | 0.2500    | 0.2500    | 0.2500    | 0.2500    |
| Long. medida (in) | 1.0000    | 1.0000    | 1.0000    | 1.0000    |

COMENTARIOS: MUESTRA T-430 40° TESIS

| Especie                | Módulo<br>Esfuerzo<br>100% de<br>Deformación | Módulo al<br>200% de<br>Deformación | Módulo al<br>300% de<br>Deformación | Módulo al<br>400% de<br>Deformación | % De<br>Deformación<br>al Rompimiento |       |
|------------------------|--|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|-------|
|                        | (psi)  | (psi)                               | (psi)                               | (psi)                               | %                                     |       |
| 1                      | 1298   | 21.33                               | 235.4                               | 475                                 | 486.9                                 | 1336  |
| 2                      | 1742   | 10.24                               | 240.5                               | 484.9                               | 704.8                                 | 1381  |
| 3                      | 1477   | 47.25                               | 264                                 | 522.4                               | 754.4                                 | 1324  |
| 4                      | 1374   | 24.82                               | 264                                 | 537.4                               | 670.7                                 | 597   |
| Medias                 | 1373   | 27.25                               | 250.9                               | 505.4                               | 727.1                                 | 1160  |
| Desviación<br>Estándar | 76   | 15.18                               | 15                                  | 29.1                                | 37.1                                  | 375.1 |
| Mínimo                 | 1298   | 10.36                               | 235.4                               | 475                                 | 486.9                                 | 597   |
| Máximo                 | 1477   | 47.25                               | 264                                 | 537.4                               | 767.7                                 | 1324  |

GENERAL TYPE  
PLANTA SAN LUIS POTOSI  
LABORATORIO FISICO

TABLE 1-4

TENSIL Y ELONGACION A PROBETAS DE MULE

TIPO DE PRUEBA: TENSIL  
DISEÑADOR: AEBH  
TIPO DE MUESTRA: ASTM  
INSTRON CORPORATION  
SERIES 11 AUTOMATED MATERIALS  
TESTING SYSTEM 14.01c  
IDENTIFICACION DE LA MUESTRA: T-430  
TIPO DE INTERFACE: 4200 SERIES

PARAMETROS DE LA MAQUINA DE PRUEBA:  
VELOCIDAD DE LA MUESTRA (PTS/SEC): 10.00  
VELOCIDAD DEL CABEZAL (in/min): 20.000

DIMENSIONES:

|                   | Especie 1 | Especie 2 | Especie 3 | Especie 4 |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Espesor(in)       | 0.1040    | 0.1050    | 0.1050    | 0.1050    |
| Ancho (in)        | 0.2500    | 0.2500    | 0.2500    | 0.2500    |
| Long. medida (in) | 1.0000    | 1.0000    | 1.0000    | 1.0000    |

COMENTARIOS: MUESTRA T-430 10<sup>th</sup> TESTS

| Numero<br>Especie      | Módulo de<br>Esfuerzo<br>(psi) | Módulo al              |                        |                        |                        | % De<br>Deformacion<br>al Plegamiento |
|------------------------|--------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|---------------------------------------|
|                        |                                | 100% de<br>Deformacion | 200% de<br>Deformacion | 300% de<br>Deformacion | 400% de<br>Deformacion |                                       |
| 1                      | 1309                           | 55.7                   | 240.1                  | 482.7                  | 710.2                  | 1251                                  |
| 2                      | 1216                           | 57.77                  | 245.2                  | 501.4                  | 736.1                  | 591.8                                 |
| 3                      | 1300                           | 55.83                  | 249.2                  | 508.2                  | 748.1                  | 1277                                  |
| 4                      | 1297                           | 47.08                  | 242.9                  | 527.8                  | 769.5                  | 579.1                                 |
| Media:                 | 1295                           | 46.14                  | 250.1                  | 505.1                  | 741                    | 924.2                                 |
| Desviacion<br>Estandar | 20                             | 0.6                    | 9.5                    | 18.6                   | 24.7                   | 336.6                                 |
| Minimo                 | 1216                           | 35.83                  | 240.1                  | 482.7                  | 710.2                  | 579.1                                 |
| Maximo:                | 1399                           | 55.7                   | 242.9                  | 527.8                  | 769.5                  | 1270                                  |

GENERAL TIRE  
PLANTA SAN LUIS POTOSI  
LABORATORIO FISICO

TABLA 1-5

TENSIL Y ELONGACION A PROBETAS DE HULE

TIPO DE PRUEBA: TENSIL TIPO DE MUESTRA: ASTM  
OPERADOR: AEGH INSTON CORPORATION  
SERIES 17 AUTOMATED MATERIALS  
TESTING SYSTEM 4.31c  
IDENTIFICACION DE LA MUESTRA: T-430 TIPO DE INTERFAZ: 4200 SERIES

PARAMETROS DE LA MAQUINA DE PRUEBA:  
VELOCIDAD DE LA MUESTRA (PTS/SEC): 10.00  
VELOCIDAD DEL CABEZAL (in/min): 20.000

DIMENSIONES:

|                   | Especie 1 | Especie 2 | Especie 3 | Especie 4 |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Espesor(in)       | 0.0990    | 0.0950    | 0.0910    | 0.1048    |
| Ancho (in)        | 0.2500    | 0.2500    | 0.2500    | 0.2500    |
| Long. medida (in) | 1.0000    | 1.0000    | 1.0000    | 1.0000    |

COMENTARIOS: TABLA COMPARATIVA DE LOS RESULTADOS PROMEDIO DEL T-430

| Numero<br>Especie      | Maximo<br>Esfuerzo<br>(psi) | Modulo al<br>100% de<br>Deformacion<br>(psi) | Modulo al<br>200% de<br>Deformacion<br>(psi) | Modulo al<br>300% de<br>Deformacion<br>(psi) | Modulo al<br>400% de<br>Deformacion<br>(psi) | % De<br>Deformacion<br>al Ruptura |
|------------------------|-----------------------------|--|--|--|--|-----------------------------------|
| 1                      | 1322                        | 26.7   | 241.8  | 484.2  | 1358   | 1240                              |
| 2                      | 1315                        | 25.58  | 232.1  | 465.2  | 890.3  | 1383                              |
| 3                      | 1373                        | 27.22  | 250.8  | 505.4  | 727.1  | 1150                              |
| 4                      | 1295                        | 46.1   | 250.1  | 505.1  | 741  | 924.2                             |
| Media:                 | 1326.2                      | 31.4075                                      | 243.7  | 540.225                                      | 876.6  | 1196.8                            |
| Desviacion<br>Estandar | 28.64                       | 8.5082                                       | 7.575  | 94.639                                       | 378.8446                                     | 48                                |
| Minimo                 | 1295                        | 25.58  | 232.1  | 465.2  | 541.1  | 1099                              |
| Maximo                 | 1373                        | 46.1   | 250.8  | 505.2  | 722.1  | 1439                              |

GENERAL TYPE  
PLANTA SAN LUIS POTOSI  
LABORATORIO FISICO

TABLA 1-4

TENSIL Y ELONGACION A PROBETAS DE NILE

TIPO DE PRUEBA: TENSIL  
OPERADOR: AEBH  
TIPO DE MUESTRA: ASTM  
INSTRON CORPORATION  
SERIES 17 AUTOMATED MATERIALS  
TESTING SYSTEM 4.01c  
IDENTIFICACION DE LA MUESTRA: S-124 TIPO DE INTERFACE: 4200 SERIES

PARAMETROS DE LA MAQUINA DE PRUEBA:  
VELOCIDAD DE LA MUESTRA (PTS/SEG): 10.00  
VELOCIDAD DEL CABEZAL (in/min): 20.000

DIMENSIONES:

|                   | Especie 1 | Especie 2 | Especie 3 | Especie 4 |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Espesor (in)      | 0.0850    | 0.0860    | 0.0850    | 0.0820    |
| Ancho (in)        | 0.2500    | 0.2500    | 0.2520    | 0.2500    |
| Long. medida (in) | 1.0000    | 1.0000    | 1.0000    | 1.0000    |

COMENTARIOS: MUESTRA S-124 "A" TENSIL

| Numero Especie       | Modulo al 100% de Deformacion (psi) | Modulo al 200% de Deformacion (psi) | Modulo al 300% de Deformacion (psi) | Modulo al 400% de Deformacion (psi) | % De Deformacion al Rompimiento |       |
|----------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|-------|
| 1                    | 2927                                | 272.9                               | 679.9                               | 1308                                | 1960                            | 539.1 |
| 2                    | 2927                                | 274.9                               | 677.1                               | 1211                                | 1813                            | 522.1 |
| 3                    | 2927                                | 281                                 | 702.9                               | 1361                                | 2026                            | 519.7 |
| 4                    | 2772                                | 281.1                               | 681.5                               | 1302                                | 1952                            | 517.2 |
| Media:               | 2927                                | 277.9                               | 675.3                               | 1295                                | 1940                            | 539.3 |
| Designacion Estandar | 72                                  | 4.9                                 | 27.9                                | 62                                  | 97                              | 50.2  |
| Maneo:               | 2927                                | 272.8                               | 677.1                               | 1211                                | 1813                            | 517.3 |
| Maneo                | 2927                                | 281.1                               | 702.9                               | 1361                                | 2026                            | 522.2 |

GENERAL TIRE  
PLANTA SAN LUIS POTOSI  
LABORATORIO FISICO

TAELA I-7

TENSIL Y ELONGACION A PROBITAS DE HULE

TIPO DE PRUEBA: TENSIL  
OPERADOR: AEGH  
TIPO DE MUESTRA: ASTM  
INSTROM CORPORATION  
SERIES IX AUTOMATED MATERIALS  
TESTING SYSTEM v4.01c  
TIPO DE INTERFAZ: 4200 SERIES

PARAMETROS DE LA MAQUINA DE PRUEBA:  
VELOCIDAD DE LA MUESTRA (PTS/SEC): 10.00  
VELOCIDAD DEL CAREZAL (in/min): 20.000

DIMENSIONES:

|                   | Especie 1 | Especie 2 | Especie 3 | Especie 4 |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Epesor (in)       | 0.0940    | 0.0946    | 0.0940    | 0.0940    |
| Ancho (in)        | 0.2500    | 0.2500    | 0.2500    | 0.2500    |
| Long. medida (in) | 1.0000    | 1.0000    | 1.0000    | 1.0000    |

COMENTARIOS: MUESTRA S-126 "B" TESIS

| Numero<br>Especie      | Máximo<br>Esfuerzo<br>(psi) | Módulo al<br>100% de<br>Deformación<br>(psi) | Módulo al<br>200% de<br>Deformación<br>(psi) | Módulo al<br>300% de<br>Deformación<br>(psi) | Módulo al<br>400% de<br>Deformación<br>(psi) | % De<br>Deformación<br>al Rompimiento<br>% |
|------------------------|-----------------------------|--|--|--|--|--|
| 1                      | 2283                        | 254.7  | 705.5  | 1373   | 2099   | 408.1                                      |
| 2                      | 2957                        | 293.4  | 703.2  | 1758   | 3021   | 556.1                                      |
| 3                      | 2917                        | 273.5  | 706.1  | 1370   | 2046   | 525.8                                      |
| 4                      | 2225                        | 272.1  | 723.9  | 1412   | 2111   | 682.9                                      |
| Media:                 | 2745                        | 273.5  | 709.8  | 1378   | 2040   | 497.3                                      |
| Desviación<br>Estándar | 313                         | 7.7  | 9.5  | 23   | 38   | 65.9                                       |
| Número                 | 2283                        | 254.7  | 703.2  | 1358   | 2021   | 408.1                                      |
| Máximo                 | 2997                        | 282.4  | 723.9  | 1412   | 2111   | 556.5                                      |

GENERAL TIRE  
 PLANTA SAN LUIS POTOSI  
 LABORATORIO FISICO

TABLE 1-2

TENSIL Y ELONGACION A PROBETAS DE HULE

TIPO DE PRUEBA: TENSIL  
 OPERADOR: AEBH  
 TIPO DE MUESTRA: ASTM  
 INSTRON CORPORATION  
 SERIES IX AUTOMATED MATERIALS  
 TESTING SYSTEM v4.0ic  
 IDENTIFICACION DE LA MUESTRA: S-126  
 TIPO DE INTERFACE: 4200 SERIES

PARMETROS DE LA MAQUINA DE PRUEBA:  
 VELOCIDAD DE LA MUESTRA (PTS/SEG): 10.00  
 VELOCIDAD DEL CABEZAL (in/min): 20.000

DIMENSIONES:

|                   | Especie 1 | Especie 2 | Especie 3 | Especie 4 |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Espesor (in)      | 0.0900    | 0.0900    | 0.0900    | 0.0890    |
| Ancho (in)        | 0.2500    | 0.2500    | 0.2500    | 0.2500    |
| Long. medida (in) | 1.0000    | 1.0000    | 1.0000    | 1.0000    |

COMENTARIOS: MUESTRA S-126 "C" TESTS

| Numero<br>Especie      | Modulo<br>Esfuerzo<br>(psi) | Modulo al<br>100% de<br>Deformacion<br>(psi) | Modulo al<br>200% de<br>Deformacion<br>(psi) | Modulo al<br>300% de<br>Deformacion<br>(psi) | Modulo al<br>400% de<br>Deformacion<br>(psi) | % De<br>Deformacion<br>al Rompimiento<br>GX |
|------------------------|-----------------------------|--|--|--|--|---|
| 1                      | 2648                        | 285.2  | 704.6  | 1348   | 2020   | 487.8                                       |
| 2                      | 2710                        | 299  | 707.5  | 1356   | 2025   | 489.7                                       |
| 3                      | 2676                        | 284.2  | 670.9  | 1280   | 1920   | 528.2                                       |
| 4                      | 2796                        | 281.1  | 694  | 1328   | 1993   | 507.9                                       |
| Media:                 | 2750                        | 284.8  | 694.3  | 1328   | 1992   | 505.9                                       |
| Desviacion<br>Estandar | 84                          | 3  | 16.6   | 34   | 51   | 22.4  |
| Minimo:                | 2648                        | 281.1  | 670.9  | 1280   | 1920   | 487.8                                       |

GENERAL TIRE  
PLANTA SAN LUIS POTOSI  
LABORATORIO FISICO

TAULA 1-9

TENSIL Y ELONGACION A PROBETAS DE HULE

TIPO DE PRUEBA: TENSIL  
OPERADOR: AEM  
TIPO DE MUESTRA: ASTM  
MISTRON CORPORATION  
SERIES 17 AUTOMATED MATERIALS  
TESTING SYSTEM - 4.01c  
TIPO DE INTERFAZ: 4200 SERIES

PARAMETROS DE LA MAQUINA DE PRUEBA:  
VELOCIDAD DE LA MUESTRA (IN/SEG): 10.00  
VELOCIDAD DEL CABEZAL (IN/MIN): 20.000

DIMENSIONES:

|                   | Especie 1 | Especie 2 | Especie 3 | Especie 4 |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Espesor (mil)     | 0.0940    | 0.0980    | 0.0900    | 0.0910    |
| Ancho (in)        | 0.2500    | 0.2500    | 0.2500    | 0.2500    |
| Long. medida (in) | 1.0000    | 1.0000    | 1.0000    | 1.0000    |

COMENTARIOS: MUESTRA S-126 "D" TESIS

| Número Especie      | Módulo a 100% de Deformación (psi) | Módulo a 200% de Deformación (psi) | Módulo a 300% de Deformación (psi) | Módulo a 400% de Deformación (psi) | % De Deformación al Rompimiento |       |
|---------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|---------------------------------|-------|
| 1                   | 2518                               | 271.7                              | 792.2                              | 1515                               | 2722                            | 432.4 |
| 2                   | 2023                               | 271.2                              | 177                                | 1751                               | 2905                            | 376.5 |
| 3                   | 2877                               | 245.9                              | 560.9                              | 1219                               | 1899                            | 567.5 |
| 4                   | 2213                               | 259.1                              | 678                                | 1370                               | 1934                            | 411.9 |
| Medias              | 2534                               | 268.2                              | 707.8                              | 1371                               | 2040                            | 449.3 |
| Desviación Estándar | 451                                | 6.4                                | 59.1                               | 132                                | 192                             | 92.4  |
| Mínimo              | 2082                               | 259.1                              | 560.9                              | 1219                               | 1899                            | 376.5 |
| Máximo              | 2972                               | 277.3                              | 793.2                              | 1545                               | 2222                            | 567.5 |



GENERAL TYPE  
PLANTA SAN LUIS FOTOSI  
LABORATORIO FISICO

TABLA 1-10

TENSIL Y ELONGACION A PROPOSITO DE HILE

TIPO DE PRUEBA: TENSIL  
OPERATOR: AEBH  
TIPO DE MUESTRA: ASTM  
INSTRON CORPORATION  
SERIES IX AUTOMATIC MATERIALS  
TESTING SYSTEM v4.01c  
IDENTIFICACION DE LA MUESTRA: S-104  
TIPO DE INTERFACE: 4200 SERIES

PARAMETROS DE LA MAQUINA DE PRUEBA:  
VELOCIDAD DE LA MUESTRA (STRESS): 10.00  
VELOCIDAD DEL CARGAL (strain): 20.000

DIMENSIONES:

|                   | Especie 1 | Especie 2 | Especie 3 | Especie 4 |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Espesor (in)      | 0.0850    | 0.0940    | 0.0898    | 0.0881    |
| Ancho (in)        | 0.2540    | 0.2500    | 0.2500    | 0.2500    |
| Long. medida (in) | 1.0000    | 1.0000    | 1.0000    | 1.0000    |

COMENTARIOS: TABLA COMPARATIVA DE LOS RESULTADOS PROMEDIO DEL S-104

| Numero<br>Especie      | Modulo<br>Esfuerzo<br>(psi) | Modulo al<br>100% de<br>Deformacion<br>(psi) | Modulo al<br>200% de<br>Deformacion<br>(psi) | Modulo al<br>400% de<br>Deformacion<br>(psi) | T. De<br>Deformacion<br>al Rompimiento<br>(%) |
|------------------------|-----------------------------|--|--|--|---|
| 1                      | 2877                        | 275.0  | 475.3  | 1292   | 220.0   |
| 2                      | 2748                        | 273.5  | 309.6  | 1372   | 157.3   |
| 3                      | 2750                        | 284.9  | 454.7  | 1328   | 200.0   |
| 4                      | 2834                        | 249.2  | 307.2  | 1371   | 204.0   |
| Medias                 | 2724.5                      | 276.1  | 402.8  | 1343   | 200.0   |
| Desviacion<br>Estandar | 103.05                      | 5.281  | 5.28   | 32.33  | 45.399  |
| Modulo                 | 2874                        | 246.2  | 475.3  | 1292   | 170.0   |
| Modulo                 | 2877                        | 284.9  | 309.6  | 1372   | 220.0   |

TEMPERATURA EN °C

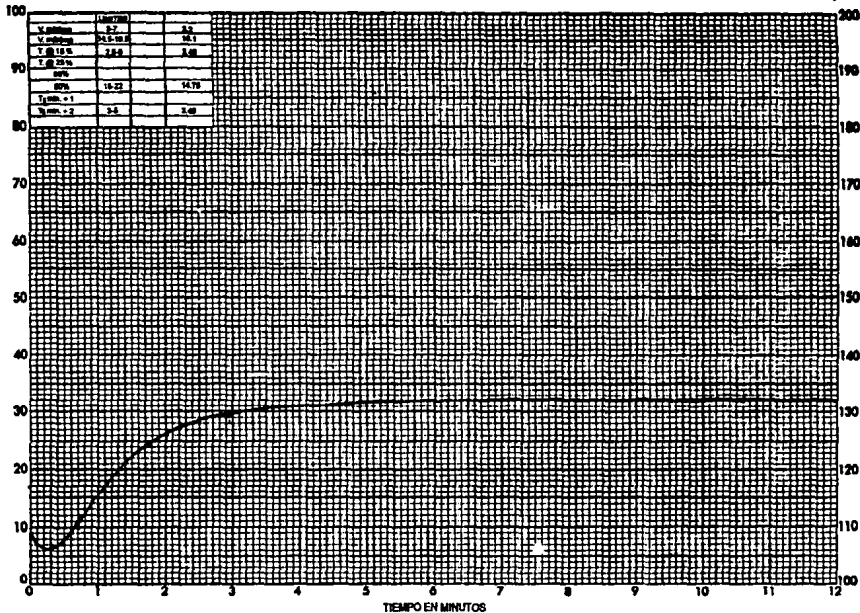
CARTA DE RHEOMETRO

TIEMPO: 80 min.  
 RANGO: 0.50 ;  
 PRECALENTAMIENTO: 0 seg.

COMPUESTO: T-430 ;  
 ARCO: 1 °  
 TEMPERATURA: 180 °C

FECHA: 26-XI-80 ;  
 OPERADOR: A. E. Q. H. ;  
 IDENTIFICACION: "A"

TEMPERATURA EN °C



A-12

GRAFICA R-1. RHEOMETRIA DEL T-430 "A"

TORQUE EN  
grm

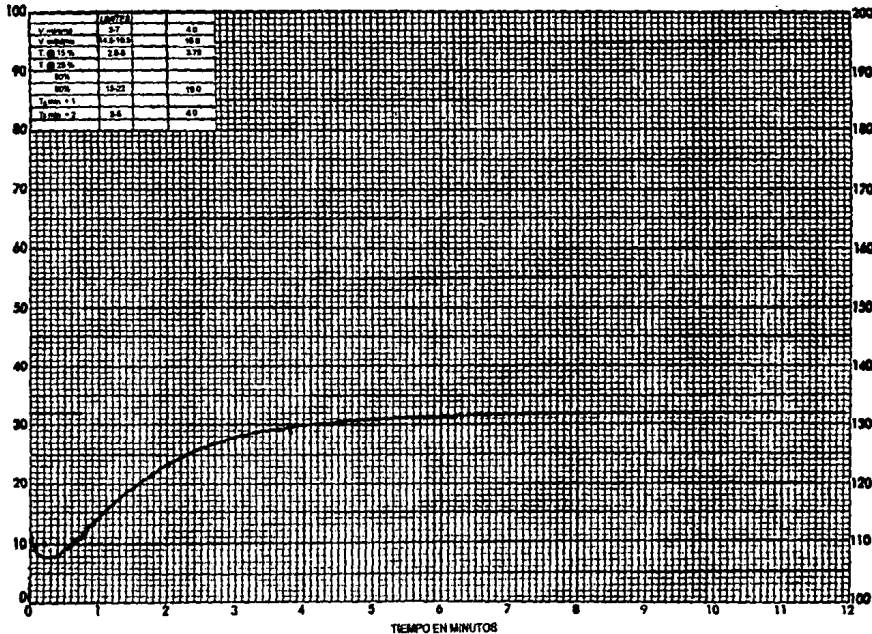
CARTA DE RHEOMETRO

TIEMPO: 80 min.  
 RANGO: 0.80 ;  
 PRECALENTAMIENTO: 0 seg.

COMPUESTO: T-430 ;  
 ARCO #: 1 °  
 TEMPERATURA: 180 °C

FECHA: 26-10-80 ;  
 OPERADOR: A.G. ;  
 IDENTIFICACION MUESTRA: T

TEMPERATURA  
EN °C



GRAFICA R-2. RHEOMETRIA DEL T-430 "B".

TORQUE EN  
In-lb

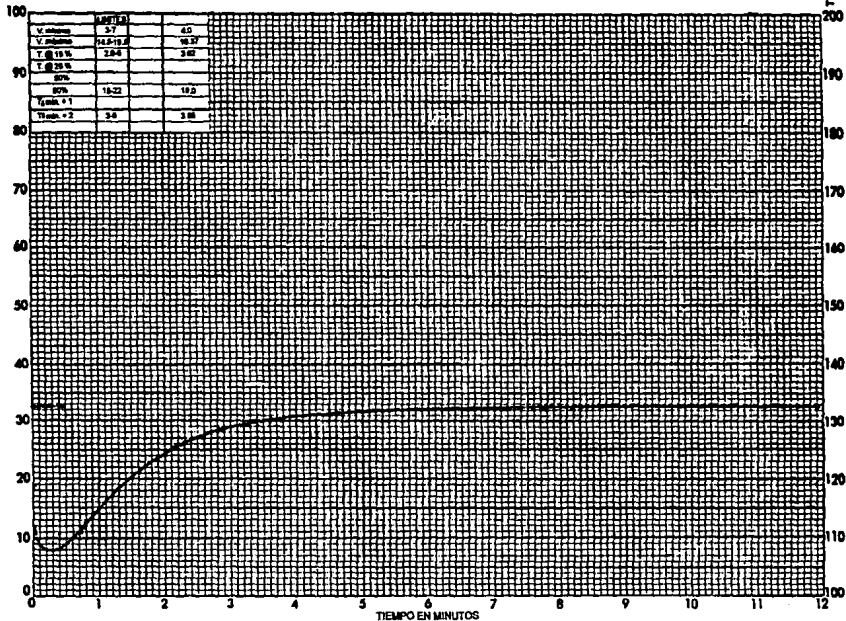
CARTA DE RHEOMETRO

TIEMPO: 80 min.  
 RANGOC: 0.50  
 PRECALENTAMIENTO: 0 seg.

COMPUESTO: T-430  
 ARCO a: 1 °  
 TEMPERATURA: 190 °C

FECHA: 23-XI-80  
 OPERADOR: A. G.  
 IDENTIFICACION: MUESTRA "C"

TEMPERATURA  
EN °C



A-14

GRAFICA R-3. RHEOMETRIA DEL T-430 "C".

TORQUE EN  
g/cm<sup>2</sup>

## CARTA DE RHEOMETRO

TIEMPO: 60 min.

RANGO: 0.50

PRECALENTAMIENTO: 0 seg.

COMPUESTO: T-430

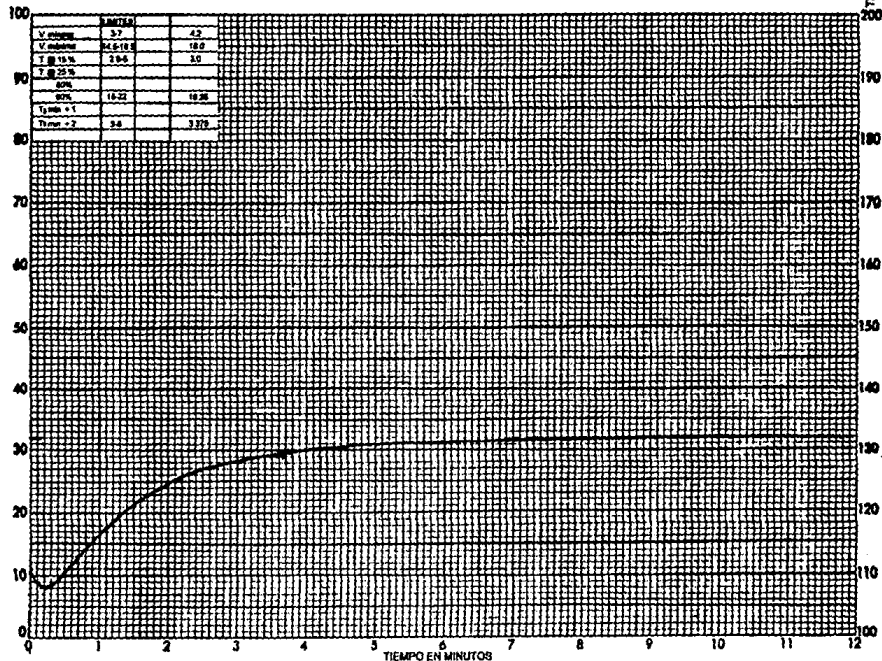
ARCO: 1

TEMPERATURA: 160 °C

FECHA: 24-XI-90

OPERADOR: A.G.

IDENTIFICACION: MUESTRA 02

TEMPERATURA  
EN °C

A-15

GRAFICA R-4. RHEOMETRIA DEL T-430 "D".

TORQUE EN  
IN-oz

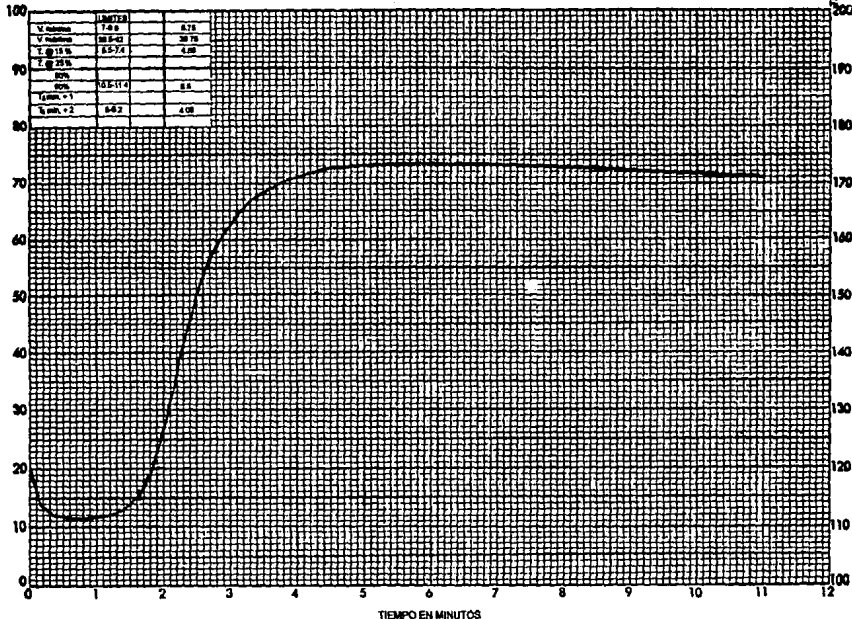
CARTA DE RHEOMETRO

TIEMPO 30 min.  
 RANGO: 0.50 ;  
 PRECALENTAMIENTO:        seg.

COMPUESTO: S-126 ;  
 ARCO ±: 1 °  
 TEMPERATURA: 190 °C

FECHA: 11-XI-90 ;  
 OPERADOR: D.L. ;  
 IDENTIFICACION: A-S-126

TEMPERATURA  
EN °C



A-16

GRAFICA R-5. RHEOMETRIA DEL S-126 "A".

TORQUE EN  
lb

## CARTA DE RHEOMETRO

TIEMPO: 30 min.

RANGO: 0.50

PRECALENTAMIENTO: seg.

COMPUESTO: S-126

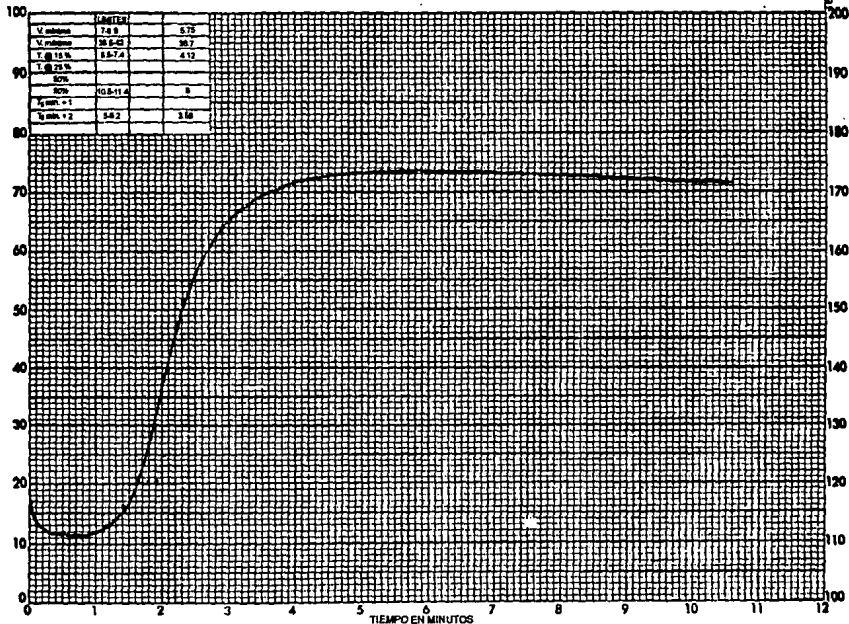
ARCO #: 1

TEMPERATURA: 180 °C

FECHA: 11-XI-80

OPERADOR: D.L.

IDENTIFICACION: S-S-126

TEMPERATURA  
EN  
°C

A-17

GRAFICA R-6. RHEOMETRIA DEL S-126 "B".

TORQUE EN  
Kg/cm<sup>2</sup>

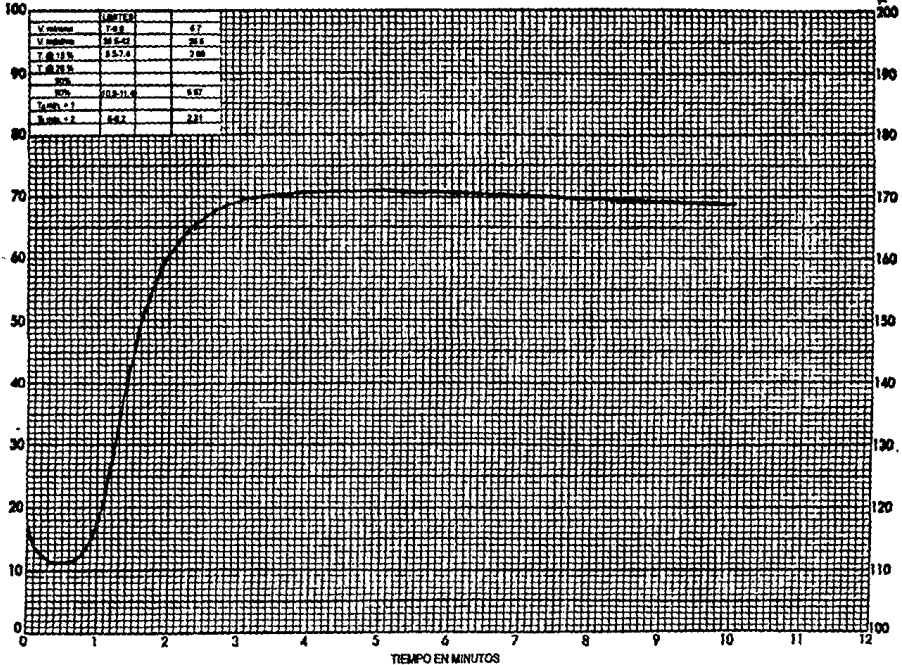
CARTA DE RHEOMETRO

TIEMPO: 30 min.  
RANGO: 0.50  
PRECALENTAMIENTO: seg.

COMPUESTO: S-126  
ARCO: 1  
TEMPERATURA: 160 °C

FECHA: 11-XI-80  
OPERADOR: D.L.  
IDENTIFICACION: C-S-126

TEMPERATURA  
EN °C



GRAFICA R-7. RHEOMETRIA DEL S-126 "C".

A-18



TORQUE EN  
gms

CARTA DE RHEOMETRO

TIEMPO 30 min.

RANGO: 0.50 ;

PRECALENTAMIENTO:        seg.

COMPUESTO: S-126 ;

ARCO a: 1 °

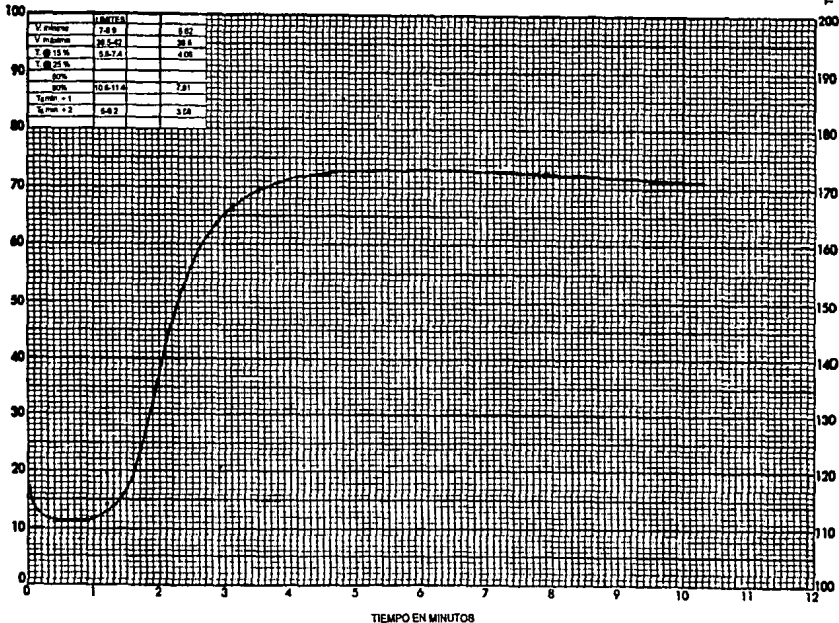
TEMPERATURA: 160 °C

FECHA: 11-XII-90 ;

OPERADOR: D.L. ;

IDENTIFICACION: D-S-126

TEMPERATURA  
EN °C



A-19

GRAFICA R-8. RHEOMETRIA DEL S-126 "D".

## APENDICE II

### ANALISIS ESTADISTICO

Las dos subcategorías generales de la inferencia estadística son la estimación y el contraste de hipótesis. Se ha visto que las distribuciones dependen a menudo de parámetros; por ejemplo, si se conocen la media y la varianza de una distribución normal, se pueden determinar entonces las probabilidades de varios sucesos. Pero como los parámetros son atributos de la población original, por lo general son desconocidos y se está entonces ante el problema de averiguar lo más posible acerca de los mismos partiendo de la información contenida en una muestra aleatoria única; esto es, hay que estimar su valor numérico. Debido a la variación muestral, no puede decirse que el valor exacto del parámetro sea algún número preciso, pero en cierto sentido se puede hacer una sola elección óptima basandose en la información muestral, y luego señalar tal vez un intervalo de valores dentro del cual se tiene la confianza que esté el parámetro. Las inferencias de esta suerte caen dentro de la categoría de la estimación.

#### DIFERENCIA ENTRE MEDIAS

El desarrollo de la teoría en que se basa la estimación del intervalo de confianza de la diferencia entre las medias de dos poblaciones normales, se ha señalado por una continua controversia que se remonta por lo menos a los años de 1930. Hay un consenso general en que no se puede calcular intervalo alguno exacto, cuando las varianzas de poblaciones son desconocidas y desiguales.

O bien se han de modificar los conceptos fundamentales y las definiciones de probabilidades y distribuciones muestrales que normalmente han sido presentadas, o bien ha de utilizarse un procedimiento aproximado, alternativa que es más recomendable.

Welch (19) ha sugerido un procedimiento aproximado que trata el valor;

$$\frac{(\bar{X}_1 - \bar{X}_2) - (\mu_1 - \mu_2)}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}} \quad (II.1)$$

como una variable de distribución t con  $f \ll$  "grados de libertad", y límites de confianza de la forma;

$$(\bar{X}_1 - \bar{X}_2) \pm t_{1-\alpha/2, f} \sqrt{S_1^2/n_1 + S_2^2/n_2} \quad (II.2)$$

para un intervalo de nivel de confianza de  $1-\alpha$ . En este caso sin embargo,  $f$  no es un entero positivo. En efecto,

$$f = \frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1}\right)^2}{(n_1+1)} + \frac{\left(\frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{(n_2+1)}} - 2 \quad (II.3)$$

El valor buscado de  $t_{1-\alpha/2, f}$  se puede encontrar por interpolación en tablas (ref. 19), o bien tomando el entero más cercano a  $f$  dado por la tabla A-5 (ref. 19), esta aproximación es suficiente.