

4
cey

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES

“ZARAGOZA”



FALLA DE ORIGEN

FORMULACION DE COMPUESTOS DE
HULE PARA LA ELABORACION DE
LLANTAS DE BICICLETA

T E S I S

Que para obtener el Título de:

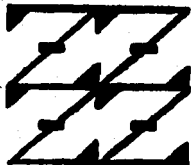
INGENIERO QUIMICO

Presenta:

BAÑUELOS CHAVEZ HECTOR

Asesores: Ing. Jaime Guazque Moreno

Ing. Andrés Aquino Canchola



LO HUMANO
ES
DE NUESTRA REFLEXION

México, D. F.

1995



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES "SARAGORZA"

JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA

SR. HECTOR BAÑUELOS CHAVES
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:

PRESIDENTE:	ING. ALEJANDRO ROGEL RAMIREZ
VOCAL:	ING. ARTURO MEMDES GUTIERRES
SECRETARIO:	ING. JAINE GUARQUE MORENO
SUPLENTE:	ING. ANDRES AQUINO CANCEREA
SUPLENTE:	ING. ANTONIO SANORA FLATA

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
México, D.F., 1º de junio de 1994


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

Ira

Agradezco a mis padres, Celia Chávez Rodríguez y Alberto Bañuelos Parades por poder contar con ellos para alcanzar mi meta y enseñarme a terminar lo que inicio.

A mis hermanos Hugo, José Luis y Alberto por su afecto y presionarme, al preguntarme frecuentemente, cuando te titulas.

A mi nueva familia Guadalupe, Dana, Edén y Aura, por su enorme paciencia que me tuvieron.

A mis maestros por brindar sus conocimientos y orientarme.

Resumen

La apertura comercial de México con el resto del mundo, en la actualidad provoca desplazamiento de los productos nacionales por los importados, en la mayoría de los casos con prácticas comerciales desleales. Lo anterior ha ocasionado cierres masivos de diferentes ramos industriales junto a el problema del desempleo.

Este trabajo en la formulación de compuestos de hule para llanta de bicicleta, se hizo para lograr obtener productos que sean competitivos en uso (servicio) y costo. Lo anterior si se logró ya que se redujo el costo en un treinta por ciento, manteniendo el producto arriba de la norma nacional y superando en duración un trescientos por ciento a las llantas importadas.

CONTENIDO

INTRODUCCION

I- MATERIA PRIMA

- 1.1 Hule Natural**
- 1.2 Hule sintético**
- 1.3 Cargas**
- 1.4 Sílice**
- 1.5 Plastificantes**
- 1.6 Ayuda de Proceso**
- 1.7 Adhesivos**
- 1.8 Antioxidantes, antiozonantes**
- 1.9 Textiles**
- 1.10 Vulcanizantes**
- 1.11 Activadores**
- 1.12 Aceleradores**
- 1.13 Retardadores**
- 1.14 Riesgos químicos**

II Equipos de Proceso

2.1 Procedimiento de producción

2.2 Pesadas

2.3 Mezclado

2.3.1 Molino

2.3.2 Mezclador interno (Banbury)

2.4 Extrusora (tubuladora)

2.5 Calandrea

2.6 Moldeado

III Pruebas de laboratorio y estándares

3.1 Materia Prima

3.2 Hule no vulcanizado

3.3 Hule vulcanizado

**IV- Formulación y evaluación de los compuestos
para la llanta de bicicleta.**

INTRODUCCION

En la elaboración de una llanta de bicicleta se necesitan varios compuestos de hule los cuales son: 1) piso el cual va estar sometido a la abrasión, 2) ahulado a una cuerda textil la cual le brinda un mayor soporte estructural y 3) la ceja que es un material rígido unido a un alambre acerado el cual permite que la llanta no salga del ring de la bicicleta fig. (1.1). En ocasiones se puede hacer el compuesto de la carcasa de la llanta en dos partes, uno sólo para piso y el otro para las paredes de la llanta.

En la formulación de los compuesto de la llanta de bicicleta va a estar determinada principalmente por el servicio que se requiere de cada parte de la llanta y por los diferentes tipos de hules e ingredientes seleccionados y cantidades de cada uno de ellos en el compuesto.

La apertura comercial de nuestro país al sistema general de aranceles y a el libre comercio, ha traído desplazamiento de muchos productos debido a su costo más bajo y por lo general son de mala calidad, los cuales provienen principalmente de TAIWAN, CHINA y COREA.

El objetivo de este trabajo es producir compuestos de hule a bajo costo, manteniendo sus propiedades a un nivel aceptable.

En el capítulo uno se menciona la materia prima que se puede emplear en la elaboración de las llantas, en el capítulo dos el equipo de procesos, el capítulo tres se describen las pruebas que se le hacen a el hule vulcanizado y sin curar. En el capítulo cuatro se da la formulación de los compuestos que constituyen la

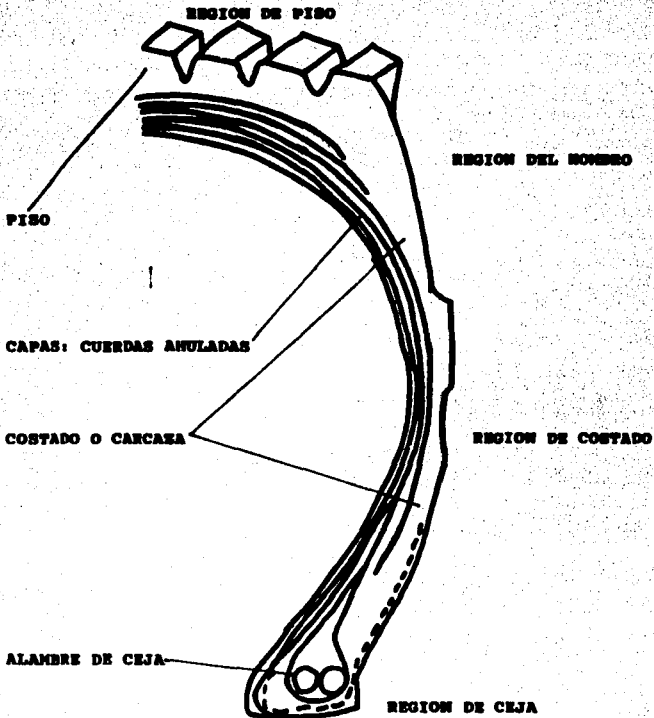


FIGURA 1.1 tipo básico de una llanta de bicicleta.

llanta de bicicleta, junto con las conclusiones.

En la elaboración de los compuestos de hule, se requiere de la combinación de dos o más elastómeros, junto con otros ingredientes los cuales deben de ir en ciertas cantidades de acuerdo a el servicio que debe brindar. En este capítulo se menciona la materia prima para los diferentes compuestos de hule usados en la llanta de bicicleta.

CAPITULO I

MATERIA PRIMA

MATERIA PRIMA

La materia prima que se requiere para un artículo que tenga propiedades elásticas con poca deformación es el hule el cual puede ser natural o sintético, pero para darle ciertas propiedades características, ya sea mayor adhesión, abrasión y flexión, va a depender de diferentes tipos de cargas o ingredientes (cargas, plastificantes, ayuda de proceso, adhesivos, aceleradores y vulcanizantes) que deben incorporarse a el compuesto de hule.

1 HULE NATURAL (NR):

Es un latex de la hevea brasileña, se encuentra como:

1.1 Hoja ahumada (RSS):

La hoja ahumada de hule es secada con el humo de un quemador de madera, dicho humo sirve como fungicida el cual le brinda una protección al RSS.

En la hoja ahumada RSS los coágulos se pasan por rodillos a igual velocidad, el secado se realiza en una casa de humo o túnel, el cual debe tener una temperatura de 43 a 60°C. el humo le brinda una protección extra contra el ataque del oxígeno.

1.2 Tipo Crepe:

Sus características son bajo contenido de pigmento amarillo, gran viscosidad del hule y baja tendencia a la decoloración por su proceso enzimático. Se selecciona el hule crepe cuando se requieren colores claros y espesores uniformes. El grado de

pureza es determinado por el número final con que se describe, mientras más pequeño sea el material éste será más limpio.

1.3 Hojas secadas con aire (ADS):

Son secadas con aire caliente sin humo, se usa una solución de para-nitrofenol para prevenir un moldeo en el almacenamiento. Crepe obscuro presenta mucha variación en cuanto a el contenido de material extraño (tierra, piedras, madera, etc.), lo componen principalmente los sobrantes del precoágulado.

Los parámetros básicos para el hule natural estandar de Malasia (SMR) son:

	SMR-5	SMR10	SMR-20	SMR-25
Contenido de sólidos & en peso Máximo	0.50	0.10	0.20	0.50
Contenido de cenizas	0.60	0.75	1.00	1.50
Contenido de N ₂	0.65	0.65	0.65	0.65
Material volátil	1.00	1.00	1.00	1.00
Viscosidad ML(1+4) a 100° C.	93.0			87.00

El hule natural es un polímero lineal, su nombre químico es CIS 1,4-poli isopren y por lo menos contiene un 90 % de éste. El hule natural presenta diferentes pesos moleculares, generalmente tienen grandes viscosidades, tiende a cristalizar a bajas temperaturas, tiene una densidad en torno a 0.92 gr/cm³ y una densidad en aglomerado es de 0.85 gr/cm³. La viscosidad y la ruptura son las principales variables de procesabilidad, al añejar y masticar dicho hule natural se obtiene un material más

manejable.

La velocidad de curado del NR (deficiencia de ácido esteárico) es afectada por el PH al coagulado y la degradación por la dilución del latex antes de la coagulación. En el RSS se mantienen tres clases: rojo (lento curado), amarillo (medio) y azul (curado rápido). Las velocidades de curado pueden ser similares, al ajustar el sistema de curado.

Si el almacén de hule tiene temperaturas superiores a 45° C se le agrega pentóxido de fósforo, a -26° C presenta cristalización, cuando se endurece por tener mucho tiempo de almacenamiento y presenta un entrecruzamiento con el oxígeno, se puede inhibir el endurecimiento del hule natural con el Dimedón (5,5-dimetil 1,3-ciclohexanadiol) y la hidroxilamina, cuando se adiciona antes que seque el hule. Un análisis típico del hule natural muestra que tiene resinas, proteínas, azúcares. El tipo gran amarillo muestra un gran contenido de extracto de acetona y proteínas, el cual tiene una solubilidad de acetona 2.5 - 4.5%, nitrógeno 0.4 - 0.6% y cenizas 0.2 %. El hule natural comercial (hoja, crepe y bloque), tiene un peso molecular en un rango de 500 000 a 1000 000.

El hule natural se usa principalmente en llantas y productos mecánicos, en las llantas se usa en gran cantidad en la carcasa, su principal uso se debe a una baja generación de calor y mejor adhesión.

1.2 HULES SINTETICOS

1.2.1 POLI-ISOPREN (IR)

Es el hule sintético lo más parecido a el hule natural (NR), el IR tiene un control de peso molecular, estructura y grandes porcentajes de hule hidrocarbonado. Algunos nombres comerciales son Shell isopren, Natsy de Ameripol SN, etc., estos polímeros tienen un gran contenido de cis-1,4, mientras el poli-isopren trans-pip contiene gran cantidad de trans 1,4, el cual le da una característica similar al de la balata.

La configuración molecular y la distribución de peso molecular obteniendo, son mejores que las del NR. Se pueden eliminar pasos en el proceso debido a la baja viscosidad del poli-isopren sintético en frío. Debido a la insaturación del polímero es necesario agregarle antioxidantes, tiene menor hinchamiento debido a un bajo contenido de nervio (variación mínima de viscosidad) y una velocidad de extrusión de 20 a 30%. El IR tiene grandes cantidades de hule hidrocarbonado y no tiene presencia ácida, requiere un mínimo de activador de 2 PCH (partes por ciento de hule) para el curado, obteniéndose una vulcanización óptima. En la elaboración de hule sintético se puede encontrar material desactivante, pero si usamos un acelerador básico de 2 a 3 PCH, se vuelve a activar. En compuestos con cargas negras se debe agregar 2 PCH de acelerador y con grandes cargas blancas de 3 PCH.

El IR puede ser formulado para dar una gran fuerza de tensión, módulo, gran resiliencia, desgarrar, adhesión al hule sin curar

(Tack) y excelente compresión. Su principal uso es en bandas y pisos, manteniendo un control del proceso con mejoras en la extrusión (tubulado), moldeado y calandreado.

Los negros de horno se presentan como aceleradores básicos, por lo que hay que considerarlos en el sistema de curado. El negro térmico tiene menor acción de curado que los negros de horno.

Las arcillas tienen un efecto retardador sobre el curado debido a su acidez, por lo cual se necesita incrementar la aceleración.

El IR se polimeriza con grandes pesos moleculares $M = 2.5 \cdot 10^6$ para el tipo lineal y $M = 4 \cdot 10^6$ para el tipo expandido con aceite. Cuando se tiene gran estructura ramificada en un 96 % de CIS del IR previene el flujo frío, pero va a tener un gran contenido de gel, el cual puede dar desventajas cuando en un flujo los bajos esfuerzos cortantes son importantes y ventaja con respecto a estabilidad dimensional y extrusión. Hay grados especiales cuando el gel tiene que ser removido después de la polimerización. El IR se produce por medio de catálisis tipo Ziegler-Natta (Goodyear usa como catalizador tetracloruro de titanio - triálquil aluminio) y Shell aplica el alquil litio. A continuación se muestran algunos tipos de IR en comparación con el NR.

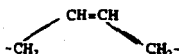
SIBSIS-IR LITIO-IR NR

Contenido CIS % peso	96	92	98-100
Contenido gel % peso	10-20	-	grandes niveles dependiendo del envejecimiento.
Estructura	ramificada	linea	ramificada
Contenido de cenizas % en peso	0.15-0.50	0.50	0.50
Contenido de metales p.p.m.	400-3000	70.0	1000.0
Viscosidad Mooney (ML(1+4) 100° C)	60-90	---	120.0
Color	amarillo o ámbar	blanco	OSCURO

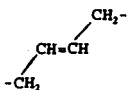
1.2.2 ESTIRENO BUTADIENO SBR

El estireno-butadieno SBR, es el hule sintético más utilizado, el copolímero de SBR hecho en emulsión contiene un 25% de estireno y un 75% butadieno, se usa principalmente en propósitos generales.

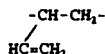
El SBR las unidades y el porcentaje del polibutadieno en el SBR es de 18 % de CIS, 65% de trans y 17 % de vinil.



CIS 1,4



TRANS-1,4



Vinil

El SBR en solución tiene 23 % de estireno como copolímero al azar y en bloque, tiene mayor cantidad de CIS en comparación al SBR en emulsión.

Todos los polímeros sintéticos se derivan de un bloque o un gran número de monómeros y por lo general es material de la industria petroquímica, para obtener el monómero se hace una serie de reacciones a ciertas condiciones bien específicas, con las cuales se puede obtener etileno, propileno, isobutileno, estireno butadieno, etc., con hidrocarburos insaturados.

Los monómeros pueden ser polimerizados con un iniciador de polimerización o catálisis y una cierta técnica. Las técnicas que se usan comercialmente son: emulsión, suspensión, solución, precipitación y polimerización en bloque. Las propiedades del polímero dependen de la catálisis, método de polimerización, tiempo, temperatura y concentración. El peso molecular y la estéreo configuración CIS o trans, son dos propiedades importantes. En la polimerización se activa el material estable, presentándose una adición a el mismo, en la catálisis se abre un doble enlace lo cual produce un monómero activo, el peso molecular se va incrementando, debido a que cada unidad de monómero se convierte en parte de una cadena, siendo la polimerización final una mezcla de muchas polímeros diferentes, Cuando hay más de una doble ligadura (dienos), pueden ocurrir varios tipos de adición y se puede tener un control por catálisis y técnicas de polimerización.

Se debe tomar en cuenta la configuración CIS y trans, ya que se obtienen muchas diferencia en las propiedades del polímero y tener conocimiento de la naturaleza química del polímero en orden

a desarrollar un sistema de entrecruzamiento superior.

En los hules de SBR están presentes en la cadena polimérica unidades de estireno y las tres formas de butadieno, tales copolímeros pueden ser mezclas dispersas al azar en bloque o ramificadas. El SBR producido en emulsión puede ser considerado como el método preferido en la manufactura de hule sintético, en la polimerización por emulsión, el monómero es emulsificado en agua, jabones como emulsificantes y emulsificadores sintéticos. El monómero está presente como gotas emulsificadas dispersa en fase continua acuosa.

En un sistema homogéneo con iniciadores de radicales libres cuando es muy concentrado, propicia velocidades de reacción apreciables y la terminación de ésta ocurre antes de que se logre un alto grado de polimerización. Dicha limitación no se aplica a los sistemas de emulsión ya que es posible obtener altas velocidades de propagación y alto peso molecular, debido a que en la emulsión se aísla físicamente cada radical en crecimiento y evita la terminación. En el sistema de emulsión se presenta alta velocidad de transferencia de calor en la polimerización, por medio de la fase acuosa y permiten separar rápidamente al monómero sin reaccionar.

La polimerización se inicia en las pequeñas partículas del monómero disueltas en partes jabonosas de la fase acuosa y no en la solución acuosa ni en las gotas del monómero.

En la polimerización en caliente se contempla un proveedor de radicales libres y un limitador de peso molecular, bloqueando el crecimiento de la cadena. A 50° C, la conversión de polimerización es de 5 - 6% por hora. La polimerización se

termina con un grado de conversión de 70 - 75%, a mayores conversiones produce polímeros con propiedades físicas inferiores. En la producción del SBR con procesos de hule frío, es un sistema de iniciadores de radicales más activos, con lo cual se obtienen polimerizaciones a 5° C, con altos grados de conversión y al detenerla a un 60%, presenta propiedades superiores a los SBR "calientes".

El SBR tienen igual cantidad de estireno, pero los copolímeros tienen distribuidos al azar en el bloque menor contenido de trans, un nivel bajo de vinil y gran cantidad de CIS. Se ha ajustado el contenido de polibutadieno entre 35 y 50 %. El proceso de emulsión se ha usado para estandarizar el SBR, con iniciaciones de radicales más libres, con una polimerización a 5°C, las principales mejoras que se obtienen en el SBR, es la calidad que se dispone el hule en frío, la cual se obtiene cuando el gel está libre de alto peso molecular. Se encuentran modificaciones al acondicionar una base de petróleo, mejorando el proceso por extensión y sin bajar propiedades físicas.

Los grados comerciales del SBR son;

SERIE

1000 Polímero caliente

1500 Frío

1600 Master negro en frío con 14 o menos PCH de aceite

1700 Master-aceite en frío.

1800 Master Negro-Aceite con más de 14 PCH de aceite.

1900 Polímero misceláneo master seco.

2000 Latice caliente.

2100 frío.

Los nombres comerciales del SBR son; Stereón, Ameripol, Plioflex, Philpren, Solpren, Polysar, Takten, etc.

Los polímeros en aglomerado (bloc), tienden a ser termoplásticos y no son recomendados para las llantas. Con las mejoras en el SBR, se han obtenido buenos resultados en la resistencia a la abrasión, flexión, gran resiliencia y bajo calor en la construcción, comparado con el hule de emulsión.

Las propiedades de extrusión son superiores a la del hule natural, en su almacenamiento se presenta menos acortamiento (como producto sin curar). El SBR en frío se prefiere a el caliente cuando se quiere optimizar propiedades físicas. El SBR en caliente se usa para mejoras en el proceso y producto, dicho material al estarlo trabajando se rompe más rápidamente, desarrolla menos calor, acepta más cargas.

Todos los tipos de SBR necesitan de azufre, aceleradores, antioxidantes, antiozonantes, cargas (negro de humo y cargas blancas), ablandadores o extendedores. El SBR requiere menos azufre que el NR para curarlo, el rango usual es de 1.5 - 2 PCH de azufre. Todos los SBR debido a una insaturación baja, presentan un curado más lento que el NR, por lo cual requieren más acelerante.

Para propiedades de tensión máxima y resistencia a la abrasión el SBR en frío es preferible al SBR en caliente. El SBR en caliente no debe ser usado en compuestos para llantas.

SBR-arar en emulsión: mejora sus propiedades, al tener un mayor control en el peso molecular y proceso.

1.2.3 POLIBUTADIENO RR:

Se puede preparar por emulsión o solución. En una polimerización por solución es ampliamente usada para piso de llantas, ya que cumple el servicio de buena abrasión y desgarré requerido en la llanta. El polímero vulcanizado tiene gran resiliencia y módulo a una rápida deformación, con la cual se obtienen resultados de una construcción poco caliente, las propiedades dinámicas del polibutadieno lo hacen preferible en pisos de llantas y también mejora la resistencia al acanalamiento por altas temperaturas. Se encuentra comercialmente el polibutadieno extendido con aceite o master con negro-aceite. La catálisis del sistema determina la estructura del polibutadieno y se puede obtener 100 % de CIS, a 100 % de trans o 100 % de vinil. El polibutadieno CIS requiere menos azufre para vulcanizar, comparado contra el polibutadieno trans. El polibutadieno con más de 15 % de CIS, presenta propiedades de los hules a temperatura ordinaria. El polibutadieno con el 93 % de trans es un producto duro (cuero), cristaliza al vulcanizar, siendo hules a elevada temperatura. Las propiedades del polibutadieno cambian poco con una variación del 25 al 80 % en el contenido de CIS, un incremento regular de sus cadenas dan un aumento en la fuerza de tensión del material vulcanizado almacenado.

El polímero CIS tiene muy buena resistencia la cual se mantiene desde 0 - 40° C, la cristalización en el CIS desaparece entre 82 y 87 %.

Al vulcanizar el polibutadieno trans con un contenido de 70

a 80 %, muestra cristalización en un amplio rango de temperaturas. La procesabilidad pobre del butadieno en solución se debe a una muy baja distribución de peso molecular, el rompimiento en el masticado no es igual en el SBR o NR, lo anterior se puede mostrar para dos diferentes condiciones.

	CIS-1,4	NR	SBR
Viscosidad inicial ML-4 a 100°C	40	90	54
Viscosidad final ML-4 a 100°C	38	53	45

Se observa una reducción de viscosidad pequeña al ser trabajado el polibutadieno CIS, comparado con el NR y SBR.

El polibutadieno se usa raramente solo, es compatible con el NR, SBR, Neopreno y menos compatible con el nitrilo. El polibutadieno en solución tiene muy buena flexión a baja temperatura. La gran estabilidad y resistencia a no ponerse duro a bajas temperaturas se debe a los enlaces con la combinación del NR y SBR. Como se mencionó anteriormente presenta baja histéresis, el módulo a una deformación rápida es mayor que en el NR y SBR, la histéresis se incrementa con el contenido de CIS. Al formular un compuesto de hule para una buena abrasión, se debe tomar en cuenta al polibutadieno, el cual es usado principalmente en los pisos de las llantas, suelas de zapatos, bandas, etc.

El polibutadieno es más resistente a la oxidación que el hule natural, presenta gran estabilidad al calor, se acopla con bajo calor de construcción, mejora la vida de servicio lo cual es muy importante en las llantas, las cuales están sujetas a condiciones dinámicas de alta temperatura. El polibutadieno tiene el problema de baja resistencia al agarre sobre pavimento húmedo, en

comparación al SBR o NR. De la producción total del polibutadieno el 96% se usa para la producción de llantas.

El polibutadieno de manera similar al SBR y NR, necesita antioxidante y antiozonante para su protección, la velocidad de curado del polibutadieno es similar a la del SBR y menor que la de NR. El nivel de acelerado es más crítico en los compuestos con poco contenido de CIS, la gran aceleración del compuesto con bajo contenido de CIS ocasionan menos fuerza de tensión.

1.2.4 BUTILO (ISOBUTILEN ISOPREN) IIR:

Tiene uso en muchas aplicaciones principalmente en tubos inertes de hule y cámaras, presenta una muy baja permeabilidad a los gases, gran resistencia al ozono, grietas, flexión, agrietamiento por calor, ataque químico, es buen aislante térmico y gran absorción al impacto. Muestra un grado de curado lento, también se usa para aislar cables, alambres, adhesivos y empaques.

El gran peso molecular que se dispone ayuda a que se pueda agregar gran cantidad de carga reforzante. Este grado de hule es usado para tubos inertes, bolsas para el curado de las llantas, sellos y adhesivos. El polímero con una insaturación de 2 % son de curado rápido, tiene buena resistencia al calor, se emplea en la producción de tela impermeable y empaques.

La cantidad y tipo de carga reforzante dependen de la dureza, fuerza de tensión y otras propiedades, el incremento de la carga reforzante genera la reducción de la fuerza de tensión. Las partículas de tamaño pequeño de negro de carbón, producen alta fuerza de tensión, dureza, modulo y da extrusiones lisas.

Pero dichas partículas pequeñas de negro de humo dan más problemas en el proceso por el gran calor generado en la construcción, en el molino o en la extrusión (tubulado), dando una tendencia de acortamiento.

En el butilo los plastificantes que se deben usar, son de una alta saturación de polaridad baja, los hidrocarburos parafínicos al igual que los materiales con base de petróleo, son altamente compatibles, la gran insaturación del plastificante retarda la vulcanización, el aceite de petróleo es el mejor plastificante para compuestos de butilo con gravedad constante. Al incrementar la cantidad de aceite, incrementa la plasticidad, baja la temperatura de flexibilidad y puede disminuir la resistencia al ozono. Se usa aceite parafínico para material elástico a bajas temperaturas, pero los ésteres alifáticos son mejores. Para extrusiones brillantes se usa de 5 - 15 PCH de petrolato y cera, siendo más efectivos que los aceites.

El butilo presenta muy bajos niveles de insaturación, siendo poca la localización de enlaces cruzados que toma lugar en la vulcanización, por lo cual se necesitan aceleradores más efectivos como sulfatos de tiuram y ditiocarbamatos, se usan generalmente solo con el azufre para curar al butilo. La vulcanización de buena calidad es cuando se usa de 1 - 1.5 PCH de dichos aceleradores, con una combinación de 1 - 2 PCH de azufre.

Los sistemas de curado que se pueden usar para el butilo es el azufre, donador de azufre, resinas y quinoleinas. Para la activación con aceleración orgánica en el butilo, se requiere de 5 PCH de óxido de zinc. El ácido esteárico y otros ácidos no se

requieren en la vulcanización.

El butilo tiene una gran resistencia a el ozono debido a su baja insaturación, pero puede ser mejorada al incorporar otros ingredientes, cuando el compuesto se carga mucho (más de 100 PCH de carga), se recomienda incorporar antiozonantes. El butilo es ideal para tratamiento de calor debido a su estabilidad térmica, la cual previene la degradación del polímero. Los aceites y otros plastificantes deben ser acondicionados posteriormente al ciclo de mezclado. Si se presentan pequeñas cantidades de polímeros con saturación menor, puede contaminar al compuesto de butilo y dan un material semivulcanizado. Se obtienen mejores propiedades físicas al mezclar el butilo a altas temperaturas, los antioxidantes retardan el tiempo de seguridad de acelerado.

1.2.4.1 Características del bromobutilo y diferencias con el butilo.

- Baja permeabilidad de gas.
- Gran histéresis.
- Gran resistencia a el agua y ozono.
- Gran resistencia química.

Diferencia entre el bromobutilo y el butilo, se debe al comportamiento de curado, las cuales son:

- Velocidad de vulcanización rápida con reducido nivel de aceleradores.
- Actúa con varias químicas que no vulcanizan regularmente con el butilo.
- Es compatible con otros hules al acelerar (NR, SBR, NBR, etc.)
- Buena adhesión de curado.
- Mejora la resistencia a el calor.

- Su aplicación en las llantas, es en la línea inerte, material para cara blanca y otras aplicaciones como empaque, inyección de moldes y accesorios farmacéuticos.

1.2.4.2 El clorobutilo y el bromobutilo:

Son muy similares, el bromobutilo presenta mayor activación en el curado y mejor adhesión en los hules insaturados. El sistema de curado usualmente se basa en ZnO y frecuentemente incluye azufre.

El curado por ZnO es básicamente resistente al agrietamiento del aire caliente, los retardadores raramente son usados, pero cuando se requiere, se usa el estearato de calcio y MgO.

El óxido de plomo puede ser usado cuando se requiere resistencia a el vapor y agua caliente. Se puede mezclar NR, cloro o bromobutilo y acelerar con azufre y ZnO. Cuando el compuesto contiene azufre como único curado, presenta regresión o reticulación al deshacerse los enlaces entrecruzados. El sistema curativo puede ser estabilizado por una base adicional, el cual es el ZnO.

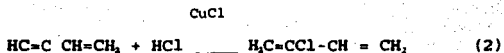
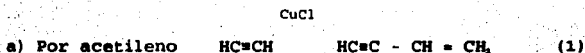
El bromobutilo cura rápidamente con pequeñas cantidades de resina a un nivel de 1.75 PCH, dando grandes módulos y baja fijación de compresión, el material ya vulcanizado tiene buen resistencia a el calor de secado, la resina fenólica se usa junto con el ZnO. El bromobutilo cura en presencia de peróxidos orgánicos, el peróxido no produce entrecruzamiento como los encontrados en la vulcanización con el azufre, ZnO o resina fenólica.

El material ácido reduce el tiempo de seguridad, al sustituir

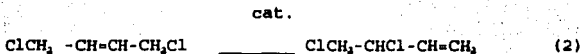
hidrocarburo por material fenólico, reduce el daño de tiempo de seguridad. La tendencia de las aminas que se encuentran presentes en los antioxidantes y antiozonantes, se mantiene al bajar los niveles de éstos y adicionarlos en la segunda etapa de mezclado.

1.2.5 NEOPRENO (CLOROPREN) CR:

Es un polímero de cloropren (2-cloro-1,3-butadieno). Se presentan industrialmente dos procesos para su producción:



b) Proceso de Butadieno:

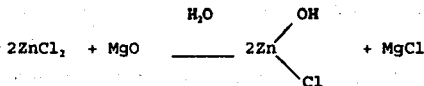


La estructura molecular, configuración y las cantidades aproximadas en el polímero típico es de 88 - 92 % trans 1-4, del 7 - 12 % de CIS 1-4, 1.5 % CIS 1-2 y 1 % de 3-4 CIS. El grado de cristalización en el neopreno depende principalmente de la

cantidad de la configuración trans.

El neopreno se clasifica en: propósitos generales para diferentes tipos de adhesivos, aislantes para cables, alambre, suelas, llantas, ropa impermeable y empaques. En el recubrimiento de cables y alambres da una muy buena resistencia a los aceites, a la abrasión y resistencia al agua. Los compuestos de neopreno resisten a el calor, a químicos y a la abrasión, siendo muy útiles en la industria automovilística y accesorios para succionar aceites (tubos y enchaquetado de las paredes de equipo).

La vulcanización del neopreno depende de la presencia del ZnO y MgO. Donde se necesita de los dos óxidos para el curado del neopreno. La velocidad de curado del neopreno tipo W con óxido metálico es muy lento, se puede incluir un acelerador interno (etilen-tiuram), dando una velocidad de curado rápido. El ZnCl formado es un catalizador activo, al vulcanizar puede ocasionar problemas de acortamiento en el tiempo de seguridad, al agregar MgO actúa como retardador estabilizando el proceso.



El polvo rojo (Pb_3O_4) se usa frecuentemente en lugar del ZnO y MgO, cuando se requiere resistencia a el agua caliente y vapor.

El neopreno presenta grados de insaturación, se puede usar 2 partes por ciento de hule PCE de antioxidante, y en grandes cantidades se puede usar para mejorar la resistencia a el calor y al ozono. Los aceites parafínicos son de un uso muy limitado,

los aceites nafténicos pueden ser usados de 20 - 25 PCH en 100 PCH de neopreno y son preferibles a los aceites aromáticos. Los aceites aromáticos pueden ser usados en gran cantidad cuando el compuesto lleva muchas cargas, pero puede ocasionar manchado o decoloración.

Se usa negro de humo para grandes esfuerzos físicos, da buena procesabilidad de extrusión, calandreado y resistencia a el calor, mientras que las sílicas dan gran fuerza de tensión, resistencia al desgarre por calentamiento y resistencia a la abrasión.

1.2.6 ESTILENO PROPILENO (EPDM):

Es un polímero de baja densidad, tiene mucha demanda en propósitos generales, muy buena resistencia al intemperie, oxígeno, ozono y calor. El polímero presenta una saturación química y excelente resistencia a la degradación, el EPDM puede ser vulcanizado con peróxido, pero la insaturación (pequeñas cantidades de dieno) hace que se vulcanice convencionalmente con el azufre, se puede manejar propiedades al combinar con otros hules. Los nombres comerciales son EPSYN, NORDEL, VISTALON, RPCOR Y ROYALEN.

Se usa para compuestos que estén en pleno contacto con el medio ambiente, resistencia a el calor, baja gravedad específica y habilidad de aceptar grandes cargas.

El sistema de acelerado es variado, dependiendo del requerimiento de especificaciones y de uso. El EPDM tiene un índice de velocidad de curado lento, comparado con el SBR. Cuando se vulcaniza el EPDM a vapor abierto, frecuentemente no

polímero con un alto contenido de acrílo nitrilo se rompe más fácilmente que un polímero de bajo contenido, ya que el alto contenido de acrílo tiene menos nervio y da calandreados lisos, presentando menos hinchamiento que un polímero de bajo acrílo nitrilo. Los polímeros de baja viscosidad, deben ser usados en compuestos para calandreado y extruido (tubulado), se les puede agregar cargas reforzantes sin endurecerlo y mostrar buen flujo.

4 DE ACRILO-NITRILLO

	50	40	33	28	20
Fuerza de Tensión	15.2	21.4	19.3	28	20
Dureza (A ₁)	83.0	72	70	67	66
Cambio de elongación a 70 H envejecido a 121°C	-42	-44	-50	-59	-52

Es más difícil obtener mejores dispersiones de negros y cargas reforzantes con un polímero blando. Dichos polímeros dan baja tensión, elongación y resistencia a la abrasión en el compuesto vulcanizado. Hay que mezclarlos con hules de bajo contenido de gel para disponer de un balance de propiedades y proceso. Los compuestos de nitrilo tienen muy buen abrasión en un rango de 100 a 150, comparado con el NR de 100, excelente resistencia a la humedad, presenta valores menores a uno por ciento de hinchamiento, después de 70 hr y 100°C.

La resistencia química y a los aceites son los factores mayores de uso del nitrilo. La resistencia a los aceites se determina por el contenido de acrílonitrilo y por la naturaleza del aceite.

La resistencia al aceite se debe a la polaridad de la molécula del hule nitrilo. Son altamente resistentes a los aceites no polares y solventes, pero presentan hinchamiento o son disueltos

por solventes altamente polares.

Se usan tres tipos de aceite para medir el efecto de hinchamiento, de los diferentes aceites, los cuales varían con el punto de anilina (contenido de aromáticos), a menor punto de anilina se presenta mayor hinchamiento. A continuación se muestra para diferentes aceites el porciento de hinchamiento del nitrilo.

Aceite A S T M

	n-1	2-n	n-3
Punto de anilina °C	124	94	70
Cambio de % volumen a 70 Hr y 100 °C	+1	+8	+17

La anilina con un líquido altamente polar, hincha mucho al hule de nitrilo (el punto de anilina es la temperatura a la cual el aceite y la anilina son completamente miscibles). Al vulcanizar al nitrilo no lo afectan las soluciones alcalinas, hidrocarburos alifáticos, ácidos grasos y vegetales grasos.

La gran polaridad molecular que muestran los compuestos de nitrógeno, cetonas y aromáticos, hinchan a el hule de nitrilo, mientras que los ácidos concentrados lo atacan fuertemente.

La resiliencia del nitrilo vulcanizado, es inferior a la del NR y SBR en un rango de 40 a 59 %. Similarmente la histéresis es pobre comparada con la del NR y SBR. Al incrementar el contenido de acrílo nitrilo, la resiliencia aumenta. Al hule de nitrilo se le puede añadir antiozonante, los aceites y solventes sobre los que se encuentra inmerso, pueden extraer el agente protector, por lo cual la resistencia al ozono será menor. Se puede lograr una resistencia permanente al mezclarlos con otros materiales

tales como el cloruro de polivinilo, clorosulfonados, polietileno o EPDM.

El hule de nitrilo vulcanizado, se usa para servicios de 121°C y superiores, mantiene su flexibilidad después de una hora a 204°C o media hora a 232°C. La resistencia a baja temperatura depende del contenido de nitrilo, en la cual se puede usar desde 40°C a - 57°C.

El nitrilo no provee propiedades necesarias para un aislante primario, en cambio se pueden obtener compuestos con excelente conductividad. Si la propiedad de aislante son requeridas, se deben cargar con caolines. El polímero de nitrilo muestra excelente resistencia a la difusión de gas, cuando contiene 40 % de acrílico nitrilo, muestra igual permeabilidad como los compuestos de butilo a el aire, oxígeno y otro tipo de gases.

El azufre es menos soluble en el nitrilo, con respecto a el SBR y NR, por lo cual se requiere en pequeñas cantidades.

1.3 CARGAS:

En la industria hulera se tienen dos grandes grupos de cargas, las cuales se clasifican en blancas y negras. También se subclasifican como reforzantes y no reforzantes.

1.3.1 NEGRO DE HUMO:

El negro de carbón se usa para identificar una clase de productos carbonosos, la cual incluye a el diamante, grafito, carbón de piedra, coque, carbón de madera. Dichos materiales tiene un orden de acuerdo a su cristalización. La manera de preparar los negros es pasar a través de un recipiente a los

aceites en fase vapor o esreado y a una muy alta temperatura, como una descomposición del hidrocarburo. Todos los negros de carbón procesados producen un humo, en el cual se separan las partículas. El negro de carbón es esencialmente carbón en forma de agregados (partículas), de gran área superficial. Las dos características básicas para distinguir el grado hulero de un negro de carbón es por (ASTM); al detrmnar su área superficial y la estructura, la cual usa pruebas de adsorción de yodo, obteniendo su área superficial, y las pruebas de adsorción del butil-efталato (DBPA), para medir al volumen hueco. El grado hulero del negro de humo, tiene un rango de adsorción de yodo de 20 - 270 mg/g y la estructura de 60 - 180 cm³/100 gr. El negro térmico sale del rango debido a que tiene un área superficial de 7 m²/g y (DBPA) igual a 30.

En la manufactura del negro de carbón, se quema hidrocarburo (líquido o gas) en la cámara, en equipo continuo usando un sistema de gran capacidad de combustión parcial o una descomposición térmica. A continuación se mencionaran algunos tipos de negros de humo, los cuales son los más característicos.

1.3.1.1 NEGRO DE HORNO:

Es el negro más usado de los negros de humo. El proceso consiste en una combustión incompleta de gas natural o aceites aromáticos pesados (residuos) del petróleo. Los negros producidos por gas natural tienen bajas propiedades, con respecto a los otros negros de horno. El rango de diámetro de partícula es de 20 - 80 um. los negros de horno se presentan como aceleradores básicos. Por lo que hay que considerarlos en el sistema de

curado.

1.3.1.2 PROCESO TERMICO:

La descomposición ocurre a 1 300°C, con gas natural y se forma carbón e hidrógeno, el carbón se colecta como negro de humo y el hidrógeno se usa para calentamiento de los hornos. De acuerdo a la cantidad alimentada de materia prima se obtiene de un 40 a 50 %, y el tamaño de partícula varía de 120 um. a 500 um.

El negro térmico también es hecho de aceite (proceso Jones), se pone arder el aceite en una corriente de aire en un recipiente, el aceite al resquebrarse (seco) da negro térmico y una mezcla de gases.

1.3.1.3 EL NEGRO POR ACETILENO:

Es tipo térmico, difiere de la manufactura del térmico estándar. La descomposición del gas acetileno es exotérmica y el calor sólo se suministra a el inicio de la reacción.

1.3.1.4 NEGRO DE CANAL:

Usa gas natural o gas natural enriquecido con aceite, el proceso es muy ineficiente del 5 % o menor, pero el negro que se obtiene puede ser muy fino, con un diámetro de partícula de 9 a 30 um.

1.3.1.5 NEGRO DE LAMPARA:

Es un proceso tradicional y se basa en la combustión de aceite vegetal, en la actualidad se usa petróleo y derivados del carbón. Se han hecho mejoras en el diseño de la cámara de combustión y

sistemas de colección, el negro de lámpara da una área superficial relativamente baja y gran tipo de estructura, se usa para tintas y hules especiales.

1.3.2 PROPIEDADES:

Para todos los diferentes tipos de negros de carbón se deben determinar: 1) tamaño de partícula, 2) estructura, naturaleza fisicoquímica de la superficie y 3) porosidad de la partícula.

Los negros térmicos presentan menor estructura, los negros de horno con aceite aromático dan negros de alta estructura. En los negros de horno la estructura se puede modificar por medio de aditivos de flama o modificando el diseño del horno y la elección de la materia prima. La estructura es medida al determinar el volumen total del espacio del aire, entre los agregados por unidad de peso del negro. La naturaleza química en el negro de carbón consiste de un 90 - 99 % de carbón elemental, también se encuentra H_2 y O_2 , el H_2 va al hidrocarburo original y se distribuye en torno a las partículas, el O_2 se confina en la superficie de la partícula. Los principales grupos de hidrocarburos que se emplean en la elaboración son fenólicos, cetonas y carboxilatos. El negro de carbón puede contener pequeñas cantidades de S, dependiendo del hidrocarburo usado en la manufactura, dicho azufre se combina químicamente con apariencia inerte y no causa entrecruzamientos en el hule.

1.3.3 CLASIFICACION:

En el sistema ASTM consiste en una letra y tres números, las letras indican velocidad de curado N y S, siendo normal y lenta

respectivamente. El primer número da el área superficial del negro de carbón, como una medida de la adsorción del yodo. HAF(Negro de horno de alta abrasión), ISAF(intermedia super abrasivos), GPF(propósitos generales), FEF(fácil extrusión).

**TIPO ASTM D1763 ADSORCIO DE YODO CALCHA LOBO-OCCIDENT
ASTM D 1510**

			(mg/Kg negro)	
SAP	N - 110	140	N - 130	8555
ISAF	N - 220	120	N - 230	7555
FEF	N - 550	42	N - 630	5555
GPF	N - 660	35	N - 720	2555

Los dos números restantes son seleccionados arbitrariamente los cuales van a depender de la estructura y los últimos en el tipo Lobo Occidente se repiten.

Tipo Calcha se basa en:

- adsorción de yodo.
- Estructura.
- adsorción y densidad.
- Tiempo de seguridad (Scorch)
- Relación de entrecruzamiento.

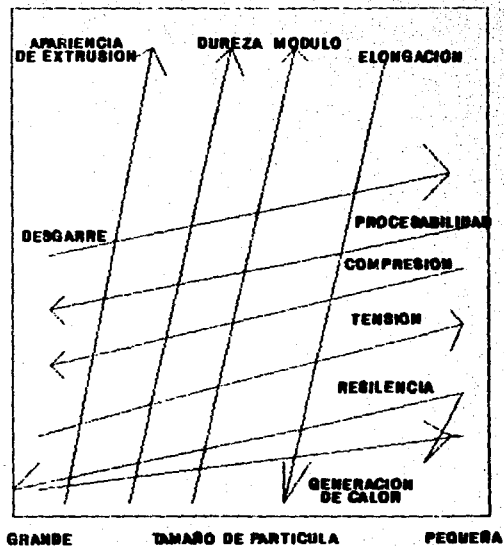
Lobo Occidente:

- Adsorción de Nitrógeno.
- Coeficiente de activación de cargas.

El negro de carbón es la carga más importante en el compuesto de hule, debido a el enlace carbón-carbón del negro y del polímero.

Los principales efectos que se presentan al manejar partículas pequeñas se mencionan a continuación y se representan en la gráfica (1.1).

GRAFICA 11



VARIACION DE PROPIEDADES CON EL CAMBIO DE TAMAÑO DE PARTICULA, EN LOS NEGROS DE HUMO

Propiedad	Efecto de partícula
Capacidad de carga	Decrece
Tiempo de incorporación	Incrementa
Viscosidad	Incrementa
Tiempo de Seguridad	Decrece
Velocidad de Extrusión	Decrece
Propiedades de material vulcanizado	
Velocidad de curado	Decrece
Tensión	Incrementa
Módulo	Tiene un máximo, luego decrece
Dureza	Incrementa
Elongación	Decrece, luego incrementa
Resistencia a la abrasión	Incrementa
Flexión	Incrementa
Calor de construcción	Incrementa
Fijación de compresión	Pequeña
Conductividad eléctrica	Incrementa

La velocidad de entrecruzamiento del hule es afectado por los grupos fenólicos y carboxílicos, la baja velocidad de curado del negro esta en proporción a su acidez total. El negro de canal tiene una velocidad de curado lenta, comparada a la del negro de horno, a mayor área retarda el curado debido a un incremento de adsorción e inactivación del curado del hule, también a mayor área decrece la resiliencia, aumenta la conductividad eléctrica para partículas con mucho poro y grietas, comparada con partículas similares.

1.3.4 Factores que influyen en el reforzamiento de los elastómeros:

Al cargar un compuesto de hule se incrementa la fuerza y la energía a la ruptura. Se sabe que hay una carga óptima, en la cual hay dos factores opuestos al usar cargas reforzantes como el negro de humo 1) Hay un incremento de módulo y fuerza de tensión el cual depende del tamaño de partícula y de las cargas.

El tamaño de partícula guarda una reciprocidad en el área superficial por gramo de carga, las partículas pequeñas dan una gran extensión de interfase entre el polímero y el material sólido.

2) La reducción de propiedades a grandes cargas, se debe a la disminución de la fracción volumétrica del polímero en el compuesto y la cantidad de hule que se tiene no puede mantener unidas las partículas, por lo cual la fuerza se aproxima a cero.

Principales efectos y características de las cargas en las propiedades del material vulcanizado son las siguientes:

- Tamaño pequeño de partícula: Dan gran área superficial, gran tensión, resistencia a la abrasión, buena conductividad eléctrica, alta viscosidad y menor encogimiento en la extrusión.

- Un incremento en la actividad superficial: (Adsorción física), muestran gran: módulo, tensión, resistencia a la abrasión, adsorción, gran enlace con el hule y baja histéresis.

- Incremento de estructura: (anisometría y dimensiones), bajo encogimiento en la extrusión, grandes módulos a bajas y medias tensiones, mayor viscosidad Mooney, gran histéresis, tiempos largos de incorporación y gran conductividad eléctrica. La estructura esta en relación con el área activa.

Las cargas influyen en la reacción de entrecruzamiento durante la vulcanización, al usar negro de canal se tiene un retardo en la velocidad de curado, comparada con la del negro de horno, o también se presenta el retardo con cargas blancas. El retardo se debe a la acidez que presenta la carga, influyendo en la cinética de la reacción. A continuación se da el PH de algunas cargas.

	PH
Negro de canal	4.0 - 4.5
Negro de horno	7.0 - 9.0
Arcilla	4.5 - 5.5
Blancas	8.0 - 10.0
Sílica	3.5 - 7.0

La química de la superficie del negro de humo es importante en la reacción de entrecruzamiento. Por medio del reómetro con un disco oscilatorio, se puede determinar la velocidad de curado y el entrecruzamiento del potencial de las cargas reforzantes. Las cargas reforzantes influye en el torque máximo, en la gráfica (1.2) se muestra un aumento de torque, al incrementar la carga en el material vulcanizado.

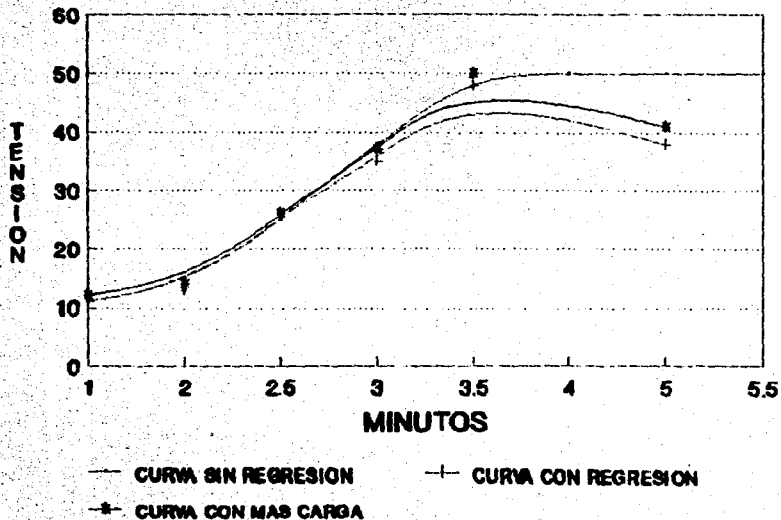
De la producción total del negro de humo, se usa de un 90 a 95% en la industria hulera, donde el 80 % es para la elaboración de llantas, tubos inertes (capa interna de la llanta) y cámaras.

El negro de lámpara es muy poco usado en la elaboración de llantas, los otros negros si tienen alguna aplicación. El negro térmico es usado en líneas y tubo inerte, provee bajo grado de reforzamiento y puede ser usado en grandes cargas. Los negros de horno con bajo reforzamiento se usan en carcaza, mientras que los de gran reforzamiento se debe usar en los pisos. El negro de canal también se emplea en pisos y en el área rompiente de la llanta radial. El negro de acetileno confiere conductividad eléctrica al compuesto de hule.

1.3.6 CARGAS BLANCAS:

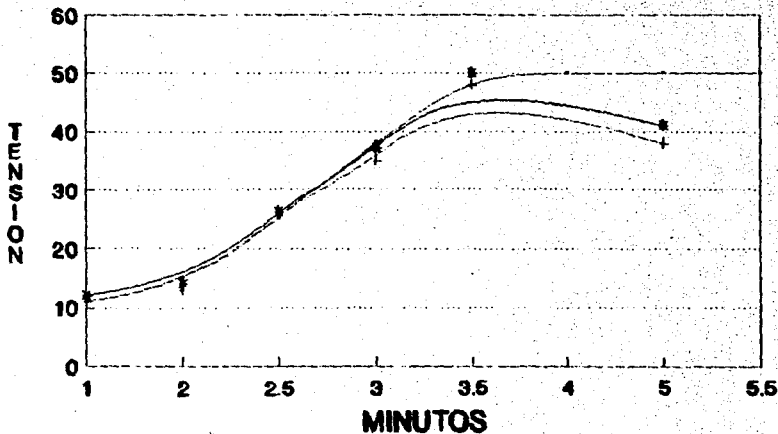
Se usan para reducir costos, mejorar proceso por reducción del nervio en algunos casos como reforzante, aumento de dureza, tensión, resistencia a el desgarre y abrasión. El principal uso de las cargas blancas es la reducción de costo y tener

CURVA REOLOGICA CARACTERISTICA



GRAFICA 1.2

CURVA REOLOGICA CARACTERISTICA



— CURVA SIN REGRESION + CURVA CON REGRESION
* CURVA CON MAS CARGA

GRAFICA 12

propiedades reforzantes y semireforzantes.

Al Formular un compuesto se debe de determinar tipo y cantidad de elastómero e ingredientes necesarios para que el producto cumpla con los servicios de uso requeridos. La ventaja de usar cargas reforzantes es disminuir pegajosidad (Tack), mejorar propiedades y extender el hule con material menos costoso.

Factores para reforzar un elastómero: el incremento de la fuerza de ruptura presenta un nivel óptimo de carga.

1) Presenta un incremento en la resistencia a la tensión y módulo, dependiendo del tamaño de la partícula, donde las más pequeñas dan un reforzamiento mayor que las partículas grandes.

El tamaño de partícula esta directamente relacionada al recíproco del área superficial por gramo de carga.

2) Disminución de propiedades, a mayor nivel de carga, debido a una relación menor de hule.

El tamaño de partícula o el área superficial, es el factor de mayor importancia. Las cargas inorgánicas de tamaño grande tiene un área superficial de $1 \text{ m}^2/\text{g}$, las sílices finas $400 \text{ m}^2/\text{g}$, y los negros de humo hasta 1000 m^2 por gramo.

Las cargas se dividen en dos grupos negras y no negras, en la gráfica (1.3) se hace la comparación de diferentes niveles de cargas de los dos grupos.

CARGAS NEGRAS

REFORZANTES

REFORZANTES

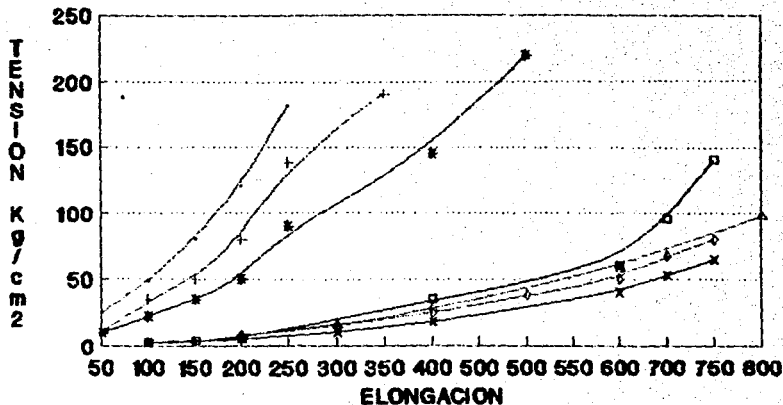
CARGAS BLANCAS

SEMIREFORZANTES

NO REFORZANTES

CURVA TENSION-ELONGACION DE UN COMPUESTO DE HULE A DIFERENTES NIVELES DE CARGA

FIGURA(13)



--- 60 NEGRO + 40 NEGRO * 30 NEGRO □ 00 NEGRO
 --- 60 BLANCA + 40 BLANCA △ 30 BLANCA
 (PCH) PARTES POR CIENTO DE HULE

CARGAS BLANCAS Y NEGRAS

Las cargas blancas tienen varios grupos de acuerdo a su composición química y a su proceso de fabricación, a continuación se mencionan las más comúnmente usadas.

- SILICES : (PIROGENICAS Y PRECIPITADAS).
- SILICATOS: (NATURAL Y PRECIPITADO).
- OXIDO DE ZINC.
- CARBONATO DE CALCIO: (NATURAL Y PRECIPITADO).
- CAOLINES: (DUROS Y SUAVES).

1.3.6.1 SILICES:

Son cargas blancas con mayor refuerzo (Hi sil-233 es una sílica precipitada). El Cab-0-Sil, es una sílica pirogénica de uso limitado por su alto costo de producción. Estas cargas dan propiedades reforzantes similares al negro de humo. El tamaño de partícula de las sílices es tan fina como la del negro de humo y una superficie extremadamente activa.

En la actualidad tienen un costo mayor a el negro de humo. Las sílices precipitadas se fabrican mediante precipitación de la sílice de una solución de silicato de sodio, siendo amorfa y no contiene sílice cristalina.

Al mezclar solo el hule y la sílice, se debe evitar los plastificates, ácidos grasos y otros materiales que se absorben en la sílice. Si los plastificantes se añaden al mismo tiempo que las cargas, se presentan enlaces hule-plastificante, los cuales bloquean los enlaces carga-hule.

Las sílices reforzantes endurecen a los compuestos de hule, la cual se puede ver en la viscosidad Mooney del hule natural con diferentes niveles de Hi-sil.

PCH de Ni-sil por
100 partes de NR

0
10
15
20
25
30

Viscosidad Mooney

25
40
65
105
143
202

Las sílicas son muy absorbentes, por lo cual es necesario agregar activadores o mayor cantidad de acelerantes, el uso de glicoles se recomienda para activar la superficie de las sílicas, con tiempos de curado más cortos. El dietilen glicol se agrega en un 10 % con relación al nivel de cargas.

Se puede dar protección con cualquier antioxidante no manchante, se usa en colores claros y translúcidos.

Las sílicas y silicatos tienen bajo contenido de sales metálicas extrañas, comparadas con el material natural. Son productos amorfos (no cristalinos).

A continuación se da un análisis de una sílice.

SiO ₂	87.5
CaO	0.75 %
R ₂ O ₃	0.95 %
NaCl	1.6 %
PH5	6.5 a 7.3
Gravedad Específica	2.0
Tamaño de partícula	0.002 micrón
Absorción de aceite	125 - 165 g/100g

1.3.7 SILICATOS

1.3.7.1 Sílica de aluminio:

Es un polvo blanco, actúa como una carga reforzante. Se debe usar en compuestos que requieren gran resistividad eléctrica y tiene poco efecto en el curado, excepto en grandes cantidades. Se usa en suelas de zapatos.

1.3.7.2 Caolines (Arcillas o Arcilla china) :

Se producen por la descomposición natural del feldespato y minerales de aluminio-silica, los caolines duros son los que se usan en la industria hulera, son silicatos de aluminio hidratado. El efecto del caolín sobre el módulo varía dependiendo de la selección del tipo de esta carga. Los caolines duros dan mayor rigidez al compuesto de hule y los caolines suaves dan menos rigidez.

Son las cargas blancas menos reforzantes, se usa en compuestos que no requieren buenas propiedades y para abaratar el compuesto.

Los caolines y carbonatos de calcio se consumen para la industria hulera en un 80%. El caolín y el talco son depósitos naturales los cuales presentan mezclas de varios minerales. El caolín de alta calidad, tiene alto porcentaje de silicato de aluminio.

1.3.7.3 Arcilla blanda:

Son de gran tamaño de partícula 2 um., son cargas semireforzantes y se usan grandes cargas para bajar costos. La dureza y la tensión son grandes, pero la resiliencia es menor a la que se obtiene con el CaCO_3 y se usa en productos mecánicos y no se recomienda en productos de color brillante.

1.3.7.4 Arcilla dura:

Tiene una tamaño de partícula de 2 um., son usados como cargas reforzantes de costo moderado, dan compuestos con gran fuerza de tensión, resistencia a el desgarre y abrasión, en comparación a

las arcillas blandas. Puede tener gran resistencia eléctrica y a grandes cargas retarda el curado.

1.3.7.5 Arcilla calcinada:

Es una arcilla dura, con la calcinación se remueve el contenido de humedad, es un material reforzante dando dureza, fuerza de tensión y resistencia eléctrica, las propiedades anteriores son mayores en comparación a las arcillas ordinarias. Deben ser usados cuando el color y las propiedades eléctricas son importantes.

1.3.7.6 Arcillas tratadas:

Son arcillas duras, tratadas con aminos, dan gran reforzamiento con sistemas de aceleración similares a las que contienen arcillas no tratadas, se usan principalmente para productos mecánicos.

1.3.7.7 Talco:

Es un silicato de magnesio hidratado que mejora la resistencia a el calor y se usa en solución o en polvo para prevenir la adhesión de los compuestos de hule maestro y acelerado.

1.3.7.8 Silicato de calcio:

Es un polvo de tamaño de partícula menor a 1 um. y provee de gran tensión, alta dureza, resistencia a la abrasión y gran resistividad eléctrica. Es una carga reforzante de costo medio y bajo. Tiene gran efecto de retardo en el curado, el cual se mejora con un incremento en la aceleración.

Los silicatos de calcio en forma natural (asbesto, feldespato, etc.) no sirven como cargas reforzantes en el hule, ni tampoco son útiles los que se obtienen por calcinación, debido a los grandes cristales duros que presenta, cuando se tuvo la necesidad de disminuir el tamaño de la partícula, se prepararon soluciones de silicato de sodio que al mezclar con una solución de cloruro de sodio, la cual provoca la producción de silicato de calcio con grado de carga, con el siguiente análisis.

Gravedad Específica	2.1
Tamaño de partícula	0.030 micrón (um)
Area superficial	82 - 92 m ² /g
Absorción de aceite	80 - 120 g/100g
PH	9.8
Volátiles 105°C	2.5

Cuando se usa el acelerador de mercapto benzo-tiazol MBT y silicato de calcio en el hule natural, es probable la formación de una sal inactiva de calcio, se recomienda añadir activadores (Dietilen-glicol) para un menor ciclo de vulcanización.

1.3.8 CARBONATO DE CALCIO:

Tierras de piedra caliza, tiene un tamaño de partícula menor a malla 100, se usa para productos de bajo costo, grandes cargas dan dureza moderada. Su gran uso se debe a que se puede incorporar grandes cantidades sin que el compuesto se despedace o pierda elongación, reduce el costo del compuesto perdiendo dureza del material vulcanizado.

Los compuestos obtenidos son blandos y tiene buena resistencia a la tensión y elongación, pero bajos módulos. La resistencia al desgarre y a la abrasión con dicha carga es pobre.

El rango de tamaño de partícula del carbonato de calcio es de 0.04 a 30 micrones (um), dando propiedades muy variadas al usar

los límites del intervalo.

Se fabrica moliendo roca suave de carbonato de calcio, el proceso de molienda se realiza en un medio acuoso, se separa en tanques de asentamiento, secado y molido en seco, dicho proceso es más caro pero contiene menos impurezas.

Los carbonatos precipitados se obtienen tal como los naturales, la diferencia se debe a que el rompimiento de cristales no es en forma mecánica, sino química. Sin importar método de obtención de los CaCO_3 , se tendrán compuestos suaves y de fácil mezclado, no son adsorbentes y tienen poco efecto en el tiempo de curado.

Los carbonatos naturales dan poca resistencia a la tensión, un análisis típico de un carbonato de calcio es el siguiente:

CaCO_3	95.9 %
MgCO_3	0.65 %
SiO_2	0.22 %
Fe	0.03 %
Humedad	0.24 %
alcalinidad	0.01 %
Gravedad Específica	2.55
Tamaño de partícula	0.1 micrón
Absorción de aceite	20 - 50 g/100 g
Area superficial	11 - 17 m^2/g .

1.3.6.1 Precipitada:

Es un producto blando debido a el agua o por la precipitación de la solución salina de calcio, el tamaño de partícula es de 20 a 50 μm . Es una carga semireforzante. a grandes cargas baja el costo del producto, brinda buena apariencia, casi moderada dureza y mejores propiedades físicas en comparación a los anteriores

carbonatos.

1.3.2 Tierra de cal o blanqueada:

Tiene tamaño de partícula variada, a bajo de 30 μ m, se usa en compuestos de bajo costo, da dureza moderada y gran resiliencia a grandes cargas, pero pobre fuerza de tensión y al desgarrar. Si se usan cargas moderadas puede usarse en productos moldeados y mejorar la apariencia de la superficie al extruir.

1.3.3 Tratada:

Las partículas se cubren con un 3% de estearato, son más fáciles de dispersar, dan compuestos con gran carga libre de agregados. Son usados como cargas semireforzantes, dan productos de moderado costo, buena apariencia, gran resiliencia y fuerza de tensión. Se recomienda en productos de color.

1.3.9 Óxido de Zinc (ZnO):

Fue la primer carga usada en la industria hulera y al terminar la primer guerra mundial perdió su uso en piso de llantas. Es obtenido por el proceso americano y francés.

1.3.9.1 Proceso Americano:

El mineral de zinc se muele y mezcla con polvos de hulla, posteriormente se aplica alta temperatura hasta reducirlo a zinc metálico y volátiles. El vapore de zinc se mezcla con aire y se quema a óxido de zinc.

1.3.9.2 Proceso Francés:

Se produce a partir del metal de zinc obtenido electrónicamente de la solución de sal de zinc. El metal es volatilizado y posteriormente quemado a ZnO.

El ZnO tiene una alta gravedad específica de 5.6, siendo una carga muy costosa, su uso principal es como activador de la reacción y carga reforzante, dando compuestos con gran fuerza de tensión y resiliencia, pero con una moderada dureza, se puede usar en grandes cargas en compuestos de fácil moldeo, se usa bajas cargas en compuestos de color claro.

1.3.10 Estearato de Zinc:

Es un tipo de zinc soluble para activar la aceleración, recomendable en compuestos traslucidos o cuando se requiere una máxima actividad con una mínima cantidad de éste. Se usa como lubricante en el hule almacenado sin vulcanizar, tiene la ventaja sobre el talco de disolverse en el hule durante el curado.

Hidróxido de aluminio: Es un polvo fino blanco, actúa como carga reforzante, el efecto retardante que se tiene se contra resta al incorporarles glicoles y aminas. Su principal uso es en suelas de zapatos y material que necesita someterse a la abrasión.

Sulfato de calcio: Es una carga inerte de baja gravedad específica.

Grafito: El grafito en polvo, se usa materiales resistentes a el calor y a reducir superficie de fricción del hule producido.

Cargas metálicas: Las cargas metálicas finas, se usa con grandes cargas dando compuestos impermeables a la radiación.

1.4.6 Dióxido de Titanio (TiO₂): El Rutilo y el Anastasa son dos formas cristalinas diferentes de un mismo compuesto químico. La diferencia es que los átomos en el cristal rutilico son más compactos que en el cristal anastásico. Si el anastasa se calienta a 650 OC pasan a la forma más estable de rutilico.

La compactación cerrada de los atomos en el cristal rutilico, da una alto índice de refracción. El índice de refracción es la velocidad de la luz a través de un material, entre más lento pasa el índice es mayor. A mayor índice de refracción, más grande es el poder cubriente del material. Como consecuencia los sistemas rutilicos tiene 20 - 30% más de poder cubriente que el anastasa, sólo porque la luz pasa a través de el menos rápido.

Es una carga reforzante, su mayor uso se debe a su poder blanqueador en el costado de llantas y compuestos claros. La forma del dióxido de titanio como anastasa se usa cuando se requiere una extrema blancura, mientras que el rutilico da un color cremoso pero es más estable a altas temperaturas.

1.4 Plastificantes ablandadores y extendedores:

1.4.1 Peptizantes:

Incrementan la eficiencia del masticado del hule, al incrementar la velocidad de rompimiento, principalmente en el NR. Los peptizantes se adicionan al hule al inicio de la masticación. Al incrementar la cantidad de peptizante, se incrementa la temperatura de masticado. Se dispone de peptizante para mezclador interno y molino, normalmente no afectan las propiedades de vulcanizado.

1.4.2. Aceites plastificantes:

Contienen activadores químicos de los compuestos del petróleo sulfonado y también pueden ser clasificados como peptisantes, tienen una acción tanto física como química sobre el compuesto de hule. De 5 a 10 PCH actúa como plastificante, dando una reducción en la viscosidad y una fácil incorporación de cargas.

Los aceites de petróleo son usados como extendedores, reduciendo el costo. Puede ser incorporado durante la manufactura de ciertos polímeros, o se adiciona en un paso posterior al de las cargas.

El tipo de aceites usados como adición al proceso y extendedores se clasifican en parafínicos, nafténicos y aromáticos. Como una generalización los aceites aromáticos dan una mejor procesabilidad, pero presentan problemas de estabilidad al calor, manchado y resistencia al agrietamiento. Los derivados de petróleo son los más importantes, están constituidos por anillos aromáticos, anillos nafténicos y cadenas parafínicas. Dependiendo del porcentaje de carbonos en la estructura química, los aceites se clasifican en:

1.4.2.1 Aceite parafínico (50% o más de aceite parafínico):

Son no manchantes y tienen buenas propiedades a baja temperatura, pero son difíciles de procesar y no se incorpora fácilmente en general a los hules, requiriendo mayor tiempo de mezclado para incorporar al compuesto.

1.4.2.2 Aceite aromático (35% o más carbonos aromáticos):

Son fáciles de procesar y de incorporar. Los de tipo altamente aromático son inestables a la oxidación favoreciendo el deterioro del polímero. Sus propiedades a bajas temperaturas no son buenas, pero son más compatibles con polímeros polares (neopreno y nitrilo).

1.4.2.3 Aceite nafténico (30 - 45% de carbonos nafténicos):

Tiene propiedades intermedias entre los aceites aromáticos y parafínicos, es el de mayor uso o también una combinación con cualquiera de los otros dos tipos de aceites .

En la selección del plastificante los proveedores dan una información completa de sus productos como guía, tal como la viscosidad, densidad relativa, punto de inflamación, punto de anilina, punto mínimo de fluidez, volatilidad e índice de refracción.

Punto de inflamación:

Temperatura en la que se inflama momentáneamente los vapores desprendidos al calentar el aceite en la copa abierta Cleveland bajo condiciones especiales prescritas por ASTM. El valor obtenido indica la temperatura en que la parte más ligera de aceite empieza a volatilizar y con lo cual se determina si el aceite es aplicable o no a las condiciones del proceso.

Punto de anilina:

Es la temperatura mínima a la que puede manejarse en solución volúmenes iguales de aceite y anilina. Siendo una medida de la polaridad del compuesto, mientras más polar sea el aceite, su

compatibilidad con la anilina será mayor y por lo tanto el punto o temperatura de anilina será más bajo.

Las ventajas y Aplicaciones de los aceites son:

	AROMATICO	NAFTENICO	PARAFINICO
PROCESIBILIDAD	BUENO	BUENO	REGULAR
NO MANCHANTE	POBRE	BUENO	MUY BUENO
ESTABILIDAD DE COLOR	POBRE	BUENO	MUY BUENO
PROPIEDADES A BAJA TEMPERATURA	POBRE	BUENO	MUY BUENO
GENERACION DE CALOR	POBRE	BUENO	MUY BUENO
FLEXION			
ASIMILACION	BUENO	BUENO	MUY BUENO
ESTABILIDAD DEL POLIMERO	REGULAR A POBRE	BUENO	MUY BUENO

Las propiedades más importantes para predecir el comportamiento de un plastificante en el hule son: a) Estructura química: la polaridad o aromaticidad debe ser similar al del polímero, para evitar la emigración (exudación) a la superficie del plastificante, b) peso molecular: está directamente relacionada con la viscosidad, los plastificantes de bajo peso molecular reducen esfuerzos de tensión a la ruptura y el desgarre en una proporción mayor que el de peso molecular alto, ya que las cadenas de los ablandadores de baja viscosidad, se mueven con bastante libertad, lubricando mejor a el elastómero y C) Reactividad química: clasificando a los plastificantes por su grupos funcionales característicos, por ejemplo el alquitrán de pino contiene ácidos orgánicos los cuales brindan una buena pegajosidad, humectan facilitando la incorporación de las cargas pero retardan el proceso de vulcanizado.

1.5 Facticio blanco y oscuro:

El facticio café se produce por una reacción de aceite vegetal con azufre de 140 - 160°C, en presencia de un acelerador permite una baja temperatura en su proceso y mejora el color obtenido. Hay varios tipos de facticios oscuros, los cuales se clasifican del 1 al 3, dependiendo del extracto de acetona. El facticio blanco se obtiene con cloruro de azufre vulcanizando un aceite vegetal en frío.

Los facticios se caracterizan por su extracto de acetona, contenido libre de azufre, insaponificables y cenizas. El contenido libre de azufre consiste en el azufre sin reaccionar y debe estar entre un rango máximo de 3 - 6 %, si se presenta un nivel mayor, dará tiempos de quemado más rápidos, disminuyendo la resistencia al envejecimiento. Los facticio oscuros son neutros y los blancos ligeramente alcalinos.

La aplicación de los facticios es como adición al proceso en la extrusión del hule natural y sintético, de 5 - 20 PCH controlan el hinchamiento, mejora la calidad de superficie y previenen distorsiones de moldeado principalmente en la vulcanización. También controla el nervio en el mezclado por lo cual se obtiene una mejor incorporación de los polvos y una variación mínima en lo espesores de calandreado.

Los facticios claros y oscuros aceleran el curado del compuesto al vulcanizar con azufre. El facticio blanco se usa para compuestos de color, borradores y compuestos de hule que curan a temperatura de cuarto con azufre clorinado.

1.6 Adhesivos (Resinas)

1.6.1 Resina de cumareno:

Es una polimerización de estireno, cumarona-indeno y cierta cantidad de carbón de alquitrán. Para grados sólidos de la resina tiene un rango de fundición de 65 - 110°C y en grado líquido se usa como plastificante, principalmente en el hule sintético debido a su gran pegajosidad en el hule sin vulcanizar.

1.6.2 Resina-Petróleo:

Son similares en características y aplicación a la resina sólida de cumareno indeno, se manufactura con olefinas en vapor craqueado de la fracción de petróleo de hidrocarburos pesados.

1.6.3 Resinas Femólicas:

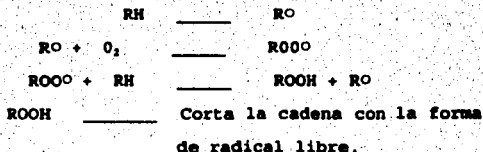
Son usadas para aumentar la pegajosidad (Tack) del hule sintético, dan mejor nivel de pegajosidad al combinarlas con resinas de cumareno, su uso se debe a su comportamiento termoplástica al efectuarse la aceleración, si fuera termorígida el material vulcanizado cristalizaría y no cumpliría con el objetivo de un material elástico.

1.6.4 Las sales de Cobalto (Cobalto-naftaleno):

En el compuesto de hule mejoran la adhesión al metal. La adición de resorcinol y formaldehido mejora la adhesión a textiles (rayón, nylon y alambre metálico).

1.7 Antioxidantes y antioxidantes:

Los mecanismos de la degradación del hule, es un ataque e inicia en el enlace del átomo de carbono alfa-metilénico, se inicia una reacción de oxidación en cadena propagándose automáticamente.



Para prevenir la auto catálisis de reacción, un inhibidor puede romper la cadena al capturar el radical libre, posteriormente se descompone sin degradar el polímero y evita que se tenga de nuevo un radical libre. Un mecanismo posible de la reacción de inhibición es.



Se debe tomar en cuenta que hay suficiente antioxidante y es movible en el compuesto, alcanzando los puntos de ataque a la oxidación. Se ha encontrado en particular que la nitrosa amina reacciona con las cadenas de hidrocarburos del hule en la vulcanización, siendo buenos antioxidantes y no son extraídos por solventes o agua. La reacción se debe principalmente a el oxígeno, ozono, calor, luz, fatiga (flexión) y catálisis metálica. La selección del inhibidor se basa en el mejor balance de propiedades técnicas y precio para su uso final.

Los inhibidores se agrupan en dos clases químicas: aminas y fenólicas, las cuales son respectivamente manchantes y no manchantes.

1.7.1 Ceras:

La parafina o cera con un punto de fusión de 55°C son usadas como ayuda de proceso. Aflojan la superficie y dan protección al elastómero contra el agrietamiento, la cera micro cristalina presenta menos tendencia en aflorar.

1.7.1.1 Bituminosas:

El petróleo bituminosa con ácido como el hule mineral, se usan por su bajo costo y baja gravedad, en una proporción de 5 a 20 PCH, adicionándose junto con las cargas, disminuyendo la tendencia de acortamiento del hule en el proceso. Se dispone de varios grados de fundición, los cuales van de 120, 130 y 160°C.

1.8 Textil:

Se usan para reforzar el producto del hule, se inicio con fibras naturales como el algodón, en la actualidad se usa rayón, nylon, vidrio poliéster y acero. Los textiles son filamentos de hilo continuos obtenidos por solución o por la extrusión del material fundido.

En los textiles uno de los principales objetivos es obtener un máximo esfuerzo por unidad de peso. En general los cordones para la llanta son de construcción simple.

1.8.1. Requerimiento de textil para reforzar el compuesto de hule:

1) Esfuerzo, estabilidad dimensional y flexión. Son requerimientos básicos en las propiedades mecánicas de las fibras, las pérdidas a elevadas temperaturas se presentan de dos maneras, a) pérdida reversible del esfuerzo el cual disminuye al elevar la temperatura, recobrándose al bajar la temperatura de referencia y b) Resistencia a el calor: hay una degradación donde las propiedades no son recobradas a la temperatura de referencia y es debido a los cambios físicosquímicos del material bajo prueba.

2) Resistencia a la fatiga y durabilidad.

Los agentes degradantes son el oxígeno, agua e ingredientes del compuesto. El nylon y poliéster son susceptibles al vapor a elevadas temperaturas. El poliéster es atacado químicamente por agua, grupos de aminas de los ingredientes del compuesto incrementando la velocidad de degradación, presentándose pérdidas de esfuerzo a un curado de 150° C, se deba prevenir la humedad. A altas temperaturas entre 170 - 180° C está sujeto a un ataque de las pequeñas cantidades de humedad.

Los textiles se usan como cargas estructurales de soporte. La fibra sintética se debe tratar químicamente para mejorar el enlace con el hule, obteniendo una acción reforzante. La adhesión depende grandemente de la característica de la fibra, hilo, tejido y polímero usado. La adhesión mecánica es determinada por la geometría estructural, la cual permite una unión intersticial. El tipo de hilo y tipo de trenzado afecta el grado de interpenetración profunda del hule dentro del cuerpo del hilo, al humectar el hilo se presenta mayor penetración.

Las fibras sintéticas continuas tienen el problema de no tener fibras terminales y una baja adhesión, siendo necesario agregar agentes unidores. El método de impregnación o expansivo es cuando el hule se disuelve en forma muy concentrada, tipo pasta y se usa cuando la tela o fibra es delicada y no se puede usar la calandrea.

1.9 Vulcanisantes:

Son los elementos que sirven de unión para formar los puentes intermoleculares, el principal es el azufre (S), seguido del oxígeno (O₂). Goodyear y Hancock por separado descubrieron la acción del azufre y el calor (vulcanización), en el cual obtenían un material blando y con tiempos de vulcanización de varias horas. Se hicieron investigaciones buscando cargas para añadir al compuesto de hule, descubriéndose que el óxido de Zinc y otros óxidos metálicos disminuyen el tiempo de vulcanizado.

El primer acelerante empleado fue la anilina, la cual es tóxica. Posteriormente se desarrollaron otros aceleradores, con los cuales se obtuvieron ciclos de vulcanización más cortos y manteniendo las propiedades de vulcanizado después de envejecer.

Con las continuas investigaciones sobre los compuestos del hule se observó que el envejecimiento disminuye cuando se vulcaniza con menor cantidad de azufre y una mezcla adecuada de aceleradores. Al principio Goodyear manejó un 30 % de Azufre para curar el hule, en la actualidad sólo se usa 1.5 - 3%.

1.9.1 Azufre:

Siempre existen en la vulcanización puentes formados por uno o hasta siete átomos de azufre. El azufre elemental da mayor proporción de puentes y los donadores de azufre dan en mayor proporción puentes de uno o dos átomos de azufre.

La proporción de azufre en la mezcla va depender de:

- 1) Número de puentes que es capaz de efectuar el elastómero a tratar. A menor número de dobles enlaces, menor cantidad de azufre se necesitará, obteniéndose mayor resistencia a el envejecimiento del vulcanizado.
- 2) La cantidad de carga que contenga la mezcla y su dureza.

En la vulcanización no se combina totalmente el azufre, quedando proporciones iguales de azufre libre y combinado, a mayor proporción de azufre que tenga la fórmula, mayor cantidad de azufre libre quedará, dando un mayor envejecimiento.

Las proporciones recomendadas de azufre para artículos blandos es de 0.2 - 5% y para la ebonita del 25 al 40%.

El azufre elemental da puentes intermoleculares de hasta 7 átomos, proporcionando a el material vulcanizado los máximos valores físicos y su desventaja es tener menos resistencia a el envejecimiento que los obtenidos con otro sistema de vulcanización.

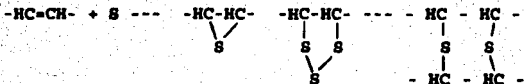
1.9.2 Donadores de Azufre:

Existen dos tipos de donadores de azufre, los que proporcionan el azufre de su molécula, y a la vez actúan como acelerante y los que donan el azufre necesario para la vulcanización. El primer tipo lo componen el di o tetrasulfuros de alquitiurams, en

algunos casos con pequeñas cantidades de azufre. El segundo tipo está compuesto por disulfuros amínicos y el bensotiasil-2-M-ditiomorfilina.

El número de puentes de azufre en la molécula del hule producidos por los donadores de azufre son más eficientes que los conseguidos de azufre elemental, ya que se obtienen mejores propiedades físicas.

A continuación se mostrará el mecanismo del azufre ante la doble ligadura o insaturación del hule natural y sintético.



1.9.3 Azufre insoluble:

Actúa como agente vulcanizante, su principal ventaja es prevenir la afloración, cuando se almacena el hule sin vulcanizar y cuando se requiere que el hule mantenga una pegajosidad a la hora de unirlo con otro material o compuesto de hule.

Cuando el azufre cristalino es incorporado a una mezcla, por lo menos el 5% se hace soluble al aumentar la temperatura, después de enfriar a temperatura ambiente, sólo el 1% de azufre es aproximadamente soluble causando la formación de una solución super saturada inestable. En un corto período de tiempo, el azufre emigra y cristaliza en la superficie del material no vulcanizado.

A tal fenómeno se le llama afloración del azufre, el cual interfiere con la auto-adhesión. Otro inconveniente de la afloración del azufre es el desequilibrio en el curado dando un

agrietamiento prematuro.

Se puede evitar la afloración usando azufre insoluble, el cual es una forma polimérica de azufre producido a altas temperaturas y enfriado rápidamente para preservar su estado no cristalino o amorfo y se puede obtener un contenido de un 90 y 95% de azufre insoluble. Cuando se calienta el azufre insoluble a la temperatura de elaboración del hule permanece insoluble y como partícula fina dispersada uniformemente, al enfriar el compuesto de hule a la temperatura ambiente, ya no presenta la afloración.

Con el azufre insoluble no ocurre una reacción significativa, sino hasta que se llega a una temperatura de curado, al llegar a dicha temperatura el azufre insoluble revierte a la estructura cristalina normal. Debido a que el azufre insoluble revierte, los compuestos de hule se deben someter a un mínimo de temperatura de proceso, tiempo de mezclado, calandreado y extrusión. La solubilidad disminuye con el aumento de la temperatura.

1.10 Activadores:

La presencia de óxidos metálicos, disminuye el tiempo de vulcanización y también la cantidad de azufre. Si al compuesto de hule antes de cargarlo con un óxido metálico se le hace un extracto cetónico, el óxido pierde su poder activador y al añadir de 1 - 1.5% de un ácido graso, el óxido recobraba sus propiedades.

Se tienen dos tipos de activadores, orgánicos (ácido esteárico, oléico y palmítico) e inorgánico (Óxido de zinc y óxido de magnesio).

En el material a vulcanizar se recomienda 3 PCH de activador

inorgánico y 1 PCH de activador orgánico.

Los ácidos grasos forman con el óxido de zinc un jabón de zinc soluble en caucho. Este jabón reacciona con el acelerante dando una sal de zinc, la cual reacciona con el azufre obteniendo polisulfuros inestables y al descomponerse dan azufres nacientes.

1.11 Acelerantes:

Disminuyen el tiempo de vulcanización modificando la calidad del material. La vulcanización sin acelerantes da puentes polisulfonados, lo cual provoca el envejecimiento. En cambio cuando se usa una aceleración apropiada dará puentes monosulfonados o disulfonados. Los acelerantes se pueden clasificar en lentos, rápidos y ultra rápidos. En cuanto a la forma de actuar en la activación del azufre se distinguen las siguientes fases: 1) fase de prevulcanización es el tiempo que tarda una mezcla acelerada (sin vulcanizar) a elevada temperatura, en presentar los primeros síntomas de prevulcanizado. 2) Tiempo de vulcanización, es el tiempo transcurrido desde el inicio de la vulcanización y el óptimo de vulcanización, ya que es el momento donde se alcanzan las mejores propiedades físicas.

1.11.1 Tipo de aceleradores:

- 1) **Sulfenamidas:** ácido sulfónico, sulfenamida y ciclohexil 2 benzotiazil sulfenamida.
- 2) **Tipo Guanidina:** Guanidina, difenil guanidina (DPG) y Diortofenil-guanidina (DOTG).
- 3) **Tipo mercapto:** mercaptobenzotiazol (MBT).

4) Tipo ditiocarbamínicos: sales de piperidinas, sales sódicas y sales de zinc (dietil ditiocarbamato de zinc (LDA)).

5) Tipo Tiuram: tetrametil tiuram monosulfonado (MTMT) y tetrametil tiuram disulfuro (DTMT).

6) Tipo Tiurea: Etilentiourea (ETU).

1.12 Retardadores: Es necesaria en algunas ocasiones la presencia de retardadores en los compuestos de hule que son sometidos a varios reprocesos en el molino y extrusora, para evitar una prevulcanización. Se emplean paralelamente con acelerantes de acción diferida y son principalmente ácidos orgánicos, sales o derivados nitrados.

1.13 Riesgos químicos e higiénicos en la industria hulera:

Se debe evaluar y controlar los riesgos en el lugar de trabajo para evitar enfermedades, la evaluación requiere de medidas cuantitativas y cualitativas de exposición y determinar grados permisibles de exposición. La formulación de una mezcla de hule requiere de un polímero o una mezcla de polímeros y una variedad de ingredientes (cargas, agentes vulcanizantes, acelerantes, activadores, antioxidantes, etc.). La mayoría de estos compuestos son productos químicos con grupos reactivos, los cuales pueden dañar la salud.

Estudios epidemiológicos y ensayos de toxicidad de la materia prima en la industria hulera dan una moderada incidencia sobre ciertas enfermedades crónicas, presentándose con mayor frecuencia en enfermedades de la piel, vías respiratorias, ciertos tumores en las vías urinarias, pulmones y aparato digestivo.

Los efectos más frecuentes sobre la piel se presentan como

irritación primaria o inflamación de la misma y de las membranas mucosas, la irritación puede ser leve o intensa, según los factores potenciales del agente y el tiempo de contacto. La inhalación de vapores y polvo pueden ocasionar alteración de las vías respiratorias y la degradación de funciones pulmonares.

Al hablar de toxicidad se debe distinguir entre aguda y crónica, la aguda se presenta cuando un agente produce un efecto adverso a la salud en un período de tiempo corto y la crónica aparece para tiempos más corto, incluso para bajas concentraciones.

Las partículas que llegan a los pulmones no son mayores a 7 μ m. las partículas mayores se depositan en distintas zonas del aparato respiratorio, la inhalación suficiente de partículas respirables de minerales de sílice puede provocar fibrosis pulmonar.

Las propiedades toxicológicas se hacen inicialmente con experiencias en animales, combinándolos con información de la experiencia industrial. Se han establecido concentraciones máximas permisibles para evitar o reducir riesgos en los productos usados en la industria hulera. La ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienist USA) define el Valor Umbral Límite (TLV). Por debajo del TLV los trabajadores no presentan efectos adversos debido al agente determinado. El TLV se expresa en partes por millón (ppm) en los gases y vapores, para polvos en mg/m³.

Los ingredientes usuales en la industria hulera y sus efectos en la salud se mencionan a continuación;

- Hules: Los hules sintéticos y natural en forma sólida no

requieren cuidado especial, en forma de latex puede afectar la piel, por la naturaleza alcalina del latex. Los productos de la combustión de los polímeros ocasionan irritación de piel y membrana mucosa.

- Cargas: a) Negro de carbón: su peligro potencial se debe al tamaño de partícula y a la posible presencia de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH). Exposiciones continuas causan problemas respiratorios en concentración ambiental superior al TLV = 3.5 mg/m³. No se presenta riesgo de PAH en ambiente de trabajo con negros de carbón, ya que la concentración media se encuentra en un rango inferior.

- b) El silicato de aluminio puro (caolín) no es peligroso, pero puede estar contaminado con sílice (cuarzo) cristalina o amorfa.

- c) El talco, . aplicado como antiadherente, puede implicar riesgos por la elevada porción de cuarzo y asbesto, tiene un TLV actual de 8 mg/m³.

- d) Los materiales silíceos, especialmente el cuarzo y otras formas cristalinas de la sílice, y el asbesto pueden dar enfermedades pulmonares por exposición prolongada. Las formas amorfas de estos minerales no presentan riesgos.

La British Rubber Manufactures recomienda para el talco, mica, grafito, sílice, pirogénicas y precipitada una concentración en polvo en el ambiente de trabajo no debe superar a 5 mg/m³, para polvos respirables dicha concentración se limita a 1 mg/m³.

- Plastificantes: Son aceites minerales obtenidos de fracciones de petróleo, se clasifican en aromáticas, nafténicas y parafínicas. Los aceites aromáticos, tienen un mayor contenido de PAH, por lo cual tienen un mayor riesgo en su manipulación.

- Ceras y resinas de petróleo: todos los ésteres actúan como irritantes de la piel y mucosa en experimentos con animales, la concentración máxima permisible de anhídrido ftálico en el lugar de trabajo es de 5 mg/m³.
- Resinas: La toxicidad de la resorcina es relativamente alta y los vapores de formaldehído pueden irritar las vías respiratorias, pueden provocar sensibilización o neumonía.
- Vulcanizantes: El azufre tiene una toxicidad muy baja, puede irritar la piel y la membrana mucosa. Los coagentes de vulcanización óxido de zinc y óxido de magnesio provocan irritación en la piel, la inhalación del óxido de calcio causa irritación de las vías respiratorias. La ingestión o inhalación de derivados de plomo afecta a el sistema nervioso y músculos con un TLV = 0.1 mg/m³.
- El ácido esteárico no presenta efectos tóxicos, la inhalación de estearato de zinc daña los pulmones. El dietilen glicol puede causar enfermedades en el riñón y en la vejiga.
- Acelerantes: los riesgos son bajos debido a las bajas concentraciones a las cuales se manejan. Los derivados de guanidina irritan la piel y la mucosa. El 1,3- dietilentiourea puede descomponerse durante la vulcanización, dañar la vista y dermatitis por contacto con el artículo acabado.
- Antioxidantes: son derivados de la p-fenilendiamina, quinoleína, naftilaminas y fenoles. Sus efectos se manifiestan sobre la piel y mucosa, los cuales pueden producir alergias.
- Retardantes: se emplea también en pequeñas cantidades 3 PCH, sus principales grupos son anhídrido ftálico, ácidos benzoicos y salicílico. Se absorben por inhalación y provocan irritación

de la piel y vías respiratorias.

Se hacen continuos desarrollos en los productos del hule para hacerlos más confiables en proceso y con menor riesgo de que sean tóxicos o cancerígenos.

CAPITULO I I
EQUIPO DE PROCESO

2 Equipo Utilizado en la Industria Hulera:

El equipo requerido en la elaboración y transformación de la industria hulera, se menciona en este capítulo, el cual es:

- Mezclador abierto (Molino).
- Mezclador interno (Banbury).
- Extrusora (tubuladora).
- Calandreado.
- Moldeado (Prensas de vulcanización).

2.1 El procedimiento de producción en la industria hulera se describe a continuación y en la fig. 2.1 .

- 1) Laboratorio debe checar materia prima, la cual debe cumplir ciertas especificaciones.
- 2) Pesar materia prima, la cual debe tener uno por ciento de variación en peso como máximo.
- 3) Se afeja o mezcla el compuesto de hule en el banbury:

TIEMPO TEMPERATURA

min

OC

- | | | |
|---|-----|--|
| 1 | | 3.1 Se agregan los elastómeros y se baja pistón. |
| 1 | | 3.2 Agregar activadores, resinas, ayuda de proceso y la mitad de cargas. |
| 1 | | 3.3 Cargar plastificantes y el resto de cargas. |
| 2 | 150 | 3.4 Descarga y carga de nueva carga. |

Se deja reposar el master veinticuatro horas.

4) **Acelerado:** Se pesa el material del paso 3 (mezclado), además los acelerantes, vulcanizantes y retardadores.

4.1) Se carga a el banbury el hule mezclado, junto con los acelerantes y vulcanizante.

4.2) Se baja pistón.

4.3) Descarga y vuelve a cargar.

Dicho ciclo se realiza en 3.5 o 4 minutos a 100 °C como máximo. Similarmente al compuesto de hule acelerado se le debe dar un reposo de 24 horas antes de pasarlo a las otras etapas de producción.

5) Se precalienta el hule con el molino para alimentar a la calandria o a la extrusora.

5.1) En la calandria se hace el ahulado de una tela textil de nilón o poliester, la cual se realiza a una temperatura de 95 a 105 °C (rodillos superiores de la calandria tipo I de 3 rodillos).

5.2) En la extrusora se hace el perfil del piso y costado. Debe operar el equipo a una temperatura de 95 a 110 °C, para evitar problemas de prevulcanización hay que cuidar el sistema de enfriamiento. La velocidad de extrusión va de 8 a 18 m/min., dependiendo de la dimensión del perfil.

5.2.1) La ceja se hace al extruir un compuesto de hule que debe recubrir un alambre acerado recubierto con cobre.

6) El material pasa a la etapa de construcción, donde se une el material de piso-costado y ahulado-ceja.

7) La etapa final es el vulcanizado por compresión de moldeo, el cual se realiza a una temperatura de 185 °C y una presión de 60

lbf/in² el cual puede variar de acuerdo a su aceleración.

Desde que se agregan los agentes vulcanizantes a los compuestos de hule, estos empiezan a vulcanizar incluso a temperatura ambiente y por el reproceso. Para alcanzar la vulcanización total se requiere de un tiempo muy largo. Cada vez que una mezcla acelerada se vuelve a trabajar, sufre un calentamiento "Historia de calor del hule", reduciendo la vida útil del compuesto. Presentandose principalmente en los materiales que son extruidos, si se encuentran fuera de especificación dimensional, se reprocesa a el molino calentador, para retroalimentar nuevamente la tubuladora. Cuando el material se somete a varios ciclos de calentamiento y alimentación, se empieza a presentar una prevulcanización, en la cual aparecen grumos de hule ya vulcanizado de diferentes tamaños. Se ha observado que algunos compuestos almacenados se prevulcanizan en menos de una semana, otros en un mes y algunos no presentan problemas ni en más de tres meses, lo cual depende de la aceleración seleccionada.

2.2 Pesado de Materia Prima: El departamento de pesado de químicas y de hule debe encontrarse cerca del departamento de mezclado. El pesado de los diferentes ingredientes, se realiza en básculas de distintas capacidades de acuerdo a el peso que se marca en la fórmula. Hay fabricas que cuentan con sistemas automáticos de pesado y con sistemas computarizados para la preparación de las mismas, en la figura (2.1) se da un diagrama de proceso en la industria hulera.

Los aceites se pesan en el momento de mezclar, cuando dicho aceite es muy viscoso se necesita precalentar, para facilitar su manejo.

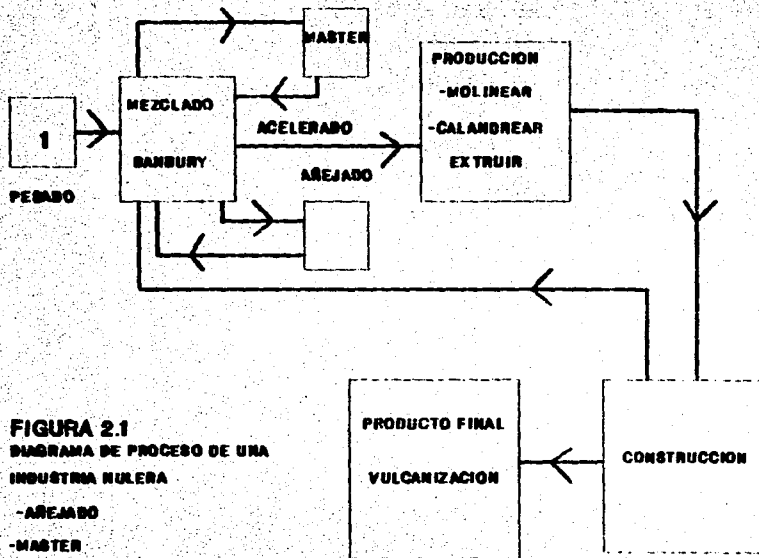


FIGURA 2.1
DIAGRAMA DE PROCESO DE UNA
INDUSTRIA NUBERA
 -AREJADO
 -MASTER
 -ACELERADO

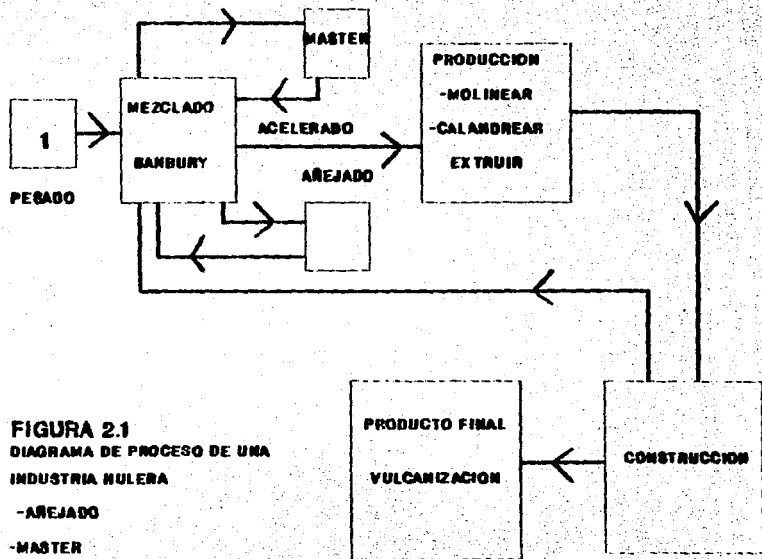


FIGURA 2.1
DIAGRAMA DE PROCESO DE UNA
INDUSTRIA NULERA

- AREJADO
- MASTER
- ACELERADO

2.3 Mezclado:

El mezclado del hule es la operación mecánica para introducir al elastómero ó elastómeros todos los ingredientes de la fórmula, para dar ciertas propiedades determinadas. La dispersión adecuada de los pigmentos permite obtener las propiedades esperadas de los compuestos.

Las mezclas pueden hacerse en molinos, mezcladores internos y batidoras para preparación de cementos.

2.3.1 Molino:

Antes de operar un molino se deben verificar lo siguiente:

- Checar que haya lubricación en el equipo.
- El freno de seguridad debe funcionar.
- La llave del agua de enfriamiento de los rodillos debe estar abierta para mantener una temperatura baja en la superficie de los mismos.
- Colocar la abertura entre los rodillos de acuerdo a la especificación.

El molino fue el primer mezclador usado, los rodillos son horizontales y paralelos. La distancia entre los rodillos puede ser ajustada.

La velocidad de los dos rodillos es frecuentemente diferente y es conocida como factor de fricción, en el mezclado de hule natural se debe usar una relación de 1 - 1.25 en los rodillos frontal y trasero. Las grandes fricciones se usan para refinar compuestos, velocidades similares en los rodillos del molino cuando se alimenta a la calandria y también en algunas mezclas

de hule sintético. Para controlar la temperatura de curado al operar el molino, se debe tener funcionando el servicio de enfriamiento, con agua en el interior de los rodillos.

Los molinos tienen varios seguros tanto para el operador como para el mismo molino, cuando hay una sobre carga se suspende la corriente a el motor y se presenta una ruptura de una placa de acero, en la actualidad se usa un sistema hidráulico de relevo el cual abre en caso de sobre carga.

Procedimiento para hacer una mezcla en el molino, se carga el hule hasta que haga banda, posteriormente polvos y químicas, hasta el último se agrega aceite de proceso. El compuesto es mezclado homogéneamente, dando una distribución de ingredientes, con respecto al tiempo. Para elaborar una mezcla de 70 kg, en banbury se consumen 4 minutos, mientras que en un mezclador abierto (molino) se lleva media hora.

Para aumentar la rapidez de incorporación mejorando la uniformidad de la mezcla, se adapta a los molinos un "Stock blender" , el cual mueve de lado a lado el material del molino, homogeneizando más al compuesto de hule.

A continuación se da el procedimiento de operación típico para el mezclado en molino.

MEZCLA EN MOLINO	
OPERACION	TIEMPO
1- Agregar hule y hacer banda	5 min.
2- Reducir la banda.	2 min.
3- Agregar resinas.	2 min.
4. Agregar cargas, alternar con aceites limpiar y agregar caídos.	12 min.
5- Agregar activadores y aceleradores.	2 min.
6- Agregar azufre.	1 min.
7- limpiar y agregar lo caído.	1 min.
8- subir y bajar la pesada hasta homogeneizar.	6 min.
9- Laminar, marcar y secar.	2 min.

2.3.2 Mezclador Interno (Banbury):

Similarmente antes de comenzar a operar el equipo se debe verificar:

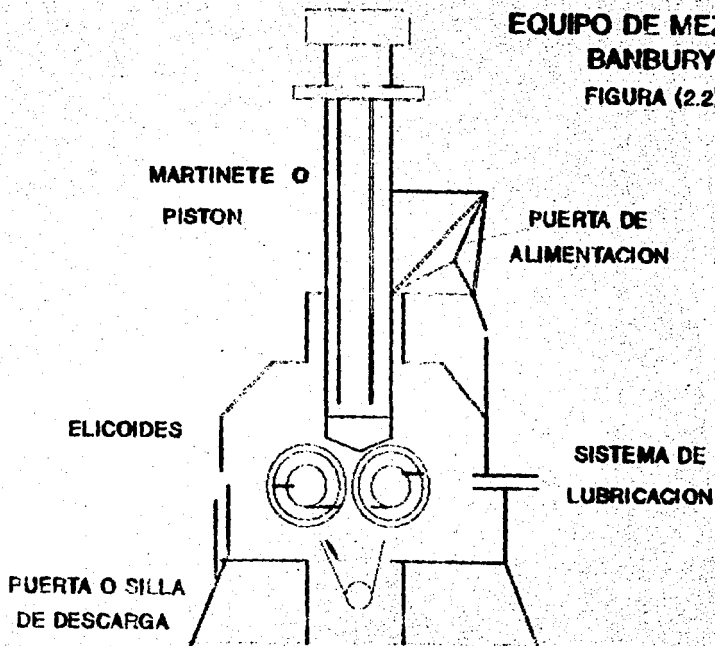
- El agua de enfriamiento de los rotores debe estar abierta para evitar calentamiento de los mismos.
- El manómetro del pistón o martinete debe registrar la presión especificada.
- Verificar el buen funcionamiento del martinete, compuertas, registro y el servicio de lubricación.

Hay varios métodos y procedimientos de mezcla para el Banbury el más común, es cuando se agrega primero los elastómeros en seguida la mitad de la carga, luego la otra mitad de las cargas con los aceites y al descargar tener una temperatura fija en la mezcla, en la figura 2.2 se muestra un Banbury.

Otro procedimiento es similar a el anterior sólo que el aceite se agrega cuando ya están incorporados las cargas. Al agregar el aceite la mezcla tiene una caída de temperatura, tardando más tiempo en incorporarlo y llegar a la temperatura de descarga. Este método da dispersiones mejores a el anterior, pero aumenta el ciclo de mezclado hasta en un 50%.

Debido a un rápido mezclado el banbury tiende a reemplazar al molino mezclador, El mezclador interno consiste de dos rotores horizontales y la caja o cámara, siendo el lugar donde se le da el trabajo al compuesto de hule (rotor y la cámara) e incorporando las diferentes cargas. En los rotores se puede presentar la alternativa de velocidades diferentes de 2:1 como 20 - 40, 30 - 60. Al instalar doble motor en la transmisión de

**EQUIPO DE MEZCLADO
BANBURY
FIGURA (2.2)**



los rodillos, lo hace más caro y la otra alternativa es variar la velocidad del motor. El tiempo de mezclado es directamente proporcional a la velocidad de los rotores, el tiempo de carga y descarga son aproximadamente igual a una constante para cualquier maquina dada:

$$\text{Salida del mezclador} = (\text{carga} + \text{tiempo de}) \div (\text{constante} \cdot \text{velocidad de rotor}) \\ \text{descarga} \quad \text{descarga} \quad \text{descarga}$$

La introducción de pistón afecta la descarga del mezclador interno de la siguiente manera:

- Cuando se aumenta la carga de la mezcla se puede aumentar la entrada del pistón, hasta el límite del volumen del Banbury, pero al continuar aumentando la carga el material no tendrá buena incorporación, lo cual da más problemas y en ocasiones se debe volver a cargar la mezcla.
- El incremento de contacto entre el material y la maquina da una mejor absorción de ingredientes, con propiedades uniformes entre las diferentes mezclas producidas.

La energía generada tiene que ser disipada sobre el compuesto y el agua de enfriamiento del equipo, el exceso de calor es uno de los principales problemas a controlar.

El manejo y almacén del hule masticado en hojas no es recomendable debido a su disminución de viscosidad y estabilidad dimensional, reduciendo muchas propiedades del material en la vulcanización final, si se usan ablandadores en el masticado la reducción de propiedades no es tan grande.

Quando se tienen ciclos de 8 ó 10 minutos, la variación de incrementar un minuto no aumenta considerablemente la temperatura. Se presenta error cuando se manejan ciclos de mezclado en base a tiempos iguales, debido a que hay grandes

ESTA TESIS NO DEBE SALIR DE LA BIBLIOTECA

cambios en la viscosidad de mezclado desde la etapa inicial a la final ocasionados por altos gradientes de temperatura.

Uno de los principales problemas del mezclador interno es alcanzar el enfriamiento. Se pueden manejar dos procedimientos que determinan el fin de ciclo de mezclado, por medio de integrador de potencia del mezclador interno y la temperatura límite que debe alcanzar el compuesto. Con tal información encontrar una correlación entre potencia consumida y temperatura promedio de las diferentes mezcla.

Se acepta la etapa de proceso de la mezcla maestra, ya que se mejoran las propiedades físicas de los compuestos cuando hay buena dispersión. En dicha etapa se agregan los ingredientes del compuesto (hules, cargas, plastificantes, etc.) pero sin acelerante o vulcanizantes, ya que se alcanzan temperaturas de 150°C en la cual se presentaría prevulcanización en el material.

La temperatura es el principal factor que obliga a realizar la mezcla en dos etapas, por lo cual hay que dotar a los banburys de un sistema eficaz de enfriamiento, siendo superior el poder de generación que el de captación de calor en el proceso. Se puede controlar la temperatura de la mezcla al variar la velocidad de los rotores, normalmente se inicia a altas velocidades y posteriormente se disminuye escalonadamente con el fin de controlar y evitar aumentos excesivos de temperatura al final del ciclo.

La selección de mezclador es de vital importancia en la transformación de elastómeros, se ha alcanzado una gran automatización y mecanización en la industria hulera, dando mayor producción, una mayor rentabilidad y asegurando una calidad

constante en el producto.

El masticado es la primera etapa del proceso cuando se usa hule natural, en la cual el mezclador interno es muy eficiente y con un ciclo corto. Debe de tomarse en cuenta la densidad del hule para cargar un mezclador interno, ya que a bajas densidades se pueden cargar grandes volúmenes.

A continuación se da un procedimiento de operación para mezclar un compuesto en el Banbury.

OPERACION	TIEMPO
1- Agregar hule y bajar pistón	0 min.
2- Subir pistón, agregar la mitad de los polvos y bajar pistón.	1 min.
3- Subir pistón, agregar resto de polvos, aceite y bajar pistón	3 min.
4 Descargar a 150 +- 5 °C	5 min.

2.4 Extrusora (tubuladora):

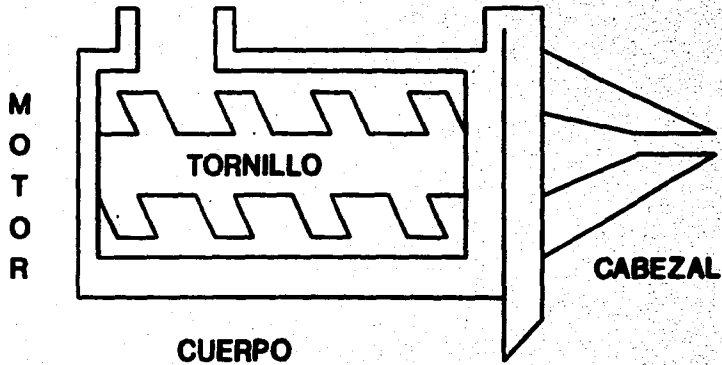
Es una equipo que forza a el hule a fluir a través de la boquilla dándole un perfil al material. Se presentan dos tipos

1) La presión se produce por martinete y 2) la presión se produce por un tornillo sin fin, siendo actualmente el más usado figura (2.3).

La extrusora de tornillo el material es comprimido entre el tornillo y el cuerpo de la tubuladora hasta el cabezal y crear un perfil o colado. El material de alimentación puede ser cargado en caliente o en forma continua junto con un mezclador interno que trabaje continuamente.

En ocasiones se necesita desplazar un volumen bajo en la salida con respecto al de entrada, lo cual se puede lograr por a) reducción del PITCH del tornillo, b) reducción de la

ALIMENTACION



SECCION DE UNA EXTRUSORA DE TORNILLO

FIGURA (2.3)

profundidad de la base del tornillo, c) una reducción global del diámetro del tornillo y del cuerpo de la tubuladora y d) incremento de arranque en el tornillo. El método b y d son los más comúnmente usados, el principal objetivo es darle suficiente compresión, eliminar el aire y asegurar una presión constante en el cabezal. Es importante que se haga una salida total en forma continua debido a los cambios de dimensión, hinchamiento del compuesto e iniciación de vulcanización si el material se estanca en una parte interna de la tubuladora. Cuando se usa una alimentación de hule caliente, la relación longitud-diámetro del tornillo es de 4:1 ó 5:1 y cuando la alimentación es en frío la relación longitud diámetro es de 15:1 ó 20:1 dependiendo del compuesto a extruir.

Existen varios principios a seguir para asegurar una alimentación homogénea, las cuales son:

- El molino calentador debe ser alimentado de dos bancos diferentes de hule. El calentamiento debe ser uniforme y la alimentación al extrusora en forma continua.
- Calentar los dados antes de colocarlos, después la misma fricción genera el suficiente calor para mantener los dados a la temperatura adecuada, con el objeto de obtener de inmediato medidas específicas.
- El material extruido que no cumpla con las especificaciones deberán reprocesarse en un 20% como máximo.
- Al hacer un paro en la extrusora por cambio de dados (medidas del producto), debe hacerse lo más rápido posible ya que el hule se encuentra dentro de la tubuladora y puede sufrir una prevulcanización. Se recomienda que se use un retardador en los

compuestos extruidos. El material del cabezal debe laminarse, enfriarse y puede adicionarse al compuesto fresco hasta en un 10%.

El cuerpo de la extrusora por lo general es de acero endurecido y la cual se encuentra encaquetada, para dar un servicio de calentamiento con vapor al inicio de operación y el servicio de enfriamiento por medio de agua para mantener el hule bajo condiciones de operación sin tener problemas de prevulcanizado. La distancia entre el tornillo y el cuerpo es aproximadamente de 4 mm.

El diseño en especial del cabezal es importante, el compuesto debe fluir al aplicar una presión uniforme en cualquier punto, ya que no puede existir acumulación o espacios muertos debido a que se presentaría material vulcanizado, dando mal acabado al producto final.

2.5 Calandrea:

Esta constituida por rodillos con diferentes configuraciones. Los rodillos rotan y producen hojas, se pueden ajustar y calibrar la distancia de los rodillos para dar un espesor dado de hoja. En la industria hule se usan de 3 o 4 rodillos.

Los rodillos de la calandrea son de acero colado, los cuales tienen suficiente capacidad térmica, en su interior circula agua para mantener las condiciones de operación, los rodillos tienen barreras a 50 mm. de bajo de la superficie, entorno al cual pasa el agua a una temperatura prefijada (15 - 20°C), estos últimos son calentados y enfriados a una velocidad de 1°C/min.

El calandreado se usa para obtener diversos productos tales

como cuerdas ahuladas y bandas transportadoras. Las cuerdas que se usan en la fabricación de las llantas, generalmente se obtienen en una calandria de tres o cuatro rodillos, donde el espesor del material es sumamente importante, figura (2.6).

La alimentación a la calandrea debe ser en forma continua, debe poder distribuir el hule a lo largo de los rodillos uniformemente. El calentamiento del material en el molino, debe ser uniforme procurando que tenga igual temperatura todo el compuesto. El hule calandreado para protegerlo y evitar que se pegue entre si, se recibe en lonas tratadas y polietileno liso.

2.6 Moldeado del material a vulcanizar:

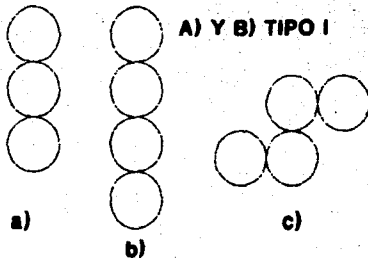
Es una operación que da forma y vulcaniza un compuesto de hule a una presión y temperatura constante. El proceso de moldeo es similar, la forma de introducir el material dentro del molde distingue una técnica de la otra. Los procesos básicos son compresión, transferencia e inyección.

En la producción a gran escala se requiere moldes de acero a una dureza disponible y para corridas pequeñas se usa un material económico como el aluminio.

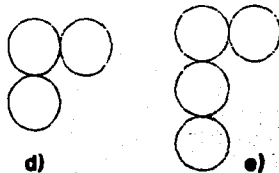
2.6.1 El moldeado por compresión:

Se asegura su consistencia dimensional al cargar con un exceso de material, para llenar todas las cavidades y fluya el material restante a las orillas. El derrame de los canales (ventilas) y surcos proveen de suficiente acomodo dimensional del exceso de material y elimina el aire de las cavidades del molde, siendo el procedimiento usado en las prensas de vulcanización para las

FIGURA (2.4)

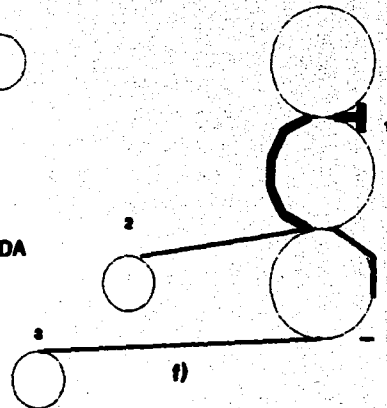


C) TIPO Z, D) Y E) TIPO L INVERTIDA



F) AHULADO DE UNA CUERDA 1) ALI-

MENTACION 2) CUERDA TEXTIL Y 3) CUERDA AHULADA.



CONFIGURACION PARA LA CALANDRIA PARA TRES Y CUATRO RODILLOS

llantas.

En la compresión de moldeo se tiene dos planchas a las cuales se les aplica una presión y son calentadas junto con los moldes por medio de resistencias eléctricas o con vapor saturado a una temperatura de 180°C, a la cual vulcanizan los compuestos de la llanta.

2.6.2 Moldeo por inyección y transferencia:

No se requiere un exceso de material, sólo una ruta de escape para el aire de las cavidades, el molde es cerrado bajo una presión, mientras que el hule es forzado a entrar a la cavidad.

CAPITULO III
PRUEBAS DE LABORATORIO
Y
ESTANDARES

3 Pruebas y Estándares:

La buena calidad de los compuestos de hule va a depender del control desde la etapa inicial que es la recepción y chequeo de materia prima, la cual debe tener una variación mínima de sus propiedades características. En las etapas posteriores también se debe de tener un buen control de las variables de proceso para tener productos con características uniformes.

Se han generado normas, estándares y certificación (ISO 9000) para mantener una calidad uniforme de los diferentes productos que ofrece cada industria ya sea materia prima, partes o producto terminado.

A continuación se describe las pruebas que se le hace a los compuestos de hule en sus diferentes etapas.

- Pruebas de hule y mezclas no vulcanizadas
- Pruebas de material vulcanizado.

3.1 Materia prima:

Normalmente en la elaboración de los compuestos de hule se usan diferentes ingredientes, donde hay que controlar cada uno de ellos por separado antes de efectuar la mezcla. A continuación se mencionan las propiedades que se debe checar a los ingredientes del compuesto de hule.

Hule natural y sintético	<ul style="list-style-type: none"> - Composición química. - Aspecto (forma y color) - Viscosidad Mooney a 100 °C. - Densidad.
Cargas	<ul style="list-style-type: none"> Negras <ul style="list-style-type: none"> - Reforzante o semireforzante - Humedad - Tamaño de partícula Blancas <ul style="list-style-type: none"> - Composición química - Humedad, PH - Granulometría
Plasticantes	<ul style="list-style-type: none"> - Composición química - Viscosidad - Punto de anilina - Temperatura de ignición y de inflamación - Índice de refracción
Activantes	<ul style="list-style-type: none"> - Composición química - Aspecto - Humedad (2h a 105 °C) - Material evaporado (2h a 150°C)
Antioxidantes	<ul style="list-style-type: none"> - Composición química - Aspecto - Punto de fusión
Vulcanizantes	<ul style="list-style-type: none"> - Composición química - Aspecto - Punto de fusión - Residuo de calcinación
Acelerantes	<ul style="list-style-type: none"> - Composición química - Aspecto visual - Punto de fusión - Actividad

3.2 Pruebas de hule no vulcanizado:

3.2.1 PLASTOMEROS:

Se recomienda checar la plasticidad a los diferentes elastómeros con la cual se obtiene el flujo de material. Los plastómeros pueden ser rotatorios o por compresión. El plastómero rotatorio tiene dos ventajas sobre el de compresión, las cuales son:

- 1) Dan grandes velocidades cortantes y el límite superior se fija por la imposibilidad de disipar el calor generado (Viscosímetro Mooney).
- 2) Las pruebas son continuas bajo condiciones constantes, como tiempo de seguridad de quemado (scorch) y características de curado.

3.2.1.2 Plastómetro por compresión:

Pequeños cilindros de hule son comprimidos axialmente entre placas paralelas bajo un tiempo y esfuerzo determinado a una temperatura elevada, las pruebas son simples y rápidas, pero las velocidades constantes son muy bajas, el tiempo de seguridad y velocidad de curado no puede ser generalmente fijadas en forma continua.

3.2.2 El viscosímetro Mooney:

Es el instrumento rotatorio más usado, El disco rota en torno a una cámara cilíndrica hueca, la cual se llena con hule y se producen cortes entre las superficies del rotor y la cámara dando una viscosidad efectiva del hule. La velocidad se controla 2 ± 0.02 rev/min. y una temperatura normal de 100 ± 5 °C.

El tiempo de seguridad (T_s) que corresponde a el tiempo transcurrido desde el comienzo de medida (T_0) hasta el momento de plasticidad en 5 Mooney sobre el valor de plasticidad mínima (P_m).

3.2.3 Tiempo de seguridad (scorch) y velocidad de curado:

El tiempo de seguridad se fija por pruebas de plasticidad para un calentamiento a 100 °C. La velocidad de curado se fija para una muestra vulcanizada a varios tiempos y siguiendo cambios en las propiedades de tensión, dureza, hinchamiento, etc. Dando el tiempo requerido para alcanzar el tiempo de seguridad y curado del material a prueba, por incrementos continuos en rigidez y densidad de entrecruzamiento.

El viscosímetro Mooney opera de 120 - 145 °C, el tiempo de seguridad es T, para la lectura que se eleva 5 unidades entorno al mínimo, la inclinación asentada, indica la velocidad de curado, por conveniencia la velocidad de curado se expresa como el tiempo para leer la elevación de 5 a 35 unidades en torno al mínimo.

3.2.4 Reómetros (Curómetros):

Dan continuos registros de la rigidez del hule al irse vulcanizando a temperatura y presión constante, la rigidez mínima o tensión mínima dan una referencia de la viscosidad del material, incrementandose la elasticidad como la vulcanización. Con una curva de rigidez (tensión) contra tiempo figura (1.2) se obtiene de la lectura de la curva:

- 1) El torque mínimo representa la viscosidad aparente del compuesto de hule al iniciar la vulcanización.
- 2) El tiempo de seguridad o curado incipiente ($t_{sc} + 2$), fija el tiempo para una elevación de dos unidades en torno al torque mínimo, indicando que tan procesable es el material y evitar una posible prevulcanización.

3) Torque máximo representa el módulo de la elasticidad del hule completamente vulcanizado, en ocasiones la curva no es bien definida y se selecciona un valor arbitrario. Cuando la curva reológica del hule tiene reversión y el valor máximo de dicha curva no alcanza un valor constante.

4) Teta 90: es un tiempo arbitrario con respecto al máximo y mínimo torque o rigidez del material, el cual en una gráfica tensión contra tiempo a un teta 90, nos da el tiempo de ciclo de vulcanización, del artículo de hule que estamos procesando.

Torque máxima - Torque mínimo = A

A * 0.9 = B

B + Torque mínimo = Teta 90

3.3 PRUEBAS SOBRE HULE VULCANIZADO:

Los ensayos se han fijado en diversos países de acuerdo a sus normas, la utilización de probetas estándar, permite una repetibilidad de valores y comparar en los diferentes laboratorios. Las probetas estandarizadas se obtienen al troquelar sobre una placa de hule vulcanizado o sobre piezas de producto terminado. Se debe dejar un tiempo de 24 - 72 hr. entre vulcanización y fabricación de probetas.

Las propiedades del hule vulcanizado varían con la temperatura, tiempo y contenido de humedad. Para tener uniformidad en los resultados de las pruebas y chequeos se predetermina la temperatura de prueba y la humedad relativa del aire. Se dan tres temperaturas de cuarto para condiciones de prueba, las cuales son de 20, 23 y 27 °C con un margen de +- 2 °C, el cual se selecciona de acuerdo a las condiciones del clima

de cada país. Al controlar la humedad, cuando se trabaja a 65 +- 5% de humedad relativa (hr) a 20 °C, se debe manejar un rango de +- 1 °C y +- 2% hr.

Las pruebas también se realizan a otras temperaturas de acuerdo a la comisión del hule ISO, las cuales deben concordar con las siguientes temperaturas -75, -55, -40, -25, -10, 0, 20 °C, (23 y 27 °C como alternativas), 40, 50, 70, 85, 100, 125, 250, 200, 225 y 250 °C, en todos los estandares la temperatura de prueba puede ser seleccionada de está lista.

3.3.1 Dureza:

En el hule es la resistencia que ofrece a la penetración de un cuerpo sólido, su medición se hace por medio de durómetros basado en un peso o un resorte que provoca el hundimiento de un punzón. La penetración producida se lee debido a una sistema de amplificación. El durómetro portátil Shore A2 es muy usado debido a su fácil manejo.

3.3.2 Tracción:

Mide la resistencia límite del caucho vulcanizado y su elasticidad. Se puede hacer comparaciones de diversas mezclas y determinar el tiempo óptimo de vulcanizado.

3.3.3 Pruebas de tensión del hule vulcanizado:

Se detallan ampliamente en la sección del ASTM D412-68. Las pruebas se realizan con una maquina que dispone de un dinamómetro, el cual guarda e indica la medida de la fuerza aplicada.

Tensión:

Es la aplicación de una fuerza por unidad de área transversal de la sección original de la muestra.

Fuerza de Tensión = F/A

F = Fuerza (Kgf).

A = Área de la sección cruzada del espécimen (cm²).

3.3.4 Módulo (fijación de tensión):

Es la extensión restante después de que la muestra tiene que ser alargada, se expresa como un porcentaje de longitud natural, puede ser fijada en 200 ó 300% de su longitud inicial y es reportado en Kgf/cm²

3.3.3 Elongación:

Extensión de una unidad uniforme de un espécimen producida por una fuerza de tensión, se expresa como un porcentaje de la longitud original de la muestra.

†Elongación = $[(L - L_0)/L_0]$

L = Distancia entre la marca del banco sobre la muestra alargada.

L₀ = Distancia original entre la marca del banco.

3.3.5.1 Última Elongación:

Máxima elongación antes de la ruptura.

3.3.6 Desgarre:

En base a las normas ASTM D624-73, la muestra debe tener un espesor de 6.3 ± 0.3 mm. El método determina la resistencia al corte de una muestra de hule vulcanizado, se expresa como una

fuerza (Newtons ó lbf) requeridas para desgarrar el espécimen en m. o in. de espesor. Se calcula de varias maneras a) fuerza por unidad de espesor de la pieza a examinar, suponiendo que la fuerza es proporcional a el espesor y es aplicado a todas las formas de piezas a probar, b) Energía gastada por unidad de área de la superficie desgarrada, si la alargadura de la pieza probada es eliminada, está es numéricamente igual a la fuerza por unidad de espesor y c) la fuerza de desgarre para una pieza de prueba se estandariza su espesor y su anchura inicial w . Este asume que la fuerza es también proporcional a w , el cual no es, dado que la fuerza de desgarre puede ser independiente de w , la desviación del ancho estándar son pequeñas, por lo cual no hay error significativo.

3.3.7 Compresión Dinámica:

El desprendimiento de calor por frotamiento interno, el cual eleva la temperatura rápidamente de la muestra, hasta provocar la destrucción de la probeta.

En un flexómetro Goodrich usa una muestra cilíndrica de 2 cm. de diámetro por 2.5 cm. de altura, la cual es sometida a una velocidad excéntrica vibratorias en forma constante. Con dicho aparato podemos obtener lecturas de compresión de las muestras y su temperatura.

3.3.8 Flexión Dinámica:

La destrucción del caucho por compresión dinámica debido a el calentamiento en la masa bajo el efecto del frotamiento interno, también cuando un compuesto de hule se somete a esfuerzos

alternativos rápidos de flexión se deteriora, apareciendo grietas en la superficie, las cuales aumentan rápidamente, hasta el desgarre de la placa.

El aparato de MATTIA mide la resistencia de flexión. Se debe reportar la velocidad de aparición de las grietas y la velocidad de agrandamiento. La velocidad se mide sometiendo la muestra a flexiones repetidas, al hacer en el centro de la misma un corte ya normalizado y determinar el número de flexiones para lograr que la longitud de esta cortadura alcance un valor dado.

3.3.9 Abrasión:

Las pruebas de abrasión estándar dependen del movimiento producido entre el hule y la superficie abrasiva al aplicar una determinada fuerza. Se aplica sólo a compuestos para piso de llanta o material que debe brindar alta resistencia a la abrasión. El material de hule vulcanizado a probar se somete a un disco rotatorio abrasivo con las siguientes condiciones: a) una fuerza constante igual en todas las pruebas, b) una fuerza que produce una fricción de arrastre, a igual potencia de entrada en todas las pruebas. Debido a la falta de repetibilidad en los resultados de las pruebas son expresadas como índices de resistencia a la abrasión.

La pérdida por abrasión, es el volumen desgastado en un tiempo dado, en el método de torque constante es también el volumen desgastado por unidad de energía gastada.

3.3.9.1 PRUEBA DINAMICA DE POLEA:

Se prueba la resistencia a la abrasión y flexión a una llanta (28" x 1 1/2") de bicicleta. La llanta lleva una posición fija, se somete a una banda abrasiva móvil, con las siguientes condiciones:

- Velocidad de 80 Km/h
- Presión de carga 97 Kg/cm²
- Presión de inflado 60 lb/in²
- temperatura de cuarto 40°C
- Duración mínima 45 h (Norma nacional).

3.3.10 Fatiga:

Las pruebas de ASTM usan el flexómetro Firestone y Goodrich, el material de prueba tiene la forma cilíndrica o bloque y se comprime verticalmente por una fuerza constante sujeta a una rápida deformación, usando compresión y una amplitud fija de muestra (Goodrich), o por un movimiento rotatorio (Firestone). Las mediciones son a temperatura elevada, deformación permanente y el número de ciclos de deformación a la falla.

3.3.11 Resiliencia:

Es una relación de energía de entrada y salida en una recuperación total del espécimen formado. Las principales medidas de las pruebas de rebote de un péndulo de hule, la forma del péndulo tiene varias formas, el péndulo Lupke es una barra de acero suspendida horizontalmente, el péndulo se coloca a 100 mm. de la posición de reposo y se mide el rebote (indirectamente el

regreso del columpio) y se expresa como el porcentaje de 100 mm. siendo la "resiliencia del rebote".

3.3.12 Histéresis:

Es la diferencia entre la energía del esfuerzo de deformación y la energía recuperada en ciclo. El trabajo hecho sobre el hule al romper por estiramiento, depende de la cantidad de energía disipada durante la deformación. La medida se hace a diferentes temperaturas de la pérdida de energía histéresis H_b a la ruptura presentado ciclo de fuerza de estiramiento, donde el estiramiento máximo es lo más cercano a la fuerza de ruptura del hule.

En el hule los elementos elásticos de fase continua se rodean de elementos viscosos, tales materiales visco elásticos cuando son deformados, consumen y retardan la deformación elástica. Similarmente la energía es disipada cuando la fase elástica regresa en el proceso de recobrar la fuerza y relevar la energía acumulada. Los elementos viscosos internos son responsables de la diferencia de energía H_b entre el trabajo recuperado y el gastado.

3.3.15 Prueba de Oxidabilidad:

Se debe medir la resistencia al envejecimiento por la adsorción de oxígeno por el compuesto de hule. En la muestra se hacen cortes bien definidos, colocándolos en un recipiente calentado por una resistencia eléctrica. Se llena el recipiente con oxígeno puro, instalándose un manómetro de mercurio. A medida que la muestra adsorbe a el oxígeno cambia la altura de mercurio en el tubo. Tal información se obtiene en 4 hr.

3.3.16 Prueba de Ozono:

El ozono ataca a el hule y lo agrieta, se observa su acción por medio de la cámara de ozono, en cuyo interior circula una corriente de aire ozonizado el cual es producido por medio de un arco eléctrico. El material y sellos de la cámara no deben adsorber ni reaccionar con el ozono. Se debe tener una renovación continua de ozono y mantener una concentración de 50 pphm ± 10 , la temperatura de 25 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ y la humedad del aire relativo de 55 $\pm 5\%$.

Las observaciones según las normas son a 6, 24 y 48 horas, en la cual se describe el tiempo de inicio de agrietamiento, población de agrietamiento y profundidad.

Prueba de luz ultravioleta:

La luz solar y los rayos ultravioleta aceleran el envejecimiento. Las muestras se cubre con una capa de pintura blanca acrílica, una parte de ellas es cubierta con polietileno oscuro la cual se va a usar como referencia, se coloca al intemperie o en la cámara de luz ultravioleta y después de cierto tiempo se determina si el compuesto es manchante o no, con respecto a cambios significativos entre las muestra sometidas a prueba y la muestra de referencia. Si el recubrimiento cambia de color (oscuro o cremoso), el compuesto es manchante.

CAPTULO IV

FORMULACION Y EVALUACION DE LOS COMPUESTOS DE HULE PARA LLANTA

DE BICICLETA

4. FORMULACION DE COMPUESTOS DE HULE:

Al formular una mezcla para un fin específico, se toma en cuenta las propiedades y proporciones de cada constituyente del compuesto, el cual debe cumplir con los servicios requeridos, tener bajo costo y ser procesable. Las propiedades y tiempo de vulcanización pueden cambiar al modificar el sistema de curado y acelerado a usar. El precio de la materia prima muestra constantes fluctuaciones y el que presenta mayor variación es el hule natural.

La materia prima que se emplea en la formulación de compuestos de hule se mencionan en el capítulo I:

- Base de polímero o mezcla de polímeros.
- Agente de entrecruzamiento.
- Aceleradores de la reacción.
- Acelerador modificador (activa o retarda), óxidos metálicos, estearato de zinc para una sistema común de activación y el azufre como sistema vulcanizante.
- Antidegradantes antioxidantes y antiozonantes.
- Cargas reforzantes (negros, mineral y orgánicos).
- Adición de proceso (peptizantes, ablandadores, plastificantes, adherentes, facticios y lubricantes).
- Diluyentes (carga mineral inerte, material orgánico y aceite extendedor).

Las propiedades de los polímeros vulcanizados se resumen en la tabla (4.1).

ASTM D1418	NR	IR	SBR	BR	EPDM	IIR	CR	NER
GRAVEDAD ESPECIFICA	0.93	0.93	0.94	0.93	0.86	0.92	1.23	1.00
TRANSICION VITREA OC	- 75	- 70	- 60	- 85	-588	- 79	- 50	-22
PARAMETRO DE SOLUBILIDAD (Cal ^{1/2} /cm ^{3/2})	8.25	8.25	8.29	8.20	8.00	7.6	8.25	8.25
RESISTENCIA A 100 C	4	4	3	4	3	3	3	2
FUERZA DE TENSION EN LA GOMA	3	3	1	1	1	2	3	1
FUERZA DE TENSION (REFORZADA)	4	4	4	3	3	3	3	3
PROPIEDADES DIELECTRICAS	3	3	2/3	3	3	3	1	1
PERMEABILIDAD A GASES	2	2	2	2	2	4	3	3/4
RESISTENCIA A LA ABRASION	3/4	3/4	3/4	3/4	2/3	2/3	3/4	2/3
RESISTENCIA A LA RUPTURA	3	2	2	2	2	2	3	2/3
RESI. A FATIGA Y FLEXION	3	3	3	3	3	3	2/3	2/3
RESISTENCIA A EL CALOR	2/3	2/3	2/3	2/3	3	3	2/3	2/3
RESISTENCIA A LA FLAMA	2	2	2	2	2	2	3/4	2
RESISTENCIA A LOS FLUIDOS								
-HIDROCARBUROS:								
-ALIFATICOS	1	1	1	1	1	1	3	3
-AROMATICOS	1	1	1	1	1	1	1	2
-ACEITE VEGETAL Y ANIMAL	1	1	1	1	3	3	3	4
RESISTENCIA A LA LUZ	2/3	2/3	2/3	2/3	2/3	2/3	2	2
RESISTENCIA A EL OZONO	1	1	1	1	4	3	3/4	1
RESIS. EXPOSICION ATMOSFERICA	1/2	1/2	1/2	1/2	4	3	3/4	2/3

1) POBRE, 2) MODERADO, 3) BUENO, 4) PENDIENTE

HULES: NR NATURAL, IR POLI-ISOPREN, SBR ESTIRENO BUTADIENO, BR POLIBUTADIENO, EPDM ETILENO-PROPILENO
IIR ISOBUTILEN-ISOPREN (BUTILO), CR CLOPREN Y NBR BUTADIENO ACRILONITRILLO.

TABLA (4.1)

Los parámetros de solubilidad son importantes en la formulación de un compuesto, la cual da una probable compatibilidad de un polímero con otro polímero, o con ingredientes del compuesto, tales como plastificantes, solventes y ayuda de proceso. Los parámetros de solubilidad, se toma en base a una medida de atracción intermolecular y es numéricamente igual a la raíz cuadrada de la densidad de la energía cohesiva. El polímero y los ingredientes del compuesto deben de tener parámetros de solubilidad similar e igual compatibilidad.

El concepto tiene que ser aplicado con cuidado: no da la relación de velocidad de solución, el cual es influida por el tamaño molecular, viscosidad y temperatura. La determinación de parámetros de solubilidad y el método de la atracción molecular, tiene limitaciones. Los valores típicos de un rango de plastificadores, solventes y ayudas de proceso, son dados a continuación.

Valores de parámetros de solubilidad	
Adición al proceso	Parámetro de solubilidad (cal ^{1/2} /cm ^{3/2})
Petróleo JALSA	7.5
Cera Parafina	7.7
Acido Esteárico	8.5
Poliétilen glicol M = 400	9.0
Poliétilen glicol M = 1500	8.8
Diétilen glicol	10.4

Plastificantes (ésteres)	
Diocil sebacato	8.7
Dibutil sebacato	8.9
Diocil ftalato	8.9
Dibutil ftalato	9.4

Solventes			
Propano			6.0
Xileno			8.8
Tolueno			8.8
Benceno			9.2
Metil etil cetona			9.2
Acetona			10.0
Aceite de petróleo	Viscosidad gravitatoria	Punto de anilina °C	Solubilidad (cal ^{1/2} /cm ^{3/2})
Parafínico	0.78	155	7.2
Nafténicos	0.89	71	8.2
Aromáticos	0.96	21	9.2

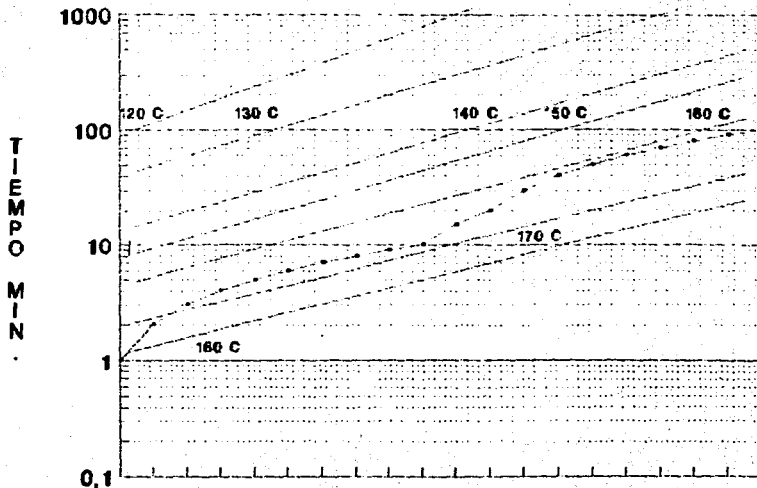
Un diagrama típico del proceso en una industria hulera se describe en la sección 2.1 y la figura (2.1), la cual se resume en:

- Pesado de la materia prima.
- Mezclado (Banbury): añejado, master y mezclado. Se analiza, (viscosidad) se deja reposar 24 horas, pasa a acelerarse o se reprocessa.
- Curado los compuesto de hule (piso-costado, ahulado y ceja) cumple con las especificaciones pasa a:
 - a) Tubulado de piso.
 - b) Calandreado: se hace el ahulado del textil reforzante.
 - c) Ceja: se tubula el material de tal manera que recubra un alambre acerado el cual va reforzar y permitir que no salga la llanta del ring.
- Construcción: Se une el compuesto de piso, costado o pared, ahulado y ceja de acuerdo a las dimensiones requeridas.
- Vulcanización: Es la etapa final del proceso. En la gráfica (4.1) se dan estimados de tiempo de ciclo de vulcanización para diferentes alternativas de temperaturas. vulcanización.

El costo del compuesto de hule se hace aquí tomando sólo materia prima más tres pesos por kilo como gasto de operación,

TABLA DE COMPENSACION DEL TIEMPO DE VULCANIZACION

GRAFICA (4.1)



EQUACION EMPIRICA PARA DETERMINAR CICLO DE VULCANIZACION

se hace una comparación entre los diferentes compuestos de hule, normalmente en una base de volumen o peso. A continuación se describe un procedimiento para la formulación de un compuesto de hule.

Al formular un compuesto de hule se toma una base de 100 (PCH partes por ciento de hule) y se debe tener el peso específico de cada ingrediente.

	PCH	Pesp	Vxc	Kgxc
IR-200	40	0.89	44.94	16.17
SMR-20	60	0.92	65.21	24.26
NEG. GPF	40	1.8	22.22	16.17
HI-SIL	20	2.75	7.27	8.08
ACEITE NAFTA	20	0.9	22.2	8.08
ZnO	3	5.6	0.53	1.21
A. Esteárico	2	0.84	2.8	0.808
Anti-ozonante	2	1.06	1.88	0.808
Cera	2	0.92	2.17	0.808
Resina ADH	2	1.2	1.96	0.808
Azufre ins.	1	2.07	0.48	0.404
ACE. OR-O	2	1.37	1.45	0.808
UACE TMT	0.5	1.42	0.35	0.202
TOTAL	194.5		173.11	78.24

1) Determinar el volumen por compuesto Vxc

P esp: Peso específico.

PCH: Parte por ciento de hule.

$P \text{ esp} = m/V.$

m = masa.

Se hace una suposición $m = PCH$.

Por lo tanto $V_{xc} = PCH/P$ esp

2) Determinar peso específico de la mezcla $P_{esp(mez)}$:

$$m = PCH_{tot} = 194.5,$$

Volumen de la mezcla: $V_{mez} = 173.1$

$$P_{esp(mez)} = 194.5 \text{ kg} / 173.1 \text{ Lt} = 11.23 \text{ kg/Lt}$$

3) Masa total del compuesto que puede manejar el banbury m_{TB} .

V_B : Volumen del Banbury = 70 Lt.

$$\text{masa total Banbury: } m_{TB} = P_{esp(mez)} \cdot V_B = 11.23 \cdot 70 = 78.65$$

$$4) f: \text{Factor } f = m_{TB} / PCH_{tot} = 78.65 / 194.5 = 0.4043$$

5) Peso por compuesto: $K_{gxc} = m_{TB} / PCH_{tot} \cdot PCH_{xc} = f \cdot PCH_{xc}$

PCH_{xc} : PCH por compuesto.

En las tablas (4.2, 4.3 y 4.4) se dan las fórmulas de los compuestos comparativos de piso, cuerda y ceja para las llantas de bicicleta, en la cual se deben tener propiedades aceptables entre los compuestos iniciales II y compuestos propuestos II, manteniendo costos competitivos.

En los tres compuestos para la llanta de bicicleta tablas 4.2 a 4.4 se logra disminuir el costo del compuesto, y las propiedades características como módulo, tensión, desgarré y resistencia al ozono, son menores a los compuestos iniciales pero cumplen con el servicio que deben brindar.

De acuerdo a la norma propia de la industria nacional con respecto a una prueba dinámica de polea (abrasión), una llanta debe durar como mínimo 45 horas, a continuación se mencionan algunos resultados.

TABLA (4.2) COMPUESTO PARA PISO

Material	PCH compuesto I	PCH compuesto II
HN SMR	60.54	30.00 SMR
S B R	20.00	45.00
Polibutadieno	25.00	20.00
Negro FEF	30.00	70.00 HAF
Plast. Nafténico	20.00	15.00
Ac. Esteárico	3.00	2.00
Oxido Zinc	2.00	5.00
Petrolato Vas.	2.00	2.00
Cera	3.00	2.00
Res. Formaldehido	3.00	3.00
Ac. MBTS	2.00	2.50
UAC. MTM	0.20	0.20
Azufre	3.00	2.0
CaCO3	30.00	
COSTO \$/kg	2.6	3.4

Temperatura 180°C, Rango 100, Motor 6 min.
 Viscosidad ML + 4

Torque mín.	10 +-2	11+-2
torque máx.	56+- .3	55+-3
0 + 2	1.8+-0.2	1.3+-0.2
0 90t	3.1+-0.2	3.0+-0.2
Vis. master	73+-6	79+-2
Vis. acelerado	63+-6	65+-2
Tiempo de quemado	10+-1	9+-1
Módulo kgf/cm,	77+-10	82+-10
Tensión kgf/cm,	160+-15	155+-110
Elongación %	530+-60	510+-50
Desgarre kg/cm	40+-5	40+-5
Dureza Shore A2	70+-3	69+-2
Abrasión Pico	6	6
Res. Ozono Hr	105+-5	120+-5
Manchado horas	2.0	2.0
Peso Específico	1.2272	1.11

TABLA (4.3) COMPUESTO PARA CUNEDA

Material	PCH compuesto I	PCH compuesto II
HN SMR	50.00	50.00
S B R	68.75	68.70
NEGRO 660	45.00	55.00
Caolín	35.00	
Plas. Nafténico	10.00	15.00 P. Aromat.
Ac. Esteárico	2.00	2.0
Oxido Zinc	3.00	2.0
Ant. Oxidante	1.50	1.0
Cera	1.00	1.0
Res. Formaldehido	5.00	5.0
Ac. MBTS	1.0	1.5
UAC. TMT	0.5	0.5
Azufre	1.50	3.0
Poliglicol	0.50	
COSTO \$/kg	2.3	2.8

Temperatura 180°C, Rango 100, Motor 6 min.
 Viscosidad ML + 4

Torque mín.	10+-2	11+-2
torqe máx.	55+-3	57+-3
0 + 2	1.3+-0.2	1.7+-0.2
0 90%	3.0+-0.2	3.0+-0.2
Vis. master	60+-5	55+-5
Vis. acelerado	50+-5	45+-3
Tiempo de quemado	10+-5	11+-1
Módulo kgf/cm ₂	57+-10	60+-10
Tensión kgf/cm ₂	120+-2	150+-20
Elongación %	540+-50	550+-50
Dureza Shore A2	57+-2	54+-2
Desgarre	35+-5	45+-10
Res. Ozono horas	2.00	2.00
Man. Luz UV Horas	1.50	1.50
Peso Especifico	1.22	1.088

TABLA (4.4) COMPUESTO PARA CEJA

Material	PCH compuesto I	PCH compuesto II
HN SMR	20.00	30.00
S B R	80.00	70.00
NEGRO 330	50.00	100.00
Caolín	60.00	50.00
Plast. Nafténico	25.00	30.00
Ac. Esteárico	3.00	3.00
Oxido Zinc	15.00	15.00
Ayud. Proc fac.	3.00	3.00
Ant. Oxidante	1.00	1.00
Res. Formaldehido	4.00	4.00
Ac. OBTS	1.00	1.00
Retardador	0.8	1.00
Azufre FLOR	15.00	15.00
NEGRO 660	60.0	
COSTO \$/kg	2.1	2.8

Temperatura 180°C, Rango 200, Motor 6 min.
 Viscosidad ML + 4

Torque mín.	10+-1	10+-1
torqe máx.	120+-5	120+-5
0 + 2	1.1+-0.2	1.0+-0.1
0 90°	5.0+-0.2	4.0+-0.2
Vis. master	85+-10	78+-10
Vis. acelerado	59+-4	55+-5
Tiempo de quemado	5+-1	4+-1
Módulo kgf/cm ₂	---	-----
Tensión kgf/cm ₂	110+-2	118+-10
Elongación %	80+-15	90+-10
Dureza Shore A2	95+-3	91+-3
Desgarre	20+-5	25+-5
Abrasión Pico		
Res. Ozono horas	1.00	1.00
Res. Luz UV Horas	2.0	3.00
Peso Específico	1.36950	1.35593

Llanta nacional
Compuesto inicial (II)
Compuesto Propuesto (I)

DURACION EN HORAS

50
47

Llanta importada

7 a 17

Mientras que el compuesto de costado de la llanta Taiwanesa se encontró que tiene más resistencia a la flexión y menor manchado, comparada a la llanta nacional.

En base a la información que brinda BANCOMEXT (Banco de comercio exterior), en la cual se puede obtener información de todos los productos importados al país en forma definitiva y temporal. La suma de estas dos dan las importaciones totales. La importación definitiva es sólo para el consumo interno del país y la importación temporal se usan para ensamblar las bicicletas de exportación.

A continuación se dan las gráficas (4.2 y 4.3) comparando la producción nacional e importaciones en las llantas de bicicletas. En la cual se observa un incremento de producto importado en más del doscientos por ciento en sólo ocho meses, mientras que la producción nacional ha disminuido considerablemente.

Industrias Queretanas cerró por incosteable debido a una reducción del mercado, un desplazamiento provenientes de países de Asia y la apertura comercial con los países del norte de México. Al hacer un comparativo de costo de:

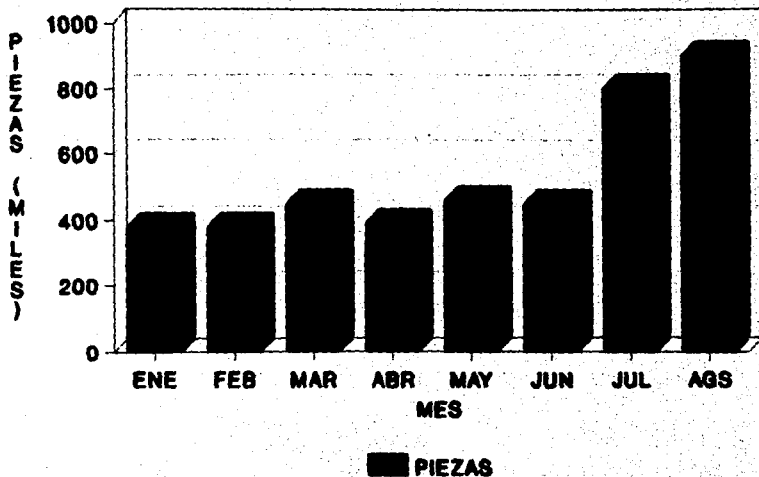
- a) Compuesto de hule en base a precios internacionales:
se manejan costos similares en México.
- b) Mano de obra: La percepción de los trabajadores son menores en la mayoría de los países asiáticos, principalmente en China.
- c) Innovación tecnológica: Tienen mejor tecnología.

d) Servicios: Deberá de incrementar costos por transporte (barco, tren, etc.) y seguros de mercancía.

En base a los índices anteriores, el costo de la llanta de importación es más bajo, en un cincuenta por ciento. La industria nacional trató de protegerse al declarar que las llantas importadas tienen precios de competencia desleal DUMPING. Tal declaración fue difícil de demostrar.

TOTAL DE IMPORTACIONES DE LLANTA DE BICICLETA EN 1993, ENERO-AGOSTO

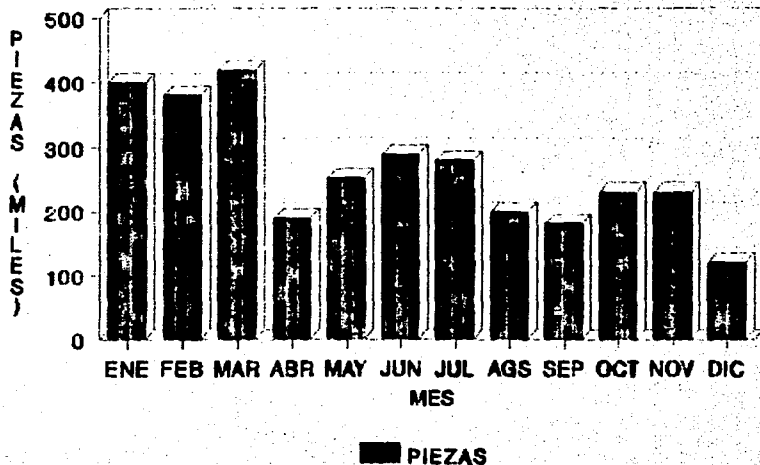
GRAFICA (4.2)



DATOS DE LA S.H.C.P-ADUANAS

PRODUCCION DE LLANTAS DE BICICLETA 1993

GRAFICA (4.3)



PRODUCCION NACIONAL

CONCLUSIONES

En base a la elección de la materia prima en función a sus propiedades y la proporción que debe guardar entre ellas. Se desarrollaron tres compuestos a nivel producción: piso, ahulado de cuerda y ceja, en un Banbury de 70 lt.. Los seguimientos de cada compuesto se hicieron en todas sus etapas de proceso, hasta el chequeo de pruebas finales, comparando llantas nacionales e importadas en la medida 28 * 1 1/2 ,debido a que es la medida de mayor demanda.

Se puede reducir de un veinte a un treinta por ciento el costo de los compuestos de hule para la llanta de bicicleta con las siguientes características:

- Bajo las mismas condiciones en la prueba dinámica de polea (abrasión) la llanta elaborada en este trabajo supera en duración la norma nacional de 45 horas y en más de un trescientos por ciento a la llanta de importación.
- Brinda buena resistencia al agrietamiento, gran flexión y muy poca decoloración.

Una de las principales desventajas en la industria nacional es la adquisición de equipo obsoleto, al cual se le pueden hacer modificaciones y mejorar su eficiencia.

BIBLIOGRAFIA

- 1 BANDERBILLE RUBBER AND OREAS R, T VANDERB COMPANY INC 38 WINFIELD STREET, NORWALK, CT 06855, 1978.
- 2 RUBBER TECNOLOGY AND MANUFACTURE BUTTERWORT ADIT CM BLOW-PUBLIC FOR THE INTITUTION OF THE RUBBER INDUSTRY
- 3 ASTM ANUAL BOOK OF ASTM STANDARS 1988 VOL 9.01 RUBBER NATURAL AND SYNTETIC, GENERAL TEST METHODS, CARBON BLACK.
- 4 ASTM VOL 9.02 RUBBER PRODUCTS, INDUSTRIAL ESPECIFIC AND RELATED TEST METHODS, GASKETS AND TAIREB
- 5 R.H. PERRY C.H. CHILTON EDIT CHEMICAL ENGINEERS FITH EDITION MC. GRAM-HILL 1962