

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA



PROPIEDADES RHEOLOGICAS Y FISICO-DINAMICAS DE LOS ELASTOMEROS Y SUS APLICACIONES AL DESARROLLO Y CONTROL DE PROCESO.

467
T E S I S

P R E S E N T A D A P O R :

ENRIQUE F. WEBER RODRIGUEZ

P A R A O B T E N E R E L T I T U L O D E
I N G E N I E R O Q U I M I C O

1 9 7 6



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

438

CLAS Tril
NO. _____
SER. NO. 437
PRECIO _____



A MI ESPOSA

POR SU INAPRECIABLE AYUDA Y PARTICIPACION
DENTRO DEL PRESENTE ESTUDIO.

CON TODO MI AMOR Y AGRADECIMIENTO.

A MIS PADRES

CUYO SOPORTE Y ESFUERZO HAN HECHO POSIBLE MI FORMACION
PROFESIONAL.

CON EL CARIÑO, RESPETO Y ADMIRACION QUE SE MERECEN.

A MIS TIOS MARTINIANO, CARLOTA Y GUADALUPE.

EN RECONOCIMIENTO POR SU CONTRIBUCION PARA EL MATERIAL DE ESTUDIO EN MI CARRERA Y POR TODA LA AYUDA RECIBIDA.

A MIS HERMANOS

A TODOS MIS COMPAÑEROS DE ESTUDIOS Y DE LABORES.

A TODOS AQUELLOS QUE EN UNA FORMA
U OTRA HICIERON POSIBLE LA REALI-
ZACION DE ESTA TESIS.

	PRESIDENTE	<u>Ing. Jesús Vazquez Rojas</u>
	VOCAL	<u>Ing. Cuthberto Ramirez C.</u>
Jurado asignado originalmente	SECRETARIO	<u>Ing. Rafael Morones S.</u>
Según el tema	1er. SUPLENTE	<u>Ing. Guillermo Alcayde L.</u>
	2do. SUPLENTE	<u>Ing. Carlos Basen V.</u>

Sitio donde se desarrolló el tema: "Uniroyal, S.A." y Domicilio del sustentante.

Nombre completo y firma del sustentante: Enrique Federico Weber Rodriguez



Nombre completo y firma del asesor del tema: Ing. Rafael Morones Escobar



INDICE GENERAL

INTRODUCCION

CAPITULO I

Clasificación rheológica de los fluidos y fundamentos.

- a) Tipos de fluidos, ecuaciones de flujo y dimensiones.
- b) Influencia de las características rheológicas sobre las propiedades fisicodinámicas y condiciones de los aparatos de medición.

CAPITULO II

Conceptos específicos y definiciones de propiedades y parámetros de control para propiedades fisicodinámicas.

- a) Dureza
- b) Resistencia a la tracción
- c) Elongación o alargamiento porcentual
- d) Módulo o esfuerzo de tensión
- e) Deformación permanente
- f) Relajación a la tensión
- g) Resiliencia y generación de calor
- h) Abrasión
- i) Fatiga por flexión o crecimiento de cortadura
- j) Adhesión
- k) Permeabilidad
- l) Resistencia al envejecimiento natural o artificial.

CAPITULO III

Determinación de las propiedades reológicas de los materiales termomóviles.

Subtema 1°

- a) Instrumentación y sistemas de mezclado
- b) Cálculo y análisis de datos, ecuaciones de interrelación y aplicaciones al desarrollo del flujo en proceso.

Subtema 2°

- a) Sistema estadístico para el establecimiento de límites seguros de control.
- b) Correlación entre los datos reológicos y la procesabilidad de los polímeros en compuesto.

CAPITULO IV

Propiedades físicodinámicas de los materiales termofijos.

Subtema 1°

- a) Propiedades de control e instrumentación.
- b) Predicción del comportamiento en servicio por la determinación de la histéresis, resiliencia, abrasión y fatiga por flexión

Subtema 2°

- a) Distribución armónica de las propiedades fisiodinámicas en un producto --- constituido de heterocompuestos.
- b) Efectos de la influencia del medio --- ambiente, condiciones de servicio y --- manejo en procesc sobre los compuestos originales, resistencia al envejeci--- miento, permeabilidad y adhesión.

CAPITULO V

- a) Determinación de las condiciones de prensado, mol--- deo, tiempos de residencia para la vulcanización y--- parámetros de control en proceso a partir de los --- datos rheológicos.
- b) Formulación de compuestos a base de polímeros par--- tiendo de sus condiciones rheológicas y fisiodinámicas para un proceso determinado.

CAPITULO VI

Subtema 1°

- a) Análisis general y correlación matemá--- tica.
- b) Errores instrumentales y conclusiones.

Subtema 2°

- a) Teoría y tesis para el flujo de políme--- ros no Newtonianos.
- b) Teoría y tesis para el servicio de --- polímeros no Newtonianos.

CAPITULO VII

- a) Índice por tópicos
- b) Bibliografía

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

El objeto del presente trabajo es el establecimiento de un criterio ingenieril y físico matemático para poder evaluar, correlacionar y aplicar, las propiedades reológicas y físicodinámicas de algunos fluidos no Newtonianos tales como los compuestos a base de hules naturales y/o sintéticos empleados en la industria de llantas, rodillos ahulados, artículos automotrices a base de hule e industrias huleras similares, las cuales emplean como materia prima básica polímeros de alta viscosidad y necesitan de la herramienta de cálculo necesaria para el diseño, control de proceso y desarrollo de equipo y nuevos compuestos capaces de proporcionar una satisfacción duradera al usuario a base de una óptima calidad.

El equipo necesario para mezclar, extruir, laminar, prensar y vulcanizar estos polímeros fue diseñado originalmente sin tomar en cuenta estas propiedades, sin embargo el avance actual de la ciencia y la tecnología modernas, hace posible en la actualidad que este equipo pueda ser regulado ó reacondicionado para poder cumplir en forma satisfactoria con las estrictas condiciones de proceso de los compuestos que maneja, brindando al mismo tiempo su máxima eficiencia y óptima calidad al producto final para el cual fue destinado.

Cada uno de los procesos unitarios de: mezclado y plastificación, moldesado y vulcanización, es dependiente de

las características reológicas del compuesto, las cuales dependen a su vez de las condiciones de proceso tales como presión, temperatura, tiempo de residencia en una fase del proceso, etc.

Uno de los principales problemas en el diseño y utilización de equipo adecuado para estos materiales elásticos es la medición o determinación científica del "cuanto" puede influir en el compuesto la adición o disminución de alguno de los ingredientes en la fórmula básica y del "como" puede afectar este cambio las condiciones de proceso y servicio para las cuales se diseña el material.

Es precisamente la reología y la determinación de parámetros físicodinámicos de control quienes tienen la respuesta a este problema, puesto que la reología en su sentido más amplio estudia los flujos reversibles e irreversibles, elásticos y no elásticos y las deformaciones que se originan en forma permanente o no permanente en los materiales elásticos cuando éstos se someten a cambios fisicoquímicos durante un proceso.

El propósito de esta ciencia es comprender y desarrollar las constantes reológicas de los materiales y determinar las leyes físicas que describen las deformaciones elásticas y viscosas de éstos cuando se someten a un esfuerzo.

Las deformaciones que nos proporcionan información -

rheológica al ser medidas por un instrumento cualesquiera, deben de ser expresadas por una ley general que sea independiente de los parámetros instrumentales y proporcionen en esta forma información dependiente únicamente del material bajo prueba

Esto, aunque es una condición de cualquier rama del conocimiento científico, en el caso de la ingeniería de diseño para procesos con materiales elásticos, reviste una especial importancia en cuanto a la forma geométrica del equipo de flujo; es decir, el flujo de cualquier material se ha estudiado muy a fondo cuando el ducto es un cilindro y puede quedar bien definido si se conocen la velocidad de flujo volumétrico y la diferencia o gradiente de presiones, sin embargo si el ducto tiene un perfil triangular el problema se complica porque en este caso la viscosidad del material juega un papel primordial.

El rheólogo investigador, el diseñador de equipo y el técnico en compuestos necesitan de instrumentos de medición que puedan proporcionarles información adecuada acerca de los materiales con los cuales trabajan y es muy claro que sin este tipo de información la aplicación a la manufactura y proceso de materiales carecerían de una forma racional de control y el diseño presentaría serios inconvenientes o sería hecho sobre una base totalmente empírica.

El objeto de este trabajo, como fue expuesto al inicio de esta introducción, es el describir estos aparatos, fun-

damentar las constantes que determinan y darles un panorama -- general dentro del campo de la ingeniería y el diseño de equipo para este tipo de fluidos.

La mayoría de los polímeros termoplásticos son estudiados desde el punto de vista de sus características rheológicas, con instrumentos basados en los mismos principios que -- "Poisse" y "Newton" establecieron para la determinación de la -- "viscosidad" de un fluido y que en esencia se reducen a determinar la variación del esfuerzo cortante necesario para desplazar a un fluido cautivo entre dos placas, una móvil y otra --- fija, dentro de un marco isotérmico e isobárico es decir, a -- presión y temperatura constantes.

Desde este punto de vista estudiaremos los siguientes instrumentos:

- 1° Rheómetro
- 2° Viscosímetro

los cuales nos proporcionarán datos útiles para el proceso de mezclado, calandreado y extruido de materiales en el estado -- termomóvil y de sus variables de proceso y de diseño para equipo de proceso.

En el estado termofijo estos mismos polímeros com- puestos serán tratados desde el punto de vista de sus propiedades fisicodinámicas como materiales elásticos, sujetos a deformaciones elásticas o permanentes causadas por esfuerzos de tensión, compresión o corte y cuya información obtenemos basica-

mente a partir de los siguientes instrumentos:

- 1° Tensilómetro
- 2° Resilómetro
- 3° Flexómetro
- 4° Abrasímetro

y finalmente aparatos que nos proporcionan información acerca de las propiedades de resistencia al intemperismo (humedad, -- temperatura, luz, agentes degradantes como el ozono y oxígeno, etc.)

- 1° Cámara de ozono
- 2° Cámara de envejecimiento controlado.

En los capítulos subsecuentes se intentará hacer un estudio de estos instrumentos en forma detallada correlacionando en forma matemática las propiedades que determinan para que puedan ser aplicadas en una forma sencilla al desarrollo y control de proceso produciendo las optimas cualidades de servicio en el producto terminado.

CAPITULO I

CLASIFICACION RHEOLOGICA DE LOS FLUIDOS Y FUNDAMENTOS

a) Los gases y líquidos de bajo peso molecular son llamados "Newtonianos" debido a que su viscosidad es independiente de las condiciones de flujo y depende únicamente de la temperatura, presión y composición. Este es un caso clásico en el cual un solo valor de la viscosidad es suficiente para describir su comportamiento en una forma similar a como un solo valor del módulo elástico describe en un sólido su comportamiento para una deformación dada.

La viscosidad de algunos polímeros puede fácilmente cambiar dentro de un rango de $(\pm 10^4)$ veces como una función de las condiciones de flujo y esto hace necesario un instrumento o instrumentos que sean capaces de medir viscosidades mayores de 10^7 Poises sobre el rango de variación antes descrito. Por esta razón las propiedades reológicas de un polímero de alto peso molecular no pueden quedar totalmente definidas para cada temperatura por un valor único de viscosidad; entonces se hace necesario determinar un rango de variación de viscosidad conocido bajo el nombre de Δ Mooney, en el cual el parámetro fundamental es el tiempo de exposición de un polímero fluyendo entre un rotor que oscila 360° y un plato fijo a régimen adiabático; isotérmico e isobárico. O mejor aún, por un diagrama de flujo que proporcione las variaciones de la viscosidad del polímero como una función de la velocidad de flujo o algún ---

otro parámetro de flujo, a condiciones de presión y temperatura constantes. La ecuación fundamental que describe el comportamiento de la viscosidad de un fluido en flujo laminar está dada por:

$$\eta = \tau / \dot{\gamma}$$

y se le conoce como viscosidad aparente para el caso de los fluidos no Newtonianos. El esfuerzo cortante τ es el origen del movimiento viscoso y se define como

$$\tau = F/b$$

en donde "F" es una fuerza tangencialmente aplicada a la superficie "S" de flujo.

Es de hacer notar que aunque τ tiene las dimensiones de una presión (fuerza/área) no es de ninguna manera una presión puesto que los puntos de aplicación de esta fuerza pertenecen a una área tangencial a la fuerza y no a una normal a la fuerza como en el caso de la presión.

Los elementos moleculares de flujo en la vecindad de un fluido viscoso tienen diferentes velocidades v el gradiente de estas velocidades (en la dirección "x" la cual es perpendicular a la dirección de flujo) está dado por:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dx}$$

y sus unidades son Seg^{-1}

La viscosidad η aparente, puede ser determinada en Poises y representa un coeficiente de fricción interna que mide la resistencia de un material específico al movimiento.

En esta forma pueden ser obtenidos diagramas o curvas de flujo graficando los diferentes valores de τ contra el gradiente $\dot{\gamma}$ y en función de los anteriores fundamentos se define la clasificación reológica de los fluidos.

1) La curva más simple que se obtiene cuando se grafica $\tau = f(\dot{\gamma})$ es una línea recta. M es constante y es el caso descrito en los albores de este capítulo como fluido de tipo Newtoniano.

2) Los fluidos no Newtonianos como aceites, plastisoles, cementos de alto peso molecular y polímeros de cadena larga no mantienen una viscosidad constante y la relación antes descrita puede tomar diferentes formas en la mayoría de los casos difíciles de describir en forma matemática, pero que en forma genérica puede ser descrita con una ecuación de tipo exponencial con la forma siguiente:

$$\tau = K(\dot{\gamma})^n$$

Si los valores de "K" y "n" son constantes la ecuación anterior es una función exponencial pura y en muchos casos describe bastante bien las curvas de flujo para una buena cantidad de materiales y en intervalos grandes de variación de $\dot{\gamma}$ superiores a 3 ó 4 veces el valor original.

Si el fluido recibe el nombre de "dilatante"; en este tipo de sistemas la viscosidad se incrementa cuando $\dot{\gamma}$ se incrementa o cuando el esfuerzo cortante τ se incrementa. Algunos sistemas heterogéneos como suspensiones coloidales viscosas, plastisoles y cementos son "dilatantes".

Si $n < 1$ el fluido se denomina "pseudoplástico" y el fenómeno en este caso se comporta en la forma siguiente: δ se incrementa y "K" o sea la viscosidad disminuye. La mayoría de los polímeros como hule y plásticos durante su período de flujo o sea antes de efectuar una reacción catalítica térmica, se comportan como "pseudoplásticos" durante un rango variable para la oscilación de gradiente de velocidad; siempre y cuando el efecto de la temperatura y el tiempo de exposición a esta temperatura no efectúen un proceso de vulcanización o termofijación de propiedades que ocasionen que n se incremente en función del incremento de los nuevos enlaces químicos que se van a ir formando debido al suministro de energía térmica para efectuarlos y a la proximidad de agentes vulcanizantes o donadores de enlazantes.

El exponente n en la ecuación $\tau = K(\dot{\gamma})^n$ se llama -- índice de flujo y su valor numérico mide la desviación de un fluido con respecto a sus características Newtonianas; tanto como "n" difiere de la unidad, así el fluido difiere de las -- características Newtonianas.

Si graficáramos las características anteriores en un papel logarítmico los comportamientos de los tres tipos de --- fluidos 1) Newtoniano 2) Dilatante 3) Pseudoplástico se --- observen en la forma siguiente con respecto a los valores de -

τ y $\dot{\gamma}$

- 1) Newtoniano: Línea recta con pendiente igual a la unidad y ordenada al origen igual a "K".

$$\text{Ecuación básica: } \log \tau = \log \dot{\gamma} + \log K$$

- 2) Dilatante: Curva cuya pendiente es mayor que la - unidad para cualquier punto de ella y el valor de "K" varía en función de la variación de "n".

$$\text{Ecuación básica: } \log \tau = (n > 1) [\log \dot{\gamma}] + \log K$$

- 3) Pseudoplástico: Una curva cuya pendiente es menor que la unidad para cualquier punto de ella y el - valor de "K" varía en función de la variación de - "n".

$$\text{Ecuación básica: } \log \tau = (n < 1) [\log \dot{\gamma}] + \log K$$

Esta clasificación es aplicable tan solo a los sistemas viscosos de flujo en los cuales la energía que causa la -- deformación se disipa en forma de calor. Para sistemas elásticos, es decir, aquellos que absorben energía y la acumulan --- como "potencial mecánico" la deformación es reversible y como hemos mencionado con anterioridad esto es únicamente dependiente del material bajo estudio, temperatura de flujo, velocidad de deformación e instrumento de medición. Si los esfuerzos que causan la deformación son rápidos, un polímero puede sostener un alto grado de deformación elástica a alta temperatura siempre y cuando su viscosidad sea baja y esta deformación puede o no seguir la ley de "Hooke".

Las propiedades antes mencionadas y que sirven como

base para la clasificación reológica, son de suma importancia en los procesos de manufactura con materiales "viscoelásticos" puesto que pueden hasta cierto punto indicar anticipadamente - el comportamiento del material, al fluir entre el dado de una estrusora o entre los molinos o rodillos de una calandria, la resistencia elástica que oponen al flujo es apreciable y algunas veces adquiere valores altos debidos fundamentalmente a la viscosidad del material, pudiendo a veces influenciar la estabilidad dimensional y las propiedades mecánicas del mismo.

Los polímeros pueden ser diferenciados también de -- los fluidos Newtonianos clásicos por su alto grado de "compresibilidad", el cual puede adquirir valores de 10^3 ó 10^4 veces superiores a los fluidos líquidos normales y por esta razón en un polímero pueden existir gradientes apreciables de cambio en la densidad del material si existen gradientes de presión durante el proceso. Además ha sido observado que el coeficiente de compresibilidad no es constante, sino que varía fuertemente dependiendo esta variación del tiempo de exposición a una presión dada. La variación en volumen puede adquirir valores 10% menores al volumen inicial si la presión se incrementa a 100 atmósferas (103.30 Kg./cm^2). La dependencia de la presión en cuanto a la viscosidad del polímero es otra complicación cuando se estudian sus propiedades reológicas y en algunos casos transiciones de fase pueden ocurrir debidas a la aplicación de presiones muy grandes. Los equipos para medir propiedades ---- reológicas deberán ser capaces de:

- 1) Medir altas viscosidades en rangos extensos para los gradientes de velocidad, esfuerzo cortante, temperatura y presión.
- 2) Medir la respuesta real del material viscoso como una oposición independiente de su respuesta elástica.

En el tema primario de este capítulo he tratado de exponer la clasificación rheológica de los fluidos y los fundamentos sobre los cuales esta clasificación rheológica se ha efectuado, así como las condiciones generales que deben fundamentar a los aparatos de medición. La determinación práctica de los parámetros rheológicos será estudiada en detalle en los capítulos subsecuentes.

CAPITULO II

CONCEPTOS ESPECIFICOS Y DEFINICIONES

En la terminología propia de la industria de los --- polímeros algunos conceptos clásicos tales como; dureza, resistencia a la tracción (tensión), módulo elástico, elongación, plasticidad (viscosidad) etc., adquieren significados muy específicos y algunas veces un poco diferentes de los conceptos -- clásicos de la mecánica y cinemática de los cuerpos rígidos o fluidos Newtonianos clásicos y es el objeto de esta parte del capítulo:

1° Establecer las bases de lenguaje, terminología y conceptualidad específica de propiedades que serán tratadas en las páginas posteriores con el sentido impreso que se les aplica en las presentes definiciones y conceptos específicos:

a) Dureza: Es la resistencia relativa de una superficie de un polímero a la penetración de un punzón con dimensiones de conicidad específicas y bajo una carga dada. Sus unidades son porcentuales respecto a la profundidad de penetración o bien relativas a un cuerpo cuya dureza es patrón y sirve como base para determinar la profundidad de penetración del punzón en el material - bajo prueba, con respecto a la penetración (cero) en el cuerpo patrón. El equipo a usar tiene diversos fabricantes y los métodos para la determinación de esta-

propiedad dependientes del instrumento usado, están --
descritos en: A.S.T.M. D-676, D-314 y D-531.

- b) Resistencia a la tracción (tensión a la ruptura) y ---
elongación (alargamiento porcentual).

Resistencia a la tracción o tensión a la ruptura; es -
la carga por unidad de sección transversal al esfuerzo
(sentido vectorial de la fuerza de tracción) necesaria
para llevar a la ruptura una probeta de polímero con -
perfil y dimensiones específicas, tomada en el preciso
momento en el cual la elongación es máxima. Las unida-
des de tensión a la ruptura son unidades de carga ----
(fuerza) por unidad de sección, similares a las unida--
des de presión pero es de hacer notar que los senti--
dos de las fuerzas de presión y tensión son diametral
mente opuestos. (A.S.T.M. D-412).

- c) Elongación o alargamiento porcentual: Es la deforma--
ción por extensión producida entre dos marcas de refe-
rencia; por un esfuerzo de tracción y se expresa como-
un porcentaje de la distancia primitiva entre las mar-
cas de referencia cuando se obtiene la ruptura. La --
elongación es máxima y recibe el nombre de elongación
a la ruptura. (A.S.T.M. D-412).

- d) Módulo a una elongación dada ó esfuerzo de tensión:
Es la carga por unidad de sección transversal al es--
fuerzo necesaria para producir una elongación dada --

siempre y cuando no se produzca ruptura. En los elásticos a diferencia de otros cuerpos rígidos como el acero, los esfuerzos y las deformaciones no son proporcionales y por esta razón el término "módulo" tiene diferentes significados; en los aceros el módulo es el esfuerzo dividido por la deformación (este valor es una constante) en el caso de los compuestos a base de elásticos este valor no es constante ni mucho menos una razón aritmética, simplemente una pareja coordinada típica de la curva tensión-elongación. (A.S.T.M. D-412)

Para la determinación de las propiedades de módulo, tensión y elongación se utiliza un aparato denominado Tensilómetro, el cual es un dinamómetro compensado muy preciso, en el cual puede variarse la carga a velocidad constante para producir las deformaciones por tracción en la probeta sujeta al ensayo. El procedimiento para la prueba está normalizado y descrito en el (A.S.T.M. D-412) y no es el objeto de este trabajo describir estos procedimientos sino únicamente interpretarlos y proyectar su aplicación práctica a la ingeniería del proceso.

- e) Deformación permanente (a la tensión, al corte o a la compresión): Es la cantidad porcentual de desplazamiento residual medida a un tiempo dado después de eliminar el esfuerzo deformante.

f) **Relajación a la tensión:** La disminución cuantitativa de la tensión de un elastómero sometido a deformación constante durante un período de tiempo y tomada con respecto a su tensión original se llama relajación a la tensión.

g) **Resiliencia y generación de calor:** Es la resiliencia la relación de la energía devuelta por un elastómero al recuperarse de una deformación con respecto a la energía necesaria para producir esta deformación. Sus unidades son porcentuales.

Histerésis: Es la energía que absorbe un elastómero al ser sometido a un esfuerzo deformante y se expresa ordinariamente en función de su resiliencia como 1 menos el porcentaje de resiliencia. A menudo ese fenómeno se manifiesta como conversión de energía mecánica a calor.

Calor generado o incremento térmico: Es la diferencial de temperatura por unidad de masa para un compuesto elastomérico cuyo calor específico se conoce cuando se produce el fenómeno de histerésis. Se mide en unidades de temperatura ordinariamente aunque si el valor numérico del calor específico es conocido es posible interpretarlo en unidades de calor.

h) **Abrasión:** Es específica para un tipo de compuesto y se

define como la resistencia al desgaste por contacto con una superficie abrasiva móvil bajo condiciones específicas de carga y velocidad. Se compara usualmente en porcentaje de resistencia, contra una composición normalizada en condiciones idénticas de ensayo y el factor de medición es: la pérdida de volumen de ambas después de un tiempo determinado de prueba.

Existen tres diferentes tipos de composiciones normalizadas, proporcionadas por la National Bureau of Standards y de las tres siempre se elige la más próxima al valor de desgaste obtenido en la muestra problema siempre y cuando las propiedades de módulo, tensión, elongación y dureza sean similares.

- i) Fatiga por flexión o crecimiento de cortadura: Es la resistencia de un elastómero resiliente a la fatiga resultante de deformaciones repetidas por doblado, extensión o compresión y se mide usualmente en función de los kilociclos de trabajo constante necesarios para propagar una grieta pequeña de dimensiones específicas hasta causar el fallo ó falla de la probeta bajo prueba.
- j) Adhesión: Es la fuerza de unión de un compuesto a base de elastómeros y cualquier otro material. Se puede expresar en diferentes unidades: 1º Unidad de fuerza por unidad de longitud (tomada en el sentido del ancho de la probeta) (A.S.T.M. D-413) y se llama adhesión a ----

tejidos o materiales laminados no rígidos pegados al compuesto. 2° Unidad de fuerza por unidad de área ---- transversal: adhesión compuesto-metal o metal-compuesto (A.S.T.M. D-429). 3° (A.S.T.M. D-816). Aunque es un método propia para adhesivos suele emplearse con frecuencia para determinar la adhesión de compuestos elastoméricos en fábricas y mide la fuerza de corte o esfuerzo cortante necesario para desprender toda el área de contacto entre el compuesto y el material pudiendo relacionar el esfuerzo paralelo a la superficie en contacto -- con el área total de la superficie y expresarlo en unidades de fuerza por unidad de área paralela al corte.

k) Permeabilidad: Es una medida de la facilidad con la que un líquido (no solvente) o un gas (no solvente) pasa a través de una lámina de caucho de espesor conocido y -- sus unidades son unidades de difusividad es decir: unidades de presión osmótica por unidad de espesor, ó bien unidades de masa difundida a través del compuesto por -- unidad de tiempo y de área de contacto.

l) Resistencia al envejecimiento artificial o natural:

Se conocen bajo este nombre una serie de propiedades -- que afectan a los elastómeros durante su servicio y que basicamente están relacionadas con el comportamiento -- que observarán los artículos elaborados a base de polímeros naturales o sintéticos como el hule; estos pueden agrietarse, reblandecerse, endurecerse y ponerse rigi--

dos o degradarse en su estructura molecular debido a la acción de diferentes agentes oxidantes ó disolventes ó calor. Los métodos (A.S.T.M. D-572) (envejecimiento por oxígeno a presión), (A.S.T.M. D-454) (aire caliente a presión) y (A.S.T.M. D-573) (envejecimiento en estufa) son los más usados para medir envejecimientos naturales y sus resultados se expresan como un porcentaje de pérdida de las propiedades físicas tales como módulo, tensión o elongación y pérdida de dureza de la muestra antes y después de la prueba. Pero es de hacer notar que en la introducción a las normas antes citadas se hace la siguiente aclaración. "No se sobreentienda ninguna directa correlación entre estos ensayos acelerados y la duración natural del hule, debido a que la velocidad con la que el deterioro avanza durante la vida normal del caucho varía ampliamente según las condiciones de exposición a la luz, calor y aire y también según la composición y estado de vulcanización del caucho. Este tipo de ensayo es sólo comparativo y debe ser valorado frente al comportamiento de mezclas cuyas características de envejecimiento natural y acelerado sean ambas conocidas."

En cuanto a los métodos de envejecimiento artificial, son de los más usados el (A.S.T.M. D-1149) (conocido también bajo el nombre de agrietamiento en cámara de

ozono). En este método unas tiras rectangulares de no más de 0.100" de espesor se sujetan con grapas ó clips especiales de presión a un marco soporte con una elongación de 20%, se acondicionan por 24 horas a temperatura ambiente y luego se colocan dentro de una cámara especial dentro de la cual circula alrededor de las tiras una corriente de aire a una temperatura entre 32°C y 49°C con una concentración de ozono de 25±5 P.P.C.M. Una observación periódica con base horaria es hecha -- con objeto de anotar la aparición y cuantificación de grietas y los resultados son expresados en función del tiempo transcurrido bajo las condiciones citadas para la aparición de las primeras grietas y su progreso en unidades de tiempo hasta su completa falla por ruptura.

La norma (A.S.T.M. D-471) (cuantificación al deterioro por solventes) establece un método apropiado para valorar los cambios en peso, volumen, resistencia a la tracción, alargamiento ó ruptura y la dureza de las probetas antes y después de la inmersión en un solvente bajo condiciones específicas de temperatura y tiempo de inmersión en ausencia de luz directa. Los solventes a usar están normalizados también y tanto las condiciones de prueba como el tipo de solvente pueden ser seleccionados de una tabla según las condiciones de servicio a que vaya a ser sometido el material bajo prueba.

En este segundo tema he tratado de exponer los conceptos básicos y algunas definiciones características generales al ensayo con productos a base de hule. Para mayor información al respecto podrá consultar el interesado las normas -- (A.S.T.M.) (American Society for Testing Material) 1916 Arch.- St., Filadelfia, Pa. EUA.

CAPITULO III

SUBTEMA 1°

DETERMINACION DE LAS PROPIEDADES REOLOGICAS DE LOS MATERIALES TERMOMOVILES.

A) Instrumentación y Sistemas de Mezclado.

Mezcladores Internos y Molinos Abiertos de Rodillos:

La fase primaria para la evaluación de un compuesto constituido en base 100 por polímeros, es precisamente el mezclado de los elastómeros con las cargas de refuerzo, plastificantes, activadores, resinas y agentes de unión, antidegradantes y demás aditivos que se deseen añadir al compuesto. Si no se adiciona ningún agente curativo tal como azufre o donador de azufre, peróxidos, resinas activadas o similares; ni tampoco un acelerador catalítico como: gusnidinas, sulfenamidas, --thiazoles o similares (la clasificación completa de agentes de vulcanización (curstivos) y aceleradores puede verse en manuales especializados tales como "Compounding Ingredients for --- Rubber", manual editado por la revista Rubber World, o bien en libros especializados de química de polímeros, cuyas bibliografías se citan en el capítulo correspondiente de este trabajo). Así pues, si no se adiciona ninguno de estos compuestos la mezcla inicial recibe el nombre de "mezcla maestra" y pocos parámetros pueden obtenerse de ella. Ordinariamente se comprueban-

su viscosidad y gravedad específica, pero cuando los materia--
les para vulcanización son edicionados la "mezcla final" es --
obtenida y de ella pueden obtenerse con el equipo apropiado --
todas las demás constantes mencionadas en el Capítulo II.

Para tal objeto existen varios equipos de mezclado.-
En este trabajo hablaremos tan sólo de dos de los más usuales--
en nuestro país: los mezcladores internos o "Banburies" y los--
molinos de rodillos o molinos Schwabenthau.

Un mezclador abierto de rodillos consiste basicamen--
te de un par de rodillos huecos paralelos de superficie exte--
rior endurecida, cuya distancia entre sí puede variarse para -
ajustar el espesor del banco de mezclado, un moto reductor que
imprime velocidades diferentes al rodillo delantero o lento y
al trasero o rápido y un freno o dispositivo de seguridad que
detiene la acción de los rodillos en caso de emergencia. Se --
requiere como servicio vapor saturado para calentar los rodi--
llos y agua de enfriamiento para enfriarlos.

Un mezclador interno ó banbury consiste basicamente--
de una cámara de mezclado dentro de la cual giran dos helicoi--
des de 1 ó 2 álabes cada uno. Estos helicoides giran a dife--
rente velocidad; un pistón neumático para presionar la mezcla--
dentro de la cámara, una compuerta de alimentación y una des--
carga, un sistema de inyección de líquidos viscosos y un moli--
no auxiliar para terminar un mezclado apropiado.

Ambos aparatos, el molino abierto y el mezclador in-

terno, trabajan bajo el mismo principio de bandeado y corte por fricción del polímero base, para la incorporación paulatina de los demás ingredientes. Sin embargo el mezclador interno tiene ventajas técnicas superiores sobre el molino como son: dispersión más homogénea de los ingredientes, velocidad superior durante el mezclado, temperatura alta de descarga ocasionando la fusión y mejor incorporación consecuentemente, de los materiales fusibles entre 50 y 180°C, un efecto de amasado contra las paredes de la cámara de mezclado y un efecto de flujo turbulento continuo entre los helicoides con alabes que ocasionan un efecto cortante sucesivo de la mezcla, reduciendo en forma considerable su viscosidad, puesto que fracciona en grado molecular las cadenas largas del polímero y desorganiza por completo su estructura molecular inicial debido al trabajo mecánico suministrado por los helicoides.

Una vez que hemos descrito los aparatos en donde se realiza el mezclado pasaremos a hablar propiamente de este y de las variables y constantes de proceso que lo rigen.

En un mezclador cerrado o abierto son parámetros de control: la temperatura de descarga, el tiempo de mezclado, el orden de adición de ingredientes, la potencia eléctrica suministrada, el nivel de dispersión obtenido, la presión interna sobre la mezcla en el caso de un banbury y el banco o cantidad de mezcla entre los rodillos en el caso de un molino, y por supuesto el tamaño de pesada o cantidad de mezcla en cada carga.

La constante básica que rige todos estos parámetros-- es la velocidad de los helicoides y los rodillos, además de su diseño y características básicas que en sí dependen del diseño mecánico del equipo.

Partiendo del estudio térmico del equipo obtenemos:

$$(1) \quad \frac{Q_m}{t_c} = G_m C_p \frac{\sum \Delta T}{n}$$

en donde:

$\frac{Q_m}{t_c}$ = el calor generado en el mezclador en un tiempo t_c que -- corresponde a un ciclo completo de mezclado.

G_m = tamaño de la carga en el mezclador X unidad de tiempo (ó tiempo total del ciclo).

C_p = la capacidad calorífica del compuesto a la presión de -- mezclado.

ΔT = la diferencial de temperatura obtenida por la adición de un ingrediente o conjunto de ingredientes durante cada-- etapa del ciclo.

n = número de etapas o adiciones de ingredientes durante el ciclo.

Del análisis dimensional de la ecuación anterior obtenemos:

$$\frac{\text{Kcal}}{\text{seg}} = \frac{\text{Kg}}{\text{seg}} \frac{\text{Kcal}}{\text{Kg}^\circ\text{C}} \Delta^\circ\text{C}$$

El tamaño en (Kg) de la pesada a mezclar en un ---- banbury puede calcularse en la forma siguiente:

$$(2) \quad G_m = f_c V_m \rho_{\text{comp.}}$$

En donde:

f_c = factor de carga del mezclador

V_m = volumen total de la cámara de mezclado del banbury (lts.)

$\rho_{\text{comp.}}$ = densidad del compuesto (en Kg/Lt. o Kg/dm³)

Es de hacer notar que el factor de carga (F_c) está -- intimamente relacionado con la viscosidad del compuesto, su -- factor de compresibilidad a una presión dada, el estado físico de desgaste en el interior de la cámara de mezclado y la tempe ratura máxima que se pretenda alcanzar durante el ciclo, además de la gravedad específica del compuesto en particular. Así --- pues, antes de seleccionar un (F_c) determinado es necesario -- conocer los siguientes datos:

a) Viscosidad pretendida en el compuesto (lo más usual es expresarla en grados Mooney). La clasificación siguiente es -- una selección arbitraria para este estudio en particular:

- * I- Compuestos de viscosidad normal (entre 75 y 100°-
°Mooney)
- * II- Compuestos de media viscosidad (entre 55 y 75° -
°Mooney)
- * III- Compuestos de baja viscosidad (entre 35 y 55° -
°Mooney)

b) Factor de compresibilidad entre (10 y 25%) @ 450% re-
lación de compresión (esto fija una presión absoluta entre 60-
y 65 P.S.I.A.).

c) ¿El mezclador es nuevo o usado?

d) ¿La temperatura de mezclado variará de 50°C a 180°C --
como máximo?

e) ¿La gravedad específica varía entre: 0.90 y 1.10?

Si las respuestas son afirmativas y se conocen los -
datos, el siguiente estudio puede aplicarse.

Equipo Nuevo y Viscosidad Normal: El factor de carga deberá reducirse 0.05 por cada 6° Mooney de incremento en la viscosidad del compuesto a partir de 75° Mooney es decir:

Para 75°	*Mooney	Fc= 0.95
Para 81°	*Mooney	Fc= 0.90
Para 87°	*Mooney	Fc= 0.85
Para 93° hasta 100°	*Mooney	Fc= 0.80

Equipo Usado y Viscosidad Normal: El factor de carga deberá reducirse 0.06 por cada 6.5° Mooney de incremento en la viscosidad del compuesto a partir de 75° Mooney es decir:

Para 75°	*Mooney	Fc= 1.15
Para 81.5°	*Mooney	Fc= 1.09
Para 87.5°	*Mooney	Fc= 1.03
Para 103.5°	*Mooney	Fc= 0.97

Equipo Nuevo y Media Viscosidad: El factor de carga deberá reducirse 0.05 por cada 5° Mooney de incremento en la viscosidad del compuesto a partir de 55° Mooney es decir:

Para 55°	*Mooney	Fc= 1.15
Para 60°	*Mooney	Fc= 1.10
Para 65°	*Mooney	Fc= 1.05
Para 70°	*Mooney	Fc= 1.00
Para 75°	*Mooney	Fc= 0.95

Equipo Usado y Media Viscosidad: El factor de carga deberá reducirse 0.03 por cada 10° Mooney de incremento en la viscosidad del compuesto a partir de 55° Mooney es decir:

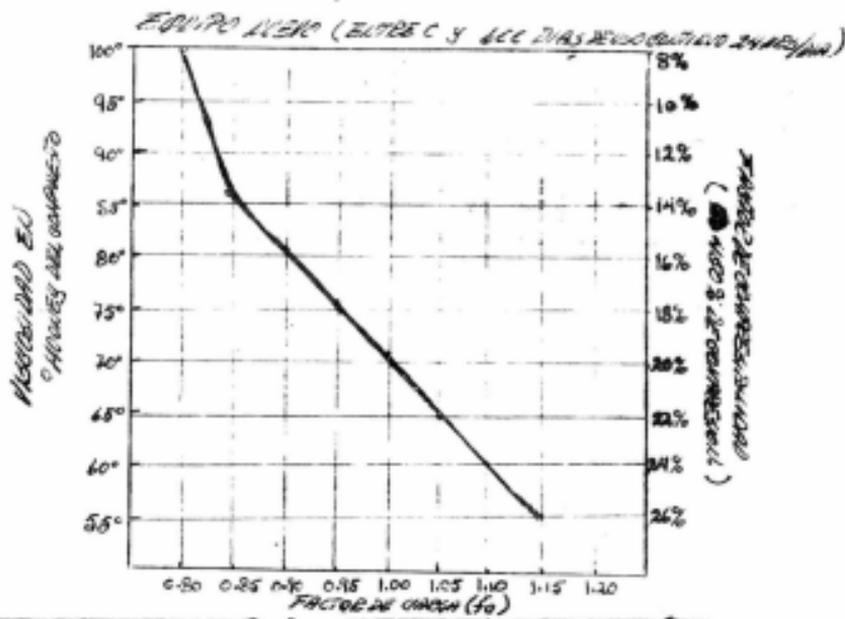
Para 55°	*Mooney	Fc= 1.21
Para 65°	*Mooney	Fc= 1.18
Para 75°	*Mooney	Fc= 1.15

Para compuestos de baja viscosidad no es aconsejable utilizar factores de carga inferiores a 1.15, salvo que su gravedad específica sea superior a 1.10 y su factor de compresibilidad inferior a 10%.

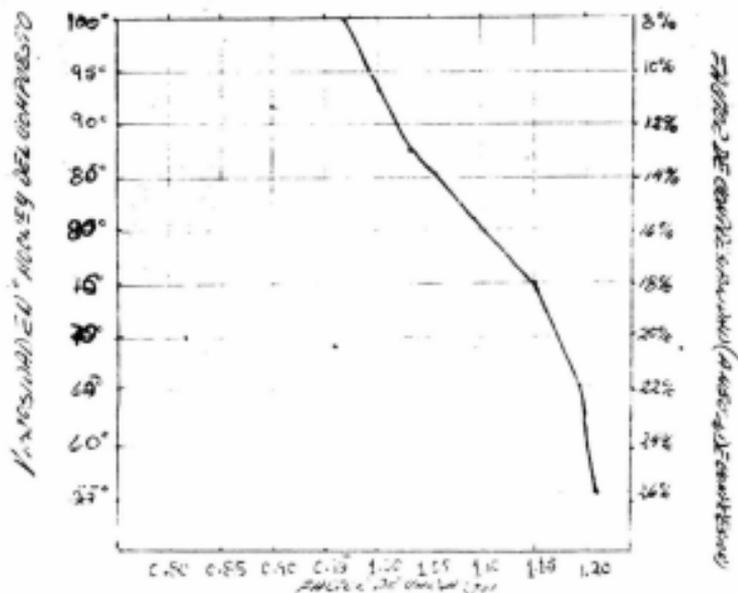
Con los anteriores datos pueden construirse los siguientes monogramas que pueden ser utilizados para fijar factores de carga en mezcladores internos con helicoides de dos --- álabes operando con presiones interiores de 60 a 65 P.S.I.A. y velocidades de 20, 30 ó 40 R.P.M. en la flecha motriz de los - rotores.

* Nota importante: Las viscosidades aquí mencionadas - son MLR 1 + 4 a (100°C); con el método de preparación que --- será descrito en las páginas posteriores.

NO. DE VENTANAS PARA CUBRIR (F_0) EN FUNCIÓN DE LA PENDIENTE Y EL FACTOR DE CORRECCIÓN DE LOS ANCHOS DE LOS CUBRIMIENTOS DESLIZANTES EN PANDEROS AUTOPURGANTES.



EQUIPO USADO (ENTRE 600 DIAS Y 1800 DIAS DE USO CON UN 2400/2400)



Del anterior estudio realizado por el suscrito en -- dos mezcladores internos, un Banbury # 11 y otro 3-A de la --- Cía. Farrell, propiedad actual de Uniroyal, S.A., se desprende lo siguiente:

La siguiente instrumentación es requerida para establecer un control de proceso adecuado y poder fijar en forma - satisfactoria tamaños de pesada en un banbury.

Instrumentos de Laboratorio:

- I°- Rheometro y/o viscosímetro (de platos y rotor circular concéntrico.)
- II°- Prensa isotérmica con manómetro del tipo hidráulico.
- III°- Soluciones valoradas para determinar SP.GR.

Instrumentos de Control en Banbury:

- I°- Graficador de temperatura de mezclado con termo copia en la recámara.
- II°- Amperímetro para registrar intensidad de corriente a la entrada del motor principal que mueve los helicoides.
- III°- Manómetro de entrada de presión de aire al pistón - de comprésion al martinete o peso flotante.

Nota: Los instrumentos I° y II° pueden ser reemplazados por un medidor de potencia eléctrica consumida (Wattmetro) con registrador, sin embargo no es el objeto de este estudio dicho reemplazo.

A continuación se expone un estudio detallado de --- como fueron empleados el rheometro y viscosímetro como herramientas.

FOTO 1

ESTRUCTURA DE UN PERIMETRO.



FOTO 2

PLATEO BASICO Y GRAFICADOR DE UN
PERIMETRO.

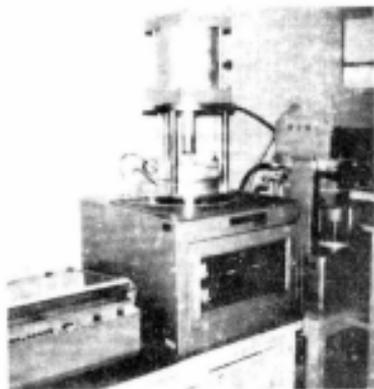


FOTO 3

PLATEO BASICO DE UN PERIMETRO DE
UN PERIMETRO.

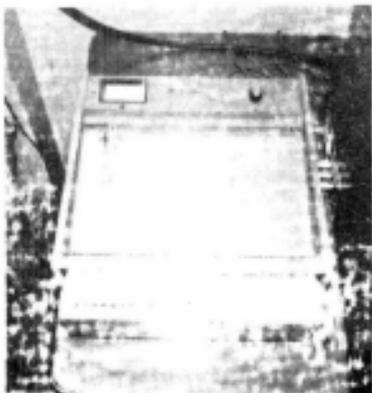


FOTO 4

MUELA BASICA, (LARGO) DE UN
VELOCIMETRO.



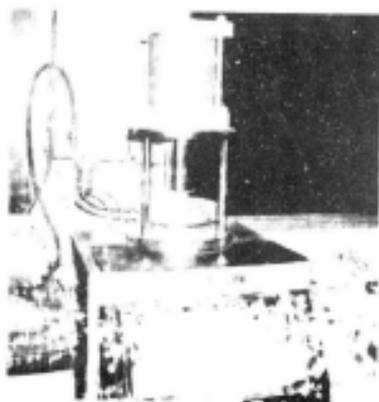
FOTO 5

MUELA, (LARGO) Y (CORTO) DE UN
VELOCIMETRO.



FOTO 6

MUELA BASICA Y MUELA DE CONTACTO,
INSTALADO EN UN VELOCIMETRO.



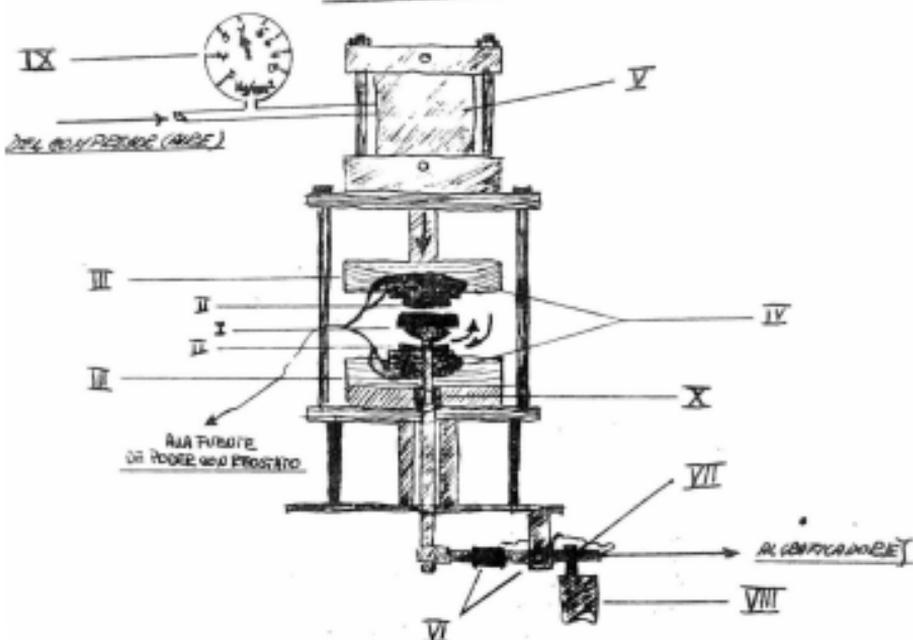
I² Rheometro Y/O ViscosímetroPrincipio:

Ambos aparatos tanto el rheometro de disco bicónico como el viscosímetro de rotor plano y moletado, son regidos - bajo el mismo principio operacional básico; el esfuerzo (ocilante en un rheometro o continuo rotacional en un viscosímetro) pero de corte en ambos casos, el que se aplica a un espécimen (muestra) bajo presión constante (4 Kg/cm^2), en una cavidad -- cilíndrica calentada por resistencias eléctricas y controlando la temperatura en forma muy exacta ($173^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$) por medio de un rheostato. Los cambios en el módulo, los cuales son proporcionales al incremento en la viscosidad del polímero causado - por los intercrossamientos de cadenas a nivel molecular son --- continuamente medidos y registrados.

La figura # 1 proporciona un esquema del equipo:

1.º MEDICIÓN DEL DIÁM. OBTURANTE EN UN REGULADOR DE DISCO BUCALIZADO.

FIGURA # 1



- I _____ Disco BICOVICO (CON MUESTRA).
 II _____ CILINDROS CUADRADOS (SUPERIOR E INFERIOR RESPECTIVAMENTE).
 III _____ PLACAS y DADOS (SUPERIOR E INFERIOR RESPECTIVAMENTE).
 IV _____ RESISTENCIA ELASTICA (SIN ADAPTACION).
 V _____ CILINDRO DE AIRE Y PISTON.
 VI _____ SELLO RES DE TORQUE (TRINUS DRES.)
 VII _____ BRAZO DE TORQUE.
 VIII _____ EJE DEL MOTOR DE AIRE.
 IX _____ MANOMETRO (1/2 cm).
 X _____ BALERO

Operación: (Con referencias a la Fig.# 1)

Un disco bicónico (I) (Fig. 1) embatido en la muestra calentada oscila con una amplitud de 1° de arco en el caso del rheometro o con oscilación completa de 360° en el caso del viscosímetro. La resistencia (originada por el incremento de la viscosidad o expresándolo en terminología propia de la industria, decremento en la plasticidad y aumento de dureza.)--- causa una deformación del brazo de torque (VII) conectado al disco o rotor según el caso; cuatro sensores transistorizados (VI) unidos al brazo de torque miden y transmiten el grado de deformación en forma de señal eléctrica al sistema de registro (graficador).

Notas: En el aparato usado (rheometer 100 de Monsanto) el arco puede ser variado de 1° a 3° ó 5° , dependiendo del módulo elástico del compuesto bajo prueba. A mayor módulo, --- menor arco de oscilación. En el viscosímetro (Fig. 3) (modelo compacto también de Monsanto) la oscilación es completa debido a que tan solo se determina el período de flujo de la curva, --- es decir la etapa termomóvil del elastómero.

Registro:

Los resultados son registrados en: (pulgadas-libra)- en la escala del rheometro contra tiempo (minutos) sobre una gráfica de $11''$ por $8.5''$ plana, o bien en unidades Mooney (escala relativa de 0 a 100° Mooney) en la gráfica continua del --- viscosímetro contra tiempo (minutos) en un rollo de papel grá-

RHEOGRAMA TÍPICO DE UM COMPUESTO.

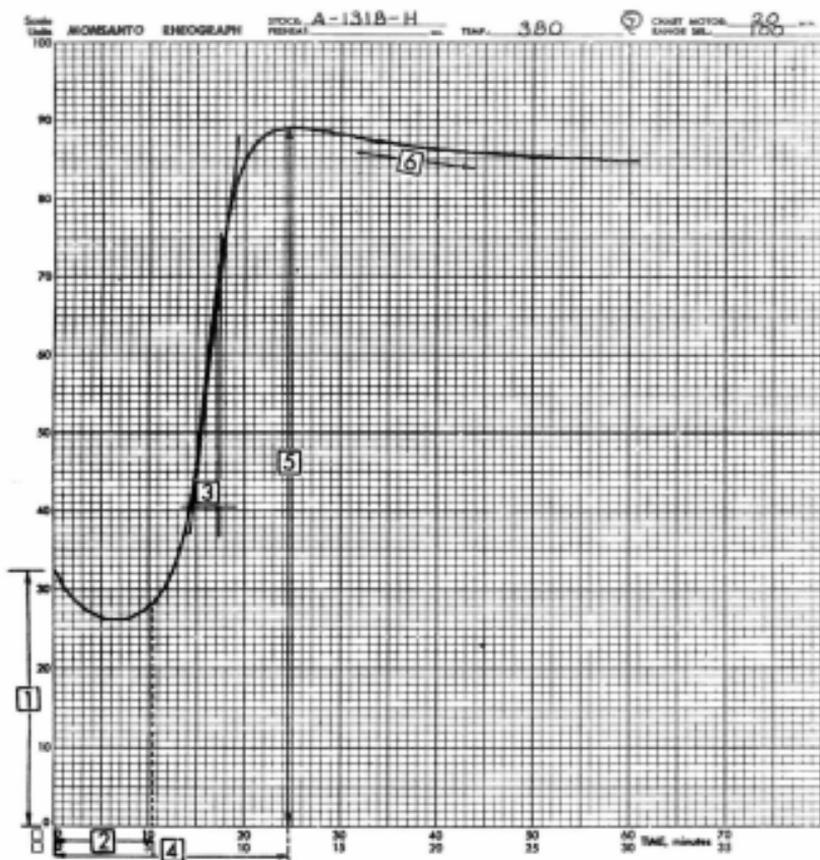
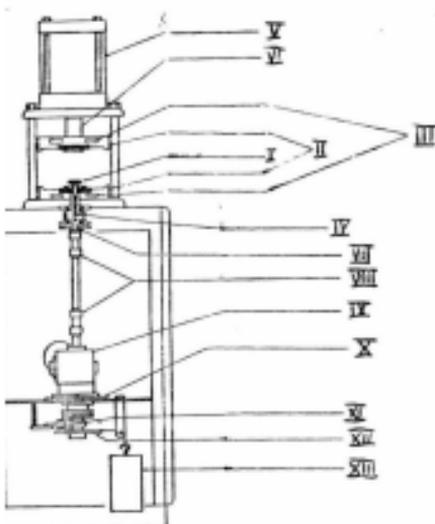


FIGURA #2

II: VIBRADOR, MECANISMO DE UNO DE LOS DOS EJEZ Y ROTOR PLANO
FIGURA 3



- I ——— ROTOR PLANO (SWHJESTER)
- II ——— PLATOS SUPERIOR E INFERIOR SUAVES (BUNNYCOO) (RESISTENCIA)
- III ——— RESISTENCIAS ELASTICAS (SISTEMA A DUALSOPUS)
- IV ——— MECANISMO DE ACCION Y DESPLAZAMIENTO DEL ROTOR
- V ——— CILINDRO PRESURIZADO (RESERVA DE AIRE)
- VI ——— PISTON PRESURIZADO
- VII ——— FLECHA DE TRABAJO Y SOPORTES DE POSICIONADO
- VIII ——— CORPES FLEXIBLES
- IX ——— MOTO REDUCTOR CON TRABAJO CONTINUO
- X ——— SOPORTE DE MOTO Y SUS PARTES CONEXIONADAS
- XI ——— BARRAS DE TRABAJO
- XII ——— ROTOR DE OPERACION
- XIII ——— RESERVA DE OPERACION (DE AIRE)

fino continuo especial.

Las velocidades de recorrido de la plumilla en el -- rheometro o de desplazamiento de gráfica en el viscosímetro -- pueden ser variadas con alta precisión, con objeto de permitir lecturas exactas de los parámetros de proceso, (tiempos cortos entre 1 y 15 minutos) de vida de calor dependiendo del compues-
to final.

Interpretación de Datos:

El rheograma en la figura # 2 representa una curva - típica de vulcanización realizada en un rheometro. Las siguien-
tes explicaciones corresponden a las porciones numeradas en la curva rheométrica:

1.- Viscosidad Original de la Mezcla: La diferencia entre la viscosidad original y la viscosidad mínima (punto de infle-
xión inferior) indican el grado de termoplaticidad del com---
puesto.

2.- Período de Inducción o Tiempo de Quemado: Es el tiem-
po requerido para iniciar la vulcanización propiamente dicha.

Nota: Hasta este punto hemos descrito unicamente pro-
piedades del polímero en compuesto, que corresponden a sus ---
características thermoplásticas. El período comprendido entre-
(1. y 2.) se conoce como período de flujo; proporciona infor---
mación sobre las propiedades rheológicas del proceso interme---
dio y puede ser determinado también mediante el viscosímetro.

3.- Velocidad de Vulcanización: La mayor o menor pendiente del segmento rectilíneo de la curva se conoce con el nombre de velocidad de vulcanización.

4.- Tiempo para Máximo Grado de Vulcanización:

5.- Máximo Grado de Entrecruzamiento Intermolecular ó --- Máxima Viscosidad ó Torque para Vulcanización Máxima:

6.- Reversión, Regresión o Degradación de la Termofijación de Propiedades.

Nota: Los puntos 3, 4 y 5, describen la etapa de --- termofijación de propiedades y son medidos en forma continua - tan solo en un reómetro; la correlación con los módulos obtenidos en forma no continua con la prueba de tensiometría es - muy buena y será estudiada en otro capítulo. El punto # 6 nos proporciona información sobre la estabilidad térmica del compuesto en servicio.

B) Cálculo y Análisis de Datos: Ecuaciones de -----
Interrelación y Aplicaciones al Desarrollo del Flujo en Proceso.

Como se ha visto, las tres secciones de la curva ---
 rheométrica, período de flujo, etapa de vulcanización y perí-
 odo de reversión, de acuerdo con las notas alusivas a la figu-
 ra # 2, son de interés para la ingeniería de proceso y control
 del mismo.

A continuación enunciare un procedimiento analítico-
 gráfico de cálculo geométrico para determinar puntos de inte-
 rés en los rheogramas y gráficas del viscosímetro.

I° Rheometro.

a) El punto de arranque de la curva conocido como visco-
 sidad original del compuesto, puede ser leído en forma directa
 de la gráfica. (En el ejemplo de la figura # 2 corresponde con
 32.2 pound-inch).

b) La delta de viscosidad se obtiene restando el punto --
 mínimo (26 pound-inch en el ejemplo) el valor de la viscosidad
 original ($\Delta = 26 - 32.2 = -6.2$). Se acostumbra utilizar el-
 signo (-) para indicar que se trata de un diferencial de visco-
 sidades.

c) El tiempo de quemado o inicio de la vulcanización se -
 determina con el punto sobre la curva que se encuentra dos uni-
 dades de torque por encima de la gráfica en su punto mínimo, -
 leyendo directamente en la escala de tiempo y corrigiendo por-

el factor de tiempo, utilizado al seleccionar la velocidad de recorrido. (En el ejemplo el factor es la unidad y $t_g = 10.5$ min., utilizando la escala superior completa).

d) La velocidad de vulcanización se obtiene trazando una recta tangente a la curva entre los puntos de 40% y 90% de vulcanización respectivamente y acostumbra expresarse como la pendiente de la recta tangente a la curva reológica en dicho segmento. (En el ejemplo: $R_c = 24/3 = 8 \frac{\text{POUND-INCH}}{\text{MINUTO}}$)

e) El máximo punto de inflexión de la curva determina el torque para máxima vulcanización y puede ser leído directamente de la gráfica. (En el ejemplo $T_{Max} = 89$ pound - inch).

f) El período de reversión es muy variable y difícil en la mayoría de los casos de determinar con precisión, sin embargo suele considerarse como el tiempo reómetro utilizado por el compuesto desde su punto máximo de inflexión (T_{Max}) hasta el punto donde la degradación de propiedades se estabiliza por primera vez antes de que ocurren indicios de pirólisis. -- (En el ejemplo 35.5 minutos).

A partir de los cálculos anteriores puede fácilmente localizarse cualquier tiempo para un porcentaje de vulcanización requerido, utilizando la siguiente ecuación geométrica general para curvas reométricas.

$$T_{(X\%)} = (T_{MAX} - T_{MIN.})(X\%) + T_{MIN.}$$

A manera de ejemplo serán calculados los tiempos --- para 40% y 90% de vulcanización en el rheograma de la figura # 2.

$$\text{SEA } X \% = 0.40$$

$$\text{Entonces: } \mathcal{G}(40\%) = (89-26) (0.4) 26 = 51.2 \text{ (pound-inch)}$$

Con el valor de 51.2 pound-inch nos transportamos a la gráfica sobre la escala de torque y obtenemos un valor de 15.5 minutos requeridos para alcanzar el 40% de la vulcanización total.

$$\text{SEA } X_2 \% = 0.90$$

$$\text{Entonces: } \mathcal{G}(90\%) = (89-26) (0.9) 26 = 82.7 \text{ (pound-inch)}$$

Con el valor de 82.7 pound-inch nos transportamos -- nuevamente a la gráfica y obtenemos un valor correlativo de -- 19.5 minutos requeridos para alcanzar el 90% de la vulcanización total.

Si ahora recalculamos Rc_2 (velocidad de vulcaniza--- ción en función de los parámetros anteriores obtenemos:

$$Rc_2 = \frac{(90\%) - (40\%)}{(90) - (40)} = \frac{82.7 - 51.2}{19.5 - 15.5} = \frac{31.5}{4} = 7.9 \frac{\text{pound-inch}}{\text{minuto}}$$

De donde:

$$Rc_1 \approx Rc_2$$

Lo cual es una magnífica correlación.

GRAFICAS

CHART MOTOR 12 min
 RANGE SEL 100
 PREHEAT 40 sec

STOCK 1833-A
 ARCS 360 °
 TEMP 100 °C

DATE 12-12-1973
 OPER. E.W.
 PROJ NO. TEMP CONTROLS

TEMPERATURE

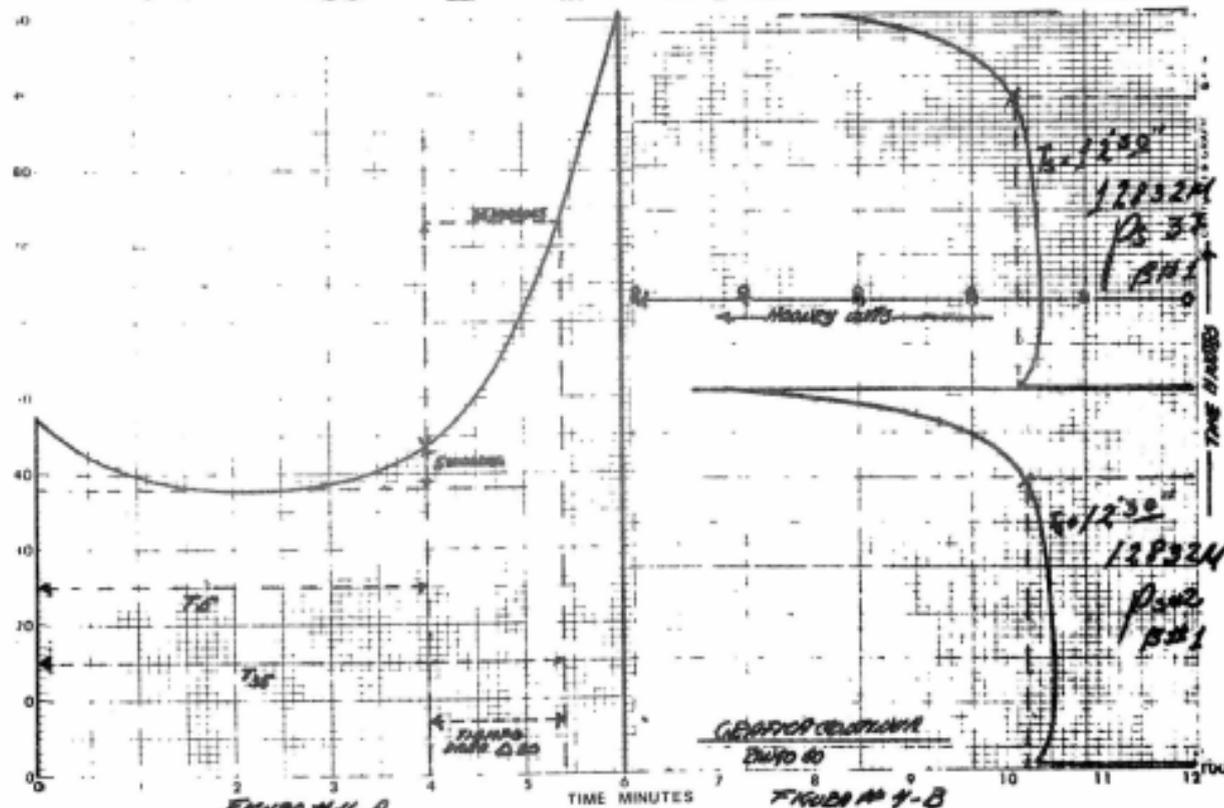


FIGURE #4-A
 CONTROLS DO MULTINA

FIGURE #4-B

II° Viscosímetro

La rotación completa de un disco (rotor) plano cilíndrico embutido en la muestra y confinados ambos en la cavidad-adiabática e isotérmica, confiere un esfuerzo cortante al espécimen bajo prueba. La fuerza requerida para girar el disco o rotor es una medida de la viscosidad relativa, la cual es proporcional a la viscosidad media absoluta de la muestra. Normalmente cuando se inicia la prueba después de un período de precalentamiento de un minuto, se obtiene un registro de viscosidad inicial alto y este valor decrece con el tiempo hasta un mínimo, lo cual manifiesta una estrecha correlación con la fase primaria de una curva reométrica en lo que a período de flujo se refiere.

La figura # 4-A muestra una gráfica típica de la determinación de viscosidad en un compuesto y a continuación se enuncia un procedimiento analítico gráfico, para determinar -- puntos de interés en la carta de viscosidad.

- a) El punto de arranque es conocido como viscosidad original del compuesto y puede ser leído en forma directa de la gráfica.
- b) El valor en °Mooney para la viscosidad mínima también puede ser directamente determinado de la gráfica.
- c) T_5 es el tiempo que puede leerse en el punto treinta y cinco unidades por encima de la viscosidad mínima y correspon-

de con el inicio de la vulcanización a la temperatura de prueba.

d) T_{35} es el tiempo que puede leerse en el punto treinta y cinco unidades por encima de la viscosidad mínima y corresponde con el 40% aproximadamente de vulcanización total. t_{35} -- llamado tiempo de curado.

e) Índice de vulcanización, es el diferencial en "minutos viscosímetro" existente entre T_5 y T_{35} .

Un método generalizado hoy en día en la industria de elastómeros y el cual ha sido adoptado por la A.S.T.M. incluye lo siguiente, como base de reporte técnico para datos de viscosidad:

- (1) Método de preparación de la muestra (descrito).
- (2) Grados Mooney de viscosidad obtenidos ($^{\circ}M$).
- (3) Tamaño de rotor usado (grande o chico) (L ó S).
- (4) Tiempo de precalentamiento (Min. o Sec.).
- (5) Temperatura de la prueba ($^{\circ}C$ ó $^{\circ}F$).
- (6) Tipo de dado usado (regular o cuadrado) (R ó S ϕ).

Después de describir el método de preparación de la muestra, el cual regularmente consiste en pasar entre dos rodillos de un pequeño molino una cantidad aproximada, entre 100 y 250 gr. de espécimen, un cierto número de veces (entre 8 y 10) en forma sencilla (muestra plana), o doblando por mitad la pequeña cantidad de muestra y manteniendo los rodillos con una abertura entre 230 y 250 milésimas de pulgada, a una temperatura constante de $50^{\circ}C$. Los resultados de la prueba suelen expresarse en la forma siguiente:

En donde $48^{\circ}M$ es la lectura obtenida en °Mooney (escala relativa de 0 a 200 que lleva el nombre del inventor del plastómetro o viscosímetro para polímeros), L indica el uso -- del rotor grande y R indica el uso de cavidad regular cilíndrica, $1 - 4$ indican los tiempos de precalentamiento y toma de -- lectura respectivamente y lo encerrado entre paréntesis es la temperatura de prueba.

Figuras:

Las siguientes listas de funciones de los controles intentan dar una explicación detallada de su uso y describir -- en forma gráfica el viscosímetro modelo Monsanto compacto que fue empleado para el estudio de factores de carga en mezcladores cerrados (banburies) mencionado.

Figura # 5 (Cuerpo Mecánico Principal y Sist. de Calibración-Mecánica).

- 1°- Luces indicadoras (pilotos) del controlador de temperatura.
- 2°- Controlador de temperatura del plato superior.
- 3°- Controlador de temperatura del plato inferior.
- 4°- Fusibles de Protección.
- 5°- Polea de calibración.
- 6°- Elementos de rozamiento (chumaceras y balero).
- 7°- Válvula de solenoide para abrir o cerrar platos (electro-pneumática).
- 8°- Filtro de aire, manómetro y regulador.
- 9°- Caja de engranaje (motoreductor).

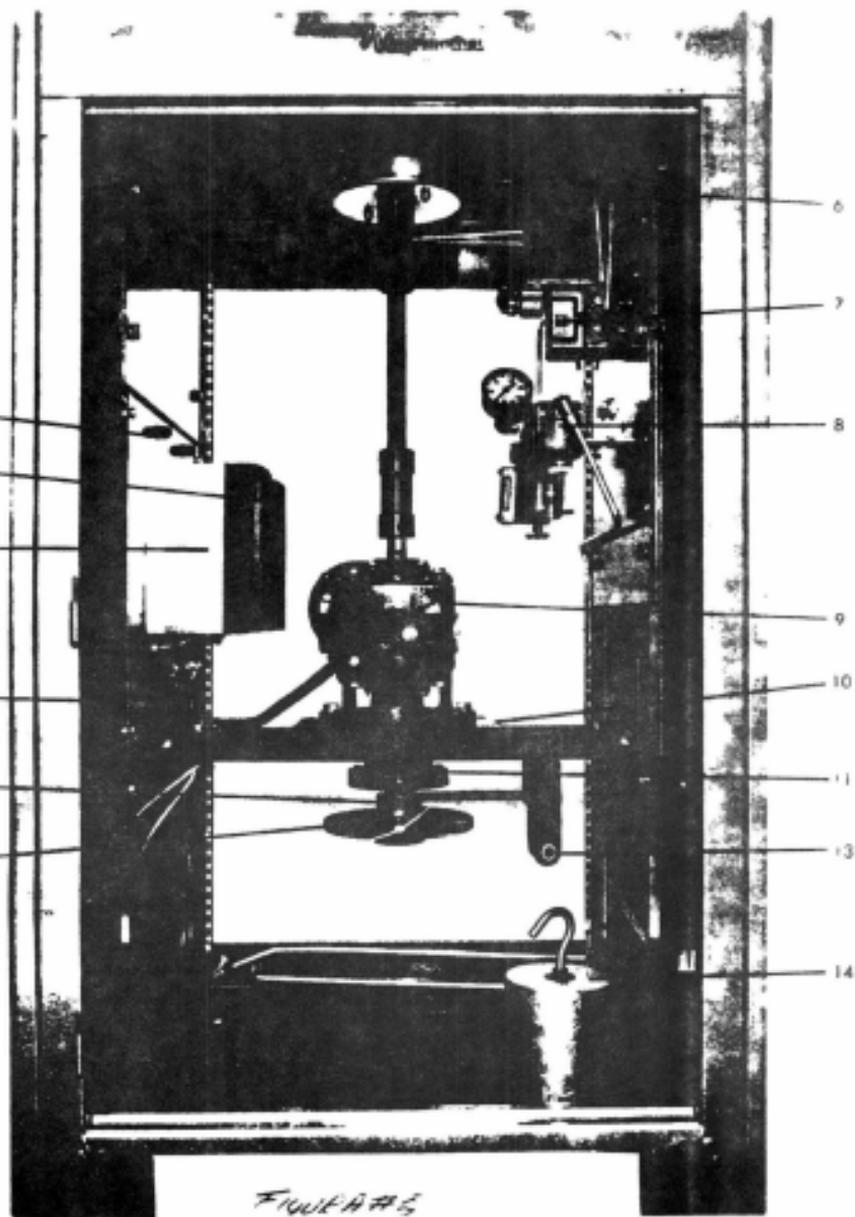


FIGURE 5

- 10°- Soporte de montaje.
- 11°- Caja de rozamiento para la flecha del viscosímetro.
- 12°- Brazo de torque.
- 13°- Soporte del alambre para calibración.
- 14°- Pesa de calibración (de 25 pounds).

Figura # 6 (Registrador de Gráficas Continuas o de Tira).

- 1°- Interruptor de potencia (Apagado, Encendido).
- 2°- Interruptor para avance o paro de la gráfica.
- 3°- Velocidades de recorrido de la gráfica (Range Selector) (4 velocidades).
- 4°- Divisor de rango de gráfica (1, 10 ó 60).
- 5°- Opresor de pluzilla.
- 6°- Avance manual de gráfica (separador manual de pruebas consecutivas).
- 7°- Control de restato para cero en gráfica.
- 8°- Selector para el rango de viscosidades (interruptor de --- tres posiciones; chequeo de cero 200°M y 100°M respectivamente).

Figura # 7 (Consola de Control y Calibración).

- 1°- Interruptor de potencia (Apagado, Encendido).
- 2°- Interruptor para prueba de viscosidad (activa timer despues de precalentamiento).
- 3°- Interruptor para abrir o cerrar platos (operación simultáneas con # 4).
- 4°- Interruptor para abrir o cerrar platos (operación sumultáneas con # 3).
- 5°- Interruptor para operación (manual o automática).
- 6°- Interruptor para el motor sincrónico (Apagado, Encendido).
- 7°- Control para balance lajusta puente de weathstone de referencia y prueba.
- 8°- Interruptor de funciones (calibración, viscosidad, temperatura, posición cero puente).
- 9°- Temperatura plato y dado superior (ajuste).
- 10°- Temperatura plato y dado inferior (ajuste).

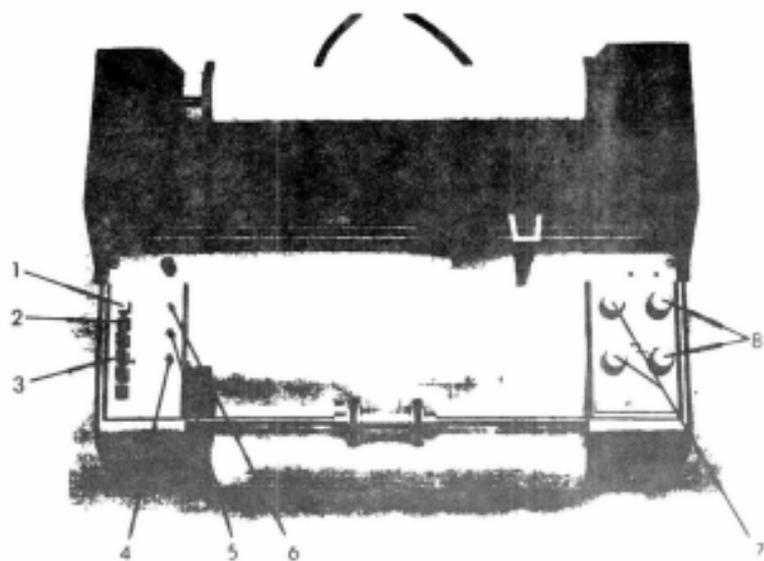


FIGURA #6

- 11°- Selector de temperaturas dado Sup. o Inf. respectivamente (con 8° en Temp. proporciona temperatura en ventana).
- 12°- Misma función que 11° para rangos alto y bajo respectivamente.
- 13°- Punto de partida para checar señal de referencia límite - (0 ó 200°M y rangos intermedios).
- 14°- Timer para duración total de prueba (en minutos).
- 15°- Control Span (ajuste de sensibilidad).
- 16°- Control de calibración (proporciona señal eléctrica equivalente a 100°M).

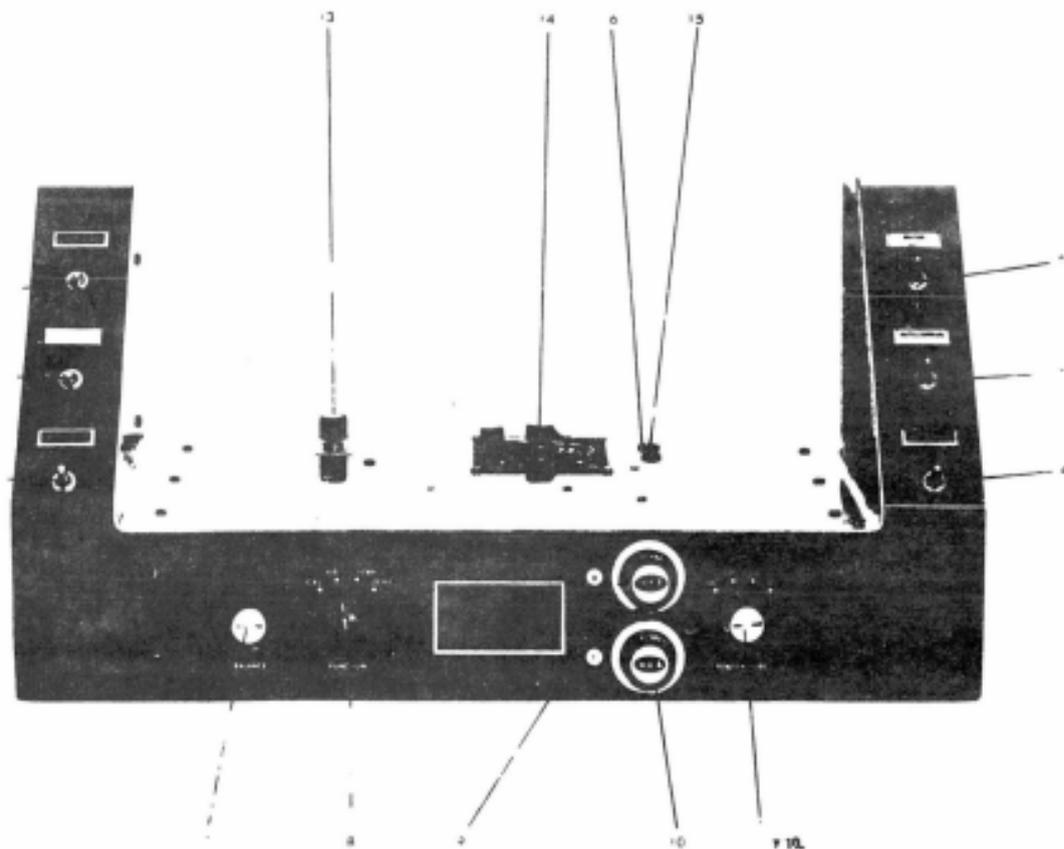


FIGURA #7

La mecánica y cinemática del rheometro y viscosímetro sienta sus bases en la ecuación general de torque:

$$\mathcal{T}_0 = \frac{F_{\text{vis}} D}{2} \quad (\text{para un círculo o rotor cilíndrico})$$

$$y \quad \mathcal{T}_\theta = \frac{F_{\text{vis}}(D_{\text{may}}) D_{\text{menor}}}{2} \quad (\text{para un rotor cónico o bicónico})$$

En los dos aparatos descritos con anterioridad, los elementos de esfuerzo corresponden a una u otra forma geométrica respectivamente (ver fotografías 8 y 9).

Aclarado entonces lo anterior, trataremos de relacionar dimensionalmente los resultados en unidades de torque con unidades standard de viscosidad.

Sabemos que:

$$1) \mu = \frac{F}{(AV)(x)} \quad \text{cuyas dimensiones en I.P.S. son:} \quad \frac{(\text{Lb} - \text{Seg})}{\text{Inch}^2}$$

Si multiplicamos: $\left(\frac{\mathcal{T}}{2}\right) \left(\frac{x}{\text{Vol.}}\right)$

Obtenemos: $\mathcal{T}' \quad y$

$$2) \mathcal{T}' = \frac{(F_{\text{vis}} \times D)}{2} \left[\frac{x}{\text{Vol.}}\right]$$

Analizando dimensionalmente

$$\frac{\text{Lb} \times \text{Inch} \times \text{Seg}}{2 (\text{Inch}^3)} = \frac{\text{Lb} \text{ Seg}}{2 \text{ Inch}^2}$$

Las cuales son unidades de viscosidad absoluta o dinámica y se conocen como equivalentes de poises en el sistema inglés; para transformar a poises:

$$\frac{\text{Lb Seg}}{1800 \text{ Inch}^2} \times \frac{453.6 \text{ gm}}{\text{Lb}} \times \frac{1 \text{ Inch}^2}{(2.54)^2 \text{ cm}^2} = \frac{F \text{ gm Seg}}{\text{cm}^2}$$

$$F = \frac{453.6}{(2.54)^2}$$

La vulcanización de algunos compuestos elastoméricos puede ser considerada como una reacción química de primer orden en la cual la velocidad de vulcanización (leída en un --- rheograma) es proporcional a la diferencia en el número total de posibles entrecruzamientos de las cadenas moleculares del polímero y los entrecruzamientos actuales en un tiempo "T" --- cualesquiera a presión y temperatura constantes.

Según la ecuación de Arrhenius:

$$3) K = K_0^{-\Delta H/RT}$$

K es la constante de proporcionalidad entre: el torque desarrollado en un tiempo "T" y el tiempo requerido para alcanzar dicho torque o dicho en otras palabras, es la constante que mide el número de entrecruzamientos moleculares por unidad de tiempo a la temperatura y presión de vulcanización.

K_0 Es una constante independiente del tiempo y temperatura y es equivalente al número de entrecruzamientos iniciales al --- principio de la vulcanización.

ΔH Es la entalpia o energía de activación necesaria para que la reacción se efectúe y es equivalente al calor ó cantidad de calor cedida por el medio al sistema vulcanizante.

R Es la constante general del estado gaseoso.

T Es la temperatura del sistema en grados absolutos.

Arreglando (3) en forma logarítmica

$$4) \ln K = \ln K_0 - \Delta H/RT$$

Considerando T_i la temperatura inicial del sistema - (usualmente la temperatura ambiente) y T_f la temperatura de -- vulcanización y aplicando a (4) obtenemos:

$$5) \ln K_i = \ln K_0 - \Delta H_i / RT_i$$

$$6) \ln K_f = \ln K_0 - \Delta H_f / RT_f$$

resolviendo por suma y resta algebraica (5) y (6):

$$7) \ln K_i - \ln K_f = \frac{\Delta H_f}{RT_f} - \frac{\Delta H_i}{RT_i}$$

simplificando (7) y considerando $\Delta H_f - \Delta H_i = \Delta H$

$$\ln (K_i / K_f) = \Delta H / R \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right)$$

despejando ΔH :

$$8) \Delta H = R \frac{\ln (K_i / K_f)}{\left(\frac{1}{T_f} - \frac{1}{T_i} \right)}$$

La ecuación # 8 es válida para el inicio de la vulcanización durante el período de transmisión de calor por conducción a través del sistema vulcanizante, o bien puede ser aplicada para evaluar cambios en la constante de velocidad de vulcanización al modificar la temperatura.

En un rheometro a temperatura constante y despues -- del período de flujo al alcanzar el tiempo de quemado se inicia el período de vulcanización propiamente dicho. La interpretación matemática y ecuaciones de interrelación para dicha fase son como sigue:

Aplicando ahora la ecuación de Arrhenius para temperatura constante obtenemos:

$$U = U_0 e^{-kt}$$

R Es la constante de velocidad de vulcanización.

t Es el tiempo.

U El número de entrecruzamientos no formados por reacción o porción sin reaccionar del sistema

y U_0 Es el máximo número de ligaduras entrecruzadas factible de reaccionar durante la vulcanización.

Transformando estos conceptos a lenguaje de reómetro en unidades de torque obtenemos:

$$10) U_0 = T_{max} - T_{min}$$

$$11) U = T_{max} - T_t$$

substituyendo (10) y (11) en (9):

$$T_{max} - T_t = (T_{max} - T_{min}) e^{-kt}$$

arreglando en forma logarítmica:

$$12) \ln(T_{max} - T_t) = \ln(T_{max} - T_{min}) - kt$$

Si se desea conocer la constante de velocidad de --- vulcanización para un intervalo de tiempo preciso de T_1 a T_2 - ésta puede ser calculada en forma matemática según el siguiente desarrollo de la EC # (12).

$$13) -kt_1 = \ln \left[\frac{T_{max} - T_{t_1}}{T_{max} - T_{min}} \right]$$

$$14) -kt_2 = \ln \left[\frac{T_{max} - T_{t_2}}{T_{max} - T_{min}} \right]$$

resolviendo (13) y (14)

$$15) k(t_2 - t_1) = \ln \left[\frac{T_{max} - T_{t_1}}{T_{max} - T_{t_2}} \right]$$

despejando k :

$$16) k = \frac{\ln \left[\frac{T_{max} - T_{t_1}}{T_{max} - T_{t_2}} \right]}{t_2 - t_1}$$

Las ecuaciones (2), (8) y (16) pueden ser usadas para calcular viscosidades, temperaturas, torques y tiempos ó velocidades de vulcanización respectivamente, proporcionando una herramienta muy útil en el diseño de equipo teórico y ciclos ideales de proceso a partir de datos obtenidos en los instrumentos de medición y serán utilizadas durante la discusión --- presentada en el Capítulo(V) para demostrar su utilidad.

CAPITULO III

SUBTEMA 2º

A) SISTEMA ESTADISTICO PARA ESTABLECER LIMITES SEGUROS DE CONTROL

El propósito del control de calidad en una fábrica - de polímeros en compuesto ó mezclas de polímeros con otros ingredientes, es eliminar antes de que continúen su proceso, las - pesadas ó corridas defectuosas para poder arreglarlas ó disponerlas en materiales menos críticos.

Puesto que la mayoría de los productos a base de --- elastómeros mantienen una estructura compuesta muy compleja, - en ocasiones un solo defecto en el pesado de un componente --- básico como agente reforzante, acelerador, vulcanizante activa dor, etc. puede arruinar por completo el producto. En la mayoría de estas industrias se invierte mucho tiempo y esfuerzos - en la detección y segregación de compuestos fuera de especificación o defectuosos.

Cuando una especificación es fijada, sus límites que dan restringidos por la sensibilidad del método de prueba y su reproducibilidad, tanto cuanto más fino sea el método podrá de tectar mejor variaciones en materiales y/o proceso. Al fijar - límites a un compuesto debe fijarse en forma primaria un programa de pruebas con objeto de recibir información suficiente- para los mismos. Dicho programa en forma ideal debe incluir --

las siguientes determinaciones básicas:

1°- Control de Materia Prima.

- a) Elastómeros. Variaciones en viscosidad, velocidad de vulcanización con fórmula standard e ingredientes prevalorados y pruebas fisicodinámicas.
- b) Cargas. Variación en velocidad de vulcanización (compuestos de carbono insaturado como negro de humo y algunas cargas - no negras como sales de silicio y aluminio), efecto en la viscosidad y grado de refuerzo.
- c) Plastificantes. Variación y efectividad en el control de -- viscosidad y algunas influencias (sobre todo de resinas) en la velocidad de vulcanización.
- d) Químicos. Eficiencia (campo primario del rheometro).

Los datos obtenidos del control primario sirven para:

2°- Control de Errores en Mezclado.

- a) Rheograma típico de un compuesto y variaciones permisibles. Detectar pesadas ó corridas fuera de especificación y con experiencia e información abundantes sugerir correcciones.
- b) Rechequeo de corridas afejas antes de incluirlas en proceso para asegurar buen comportamiento y propiedades durante el mismo ó para disponerlas en otro uso ó desecharlas.

A continuación se propone un método estadístico que-

12
100
100E

U, V, X, Y, Z, W, N, M₂

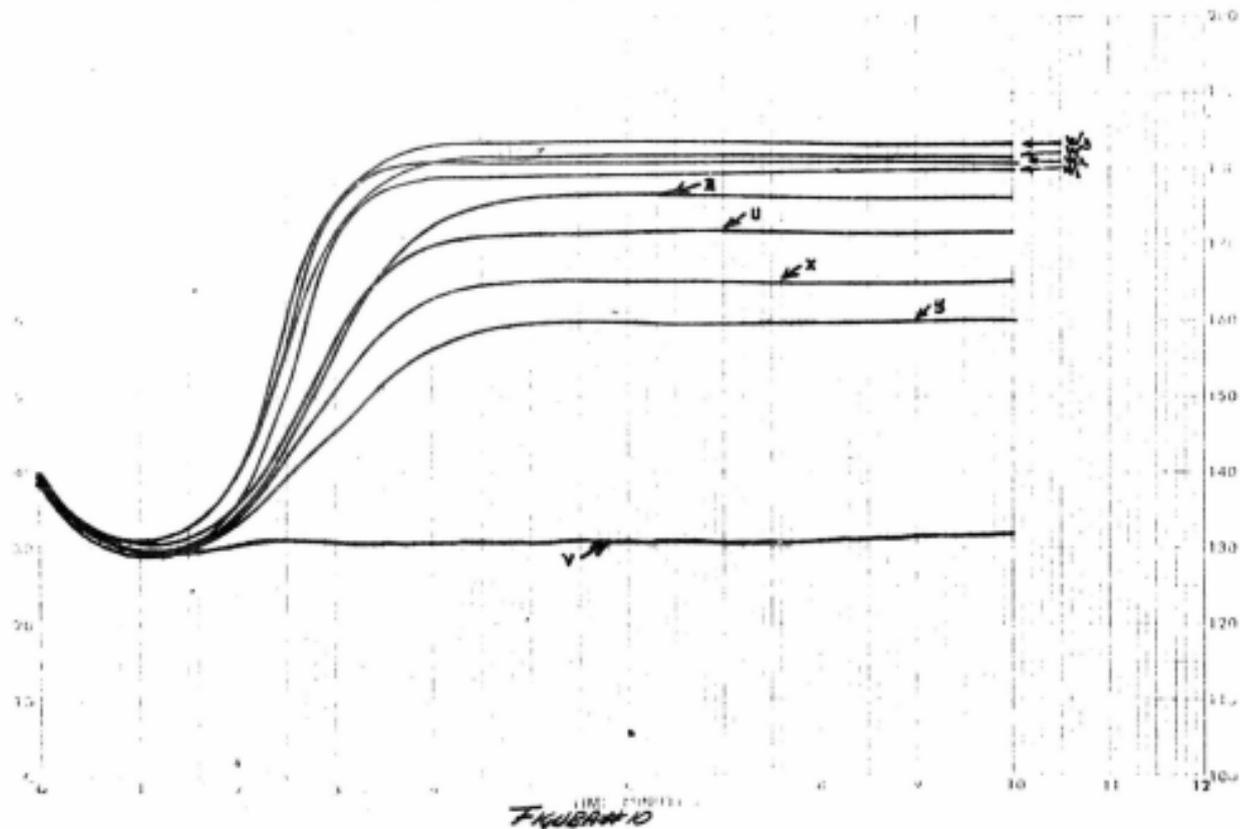
1

193

18 - VII - 1923

E. W.

TEST EXPANSION



puede servir como base para fijar límites seguros de control, con objeto de ejemplificar el mismo. En forma simultánea con su descripción analizaremos en forma matemática los rheogramas de la figura # 10.

I°- Formulación:

Tomando como base 100 partes de polímero (hule sintético o S.B.R., estireno butadieno) y fijando como patrón o compuesto correcto la fórmula (W), se efectúan a propósito las siguientes variaciones:

	U	V	W	X	Y	Z	W1	W2	W3
S.B.R. (Hule sintético)	100	100	100	100	100	100	100	100	99
Negro de Humo de Alta Abrasión(Horno)	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Aceite Aromático	3	3	3	3	3	3	3	2.8	3
Acido Esteárico	2	2	2	2	2	2	2	2	1.35
Oxido de Zinc	2	2	2	2	1	2	2	2	2
Azufre	2	2	2	2	1	2	2	2	2
Terbutil Benzothiazol Sulfenamida	1	1	1	1	1	0.7	1	1	1

Como puede verse en (U) se omite el óxido de zinc, en (V) el azufre, en (X) el acelerador y en (Y) y (Z) no hay omisión de ingredientes pero sí variación en las partes o pesos de los mismos y por lo tanto variación en la composición ó fórmula total. Las variaciones en (W1, W2 y W3) son muy pequeñas y en componentes no básicos para vulcanización y serán el objeto primario del estudio.

II°- Fijar Parámetros de Control.

Con objeto de simplificar el ejemplo se seleccionan únicamente el torque máximo, torque mínimo, tiempo de quemado-

y torque a 3 minutos como parámetros de estudio. Pero en forma completa podrían incluirse los resultados de torque ó tiempo a un % de vulcanización dado, velocidad de vulcanización, viscosidad en cualquier punto del rheograma ó cualesquiera otro de los incisos estudiados con anterioridad y que se considere fundamental para el proceso ó producto.

Con lo expuesto anteriormente y recabando información de la figura # 10, se tabula la siguiente información:

Mezcla #	Torque Mínimo	Torque Máximo	Torque a 3 Min.	Tiempo de Quemado
U	31.0	72.0	57.0	1.7
V	30.0	52.0	31.0	10.0
W	31.0	82.0	71.0	1.5
X	29.0	65.0	50.5	1.9
Y	29.0	60.0	45.0	1.9
Z	31.0	76.8	55.0	1.9
W1	30.0	80.0	70.0	1.6
W2	31.0	81.0	75.0	1.5
W3	31.0	83.5	75.0	1.4
Totales:	273.0	631.5	529.5	23.4

III°- Tolerancias de Proceso.

Este es el punto de máxima criticidad y al mismo -

tiempo el lugar adecuado en donde la estadística se emplea --- como herramienta para fijar lo que se conoce como (A.Q.L.) nivel seguro de calidad. La experiencia ha demostrado que cuando se trabaja con polímeros, un A.Q.L. entre 1% y 5% puede seleccionarse sin implicar un riesgo demasiado elevado en la aceptación de los lotes; sin embargo es de hacer notar que: El mejor juez de tolerancias es el proceso mismo.

Partiendo de la fórmula patrón (w) y fijando tolerancias con el criterio establecido para el máximo A.Q.L. estable como límites de aceptación para:

Torque mínimo: $F_{min} w = 31$ tolerancia ± 1.5 (inch-pound) con A.Q.L. = 5%
 Torque máximo: $F_{max} w = 62$ tolerancia ± 4 (inch-pound) con A.Q.L. = 5%
 Torque a 3 Min. $F_{3min} w = 71$ tolerancia ± 3.5 (inch-pound) con A.Q.L. = 5%
 Tiempo de quemado: $t_s w = 90$ Seg. (1.5 Min.) tolerancia = 5 Seg. con A.Q.L. = 5%

* Nota: En t_s se acostumbra fijar un valor mínimo solamente por seguridad en proceso; los valores altos en tiempo de quemado - benefician al proceso siempre y cuando el tiempo total de vulcanización no se afecte en más de un (5%).

IV°- Indice de Calidad.

El criterio estadístico para aceptación o rechazo de lotes por pruebas de hipótesis establece la necesidad de fijar un índice estadístico de calidad, el cual, definido en función de la media de la muestra (\bar{X}), la desviación standard de la misma (S) y los límites superior (U) e inferior (L) de la población, quedan expresados por las siguientes relaciones:

$$C_o = \frac{U - \bar{X}}{S} \quad Y; \quad C_i = \frac{\bar{X} - L}{S}$$

Vº- Procedimiento de Cálculo.

<u>INFORMACION</u>	<u>RESULTADO</u>	<u>EXPLICACION DEL RESULTADO</u>
1º- Tamaño de la muestra: N_2	$N = 9$	Es el número de curvas para evaluar.
2º- Sumas de los valores: X_2	$X_{2,med} = 273.0 = X_1$ $X_{3,med} = 631.5 = X_2$ $X_{4,med} = 529.5 = X_3$ $X_{k,5} = 23.4 = X_4$	Se obtiene sumando cada columna para cada medición.
3º- Medidas de los valores: X_2	$\bar{X}_1 = 30.33$ $\bar{X}_2 = 70.17$ $\bar{X}_3 = 58.83$ $\bar{X}_4 = 2.60$	$\bar{X}_i = X_i/n$ $\bar{X}_1 = 273.0/9$ $\bar{X}_2 = 631.5/9$ $\bar{X}_3 = 529.5/9$ $\bar{X}_4 = 23.4/9$
4º- Variancia de los valores $S^2 =$	$(S^2)_1 = 0.667$ $(S^2)_2 = 240.67$ $(S^2)_3 = 205.45$ $(S^2)_4 = 6.88$	$S^2 = \frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n}$
5º- Desviación standard $S =$	$S_1 = 0.817$ $S_2 = 15.514$ $S_3 = 14.334$ $S_4 = 2.624$	$S = \sqrt{S^2}$
6º- Índices de Calidad C_u y C_l	$(C_u)_1 = 2.656$ $(C_u)_2 = 1.020$ $(C_u)_3 = 1.093$ $(C_l)_1 = 1.016$ $(C_l)_2 = 0.505$ $(C_l)_3 = 0.605$ $(C_l)_4 = 0.451$	$C_u = \frac{U - \bar{X}}{S} \quad *(U = SPEC - TOL)$ $C_l = \frac{\bar{X} - L}{S} \quad *(L = SPEC - TOL)$

VIº- Prueba de Hipótesis.

Comparamos los valores C_u y C_l contra Las constantes de aceptación obtenidas de una table estadística en la cual lo utilizamos que:

Para un tamaño de muestra ($n = 9$) y con un A.Q.L. de 5%

$K = 1.03$	y	$M = 15.17$				
$Cu_1 = 2.656$	y	$Cl_1 = 1.016$	$Pu_1 = 0.004$	y	$Pl_1 = 11.24$	$P_1 = 11.244$
$Cu_2 = 1.020$	y	$Cl_2 = -0.505$	$Pu_2 = 15.46$	y	$Pl_2 = 31.02$	$P_2 = 46.480$
$Cu_3 = 1.093$	y	$Cl_3 = -0.605$	$Pu_3 = 13.76$	y	$Pl_3 = 27.39$	$P_3 = 41.150$
-	y	$Cl_4 = 0.451$				

VII°- Criterio de Aceptación.

Para usar "K" comparando individualmente los límites superior e inferior:

Si los valores Cu y Cl son iguales ó mayores que "K", el lote debe aceptarse.

Si los valores Cu y Cl son menores que "K" ó negativos, - el lote debe rechazarse.

Para usar "M" comparando el límite superior e inferior al mismo tiempo se requiere un estimado estadístico de -- defectuosos conocido como: Pu y Pl para los límites superior e inferior respectivamente. Con el tamaño de muestra y los valores de Cu y Cl se obtienen Pu y Pl respectivamente. La suma de $Pu + Pl = P$ y el valor de "P" se compara contra M.

. Si P es menor que M ó al menos igual, se acepta el lote.

Si P es mayor que M ó Cl ó Cu negativos, el lote se rechaza.

VIII°- Resultados y Conclusiones.

Atendiendo a los criterios de aceptación o rechazo:

Según la propiedad # 1 el lote cumple con el límite superior pero no con el inferior.

Según la propiedad # 2 valores negativos implican rechazo y F M implica lo mismo.

Según la propiedad # 3 se rechaza por la misma razón que la # 2.

Según la propiedad # 4 se rechaza

Por lo tanto el lote queda rechazado.

Como era de esperarse, atendiendo al análisis estadístico de las gráficas en cuestión, el lote completo debe rechazarse. Sin embargo atendiendo al pequeño grupo de pesadas - (W, W1, W2, W3) repetamos rápidamente el análisis estadístico anterior: .

Cálculos:

INFORMACION	RESULTADO	EXPLICACION DEL RESULTADO
1° - Tamaño de muestra	4	Se evalúan ahora únicamente las curvas (W, W1, W2, W3) Total = 4
2° - Suma de valores X	X1 = 123.0 X2 = 326.5 X3 = 291.0 X4 = 6.0	Se obtiene sumando los valores de cada medición para (W, W1, W2, W3).
3° - Medidas de los valores X	X1 = 30.75 X2 = 81.63 X3 = 72.75 X4 = 1.50	$\bar{X} = \sum x/n$
4° - Variación de los valores s ²	(s ²) ₁ = 0.313 (s ²) ₂ = 1.675 (s ²) ₃ = 5.781 (s ²) ₄ = 0.005	$S^2 = \frac{\sum (x_i - \bar{X})^2}{n}$
5° - Desviación Standard S	S1 = 0.560 S2 = 1.294 S3 = 2.405 S4 = 0.0224	$S = \sqrt{S^2}$
6° - Índices de Calidad C _u y C _L	C _u = 3.025 C _L = 2.250 C _u = 3.577 C _L = 2.805 C _u = 0.728 C _L = 2.225 C _u = 3.720	$C_u = \frac{U - \bar{X}}{S}$ # (U = SPES + Tol.) $C_L = \frac{\bar{X} - L}{S}$ # (L = SPES - Tol.)

La muestra X para N = 4 es 0.617 y como todos los valores individualmente son mayores que 0.617, las pesadas pueden aceptarse con un 5% de error total lo cual es razonable y en efecto el proceso comprueba que la decisión es acertada.

CAPITULO III

SUBTEMA 2°

B) CORRELACION ENTRE LOS DATOS RHEOLOGICOS Y LA PROCESABILIDAD DE LOS POLIMEROS EN COMPUESTO.

Con objeto de obtener una buena correlación entre --
las pruebas efectuadas despues de mezclar un polímero con sus
ingredientes y haber determinado sus propiedades reológicas -
características es necesario que:

a) Los parámetros de temperatura y presión de proceso no
excedan a los parámetros de prueba en los equipos Rheometro --
y/o Viscosímetro.

b) La recirculación o vuelta al proceso de material pre-
viamente procesado no sea excesiva, a tal grado que afecte ---
irreversiblemente las propiedades del material nuevo.

c) La homogeneización y uniformidad de los compuestos ---
entrando al proceso debe ser óptima. Esto significa que no ---
debe existir una variación superior al 5% entre cualesquiera -
de las propiedades de flujo de dos muestras consecutivas, toma
das en cualquier punto antes de la entrada del proceso e idén-
tico para ambas.

Si se cumplen las condiciones anteriores, se pueden
utilizar los siguientes valores de propiedades de flujo con --
una seguridad de 95%.

La tabla adjunta intenta enlistar los valores óptimos de propiedades de flujo, obtenidos por vía experimental y comparados en control contra el proceso.

Tabla de Correlación de Propiedades Rheológicas con Diferentes procesos de Flujo para Elastómeros y Polímeros Termoplásticos.

PROCESOS	Propiedades en Viscosímetro		Propiedades en Rheómetro	
	Visc. ML+4 100°C	Scorch TS+5 135°C	Visc. Min. 170°C	Scorch T+4 170°C
	*Mooney	Min. Viscosímetro	Found-Inch	Min. Rheómetro
Alambrado o laminado de compuestos a base de elastómeros entre dos rodillos lisos en espesores no mayores a 2mm.	De: 55 A: 65	De: 5 A: 12	De: 30 A: 40	De: 1.5 A: 3.0
Recubrimiento o fricciónado de material textil o malla metálica con compuesto de elastómeros en calendrias y espesores no mayores a 5mm.	De: 50 A: 60	De: 7 A: 12	De: 24 A: 38	De: 1.7 A: 3.0
Extrusión de perfiles en tubos de 6 inch y 8 inch de diámetro de gusano a velocidades no mayores a 100 R.P.M. en la flecha del gusano.	De: 45 A: 55	De: 8 A: 15	De: 20 A: 30	De: 1.8 A: 3.25
Inyección de termoplásticos por ducto cilíndrico en tubadora de 2 inch para diámetros de extruido no mayores a 2.5 mm.	De: 35 A: 45	De: 7 A: 12	De: 15 A: 20	De: 1.7 A: 3.0
Embaladoras de propela y bombas de recirculación con capacidad hasta 200 lts. y proceso con solvente orgánico en proporción hasta 15% contenido de sólidos.	De: 40 A: 60	De: 5 A: 10	De: 18 A: 38	De: 1.5 A: 2.8
Extrusión de tubo hueco en tubadora de 6 inch para diámetro hasta 100 mm. y espesor de pared no mayor a 15 mm. 60 R.P.M. en la flecha.	De: 45 A: 55	De: 8 A: 14	De: 20 A: 30	De: 1.8 A: 3.2

Notas Especiales: a) Los rangos fijados en esta tabla pretenden ser óptimos para procesos comunes en la industria huleira. Las temperaturas son ordinarias de prueba según A.S.T.M. y superiores a las generadas durante la mayoría de cada uno de los procesos. El criterio de rango puede modificarse según las condiciones específicas de algún proceso en particular.

CAPITULO IV

PROPIEDADES FISICO-DINAMICAS DE LOS MATERIALES TERMOFIJOS.

SUBTEMA I°

A) PROPIEDADES DE CONTROL E INSTRUMENTACION.

Definición: Se conoce como período de termofijación de propiedades; plateau de un rheograma ó etapa de óptima vulcanización al período de tiempo rheometro transcurrido entre - el 95% de vulcanización y el principio de la reversión, regresión o degradación del módulo y tensión máximos de un compuesto.

Definido en esta forma dicho período correlaciona -- básicamente la vulcanización óptima de un compuesto cuales--- quiera con sus propiedades físico dinámicas.

El interés por establecer las máximas propiedades de módulo y tensión correspondientes con una elongación máxima -- también fueron el inicio del estudio técnico de los elastóme-- ros y para esto se utilizó desde los inicios de dicha investi-- gación técnica un aparato conocido con el nombre de Tensilóme-- tro. El tensilómetro es básicamente un dinamómetro de tracción regulada, cuyo sistema de compensación que determina la fuerza que efectúa el trabajo de tensión, fue en un principio mecáni-- co y equiparable al de una balanza y a últimas fechas es un -- circuito electrónico complejo equipado con una celda de carga-- y un puente de wheatstone que equilibra a cero potencial el --

instrumento, previo ajuste del rheostato de compensación.

Considerando desde el punto de vista de la mecánica- la determinación del esfuerzo de tensión sobre una probeta vul- canizada de dimensiones específicas, los resultados que se ob- tienen quedan expresados en unidades de fuerza por unidad de - área transversal al sentido de aplicación de dicha fuerza, δ' - dicho en otras palabras, la carga que produce el esfuerzo de - tensión se varía en forma continua para deformar en sentido -- longitudinal una probeta de área transversal conocida, hasta - ocasionar la ruptura de la misma en el punto donde la resisten- cia es mínima. Dicho punto se conoce como punto de falla y el- área transversal, uno de cuyos vértices ó lados es el punto de falla se conoce con el nombre de zona transversal de falla ó - sección transversal a la falla.

El alargamiento ó elongación de la probeta se deter- mina con respecto a una longitud previa arbitraria de $\frac{1}{2}$ pulga- da y se mide en sentido paralelo al desplazamiento de la fuer- za deformante.

La determinación del módulo, tensión y elongación de un compuesto son el objetivo primario para el cual fue diseña- do el tensilómetro. Sin embargo muchas otras aplicaciones como la determinación de esfuerzos cortantes, separación de superfi- cies y determinación de la adhesión estática entre las mismas, determinación de ciclos de histéresis, deformación remanente - a la tensión, aplicaciones textiles y metalurgicas, determina-

ciones de módulos en materiales rígidos y límites proporcio---
 nales de los mismos, son solo algunos ejemplos de la variada --
 gama de pruebas que pueden realizarse con este aparato y debi-
 do a esta extensa gama de aplicaciones considero importante --
 dedicar parte de este subtema a la descripción del funciona---
 miento del tensilómetro y a la determinación del módulo ten---
 sión y elongación de un compuesto y la evaluación conocida en-
 la industria como prueba de Scott.

Descripción del Procedimiento (Prueba de Scott).

A) Vulcanización de la Muestra.

La vulcanización de la muestra se lleva a cabo en un
 molde de cavidad cuadrada de 4×4 pulgadas y espesor de $1/16$ -
 de pulgada. Las dimensiones y diseño del mismo se encuentran -
 especificados en el método ASTM-D-412. La temperatura de vul--
 canización y tiempo de residencia se evalúan previamente en el
 rheometro y se utilizan presiones de moldeo entre 20 y 30 Kg/cm^2
 dependiendo del rango de viscosidad del compuesto. Una vez ---
 obtenida la muestra vulcanizada es conveniente enfriar dicha -
 muestra en un recipiente con agua, poniéndola en contacto direc-
 to con la misma. El método ASTM recomienda un reposo mínimo de
 doce horas previo a la determinación de las propiedades de re-
 sistencia a la tensión; sin embargo pueden establecerse resul-
 tados comparativos con tiempos de reposo mucho menores, obte-
 niendo mínimos errores en las propiedades de módulo y elonga--
 ción, aunque la resistencia a la tensión, si se ve grandemente-
 afectada cuando no se reposan convenientemente las muestras.

B) Preparación de las Probetas.

1.- La muestra antes de ser vulcanizada debe identificarse y marcarse con una línea recta paralela al sentido de rotación del molino usado para laminarla. Esto en la industria se conoce como "sentido de la veta", puesto que el corte posterior en el suaje se deberá realizar en el mismo sentido. La razón es efectuar la prueba siguiendo la dirección del alineamiento mecánico de las cadenas moleculares del polímero.

2.- La muestra debe cortarse con el dado "C" especificado en el método ASTM-D-412, el cual posee una forma y dimensión características en el área de prueba. El largo de corte es de 110 mm (Aprox.) y el ancho del corte en la zona constricta es de 6.35 mm (1/4") exacto. La longitud de la zona constricta es de 33.33 mm y el radio de curvatura de los segmentos curvos que ensanchan la zona constricta para formar las zonas de sujeción de mordazas en ambos extremos de la probeta es de 25.4 mm. Este tipo de dado cumple con las especificaciones para suajes de corte tipo "C" del método ASTM (D-412-51T)

3.- Determinese el espesor mínimo de la zona constricta en un calibrador de 0.001 inches de sensibilidad ó 0.01 mm. de sensibilidad, según se desee expresar el resultado en unidades métricas ó inglesas.

4.- Márquese cuidadosamente una longitud de 2,5 cm, ó 1 - inch en la zona media del área de constricción de la probeta (utilizando un lápiz plata ó tinte blanco). Esta longitud se -

llama "de referencia" y se utiliza para determinar la elongación ó alargamiento en % con respecto a "la referencia" inicial. El método visual de determinación del % de elongación -- consiste en sostener una escala ó metro flexible con graduaciones múltiples de "la referencia" y determinar visualmente la -- lectura máxima en el momento de la ruptura y al recorrer la -- marca inferior la elongación específica para la determinación del módulo, registrar la lectura de la carga que servirá de -- base para la determinación del mismo. Por supuesto que dicho -- método está sujeto a errores operacionales, siendo los más --- comunes el paralaje y la falta de pericia operacional para --- sostener manualmente la escala sobre las marcas de referencia.

El método electrónico en los graficadores modernos consta de un par de micromordazas conectadas a un ohmetro muy sensible graduado en unidades de longitud y la longitud entre las -- mordazas es proporcional a la cantidad del material que las -- separa y sirve como puente semiconductor de enlace entre las -- mismas ó bien se determina en forma mecánica ajustando previamente a cero el dial especial de registro de distancia "de referencia a carga nula". En los últimos modelos de tensilómetro de la marca "Instron" los cuales constan con un sistema integrado de micro mordaza que se sujeta a las marcas de referencia y se mueve paralelamente al sentido de desplazamiento de -- la cruceta. (Ver figuras y fotos adjuntas).

5.- Insértese la probeta dentro de las mordazas especiales y haciendo los ajustes necesarios para determinar las elon

FOTO 7

PLATA MICROFILM DE ALTO Y BAJA
PARA MICROFILMACION DE MUESTRAS.

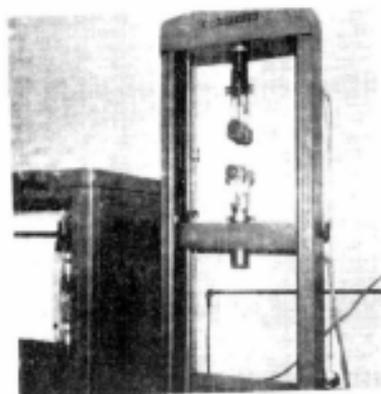
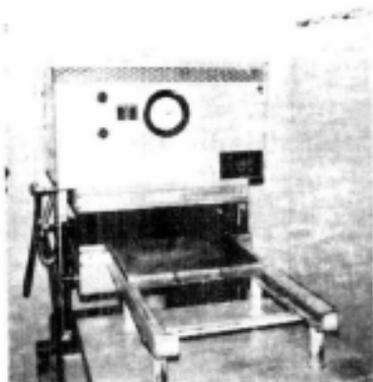


FOTO 8

SISTEMA DE MORDIDAS Y CRUCETA DE
UN TERCILOMETRO.

FOTO 9

UNIDAD DE FUERZA Y OPERACIONES
DE UN TERCILOMETRO.



gaciones, partiendo desde carga nula hasta carga de ruptura.

6.- Obsérvense y registrense los datos de carga a la tensión requeridos para el cálculo de módulo a una elongación dada y tensión a la ruptura, así como las elongaciones requeridas, intermedia para el módulo y final a la ruptura para la tensión.

Cálculos:

La evaluación de la resistencia a la tensión se simplifica utilizando las siguientes fórmulas:

$$M_{\%} = \phi_{\%} / A_T$$

$$T_r = \phi_r / A_T$$

$$E_r = \frac{\sum_{i=1}^n U_i - U_r}{U_r} \times 100$$

En donde:

$M_{\%}$ = Módulo a un porcentaje de elongación dado.

T_r = Tensión a la ruptura.

E_r = Elongación máxima o elongación a la ruptura.

$\phi_{\%}$ = Carga a un porcentaje de elongación dado.

ϕ_r = Carga de ruptura.

U_i = Múltiplo unitario exacto de la longitud de referencia.

U_r = Longitud de referencia.

A_T = Área transversal al esfuerzo de tensión.

El cálculo del área transversal al esfuerzo de tensión se efectúa en la siguiente forma:

Por diseño del dado de corte sabemos que el ancho de

sección (a_3) es de 6.35 ó 1/4 de pulgada en el área de constricción y la otra dimensión necesaria para determinar el área --- transversa es el espesor de la probeta en el área de constricción (e_3). El simple producto de ambas cantidades nos propor---ciona la dimensión deseada y para expresarla en función de la unidad de superficie en el sistema de trabajo (inglés o métrico), basta una simple proporción aritmética, es decir:

Para 0.100 pulgadas de espesor tendríamos:

$$e_3 = 0.100 \text{ pulgadas}$$

$$a_3 = 0.250 \text{ pulgadas}$$

$$\text{Y } A_T = a_3 \times e_3 = 0.025$$

como la tensión ó el módulo se expresaalgebraicamente como:

$$M\% = F_2 \times \frac{1}{0.025} = 40 F\% \text{ Y; } T_2 = F_2 \times \frac{1}{0.025} = 40 F_2$$

reemplazando el valor del área transversa:

$$M\% = 40 F\%$$

$$T_2 = 40 F_2$$

Observamos que para 0.100 pulgadas de espesor, el -- factor de proporción entre el módulo o tensión es 40. Por lo -- tanto cualquier otro factor se obtendrá de la siguiente propo---ción:

$$\frac{0.100}{E_2} = \frac{e_2}{40} \quad \text{ó} \quad F_2 = \frac{40}{e_2} \times 0.100$$

Por ejemplo: Si se desea saber el módulo y tensión + de una probeta cuyo espesor en la sección constricta es de --- 0.075 pulgadas y se obtuvieron 18 libras al 300% de elongación y 24 libras a la ruptura con una elongación final de 525%, los cálculos correspondientes son como sigue:

➤ Módulo

$$M_{(300\%)} = \frac{10 \times 0.1}{0.075} \times 18 = 54.795 \times 18 = 986.30 \text{ Lb/inch}^2$$

➤ (a 300% de elongación).

Tensión

$$T_M = 54.795 \times 24 = 1315.08 \text{ Lb/inch}^2 \text{ (a la ruptura).}$$

Cuando a través de múltiples determinaciones y habiendo efectuado los análisis estadísticos de las mismas se logran establecer límites seguros de control, siguiendo el procedimiento establecido en el Capítulo III, Subtema # 2, Inciso a) de este estudio o algún método estadístico similar y los parámetros de prueba tales como tiempo de vulcanización, temperatura, presión de moldeo y método de prueba permanecen constantes se puede observar que:

Resultados de módulo alto, tensión alta y elongación baja con respecto a los límites fijan el estado de vulcanización dentro de la etapa de regresión ó reversión reológica del compuesto. Es decir, existe un exceso de velocidad de vulcanización ó sobrevulcanización en el compuesto y aunque los resultados se encuentren por encima del máximo, podrá afirmarse que existirán problemas próximos de rupturas de enlaces intermoleculares en las cadenas cruzadas del polímero vulcanizado con sus consecuencias de agrietamiento y fallas prematuras.

Un resultado de módulo bajo, tensión baja y elongación alta indica por el contrario un incipiente estado de vul-

canización y problemas de vulcanización del compuesto en proceso, así como propiedades de resistencia a la tensión reducidas grandemente en servicio y podemos afirmar que el nivel de vulcanización o falta de vulcanización es evidente. Esto ubica al compuesto dentro de la zona reológica comprendida entre el 40% y el 90% de su vulcanización total de acuerdo con sus límites óptimos.

En fin, observamos que este tipo de prueba es útil para fijar estados de vulcanización de compuestos, predecir comportamientos en cuanto a resistencias mecánicas de esfuerzos a la tensión y que mantiene una correlación con las propiedades reológicas.

CAPITULO IV

SUBTEMA I°

B) PREDICCION DEL COMPORTAMIENTO EN SERVICIO POR LA DE--- TERMINACION DE LA HISTERESIS, RESILENCIA, ABRASION Y FATIGA -- POR FLEXION.

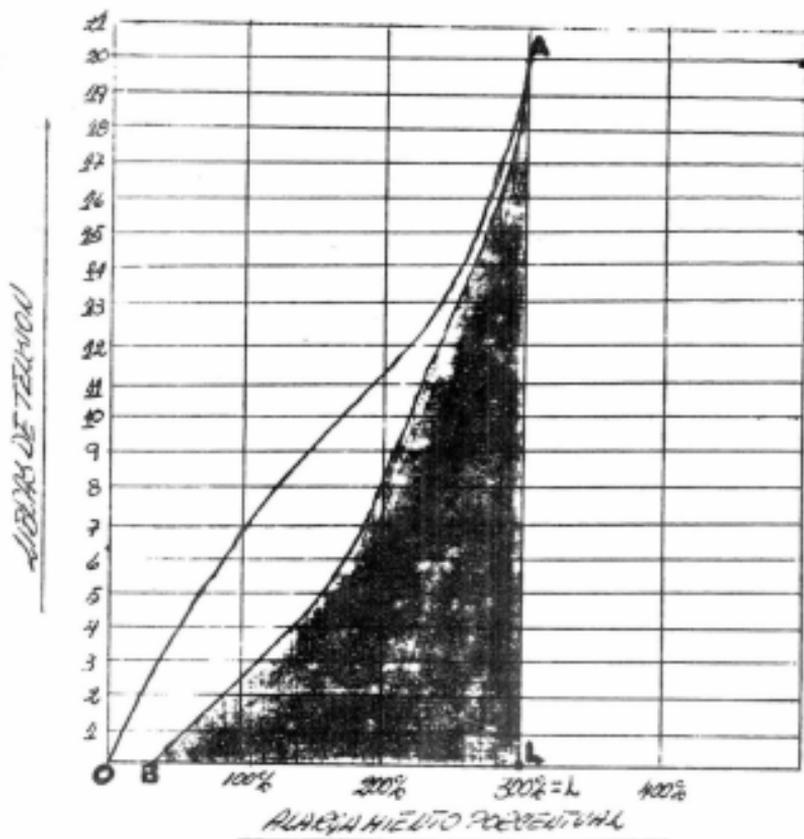
Los conceptos de histéresis y resiliencia son dos tér-
minos estrechamente unidos a la vez que contrarios y podemos -
afirmar que un compuesto con baja histéresis tendrá sin lugar-
a dudas buenas propiedades de resiliencia.

Las propiedades que imparten buenas cualidades de --
"rebote", es decir absorción mínima de energía durante un im--
pacto a un compuesto, se estudian bajo el título de propieda--
des de resiliencia y la máxima absorción de la energía entrega-
da durante un impacto ó sacudida se conoce como histéresis ---
desarrollada en un compuesto.

Asimismo, la abrasión ó resistencia al desgaste por
fricción y la resistencia a la fatiga por flexión se transfor-
man en energía térmica en el interior del compuesto, originan-
do rupturas de los enlaces moleculares que conducen a fallas -
mecánicas del conjunto.

Según la enciclopedia concisa de la tecnología hule-
ra de A.S. Craig, en su página 80 "Histéresis es la diferencia
entre la energía entregada al caucho y la energía devuelta por
el mismo despues de que cesa el esfuerzo deformante" y "Resi--

REPRESENTACION GRAFICA DE UN
CICLO DE HISTERESIS.



FOLIO # 1

lencia es la relación matemática entre la energía devuelta por un elastómero al cesar un esfuerzo deformante y la energía necesaria para producir la deformación".

Con objeto de ejemplificar los conceptos anteriores se realizó en el tensilómetro descrito en el Inciso a) de este capítulo el siguiente experimento:

Se estiró una probeta standard de la mezcla bajo --- prueba # 4 (de la table de formulación adjunta) hasta una elongación de 300%, obteniendo 20 libras de carga total requeridas para alcanzar dicha deformación y se obtuvo la gráfica \overline{OA} de la figura # 1. Se retornó el carro del tensilómetro hasta el valor de cero esfuerzo, es decir, carga nula y al ir decreciendo la carga total se obtuvo la curva \overline{AB} de la misma figura.

Análisis Matemático del Experimento.

Al deformar la probeta por estiramiento y obtener \overline{OA} se suministra al material una cantidad de energía proporcional a la superficie \overline{OAL} cuya área puede calcularse mediante la integración de:

$$E_e = \int_0^L f(\epsilon) d\epsilon$$

Al cesar paulatinamente el esfuerzo deformante y obtener \overline{AB} , el material regresa una cantidad de energía proporcional a la superficie \overline{BAL} cuya área puede calcularse mediante la integración de:

$$E_d = \int_0^L f'(\epsilon) d\epsilon$$

Observemos de la figura que: Superficie $\overline{BAL} <$ superficie \overline{OAL} y por lo tanto $E_d < E_e$

Atendiendo a las definiciones de resiliencia (Res.) e histéresis (Hist.) obtenemos el valor numérico de las siguientes expresiones:

$$\text{Hist.} = E_e - E_d$$

$$\text{Res.} = E_d/E_e$$

La experiencia completa constituye lo que se conoce bajo el nombre de "ciclo de histéresis" y la porción "OB" de la gráfica representa la deformación permanente o remanente en el material bajo prueba.

En forma similar a la descrita pueden obtenerse resiliencias e histéresis de los materiales bajo diferentes esfuerzos deformantes, pero una determinación que proporciona información directa sobre el comportamiento en servicio es la histéresis provocada por rápidas deformaciones de pequeña amplitud que puede medirse directamente por medio de un flexómetro y -- constituyendo la prueba entera de fatiga por flexión.

Generación Interna de Calor.

En el idioma inglés este fenómeno se conoce como --- "heat build up" y está íntimamente ligado a la histéresis y -- resiliencia puesto que corresponde al incremento de temperatura experimentado por un compuesto formulado a base de elastómero, cuando el mismo se somete a alguna deformación y este fenómeno no es el resultado del carácter plástico ó forma de cristalización del elastómero, sino más bien está relacionado con el grado o nivel de viscosidad de manera semejante en cuanto al fenómeno de frotamiento interno en los líquidos.

La determinación de la cantidad de "generación interna de calor" se lleva a cabo en un aparato conocido como Flexómetro, inventado por la técnica de B.F. Goodrich, y en el cual una probeta del material bajo prueba se somete a rápidas y sucesivas compresiones dinámicas de corta amplitud y sufre un -- incremento térmico debido al frotamiento interno. En función -- de dicho incremento se puede determinar la entalpia ó cantidad de calor generada, si se conocen el peso y capacidad calorífica del compuesto ó bien para análisis comparativo. Pueden expresarse resultados en función de la ΔT (diferencial de temperatura).

La norma A.S.T.M. D-623-52T (Método A) describe el -- procedimiento para la determinación de esta propiedad. La probeta es un pequeño cilindro de las siguientes dimensiones:
 Diámetro = 1.75 cm. Altura = 2.54 cm. la cual se coloca -- dentro de una cámara adiabática que contiene un termómetro --

para la determinación de la "Temp. ambiente" y dos platillos - de compresión, uno de los cuales realiza un movimiento vibratorio a alta velocidad y se encuentra equilibrado por medio de - pesas soportadas en un brazo de equilibrio. (Ver fotografía y figura # 2). La flecha conectada al plato vibratorio transmite a la probeta una compresión y expansión cíclicas. El incremento en la temperatura provocada por los ciclos de deforma---ción se convierte en calor y el incremento de temperatura se - determina por medio de un termopar insertado en la muestra y - conectado a un preciso potenciómetro. Las lecturas del mismo - se toman con incrementos regulares de tiempo ó si se cuenta -- con un graficador de temperatura va. tiempo muy preciso se puede obtener una curva continua.

Expresando el experimento de fatiga por flexión en - función de la histeresis del compuesto, puede considerarse que la pendiente de la curva de incremento de temperatura contra - tiempo de prueba es una medida directa de la cantidad de energía que absorbe el compuesto y convierte a calor mediante el - fenómeno de frotamiento interno. Es decir, en cuanto mayor es la pendiente de la curva, mayor es también el fenómeno de histéresis en el compuesto bajo prueba, puesto que a mayor pen---diente de la curva es también mayor el área bajo la misma y -- mayor la diferencial de la energía entregada a la energía de---vuelta, ó sea la histeresis es mayor.

Fundamentos Matemáticos.

La ecuación general de termodinámica establece:

$$\Delta H = m C_v \Delta T$$

en donde:

ΔH = Cantidad de calor generada por el compuesto

m = Masa del compuesto o peso dividido entre la aceleración gravitacional

C_v = Capacidad calorífica a volumen constante

ΔT = Incremento térmico desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de falla.

Considerando m y C_v = constantes:

$$\Delta H \propto \Delta T \quad \text{ó bien} \quad \Delta H = K \Delta T$$

en donde: $K = m C_v \quad \forall; \quad C_v = K/m$

Las anteriores ecuaciones nos llevan a la conclusión de que la capacidad calorífica de un compuesto permanece constante mientras su volumen no se afecte, pero en cuanto el volumen de la probeta se modifica, es decir, ocurre una falla por ensanchamiento de la misma, ocurre también una modificación a la pendiente de la curva y por supuesto un cambio en cuanto a las propiedades de histéresis del compuesto, lo cual generalmente viene acompañado de una falla mecánica, ruptura ó agrietamiento en el cilindro bajo prueba.

Determinación de la Abrasión o Resistencia al Desgaste por Contacto Cinético.

Esta determinación consiste en determinar la disminución de volumen en una probeta similar al cilindro anteriormente descrito para la experiencia de la generación de calor interna, pero el esfuerzo al que es sometido dicha probeta es de tipo cortante y paralelo al área de contacto entre el material y una superficie móvil cuyo factor de fricción es conocido y constante. Existen diversos tipos de abrasímetros pero el que se utiliza con mayor frecuencia es el conocido como abrasímetro de banda móvil ó simplemente "banda de desgaste" y consiste en una banda sinfín de superficie abrasiva intercambia--ble con diferentes factores de fricción cada una, movida por un rodilló de tracción conectado a un motor sincrónico y a la --cual en forma normal al sentido de desplazamiento se le acopla un soporte con dinamómetro de compresión ó pistón neumático, en cuyo vástago se sujeta dentro de una cavidad expreso el --especímen bajo prueba. La longitud de la banda es conocida y --por medio de un rheostato puede variarse la velocidad del ----motor en múltiplos exactos de la velocidad mínima del mismo. --Como se ha expresado en el capítulo de definiciones, esta es --una prueba eminentemente comparativa

Preparación de las Mezclas:

Las fórmulas expuestas en el cuadro anterior fueron--preparadas en molino de laboratorio de 2 kg. de capacidad y --

las técnicas ó procedimientos de mezclado empleados fueron los siguientes:

Fórmula # 1

- a) 10 minutos de masticación del S.M.R. 20 (embandado y cortes subsecuentes) a 60° C.
- b) Agregado del ZNO y 1/2 de H.A.F. (incorporación total) Temp 85° C (Max.).
- c) Agregado del ácido esteárico y resto de H.A.F. (Incorp.Tot.) Temp. 115° C (Max.).
- d) Agregado del alquitrán (incorporación total) Temp. 70° C Max.
- e) Extracción del master y reposo de 2 horas (hasta alcanzar Temp. ambiente).
- f) Bandedado del master e incorporación de azufre y acelerador a 60° C.

Fórmula # 2

- a) 15 minutos de masticación del S.B.R. 1500 (embandado y cortes subsecuentes) a 45° C.
- b) Agregado de ZNO y 1/2 H.A.F. (incorporación alquitrán) Temp 70° C Max.
- c) Agregado del ácido esteárico y resto de H.A.F. (incorporación del aceite) Temp. 85° C.
- d) Extracción y reposo hasta Temp. ambiente (1 hora).
- e) Bandedado del master e incorporación de azufre y aceleradores a 50° C.

Fórmula # 3

- a) Masticación del butilo 301 (rodillos fríos) durante 8 minutos (embandado y cortes).
- b) Agregado de ZNO y ácido esteárico. (Incorporación total).
- c) Agregado de H.A.F. y aceite simultáneo. (Incorporación total).
- d) Extracción y reposo hasta Temp. ambiente.
- e) Bandedado del master e incorporación de azufre y aceleradores a 50° C.

Fórmula # 4

- a) 10 minutos de masticado del S.M.R. 20 (embandado y cortes) a 60° C.
- b) Adición del polibutadieno (Solp-200) y homogeneización total.
- c) Agregado del ZNO y 1/2 de P.E.F. (incorporación total) Temp 80° C (Max.).
- d) Agregado del ácido esteárico y resto de P.E.F. (Incorp.Tot) Temp. 100° C (Max).
- e) Agregado del aceite (incorporación total) Tem. 65° C (Mínima)
- f) Extracción del master y reposo 2 horas (hasta alcanzar Temp. ambiente).
- g) Bandedado del master e incorporación de azufre y aceleradores a 60° C.

Fórmula # 5

- a) Masticación del S.B.R. y polibutadieno simultánea a 40° C - (15 minutos).
- b) Agregado de óxido de zinc y 1/2 de I.S.A.F. (Incorp. Total) a 80° C Max.
- c) Agregado de ácido esteárico, resto de I.S.A.F. y aceite a - 60° C promedio.
- d) Reposo y enfriamiento. 1 hora (hasta Temp. ambiente).
- e) Agregado de azufre y aceleradores a 50° C máximo.

Vulcanización.

Una curva rheométrica proporcionó los siguientes datos de vulcanización a la temperatura de 173° C:

	90%	95%	Tiempo Promedio
Mezcla # 1	4.5 Min.	6.20 Min.	5'21"
Mezcla # 2	4.5 Min.	6.30 Min.	5'24"
Mezcla # 3	8 Min.	11 Min.	9'30"
Mezcla # 4	3.20 Min.	5.4 Min.	4'18"
Mezcla # 5	6.00 Min.	8.25 Min.	7'8"

Con objeto de vulcanizar a los compuestos hasta un porcentaje comprendido entre el 90% y 95% de su vulcanización total, los siguientes ciclos fueron seleccionados:

Mezcla # 1	C.T. = 5 Min.
Mezcla # 2	C.T. = 5 Min.
Mezcla # 3	C.T. = 9 Min.
Mezcla # 4	C.T. = 4 Min.
Mezcla # 5	C.T. = 7 Min.

Es de hacer notar que la temperatura de vulcanización es un poco mayor que las habituales recomendadas para el tipo de elastómeros, sin embargo tomando en consideración las utilizadas hoy en día para optimizar procesos, puede considerarse como temperatura usual en vulcanización y una discusión más detallada al respecto se hace en el Capítulo V.

Estudio Experimental en Compuestos:

Con objeto de visualizar objetivamente las determinaciones de histéresis, resiliencia y resistencia a la abrasión, se efectuaron dichas pruebas en los compuestos cuyas formulaciones se enlistan a continuación:

FORMULA #	1	2	3	4	5
Hule Natural (S.M.R.-20)	100.00	-	-	75.00	-
Hule Sintético (S.R.R. 1500)	-	100.00	-	-	75.00
Hule Butilo (Butilo-301)	-	-	100.00	-	-
Polibutadieno (SOLP-200)	-	-	-	25.00	25.00
Acido Esteárico	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
Oxido de Zinc	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Alquitrán de Pino	3.00	3.00	-	-	5.00
Aceite Aromático	-	2.00	-	-	-
Aceite Naftérico	-	-	5.00	5.00	-
Negro F.E.F.	-	-	-	50	-
Negro H.A.F.	50	50	50	-	-
Negro I.S.A.F.	-	-	-	-	50
Cicloexil Benzothiazol	-	-	-	-	-
Sulfenamida	0.80	1.20	1.00	-	1.20
Terbutil Benzothiazol	-	-	-	0.60	-
Sulfenamida	-	-	-	-	-
Tetrametil Thiuram Disulfuro	-	-	0.20	0.50	0.20
Mercapto Benzothiazol	-	-	-	-	-
Sulfenamida	-	0.50	-	-	-
Azufre Grado Hulero	2.50	1.75	2.00	2.30	1.75

Nótese que: La Fórmula # 1 es un ejemplo de compuesto --- 100% hule natural cargado con 50 P.H.R. de negro de horno de - alta abrasión. La Fórmula # 2 es un ejemplo de sintético con la misma carga (H.A.F.). La Fórmula # 3 es un ejemplo de compuesto a base de butilo y por último, las Fórmulas 4 y 5 son - ejemplos típicos de asociaciones de hule natural y sintético - (S.B.R.) con polibutadieno y diferentes tipos de cargas reforzantes, negros de humo (F.E.F.) (horno extrusión rápida) e --- (I.S.A.F.) (horno abrasión suprema intermedio) respectivamente.

Resultados y Conclusiones

Después de haber efectuado las pruebas de fatiga por flexión (histéresis), péndulo de rebote (resiliencia) y resistencia a la abrasión, los resultados de las mismas se encuentran-

xpuestos en las gráficas 4, 5 y 6 respectivamente y de estos resultados podemos obtener las siguientes conclusiones de gran valor para el comportamiento en servicio de los productos:

Las mezclas 1 y 4 (hule natural) y (hule natural/pobutadieno) son las que presentan menor histéresis y en especial la asociación NR/BR/P.E.F. es la que tiene histéresis --- ínima (ver Gráfica # 4). Este tipo de formulación puede recomendarse para compuestos en donde la baja generación de calentamiento interno sea la condición dominante como en el caso de deportes mecánicos flexibles, recubrimientos de estructuras no sujetas a abrasión muy fuerte (llantas de bicicleta), etc., -- aunque es de hacer notar que la resiliencia en el compuesto #4 es máxima, lo cual lo convierte en un amortiguador poco efectivo y también la resistencia al desgaste por fricción en el compuesto # 1 es mínima, lo cual indica que no es recomendable para altas velocidades sostenidas contra superficies muy abrasivas (por ejemplo recubierto para llantas de carretera).

En el caso del hule sintético y hule sintético/politadieno, el desarrollo de la histéresis es mayor, es decir, -- presentan mayor generación de calor. No obstante las fórmulas -- y 5 presentan una absorción mayor a los impactos que las anteriores y en forma indiscutible una resistencia muy superior -- . desgaste por fricción y es de hacer notar que la diferencia -- esta propiedad de la fórmula #.5 contra la fórmula # 2 es -- roximadamente el doble, de lo que puede concluirse que la com -- nación S.B.R./B.R./I.S.A.F. es una proposición muy aceptable

para compuestos sujetos a una fricción considerable y a velocidades altas aunque debe tomarse en cuenta que la generación de calor en esta formulación es máxima y podría causar algunos inconvenientes de separación de heterocompuestos como se verá en el capítulo posterior.

CAPITULO IV

SUBTEMA II°

A) DISTRIBUCION ARMONICA DE LAS PROPIEDADES FISICO-DINAMICAS EN UN PRODUCTO CONSTITUIDO DE HETEROCOMPUESTOS.

Dentro de la manufactura de los diversos artículos que se producen a partir de polímeros formulados, es muy común encontrarse que en más de una ocasión son varios los compuestos que se superponen y vulcanizan en forma simultánea para constituir un solo producto cuyas características son imposibles de obtener a partir de un solo compuesto. Es decir, dentro de la formulación química de compuestos la limitación básica son las llamadas "propiedades de compromiso". Con esta designación suelen llamarse los efectos intrínsecos a la formulación de materiales tales como el hecho de que un elevado nivel de refuerzo reduce la resistencia a la fatiga por flexión, o expresándolo en términos técnicos, una alta resiliencia siempre va asociada a una baja histéresis y viceversa, o bien un módulo elevado implica una histéresis alta y resistencia a la abrasión también alta, como se ha visto en el subtema anterior de este mismo capítulo. Sin embargo en zonas del producto en las cuales es deseable debido a condiciones de servicio impartir características disímiles u opuestas como alta resistencia a la abrasión en la superficie y baja resiliencia en el interior, es necesario utilizar heterocompuestos formulados expresamente y

los dos criterios básicos que norman la asociación de heterocompuestos son el criterio de compatibilidad y el grado ó nivel de adhesión en el caso de superposiciones de materiales rígidos y polímeros elásticos ó heterocomponentes diversos.

Compatibilidad.

La compatibilidad entre dos elastómeros tiene una explicación físico-química determinada y sienta sus bases sobre la siguiente teoría.

a) Son compatibles termodinámicamente los enlaces entre cadenas moleculares de polímeros cuya configuración química es semejante y entre más semejante es la configuración intermolecular, es también mayor la compatibilidad y menor la posibilidad de disociación ó ruptura de enlaces.

b) Los compuestos con propiedades de histéresis diferentes presentan una marcada propensión a la separación entre sus superficies de contacto debido al chocue térmico que se origina cuando el compuesto con mayor histéresis genera calor suficiente para degradar a nivel intermolecular los enlaces existentes entre los heterocompuestos.

c) La dureza y rigidez opuestas entre dos elastómeros de un sistema de heterocompuestos ocasionan separaciones entre componentes cuando la flexión del producto origina que el componente con mayor rigidez y dureza se deflexione en menor grado al que se sujeta el componente más elástico.

Nivel de Adhesión.

Quando se pretende asociar un elastómero con un metal, textil natural o sintético, fibra de sílice, etc., es de importancia primaria que en la composición de la mezcla exista un elemento de unión que permita una adhesión satisfactoria -- entre el elemento vulcanizable del sistema y el componente --- rígido ó polimerizado ó bien debe procurarse que entre ambos - heterocomponentes exista una interfase con un agente de unión- que permita una adhesión adecuada.

Teoría de la Distribución Armónica.

La asociación de heterocompuestos rinde sus óptimos- resultados cuando se consideran para la misma los criterios de compatibilidad antes expuestos, para lo cual se hace necesario el uso de cojines ó colchones de compuestos varios colocados - entre heterocompuestos con propiedades físico-dinámicas extremas, con el fin de amortiguar las incompatibilidades generadas por estructura molecular muy diferenciada, propiedades de vulcanización diferentes, choques térmicos elevados, dureza y rigidez opuestas, etc. Así pues, la teoría de distribución establece que los heterocompuestos deben asociarse en forma tal -- que sus propiedades físico-dinámicas no establezcan una incompatibilidad básica entre dos componentes.

Teoría de los Elementos de Enlace.

Quando la asociación entre heterocompuestos ó hetero- componentes no permite la distribución armónica de propiedades



y es necesario unir un par de ellos sin cojín ó amortiguador, - se necesita encontrar un agente de unión que participe dentro de su estructura molecular con al menos un ingrediente ó radical, ó elemento químico capaz de efectuar una unión cuya energía de enlace sea tan elevada que no permita la fácil separación de los heterocomponentes. Este tipo de agentes de unión o fusionadores no han sido bien estudiados sin embargo, la mayoría de ellos tienen como ingrediente una resina o un derivado-resínico que en el caso de uniones elastómero/metal casi siempre cuentan dentro de su estructura con un radical anfotero. - La investigación en este campo ofrece un panorama abierto aún para el futuro y cada nuevo descubrimiento en este campo es -- objeto generalmente de patente. El autor del presente estudio ha colaborado muy estrechamente dentro de este campo con la -- compañía "Uniroyal, S.A " y es un motivo de orgullo el poder -- expresar que con base en las investigaciones y pruebas realizadas en dicha compañía el problema de la unión hule/ acero está en franca vía de resolución positiva.

Quiero hacer notar que en este campo y en contra de la opinión generalizada de los ingenieros de proceso las pruebas de laboratorio, si tienen y mantienen una correlación directa con los resultados en servicio.

Sobre este tema podrían muy bien escribirse capítulos enteros de trabajos de divulgación, pero no es el objeto del presente realizar un estudio profundo de los **mecanismos y estereopímica** de las uniones entre heterocompuestos ó heterocomponentes. Sirva en fin lo anteriormente expuesto para establecer una norma general de criterio para dichas asociaciones.

CAPITULO IV

SUBTEMA II°

B) EFECTOS DE LA INFLUENCIA DEL MEDIO AMBIENTE, CONDI- CIONES DE SERVICIO Y MANEJO EN PROCESO SOBRE LOS COMPUESTOS ORIGINALES, RESISTENCIA AL ENVEJECIMIENTO, PERMEABILIDAD Y ADHESION.

Es un factor de indiscutible influencia sobre los -- productos constituidos con base en polímeros de alta viscosidad, el efecto químico que agentes oxidantes tales como el oxigeno y primordialmente su isotopo el ozono, tienen sobre los - enlaces inter cruzados de las cadenas moleculares (polímero-agente de enlace-polímero) reaccionadas, puesto que la continua exposición de un compuesto a dichos agentes genera grietas y separaciones de enlaces intermoleculares, las cuales una vez iniciadas, son agrandadas por los efectos de flexión y compresión/extensión a los que son sometidos los elastómeros en compuestos durante el servicio. De igual forma, las radiaciones infrarojas provenientes del sol y filtradas a través de la atmósfera proporcionan suficiente energía de activación para romper ó degradar dichos enlaces. Compuestos tales como aceites, solventes, - gasolinas, alcoholes y exposiciones prolongadas a atmósferas - con un alto contenido de humedad, tienen influencia directa -- sobre los enlaces químicos del compuesto vulcanizado produciendo degradación de propiedades físico-dinámicas ó hinchazón y - porosidad prematura, cuya falta de compactación produce efectos

adversos directos sobre el rendimiento en servicio de los compuestos vulcanizados. La influencia de temperaturas por encima de los 100° C y el efecto termodinámico de la transmisión lenta de calor a través del compuesto produce activación de su estado de vulcanización y conduce irreversiblemente las reacciones intermoleculares hacia la etapa de regresión ó reversión - con las consecuencias enunciadas de disminución en las propiedades físico-dinámicas y efectos directos sobre la resistencia dinámica de los compuestos. Este fenómeno recibe el nombre de sobrevulcanización y en el caso particular de que el efecto sea continuo como consecuencia de una pobre disipación de calor ó condiciones de servicio sostenidas por tiempos muy exagerados, puede incluso sobrevenir la pirólisis y calcinación parcial del compuesto ó compuestos.

De lo anteriormente expuesto se desprende que con la finalidad de proteger al compuesto en servicio contra la acción de los diversos agentes oxidantes presentes en el medio ambiente, se hace necesario incluir dentro de la composición de los mismos algún o algunos ingredientes que lo preserven por un tiempo razonable de la acción de dichos agentes. Estos ingredientes se conocen bajo el nombre genérico de "agentes o materiales de protección" y pueden quedar divididos en dos grandes familias; los que imparten protección estática durante el período de almacenamiento, transporte y proceso y los que imparten protección dinámica durante el servicio para el cual se destina el compuesto.

Dentro de la primera familia se encuentran catalogados aquellos ingredientes tales como ceras de hidrocarburos o ceras naturales, resinas y olefinas mezcladas, hidrocarburos de alto peso molecular y consistencia oleaginosas y en general agentes migratorios de recubrimiento en película externa, cuya función básica consiste en proteger por medio de dicha película envolvente la superficie externa expuesta del producto.

Dentro de la segunda familia existen realmente protecciones originadas por diversas reacciones químicas que los ingredientes o agentes de protección efectúan, para evitar la degradación química del elastómero. Derivados del fenol, fenilendiaminas, benzofenonas, hidroxitoluenos, naftil aminas, ---etilendiaminas, cresoles, hidroquinolinas, fenilaminas, arilaminas, toluendiaminas, reacciones de cetonas y aminas ó quinolinas e hidrocarburos y productos de condensación de anilinas y algunos ésteres de poliglicoles ó ésteres de hidroquinona son comúnmente usados para cumplir esta función y su utilización depende básicamente de las condiciones de servicio y de proceso del compuesto en particular y esto es debido a que algunos de los compuestos químicos anteriormente enunciados pueden --- tener efectos sobre la vulcanización es decir, pueden afectar las propiedades de proceso tales como tiempo de quemado ó velocidad de vulcanización de un compuesto en particular, ó bien pueden reaccionar durante el proceso con algún ingrediente que causa sus efectos nulos de protección en servicio debido a que la función reductora del radical activo presente en el agente-antidegradante se bloquea.

Resistencia al Envejecimiento.

La mayoría de los consumidores prestan una atención primordial a este tipo de pruebas puesto que son índices de -- durabilidad del compuesto en servicio. Se determinan las propiedades de módulo, tensión, elongación, resiliencia, abrasión, etc. antes de someter al compuesto a la acción de una corriente constante de oxígeno a presión durante un número especificado de horas ó bien a aire atmosférico caliente introducido a una recámara mediante una turbina ó ventilador de tiro forzado ó por medio de un compresor. ó bien, la prueba más común de someter el compuesto a la acción estática del calor y corrientes convectivas de aire dentro de una estufa a 70° C y cuando la -- exposición termina, se determinan de nueva cuenta todas las -- propiedades físico-dinámicas iniciales y se expresan los resul tados como porcentos de pérdida sobre las mismas.

También la acción del ozono puede ser medida por el método (D-1149 de A.S.T.M.), aunque en este caso no se requiere la determinación previa de propiedades porque la acción del ozono sobre el compuesto es destructiva. Sin embargo este tipo de pruebas no mantienen una correlación directa con la durabilidad real del compuesto en servicio y tienen que ser comparados los resultados de las mismas contra resultados reales de -- durabilidad y resistencia al envejecimiento en servicio de com puestos cuyo comportamiento es conocido y a los cuales se de sea mejorar de una u otra forma para incrementar su durabili-- dad y/o resistencia, adquiriendo en esta forma sentido real --

por comparación las pruebas efectuadas. La razón de lo anteriormente expuesto se fundamenta en el hecho de que es imposible reproducir y acelerar, dentro de una cámara de prueba de envejecimiento acelerado, todos y cada uno de los factores ambientales y de servicio a los que estará sujeto el compuesto. No obstante, si permiten estas determinaciones la cuantificación relativa de índices parciales de resistencia a los agentes degradantes más comunes como son el oxígeno, el ozono, el calor, etc. y si las propiedades físico-dinámicas no se ven afectadas en un porcentaje mayor que en el compuesto que sirve como piloto ó norma de comparación, es lógico afirmar que su comportamiento durante el servicio será similar ó mejor al mismo.

Permeabilidad.

Esta es una característica que reviste una importancia muy marcada sobre todo en la aplicación de los polímeros en compuesto para medios de contención de líquidos ó gases actuando como verdaderos recipientes flexibles a presión. En este tipo de determinación se pretende medir la resistencia que la red intermolecular del polímero vulcanizado presenta al flujo del líquido ó gas contenido para un gradiente inicial de presión determinado y comparativo en % contra la presión atmosférica en la localidad, siendo los parámetros de referencia el espesor de membrana ó lámina de polímero y el área transversal al flujo del líquido ó gas contenido. Generalmente la prueba se lleva a cabo en un cilindro provisto de un par de manóme-

tros, entre los cuales se colocan alternativamente una membrana de espesor conocido del polímero bajo prueba, una valla o pared reticular de lámina de acero con 300 orificios por pulgada, llamada también microporo y por último una membrana segunda del polímero bajo prueba. Los espesores de las membranas -- primera y segunda de polímero nunca exceden el rango de 0.001-
 inches por membrana y se requiere un calibrador de laboratorio con precisión hasta diezmilésimos de pulgada para determinar-- el espesor promedio de la misma por determinaciones a lo largo del diámetro a través del área transversa al flujo. Estas condiciones dividen la recámara total del cilindro en dos porciones las cuales al ser selladas por medio de una brida hermética mantienen inicialmente las condiciones de presión atmosférica en el interior de ambas recámaras. Acto seguido se inyecta por medio de una válvula especial de sellado mecánico colocada en un extremo del cilindro el fluido, gase ó líquido, que va a ser retenido por la membrana de polímero hasta que la lectura en el manómetro de la recámara bajo presión indica la diferencial de presión requerida. Se toman lecturas de incrementos en la recámara vacía con intervalos de tiempo definidos (generalmente cada hora) y se tabulan los valores obtenidos. Es de -- hacer notar que la permeabilidad para un tipo de compuesto es característica siempre y cuando las condiciones de prueba como son: gradiente de presión, tipo de fluido, temperatura, espesor y diámetro de sección, permanezcan constantes.

Existe otro método muy aplicado en la industria llan

tera y conocido como procedimiento para la determinación de la presión interna de estructura ó "intracarcasa pressure" y que se basa en el mismo principio, solamente que en este caso la prueba se realiza sobre la misma llanta en la cual se insertan --- manómetros especiales de escala reducida, es decir, para medir incrementos muy pequeños de presión y la membrana la constituye el compuesto que actúa como capa hermética de la llanta.

Adhesión.

Para concluir este subtema y como corolario a la parte final del Subtema II inciso A) de este capítulo, quiero mencionar que la prueba de adhesión consiste en separar por medio del tensilómetro la interfase de contacto entre heterocompuestos o heterocomponentes vulcanizados de un producto determinado, la resistencia por unidad de ancho de probeta y la apariencia cuantificable en una escala relativa de desgarre del "0" - (resistencia mínima, desgarre nulo) al "5" (resistencia máxima y desgarre máximo), efectuando dicha prueba dentro de una ---- recámara caliente y a temperatura constante.



PHOTO # 10

PHOTO # 10 shows the interior of the building at 2074 S. 10th St., Phoenix, Arizona.



PHOTO # 11

PHOTO # 11 shows the interior of the building at 2074 S. 10th St., Phoenix, Arizona.

CAPITULO V

A) DETERMINACION DE LAS CONDICIONES DE FRENSADO, MOLDEO, TIEMPOS DE RESIDENCIA PARA LA VULCANIZACION Y PARAMETROS DE CONTROL EN PROCESO A PARTIR DE LOS DATOS RHEOLOGICOS.

La velocidad de vulcanización de un compuesto a base de elastómeros es el más importante de una serie de factores - que se utilizan para determinar el tiempo de residencia del -- producto en el molde a la temperatura de vulcanización utilizada. Es de hacer notar que la discusión que será hecha sobre el asunto del título es válida para los sistemas de vulcanización convencionales a base de transferencia de calor por conducción directa, a partir de vapor ó sistemas precalentados por medio de resistencias ó cualesquier otro medio electro-termo-- dinámico convencional y no es aplicable a métodos exóticos --- carentes de interés comercial como son: la vulcanización por radiación, vulcanización por activación a radio frecuencia, -- vulcanización por el método "Peachey" y similares.

La velocidad de vulcanización es uno de los factores que el ingeniero de proceso usualmente está habilitado para regular mediante el estudio reológico del compuesto y la adecuada selección y dosificación de activadores, aceleradores y agentes de vulcanización, como se verá en el Inciso B) de este capítulo.

Puesto que el tiempo total para vulcanización óptima

de la unidad de producto, determina la cantidad de unidades a producir por cada cavidad de moldeo en base diaria, es de vital importancia económica para cualesquier empresa productora de artículos vulcanizados que dicho tiempo sea el mínimo, pero al mismo tiempo el óptimo, por las obvias características de producibilidad y calidad del producto y las características reológicas de transición de termo-plasticidad a termofijación de propiedades. Estas pueden unicamente ser reguladas en base al conocimiento, determinación y reformulación de un compuesto, labor que será realizada exclusivamente por un técnico con conocimiento sobre la química, cinética, termodinámica y reología del compuesto en particular. Todas estas características son objeto de estudio de la Ingeniería química aplicada, así es que el inicio y la fase final de proceso de producción de artículos formulados a base de elastómeros deben ser necesariamente controlados por un ingeniero químico.

Velocidad de Vulcanización y Velocidad de Curado.

Como se ha discutido en el Capítulo # 3, la vulcanización ocurre en tres etapas:

- 1.- Período ó etapa inductiva (período de flujo).
- 2.- Período ó etapa de entrecruzamiento molecular ó curado del compuesto.
- 3.- Período ó etapa de reversión ó degradación de propiedades (sobrevulcanización).

El objetivo del técnico de desarrollo en el proceso de vulcanización es balancear el tiempo total de exposición --

del compuesto a la temperatura de vulcanización, para obtener una vulcanización óptima a las condiciones de servicio. Como se ha discutido en el capítulo anterior, este punto óptimo se alcanza generalmente para valores comprendidos entre un 90% y 95% de la vulcanización total y su cálculo ha sido discutido dentro de la parte correspondiente al estudio de los rheogramas. Sin embargo, es conveniente hacer notar que la velocidad de curado calculada a partir del tiempo de quemado (iniciación de los entrecruzamientos mesurables) y hasta el punto de inflexión superior del rheograma, excluye por definición los tiempos de quemado y el plateau del compuesto y por consiguiente el tiempo total de vulcanización. Por lo tanto es necesario introducir el concepto de velocidad de vulcanización media ó promedio y ésta se define como el recíproco del tiempo total de vulcanización, el cual incluye los tiempos de quemado y el tiempo para el transcurso del plateau hasta alcanzar el 100% de vulcanización.

Al vulcanizar productos muy gruesos, un cierto grado de sobrevulcanización se presenta sobre las superficies expuestas al medio de calentamiento mientras que en el centro se alcanza la vulcanización deseada. Esto es debido a la lenta transmisión de calor a través del compuesto sin embargo, puede considerarse que dicho grado de sobrevulcanización no será perjudicial al producto en servicio siempre y cuando el espesor de la superficie afectada no sea superior al 15 del espesor total, pero en este tipo de productos es lógico suponer que si

el centro alcanza un porcentaje determinado de vulcanización-- el nivel de vulcanización se irá incrementando hacia el exterior en forma sucesiva creciente hasta alcanzar características de sobrevulcanización en la periferia externa. En este tipo de productos se requiere un estudio completo de la variación de temperatura a través del espesor total, puesto que del tiempo que una sección longitudinal cualesquiera del producto permanezca expuesta a la temperatura dependerá la cantidad de energía de activación suministrada a dicha sección y por consecuencia el estado de vulcanización de la misma.

Determinación de la Energía de Activación.

En el Capítulo III-1 inciso b) se han derivado ecuaciones matemáticas relacionadas con la energía de activación o entalpía necesaria para alcanzar un estado de vulcanización determinado, siendo consistentes con la simbología utilizada en dicho capítulo. Transcribimos las siguientes ecuaciones:

$$b) \Delta H = R \frac{\ln (K_2/K_1)}{1/T_1 - 1/T_2}$$

$$16) k = \ln \left[\frac{Q_{max} - Q_{x_1}}{Q_{max} - Q_{x_2}} \right] \frac{x_2 - x_1}{x_2 - x_1}$$

Utilizando la ecuación de Arrhenius en términos de la energía de activación obtenemos:

$$17) k = R_0 e^{-E/RT}$$

En donde: $k =$ La constante de velocidad de reacción

$P_0 =$ Una constante independiente de tiempo y temperatura que tan solo expresa la frecuencia probabilística de colisión

$e =$ Base de los logaritmos naturales $= 2.718....$

$E =$ La energía de activación en (Kcal/Hol)

$R =$ La constante general del estado gaseoso

$T =$ La temperatura absoluta del sistema

Tomando logaritmos en ambos lados de (17) obtenemos:

$$\ln k = \ln P_0 - E/RT \ln e$$

Pero: $\ln e = 1$

$$\therefore \ln k = \ln P_0 - E/RT$$

Convirtiendo a logaritmos decimales

$$2.303 \log k = 2.303 \log P_0 - E/RT$$

ó bien:

$$18) \frac{E}{RT} = 2.303 (\log P_0 - \log k)$$

Aplicando (18) para dos diferentes temperaturas: T_1 y T_2

$$\frac{E}{RT_1} = 2.303 (\log P_0 - \log k_1)$$

$$\frac{E}{RT_2} = 2.303 (\log P_0 - \log k_2)$$

Restando ambas ecuaciones obtenemos:

$$E/R \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = 2.303 \log P_0 - 2.303 \log P_0 + 2.303 (\log k_1 - \log k_2)$$

Simplificando:

$$E/R = 2.303 \frac{(\log k_1 - \log k_2)}{\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2}}$$

ó bien (19)

$$E = 2.303 R \left[\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \right] \log \left(\frac{k_2}{k_1} \right)$$

Como puede observarse, la ecuación # 19 nos expresa el cambio en la energía de activación entre el sistema vulcanizando a la temperatura T_2 ($^{\circ}K$) y el mismo sistema vulcanizando a la temperatura T_1 ($^{\circ}K$), en función de las velocidades de vulcanización k_1 y k_2 , las cuales son dependientes de la temperatura y del tiempo de residencia y únicas para el mismo compuesto en condición isotérmica, como se expresa en la ecuación # 16. Así pues, dos diferentes rheogramas corridos a dos diferentes temperaturas nos proporcionan información suficiente para conocer el valor de "E" que es la energía de activación suministrada en forma de calor cedido al sistema para transformarlo del estado termomóvil al estado termofijo, ó para efectuar la vulcanización del compuesto.

En la literatura se pueden encontrar valores para "E" variando entre 19 Kcal/Mol y 36 Kcal/Mol, dependiendo básicamente del sistema químico de vulcanización empleado y de la clase de polímero básicamente y puede apreciarse que en cuanto a hules, los sintéticos requieren ligeramente mayor energía de activación que los compuestos hechos a base de hule natural.

Coefficiente de Temperatura de Vulcanización.

Es una práctica empírica común en la industria huleira, el emplear un coeficiente standard de vulcanización cuyo valor es $2/10^{\circ} C$ ó $2/18^{\circ} F$ para expresar que por cada $10^{\circ} C$ ó $18^{\circ} F$ de incremento ó decremento en la temperatura, el tiempo para obtener un estado de vulcanización semejante se duplica si la temperatura desciende ó se acorta a la mitad si la tem--

COMERCIA PARA PANTONES DE

COMERCIA DE TIEMPO DE VULCANIZACION EN FUNCION DE LA TEMPERATURA BRUJOS EN ESCALA DE ANTONIO.

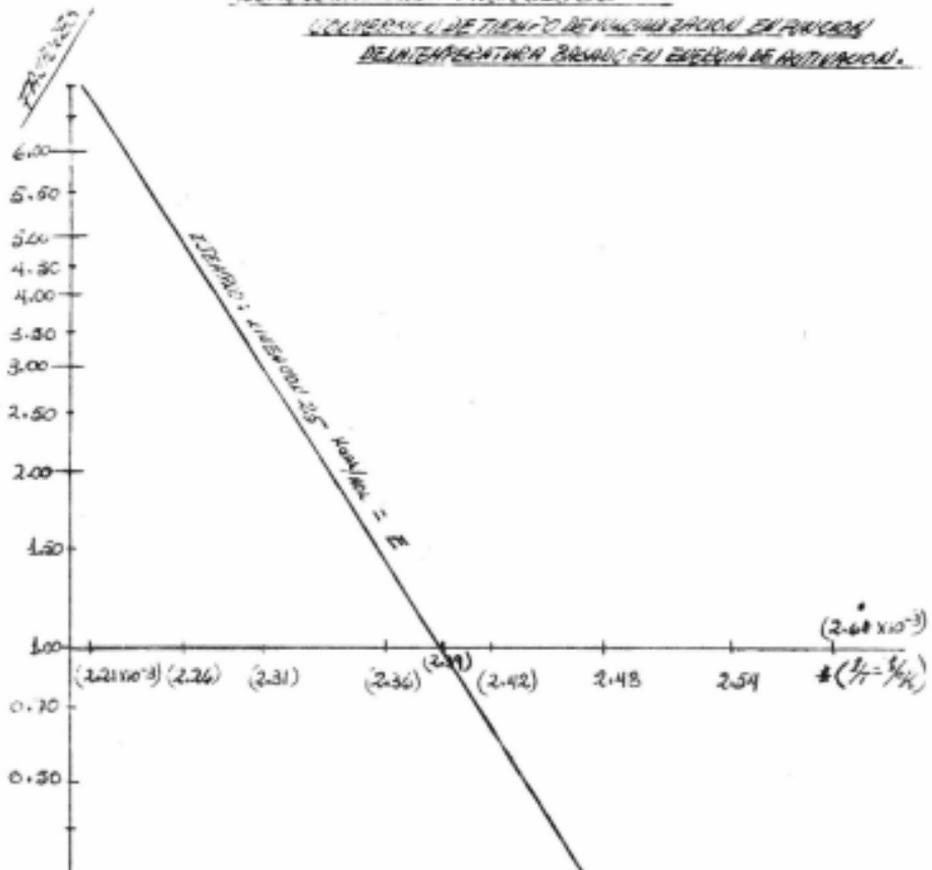


TABLA DE CORRELACION

F	$^{\circ}C$	$^{\circ}K$	$1/10^3(K^{\circ})$
212	100	373	2.68
230	110	383	2.61
248	120	393	2.54
266	130	403	2.48
284	140	413	2.42
293	145	418	2.39
302	150	423	2.36
320	160	433	2.31
338	170	443	2.26
356	180	453	2.21

EFECTIVA

NOTA:

COMERCIALES DE $1/2$ DEL PERIODO DE INTENSIFICACION
 HAY UNA MULTITUD DE PANTONES DE 10° A 145° C.
 PANTONES DE (COMERCIALES Y BRUJOS) DE UN PERIODO DE 12.5 CERO.

peratura se aumenta. Esta aseveración aunque es válida para -- un intervalo corto de temperatura, no puede ser generalizada a todos los polímeros, puesto que se ha reportado en "Vulcanization of Elastomers" de Alliger y Sjothun, Reinhold Publishing-Corp. (Pag. 58 edición 1961.), que pueden existir coeficientes -- promedio con valores de $1.84/10^{\circ} \text{C}$ a $2.28/10^{\circ} \text{C}$ ó $2.30/10^{\circ} \text{C}$ -- para hule natural con cambios en el tipo de acelerador unica-- mente. Sin embargo, el autor del presente estudio ha podido -- correlacionar técnicamente un nomograma para poder determinar, en función de la energía de activación (cuyo valor nos da la -- pendiente de la línea de lectura y la función tangente trigono-- métrica nos proporciona el ángulo cuya pendiente es "E") el -- coeficiente real de temperatura ó factor de conversión.

Este nomograma correlaciona las ecuaciones (8), (16) y (19) y está basado en un tiempo de vulcanización de referencia conocido para un compuesto vulcanizando a (145°C), al cual se le determina su energía de activación por medio de la ecuación 19. Como se ha explicado anteriormente, una vez conocida ésta, se traza sobre el nomograma una línea cuya pendiente es "E" y para cualesquier temperatura comprendida entre 100 y --- 180°C puede fácilmente localizarse el factor de tiempo real o coeficiente de temperatura.

Ejemplo: Para un compuesto con energía de activación de - . 25 Kcal/Mol, los factores ó coeficientes de temperatura son -- los siguientes:

$$\text{a } 145^{\circ}\text{C} \Rightarrow 1/T = 2.39 \times 10^{-3} \text{ y factor} = 1$$

$$\text{a } 170^{\circ}\text{C} \Rightarrow 1/T = 2.26 \times 10^{-3} \text{ y factor} = 5.4$$

$$\text{a } 120^{\circ}\text{C} \Rightarrow 1/T = 2.54 \times 10^{-3} \text{ y factor} = 0.15$$

Como puede observarse, la regla empírica de $2/10^{\circ}\text{C}$ - no es exacta puesto que: $170 - 145 (^{\circ}\text{C}) = 25^{\circ}\text{C}$ y $145 - 120 = -25^{\circ}\text{C}$. Según la regla empírica los factores deberían ser de 5 y de 0.20 respectivamente, es decir, si el tiempo total de vulcanización es de 20 minutos a 145°C según la regla empírica, a 170°C se deberían emplear tan solo 4 minutos y a 120°C se requerirían 100 minutos para vulcanizar el compuesto. Los resultados obtenidos empleando el nomograma son: 3.70 minutos a 170°C y 133 minutos a 120°C y puede afirmarse que concuerdan en forma precisa con la evaluación del tiempo en un reómetro y con la realidad, puesto que dicho nomograma tiene sus bases en la aplicación práctica de la teoría de vulcanización.

Técnicas de Vulcanización (Prensado y Moldeo).

El siguiente resumen tiene por objeto comentar las técnicas usuales de prensado y moldeo para efectuar la vulcanización de algunos de los productos comerciales en donde se emplean compuestos hechos a base de elastómeros.

1. Moldeo por Compresión.

Se utiliza generalmente en la industria huleca y consiste de una cavidad preformada y una contratapa, haciendo un molde de dos piezas las cuales superpuestas, dejan una cavidad libre entre ellas para formar un perfil con volumen definido en el -

artículo que se desea vulcanizar. La presión se aplica mediante una prensa de platos calientes, la cual fuerza al compuesto dentro de la cavidad y un pequeño exceso del mismo fluye a través de ventilas exprofeso. Este exceso se conoce como flash ó rebaba y un diagrama típico se muestra en la figura # V-1. -

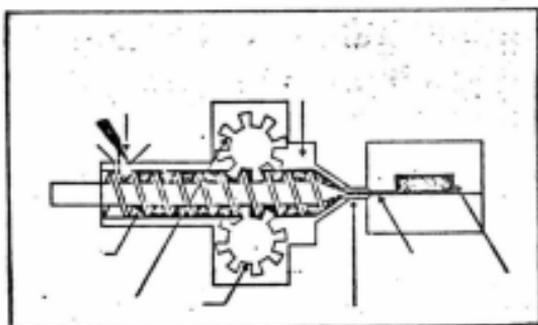
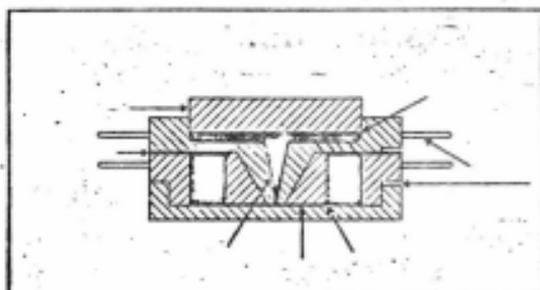
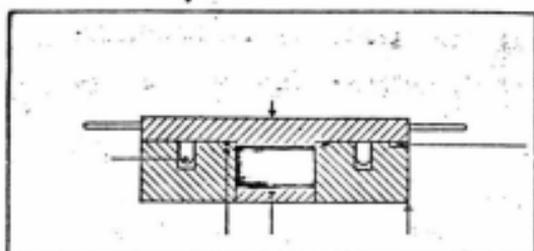
Las llantas son normalmente vulcanizadas en una modificación de este tipo de molde y en la cual una bolsa colapsible empuja y conforma el volumen original del casco ó carcasa concubierto contra la superficie interna del molde reproduciendo el diseño del piso. La entalpia ó energía de activación es normalmente transmitida en forma de calor cedido por vapor ó agua caliente a presión dentro de la bolsa de compresión y la parte hueca de la prensa es calentada por medio de vapor.

2. Moldeo por Transferencia.

La figura # V-2 involucra la distribución de un compuesto sin vulcanizar de una parte del molde a la cavidad de moldeo y vulcanizado permitiendo el moldeo de perfiles complicados ó la inserción de productos diversos dentro del producto final. Naturalmente la presión de moldeo es un factor que favorece la velocidad de vulcanización a través del uso de temperaturas altas y mejor transferencia de calor, aunque el costo de producción es más alto que para la técnica de compresión.

3. Moldeo por Inyección.

Es utilizado normalmente para la producción de artículos de plástico. Sin embargo los elastómeros en general, incluyen-



do artículos de pequeño volumen de hule y resinas de polímeros como poliéster, pueden ser moldeados y termofijados por este proceso. La figura V-3 muestra un diagrama del mismo.

Con un control cuidadoso de la temperatura del compuesto alimentado, los productos moldeados pueden ser vulcanizados ó termofijados en pocos minutos ó segundos y este método puede ser completamente controlado por medio de alimentación programada conociendo el ciclo de moldeo y desmoldeo y produciendo artículos libres de defectos y con bajo costo determinado, es posiblemente el prospecto con mayores perspectivas de uso industrial en el futuro.

4. Vulcanización en Sistemas Abiertos.

a) Hornos de Aire Caliente.

Pueden ser empleados para vulcanizar artículos delgados recubiertos con compuestos elastoméricos (tales como pelotas ó globos) y artículos que pueden ser preconformados por extrusión ó por una combinación de extrusión y precurado en un molde, seguida de vulcanización posterior en el horno. El proceso final tiene como objeto remover la descomposición de peróxidos formados durante la vulcanización con estos sistemas. La eficiencia y aprovechamiento de energía en estos sistemas es muy pobre y la velocidad de vulcanización muy baja por tanto, el tiempo de residencia es alto puesto que temperaturas bajas de termofijación se requieren para prevenir la formación de porosidad ó deformación de los productos crudos.

b) Vapor Abierto en Autoclave ó Marmita.

Es un sistema parecido a la cocción dentro de una olla express e involucra la utilización de vapor saturado bajo la presión de saturación. Dicho vapor actúa como un gas inerte -- por medio del cual se cede calor al producto. Aunque la eficiencia es mayor que en el sistema a) puesto que la temperatura es mayor, existe el problema de condensado. Algunos artículos tales como: mangueras, cables, zapatos tenis y procesos -- viejos de llantas preconformadas en moldes de autoclave, son vulcanizados por este método.

c) Curado por Agua Caliente (Inmersión).

Puede ser empleado en artículos que no son afectados por la inmersión es decir, recipientes de gran volumen ó ductos elastomerizados y es utilizado generalmente en compuestos -- cuya dureza es alta. En este sistema se obtiene menor deformación y vulcanización más rápida que en los sistemas a) y b) , -- pero está limitado a compuestos de alta dureza "Shore".

d) Vulcanización por Recubrimiento con Láminas de Metal -- Blando Fundido.

Es empleado para vulcanizar secciones muy largas de -- material extruido, el cual se recubre con una lámina de metal -- suave fundido, generalmente plomo, y se emplea como cubierta -- de protección para vulcanizar en vapor. El proceso es viejo y -- se empleaba para mangueras. La hoja de plomo se aplica por presión hidráulica ó extrusión inmediatamente después de que el --

perfil tubular del elastómero emerge del extrusor.

5. Procesos de Vulcanización Continua.

Involucran la utilización de líquidos calientes en cuyo baño los productos se vulcanizan inmediatamente después de la extrusión en un proceso continuo. Los artículos producidos por estos métodos se vulcanizan ó termofijan a temperaturas entre 200 y 300°C. Sin embargo los compuestos deben ser formulados para prevenir porosidad. Recubrimientos de alambre conductor, bandas abuladas de transportadores, pisos sintéticos y artículos extruidos son ejemplos de dichos procesos.

Inmersión en aleaciones eutécticas como bismuto-estaño, nitrato de potasio--nitrato de sodio, nitrato de sodio--poliglicoles y fluidos a base de silicones; lechos fluidizados con teniendo esferitas de vidrio suspendidas en vapor ó aire caliente; túneles continuos de aire caliente, tubos de vapor y cilindros rotatorios huecos con sistema de banda sinfin de presión y rotación lenta, son algunos ejemplos de los sistemas usados para vulcanización continua.

CAPITULO V

B) FORMULACION DE COMPUESTOS A BASE DE POLIMEROS PARTIENDO DE SUS CONDICIONES RHEOLOGICAS Y FISICODINAMICAS PARA UN PRO-CESO DETERMINADO.

El especialista en formulacion de compuestos a base de polimeros cuenta en la actualidad con una diversa gama de elastómeros disponibles para usos diversos. En la mayoría de los casos se necesita contar con información acerca del uso o servicio que el producto final deberá prestar y en forma general, conocer el proceso ó procesos de conformación de dicho producto para poder seleccionar el tipo de elastómero adecuado -- para los mismos. A continuación se enlista la clasificación -- general de la A.S.T.M. por código y tipo de servicio:

<u>Código</u>	<u>Clase de Polímero</u>	<u>Tipo de Servicio</u>
R	Para propósitos generales.	Para servicios que no requieren resistencia específica a la acción disolvente de fluidos a -- base de derivados del petróleo.
S	Resistencia a solventes.	Para servicios en donde una cierta resistencia específica a la acción de solventes derivados del petróleo se requiere.
T	Resistencia al calor.	Además de cumplir con la condición "S", este tipo de elastómeros es resistente a exposiciones prolongadas a temperaturas más altas que las ambientales y generalmente su histéresis es baja.

Dentro del primer grupo "R" se encuentran polímeros como: hule natural, poli-isopreno, estireno-butadieno (copoli-

mero), butilo polimerizado, copolímeros del etileno-propileno y polibutadieno.

Dentro del segundo grupo "S" se encuentran polímeros como: thiokol (ó hule polisulfídico), nitrilo, policloroprenos, poliuretanos, poliéster, poliéteres, epicloridrinas y copolímeros de epicloridrina-óxido de etileno.

Dentro del tercer grupo "T" se encuentran polímeros como: polisiliconas, polietileno clorosulfonado (hypalon), --- poliacrilatos y fluoroelastómeros.

Para cada tipo de polímero ó clase de elastómero --- existen diferentes grados de polimerización y composiciones diversas en el caso de copolímeros y con objeto de efectuar una selección específica se requiere la consulta de manuales especializados como "Standares de Calidad y Empaque para Grados de Hule Natural", publicado por la Asociación de Productores de Hule, ó revistas como "Natural Rubber", publicada por la oficina de hule natural, manuales de elastómeros del (I.I.S.R.P.) Instituto Internacional de Productores de Hule Sintético ó en ocasiones, manuales de información técnica local suministrados por fabricantes y/ó proveedores.

Plastificantes químicos

Los plastificantes químicos ó agentes peptiscentes -- tienen como función básica una ruptura ó fragmentación oxidativa de la cadena molecular larga del polímero virgen durante la masticación, que tiene como efecto suavizar el material, --

incrementar la adhesividad en crudo, reducir la viscosidad del compuesto, ayudar a la dispersión de cargas y otros ingredientes de formulación, mejorar el flujo durante la extrusión ó -- calandreado, reducir el encogimiento en crudo y mejorar el flujo durante el moldeo. Su acción es transitoria y debe cesar al adicionar los ingredientes de formulación, es decir, actúan -- durante la fase de mezclado conocida como "masticado" del ---- polímero virgen y su objeto básico es reducir el peso molecular unitario de la cadena de polímero. El xilil mercaptano y - sus sales (tioxilenoles), los ácidos sulfónicos solubles, las sales de zinc del pentacloro **ti**ofenol y las sales de la fenilhidracina, son comunmente usadas para cumplir este propósito.

El grupo activo (-SH) presente en todos los pepti--- santes anteriormente mencionados, actúa como agente de bloqueo al final de la cadena abierta por esfuerzo mecánico durante el masticado, el cual produce radicales libres intermedios a la - cadena, los cuales a su vez reaccionan con los grupos activos (-SH) para fragmentar temporalmente la longitud total de cadena y reducir el peso molecular unitario del polímero.

Agentes de Vulcanización

Como se expuso anteriormente, los agentes de vulcani zación se requieren para entrecruzar estericamente las cadenas moleculares de polímero y proporcionar las propiedades finales en el estado termofijo posterior a la vulcanización. La clase de agente de inter cruzamiento varía con el elastómero utiliza-

do sin embargo, pueden considerarse las siguientes categorías de agentes de curado:

a) Azufre y Elementos Periódicos de la Familia.

Dentro de esta categoría se agrupan el azufre en sus dos formas de cristalización empleadas, rómica y amorfa. La primera se conoce en la industria como azufre soluble y la última como insoluble. Los otros dos elementos de la familia son el selenio y el telurio, los cuales aunque se emplean en reducidas aplicaciones industriales, en base a su alto costo y baja disponibilidad, son capaces de producir intercrossamientos en polímeros con notable mejoría en las propiedades de histerésis y generación de calor, debido a que se requiere una mayor energía de activación para formar y romper los enlaces formados entre cadena y cadena enlazadas por estos elementos.

La forma rómica del azufre (S_8) se utiliza convencional e industrialmente hablando en un porcentaje elevado debido a su bajo costo, sin embargo la cristalización amorfa del azufre se emplea para prevenir migración superficial y destruir adhesión o pegajosidad en crudo del compuesto, respetando temperaturas de proceso no superiores a $220^{\circ} F$ porque en caso contrario se obtendrá una reversión a la forma rómica (azufre soluble), con las consecuentes condiciones de migración y destrucción de la pegajosidad.

En la actualidad un tratamiento del azufre en proceso con carbón insaturado (negro de humo) ó carbonato de magne-

sio, produce un efecto no migrante y no agrietante. Las mezclas de azufre con algún aceite son utilizadas para mejorar la dispersión del agente vulcanizante y evitar su volatilidad en el proceso de mezclado.

Donadores de Azufre.

Algunos compuestos químicos como el (TMTD) disulfuro de tetrametil thiuramio, dipentametil tiuram disulfuro, dimorfolinil disulfuro, dibutil xantogén disulfuro y disulfuro de alquiflenoles se utilizan en compuestos para reducir la dosis de azufre elemental en el mismo. Estos compuestos se descomponen a la temperatura de vulcanización y suministran radicales con azufre capaces de efectuar entrecruzamientos y como consecuencia del bajo contenido de azufre elemental en el compuesto, se obtienen mejores propiedades de envejecimiento en proceso, aunque la utilización de los mismos queda restringida por su alto costo.

Vulcanización sin Azufre.

Los óxidos de algunos metales, la utilización de peróxidos ó el uso de grupos difuncionales como resinas epóxicas, dioximas de quinonas y diazinas, son empleados en ocasiones para termoafijar con uestos a base de elastómeros.

Aceleradores.

La finalidad principal de la utilización de acelerador es mejorar y controlar el tiempo de vulcanización y termoafijar el estado en el cual las propiedades del compuesto son óptimas.

Una reducción substancial del tiempo requerido para vulcanización se obtiene simplemente modificando las cantidades y/o tipos de aceleradores empleados en la formulación de un compuesto y los sistemas empleados para formularlos generalmente se basan en algunas de las siguientes prácticas:

a) Sistemas de un solo Acelerador, el cual se conoce como acelerador primario y en este caso por ser el acelerador único debe seleccionarse aquel que tenga actividad suficiente para producir curados satisfactorios dentro del tiempo requerido.

b) Combinaciones de Aceleradores ó Sistemas de Aceleración, consistiendo de un acelerador primario (el que se dosifica en mayor cantidad) y acelerador ó aceleradores secundarios (empleados con dosis entre un 10% y 20% del total), obteniendo mejoras en las propiedades fisicodinámicas del vulcanizado, -- debido a un efecto sinérgico que no se presenta empleando cada acelerador por separado. Al mismo tiempo se produce un -- control mejor de proceso, puesto que el acelerador secundario -- generalmente es más activo que el primario y su adecuada dosificación tiene efectos directos sobre el control del tiempo de quemado previo al curado del compuesto.

c) Empleo de Acelerador Unico (D.1.) ó sistemas de Acción Retardada. En este caso los aceleradores no se ven afectados por las temperaturas desarrolladas durante el proceso de mezclado, extruido y/o laminado, pero se activan irreversiblemente en cuanto se alcanza la temperatura de vulcanización, pro-

porcionando una protección contra el quemado siempre y cuando el proceso sea térmicamente homogéneo, puesto que el suministro de la energía de activación (calor) necesaria para iniciar la reacción de entrecruzamiento en un punto cualesquiera, produce una activación total del compuesto e inicia irreversiblemente su curado. Este efecto se conoce como "Disparo Rápido" ó "Activación Rápida".

Como se mencionó en el inciso a), la selección e investigación básica sobre la adecuada utilización de tal ó cual ingrediente químico con la función específica en el compuesto, debe ser hecha en base al estudio reológico y a la experiencia del formulador con el proceso. Sin embargo, la clasificación del grupo químico y el tipo de efecto durante la vulcanización de cada familia de aceleradores, puede servir como base para una selección adecuada del sistema de aceleración:

Clasificación Química y Aplicaciones:

Anilinas:

Los productos de condensación de aldehidos y aminas tienen un efecto lento en la vulcanización. Usualmente producen tiempos de curado que van de 90 a 120 minutos a 140° C (284°F) y se utilizan como aceleradores para adhesivos ó cementos auto vulcanizantes.

Aminas:

Son aceleradores moderados de acción retardada en el poli-

isopreno ó goma natural, produciendo vulcanizados en tiempos cercanos a una hora a 140° C. Algunas veces se emplean como aceleradores primarios.

Guanidinas:

Generalmente es el tipo perfecto de acelerador secundario. Su acción es moderadamente rápida y tienen efecto sinérgico, al mismo tiempo reducen ó aumentan el período de flujo y el módulo del compuesto. El más conocido es el D.P.G. ó difenilguanidina, aunque algunos otros como el D.O.T.G. se emplean en compuestos claros.

Tioureas.

Son aceleradores de efecto rápido y se emplean generalmente con los poliisoprenos halogenados (neoprenos) para producir vulcanización en tiempos de 30 minutos ó muy cercanos (a 140° C)

Tiazoles y Sulfuros de Tiazilo.

El 2 mercaptobenzotiazol y sus derivados y el disulfuro de benzotiazilo son aceleradores rápidos, de aplicación para propósitos generales. Su actividad comprende una variada gama de polímeros y los rangos de vulcanización pueden ser seleccionados dependiendo de la concentración, puesto que pertenecen a la categoría de donadores de azufre. En particular el disulfuro de benzotiazilo proporciona una alta seguridad de proceso pues se activa a temperaturas superiores a 120° C y su adecuada dosificación suministra una moderada velocidad de vulcanización.

Tiuramios

Esta clasificación inicia la familia de ultra aceleradores. El miembro más conocido es el T.M.T.D. ó tetrametiltiuram disulfuro. Proporciona una rápida vulcanización que puede variar entre 8 y 15 minutos a 140° C dependiendo del polímero y aunque es un ultra acelerador, imparte seguridad durante el proceso a temperaturas no superiores a 100° C.

Sulfenamidas

Los polímeros sintéticos y naturales generalmente se formulan incluyendo como acelerador primario una sulfenamida. Las más comunes son: la N-cicloexil-2-benzotiazol sulfenamida y --lan-terbutil-2-benzotiazol sulfenamida. La primera proporciona propiedades tensiométricas aceptables aunque su acción no es retardada. Sin embargo su dosificación adecuada suministra seguridad de proceso contra el quemado ó prevulcanización.

La segunda es de acción retardada pero de activación rápida, además la presencia de un PH ácido acrecienta su actividad, por tanto se recomienda la ausencia de ácidos orgánicos en la formulación si se desea obtener la máxima demora en el tiempo de quemado.

Ditio Carbamatos y Xenatos

Son los más activos de los ultra aceleradores y su potencia es tal que requieren una bajísima energía de activación -- para iniciar el curado. Generalmente se emplean en sistemas de

vulcanización abierta ó a baja temperatura y la presencia de compuestos sulfurados como disulfuro de carbono, hace posible la vulcanización de latices, cementos y artículos latizados a temperatura ambiente, empleando dibenzilamina y monobenzilamina como activadores.

Activadores de Aceleradores

La función primaria de estos ingredientes es, como su nombre lo indica, activar el efecto químico del acelerador ó sistema de aceleradores para incrementar la velocidad de entrecruzamiento reduciendo en parte la energía de activación necesaria para iniciar la reacción.

La acción química de tales ingredientes propicia la formación de complejos intermedios con las moléculas de aceleradores y el complejo intermedio activa a su vez al azufre ó vulcanizante presente en la composición, logrando el efecto antes descrito.

Los activadores conocidos pueden ser de naturaleza orgánica ó inorgánica. Los inorgánicos son generalmente óxidos metálicos de zinc, plomo, magnesio, etc., carbonatos alcalinos y algunos hidróxidos. El óxido de zinc es un ingrediente muy usado en la tecnología hulera y se combina con un ácido graso (generalmente esteárico) para formar un compuesto jabonoso soluble a temperatura de mezclado.

La mayoría de los óxidos metálicos se emplean en forma de

activada, es decir, una delgada película de un ingrediente ligeramente básico tal como carbonato del mismo metal, recubre o envuelve en forma de cubierta superficial a las partículas del óxido propiamente dichas con objeto de facilitar la saponificación parcial y mejorar la dispersión en la mezcla. Los activadores orgánicos usados como fue anotado, en forma conjunta con los óxidos metálicos, son generalmente ácidos monobásicos de alto peso molecular ó mezclas de los siguientes tipos: esteárico, oleico, laurico, palmítico y mirístico ó en su defecto --- aceites naturales hidrogenados de pescado, coco y algunas semillas oleaginosas pueden cumplir la misma función. Las sustancias alcalinas pueden incrementar la basicidad de un compuesto y en muchos casos acelerar la velocidad de reacción y al lado contrario existe la tendencia por parte de los ácidos para retardar el efecto de los aceleradores. El amoniaco, las aminas y sales de amonio y los polímeros regenerados por proceso alcalino son típicos ejemplos del efecto del P.H.

Antidegradantes

Como fue expresado en el capítulo anterior, la pérdida de las propiedades fisicodinámicas, asociada con el proceso de envejecimiento de algunos compuestos se debe a la ruptura de cadenas intermoleculares del estado termofijo y la acción protectora de los antidegradantes, se debe a que son capaces de reaccionar físico-químicamente con los agentes que causan oxidación y envejecimiento prematuro tales como: ozono, oxígeno, calor, luz solar, clima y radiaciones y previenen ó reducen el efecto de-

los mismos sobre el compuesto, mejorando la calidad de afeja-
miento y prolongando el servicio útil del producto.

Las aminas secundarias, los compuestos fenólicos y los --
fosfitos son ejemplos de familias de ingredientes empleadas --
para cubrir esta función y ejemplos particulares de antidegra-
dantes han sido mencionados en el capítulo anterior al tratar-
las pruebas de envejecimiento.

Suavizadores ó Plastificantes de Acción Física.

Este tipo de ingredientes aunque no reaccionan químicamen-
te con el compuesto, tienden a influir directamente sobre algu-
na ó algunas de las siguientes propiedades finales ó de proce-
so: a) mejoran la extrusión, b) mejoran la pegajosidad, c) di-
minuyen la viscosidad, d) reducen el módulo, e) aumentan la --
tensión, f) mejoran la elongación, g) suavizan el compuesto fi-
nal, h) endurecen el compuesto final, i) aumentan la resilien-
cia, j) mejoran el desgarre, k) reducen la histéresis, l) su-
mentan la histéresis, m) mejoran la fatiga por flexión.

A continuación se enumeran algunos de los plastificantes-
usuales y la letra ó letras entre paréntesis indica la clave -
de la propiedad sobre la que actúan básicamente: productos in-
saturados del petróleo sin radicales activos, básicamente ----
alquenos de alto peso molecular (a), aceites minerales (c,d,f,
g,i,k), asfaltos ó minerales petroquímicos granulados fusibles
y con insaturaciones (c), asfaltos específicos conocidos como-
hules minerales granulados (g,j,k), alquitrenes del pino y de-

rivados (a), resinas cumarenicas de alquitrán (c), alquitranes semisólidos del pino (e,f), resinas de cumareno-indeno (e,k), turpentina cruda (b,d,e,l,m), aceites ligeros de gramináceas - (a), aceite de ricino (a), aceites gelificados (a,f,l,m), soya pulverizada (d), ester polimerizado de soya (m), aceites rosínicos (b,e,f), resina rosínica (b,h,l), alquitrán de pino industrial grado hulero (c,d,e,f,g), di-penteno (f,m), ftalato de dicaprilo (c), ftalato de dibutilo (i), lactato de butilo - (j), cloro benzato de glicerol (j), ricinoleato de metilo (b) shellac (h), aminas en general (f), sebo de cordero (h), óxido de di-pentilo (i), ceras (k), ácidos grasos (k).

Algunos otros plastificantes físicos tienen funciones específicas que a continuación se enumeran:

Extendedores: Aceites nafténicos, parafínicos y aromáticos.

Ayudas para Proceso: Aceite de castor, ácido sulfónico, oleo soluble.

Reductores de Dureza en Compuesto Vulcanizado: Aceite mineral, alquitrán de pino y facticio.

Agentes característicos para aumentar la adhesividad en crudo ó pegajosidad. Resinas de cumareno-indeno, gomas de los esterios, resinas fenólicas solubles en aceite, resinas de ---- fenol-acetileno.

La compatibilidad juega un papel muy importante en la adecuada selección de un plastificante, so pena de recibir consecuencias desagradables de proceso ó migración y manchado en --

productos claros.

Abrasivos.

Silicio ó arena vitrea y pumicio ó lava dura son los agentes abrasivos más usuales.

Espojantes.

Son agentes generadores de gases durante la vulcanización. Los azocompuestos y carbonatos son los más empleados.

Colorantes.

Cualquier tipo de pigmento orgánico puede cumplir dicha finalidad pero el compuesto debe balancearse en su aceleración. Algunos pigmentos inorgánicos como el bioxido de titanio u óxido de fierro son empleados también con frecuencia.

Retardantes de Combustión.

Los hidrocarburos halogenados y en especial los clorados y algunos compuestos a base de fosfatos ó antimonio se adicionan en ocasiones a compuestos para reducir la flamabilidad; -- por ejemplo el óxido de antimonio.

Lubricantes Internos.

Para producir un flujo homogéneo durante el moldeo, la adición de algunas ceras ó smidas y algunos materiales cerosos puede ayudar.

Retardadores.

La función básica y primaria de un buen retardador es anular temporalmente la acción de los aceleradores durante el proceso (a temperaturas no superiores a 120°C) y el almacenamiento del compuesto crudo. Este es un efecto modulador del tiempo de quemado y un efecto preventivo para la prevulcanización. El autor tan solo conoce un compuesto químico capaz de cumplir -- con dicha función sin modificar significativamente las propiedades fisico-dinámicas del compuesto y utilizado en dosis adecuada puede no tener trascendencia alguna sobre las propiedades de servicio. Dicho compuesto se conoce como P.V.I. y la -- experiencia en el uso de este retardador permite recomendarlo para ser usado en compuestos a base de hule, especialmente durante el tiempo caluroso ó bien cuando las variaciones de temperatura en el proceso están fuera de control, ó bien cuando las condiciones de almacenamiento (temperatura y humedad) son severas. La dosificación es importantísima y generalmente se -- utilizan entre 0.10 y 0.18 partes por cien de elastómeros. Una apropiada selección del sistema curativo azufre-acelerador --- puede lograr un efecto similar.

Otros pseudo-retardadores tales como algunos ácidos orgánicos, amina primarias, nitroso-difenil-amina, anhídrido ftálico, acetato de sodio, etc., cumplen la función de retardar la acción de los aceleradores en ocasiones, pero cuando se alcanza la temperatura de vulcanización su afinidad química es tan fuerte que inhiben en forma permanente la acción de los mismos

con las obvias consecuencias en las propiedades. Su uso debe evitarse en lo posible optando por la modificación del sistema de curado hasta donde sea factible.

Cargas

Ha quedado a propósito para el final de este capítulo el inciso de cargas, debido a la importancia que este tipo de ingredientes tienen en la formulación de compuestos a base de polímeros. Existen en general dos tipos de cargas:

Aquellas que imparten determinadas características físico-dinámicas y de proceso al compuesto y por tal razón reciben el nombre de "reforzantes". Su acción no solo se limita a contribuir para el incremento de la gravedad específica en el compuesto y a la reducción del costo por unidad de peso ó bien a una mera acción física de reducción de rugosidad y control de esfuerzos elásticos internos por distribución de partículas -- finas por unidad de área, sino que positivamente reaccionan -- químicamente con las cadenas moleculares del polímero, interviniendo en los entrecruzamientos moleculares e incrementando -- las propiedades rheológicas y físico-dinámicas del compuesto.

Las cargas "no reforzantes" unicamente se adicionan para incrementar la densidad y reducir el costo ó para modificar -- transitoria ó permanentemente alguna característica de proceso y son generalmente partículas inertes finamente divididas que son homogéneamente extendidas en el compuesto durante el mezclado.

Conceptos Sobre Elementos de Refuerzo

Cuando se habla sobre refuerzo ó reforzamiento se involucran necesariamente dos ó más elementos estructurales ó componentes de características mecánicas diferentes y en los cuales una determinada resistencia a una acción ó esfuerzo específico de uno de los componentes se combina con un conjunto de propiedades favorables del otro u otros componentes, logrando un compuesto con propiedades únicas. Este es el caso de concretos, aleaciones, mezclas de hule, plásticos específicos, etc.

En elastómeros se considera un elemento reforzante aquel que mejora el módulo y optimiza las propiedades que imparten resistencia a las fallas como son: resistencia a la tensión, resistencia al desgarre y resistencia a la abrasión en el producto final.

En general, al referirse a cargas, deben tomarse en cuenta las características fisicoquímicas de las mismas puesto que la acción de ellas sobre los elastómeros depende de factores que pueden ser clasificados como extensivos, intensivos y geométricos.

Los factores extensivos dependen de la repartición homogénea de la carga en el compuesto y generalmente se expresan en unidades de área de partícula por unidad de volumen de compuesto.

Los factores intensivos son aquellos que afectan la acti-

vidad específica de la superficie sólida de la carga por unidad de áreas de interfase y por último, los factores geométricos son aquellos como estructura de la carga, porosidad, diámetro de partícula, densidad aparente y densidad real.

Reforzantes

Dentro de las cargas reforzantes pueden tenerse dos tipos generales: las negras ó negras de humo y las no negras. Dentro de las primeras las más comunes son el G.F.F. (negro de horno para procesos generales), F.E.F. (negro de horno de extrusión-rápida), H.A.F. (negro de horno de alta abrasión), S.A.F. (negro de horno de abrasión superior), I.S.A.F. (negro de horno de tamaño de partícula intermedio entre el H.A.F. y el S.A.F.-y abrasión superior), negros de canal, negros termax, negros de lámpara, negro acetileno, S.R.F. (negro de horno super reforzante), etc.

Dentro de las segundas las más comunes son: óxido de zinc, silicatos de aluminio hidratados, (clays duros de caolín), --- hidroxidos de aluminio, sulfatos de aluminio, sílica hidratada de tamaño muy fino de partícula (HI-SIL.) y algunos carbonatos de magnesio especialmente tratados, así como algunas mezclas patentadas de sales de silicio y aluminio acomplejadas conocidas como silico aluminatos y algunas tierras silíceas de diatomeas.

No Reforzantes

Con el objeto de reducir el costo de compuestos pueden --

utilizarse un sinnúmero de cargas inertes siempre y cuando las condiciones de servicio lo permitan. Dentro de las más usuales se cuentan: aceites vegetales, fibras naturales y sintéticas molidas, polvo de rocas dolomíticas, carbonato de calcio sin tratamiento, silicatos de aluminio hidratados naturales, facticios, entrecitas de carbon, caolines inertes suaves, dióxido de titanio tipo anatasico, mezclas de aceites sulfonados y no-sulfonados con naturales, asfaltos, hidrocarburos nafténicos y parafínicos de alto peso molecular no polimerizables, cascari-lla ó polvo de gramíneas, dióxido de silicio y un sinnúmero de productos de bajo costo ó resultantes de un desperdicio industrial con buen grado de pureza, molidos de conchas ó casi cualquier polvo fino inerte y de alta densidad.

Respecto al uso de cargas inertes, la limitación en su uso la establecen basicamente las restricciones impuestas por los niveles de calidad y servicio y la observancia de las propiedades fisico-dinámicas del compuesto en particular y en opinión del autor debe evitarse su uso a menos que la calidad y aceptación del servicio del producto lo acepte y lo requiera por razones económicas.

Consideraciones Generales de Formulación

Las propiedades rheológicas y físico-dinámicas constituyen una excelente guía en la formulación técnica y científica de compuesto y basicamente si se desea iniciar ó experimentar un nuevo compuesto para tratar de satisfacer alguna necesidad-

ó requerimiento específicos de servicio debe de principiarse-- por tratar de establecer parámetros de referencia en cuanto a los valores óptimos de dichas propiedades. A continuación se mencionan en cada uno de los ingredientes enumerados por función específica dentro del presente capítulo, cual ó cuales -- son las propiedades que se modifican variando la composición -- del mismo en una formulación base cualesquiera:

Polímeros: Características Generales

Naturales: tienen mayor módulo, tensión más alta, mayor - resistencia al desgarre, mayor resiliencia, scorch de difícil - control, viscosidad variable y de amplios rangos y baja resistencia a la abrasión.

Sintéticos: tienen módulo más bajo, elongación alta, tensión reducida dependiendo de su proceso de obtención (solución ó emulsión), pueden tener resistencia al desgarre equivalente- ó reducida respecto a los naturales, resiliencia baja, histéresis alta, scorch de fácil control eligiendo un sistema adecuado de aceleración, viscosidad controlada en el polímero virgen, abrasión alta ó baja dependiendo del tipo y debido a su amplísima gama puede decirse que existe un polímero específico para cada función particular de servicio.

Plastificantes:

Actúan básicamente sobre la viscosidad, el módulo, la resistencia a la abrasión y la dureza del compuesto vulcanizado.

Agentes de Vulcanización:

Su acción es definitiva sobre las propiedades tensilométricas (módulo, tensión y elongación). Al mismo tiempo afectan el estado de vulcanización y la resistencia a la generación de calor, propiedades de proceso tales como quemado y pegajosidad y su nivel es definitivo en el grado de saturación o entrecruzamiento de cadenas de polímero.

Donadores de Azufre:

Su efecto es similar a un agente de vulcanización pero -- tienen la ventaja de un control equimolecular más elevado.

Aceleradores:

Su efecto es definitivo sobre la velocidad de reacción y al mismo tiempo mediante su adecuada selección se obtienen --- óptimas propiedades de seguridad en proceso. (Ver párrafo co--- rrespondiente).

Activadores:

Su efecto primario es como fue anotado, sobre la acción de los aceleradores y por lo tanto pueden afectar básicamente la velocidad de curado y el quemado. En el caso específico de los derivados orgánicos también ocurre un efecto ligero sobre la - viscosidad y nivel de dispersión de las cargas en el compuesto.

Antidegradantes:

Su acción es principalmente encusada sobre las propieda-

des de envejecimiento aunque se ha observado que algunos pueden tener un efecto ligero en la reducción del scorch ó tiempo de quemado del compuesto.

Suavizadores:

Efectos similares a los de los plastificantes.

Extendedores:

Efecto básico sobre el nivel de dispersión y la homogeneidad en las propiedades pieza por pieza del compuesto, siempre y cuando las condiciones de mezclado sean constantes. Además mejoran características de proceso tales como pegajosidad y -- viscosidad. Tienen un efecto adverso sobre la resistencia al -- desgarre en crudo y en un momento determinado pueden migrar en forma manchante para productos claros.

Abrasivos:

Agregados heterogeneos para efectuar pulimento donde se requiere.

Espanjantes:

Generan gases y producen reticulados porosos en polímeros específicos. Disminuyen la tensión y merman grandemente la calidad de extrusión.

Colorantes:

Efecto nulo en propiedades físico-dinámicas ó rheológicas.

Se utilizan para marcado, identificación ó pigmentaciones específicas.

Antiflamantes:

Modifican fundamentalmente la dureza del compuesto y reducen la elongación y tensión del vulcanizado.

Lubricantes Internos:

Modifican fundamentalmente las propiedades de histéresis y resiliencia, aumentan la resistencia al añejamiento estático.

Retardadores:

Actúan o deben actuar exclusivamente sobre el tiempo de quemado, sin embargo la mayoría afectan las propiedades de módulo, elongación y tensión del compuesto. Una sobredosificación produce inhibición parcial o total de la vulcanización. (Ver párrafo al respecto).

Cargas:

Las reforzantes son muy importantes y su efecto ha sido ampliamente expuesto en páginas anteriores. Afectan tanto propiedades reológicas como físico-dinámicas y son factibles de selección específica.

No reforzantes. Su abuso ó inadecuada utilización puede producir más problemas de proceso y servicio que propiedades útiles. Algunas de ellas imparten tersura a los extruidos y básicamente en su gran mayoría incrementan la densidad del com

puesto reduciendo su costo.

Compromiso ó Interrelación de Propiedades.

Para finalizar es necesario hacer notar que al formular un compuesto optimizando un conjunto de propiedades, necesariamente se afectan otra u otras de ellas y el papel primordial del técnico en formulación ó formulador es hacer un balance -- útil de las mismas para obtener un proceso factible sin afectar sensiblemente las características de servicio.

CAPITULO VI

SUBTEMA I

A) ANALISIS GENERAL Y CORRELACION MATEMATICA.

Como ha podido apreciarse a través del contexto del presente estudio desde el inicio de un desarrollo del producto formulado con elastómeros, el cual comprende la selección de materia prima, la formulación propiamente dicha, el mezclado y la evaluación inicial de propiedades, el conformado, moldeado y termofijación finales y aún después, al evaluar y correlacionar los resultados en servicio con las propiedades reológicas y físico-dinámicas del compuesto, se establecen parámetros específicos para el desarrollo y control del proceso y se propone la herramienta básica con la que se medirá de una u otra forma el comportamiento en proceso y las características de servicio del producto semielaborado ó final respectivamente.

Es necesario hacer notar que el frecuente análisis por retro-alimentación de los resultados reales de servicio y su constante comparación con los esperados, aumentará la correlación entre las propiedades determinadas y el comportamiento real del producto y permitirá hacer cambios en cualesquiera de las fases de proceso conducentes a mejorar el servicio del producto.

Para iniciar este análisis general describiremos en orden lógico y ordenado un proceso general de manufactura de -

polímeros formulados y resumiremos en forma analítica formulada las ecuaciones básicas que establecen los parámetros de control:

Formulación y Mezclado

Los principales parámetros los establecen las siguientes ecuaciones:

$$\rho_c = \frac{P_c}{V_c} \quad \delta = \frac{(P.H.R.)_T}{\sum V_i}$$

ρ_c = Densidad del compuesto

P_c = Peso del compuesto

V_c = Volumen del compuesto

$(P.H.R.)_T$ = Cantidad en unidades de peso del compuesto a mezclar ó PARTES TOTALES.

$\sum V_i$ = Suma de volúmenes parciales de los ingredientes

$$V_i = \frac{(P.H.R.)_i}{\rho_i}$$

V_i = Volumen parcial de un ingrediente

ρ_i = Densidad del ingrediente

$(P.H.R.)_i$ = Partes por cien de polímero del ingrediente

$\sum \frac{(P.H.R.)_i}{(P.H.R.)_T} \times 100$ = % de un ingrediente (para fines de costeo)

$\sum (P.H.R.)_i = (P.H.R.)_T$ = Partes totales por cien de polímero

$G_m = \rho_c V_m \rho_c \rightarrow$ (Como se explica en T-1 (a) del Cap. IV)

Colundreado o Extrusión

$F = A + E$ (Ecuación de balance general de material)

F = Material entrando

A = Material acumulado (en cámara o rodillos)

E = Material saliendo.

$$G = v/A_2$$

G = Gasto masa del material

v = Velocidad de alimentación ó salida

A_2 = Area transversal al flujo de alimentación ó salida

$$V = S \times e$$

V = Volúmen de material en calandria

S = Area en contacto con el rodillo de aplicación

e = Espesor del ahulado

$$\left[F = \left(\frac{v}{A_2} \right)_F \right] = \left[E = \left(\frac{v}{A_2} \right)_E \right] + \left[A = f_c V_2 f_c \right]$$

V_R = Volumen neto de la recámara de un extrusor

f_c = Factor de compresibilidad

$$f_c = \frac{P}{\Delta V} \quad (\text{como se indica en el Cap. III})$$

Módulo:

$$* M = \frac{F/A_2}{\Delta L/L_0}$$

M = Módulo a una elongación dada

F = Carga necesaria para elongar la probeta hasta la elongación dada.

ΔL = Elongación prescrita

L_0 = Longitud inicial de referencia.

☛ Usualmente se indica sólo el valor de la carga por unidad de sección transversal.

Relación de Poisson

$$\chi = \frac{\Delta a}{\Delta l} = \frac{a_0 - a}{l - l_0}$$

X Se aplica cuando un material es estirado. El área transversal al esfuerzo de tensión cambia al aumentar la longitud del material.

a = Ancho de la probeta a una elongación cualesquiera

a_0 = Ancho inicial de la probeta

L = Longitud ó elongación

L_0 = Longitud inicial

Elongación:

$$(\Delta L)\% = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100$$

Tensión a la ruptura:

$$T = \frac{F_{(max)}}{A_k}$$

En el Capítulo III Subtema 1) inciso B y en el Capítulo IV Subtema 1) incisos A y B, se ha hecho un análisis detallado de las ecuaciones de cálculo para los parámetros de control de propiedades. Sirva esta nota únicamente como referencia para la consulta.

La standarización de pruebas como medios de validación para un proceso significa que la gran mayoría de los usuarios están de acuerdo en los requerimientos críticos y en que estos requerimientos se han transcrito para formar una especificación de compra. En el inciso siguiente de este capítulo trataremos de analizar por que en ocasiones los métodos de prueba, los chequeos inter-laboratorios, la repetibilidad en las pruebas y la reproducibilidad entre distintos aparatos no guardan un ---

100% de correlación.

Como fue expresado en la introducción del presente estudio, la determinación precisa, exacta y válida de las propiedades reológicas y físico-dinámicas de compuestos manufacturados con elastómeros permite el establecimiento y seguimiento de especificaciones, la determinación del nivel en la calidad de manufactura y la investigación y desarrollo de mejores productos.

Establecido lo anterior, delimitaremos los campos o áreas básicas que reciben asistencia en una empresa de los laboratorios de control ó evaluación de propiedades:

Control de materia prima, control de calidad de conformación, control de producto final, servicio técnico en fábrica, servicio técnico a clientes, departamento de ventas, desarrollo de formulaciones, investigación de nuevos productos, publicidad y por último, ingeniería y validación de campo (evaluación del comportamiento del producto).

CAPITULO VI

SUBTEMA I

B) ERRORES INSTRUMENTALES Y CONCLUSIONES.

Los errores de calibración, los propios de sensibilidad de respuesta del aparato usado, así como los operacionales, inmiscuyen necesariamente un factor de variación en la exactitud y repetibilidad de las determinaciones efectuadas en forma periódica con el mismo instrumento y este mismo tipo de errores se pueden acrecentar, si se comparan resultados entre distintos aparatos manipulados por diferentes operadores. Por tales motivos dividiremos esta breve discusión en dos tipos de errores: los instrumentales propiamente dichos y los errores operacionales.

Una prueba cualesquiera es válida si los resultados de la propiedad medida son actuales y aunque el método e instrumentos sean válidos, la exactitud puede dejar en entredicho la validez de la prueba, debido a los errores enunciados. Una prueba es precisa si su nivel de reproducibilidad interno es menor a 1% ó mejor expresado aún, si la desviación standard de la muestra no es superior ni inferior al (± 0.05) de la media entre pruebas.

Como se dijo líneas arriba, los chequeos interlaboratorios usualmente manifiestan una gran desviación en valores reportados y es común notar que algún ó algunos de estos laboratorios reportan continuamente resultados muy alejados de la

media estadística de los otros y generalmente la desviación -- no es ni siquiera conocida ó sospechada por el personal de --- dicho laboratorio. Frecuentemente el problema se resuelve con una determinación adecuada de la temperatura de prueba, con -- auxilio de un potenciómetro preciso ó bien efectuando una re-- calibración adecuada del equipo.

Los problemas de precisión ó reproducibilidad de resultados que pueden ser originados por: a) variabilidad del ma terial bajo prueba, b) muestreo inapropiado, c) control inadecuado de las condiciones de prueba ó bien problemas eléctricos, electrónicos ó mecánicos en el aparato, suelen ser la causa de las variaciones entre resultados encontradas en diversas pruebas.

Para intentar minimizar las fuentes de error instrumental y/o de operación se concluye que las siguientes recomendaciones llevadas a la practica pueden ser de gran ayuda:

- 1.- Establecer una secuencia de rutina en la calibración del - equipo.
- 2.- Comprobar la calibración con la determinación de propiedades en un material "standard" cuyos valores son conocidos y constantes.
- 3.- Guardar records de calibración y resultados de rutina, --- previo control y calibración adecuadas para saber la historia de prueba del aparato.
- 4.- Establecer los niveles estadísticos de confianza.
- 5.- Hacer una preparación cuidadosa y concienzuda del espécimen bajo prueba siguiendo a) pie de la letra el método de preparación de muestra. (En el código A.S.T.M. principian en el D-3100 y van hasta el D-3109).

- 6.- La temperatura y la humedad del recinto y cámara de prueba deben ser cuidadosamente medidos y controlados. El A.S.T.M (D-1349) enlista las temperaturas standard de prueba y --- aunque la humedad tiene un efecto casi nulo sobre los elas tómeros cuando se prueban textiles ó sistemas de textiles-recubiertos con un compuesto, la sensibilidad a la humedad si afecta el resultado final.
- 7.- Entrenar y supervisar las determinaciones del operador corrigiendo errores de manipulación (demoras, no simultaneidad, etc.), observación (paralaje, cero erróneo, etc.) o - evaluación (errores en lectura ó cálculo de resultados).
- 8.- Establecer chequos cruzados con otro laboratorio que posea el mismo equipo.
- 9.- Requerir ó proporcionar servicio técnico de limpieza, ajus te y reparación al equipo en forma periódica.

En la actualidad debe disponerse de equipo bien cali
brado, validado y preciso con objeto de que exista un adecuado
control de la calidad de conformación del producto.

CAPITULO VI

SUBTEMA IIA) TEORIA Y TESIS PARA EL FLUJO DE POLIMEROS NO NEWTONIANOS.

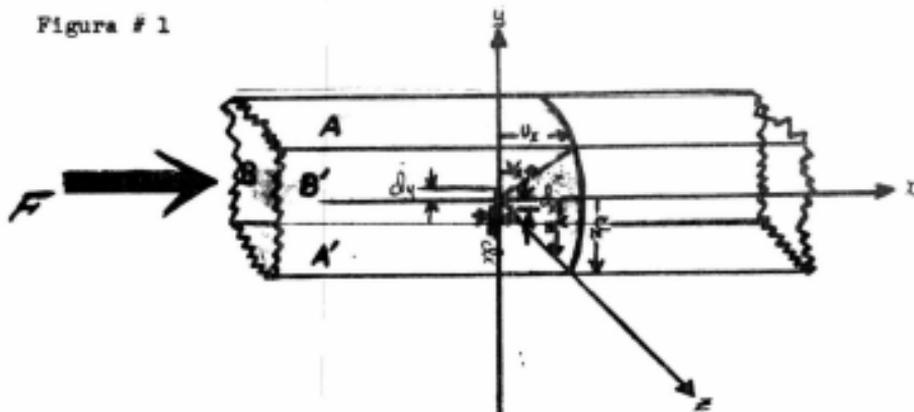
Como fue enunciado en el Capítulo 1^a, los fluidos -- no Newtonianos no mantienen una viscosidad constante y su comportamiento general queda descrito por la ecuación:

$$\tau = K(\dot{\gamma})^n$$

Siendo la viscosidad el principal parámetro de control en este tipo de fluidos y dependiendo de la misma la mayoría de las características de flujo en proceso, reviste una especial importancia el conocimiento científico teórico que de esta propiedad se tiene.

La viscosidad de un fluido es una propiedad del mismo que determina en forma cuantitativa la resistencia ó fuerza de oposición a los esfuerzos cortantes y es originada en la misma estructura molecular del fluido, en el cual la interacción de sus moléculas frena o acelera el desplazamiento de la masa total en una dirección determinada.

Figura # 1



Con referencia a la figura # 1, consideremos un ---- fluido cualesquiera desplazándose entre las paredes A, A' y B, B', que forman el perfil transversal cuadrado de un ducto. --- Asumamos que U_x y U_z las velocidades de desplazamiento en el -- sentido de los ejes x y z respectivamente son constantes, aunque no de magnitud idéntica respectivamente. La lámina de fluido en contacto con cualesquiera de las paredes del ducto tendrá una velocidad menor que cualesquiera de las láminas inferiores a la misma y esta velocidad de desplazamiento será mayor en el centro ó ceno del fluido. Si consideramos cantidades diferenciales pequeñas tanto en velocidad como en distancia, - el perfil parabólico de desplazamiento del fluido semejará una línea recta. Respecto al área transversal al flujo podemos considerar que la presión es inferior en cuanto mayor es el incremento del área y por consecuencia la fuerza "F" tiene un efecto mayor en el centro y menor en los extremos del fluido. De la figura tenemos que:

$$1) \frac{U_x}{y} = \frac{\partial v_x}{\partial y}$$

y la fuerza "F" será proporcional al incremento de la distancia "Y" sobre la pared B ó B' de donde:

$$F = A_z \times \frac{\partial v_x}{\partial y}$$

ó bien el esfuerzo sobre el fluido:

$$F/A_z = \tau, \propto \frac{\partial v_x}{\partial y}$$

Como puede observarse en este caso el esfuerzo es equiparable a una tensión que controla al flujo.

A su vez:

$T_1 = \mu_x \frac{\partial v_x}{\partial y}$ ó expresando la misma ecuación en función de la viscosidad " μ "

$$\mu_x = T_1 \frac{\partial y}{\partial v_x}$$

ecuación que expresada en lenguaje dimensional es:

$$\frac{M/L^2}{L/t/L} = \frac{M/t}{L^2}$$

De donde se deduce que la viscosidad absoluta o dinámica de un fluido tiene dimensiones de masa desplazada en un intervalo de tiempo por unidad de sección transversal al flujo. Si analizamos el flujo en tres dimensiones obtenemos:

$\frac{U_x}{x} = \frac{\partial v_x}{\partial x}$ ecuación idéntica a (1) y por consecuencia

$$\mu_x = T_2 \frac{\partial x}{\partial v_x}$$

Por supuesto que el esfuerzo T_2 es menor ó igual que T_1 y por consecuencia μ_x siempre es menor ó igual que μ_x y esto depende básicamente de la fricción interna del fluido en cuestión.

Hasta este punto la teoría clásica para fluidos ----- Newtonianos está en perfecta concordancia con lo expuesto pero si hacemos uso de la ecuación general que describe el comportamiento reológico de los fluidos no Newtonianos:

$$\mu = \mu (\dot{\gamma})^n$$

y es entonces cuando se aprecia el importante papel que la viscosidad desempeña en el flujo de este tipo de fluidos.

Considerando todo lo anteriormente expuesto y a ---- manera de tesis que ha sido constatada por el autor del presente estudio considero que:

a) La formulación adecuada y viscosidad inicial de un compuesto desempeña el papel más importante en el flujo de una mezcla de proceso.

b) Debido a las características propias de los compuestos a base de polímeros, el control y utilización de material de reproceso afecta las características de flujo de los mismos.

c) Efectos colaterales y propiedades de compromiso como fueron expuestas en el transcurso de la presente tesis, obligan al ingeniero formulador para efectuar un balance técnico entre las diversas opciones con las que cuenta para sacrificar alguna ó algunas características de proceso en beneficio de alguna ó algunas características de servicio ó viceversa.

d) Siendo la procesabilidad y fácil manejo de la fase intermedia de producción el limitante exclusivo del grado de satisfacción ó nivel de calidad con el cual un producto cualesquiera cumple con los requerimientos para el consumo reviste una importancia primordial el diseño de productos al costo mínimo, con la procesabilidad adecuada y grado de conformación máximo de acuerdo con las características especificadas, para poder considerar al producto como satisfactor de las necesidades de consumo.

e) Es en última instancia la determinación de los paráme-

tros de control de proceso y el elemento humano que diseña, -- produce y mide de una u otra forma el proceso de un compuesto a base de elastómeros, quien delimita, conforma y evalúa el -- producto en su fase de proceso y la retroalimentación al conjunto de trabajo la única vía lógica de comparar la conformación con el ó los niveles de satisfacción pretendidos y al mismo tiempo el único camino a un futuro no muy lejano, de conseguir el progreso industrial de México y de cada uno de los el mentos que constituimos su industrialización en esta y otras ramas.

CAPITULO VI

SUBTEMA II

3) TEORIA Y TESIS PARA EL SERVICIO DE POLIMEROS NO NEWTONIANOS

Son, en opinión general, tres las características -- básicas que llenan los requisitos de servicio en este tipo de productos. La primera de ellas se refiere al grado con el cual el producto cumple con los requisitos para los cuales fue diseñado y en forma genérica la llamaremos Calidad de Diseño. La segunda de ellas pretende evaluar cuanto dura el producto, después de empeñado el servicio para el cual fue diseñado y la llamaremos Durabilidad en Servicio y por último el factor económico - interviene correlacionando las dos características anteriores - y formando una tercera que llamaremos Costo de Operación. Pueden además existir alguna ó algunas otras características en un producto determinado y destinado a un fin específico, que sean diferentes a las descritas pero es en todo caso una función distinta a la ingeniería de proceso el conocimiento de la ó las mismas, considerando que una vez especificadas en forma técnica deben ser tomadas en consideración en el grado con el cual puedan afectar la satisfacción del consumidor del producto.

La Calidad de Diseño debe ser originada en una especificación técnica de compra y en la cual se delimiten en forma técnica todas y cada una de las características dimensionales, parámetros de medición en la determinación de propiedades físico-dinámicas y demás características específicas con las cuales el diseño debe cumplir.

La Durabilidad en Servicio tiene dos aspectos básicos: el primero de ellos se refiere al nivel de consumo y a la garantía del mismo desde el punto de vista del proveedor.

El segundo de ellos se refiere al nivel de satisfacción con el cual el consumidor califica el tiempo por el cual el producto satisface la necesidad de consumo.

A este respecto podemos añadir que el mejor producto será aquél que brinde un 10% adicional en durabilidad, comparado con cualesquiera otro similar existente en el mercado.

El Costo de Operación evalúa en forma económica tres aspectos fundamentales. El primero de ellos mide al producto adecuado con respecto al costo mínimo. El segundo de ellos valora la rentabilidad de servicio ó lo que es lo mismo ¿ en cuanto tiempo recupero el costo íntegro del servicio por el cual pagué? y por último el tercero cuantifica los beneficios adicionales que se obtienen con la utilización del producto elegido.

Además de las características enunciadas, el consumidor con derecho pleno, requiere en forma adicional una garantía de servicio. Esta garantía debe ser elaborada tomando en cuenta los aspectos remarcados y además haciendo énfasis en la reposición, ajuste ó devolución del precio de las piezas que no cumplen con las características de servicio convenidas.

Tesis.

- a) Las pruebas de laboratorio que pretenden controlar ---

características de servicio sin embargo, no podrán ser ni tan extensas, ni tan completas como el servicio mismo y la única forma de optimizar su precisión es como fue antes enunciado: - la retroalimentación de los resultados en las pruebas de campo.

b) El diseño de un producto será cuanto más apegado al -- servicio del mismo en cuanto más específica sea la especificación de compra.

c) La durabilidad en servicio debe ser balanceada por el ingeniero de diseño y el ingeniero de proceso en forma tal que satisfaga la necesidad de consumo por un período de tiempo tal que asegure la existencia permanente de mercado para el producto en particular.

d) Los costos de operación en servicio dependen, como fue dicho, de los factores anteriores y fundamentalmente deben ser evaluados y analizados por el consumidor, para seleccionar entre los productos disponibles, objetivizando en cuanto a las características de servicio y la rentabilidad y beneficios de los productos propuestos.

Como puede apreciarse, la calidad de diseño, calidad de conformación y calidad de servicio son definitivas en la -- buena aceptación de producto.

CAPITULO VII

A) INDICE POR TOPICOS:

Abrasión	Cap. II - h) Pag. 11	Cap. IV - b) Pag. 69
Aceleradores	Cap. V - b) Pag. 103	
Activadores	Cap. V - b) Pag. 108	
Adhesión	Cap. IV - Sub.2º b) Pag. 86	Cap. II - j) Pag. 12
Añejamiento	Cap. II - i) Pag. 13	Cap. IV - Sub.2º Pag.83
Antioxidantes	Cap. V - b) Pag. 109	
Antiozonantes	Cap. V - b) Pag. 110	
A.S.T.M.(Pruebas Físicas Citadas).	Cap. II - Pags. 9,10, 12,13,14,15,16.	Cap. III - Pag. 33
	Cap. IV - Pags. 56,57, 66,83.	Cap. V - Pag. 99
Banbury (Mezclador Interno)	Cap. III - Sub.1º a) Pag. 18	
Butadieno (Como Polímero)	Cap. V - b) Pag. 100	
Butilo (Como Polímero)	Cap. V - b), Pag. 100	
Correlación (Rheología- Proceso)	Cap. III - Sub.2º b) Pag. 53	
Curado (Velocidad de y Tópicos Relativos)	Cap. V - a) Pag. 88	
Control (De Propiedades- Sistema)	Cap. III - Sub.2º a) Pag. 43	
Cargas (Inertes y Reforzantes)	Cap. V - b) Pag. 114	
Dureza	Cap. II - a) Pag. 8	
Deformación Permanente	Cap. II - e, Pag. 10	Cap. IV - Sub.1º a) Pag. 55
Distribución Armónica	Cap. IV - Sub.2º a) Pag. 76	
Envejecimiento (Ver Añejamiento)		
Elastómeros (Naturaleza y Características)		
Introducción	Cap. I - a) Pag. 1	Cap. V - b) Pag. 99
Extendedores	Cap. V - b) Pag. 111	
Extrusión	Cap. VI - Sub.2º a) Pag. 154	
Alongación	Cap. IV - Sub.1º a) Pag. 55	Cap. II - c) Pag. 9
Flexión (Fatiga por)	Cap. IV - Sub. 1º b) Pag. 67	
Fricción (Efecto en el Desgaste)	Cap. IV - Sub.1º b) Pag. 69	
Guanidina (Ver Aceleradores)		
Hochrich (Ver Flexión-Fatiga por)		
Histéresis	Cap. IV - Sub.1º b) Pag. 65	
Hetero-compuestos	Cap. IV - Sub.2º a) Pag. 76	
Hetero-componentes	Cap. IV - Sub.2º a) Pag. 70	

Isopreno (Como Polímero)	Cap. V - b) Pág. 100	
Influencia (Características Rheológicas)	Cap. I - b) Pág. 5	
Instrumentación:		
Rheológicas	Cap. III - a) Pág. 24	
Psicodinámicas	Cap. IV - a) Pág. 54	
Longitud (De Referencia) (Ver Elongación)		
Longitudinal (Área) (Ver Adhesión)		
Llantas (Aplicaciones a)	Cap. IV - Sub.2° b) Págs. 85,86.	Cap. V - a) págs. 87 a 97.
Molino (Mezclador externo)	Cap. III - c) Pág. 15	
Módulo	Cap. II - d) Pág. 9,10	Cap. IV - Sub. 1° a) Págs. 60 a 62.
Moldeo	Cap. V - a) Págs. 94,95.	
Mooney (Grados y Plastómetro)	Cap. III - Sub.1° a) Págs. 21 a 23.	
Natural (Elastómetro) (Ver Isopreno)		
Neopreno (Como Polímero)	Cap. V - b) Pág. 99	
Notación (A.S.T.M.)	Cap. III - Sub.1° a) Pág. 25 (Ver Bibliografía)	
Orientación (De la Cadena) (Ver Tensileometría)		
Óptimo (Vulcanización)	Cap. V - a) Pág. 97	
Oxígeno (Ver Añejamiento)		
Ozono (Ver Añejamiento)		
Plasticidad (Ver Viscosidad)	Cap. III - Sub.1° b) Págs. 32 a 34.	
Plastificantes	Cap. V - b) Pág. 110	
Polímeros	Cap. V - b) Pág. 99	
Proceso	Cap. VI - Sub.2° Pág. 131 a 135	
Permeabilidad	Cap. IV - Sub.2° Pág. 84	
Plateau	Cap. V - a) Pág. 89	Cap. III - Sub.1° b) Pág. 30
Pruebas:		
Rheológicas:	Cap. III - Sub.1° y 2° Págs. 17 y 43	
Psicodinámicas:	Cap. IV - Sub.1° y 2° Págs. 63 y 76	
Rebote	Cap. IV - Sub.1° b) Pág. 75	
Refuerzo	Cap. V b) Pág. 115 a 117	
Resistencia a:		
Envejecimiento:	Cap. II - 1) Pág. 13	Cap. IV-Sub.2° b) Pág. 87
Tracción:	Cap. II - b) Pág. 9	Cap. IV - Sub.1° a) Págs. 55 a 62
Varías:	(Ver Índice General)	
Resiliencia	Cap. IV - Sub.1° b) Pág. 65	
Relajación	Cap. II - f) Pág. 11	
Rheología (Clasificación y Fundamentos)	Cap. I - a) Pág. 1	
Scorch (Tiempo de Quemado)	Cap. III-Sub.1° b) Pág. 29	
Silicio	Cap. V - b) Pág. 116	

Suavizadores	Cap. V - b) Pág. 110	
Sistemas (Aceleradores)	(Ver Aceleradores)	
Tensión y Tensilometría	Cap. IV - Sub.1° a) Pág. 54	
Torque	Cap. III - Sub.1° a) Pág. 26, 38.	
Transiciones (Termomóvil a Termofijo)	Cap. I - a) Pág. 6	Cap. III - Sub.1° a) Pág. 28
Vulcanización	Cap. V - a) Pág. 87	
Zinc (Óxido)	Cap. V - b) Pág. 108	

B) BIBLIOGRAFIA GENERAL.

Información de Consulta.

Libros:

- 1.- Rubber Technology; 2nd. edition, Maurice Morton, Van Nostrand Reinhold Co.
- 2.- Enciclopedia de la Tecnología Química, 2a. edición (1964).
- 3.- A.S.T.M. (Normas para Hule y Plásticos) (1916) Arch St., Filadelfia, Pensilvania (E.U.A.)
- 4.- Alliger-Sjothun, Vulcanization of Elastomers, 1a. edición (1964) Reinhold Publishing Corp. (N.Y.)
- 5.- Compounding Ingredients for Rubber, 3a. edición, compilado de la revista "Rubber World" (1968), Cuneo Press of New England (N.Y.)
- 6.- Maurice Morton, Introduction to Rubber Technology (1959), Van Nostrand Reinhold (N.Y.)
- 7.- Peter Mason and N. Wookey, The Rheology of Elastomers, Pergamon, (1958) (N.Y.)
- 8.- The Vanderbilt Rubber Handbook, R.T. Vanderbilt Co., George G. Winspear (1968) (N.Y.)
- 9.- Gerard Kraus, Reinforcement of Elastomers, Interscience, (N.Y.) (1965)
- 10.- P.F. Groggins, Unit Processes in Organic Synthesis, 5a. edición, International Student Edition, McGraw-Hill.
- 11.- Virgil Moring Faires, Design of Machine Elements, 4a. edición, Collier MacMillan, 4a. edición.

Publicaciones y Artículos:

- 12.- R.C. Formulations; Rhein-Chemie, werk Mannheim-Rheinsu, Rubber Lab. (Sin fecha).
- 13.- Monsanto, Oscillating Disk Rheometer, A Production Control Instrument, Tech. Report (March 20, 1964).
- 14.- Extrusion of Tire Treads, Less M. Synons (Uniroyal) (Diciembre, 1966)
- 15.- Datos Diversos de Physical Testing Procedures for Rubber (Uniroyal) (Specs.) (3-51).

- 16.- Tire Curing Training (mayo y junio de 1969) (Uniroyal) J.E. Hernández S. (Report).
- 17.- Control of Scorch and Cure Time, Monsanto, Tech. Report (mayo, 1967).
- 18.- Carbon Black Dispersibility, Rollman y Krauss (Phillips Petroleum Co.) Rep-4876 (Oct. 31, 1967)
- 19.- Reportes, Desarrollos e Investigaciones Varias Realizadas por el Autor (1973-1976) E. Weber, M&X.